



**Politecnico  
di Torino**

**Politecnico di Torino**

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali  
Anno Accademico 2023/2024  
Dicembre 2024

**Sviluppo di giunzioni di materiali compositi a  
matrice ceramica per applicazioni negli impianti  
a concentrazione solare (CSP)**

Relatori

Milena Salvo  
Valentina Casalegno

Candidato

Fabio Falcone

# Abstract

L'adozione dell'utilizzo di fonti di energia rinnovabile, come quella solare, è un'alternativa molto importante per contrastare i cambiamenti climatici e ridurre l'inquinamento ambientale. A causa dell'intermittenza della luce solare, nelle centrali a concentrazione solare durante le ore di luce si cerca di prelevarne ingenti quantità da accumulare al fine di fornire energia elettrica in modo continuo. Nonostante lo stoccaggio tramite l'uso di sali fusi sia il metodo più utilizzato, essi presentano molti limiti in termini di conducibilità termica e densità di accumulo di energia. I materiali metallici a cambiamento di fase (mPCM) offrono un'alternativa vantaggiosa perché permettono di superare i limiti teorici dei sali fusi (che possono essere vantaggiosamente utilizzati negli impianti solari a concentrazione CSP, sia come fluido di trasporto del calore che come sistemi di accumulo di calore) al fine di ridurre i volumi di accumulo e di conseguenza il costo livellato dell'elettricità. Date le alte temperature di esercizio e la loro buona resistenza alla corrosione, i compositi a matrice ceramica SiC/SiC sono i materiali più promettenti per l'impiego come contenitori per i mPCM. Inoltre, la giunzione dei compositi SiC/SiC è necessaria per soddisfare le dimensioni complesse richieste per questo tipo di contenitori, non ottenibili con i tradizionali metodi di fabbricazione. Questa tesi prevede lo studio della giunzione di SiC/SiC utilizzando, come materiali di giunzione, un vetroceramico a base di CaO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CA) e un adesivo ceramico commerciale a base SiC. Lo scopo della ricerca riguarda la caratterizzazione dei due materiali di giunzione e delle giunzioni realizzate le informazioni sulla compatibilità chimica e sulla resistenza alla corrosione dei substrati con i due mPCM selezionati, ossia la lega AlSi12 e il silicio puro. Sono state eseguite prove sperimentali per studiare la bagnabilità al variare della temperatura e di compatibilità tramite anche l'uso di un rivestimento protettivo in nitrato di boro sui compositi. L'attività sperimentale ha riguardato una caratterizzazione microstrutturale delle interfacce e dei campioni giuntati, mediante analisi microscopica con microscopia ottica e SEM (microscopia elettronica a scansione) accoppiata a EDS (spettroscopia di dispersione energetica); la caratterizzazione meccanica è stata condotta attraverso prove meccaniche di resistenza al taglio a temperatura ambiente e l'analisi post mortem delle superfici di frattura per indagare il modo di rottura.

# Indice

1	Introduzione .....	1
2	Centrali a concentrazione solare .....	4
2.1	Tipologie di accumulo termico.....	5
2.2	Costo livellato dell'energia .....	6
2.3	Stato dell'arte: carburo di silicio .....	8
2.4	Materiali compositi a matrice ceramica .....	9
2.5	Compositi SiC/SiC.....	9
2.6	Progressi tecnologici MW-CVI mediante eccitazione di sorgenti a stato solido multiporta- multifrequenza.....	11
2.7	Materiali a cambiamento di fase .....	12
2.8	Materiali metallici a cambiamento di fase .....	13
3	Materiali e metodi.....	14
3.1	Il vetro.....	14
3.2	Vetro CA.....	17
3.3	Giunzioni e pellet con il vetroceramico CA .....	17
3.4	Adesivo 890-VGF.....	21
3.5	Giunzioni e pellet con adesivo 890-VGF .....	21
3.6	Nitruro di boro esagonale .....	24
3.7	Trattamenti termici: Forno tubolare .....	26
3.8	Forno in vuoto .....	27
3.9	Preparazioni dei campioni da analizzare al SEM .....	28
3.10	Microscopio elettronico a scansione .....	31
3.11	Diffrazione a raggi X .....	35
3.12	Dilatometria .....	37
3.13	Analisi termica differenziale .....	38
3.14	Microscopio riscaldante .....	39
3.15	Single lap offset shear test .....	42
3.16	Prova di bagnabilità .....	44
4	Risultati e discussione .....	46
4.1	Vetroceramico CA.....	46
4.2	Giunzioni con vetroceramico CA.....	48
4.3	Adesivo 890-VGF.....	49
4.4	Giunzioni con adesivo 890-VGF.....	52
4.5	Single lap offset shear test .....	57

4.6 Prove di compatibilità e di corrosione della lega metallica AlSi12 .....	60
4.7 Prova di compatibilità del silicio .....	69
5 Conclusioni .....	75
6 Bibliografia e sitografia.....	77
Ringraziamenti.....	83

# 1 Introduzione

L'energia elettrica è stata utilizzata dall'uomo a partire dal XIX secolo ed è diventata la fonte energetica principale da accompagnare l'umanità sotto qualsiasi aspetto della vita quotidiana [1]. Per generarla vengono adottati metodi che sfruttano diversi tipi di fonti, attraverso le quali si diversificano e si differenziano i vari tipi di centrali: termoelettriche, idroelettriche, eoliche, solari e geotermiche [2].

Nonostante esistano molti modi per soddisfare il fabbisogno energetico globale, alcuni metodi di produzione di elettricità che trattano fonti energetiche non rinnovabili come la combustione di fossili, hanno lo svantaggio di produrre eccessive quantità di anidride carbonica (CO<sub>2</sub>), un gas serra che è in grado di contribuire sia al riscaldamento globale sia ai cambiamenti climatici. La CO<sub>2</sub>, infatti, interagisce con altre sostanze inquinanti, provoca l'acidificazione degli oceani, incrementa le temperature globali e l'effetto serra causando conseguenze dannose sia per l'ambiente sia per l'ecosistema marino in quanto la qualità dell'acqua peggiora [3]. Per contrastare questo problema occorre ridurre la dipendenza dai combustibili fossili al fine di diminuire le emissioni di questo gas inquinante, oppure migliorare i metodi con cui vengono trattati i composti a base carbonio. Un'altra soluzione consiste nello sfruttare l'energia da fonti rinnovabili come ad esempio quella termica, che deriva dalle radiazioni solari e viene chiamata energia solare [4].

L'energia solare, nonostante si distingua dalle altre fonti energetiche non esauribili nel tempo per la sua abbondanza ed il suo potenziale, è apparsa come la soluzione migliore portando progresso sia in ambito tecnologico che industriale. Ha inoltre permesso di fornire l'energia in modo continuo e di ridurre sia le emissioni di gas serra, sia i costi. Tutto ciò ha incentivato la costruzione di centrali elettriche a concentrazione solare (CSP) che producono energia elettrica a partire dall'accumulo del calore contenuto nelle radiazioni solari attraverso l'installazione di sistemi di accumulo di energia ad alta temperatura (TES). Nelle CSP, infatti, per raggiungere le temperature necessarie per produrre elettricità si sfruttano degli specchi parabolici che moltiplicano la potenza delle radiazioni elettromagnetiche [5]. In questo modo la luce solare presente si concentra su un unico punto detto "fuoco" in corrispondenza del tubo ricevitore montato nella torre elettrica [5]. Sulla cima della torre sono installati un assorbitore di radiazione solare e un generatore elettrico messo in movimento da

una turbina che ruota grazie alla pressione del vapore generato dal calore ricevuto dall'assorbitore [6]. La Figura 1 rappresenta una tipica centrale a concentrazione solare [7].



*Figura 1: Esempio di centrale a concentrazione solare (CSP) [7].*

Lo stoccaggio dell'energia può avvenire in modi diversi [8]:

- attraverso la fusione di sostanze denominate sali fusi;
- sfruttando la transizione dallo stato solido a quello di liquido di materiali metallici a transizione di fase (mPCM);
- attraverso delle reazioni chimiche.

Per quanto riguarda i sali fusi e i materiali metallici, l'accumulo di energia termica avviene sfruttando il loro processo di fusione. Questi materiali subiscono una transizione di fase da solido a liquido in determinate condizioni di pressione e temperatura, assorbendo energia termica che viene accumulata sotto forma di calore latente di fusione specifico per ogni sostanza. Nelle reazioni chimiche si sfruttano quelle endotermiche in quanto avvengono attraverso l'assorbimento di calore che in questo modo viene accumulato [9].

I sali fusi, nonostante siano le sostanze più utilizzate per lo stoccaggio di energia termica, necessitano di eccessivi volumi per l'immagazzinamento dell'energia termica. Questi materiali sono infatti caratterizzati da una bassa conducibilità termica che limita la densità di accumulo d'energia termica, causando un forte incremento dei costi per attuare questa operazione. L'utilizzo dei materiali metallici a transizione di fase permette di ridurre i volumi di accumulo di energia termica. Queste sostanze hanno un'elevata densità di accumulo di energia che permette di ottenere

prestazioni comparabili con altre le tecnologie di stoccaggio come quella di tipo elettrochimico o con idrogeno pressurizzato [10].

Per prelevare l'energia dalle radiazioni solari, i sistemi di accumulo di calore latente sfruttano principalmente la transizione solido-liquido del materiale metallico a cambiamento di fase poiché la fusione è una trasformazione endotermica in quanto avviene grazie all'assorbimento di energia.

L'mPCM deve essere inserito all'interno di un contenitore refrattario, inerte e scarsamente bagnabile dall'mPCM fuso affinché l'interazione tra i due componenti sia assente o il più possibile limitata.

Il presente lavoro di tesi si propone di esplorare l'utilizzo di compositi a matrice ceramica per la produzione di contenitori di mPCM. La ricerca prevede lo sviluppo di giunzioni di composito SiC/SiC tramite l'uso di un vetroceramico e di un adesivo a base SiC, l'esecuzione di caratterizzazioni ad alta temperatura relative alla bagnabilità del mPCM fuso a contatto con il composito a matrice ceramica, caratterizzazioni morfologiche e composizionali per studiare l'interfaccia, prove meccaniche per misurare la resistenza al taglio a temperatura ambiente delle giunzioni ottenute e infine prove di bagnabilità e corrosione a contatto con i mPCM.

## 2 Centrali a concentrazione solare

Nelle centrali a concentrazione solare (CSP) le radiazioni generate dal Sole vengono riflesse, concentrate e convertite inizialmente in calore ad alta temperatura per poi essere trasformate in elettricità attraverso dei cicli termodinamici [11]. L'energia termica viene successivamente trasferita ad un fluido termovettore che alimenta un generatore di vapore integrato in un ciclo Rankine, cioè il ciclo termodinamico attraverso cui l'energia termica è convertita in energia elettrica o meccanica [12]. La fase intermedia della produzione di calore permette di alimentare processi cogenerativi per usi civili ed industriali e di produrre energia elettrica mediante sistemi di accumulo termico (Thermal Energy Storage, TES). Le tecnologie adottate sono flessibili ed in grado di sfruttare principalmente le fonti energetiche rinnovabili grazie all'installazione di pannelli fotovoltaici, per quanto riguarda le radiazioni solari, e le pale eoliche per convertire l'energia cinetica del vento in elettricità. Nei decenni successivi l'energia prodotta dalle CSP secondo lo scenario hi-Ren dell'IEA (International Energy Agency) subirà un'importante crescita al punto da soddisfare entro il 2050 il 10% del fabbisogno mondiale [13].

Lo stoccaggio termico svolge diverse funzioni in base alle dimensioni/capacità delle unità di accumulo termico [11]:

- Stabilizzazione della generazione di elettricità in presenza di fluttuazione della radiazione solare;
- Estensione della produzione di energia elettrica in assenza di Sole;
- Generazione di elettricità in risposta ai picchi di domanda.

In riferimento all'ultimo punto la soluzione ibrida PV-CSP (dove PV indica fotovoltaico) risulta essere una tecnologia sostenibile ed economica. Questo perché nelle ore diurne il PV soddisfa la richiesta energetica mentre CSP durante le ore notturne grazie all'accumulo termico che fornisce flessibilità alla rete. Attualmente la tecnologia utilizzata per lo stoccaggio termico è il sistema a doppio serbatoio (caldo/freddo) contenente principalmente un sale fuso come mezzo di accumulo termico (Heat Storage Medium, HSM) che nel caso dell'accumulo diretto coincide con il fluido termovettore (Heat Transfer Fluid, HTF) utilizzato nel campo solare. Nel serbatoio caldo si accumula il calore proveniente dalle radiazioni solari, mentre in quello freddo si raccolgono i sali fusi in uscita dall'unità di potenza.

Anche se nella metà degli anni '80 sono stati introdotti i primi impianti CSP commerciali, l'accumulo termico a sali fusi all'inizio del 2000 ha subito un notevole sviluppo con una capacità media di 1 GWh<sub>th</sub> (corrispondente a circa 7,5 h di esercizio a pieno carico del power block in impianti da 50 MWell); tutto ciò è stato dimostrato attraverso 300 cicli di carica/scarica all'anno.

Nonostante abbiano un CAPEX (spesa in conto capitale) superiore di circa il 20% rispetto a quelli senza stoccaggi, gli impianti CSP integrati a sistemi di accumulo comportano una riduzione del costo livellato dell'energia (LCOE) prodotta al punto da passare, secondo le stime IEA, dall'attuale valore di 150-200 \$/MWh a circa 80-100 \$/MWh nel 2035, con una diminuzione dei costi legati allo stoccaggio termico [13]. Negli impianti CSP sono condotte numerose ricerche per abbattere i costi totali puntando su materiali per l'accumulo termico più economici, con alta densità di energia, buone prestazioni di scambio termico (diffusività/conducibilità termica), buona compatibilità con i materiali strutturali ed ampio intervallo di temperature operative. Esistono, inoltre, degli studi condotti sui sistemi a stoccaggio indiretto per soluzioni compatte ed economiche attraverso la produzione di componenti e lo sviluppo di strategie per lo scambio termico tra il fluido termovettore derivante dal campo solare ed il materiale per l'accumulo di energia termica.

## 2.1 Tipologie di accumulo termico

Negli impianti CSP ci sono tre unità che permettono l'accumulo di energia termica costituite da [14]:

- Il materiale per lo stoccaggio termico;
- Il sistema di scambio termico tra HSM e HTF (all'interno di sistemi di accumulo indiretto);
- Il serbatoio di contenimento con isolamento termico.

Il calore ricavato dalle radiazioni solari può essere accumulato sotto forma di calore sensibile (TES con sali fusi), latente (TES con PCM) e associato a reazioni termo-chimiche. La prima forma attualmente prevale sulle altre nonostante necessiti di grandi volumi e causi costi elevati. Per contenere i costi si utilizza una miscela di eutettica di sali fusi (*solar salt*) i cui elementi (NaNO<sub>3</sub> al 40% in peso e KNO<sub>3</sub> al 60% in peso) conferiscono una buona capacità termica, oppure dei materiali ceramici come il cemento e le ceramiche calcinabili in quanto molto economici e buoni conduttori termici.

I TES a calore latente si basano sulla transizione solido-liquido dei materiali a cambiamento di fase poiché questi possiedono alta densità di energia immagazzinata e comportano bassi costi. I PCM impiegati negli impianti CPS devono avere un'alta temperatura di fusione, bassa diffusività termica e non devono creare sulle superfici di scambio termico depositi solidi capaci di ridurre la potenza rilasciata.

Nei sistemi di accumulo di energia termochimica (TCES) il calore viene assorbito e rilasciato attraverso delle reazioni termochimiche reversibili; questa tecnologia permette sia uno stoccaggio termico su scala stagionale correlata sia un'elevata densità energetica [14].

Attualmente i TES in uso sono a calore sensibile e sfruttano i sali fusi sia per il trasferimento di calore sia per immagazzinare energia termica nelle CPS poiché hanno un basso costo, un alto punto di ebollizione, una bassa viscosità, alta disponibilità sul mercato ed alta capacità termica volumetrica [15]. Poiché queste sostanze hanno una bassa conducibilità termica che limita la densità di accumulo di energia i volumi per l'accumulo richiesti sono maggiori e comportano costi più alti per l'impianto [16].

Per diminuire i costi sull'accumulo di energia termica, il Progetto di Rilevante Interesse Nazionale (PRIN) chiamato *Megastorage (MicrowavE-assisted manufacturinG of cerAmic composites for improved thermal energy STORAGE systems)* punta sui TES a calore latente che sfruttano materiali metallici a transizione di fase perché presentano maggiore conducibilità termica, maggiore densità di accumulo di energia correlata da minori volumi di stoccaggio.

## 2.2 Costo livellato dell'energia

Il costo livellato dell'energia, o LCOE (*levelised cost of energy*), è un valore introdotto nel 1995 dal National Renewable Energy Laboratory (NREL) per calcolare l'energia elettrica [17]. Questo si misura in €/kWh ed indica costa produrre ogni kilowattora di un qualsiasi tipo di elettricità che può essere generata. LCOE, quindi, è anche un indicatore economico quantitativo. Poiché negli ultimi anni si stanno sviluppando nuove fonti energetiche, il costo livellato dell'energia viene usato per comparare e valutare i benefici economici combinati della generazione di energia rinnovabile rispetto ai metodi convenzionali, ma il modo con cui si calcola dipende fortemente dalla fonte energetica. In seguito, nell'equazione (2.2.1) si riporta la formula per il calcolo di LCOE:

$$LCOE = \frac{NPV \text{ of Total Costs Over Lifetime}}{NPV \text{ of Electrical Energy Produced Over Lifetime}} \quad (2.2.1)$$

Questa formula risulta abbastanza complessa per ottenere un valore accurato in quanto si tratta di una valutazione e di una ponderazione dei vari fattori che incidono sul costo della produzione di energia elettrica, come se venisse prevista la futura produzione di energia elettrica. Poiché si considera la produzione di energia a partire dalla radiazione solare. Nell'equazione (2.2.2) è riportata la formula per calcolare LCOE fotovoltaico.

$$LCOE = \frac{\sum \frac{(It + Mt + Ft)}{(1+r)^t}}{\sum \frac{Et}{(1+r)^t}} \quad (2.2.2)$$

Il costo totale include i tre fattori seguenti, ma non è limitato a questi, e ci possono essere altri costi per i singoli progetti come:

- Costo iniziale dell'investimento nell'impianto fotovoltaico che comprende i costi per moduli, montaggi, inverter, cavi, spese di costruzione, spese di connessione alla rete e moduli fotovoltaici (It);
- Spese di manutenzione e funzionamento, cioè pulizia dei moduli, sostituzione dei pezzi di ricambio, aggiornamenti e obsolescenza degli inverter (Mt).
- Costo dell'investimento dell'accumulo d'energia di supporto, cioè per batterie di accumulo di energia (Ft).

Gli altri due fattori importanti sono il tasso di attenuazione del sistema (r) e la durata del sistema (t): il primo di solito si fissa a 0,8% mentre il secondo a 25 anni.

Il costo livellato dell'energia fornisce un quadro reale dell'economia delle varie opzioni tecnologiche in funzione di diversi prodotti energetici e fonti: il sistema razionalizza le differenze nell'investimento iniziale e nelle diverse tecnologie impiegate nella generazione dell'energia elettrica. Per questioni ambientali LCOE è usato per comparare e valutare i benefici economici

combinati dalla generazione di energia rinnovabile (fotovoltaica, eolica, geotermica, ecc.) con metodi convenzionali (gas naturale, carbone e centrali idroelettriche).

Il LCOE fotovoltaico permette di confrontare il costo dell'elettricità di due diversi impianti fotovoltaici per capire quale dei due riduce il costo della bolletta elettrica degli utenti, oppure il costo dell'elettricità generata da fonti energetiche convenzionali come gas naturale e carbone. A causa dell'incremento del prezzo della CO<sub>2</sub> in Europa il costo livellato dell'energia fotovoltaico è più basso rispetto a quello delle fonti energetiche convenzionali.

Negli impianti CPS il valore di LCOE è leggermente più alto rispetto ad altre fonti rinnovabili in quanto dipende dall'efficienza del ciclo di conversione di potenza termodinamica, dell'efficienza ottica del campo solare e dell'efficienza termica del ricevitore centrale. L'efficienza del ciclo di conversione della potenza ( $\eta$ ) si definisce secondo il teorema di Carnot mediante la seguente formula riportata nell'equazione (2.2.3).

$$\eta = 1 - \frac{T_{min}}{T_{max}} \quad (2.2.3)$$

$T_{min}$  è la temperatura minima di funzionamento, mentre  $T_{max}$  è la massima temperatura di funzionamento. Per ridurre il costo livellato dell'elettricità si cercano nuove soluzioni per ampliare l'intervallo di temperature operative [18].

## 2.3 Stato dell'arte: carburo di silicio

Il carburo di silicio (SiC) è un materiale ceramico utilizzato per le sue eccellenti proprietà meccaniche, termiche ed elettriche. Viene impiegato in applicazioni come componenti elettronici, abrasivi e refrattari. Il principale processo di produzione è la deposizione chimica da fase vapore (CVD), tecnica di sintesi che a partire da un substrato solido (silicio, grafite o carburo di silicio) e da precursori allo stato gassoso permette di ottenere il materiale. All'inizio si introducono nella camera di deposizione i precursori gassosi del SiC: silano (SiH<sub>4</sub>) e metano (CH<sub>4</sub>); appena la temperatura supera i 1500 °C i gas si decompongono e reagiscono tra loro depositando carburo di silicio sul

substrato e producono idrogeno molecolare gassoso ( $H_2$ ) [19]. Il prodotto ottenuto è uniforme, omogeneo ed è caratterizzato da elevata purezza.

## 2.4 Materiali compositi a matrice ceramica

I materiali compositi a matrice ceramica (CMC) sono utilizzati in applicazioni ad alta temperatura nel campo energetico e dei trasporti poiché conservano i vantaggi della ceramica monolitica in termini di utilizzo ad alta temperatura ed in ambienti corrosivi, ma mostrano un comportamento migliore per la resistenza alla frattura. Le prestazioni meccaniche ed il design dei CMC dipendono dalle proprietà dei singoli costituenti che sono:

- Matrice, che conferisce rigidità e protegge le fibre da eventuali danni meccanici o chimici;
- Rinforzante, che può essere sotto forma di fibre lunghe, fibre corte o particelle;
- Interfaccia matrice/rinforzante, molto importante per il comportamento del materiale composito a frattura.

Per migliorare le proprietà meccaniche ad alta temperatura, la resistenza al creep, la resistenza all'ossidazione e la stabilità a lungo termine, il rinforzante usato è nella forma di fibre lunghe [20].

## 2.5 Compositi SiC/SiC

I compositi costituiti da matrice e rinforzante in carburo di silicio, indicati con SiC/SiC vengono utilizzati perché hanno una minore tendenza ad ossidarsi rispetto ad altri materiali appartenenti alla stessa categoria grazie alla formazione di uno strato passivante di silice ( $SiO_2$ ) capace di rallentare i processi ossidativi. Questi hanno altre caratteristiche molto importanti come la bassa densità, elevata resistenza a frattura, ottima resistenza in termini di proprietà termomeccaniche ed una buona resistenza alla corrosione.

I possibili difetti riguardano soprattutto il rinforzante il quale ad alta temperatura può subire [20]:

- Degradazione a temperatura maggiore di  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  dovuta alla presenza di ossigeno molecolare all'interno delle fibre stesse;

- Peggioramento delle proprietà meccaniche al di sopra di 1000 °C a causa dell'ingrossamento del grano;
- Formazione di altre sostanze come C, CO e SiO a seguito della decomposizione della silice ed ossicarburi presenti nel rinforzante.

I metodi per produrre compositi SiC/SiC consistono nell'infiltrare una preforma bidimensionale di fibre in carburo di silicio con un precursore della matrice o disciolto in un solvente oppure in fase gassosa come avviene nell'infiltrazione chimica in fase vapore (CVI). Il primo caso viene utilizzata una soluzione di polycarbosilano (soluti) in xilene (solvente) il quale, una volta introdotto nella preforma, occupa tutte le porosità e viene sottoposto a due trattamenti termici: uno per rimuovere il solvente e l'altro a 1100 °C in atmosfera inerte per convertire il polycarbosilano in SiC. La fase di infiltrazione e quella dei due trattamenti termici si ripetono finché la matrice non densifica completamente. Infiltrando, invece, la preforma con metodo CVI si usa come precursore il metil-tricloro-silano ( $\text{CH}_3\text{Cl}_3\text{Si}$ ) che si decompone alla temperatura di 1000 °C producendo il carburo di silicio della matrice; rispetto al metodo precedente questi compositi hanno un maggiore grado di porosità residua [20].

Per ottimizzare il legame all'interfaccia fibra-matrice e la tenacità a frattura del composito si deposita sulla superficie del rinforzante o del carbonio pirolitico (C) o del nitrato di boro (BN) o un doppio strato C-SiC mediante la tecnica di deposizione chimica da vapore (CVD), una tecnica che permette la formazione di un solido sul substrato a partire dalla decomposizione di un precursore gassoso sulla superficie.

Il nitrato di boro rende la fibra meno sensibile a processi di degradazione dovuti alla penetrazione di aria nella matrice peggiorando al tempo stesso le proprietà meccaniche. Il carbonio pirolitico, nonostante aumenti l'intensità del legame fibra-matrice, non conferisce resistenza all'ossidazione poiché l'ossigeno che penetra nella matrice reagisce con il film formando monossido di carbonio (CO) il quale, se non si allontana, reagisce con la fibra stessa formando silice ( $\text{SiO}_2$ ) e C formando dei vuoti all'interfaccia in grado di peggiorare le proprietà meccaniche. Per superare questo problema si deposita sul carbonio pirolitico un ulteriore rivestimento in SiC che, non essendo poroso, impedisce l'ossidazione del C a seguito della penetrazione dell'ossigeno all'interno del materiale composito [20].

Il progetto *Megastorage* ha scelto come materiali per realizzare i contenitori del materiale metallico a transizione di fase AlSi12 il il SiC/SiC. Per ridurre i tempi di produzione di questi compositi è stata adottata la tecnologia MW-CVI, cioè l'infiltrazione chimica in fase vapore assistita da microonde.

Nelle esperienze in laboratorio verranno usati SiC/SiC con fibre lunghe e architettura (0;90) prodotti dall'azienda ATL e dall'azienda BJS con la tecnica chiamata infiltrazione chimica in fase vapore (CVI). Il composito a matrice ceramica prodotto da ATL ha un coefficiente di espansione termica (CTE) pari a  $5,2 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , le fibre rivestite in nitrato di boro (BN) e un importante grado di porosità interna che lo rende più soggetto all'infiltrazione, mentre quello prodotto da BJS ha un CTE pari a  $5,4 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , le fibre rivestite in carbonio pirolitico ed è più denso e compatto.

## **2.6 Progressi tecnologici MW-CVI mediante eccitazione di sorgenti a stato solido multiporta-multifrequenza**

In un processo CVI, la distribuzione della temperatura all'interno della preforma è uno dei parametri fondamentali in quanto determina la composizione della matrice, la morfologia ed il profilo della deposizione. Per risolvere questo problema vengono adottate due soluzioni: la prima riguarda la progettazione del reattore per ottenere un sistema risonante moderno in cui il grado di omogeneità deriva dalle diverse modalità utilizzate [21], mentre la seconda prevede l'introduzione di uno schema di eccitazione multiporta [22] con il quale la potenza delle microonde è distribuita su più guide d'onda riducendo la possibilità di formazione del plasma. L'eccitazione multiporta, inizialmente limitata dall'uso di sorgenti MW magnetron che non possono essere sintonizzate in frequenza controllata, è successivamente generata con sorgente MW a stato solido che permette di adattare la radiazione emessa allo spettro EM del reattore [23]. Il riscaldamento del campione con più sorgenti a stato solido, che emettono radiazioni a diversa frequenza, consente di personalizzare la distribuzione del profilo di temperatura nel campione.

Un ulteriore progresso riguarda l'automazione del processo di infiltrazione ottenibile attraverso l'installazione di un sistema di monitoraggio in tempo reale (RTMS) basato su modalità di risonanza della cavità del reattore a frequenze dell'ordine di poche centinaia di MHz. Le modalità sono separate sia tra di loro in modo da consentire un'accurata analisi della forma della linea sia dalla modalità di riscaldamento per inibire il rischio di interferenze. L'analisi della frequenza di risonanza

e del fattore di qualità di questi modi legati alle proprietà dielettriche del campione fornisce delle indicazioni sulla correzione di frequenza necessaria per i modi di riscaldamento influenzando soprattutto sulla potenza delle microonde, che viene determinata a seguito di un controllo in tempo reale sulla temperatura del campione [18].

## 2.7 Materiali a cambiamento di fase

I materiali a cambiamento di fase (PCM) sono una classe di materiali utilizzata per lo stoccaggio di energia termica in volumi relativamente piccoli grazie alla loro capacità di rilasciare ed assorbire grandi quantità di energia con piccole variazioni di temperatura [25]. I PCM cambiano stato con un certo apporto energetico che viene rilasciato in un secondo momento senza che si verifichi una variazione di temperatura in entrambi i casi.

L'efficienza di questi materiali dipende dal calore latente che è caratteristico per ogni sostanza e per ogni transizione di fase durante la quale una grande quantità di energia termica viene immagazzinata o rilasciata ad una temperatura quasi costante. La fase di immagazzinamento è sfruttata durante le ore di luce, mentre quella di rilascio durante la notte. Per l'accumulo termico ci sono tre parametri termofisici estremamente importanti:

- La conducibilità termica, che governa la velocità di carica o di scarica dell'energia termica;
- La temperatura di fusione, che determina l'intervallo di temperatura entro il quale è efficace il PCM scelto;
- Il calore latente, che indica la densità d'energia del materiale a cambiamento di fase durante i cicli di immagazzinamento o rilascio.

La classificazione di questi materiali avviene in base all'intervallo di temperatura di applicazione ed in base alla natura della sostanza impiegata che può essere organica, sale fuso o lega metallica. I primi sono altamente infiammabili e soggetti a degradazione, i secondi sono i più corrosivi per i contenitori, i meno costosi e soffrono della separazione di fase, mentre i terzi sono i più stabili ed i più costosi. Se la temperatura di applicazione è inferiore a 120 °C si utilizzano sostanze organiche o leghe metalliche a bassa temperatura di fusione, mentre se la temperatura è superiore a 200 °C si usano leghe metalliche e sali fusi; per temperature intermedie si usano acidi grassi o cere di paraffina ad alto punto di fusione.

Il progetto Megastore a causa delle elevate temperature operative si concentra soprattutto sui materiali metallici a transizione di fase come la lega AlSi12 ed il silicio fuso [17].

## 2.8 Materiali metallici a cambiamento di fase

I materiali metallici a cambiamento di fase (mPCM) si utilizzano per lo stoccaggio di energia termica ad alta temperatura grazie alle seguenti proprietà [18,26]:

- Conducibilità termica;
- Densità di accumulo di energia, che permette di ridurre i volumi per l'accumulo di energia termica;
- Diffusività termica, che elimina l'installazione di grandi superfici di scambio termico;
- Il calore latente di fusione;
- Temperatura di fusione.

Questi fattori permettono di ridurre significativamente il costo livellato dell'elettricità; gli ultimi due discriminano la scelta di un mPCM. La lega eutettica alluminio silicio AlSi12 è potenzialmente tra i migliori materiali metallici a transizione di fase in quanto ha un calore latente di fusione pari a 560 J/g, una temperatura di fusione pari a 576 °C, è termocompatibile con i contenitori in SiC/SiC, rimane relativamente stabili numerosi dopo cicli di riscaldamento e raffreddamento. La stabilità della lega metallica può essere migliorata controllando la velocità di raffreddamento [18,27-28].

Per trasportare il calore assorbito dalle radiazioni solari grazie alla fusione al ciclo di generazione di energia si usa un fluido termovettore; per quanto riguarda AlSi12 si utilizza la lega NaK avente composizione eutettica [29].

## 3 Materiali e metodi

In questa sezione si illustrano tutti i materiali utilizzati, gli strumenti per le analisi, i forni per i trattamenti termici ed i processi di giunzione, le lavorazioni e i trattamenti svolti.

### 3.1 Il vetro

Il vetro è un materiale che può essere utilizzato per giuntare i compositi CMC.

Per produrre un vetro inizialmente si fonde all'interno di un forno a muffola in aria di Figura 2, presente nei laboratori del DISAT al Politecnico di Torino, una miscela omogenea di polveri contenuta in un crogiolo in platino-rodio e contenente i precursori del vetro quali ossidi e carbonati costituiti da granulometria diversa a seconda del precursore.



*Figura 2: Forno a muffola dell'azienda Nabertherm.*

In seguito, si procede con la colata che prevede di versare la massa di vetro fusa sopra uno stampo in ottone sul quale solidifica velocemente raggiungendo temperatura ambiente e formando il corpo massivo. Per produrre la miscela polverulenta il materiale ceramico viene in un primo momento inserito all'interno di un crogiolo in zirconia assieme ad un corpo macinante sferico in zirconia per poi essere sottoposto al macinatore. Dopo aver impostato una frequenza di oscillazione ed il tempo

la taglia dei corpi è ridotta sfruttando l'impatto tra corpo macinante e materiale. In Figura 3 è presente il macinatore messo a disposizione dal Politecnico di Torino.



Figura 3: Macinatore Pulverisette 0.

Alla fine del processo le polveri ottenute vengono separate in base alla loro taglia utilizzando un vagliatore (Figura 4) costituito da setacci impilati uno sopra l'altro. In particolare, la dimensione finale delle polveri di vetro utilizzate per preparare successivamente le giunzioni è inferiore a  $38 \mu\text{m}$ .



Figura 4: Setacciatore (Octagon 200).

Per trasformare un vetro tradizionale in vetroceramico si effettua un trattamento termico denominato devetrificazione controllata che comporta parzialmente la trasformazione della struttura amorfa del vetro in una costituita sia da una fase cristallina sia da una fase amorfa [31]. Le proprietà di questi materiali sono:

- Coefficiente di espansione termica molto basso, che gli consente di subire piccole espansioni e contrazioni al variare della temperatura;
- Alta resistenza agli shock termici, grazie alla presenza della fase amorfa e di quella cristallina;
- Opacità e trasparenza, che dipendono dalla composizione, dalla microstruttura e dal tipo di radiazione elettromagnetica;
- Resistenza alla corrosione, anche in presenza di acidi o basi forti;
- Isolamento elettrico;
- Elevata durezza;
- Maggiore resistenza alla frattura rispetto al vetro tradizionale grazie alla presenza della fase cristallina.

Durante le esperienze in laboratorio è stato utilizzato un vetro chiamato CA costituito da allumina o ossido di calcio.

## 3.2 Vetro CA

Il vetro CA è un materiale caratterizzato dalla seguente composizione chimica: CaO al 49,7% in peso e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al 50,3% peso [32]. Questo materiale ha un coefficiente di espansione termica (CTE) pari a  $7,4 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  a temperatura ambiente ed è utilizzato in diversi studi scientifici come materiale di giunzione per substrati in SiC/SiC aventi un CTE pari a  $4 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  [32]. La giunzione viene prodotta sfruttando il trattamento di devetrificazione controllata attraverso cui il vetro tradizionale diventa vetroceramico CA e unisce i due substrati; il vetroceramico CA ha un CTE pari  $5,2 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  [32]. Poiché i coefficienti di espansione termica dei componenti della giunzione dopo trattamento termico non hanno una grande differenza, il vetro CA può essere usato come materiale di giunzione per substrati in SiC/SiC.

Inoltre, tali giunzioni vengono usate per produrre componenti in SiC/SiC e SiC per le seguenti applicazioni: irradiazione neutronica, difesa aerospaziale, applicazioni industriali in condizioni ambientali estreme e progettazione di reattori sia nucleari sia di fusione [33-37].

Vetro CA e vetroceramico CA sono sottoposti alla diffrazione a raggi X per analizzare la loro composizione chimica e all'analisi termica differenziale (DTA) per confrontare la presenza della fase amorfa e di quella cristallina; nella sezione "risultati e discussione" sono trattati i dati ottenuti.

## 3.3 Giunzioni e pellet con il vetroceramico CA

Per quanto riguarda la preparazione delle giunzioni di SiC/SiC, inizialmente si crea il materiale di giunzione formando una sospensione di polveri di CA in etanolo chiamata slurry da applicare sulla superficie dei due substrati da sovrapporre. La Figura 5 mostra i due tipi di configurazione delle giunzioni ottenute: piatta o di punta.

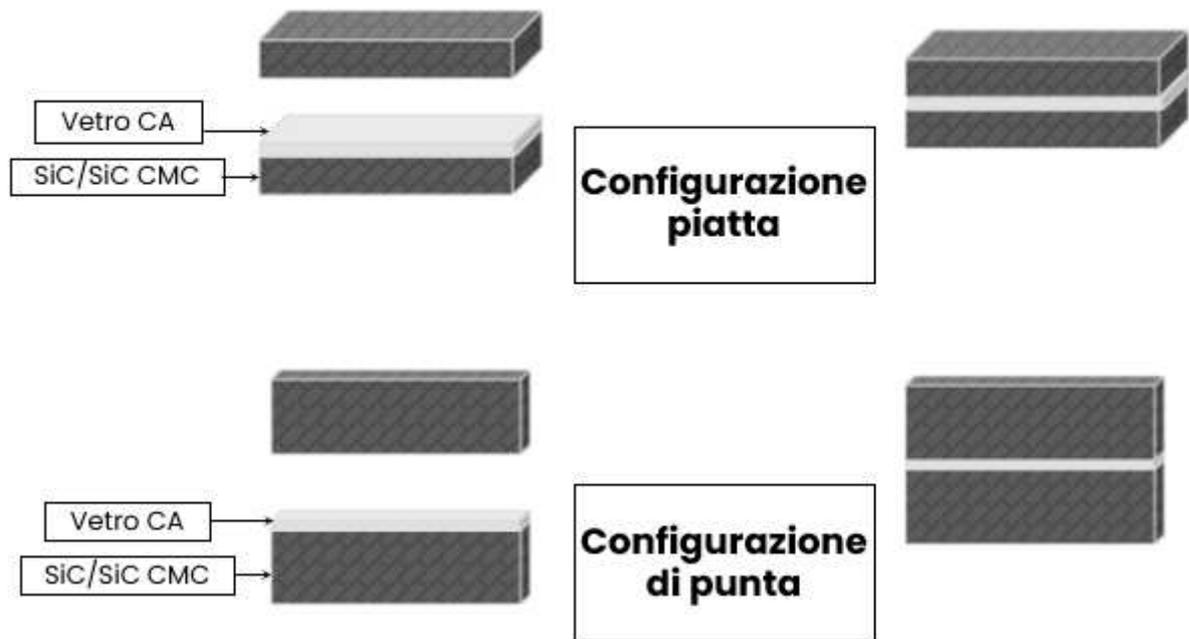


Figura 5: Configurazioni delle giunzioni.

Il passaggio successivo consiste nel posizionare i campioni sul foglio di grafite adagiato nella parte interna del supporto in allumina e mettere di fianco al campione due spugne in titanio sacrificali per limitare l'ossidazione del campione durante il trattamento termico. La Figura 6 mostra questa prima fase della preparazione.

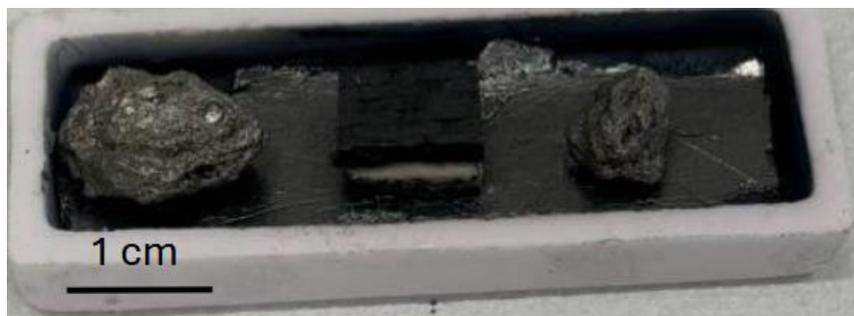


Figura 6: Giunzione piatta costituita da due substrati prodotti da ATL e vetro CA prima del trattamento termico e due spugne di titanio.

Il trattamento termico mostrato in Figura 7 si applica nel forno tubolare che opera ad alte temperature (Carbolite Gero) ed è caratterizzato da:

- Atmosfera inerte (Ar);
- Riscaldamento da temperatura ambiente fino a 1480 °C;
- Permanenza a 1480 °C per dieci minuti;
- Raffreddamento da 1480 °C fino a temperatura ambiente (25 °C);
- Velocità di riscaldamento e raffreddamento di 10 °C/min.

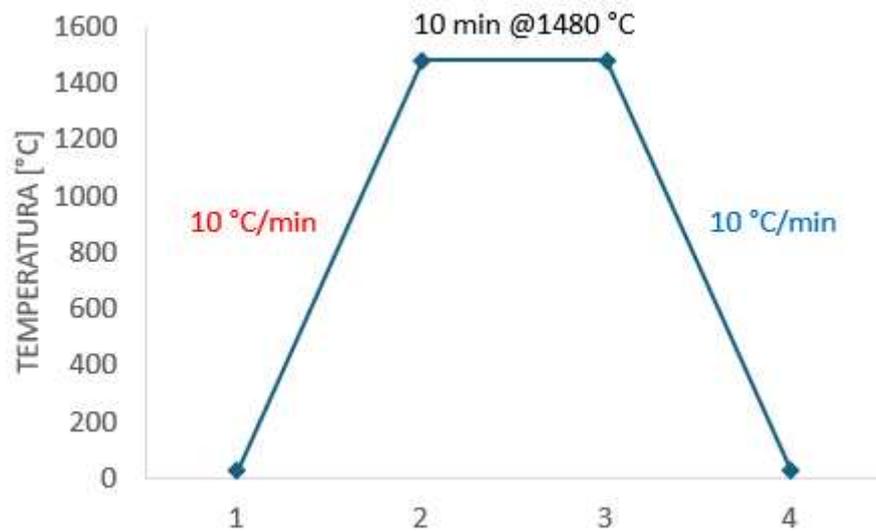


Figura 7: Grafico trattamento termico del vetro CA.

In Figura 8 è mostrata una tipica giunzione ottenuta a seguito del trattamento termico.

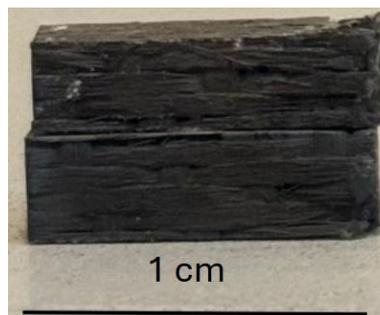


Figura 8: Giunzione piana costituita da due substrati prodotti da ATL e vetroceramico CA.

I substrati utilizzati per produrre le giunzioni in laboratorio sono costituiti da SiC bulk e da SiC/SiC prodotti o dall'azienda BJS o dall'azienda ATL.

Il pellet di CA si produce inserendo le polveri di vetro in uno stampo e compattandole grazie ad una pressa idraulica isostatica, mostrata in Figura 9.



*Figura 9: Pressa isostatica P400ir.*

Per compattare le polveri si applica una pressione di 100 bar per circa 20 secondi (Figura 10).

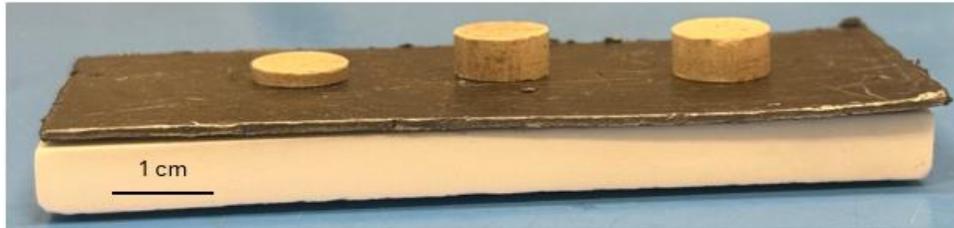


Figura 10: Pellet di polveri di vetro CA.

### 3.4 Adesivo 890-VGF

L'adesivo 890-VGF, prodotto dall'azienda Aremco, è un materiale a base di carburo di silicio utilizzato per lavorare ad alte temperature. Nelle esperienze di laboratorio viene impiegato per creare giunzioni tra materiali compositi SiC/SiC o substrati in SiC bulk in quanto il carburo di silicio è presente nella composizione chimica di entrambi i materiali e il valore del coefficiente di espansione termica dell'adesivo pari a  $4,4 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$  non differisce molto da quello del SiC/SiC a  $4 \cdot 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$  [18, 38]. Nonostante ciò, questo materiale è stato sottoposto alla diffrazione a raggi X per effettuare un'analisi composizionale in diverse condizioni e alla dilatomatria per avere una stima del CTE; nella sezione "risultati e discussione" sono trattati i dati ottenuti.

### 3.5 Giunzioni e pellet con adesivo 890-VGF

Inizialmente si distribuisce l'adesivo sulla superficie dei due substrati da sovrapporre e si forma la giunzione. Si creano giunzioni a configurazione piatta o di punta come nel caso dei campioni realizzati con il vetro CA come materiale di giunzione (Figura 5). Il passaggio successivo consiste nel posizionare i campioni sul foglio di grafite adagiato sul substrato in allumina come in Figura 11.

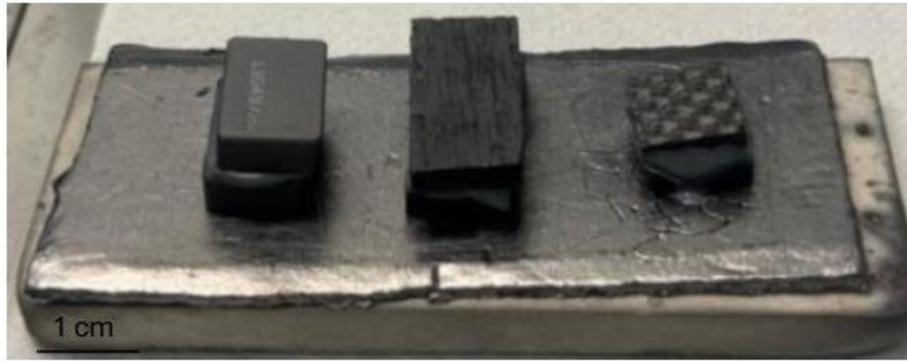


Figura 11: Giunzioni piatte con substrati in carburo di silicio bulk, prodotti da ATL e prodotti da BJS e adesivo 890-VGF.

Per quanto riguarda il consolidamento di questo materiale si segue un ciclo rappresentato da Figura 12 che prevede due fasi: “air set” e “curing”. Nella prima il materiale è lasciato a temperatura ambiente (25 °C), mentre la seconda è un trattamento termico in forno a muffola (Figura 2) rappresentato dai seguenti parametri:

- Atmosfera non inerte (in aria);
- Riscaldamento da temperatura ambiente (25 °C) fino a 95 °C;
- Permanenza a 95 °C per due ore;
- Riscaldamento da 95 °C fino a 260 °C;
- Permanenza a 260 °C per due ore;
- Riscaldamento da 260 °C fino a 375 °C;
- Permanenza a 375 °C per due ore;
- Velocità di riscaldamento e raffreddamento pari a 5 °C/min.

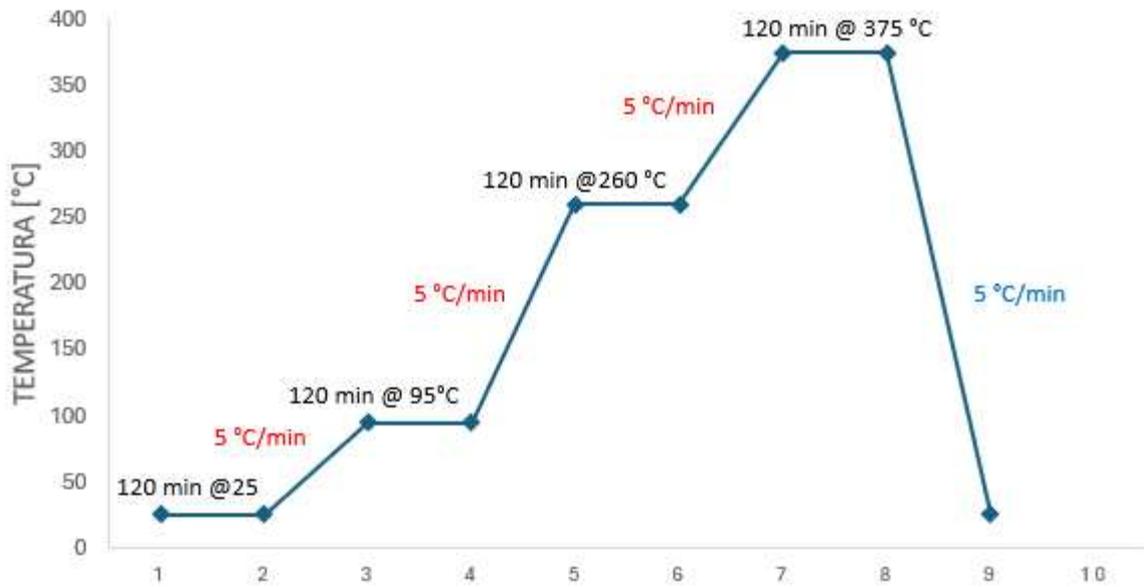


Figura 12: Grafico del trattamento complessivo per consolidare l'adesivo 890-VGF.

Per formare i pellet si versa l'adesivo, inizialmente sotto forma di pasta viscosa, in un crogiolo di allumina nella quale sono stati creati tre comparti mediante pezzi di fogli di grafite come in Figura 13.

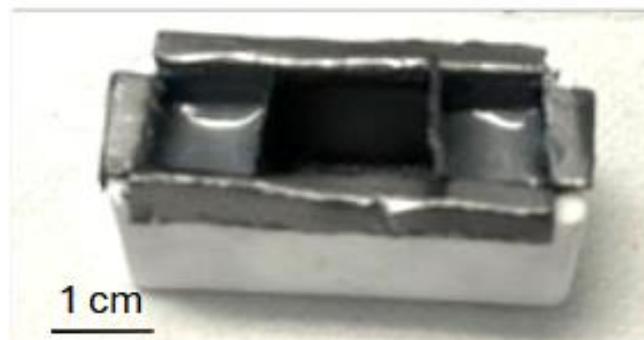


Figura 13: Pellet di adesivo 890-VGF.

Per consolidarli si applica lo stesso trattamento per le giunzioni. La Figura 14 rappresenta i campioni estratti dal forno.

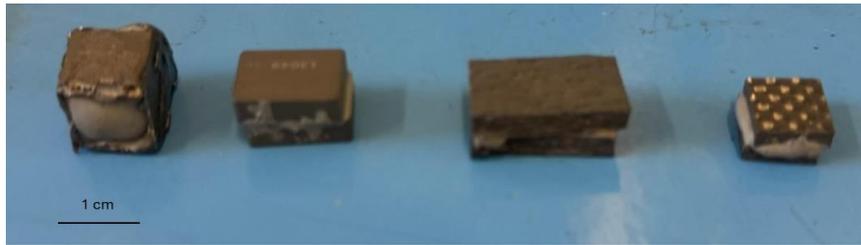


Figura 14: Pellet di adesivo 890-VGF e giunzioni con substrati in carburo di silicio bulk, prodotti da ATL e prodotti da BJS con adesivo 890-VGF.

### 3.6 Nitruro di boro esagonale

Il nitruro di boro esagonale (h-BN) è una forma allotropica del composto binario BN. Appartiene alla famiglia dei ceramici covalenti e ha la struttura chimica simile a quella della grafite, cioè con fogli esagonali di atomi di boro e azoto impilati l'uno sull'altro. Questo materiale è trasparente ai raggi ultravioletti (raggi UV), è utilizzato come isolante elettrico, come lubrificante solido e come rivestimento protettivo grazie alla sua elevata resistenza al calore.

Nel progetto *Megastorage*, tra i vari materiali metallici a transizione di fase proposto per lo stoccaggio dell'energia termica, è presente il silicio fuso che presenta elevato calore latente di fusione (1800 J/g) e temperatura di fusione pari a 1414 °C [18]. Per stoccare l'energia termica mPCM fuso è all'interno di crogioli con i quali non deve reagire e non deve bagnare la superficie [39-41]. Affinché il silicio non bagni la superficie questo deve formare un angolo di contatto ( $\theta$ ) maggiore di 90° perché le forze di coesione del liquido devono essere maggiori di quelle dell'adesione tra liquido e superficie [42-45]. Quando la temperatura è prossima a 1500 °C il silicio fuso non bagna la superficie del rivestimento in h-BN. Nell'intervallo di temperatura compreso tra 1420 °C e 1500 °C l'angolo di contatto passa da 143° fino a 95° [44-49].

Per formare il rivestimento si applica h-BN (inizialmente liquido) sui campioni posizionati sul foglio di grafite adagiato sul substrato in allumina come in Figura 15.

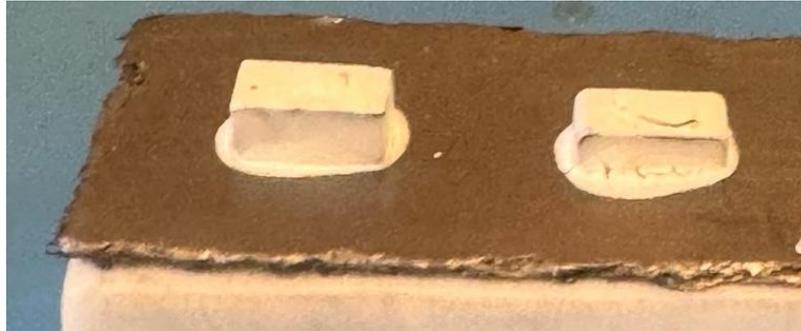


Figura 15: Preparazione del rivestimento nitruro di boro su giunzioni piatte costituite da due substrati in SiC/SiC prodotto da BJS e adesivo 890-VGF.

Per consolidare il nitruro di boro si segue il ciclo di consolidamento di Figura 16 costituito dalle fasi “air setting” e “curing” [50]: la prima prevede di lasciare il substrato con il rivestimento a temperatura ambiente (25 °C) per due ore, mentre la seconda è un trattamento termico attraverso cui si porta il campione alla temperatura di 95 °C per due ore. Le velocità di riscaldamento e di raffreddamento sono pari a 5 °C/min.

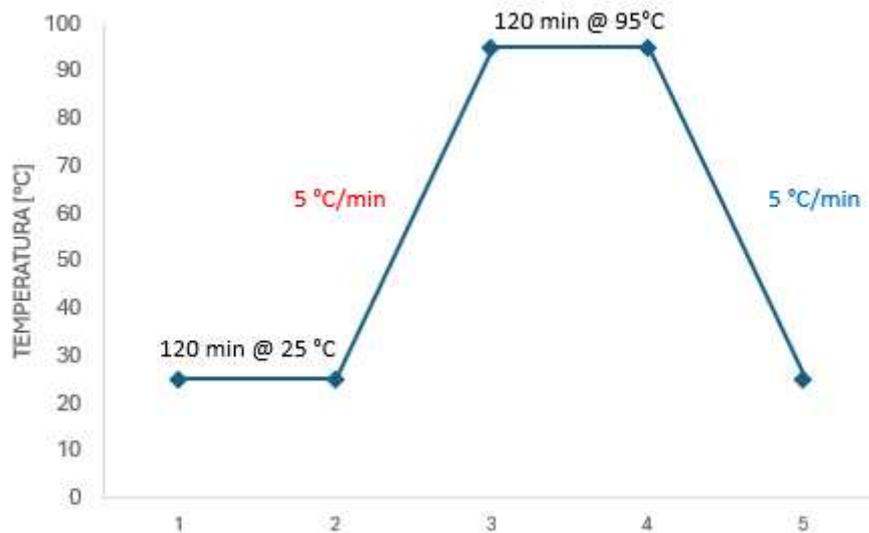


Figura 16: Grafico del trattamento complessivo per consolidare il rivestimento in nitruro di boro esagonale.

In Figura 17 sono rappresentati i campioni dopo il consolidamento del rivestimento.



*Figura 17: Giunzioni piatte costituite da due substrati in SiC/SiC prodotto da BJS e adesivo 890-VGF con rivestimento nitruro di boro consolidato.*

### **3.7 Trattamenti termici: Forno tubolare**

Questo strumento viene usato principalmente per unire i substrati in SiC bulk, SiC/SiC prodotti dall'azienda ATL e dall'azienda BJS con il vetroceramico CA. La Figura 18 mostra questo forno tubolare presente presso il laboratorio nel DIASAT, al Politecnico di Torino.



*Figura 18: Forno tubolare Carbolite gero.*

Dopo aver messo i campioni su un foglio di grafite posizionato in corrispondenza della base del supporto in allumina si mettono delle spugne in titanio sacrificali in quanto questo metallo presenta ad alta temperatura una buona affinità chimica con l'ossigeno. Questo strumento è costituito da:

- Un tubo in allumina dove vengono inseriti ed estratti i campioni;
- Due barriere termiche in allumina porosa;

- Due flange per chiudere ingresso e uscita e per permettere di collegare il forno ad una bombola contenente del gas inerte (Ar), rappresentata da Figura 19.



*Figura 19: Bombola contenente gas inerte.*

Per inserire i campioni nel forno si posiziona il supporto in corrispondenza dell'ingresso del tubo in allumina e con un'asta metallica viene spostato verso la zona centrale; infine, si impostano i parametri come: la rampa di temperatura durante la fase di riscaldamento (dell'ordine di 10 °C/min), la rampa di temperatura durante il raffreddamento (dell'ordine di 10 °C/min), la temperatura finale e il "dwell", cioè il tempo in cui il campione deve rimanere ad una temperatura costante.

### **3.8 Forno in vuoto**

Questo forno è usato in alternativa al Carbolite nero per sottoporre tutti i materiali ad un trattamento termico in vuoto in quanto la sua pressione interna arriva ad un valore di circa  $10^{-5}$  mbar. Questo strumento è costituito da:

- Un tubo in allumina aperto solo da un'estremità per mettere ed estrarre i campioni;
- Una barriera termica in allumina porosa;
- Una flangia fissata con sei viti per chiudere l'ingresso;

- Una turbina per ridurre la pressione interna;
- Un sistema di raffreddamento ad acqua.

Anche in questo caso i campioni vengono posizionati sopra un foglio di grafite adagiato sulla superficie di un substrato in allumina piatto prima di essere introdotti nel forno. La Figura 20 mostra lo strumento messo a disposizione dal Politecnico di Torino.



*Figura 20: Forno in vuoto (Nabertherm).*

### **3.9 Preparazioni dei campioni da analizzare al SEM**

Per produrre i campioni da analizzare al microscopio elettronico a scansione (SEM) si sottopongono le giunzioni a diverse lavorazioni secondarie in base: inglobamento del campione in resina epossidica, taglio, lucidatura e metallizzazione.

L'inglobamento si effettua per evitare che le giunzioni si rompano durante la fase di taglio. Per inglobare si utilizzano una resina epossidica ed un agente reticolante da versare in un contenitore con rapporto 3:1 fl oz; entrambe le sostanze sono mostrate in Figura 21.



Figura 21: Resina indurente e agente reticolante forniti dall'azienda TED PELLA, INC.

Prima di estrarre l'inglobato bisogna attendere almeno 24 ore. Nella fase successiva si procede tagliando il campione inglobato usando la troncatrice. Prima di azionare lo strumento, viene montata e fissata una lama diamantata circolare alla quale sono impostati determinati parametri come la velocità di rotazione (3200 rpm), la velocità di avanzamento (per tagliare compositi SiC/SiC di 0.030 mm/s), il tipo di taglio (verticale, orizzontale o in diagonale) e la distanza di avanzamento lungo le direzioni in riferimento (x;y). In seguito, i campioni vengono bloccati mediante degli afferraggi e si orientano due ugelli da cui si eroga acqua verso la lama per raffreddarla. La Figura 22 rappresenta il macchinario messo a disposizione dal DISAT al Politecnico di Torino.



Figura 22: La troncatrice (Brillant 220).

Dopo aver tagliato i campioni bisogna lucidare la sezione del campione in modo da ridurre le irregolarità superficiali, evidenziare i dettagli e facilitare l'adesione del materiale da depositare durante la metallizzazione. Prima di azionarla, si sistema e si fissa la carta abrasiva in carburo di silicio su un piano rotante a partire quella grana più bassa fino a quella a grana più alta come nel seguente ordine: 320, 600, 800, 1000, 2400 e 4000. Infine, si aziona l'erogazione dell'acqua sulla superficie. Per lucidare al meglio la superficie ciascuna carta abrasiva è usata per circa dieci minuti. La Figura 23 mostra lo strumento messo a disposizione dal DISAT al Politecnico di Torino.



Figura 23: La lucidatrice (Hitech Europe).

Infine, dopo aver lucidato il campione, si incollano i campioni su un supporto metallico (*stub*) grazie ad un nastro adesivo in carbonio e si applica della colla in argento che crea un circuito conduttivo con la superficie da osservare al microscopio, in quanto questi materiali non essendo conduttivi per loro natura devono essere sottoposti ad un trattamento di metallizzazione. La Figura 24 rappresenta questo strumento messo a disposizione dal DISAT al Politecnico di Torino.



Figura 24: Macchina per la metallizzazione (Q150T S plus).

Questo trattamento, in base al tempo impostato, deposita uno strato di una decina di nanometri di platino sulla superficie dei materiali in modo tale che questi possano essere analizzati al microscopio elettronico a scansione. Questa tecnica si esegue alla pressione di circa  $10^{-3}$  mbar per favorire la ionizzazione del gas argon grazie alla quale si creeranno i cationi  $Ar^+$  accelerati da un campo elettrico applicato tra una parte esterna ed un target. Contemporaneamente si applica un campo magnetico utilizzando dei magneti di forma circolare e gli ioni positivi vengono deviati verso la parte centrale della superficie del target contro la quale urteranno facendo evaporare gli atomi che a loro volta si depositeranno sul substrato da rivestire [51]. In corrispondenza dei magneti è presente un sistema di raffreddamento per evitare surriscaldamenti.

### 3.10 Microscopio elettronico a scansione

Il microscopio elettronico a scansione è uno strumento utilizzato per analizzare la superficie di un campione al fine di ottenere delle informazioni sia morfologiche con una risoluzione di qualche nm, sia composizionali in quanto può essere abbinato allo spettrometro a dispersione di energia (EDS) attraverso cui si ricavano gli spettri contenenti informazioni riguardo la composizione chimica e gli elementi chimici che si trovano nella superficie. La Figura 25 mostra lo strumento messo a disposizione dal Politecnico di Torino.



*Figura 25: Microscopio elettronico a scansione (JEOL).*

Il SEM viene suddiviso in tre parti [51-52]:

- La sorgente di elettroni;
- La colonna che contiene l'anodo, le lenti di deflessione, le lenti elettromagnetiche obiettivo e di deflessione;
- Un sistema capace di creare una condizione di vuoto;
- Detector specifici per rilevare elettroni retro-diffusi, secondari e raggi X.

Questa analisi viene eseguita grazie all'interazione tra un fascio elettronico che ha un'energia dipendente dalla differenza di potenziale tra catodo ed anodo, e la superficie del campione in esame che causerà l'emissione di elettroni secondari, retro-diffusi e raggi X. I primi due forniscono per lo più informazioni legate alla morfologia superficiale mentre grazie alla rilevazione dei fotoni X si può studiare in modo puntuale la composizione chimica della superficie.

La generazione del fascio elettronico avviene nella sorgente di elettroni per effetto termoionico in quanto il catodo in esaboruro di lantanio ( $\text{LaB}_6$ ) a seguito del passaggio di corrente si riscalderà causando l'emissione degli elettroni (emissione indotta termicamente). Gli elettroni hanno abbastanza energia per vincere la forza che li trattiene vincolati negli atomi del materiale e grazie alla differenza di potenziale applicata tra catodo ed anodo vengono accelerati e direzionati nella colonna del microscopio. Affinché sia minimizzata l'interazione tra l'aria e gli elettroni è presente un sistema

che permette di avere una pressione  $10^{-4}$  e  $10^{-7}$  Torr. Ciò evita la dispersione del fascio elettronico prima che questo raggiunga il campione ed ottimizza l'efficienza di rilevazione dei segnali.

Per deviare la traiettoria di ciascun elettrone costituente il fascio incidente, sono presenti delle lenti elettromagnetiche, cioè dei nuclei di materiale ferromagnetico con un avvolgimento di rame che, attraverso il passaggio di corrente genera un campo elettrico in grado di agire sui singoli elettroni. Sono presenti lenti condensatrici (per controllare la convergenza del fascio che influisce sulla risoluzione) e quelle obiettivo (per il controllo della focalizzazione del fascio sulla superficie). Inoltre, per effettuare una scansione riga per riga di una porzione rettangolare della superficie del campione si sfruttano delle bobine di deflessione, le quali sono in grado di deflettere il fascio di elettroni. In base al tipo di informazione da studiare viene preso in considerazione il segnale dei detector, i quali sono specifici per rilevare o elettroni o raggi X e sono [51-52]:

- detector a semiconduttore per elettroni retro-diffusi, costituito da un wafer di silicio sul quale gli elettroni retro-diffusi incidenti creano delle coppie elettrone-lacuna con conseguente generazione di corrente tramite l'applicazione di una tensione esterna;
- detector di Everhart-Thonrley per elettroni secondari, costituito da una griglia avente carica positiva capace di attrarre gli elettroni secondari, i quali verranno inseguiti accelerati da uno scintillatore che li converte in fotoni di luce e successivamente moltiplicati da un fotomoltiplicatore;
- detector a semiconduttore per i raggi X, costituito da un wafer di silicio e capace di rilevare i raggi X incidenti attraverso la generazione di coppie elettrone-lacuna con la conseguente generazione di una corrente attraverso l'applicazione di una tensione esterna.

I campioni che vengono sottoposti a quest'analisi deve essere conduttivo in modo da non avere un accumulo di cariche elettrostatiche sulla superficie capace di disturbare la rilevazione del segnale; si possono anche quelli non conduttivi a patto che questi siano precedentemente sottoposti a oppure a patto che venga utilizzata una condizione di basso vuoto.

Il microscopio elettronico a scansione è fondamentale per lo studio delle giunzioni in quanto permette di verificare sia la morfologia dei substrati e lo stato dell'interfaccia tra il substrato e il materiale di giunzione utilizzato.

Quando un fascio di elettroni incide la superficie di un materiale avviene l'emissione di elettroni retro-diffusi, elettroni secondari e raggi X [53].

Gli elettroni retro-diffusi si generano a seguito dello scattering elastico durante il quale l'elettrone incidente a causa dell'interazione coulombiana con la carica positiva presente nel nucleo deflette senza subire una diminuzione dell'energia cinetica. La traiettoria finale ha una direzione opposta rispetto a quella di incidenza e l'energia è maggiore di 50 eV. La probabilità che questo tipo di elettroni venga emesso aumenta al crescere delle dimensioni dell'atomo e all'aumentare del peso atomico [53].

L'emissione di un elettrone secondario avviene grazie allo scattering anelastico in quanto la particella incedente perde energia cedendola ad un elettrone debolmente legato che può essere scalzato dal suo orbitale; questo prende il nome di elettrone secondario e possiede un'energia compresa tra 3 eV e 5 eV il cui valore dipende strettamente dal livello energetico nel quale si trovava prima dell'urto [53].

L'emissione dei raggi X è una conseguenza dello scattering anelastico in quanto avviene a seguito della transizione di un elettrone da un orbitale esterno verso quello più interno vuoto; tutto ciò produce un fotone X la cui energia è pari alla differenza di energia tra i due livelli energetici e dipende dal tipo di elemento [53].

Per studiare la morfologia vengono rilevati gli elettroni retro-diffusi e quelli secondari: i primi forniscono un'immagine strettamente legata alla composizione del materiale e caratterizzata da una sorta di "effetto tridimensionale" in quanto ci sono zone chiare (caratterizzate da elementi a maggiore peso atomico) e zone scure (caratterizzate da elementi a minore peso atomico), i secondi, invece, forniscono un'immagine che è strettamente legata alla topografia superficiale (tra i 3 nm e 10 nm di profondità) e che dipende dall'orientazione detector-superficie in quanto le zone poste in modo diretto appaiono chiare, le altre scure [51-52].

L'analisi composizionale si esegue con lo spettrometro a dispersione di energia che discrimina i raggi X emessi in base alla loro energia correlata ad uno specifico elemento chimico grazie ad un software. L'EDS permette di studiare la composizione chimica della superficie su singoli punti, su linee o su aree generano gli spettri con i picchi caratteristici degli elementi presenti [50-51].

### 3.11 Diffrazione a raggi X

Nel 1895 Wilhelm Conrad Röntgen ha scoperto delle radiazioni elettromagnetiche e con una lunghezza d'onda compresa tra 0.01 nm e 10 nm chiamate raggi X perché sconosciute ed invisibili. Queste onde sono in grado di non interferire con campi elettrici o magnetici, di propagare lungo una linea retta e di attraversare corpi opachi alla luce ordinaria [54].

Nel 1912 Max Von Laue ha scoperto il fenomeno della diffrazione dei raggi X a seguito dell'interazione tra l'energia della radiazione incidente e la materia cristallina osservando come lo spettro di diffrazione risultante avesse informazioni fondamentali sulla complessa, periodica ed ordinata struttura atomica tridimensionale dei minerali poiché la distanza interatomica è risultata comparabile con la lunghezza d'onda di queste radiazioni [54].

I raggi X sono prodotti da un tubo costituito da un'ampolla di vetro nella quale sono montati un filamento di tungsteno (catodo) alimentato a bassa tensione (8-12 V) ed una piastrina di rame (anodo) entrambi nella condizione di vuoto spinto; per evitare il surriscaldamento dello strumento è installato un sistema di raffreddamento ad acqua. Applicando una differenza di potenziale tra catodo e anodo, si genera un campo elettrico acceleratore. La radiazione X prodotta si irraggia in tutto lo spazio tra catodo e anodo e fuoriesce attraverso le quattro finestre laterali, ortogonali tra loro e generalmente costituite dal berillio. I raggi prodotti vengono focalizzati sul campione polverizzato grazie ad un sistema intercambiabile di slitte. Quando il fascio di raggi X colpisce il materiale solido a struttura cristallina causa la vibrazione degli elettroni che circondano un singolo atomo; questi ultimi comportandosi come dipoli oscillanti emettono radiazione elettromagnetica di lunghezza d'onda  $\lambda$  in tutte le direzioni in grado di dare interferenza distruttiva o costruttiva a seguito dell'interazione con la materia. L'interferenza costruttiva si verifica in direzioni specifiche, cioè quando i raggi X sono riflessi da piano atomici reticolari paralleli ed equidistanti si è verificata l'interferenza costruttiva; tutto ciò avviene poiché la differenza di cammino ottico tra la radiazione ed i piani cristallini adiacenti è pari ad un multiplo intero di lunghezze come stabilito dalla legge di Bragg rappresentata dall'equazione (3.11.1).

$$2d\sin(\Theta) = n\lambda \quad (3.11.1)$$

I parametri della legge di Bragg sono:

- $\Theta$ , cioè l'angolo formato tra il fascio e il piano cristallino;
- Il numero intero positivo "n";
- La distanza tra due piani adiacenti "d";
- La lunghezza d'onda della radiazione incidente " $\lambda$ ".

Quando i raggi X sono in concordanza di fase, in accordo con la legge di Bragg, si genera uno spettro caratteristico di macchie di diffrazione che possono essere registrate da un rivelatore, e commutate in un diffrattogramma o spettro di diffrazione, cioè un diagramma bidimensionale che mostra una serie di picchi caratteristici di ogni singola fase presente per ogni posizione angolare " $2\theta$ " (riportata sull'asse delle ascisse) e per ogni intensità "I" (riportata sull'asse delle ordinate).

Nota la lunghezza d'onda ( $\lambda$ ) della radiazione utilizzata (legata al tipo di anodo metallico presente nel tubo a raggi X) e il valore angolare ( $2\theta$ ) dei raggi emessi, è possibile risalire alle distanze dei piani reticolari "dhkl" che prendono parte al fenomeno di diffrazione. Le immagini di diffrazione prodotte da questi rivelatori vengono analizzate dal computer, attribuendo a ciascuno spot un'intensità e una terna di "indici di Miller hkl", che descrivono le relazioni geometriche delle varie famiglie di piani reticolari. Ogni spettro di diffrazione è specifico per ogni fase cristallina e definisce in maniera univoca la specie presente in quanto il computer compare i picchi rilevati con quelli delle sostanze pure contenuti all'interno del database.

Il diffrattometro a raggi X è uno strumento utilizzato per la determinazione dello spettro di diffrazione e serve per identificare le fasi presenti nelle fasi in campioni sotto forma di polveri o di materiali massivi. La geometria di questo dispositivo è la caratteristica principale e dipende dalla posizione relativa tra la sorgente, il campione e il rivelatore (detector) durante la misura, in modo da poter applicare la legge di Bragg. La geometria più diffusa è quella Bragg-Brentano in cui la sorgente e il rivelatore ruotano simultaneamente intorno al campione che rimane fisso nella sua posizione; grazie alla rotazione del sistema si può irradiare il campione con diversi angoli e rilevare il raggio X diffratto ad un angolo di emersione doppio rispetto a quello incidente. Usando un goniometro si determinano la posizione della sorgente, quella del rivelatore durante la misura e di conseguenza l'angolo d'incidenza e di scattering. La Figura 26 mostra uno degli strumenti messi a disposizione dal Politecnico di Torino per effettuare quest'analisi.



Figura 26: Strumento Empyrean – PanAlytical per analisi XRD.

### 3.12 Dilatometria

La dilatomètria è una tecnica termoanalitica che permette di misurare la variazione di lunghezza di un campione sottoposto sia ad un carico meccanico trascurabile e costante sia ad un programma controllato di temperatura/tempo [55].

Per effettuare quest'analisi si utilizza il dilatometro attraverso cui si genera una curva dalla quale si ricavano le seguenti informazioni:

- Coefficiente di espansione termica lineare;
- Stabilità dimensionale dei campioni;
- Ritiro/densificazione.

Lo strumento consiste in una camera cilindrica nella quale mediante l'utilizzo di un compressore esterno la pressione interna è circa  $10^{-3}$  bar. All'interno della camera sono presenti una termocoppia per misurare la temperatura dell'ambiente esterno e del campione ed un LVDT (Linear Variable displacement Transducer), cioè un dispositivo elettromeccanico che permette di rilevare la dilatazione del campione.

Il provino prima di essere analizzato viene intagliato e posizionato con precisione su un porta-campione in allumina. Prima di iniziare la prova ne viene eseguita una con il porta-campione vuoto al fine di ottenere la curva di calibrazione, ovvero una curva di correzione da sottrarre a quella finale che comprende la dilatazione sia del campione sia del porta-campione. È anche presente un sistema di raffreddamento per evitare danneggiamenti dello strumento. La Figura 27 rappresenta il dilatometro messo a disposizione dal Politecnico di Torino.



Figura 27: Dilatometro DIL 402 PC.

### 3.13 Analisi termica differenziale

L'analisi termica differenziale (DTA) è una tecnica che permette di studiare le proprietà termiche dei materiali. Le informazioni ottenute riguardano cambiamenti fisici o chimici al variare della temperatura derivanti dal modo in cui l'oggetto di studio reagisce al riscaldamento e raffreddamento [56]. Per eseguire la prova occorrono il campione e il riferimento: il primo è il materiale da analizzare, mentre il secondo è una sostanza inerte dal punto di vista termico, cioè non subisce alcun tipo di trasformazione durante l'intera analisi. I due materiali sono inseriti in crogioli separati (in platino-iridio) e sottoposti allo stesso programma di riscaldamento e raffreddamento. Grazie all'utilizzo di termocoppie si misura la differenza di temperatura tra campione e riferimento con la quale si costruiscono le curve DTA in un diagramma cartesiano che ha la temperatura come riferimento sull'asse delle ordinate e il tempo o temperatura sull'asse delle ascisse. Tali curve permettono di discriminare il tipo di trasformazione cui il campione va incontro attraverso i picchi esotermici o endotermici: quelli rivolti verso l'alto e viene riportato quando la temperatura del campione è maggiore rispetto a quella del riferimento (come durante la cristallizzazione), mentre

quelli rivolti verso il basso indicano quando la temperatura del campione è minore di quella del riferimento (come nella fusione) [56].

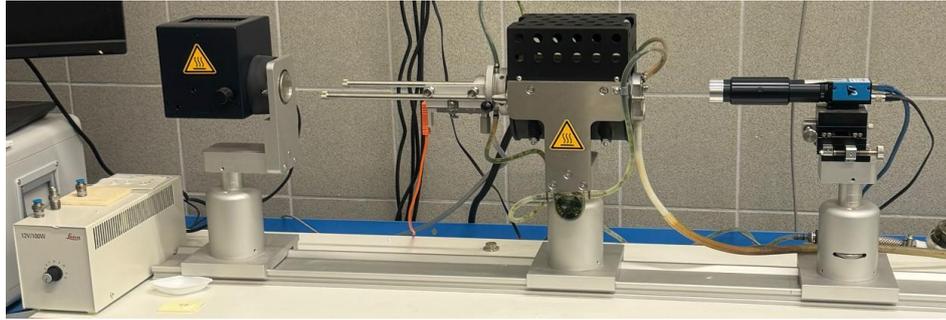
La DTA è utile per determinare transizioni di fase (fusione, cristallizzazione, sublimazione ed evaporazione), reazioni chimiche (ossidazione e decomposizione termica), ma non misura direttamente la quantità di calore assorbito o rilasciato tra campione e riferimento come nella calorimetria differenziale a scansione (DSC). La Figura 28 mostra lo strumento messo a disposizione dal Politecnico di Torino.



*Figura 28: Strumento per l'analisi termica differenziale (DTA 4040 PC).*

### **3.14 Microscopio riscaldante**

Il microscopio riscaldante (HSM) di Figura 29 viene utilizzato per effettuare misure di bagnabilità e di angolo di contatto in aria o atmosfera controllata inerte per campioni con bassa resistenza all'ossidazione ad alte temperature al fine di ricavare informazioni sulla bagnabilità del materiale e la variazione dell'angolo di contatto con il substrato scelto al variare della temperatura.



*Figura 29: Microscopio riscaldante.*

Questo strumento è costituito da:

- Forno con elementi in platino e rodio;
- Telecamera ad alta risoluzione mobile su tre assi;
- Sistema di retroilluminazione;
- Software di gestione dello strumento.

Per preparare il campione viene inizialmente creata una slurry di polveri ceramiche in etanolo con un'adeguata viscosità. Successivamente si inserisce la sospensione nello strumento di Figura per compattarla in modo da formare un pellet, il quale ha un diametro di 3 mm e non deve collassare sotto il suo stesso peso. Una volta formato viene posizionato al di sopra del supporto ceramico e il tutto viene inserito su un substrato in  $Al_2O_3$ , SiC o SiC/SiC che verrà introdotto nel forno. Con il materiale è un corpo massivo si taglia una parte di dimensione adeguata. Prima di iniziare la prova viene impostata una rampa di riscaldamento, insufflato del gas inerte affinché si crei un'atmosfera protetta e attivato il sistema di raffreddamento ad acqua. La telecamera fornisce ogni 5°C di variazione di temperatura le immagini del campione che mostrano variazioni sia della forma sia dell'angolo di contatto con il substrato.

Durante l'esecuzione dell'analisi il software di gestione dello strumento costruisce un grafico in cui viene riportata la variazione percentuale delle dimensioni del campione in funzione della temperatura. Nella Figura 30 si mostra un esempio di grafico tipico dell'analisi al microscopio riscaldante al quale sono sottoposti quattro diversi campioni [57].

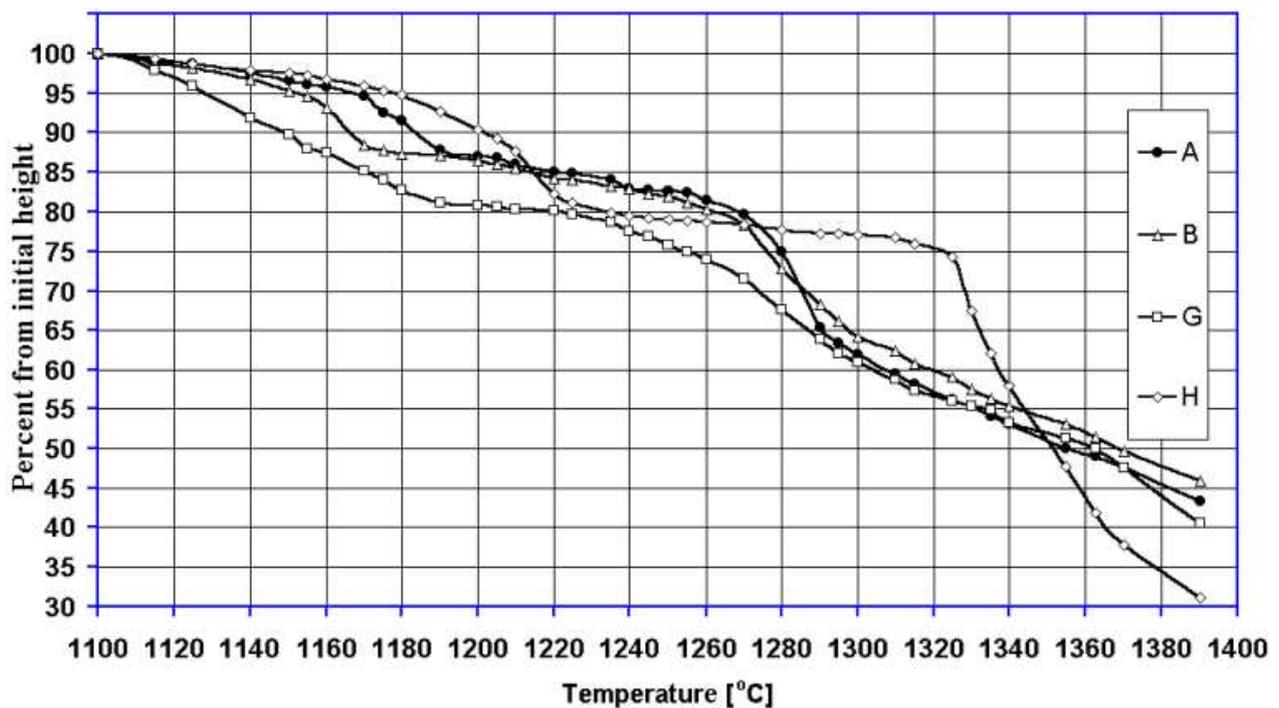


Figura 30: Esempio di curve dei campioni A, B, G e H che subiscono una riduzione della loro altezza all'aumentare della temperatura [57].

Il grafico permette di verificare se il campione subisce un rigonfiamento o un restringimento ed evidenzia i punti caratteristici della prova mostrati nella Figura 31 [57]:

- La temperatura di inizio sinterizzazione, cioè quando l'altezza del campione subisce una riduzione di 1% rispetto a quella iniziale;
- La temperatura di fine sinterizzazione, cioè quando l'altezza del campione subisce una riduzione tra 4% e 6% rispetto a quella iniziale;
- La temperatura di inizio fusione, cioè quando l'altezza del campione subisce una riduzione tra 12% e 12,5% rispetto a quella iniziale;
- Punto di fusione, il quale corrisponde all'area minima di contatto della base con il substrato e indica la fine dell'inizio della fusione (l'altezza del campione subisce una riduzione tra il 16% e 23% rispetto a quella iniziale);
- Punto di mezza sfera ( $T_{1/2}$ ), cioè quando l'altezza del campione subisce una riduzione del 50% rispetto a quella iniziale;
- Punto di fine fusione, cioè quando l'altezza del campione subisce una riduzione tra il 54% e 56% rispetto a quella iniziale.

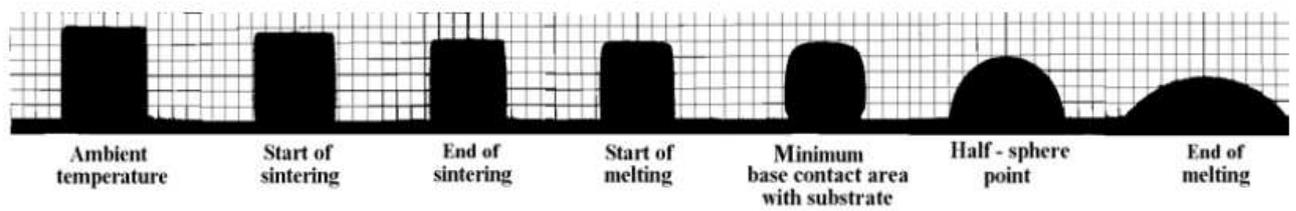
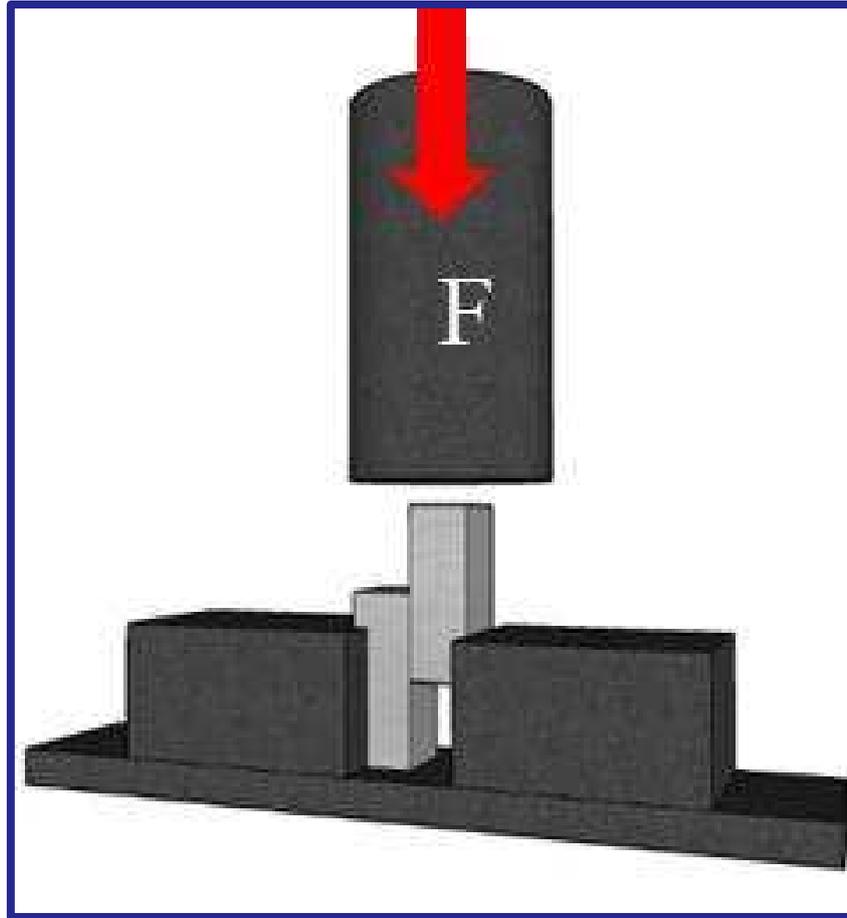


Figura 31: Punti caratteristici osservati con l'analisi al microscopio HSM [57].

Questo strumento è stato utilizzato per verificare le temperature caratteristiche dei materiali da studiare nelle varie esperienze di laboratorio.

### 3.15 Single lap offset shear test

Per determinare la forza e il comportamento delle giunzioni si effettuano le prove di taglio attraverso cui si ottengono informazioni utili alla loro caratterizzazione meccanica [58]. Il single lap offset shear test è il metodo più utilizzato per provini in materiale ceramico o composito in quanto permette di ridurre il momento flettente grazie alle piastre parallele che consentono la presa libera del provino eliminando i problemi di allineamento [59]. Può essere eseguito sia in trazione sia in compressione. La Figura 32 mostra il tipico schema della prova [60].



*Figura 32: Schema della prova single lap offset shear test eseguito in compressione [60].*

I campioni utilizzati nei test sono sottoposti a compressione e sono giunzioni costituite da due substrati sovrapposti parzialmente e uniti grazie al consolidamento dell'adesivo 890-VGF. Prima di iniziare la prova il campione è posizionato tra gli afferraggi come in Figura 33 per impedire qualsiasi movimento durante l'applicazione del carico [61].

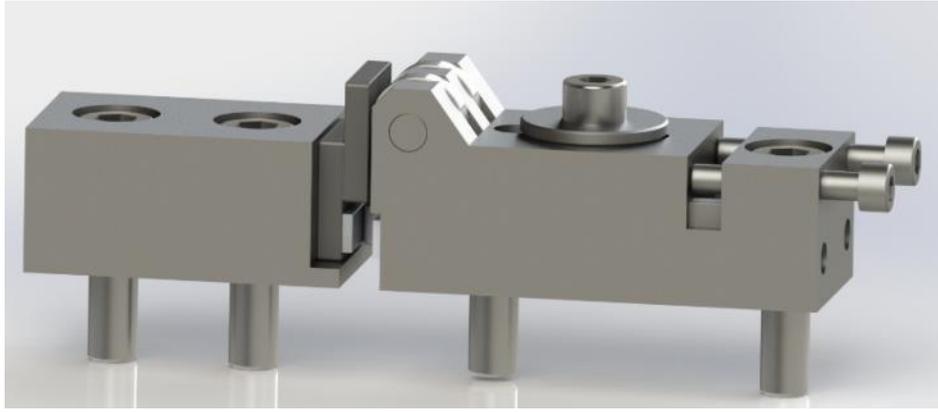


Figura 33: Afferraggi usati per single lap offset shear test [61].

Successivamente si applica una forza di compressione che non è completamente allineata all'asse di giunzione [62]. Alla fine della prova si ricava uno sforzo di taglio apparente (*apparent shear strength*) poiché la sollecitazione di taglio generata comprende stress di taglio, flessione e trazione [60]; a causa di ciò, i risultati ottenuti con questo non possono essere confrontati con quelli ottenuti da prove diverse [63-64].

### 3.16 Prova di bagnabilità

La prova di bagnabilità (wettability test) è un'analisi molto importante perché permette di ricavare l'angolo di contatto ( $\theta$ ), cioè un indice quantitativo di quanto la superficie del solido sia bagnata dal liquido [45]. Quando una sostanza liquida interagisce con una superficie solida assume diverse forme e ha interazioni diverse in base all'equazione di Young che è rappresentata dall'equazione (3.16.1) e che permette di ricavare  $\theta$  correlando tre variabili definite come proprietà termodinamiche sia del liquido sia del solido [45, 65]:

- Tensione superficiale del liquido ( $\gamma_l$ ), cioè la forza per unità di lunghezza che agisce sulla superficie del liquido e che deriva dalle forze coesive tra le molecole della fase liquida;
- Tensione superficiale del solido ( $\gamma_s$ ), cioè la forza per unità di lunghezza che agisce lungo la superficie del solido e che deriva dalle forze coesive delle molecole della fase solida;

- Tensione interfacciale solido-liquido ( $\gamma_{sl}$ ), cioè la forza per unità di lunghezza che agisce lungo la linea di contatto tra le due fasi e che derivante dalle interazioni delle molecole che li costituiscono.

$$\gamma_s = \gamma_l \cdot \cos(\theta) + \gamma_{sl} \quad (3.16.1)$$

La misurazione dell'angolo di contatto può essere effettuata valutando l'angolo formato tra la tensione interfacciale solido-liquido e quella superficiale, individuata tracciando la retta tangente alla goccia nell'unico punto di contattato che tutte le fasi presenti hanno in comune [45, 66].

In base ai valori assunti dall'angolo di contatto in un intervallo tra  $0^\circ$  e  $180^\circ$  ci sono quattro possibili situazioni [45]:

- Completa bagnabilità ( $\theta = 0$ ), quando il liquido tende a distribuirsi il più possibile sulla superficie del solido;
- Superficie bagnabile ( $0^\circ < \theta < 90^\circ$ ), quando liquido forma un angolo di contatto acuto sulla superficie e assume una morfologia assimilabile ad una calotta sferica;
- Superficie non bagnabile ( $90^\circ < \theta < 180^\circ$ ), quando il liquido forma un angolo di contatto ottuso e assume una morfologia assimilabile ad una sfera;
- Completa non bagnabilità ( $\theta = 180^\circ$ ), quando il liquido forma una sfera perfetta che tocca la superficie in un solo punto.

Poiché l'angolo di contatto ricavato con questo metodo è relativo ad una superficie priva di rugosità e omogenea dal punto di vista della composizione chimica è corretto chiamarlo angolo di contatto apparente ( $\theta_A$ ) [45]; per ricavare quello reale ( $\theta_R$ ) bisogna tenere conto dei difetti superficiali e utilizzare metodi che trattano la complessità di questo fenomeno [45, 67-69].

## 4 Risultati e discussione

In questa sezione sono illustrati le caratterizzazioni dei materiali per consolidare le giunzioni (vetro CA e adesivo 890-VFG), la prova di compatibilità del wafer di Si e quella di corrosione della lega AlSi12, entrambe su diversi substrati e le immagini ottenute con il microscopio elettronico a scansione.

### 4.1 Vetroceramico CA

Il CA è stato sottoposto all'analisi termica differenziale (DTA) e della diffrazione a raggi X. Per la prima analisi si confronta il campione il vetro CA e il vetroceramico CA ottenuto dopo il trattamento termico a 1480 °C per 10 minuti con una velocità di riscaldamento pari a 20 °C/min (come precedentemente indicato in Figura 7) [32]. La Figura 34 mostra i risultati del primo test per comparare il vetro CA (curva a2) con il vetroceramico CA (curva a1) [32].

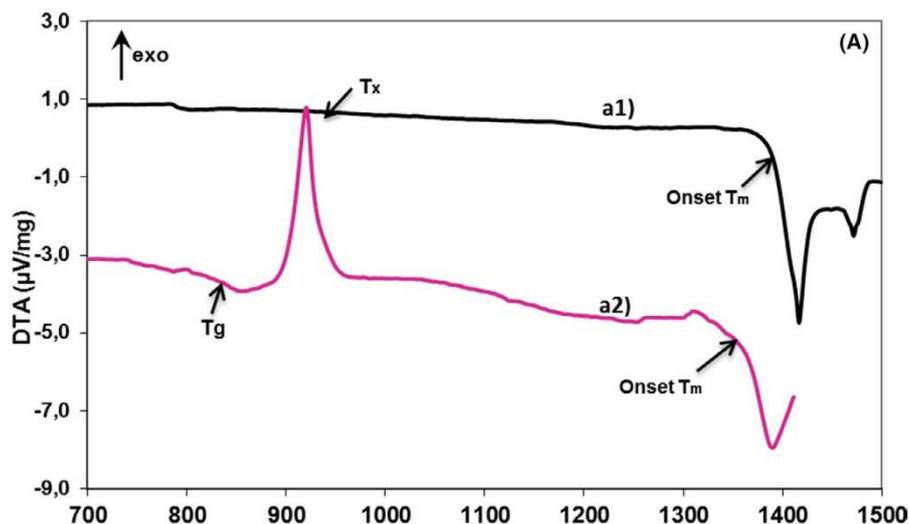


Figura 34: Analisi termica differenziale del vetro CA (curva in basso) e del vetroceramico CA (curva in alto) [32].

Comparando le due curve si nota come quella superiore non presenti il picco relativo alla cristallizzazione in quanto il vetro CA, va incontro a cristallizzazione alla temperatura indicata Tx. Per questo motivo ogni il trattamento termico per formare le giunzioni

La Figura 35, invece, mostra i risultati della diffrazione a raggi X per il vetro CA (curva in alto) ottenuto a seguito della fusione e successiva colata, e il vetroceramico CA (curva in basso) ottenuto eseguendo lo stesso trattamento termico precedente di Figura 7 [32].

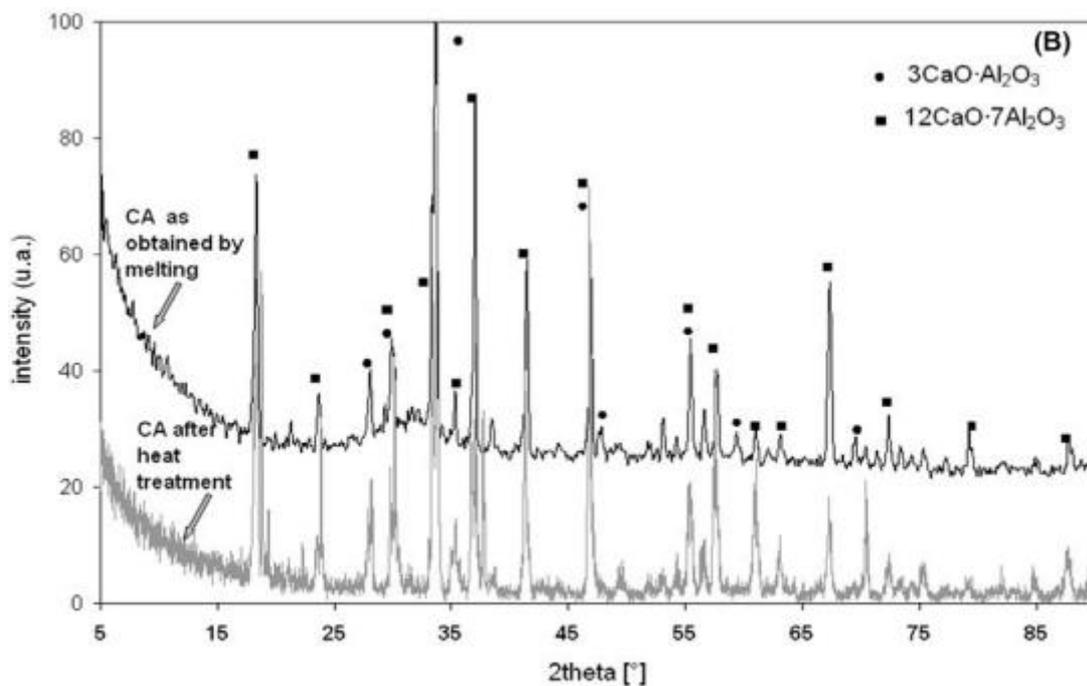


Figura 35: Diffrazione a raggi X del vetro CA (spettro in alto) e del vetroceramico CA (spettro in basso) [32].

Dall'analisi degli spettri il vetro CA contiene alcune fasi cristalline che crescono fino a produrre un giunto composto da  $3\text{CaOAl}_2\text{O}_3$  e  $12\text{CaO}_7\text{Al}_2\text{O}_3$ , mentre la curva del vetroceramico mostra ovviamente le medesime fasi cristalline e non viene indentificata alcuna fase amorfa residua [32].

Grazie alle informazioni ottenute con queste prove è spiegato il motivo per cui il trattamento termico mostrato in Figura 7 arriva fino alla temperatura di 1480 °C per formare le giunzioni con questo materiale.

## 4.2 Giunzioni con vetroceramico CA

Le giunzioni studiate sono costituite da due substrati in SiC bulk uniti con il vetroceramico CA dopo aver sottoposto il vetro CA al trattamento termico di Figura 7. In seguito, sono state analizzate al microscopio elettronico a scansione per studiare lo stato dell'interfaccia e la struttura del materiale di giunzione, riportate ad ingrandimenti sempre maggiori nelle Figure 36-38.

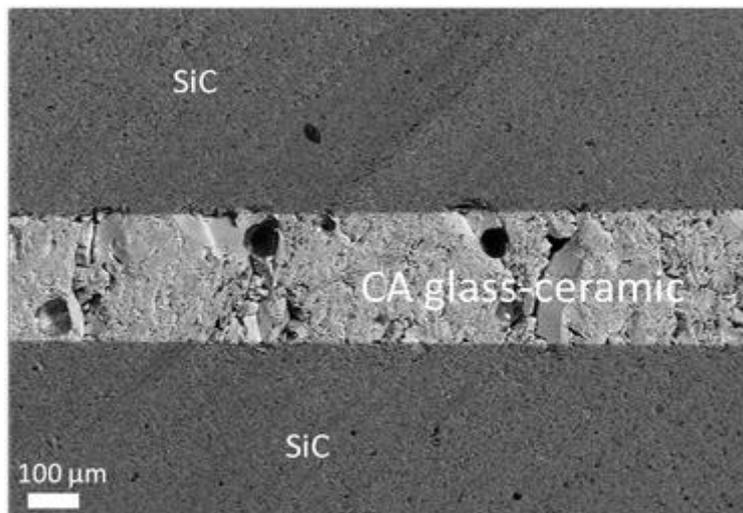


Figura 36: Immagine al microscopio elettronico a scansione relativa alla giunzione costituita da due substrati in SiC bulk e vetroceramico CA.

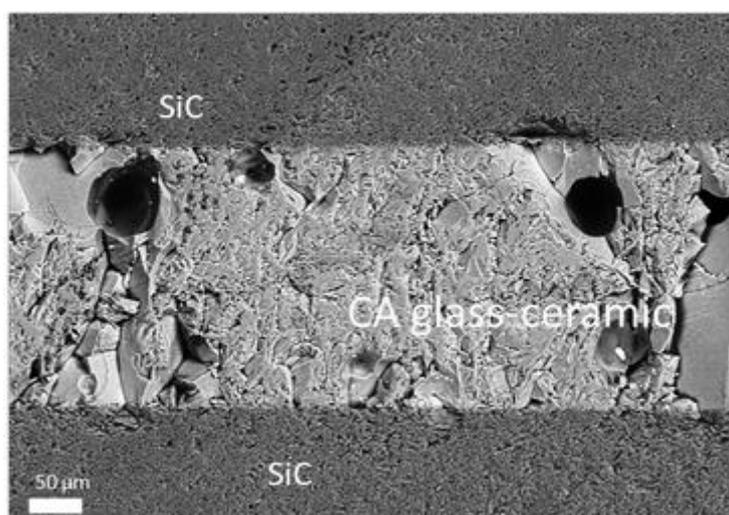
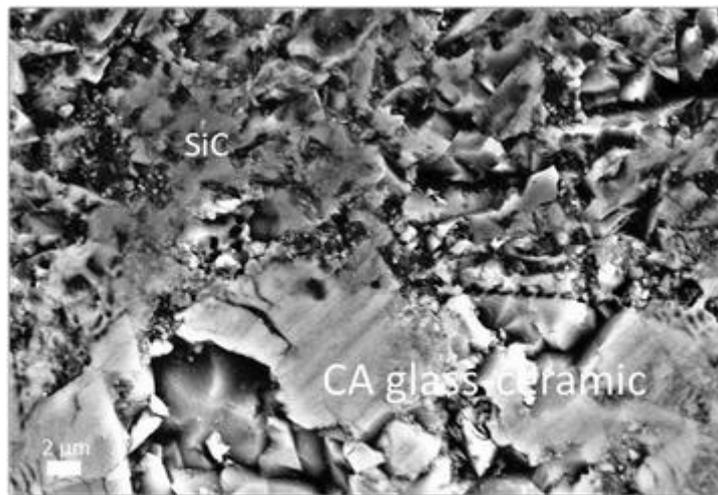


Figura 37: Immagine al microscopio elettronico a scansione relativa allo stato dell'interfaccia della giunzione costituita da due substrati in SiC bulk e vetroceramico CA.

La Figura 36 rappresenta la giunzione mostrando come tra i due materiali ci sia una buona adesione evidenziata anche dalla Figura 37, la quale mostra un'interfaccia omogenea e con delle porosità molto piccole. Tutto ciò deriva sia dall'adesione sia dalla bagnabilità del vetro CA nei confronti di materiali a base carburo di silicio con i quali l'angolo di contatto formato è quasi nullo [70-71]. Con una prova di microindentazione Vickers si mostra l'esistenza di uno stato tensionale di trazione presente solo in alcune zone del materiale di giunzione che deriva dalla differenza dei coefficienti di espansione termica tra SiC e vetroceramico CA e che causa la formazione di cricche verticali non propaganti in corrispondenza dell'interfaccia [32,70,72].



*Figura 38: Immagine al microscopio elettronico a scansione relativa allo stato del materiale di giunzione della giunzione piatta costituita da due substrati in SiC bulk e vetroceramico CA.*

### 4.3 Adesivo 890-VGF

L'adesivo 890-VGF è stato analizzato attraverso due tecniche di caratterizzazione: dilatomètria e diffrazione a raggi X. Nella prima si usa un pellet, mentre nella seconda se ne usano due: uno subito dopo il trattamento di consolidamento (Figura 12), l'altro dopo un ulteriore trattamento termico rappresentato dal grafico di Figura 39. Il trattamento ha le seguenti caratteristiche:

- Atmosfera inerte (Ar);
- Riscaldamento da temperatura ambiente (25 °C) fino a 1450 °C;
- Permanenza a 1450 °C per 10 minuti;

- Raffreddamento da 1450 °C a temperatura ambiente.
- Velocità di riscaldamento pari a 10 °C/min;
- Velocità di raffreddamento pari a 10 °C/min.

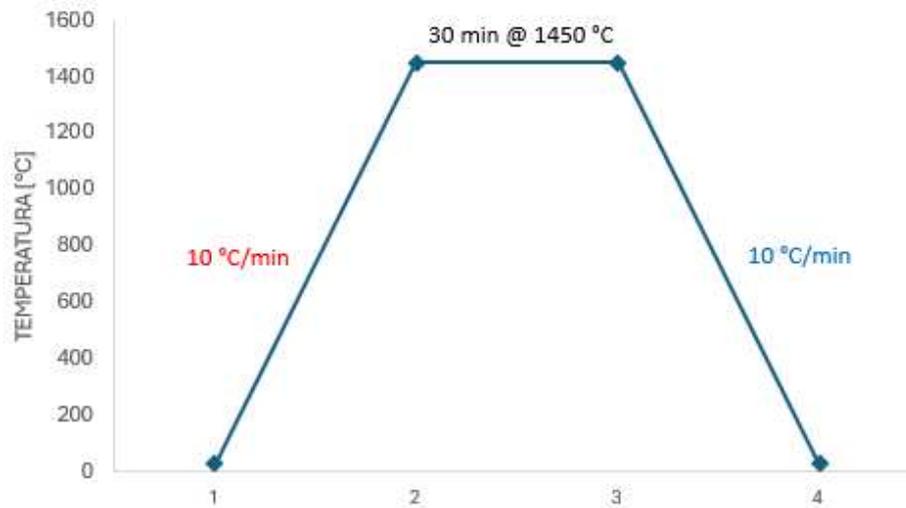


Figura 39: Trattamento termico del campione "Pellet 2".

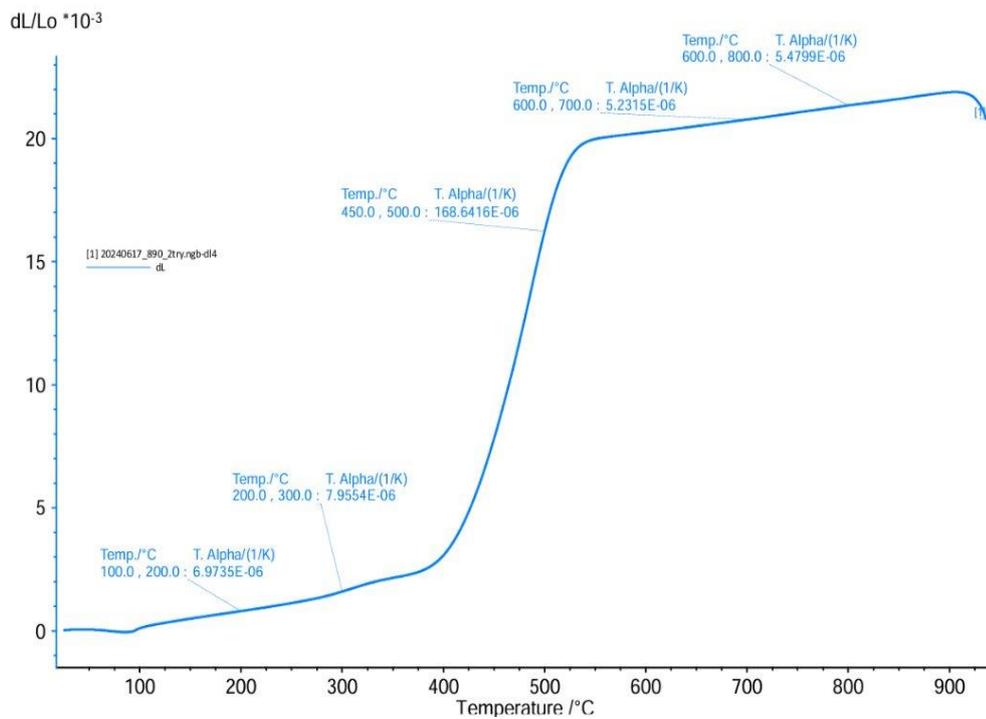


Figura 40: Curva della dilatomia di adesivo 890-VGF.

La dilatometria (curva presente in Figura 40) permette di ricavare il coefficiente di espansione termica (CTE) valutando la pendenza della curva risultante. Dalla Figura 40 il CTE ricavato assume valori compresi tra  $6,9 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  e  $7,9 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  (tra  $200^\circ\text{C}$  e  $300^\circ\text{C}$ ) non troppo diversi da  $4,4 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , valore del CTE del materiale di giunzione presenta nella scheda tecnica [38].

La Figura 41 mostra i risultati della diffrazione a raggi X. Lo spettro di sopra rappresenta il pellet dopo trattamento di consolidamento ("Pellet 1"), mentre quello inferiore rappresenta il pellet che ha subito il trattamento termico a  $1450^\circ\text{C}$  per 30 minuti in argon ("Pellet 2").

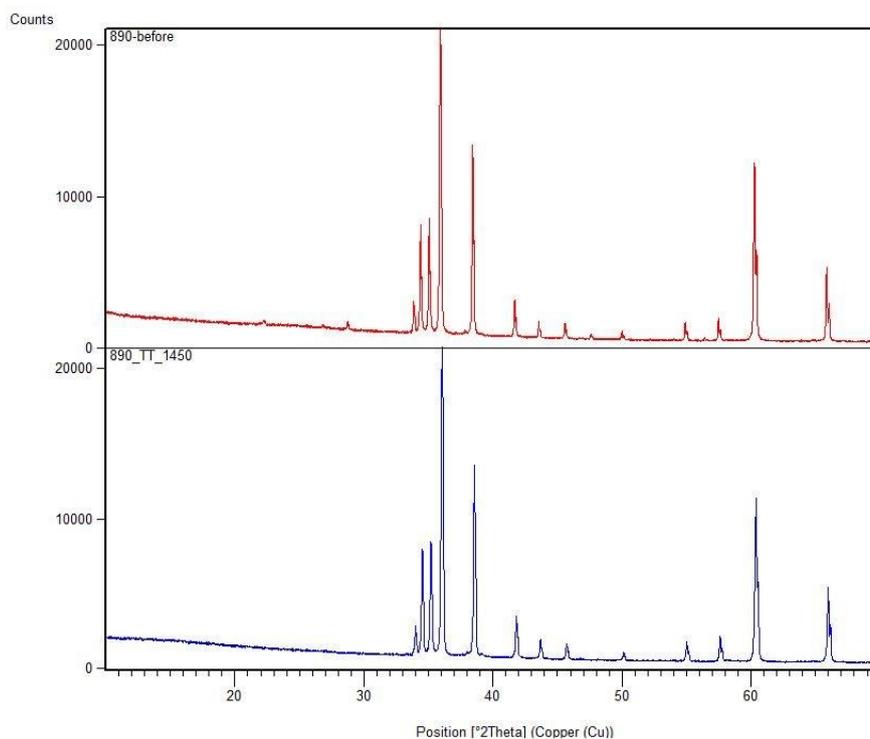


Figura 41: Curve di diffrazione a raggi X dell'adesivo 890-VGF consolidato (curva in alto) e trattato termicamente a  $1450^\circ\text{C}$  per trenta minuti (curva in basso).

Comparando le due curve della Figura 41 è evidente come i picchi principali siano sovrapponibili e come la composizione del materiale (SiC) non cambi; La Tabella 1 evidenzia i composti trovati in abbondanza. L'adesivo può essere usato ad alte temperature.

Campione	Codice di riferimento	Score	Nome composto
Pellet 1	00-001-1118	89	Carburo di silicio (SiC)
Pellet 2	01-089-2229	90	Carburo di silicio (SiC)

Tabella 1: Risultati della diffrazione a raggi X del pellet consolidato e di quello consolidato che ha subito trattamento termico a 1480°C per 10 minuti.

## 4.4 Giunzioni con adesivo 890-VGF

I campioni analizzati sono:

- Una giunzione costituita da due substrati in SiC/SiC prodotto dall'azienda ATL e uniti con l'adesivo consolidato con il ciclo di Figura 12;
- Una giunzione costituita da due substrati in SiC/SiC prodotto dall'azienda BJS e uniti con l'adesivo consolidato con il ciclo di Figura 12;
- Una giunzione costituita da due substrati in SiC bulk uniti con l'adesivo consolidato con il ciclo di Figura 12;
- Una giunzione costituita da due substrati in SiC bulk uniti con l'adesivo consolidato con il ciclo di Figura 12 e successivamente sottoposta ad un ulteriore trattamento termico (Figura 48).

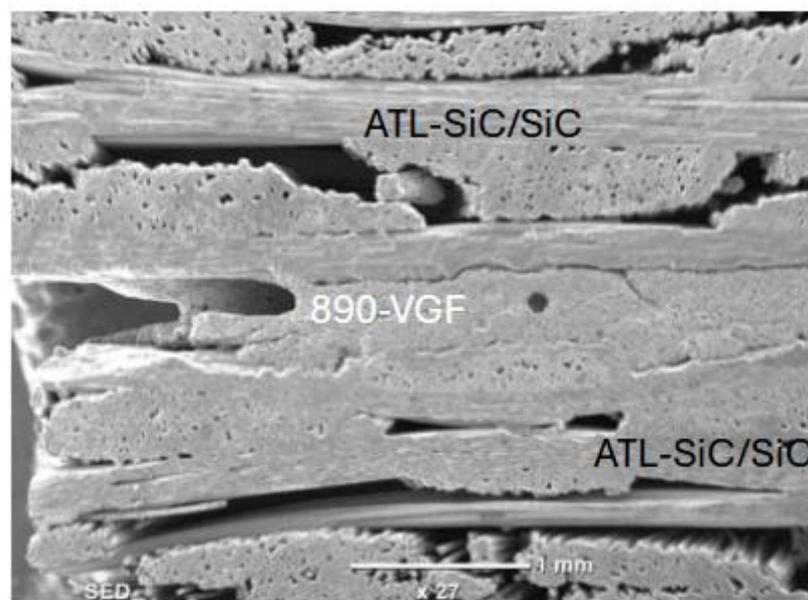


Figura 42: Immagine al microscopio elettronico a scansione della giunzione piatta con SiC/SiC prodotto da ATL e adesivo 890-VGF.

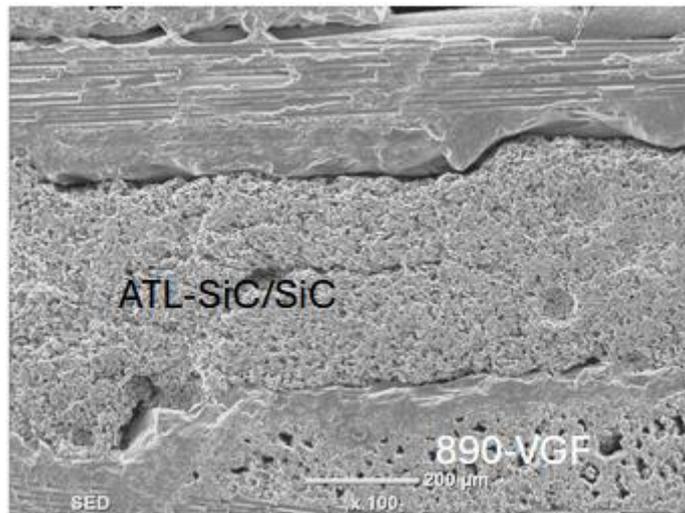


Figura 43: Immagine al microscopio elettronico a scansione relativa all'interfaccia della giunzione piatta costituita da SiC/SiC prodotto da ATL e adesivo 890-VGF.

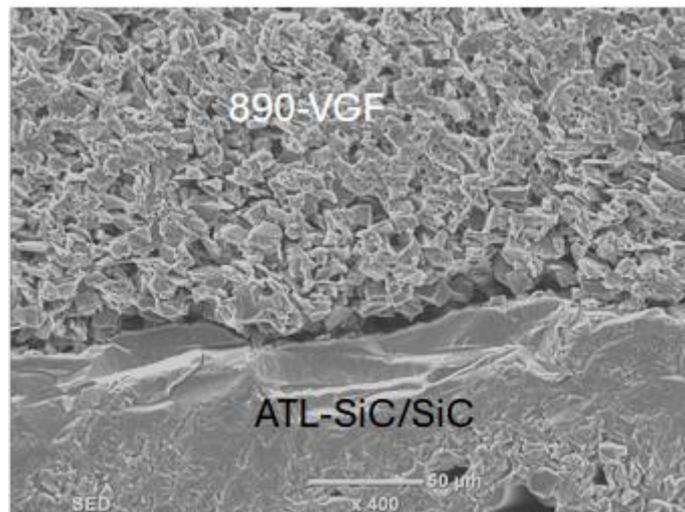


Figura 44: Immagine al microscopio elettronico a scansione relativa alla struttura del materiale di giunzione per il campione formato da due substrati in SiC/SiC prodotto da ATL e adesivo 890-VGF.

Nelle Figure 42-44 si evidenzia la presenza del materiale di giunzione all'interno del materiale composito. L'adesivo è infiltrato nella struttura del SiC/SiC perché i substrati prodotti dall'azienda ATL hanno una struttura caratterizzata da un elevato grado di porosità.

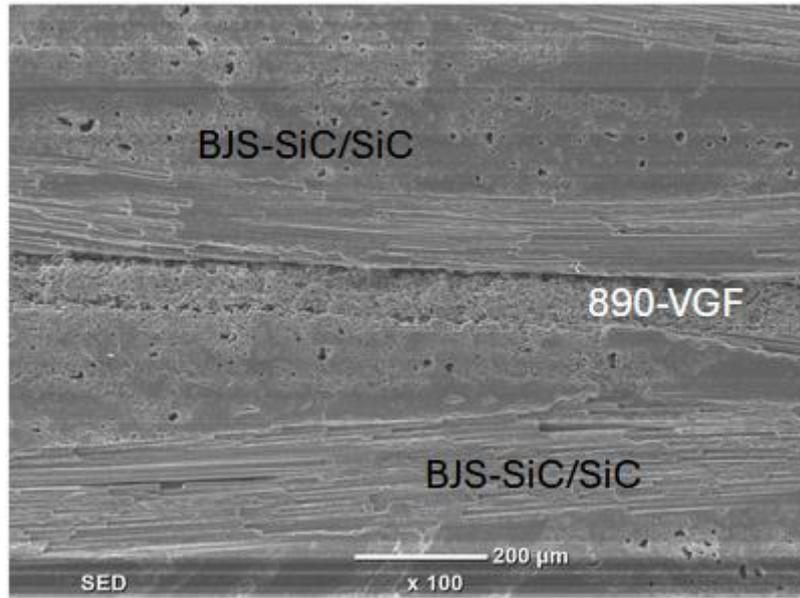


Figura 45: Immagine al microscopio elettronico a scansione relativa all'interfaccia della giunzione piatta con SiC/SiC prodotto da BJS e adesivo 890-VGF e alla struttura del materiale di giunzione.

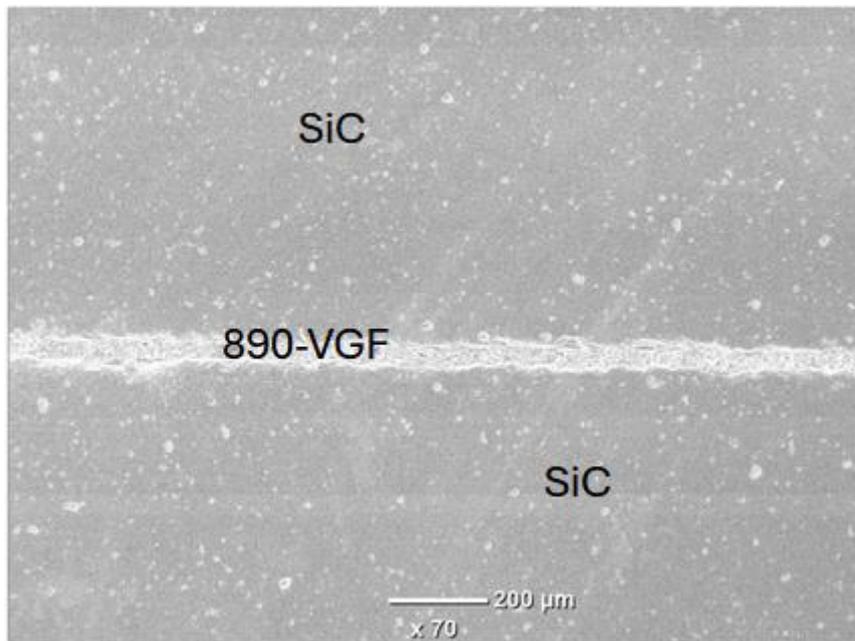


Figura 46: Immagine al microscopio elettronico a scansione relativa all'interfaccia della giunzione piatta con SiC bulk e adesivo 890-VGF.

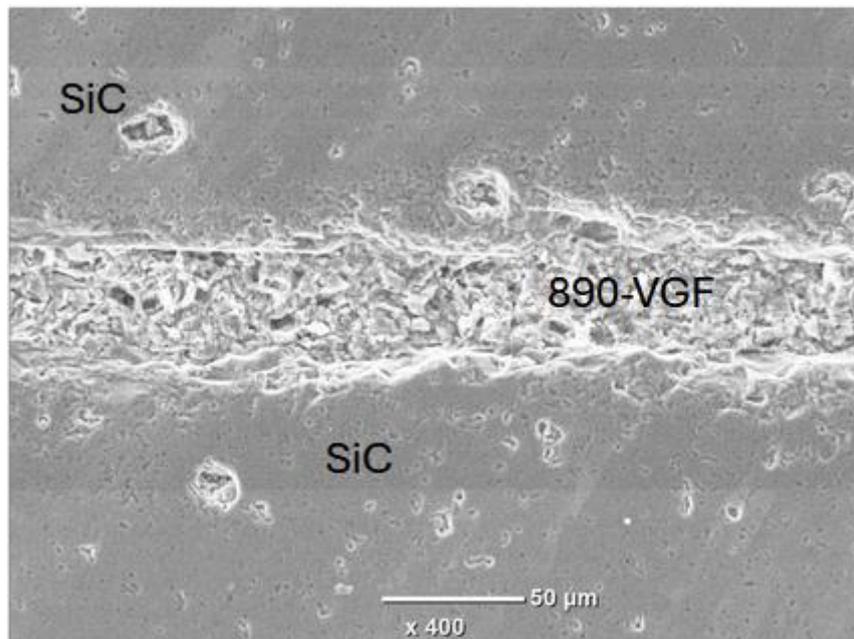


Figura 47: Immagine al microscopio elettronico a scansione relativa alla struttura del materiale di giunzione per la giunzione formata da substrati in SiC bulk e adesivo 890-VGF.

Nelle immagini presenti nelle Figure 43, 45-46 si nota come l'interfaccia formata tra i diversi substrati e il materiale di giunzione sia netta e definita nonostante la mancanza di materiale di giunzione in alcuni punti causata durante l'operazione di taglio del materiale con la macchina di Figura 22. Nelle Figure 44, 47 viene mostrata la struttura assunta dall'adesivo dopo il trattamento di consolidamento.

Poiché l'adesivo può essere impiegato fino ad una temperatura pari a 1650 °C, una giunzione costituita da due substrati in SiC bulk e adesivo è stata portata a 1300 °C per trenta minuti con il fine di verificare l'integrità della giunzione stessa anche in seguito a questo secondo trattamento ad alta temperatura [38]. Il trattamento termico mostrato in Figura 48 ha i seguenti parametri di processo:

- Atmosfera inerte (argon);
- Riscaldamento da temperatura ambiente (25 °C) fino a 1300 °C;
- Permanenza a 1300 °C per 30 min;
- Raffreddamento da 1300 °C fino a temperatura ambiente;
- Velocità di riscaldamento di 8,5 °C/min;
- Velocità di raffreddamento di 8,5 °C/min.

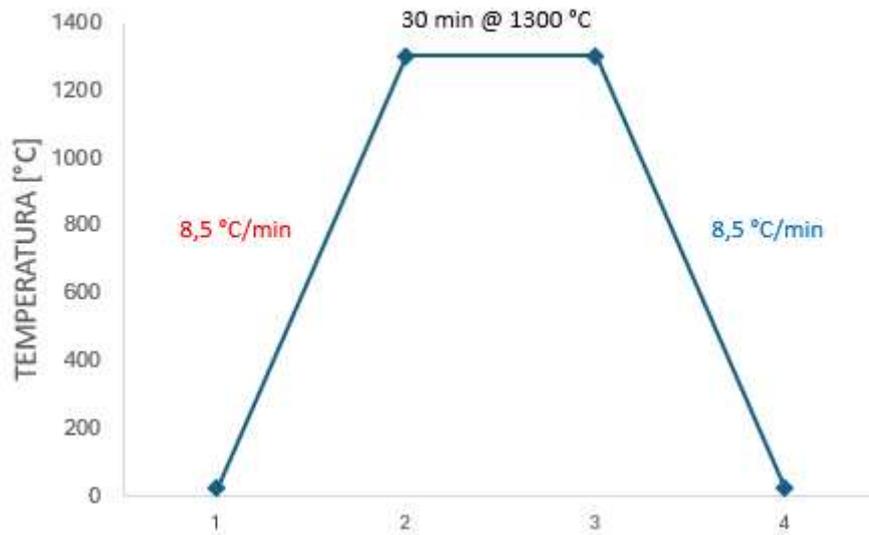


Figura 48: Trattamento termico della giunzione costituita da due substrati in SiC bulk e adesivo.

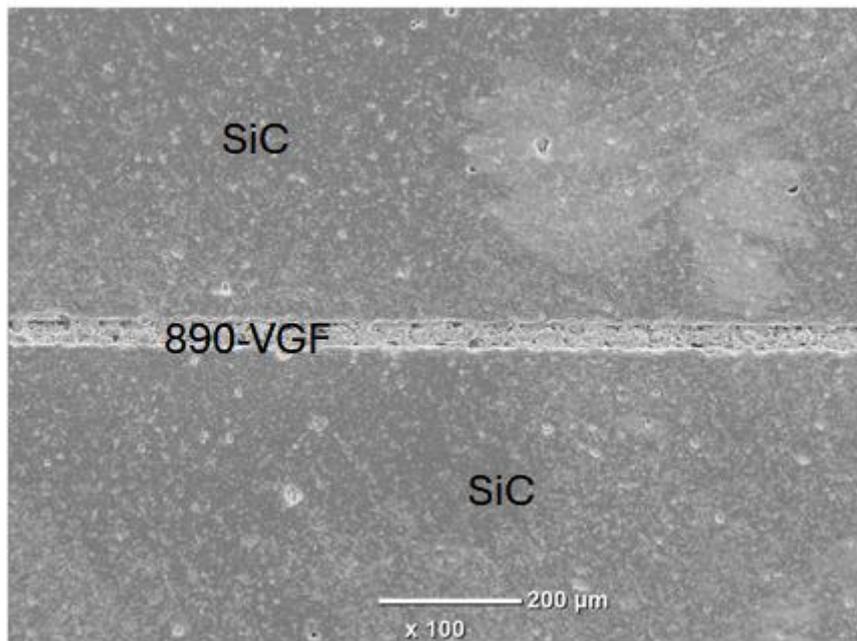


Figura 49: Immagine al microscopio elettronico a scansione relativa all'interfaccia della giunzione piatta con SiC bulk e adesivo 890-VGF e alla struttura del materiale di giunzione dopo trattamento termico.

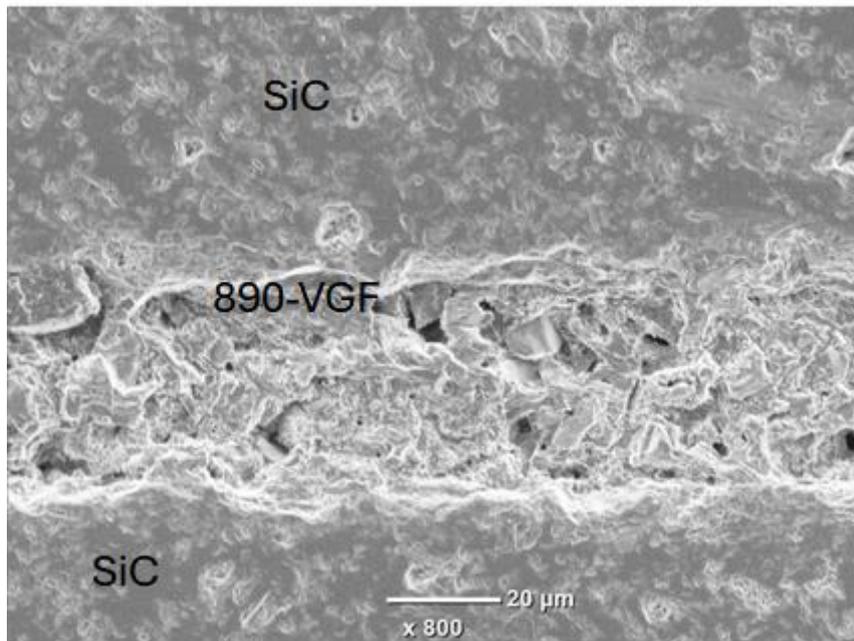


Figura 50: Immagine al microscopio elettronico a scansione relativa all'interfaccia della giunzione piatta con SiC bulk e adesivo 890-VGF e alla struttura del materiale di giunzione dopo trattamento termico.

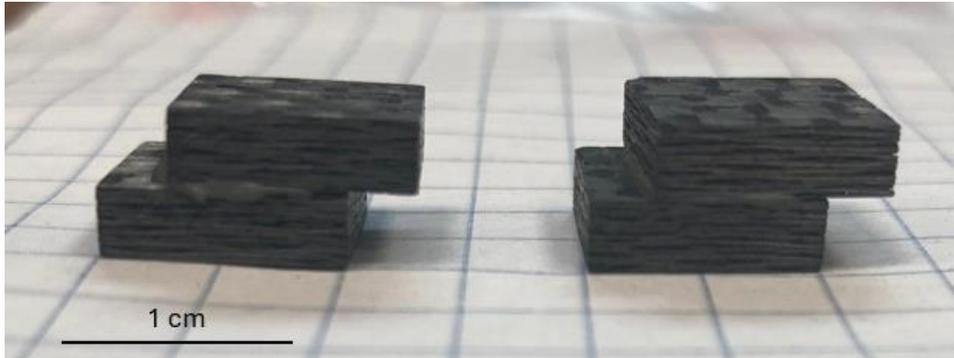
Poiché l'interfaccia in Figura 49 è omogenea e netta e la struttura dell'adesivo (Figura 50) è consolidata, la giunzione può essere utilizzata alla temperatura di 1300 °C.

#### 4.5 Single lap offset shear test

Per questo test si analizzano sei giunzioni costituite da substrati in SiC/SiC prodotto da BJS e adesivo 890-VGF: tre ("Giunzioni 1") sono consolidate con il ciclo di Figura 12, mentre le altre tre ("Giunzioni 2") che, dopo consolidamento, sono sottoposte ad un trattamento termico a 1300 °C per trenta minuti in atmosfera inerte. Il trattamento, mostrato in Figura 48, ha i seguenti parametri:

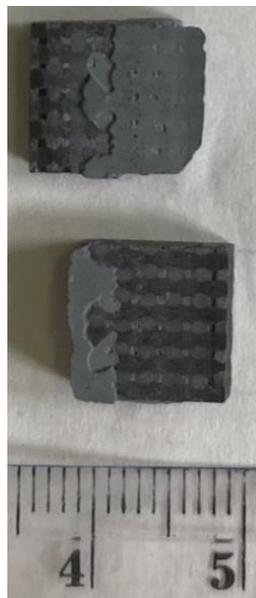
- Atmosfera inerte (argon);
- Temperatura ambiente (25°C);
- Riscaldamento da temperatura ambiente (25°C) fino a 1300 °C;
- Permanenza alla temperatura di 1300 °C per 30 min.
- Raffreddamento da 1300 °C fino a temperatura ambiente;
- Velocità di riscaldamento di 8,5 °C/min;
- Velocità di raffreddamento di 8,5 °C/min.

Nella Figura 51 sono presenti due tipici campioni utilizzati per i test meccanici che hanno le seguenti dimensioni: 10 mm x 10 mm x 4 mm.



*Figura 51: Campione di "Giunzioni 1" e campione di "Giunzioni 2".*

Le Figure 52-53 mostrano due esempi dei campioni "Giunzioni 1" e "Giunzioni 2" dopo i test meccanici.



*Figura 52: Campione di "Giunzioni 1" dopo il test meccanico.*



Figura 53: Campione di "Giunzioni 2" dopo il test meccanico.

Il campione di "Giunzioni 1" ha subito una frattura coesiva in quanto la frattura è avvenuta all'interno del materiale di giunzione come evidente in Figura 52. Il campione di "Giunzioni 2", invece, ha subito una frattura adesiva in quanto materiale di giunzione e substrato si sono separati a causa della rottura dell'interfaccia (Figura 53).

Nella Tabella 2 sono presenti i valori dello sforzo di taglio apparente (*apparent shear strength*) dei campioni.

Campione	Sforzo di taglio apparente [MPa]
Giunzioni 1	11.5 ± 4
Giunzioni 2	17.7 ± 5

Tabella 2: Valori dello sforzo di taglio apparente dei due campioni.

Il campione "Giunzione 2" mostra uno sforzo di taglio apparente maggiore rispetto all'altro perché il materiale di giunzione consolidando ulteriormente aumenta sia la propria densità sia la resistenza meccanica.

## 4.6 Prove di compatibilità e di corrosione della lega metallica AlSi12

La prova di compatibilità è stata eseguita al microscopio riscaldante di Figura 28 usando un pellet ricavato tagliando un filo di lega AlSi12.

Nella Tabella 3 sono indicate le informazioni per identificare il campione, mentre nella Tabella 4 sono indicate sia la composizione sia le informazioni sugli elementi della lega.

<b>Nome del prodotto</b>	AlSi12 (4047) wire
<b>Codice del prodotto</b>	W-AlSi12

Tabella 3: Nome e codice del prodotto.

Denominazione	N. CAS	Numero CE	N. reg. REACH	Conc. (% w/w)	Classificazione secondo il Regolamento (CE) n. 1272/2008 (CLP)
Alluminio	7429-90-5	231-072-3	-	0 – 100%	H228, H261
Silicio	7440-21-3	231-130-8	-	0 – 100%	H228

Tabella 4: Composizione e informazione sugli elementi della lega AlSi12.

Per eseguire la prova di corrosione sono stati utilizzati i seguenti materiali:

- Segmenti di filo della lega metallica AlSi12;
- Un pellet in CA;
- Un pellet di adesivo 890-VGF;
- Un substrato in SiC/SiC prodotto dall'azienda BJS;
- Un substrato in SiC/SiC prodotto dall'azienda ATL;
- Una giunzione di punta formata da due substrati in SiC/SiC (fabbricati dall'azienda ATL) uniti con l'adesivo 890-VGF;
- Una giunzione piatta formata da due substrati in SiC/SiC (fabbricati dall'azienda ATL) uniti con l'adesivo 890-VGF e rivestita con nitrato di boro esagonale (h-BN).

All'inizio si posiziona il frammento di lega metallica sulla superficie di ogni campione. In seguito, si inseriscono i campioni nel forno in vuoto di Figura 20 e si esegue il trattamento termico di Figura 54. I parametri principali del trattamento termico sono:

- Pressione interna del forno ( $10^{-4}$  mbar);

- Riscaldamento da temperatura ambiente (25 °C) fino a 1000 °C;
- Permanenza a 1000 °C per 30 minuti;
- Raffreddamento da 1000 °C fino a temperatura ambiente;
- Velocità di riscaldamento (10 °C/min);
- Velocità di raffreddamento (10 °C/min).

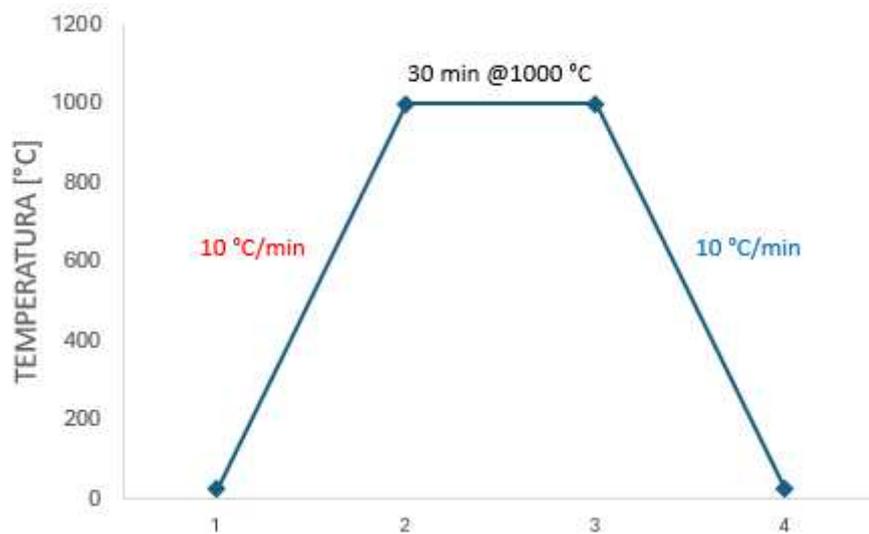


Figura 54: Trattamento termico a cui sono sottoposti il pellet in vetro CA e quello in adesivo 890-VGF con sopra il frammento di lega metallica AlSi12.

Nelle Figure 55-58 sono rappresentati i campioni dopo trattamento termico a 1000°C, per 30 minuti.



Figura 55: Pellet di vetro CA con sopra il frammento di lega metallica AlSi12 dopo il trattamento.



Figura 56: Pellet di adesivo 890-VFG con sopra il frammento di lega metallica AlSi12 dopo il trattamento termico.



Figura 57: Substrati in SiC/SiC prodotti da BJS (sinistra) e ATL (centro) e giunzione di taglio costituita da substrati SiC/SiC prodotti da ATL e adesivo 890-VGF (destra) con lega AlSi12 dopo trattamento termico.

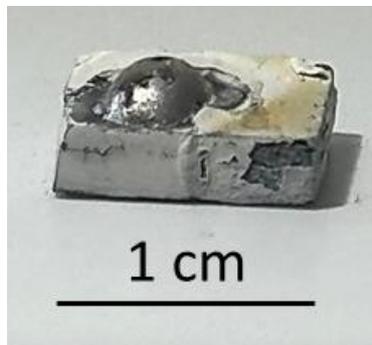


Figura 58: Giunzione di taglio costituita da substrati SiC/SiC prodotti da BJS e adesivo 890-VGF e rivestito con nitruro di boro con lega AlSi12 dopo trattamento termico.

Dalle Figure 55-57 si nota che la lega fusa non bagna i substrati, in quanto forma un angolo di contatto ottuso con i substrati e assume la tipica morfologia sferica, per limitare il più possibile il contatto con la superficie. In Figura 58, invece, la lega liquida bagna il rivestimento in h-BN in quanto forma un angolo di contatto acuto e tende a distribuirsi sulla superficie; inoltre, il rivestimento si è rotto durante la prova, molto probabilmente dovuto dall'elevata velocità di riscaldamento.

Per eseguire analisi ad alti ingrandimenti i campioni vengono studiati al microscopio elettronico a scansione. Nelle Figure 59-70 sono rappresentate le immagini ottenute.

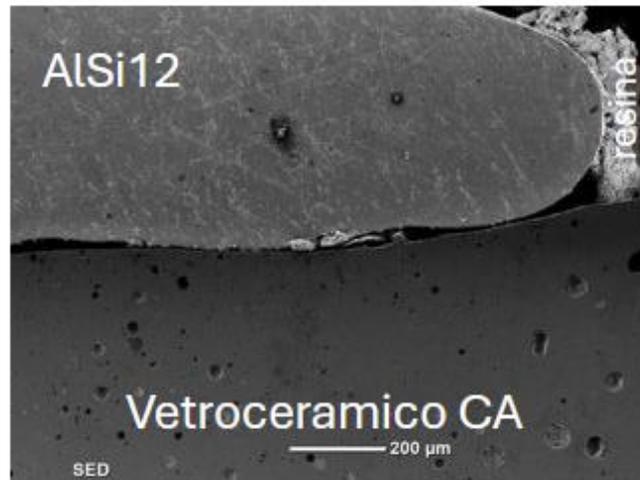


Figura 59: Immagine al microscopio elettronico a scansione relativa all'angolo di contatto formato dalla lega metallica AlSi12 fusa sul pellet di vetroceramico CA.

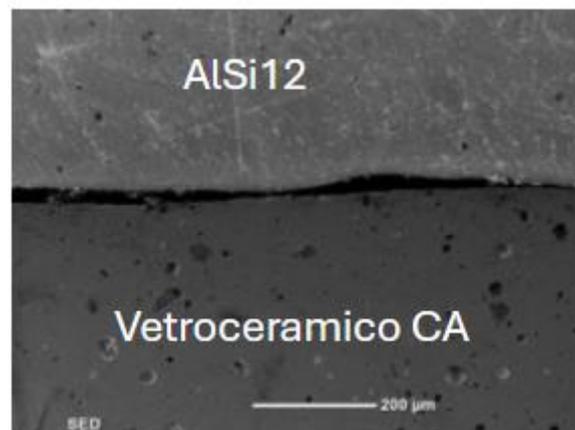


Figura 60: Immagine al microscopio elettronico a scansione relativa all'interfaccia formata tra la lega metallica AlSi12 fusa e il pellet di vetroceramico CA.

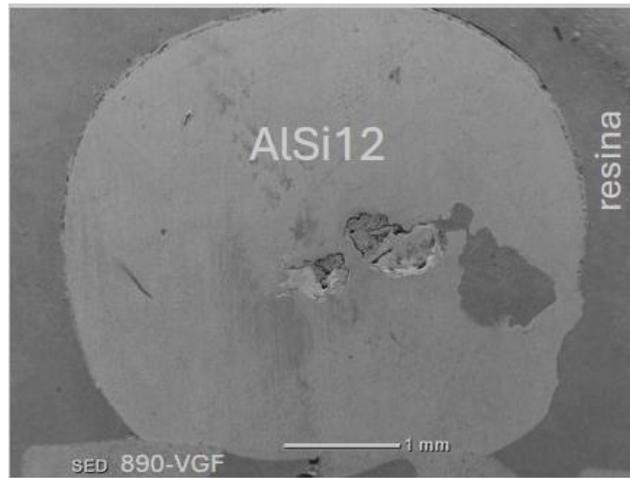


Figura 61: Immagine al microscopio elettronico a scansione relativa alla bagnabilità della lega metallica AlSi12 fusa sul pellet di adesivo 890-VGF.

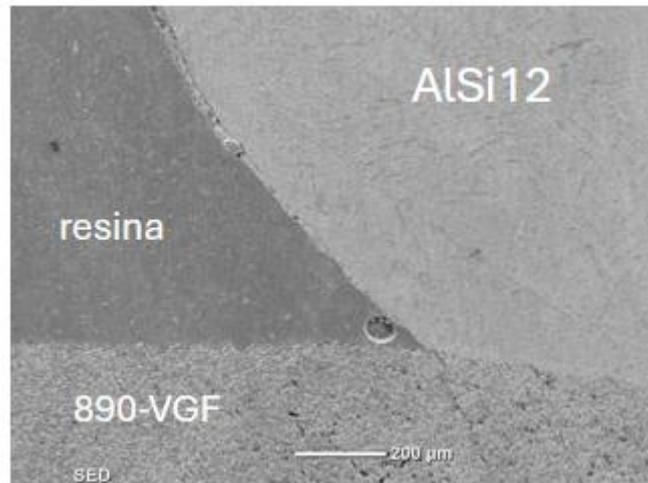


Figura 62: Immagine al microscopio elettronico a scansione relativa all'angolo di contatto formato tra la lega metallica AlSi12 fusa e il pellet di adesivo 890-VGF.

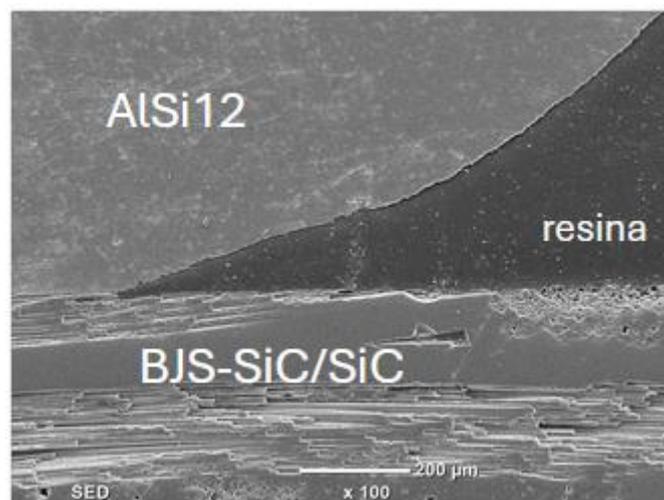


Figura 63: Immagine al microscopio elettronico a scansione relativa all'angolo di contatto formato tra la lega metallica AlSi12 fusa e il substrato in SiC/SiC prodotto da BJS.

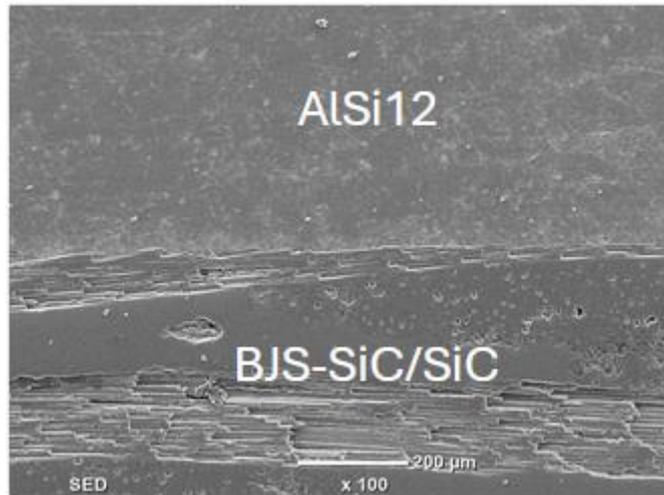


Figura 64: Immagine al microscopio elettronico a scansione relativa all'interfaccia formata tra la lega metallica AlSi12 fusa e il substrato in SiC/SiC prodotto da BJS.

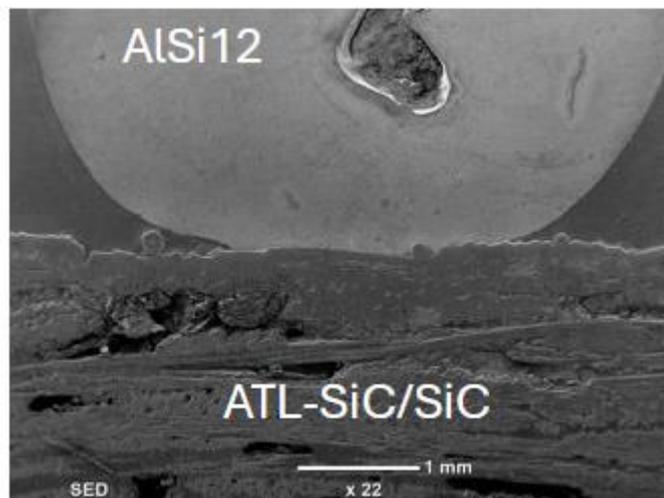


Figura 65: Immagine al microscopio elettronico a scansione relativa alla bagnabilità tra la lega metallica AlSi12 fusa e il substrato in SiC/SiC prodotto da ATL.

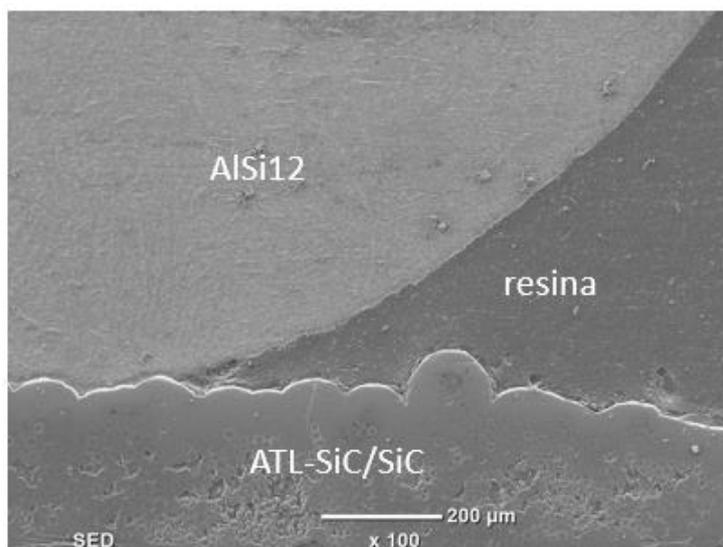


Figura 66: Immagine al microscopio elettronico a scansione relativa all'angolo di contatto formato tra la lega metallica AlSi12 fusa e il substrato in SiC/SiC prodotto da ATL.

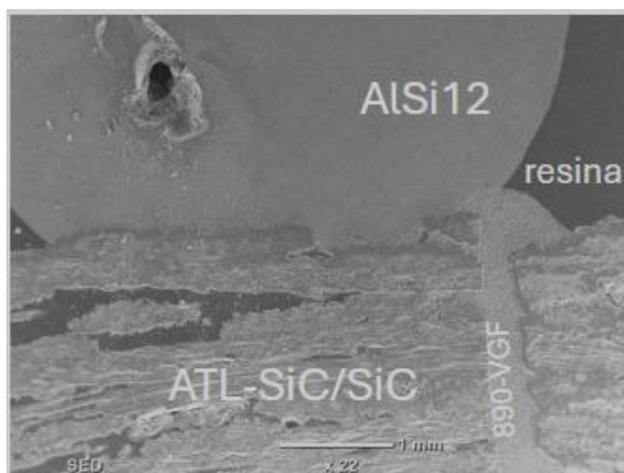


Figura 67: Immagine al microscopio elettronico a scansione relativa alla bagnabilità tra la lega metallica AlSi12 fusa e la giunzione di punta costituita dai substrati in SiC/SiC prodotti da ATL e l'adesivo 890-VGF.

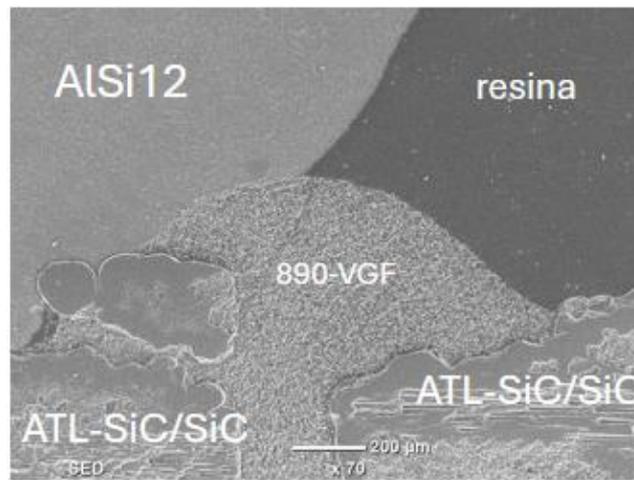


Figura 68: Immagine al microscopio elettronico a scansione relativa alla bagnabilità tra la lega metallica AlSi12 fusa e l'adesivo 890-VGF.

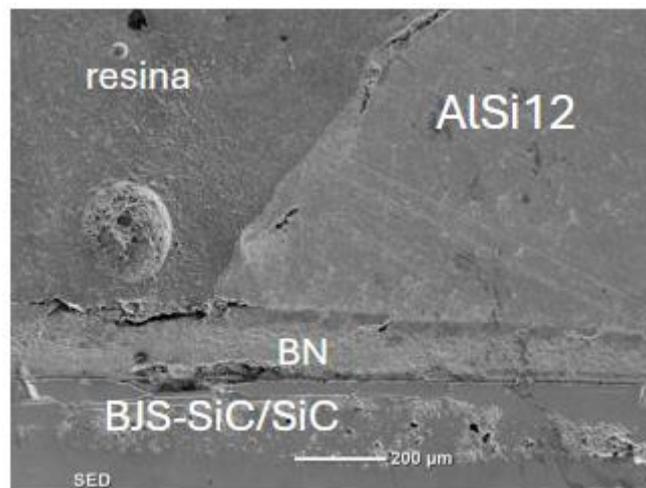


Figura 69: Immagine al microscopio elettronico a scansione relativa all'angolo di contatto formato tra la lega metallica AlSi12 fusa e il rivestimento in BN depositato sulla giunzione di punta costituita dai substrati in SiC/SiC prodotti da ATL e l'adesivo 890-VGF.

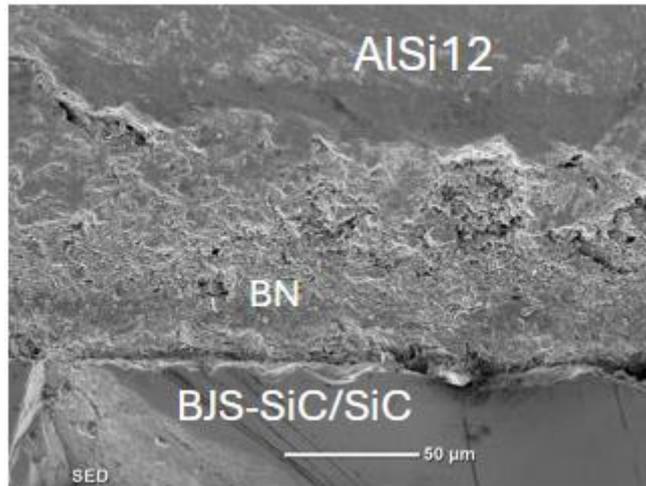


Figura 70: Immagine al microscopio elettronico a scansione dell'interfaccia formata tra la lega metallica AlSi12 fusa e il rivestimento in BN depositato sulla giunzione di punta costituita dai substrati in SiC/SiC prodotti da ATL e l'adesivo 890-VFG.

Dalle immagini delle Figure 59-68 si nota come la forma assunta dalla lega dopo la prova sia quella tipica dei liquidi che non bagnano la superficie in quanto, essendo l'interazione tra la lega fusa e il solido molto debole, le forze coesive di AlSi12 sono più intense di quelle adesive [45]. Inoltre, le diverse interfacce tra superficie e liquido solidificato sono irregolari e caratterizzate da vuoti in quanto la lega metallica AlSi12, essendo fusa durante il trattamento termico, tende a non distribuirsi omogeneamente sul substrato minimizzando le zone di contatto con esso; tutto ciò deriva dall'interazione tra queste due fasi [45]. Dall'immagine di Figura 69 si mostra come il rivestimento in nitruro di boro sia bagnabile dalla lega metallica in quanto quest'ultima assume una forma caratterizzata da un angolo di contatto acuto. Tutto ciò deriva da un maggiore contributo delle forze di adesione rispetto a quello di coesione delle molecole del liquido che si distribuisce sulla superficie assumendo una morfologia di calotta sferica [45]. Infatti, nella Figura 70 è evidente come l'interfaccia sia netta, omogenea e priva di vuoti dato che AlSi12 tende a distribuirsi sul substrato [45].

Nella Tabella 5 sono riportati i valori dell'angolo di contatto che la lega metallica AlSi12 forma con i diversi substrati utilizzati nella prova.

Figura	Substrato	Angolo di contatto [deg]
59	Pellet di CA	144°
62	Pellet di adesivo 890-VGF	133°
63	SiC/SiC prodotto da BJS	154°
66	SiC/SiC prodotto da ATL	154°
69	Nitruro di boro (BN)	55°

Tabella 5: Valori degli angoli di contatto che la lega AlSi12 forma con i diversi substrati.

## 4.7 Prova di compatibilità del silicio

Per studiare il comportamento del silicio fuso sui diversi substrati sono stati utilizzati i seguenti materiali:

- Frammenti di wafer di silicio;
- Pellet di adesivo 890-VFG;
- Substrato in SiC/SiC prodotto dall'azienda ATL;
- Substrato in SiC/SiC prodotto dall'azienda BJS;
- Substrato in SiC bulk;
- Substrato in SiC bulk rivestito con nitruro di boro.

Dopo aver posizionato i provini su un foglio di grafite e messi nella barchetta in allumina, su ogni superficie si colloca un frammento di wafer di Si come in Figura 71.

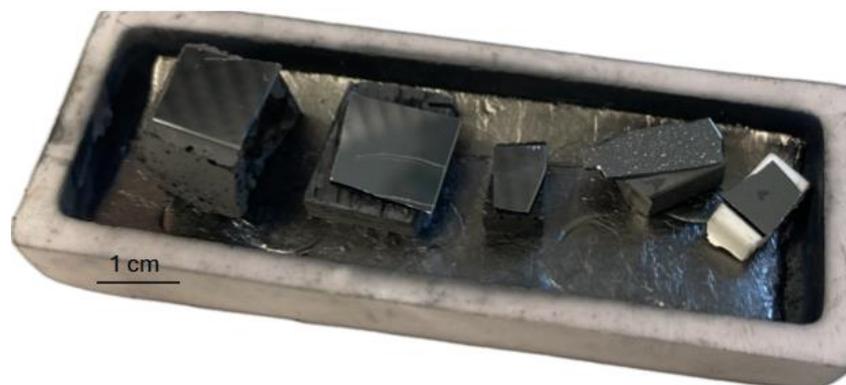


Figura 71: Pezzi di wafer di Si sul pellet di adesivo 890-VFG, sul substrato in SiC/SiC prodotto da ATL, sul substrato in SiC/SiC prodotto da BJS, sul substrato in SiC bulk e sul substrato in SiC rivestito con nitruro di boro prima del trattamento termico.

La prova si conduce nel forno tubolare (Carbolite Gero) di Figura 18 eseguendo il trattamento termico rappresentato in Figura 72. I parametri della prova, necessari per portare il silicio allo stato fuso, sono:

- Atmosfera inerte (Ar);
- Riscaldamento da temperatura ambiente (25 °C) fino a 1450 °C;
- Permanenza a 1450 °C per 10 minuti;
- Raffreddamento da 1450 °C fino a temperatura ambiente;
- Velocità di riscaldamento (10 °C/min);
- Velocità di raffreddamento (10 °C/min).

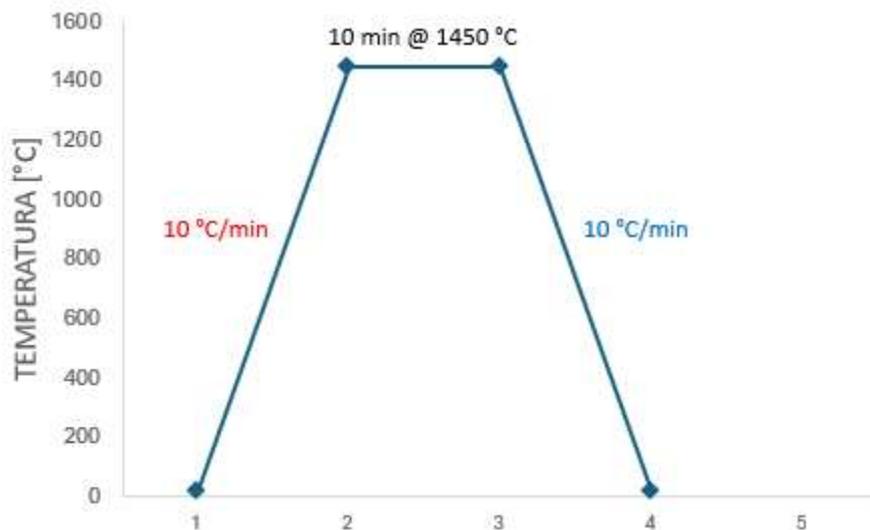
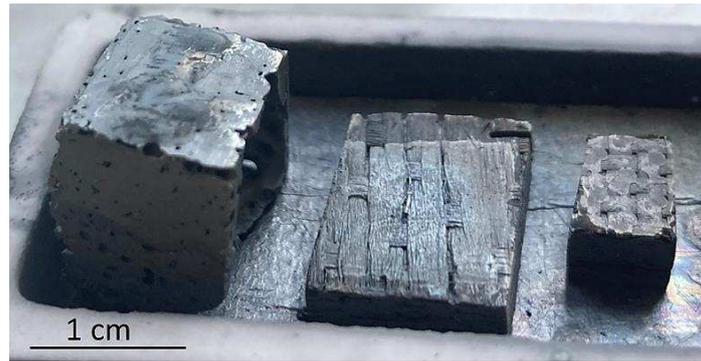


Figura 72: Trattamento termico eseguito durante la prova di compatibilità.

Nelle Figure 73-74 sono presenti i campioni estratti dal forno alla fine del trattamento termico.



*Figura 73: Pellet di adesivo 890-VFG, sul substrato in SiC/SiC prodotto da ATL, sul substrato in SiC/SiC prodotto da BJS con Si fuso dopo il trattamento termico.*



*Figura 74: Substrato in SiC bulk e substrato in SiC rivestito con nitruro di boro con Si fuso dopo il trattamento.*

Per quanto riguarda i tre campioni della Figura 73 e il substrato in SiC bulk della Figura 74 il silicio fuso si è distribuito sulla superficie mostrando con essa una buona affinità. Il campione in SiC bulk rivestito con nitruro di boro (Figura 74), invece, non mostra una buona affinità con il Si fuso, il quale assume una geometria sferica tipica. Poiché il silicio non bagna il BN il substrato di SiC è stato protetto.

Il rivestimento, inoltre, si è rotto per l'elevata velocità di riscaldamento dei campioni (10 °C/min) mediante gli stress termici che causano l'insorgenza di cricche. In seguito, sono rappresentate le immagini dei campioni analizzati con il microscopio elettronico a scansione (Figure 75-80).

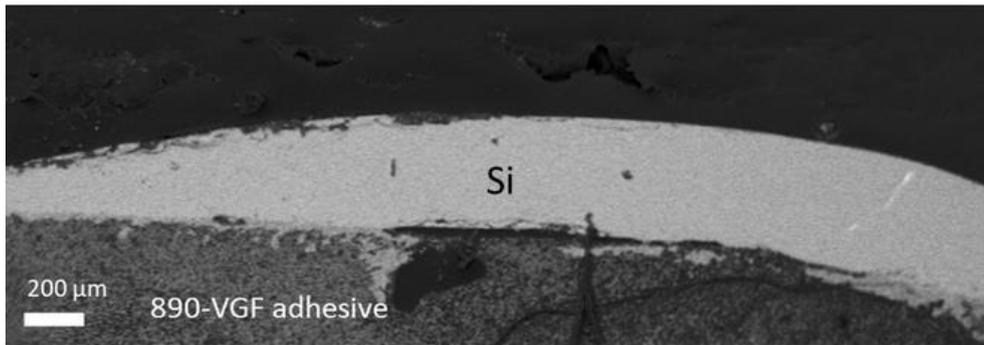


Figura 75: Immagine al microscopio elettronico a scansione relativa all'angolo di contatto formato tra il Si fuso e il pellet dell'adesivo 890-VGF.

Nella Figura 75 il silicio fuso forma con il pellet di adesivo 890-VGF un angolo di contatto acuto di circa  $26^\circ$ , tipico di un liquido che bagna la superficie [45]. Alla temperatura di fusione il silicio bagna bene questo substrato e di solito forma angoli di contatto compresi tra  $30^\circ$  e  $50^\circ$  indipendentemente dal tipo di carburo di silicio utilizzato [73].

Per quanto riguarda il nitruro di boro esagonale (h-BN) il silicio alla temperatura di fusione forma un angolo di contatto tra  $95^\circ$  e  $110^\circ$  [74].

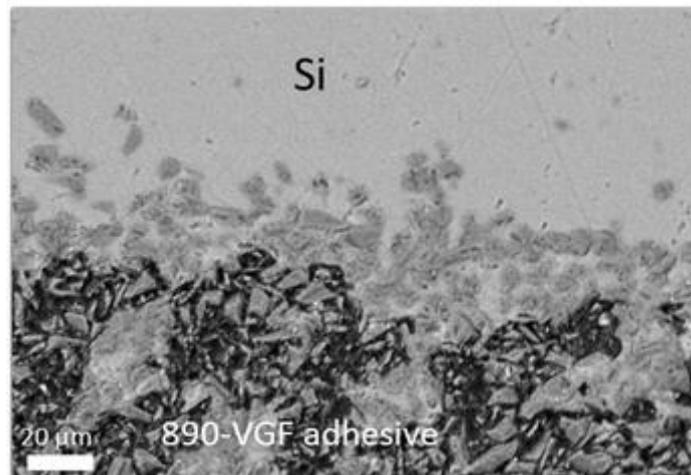


Figura 76: Immagine al microscopio elettronico a scansione relativa all'interfaccia formata tra il Si fuso e il pellet di adesivo 890-VGF.

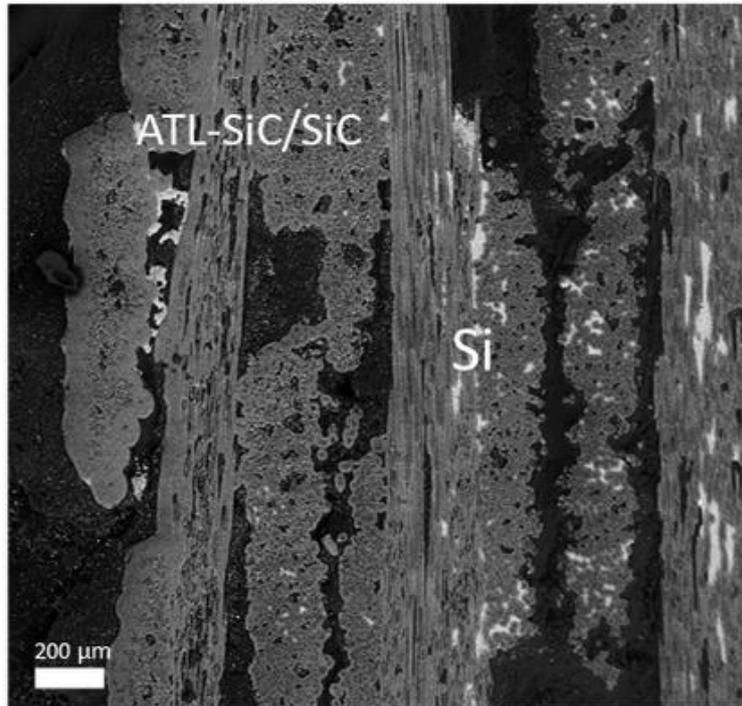


Figura 77: Immagine al microscopio elettronico a scansione relativa alla sezione trasversale del substrato in SiC/SiC prodotto da ATL prodotto da ATL.

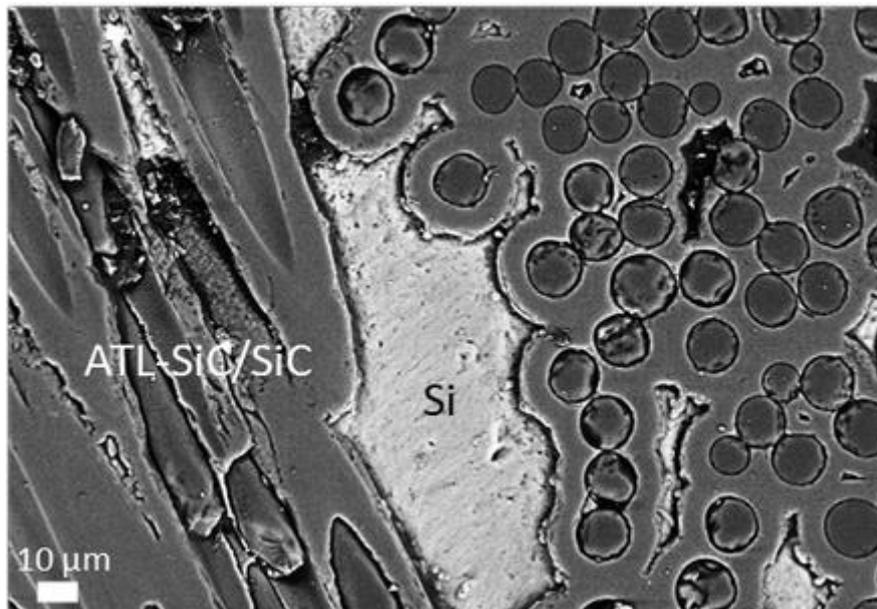


Figura 78: Immagine al microscopio elettronico a scansione relativa alla sezione trasversale substrato SiC/SiC prodotto da ATL ad ingrandimento maggiore.

Nelle Figure 77-78 si nota del silicio fuso all'interno della struttura del materiale composito poiché ha un elevato grado di porosità interna.

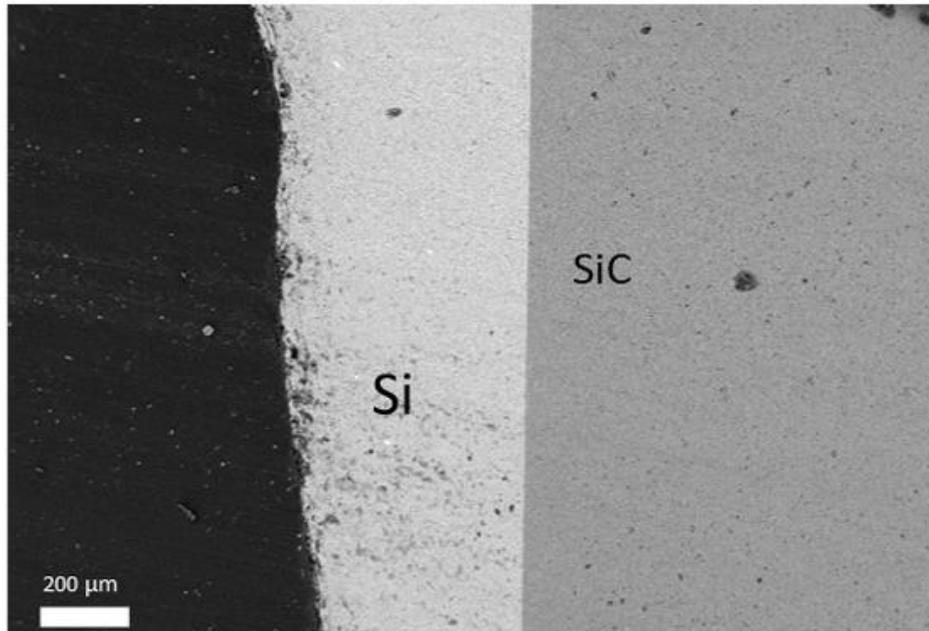


Figura 79: Immagine al microscopio elettronico a scansione relativa all'interfaccia formata tra il Si fuso e il substrato in SiC bulk.

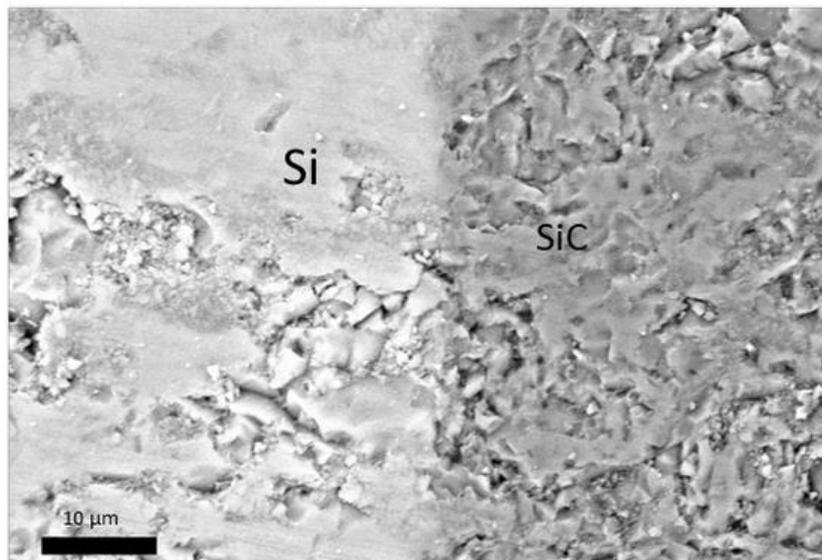


Figura 80: Immagine al microscopio elettronico a scansione relativa all'interfaccia formata tra il Si fuso e il substrato in SiC bulk ad ingrandimento maggiore.

Poiché l'angolo di contatto formato tra il silicio fuso e i substrati è acuto come si vede in Figura 75, questo materiale bagna le superfici e ha una buona affinità in quanto hanno elementi simili nelle rispettive composizioni. Nelle Figure 79-80 è evidente come dalla bagnabilità del Si derivi la formazione di interfaccia omogenea e netta.

## 5 Conclusioni

Questa tesi ha esplorato principalmente bagnabilità della lega AlSi12 e del silicio, materiali metallici a transizione di fase utilizzati per lo stoccaggio di energia solare all'interno di contenitori in SiC/SiC. Per quanto riguarda il materiale composito a matrice ceramica la ricerca è focalizzata sull'analisi delle giunzioni tra substrati in SiC/SiC realizzate sia con il vetro CA sia con l'adesivo per verificarne la stabilità e lo stato dei materiali di giunzione subito dopo la formazione e ad alte temperature. Su alcune giunzioni è applicato anche un rivestimento protettivo e stabile ad alta temperatura in nitrato di boro esagonale (h-BN) per studiare come si differenzia la bagnabilità di AlSi12 e silicio sui campioni rivestiti e senza rivestimento.

I risultati indicano che la lega AlSi12 è un materiale estremamente promettente per l'accumulo di energia termica. La lega metallica, durante la prova di compatibilità, non ha bagnato né i substrati senza rivestimento né i materiali di giunzione rendendolo un candidato ideale per le applicazioni pratiche. Poiché AlSi12 allo stato fuso forma sulla superficie del rivestimento un angolo di contatto acuto tipico di un liquido che bagna la superficie di un solido, il nitrato di boro esagonale, avendo una forte affinità con il materiale metallico a transizione di fase, non è utile ai fini della ricerca. In questo caso per aumentare la vita in esercizio dei contenitori in SiC/SiC conviene studiare altri rivestimenti che, oltre a proteggere il composito dall'alta temperatura, devono allo stesso tempo garantire un'ulteriore riduzione delle forze d'interazione liquido-solido.

Il Si fuso, nonostante abbia un grande potenziale come mezzo di accumulo di energia termica, tende a bagnare l'adesivo e tutti i substrati non rivestiti a causa della forte affinità chimica tra il solido e il liquido in quanto il silicio presente nella composizione chimica di entrambi. La situazione cambia in presenza del nitrato boro esagonale in quanto il Si durante il trattamento termico fonde e assume una forma simile ad una sfera su questo materiale. Il rivestimento non viene bagnato ed è indispensabile per tutti i contenitori in cui si accumula l'energia solare attraverso la fusione di questo materiale metallico a transizione di fase. In questo caso per svincolarsi dalla presenza costante del rivestimento in nitrato di boro esagonale occorre studiare altri materiali per fabbricare dei contenitori che abbiano bassa affinità chimica con il silicio fuso affinché non vengano bagnati durante la fusione del materiale metallico a transizione di fase.

Le giunzioni tra i substrati in SiC/SiC realizzate sfruttando o il trattamento termico che trasforma il vetro CA in vetroceramico CA o quello di consolidamento dell'adesivo, sono risultate idonee sia dopo la loro formazione sia dopo la permanenza a temperatura prossima a quella di fusione del silicio. Poiché dopo il test a temperature prossime a quella limite il vetroceramico CA va incontro ad un'ulteriore cristallizzazione e l'adesivo non subisce una variazione della sua composizione chimica si evidenziano sia una buona stabilità sia un'ottima resistenza meccanica. Questo conferma che entrambi i materiali di giunzione possono essere usati per produrre contenitori in SiC/SiC di grandi dimensioni da impiegare nei sistemi di stoccaggio termico ad alte prestazioni.

In conclusione, questa tesi evidenzia che la lega AlSi12 rappresenta una soluzione affidabile e immediatamente applicabile per lo stoccaggio di energia termica grazie alla sua compatibilità con i contenitori in SiC/SiC non rivestiti. Bisogna studiare dei rivestimenti per aumentare la vita in esercizio di questi materiali e per ridurre ulteriormente l'interazione solido-liquido. L'utilizzo del silicio richiede ulteriori approfondimenti soprattutto per superare i problemi legati alla bagnabilità della superficie del solido. Occorre esplorare principalmente materiali alternativi o nuovi rivestimenti per ottimizzare l'impiego del silicio in queste applicazioni. Infine, le giunzioni con il vetroceramico CA e con l'adesivo come materiali di giunzione risultano valide per garantire la stabilità e la resistenza dei contenitori ad alte temperature. Questo lavoro offre un contributo significativo allo sviluppo di tecnologie per lo stoccaggio di energia solare e fornisce una base solida per futuri studi sull'ottimizzazione dell'accumulo e gestione di questa fonte energetica.

## 6 Bibliografia e sitografia

- [1] <https://www.enercom.it/news/elettricitada-chi-e-stata-inventata/>, Maggio, 2024.
- [2] <https://www.enelgreenpower.com/it/learning-hub/energie-rinnovabili>, Maggio, 2024.
- [3] <https://ancler.org/co2/>, Maggio, 2024.
- [4] <https://casa.engie.it/magazine/energia-solare/>, Maggio, 2024.
- [5] <https://www.eni.com/it-IT/azioni/tecnologie-transizione-energetica/energie-rinnovabili/solare-termico.html>, Giugno, 2024.
- [6] <https://www.infobuildenergia.it/approfondimenti/impianti-solari-a-concentrazione-a-torre-centrale-una-proposta-di-gestione-ottimizzata/>, Giugno, 2024.
- [7] [https://www.google.com/imgres?q=centrali%20a%20concentrazione%20solare%20immagini&imgurl=https%3A%2F%2Fmondoidrogeno.com%2Fwp-content%2Fuploads%2F2019%2F02%2Fconcentrazione+solare+csp+sali+fusi+energia+elettrica+notte+sale+fuso+2.jpg&imgrefurl=https%3A%2F%2Fmondoidrogeno.com%2Fin-andalusia-spagna-grande-centrale-solare-a-concentrazione-per-idrogeno&docid=nizwKNYVsUkIWm&tbnid=gXZHSbhTewEEbM&vet=12ahUKEwjQ85\\_AgdmIAxWthv0HHSUbbRrSQM3oECB0QAA..i&w=425&h=425&hcb=2&ved=2ahUKEwjQ85\\_AgdmIAxWthv0HHSUbbRrSQM3oECB0QAA](https://www.google.com/imgres?q=centrali%20a%20concentrazione%20solare%20immagini&imgurl=https%3A%2F%2Fmondoidrogeno.com%2Fwp-content%2Fuploads%2F2019%2F02%2Fconcentrazione+solare+csp+sali+fusi+energia+elettrica+notte+sale+fuso+2.jpg&imgrefurl=https%3A%2F%2Fmondoidrogeno.com%2Fin-andalusia-spagna-grande-centrale-solare-a-concentrazione-per-idrogeno&docid=nizwKNYVsUkIWm&tbnid=gXZHSbhTewEEbM&vet=12ahUKEwjQ85_AgdmIAxWthv0HHSUbbRrSQM3oECB0QAA..i&w=425&h=425&hcb=2&ved=2ahUKEwjQ85_AgdmIAxWthv0HHSUbbRrSQM3oECB0QAA), Giugno, 2024.
- [8] A. K. Ray, D. Rakshit, and K. Ravikumar, “High-temperature latent thermal storage system for solar power: Materials, concepts, and challenges,” *Clean. Eng. Technol.*, vol. 4, p. 100155, 2021.
- [9] <https://www.huntkeyenergystorage.com/it/thermal-energy-storage/>, Giugno, 2024.
- [10] M. M. Kenisarin, “High-temperature phase change materials for thermal energy storage,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 14, no. 3, pp. 955–970, 2010.
- [11] Estela 2016, The value of thermal storage.
- [12] A. Caraballo, S. Galán-Casado, Á. Caballero, and S. Serena, “Molten salts for sensible thermal energy storage: A review and an energy performance analysis,” *Energies*, vol. 14, no. 4, pp. 1–15, 2021.

- [13] IEA Technology Roadmap Solar Thermal Electricity, 201.
- [14] M. Lanchi, R. Liberatore, A. Miliozzi, L. Turchetti, *Ricerca & Innovazione* – a cura di ENEA, Maggio 2019.
- [15] P. Denholm, J. C. King, C. F. Kutcher, and P. P. H. Wilson, “Decarbonizing the electric sector: Combining renewable and nuclear energy using thermal storage,” *Energy Policy*, vol. 44, pp. 301–311, 2012.
- [16] M. Mehos et al., “Concentrating Solar Power Gen3 Demonstration Roadmap,” 2017. [Online]. Available: <https://www.nrel.gov/docs/fy17osti/67464.pdf>.
- [17] <https://www.solarpanel-ms.com/blog/fv-lcoe-cos-e-come-si-calcola-e-cosa-fa>, Giugno, 2024
- [18] *Megastorage.pdf*, <https://www.polito.it/en/research/scenario/research-database?progetto=1223/2023>.
- [19] H. Abderrazak and E. S. Bel Hadj Hmida, “Silicon Carbide: Synthesis and Properties”, 2020.
- [20] Politecnico di Torino, lezioni del Professore C. F. Badini, corso di “Scienza e tecnologia dei materiali compositi”, A.A. 2021/2022.
- [21] Mehrdad Mehdizadeh, “Microwave Multimode Cavities for Material Heating,” in *Microwave/RF Applicators and Probes for Material Heating, Sensing, and Plasma Generation*, 2nd ed., Oxford: William Andrew Publishing, 2015, pp. 153–183.
- [22] A. Frisa-Rubio et al., “Chemical recycling of plastics assisted by microwave multi-frequency heating,” *Clean. Eng. Technol.*, vol.5, 2021.
- [23] V. V. Yakovlev, “Effect of frequency alteration regimes on the heating patterns in a solid-state-fed microwave cavity,” *J. Microw. Power Electromagn. Energy*, vol. 52, no. 1, pp. 31–44, 2018.
- [24] M. Salvo, V. Casalegno, M. Suess, L. Gozzelino, and C. Wilhelmi, “Laser surface nanostructuring for reliable Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Invar joined components,” *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 11, pp. 12081–12087, 2018.
- [25] <https://www.biosost.com/index.php/sostenibilita/progetti-sostenibili/1034-23-5-22>, Giugno, 2024.

- [26] Gil, A., Medrano, M., Martorell, I., Lazaro, A., Dolado, P., Zalba, B., and Cabeza, L. F., 2010, "State of the Art on High Temperature Thermal Energy Storage for Power Generation: Part 1—Concepts, Materials and Modellization," *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 14, pp. 31–55.
- [27] Wang, X., Liu, J., Zhang, Y., Di, H., and Jiang, Y., 2006, "Experimental Research on a Kind of Novel High Temperature Phase Change Storage Heater," *Energy Convers. Manage.*, 47, 2211–2222.
- [28] Li, F., Hu, Y., and Zhang, R., 2011, "The Influence of Heating-Cooling Cycles on the Thermal Storage Performances of Al-17 Wt.% Si Alloy," *Adv. Mater. Res.*, 239–242, pp. 2248–2251.
- [29] U.S. Atomic Energy Commission, 1974, "Liquid Metal Fast Breeder Reactor Program: Environmental Statement," Vol. 4, University of California Libraries, Oakland, CA.
- [30] Politecnico di Torino, lezioni della Professoressa S. Biamino, corso di "Scienza e tecnologia dei materiali", A.A. 2019/2020.
- [31] Politecnico di Torino, lezioni della Professoressa M. Salvo, corso di "Ceramici avanzati", A.A. 2021/2022.
- [32] M. Ferraris, V. Casalegno, F. Smeacetto, M. Salvo, "Glass as a joining material for ceramic matrix composites: 25 years of research at Politecnico di Torino", Gennaio 2020.
- [33] M. Ferraris, M. Salvo, S. Rizzo, V. Casalegno, S. Han, and A. Ventrella, "Torsional Shear Strength of Silicon Carbide Components Pressurelessly Joined by a Glass-Ceramic", 2012.
- [34] M. Ferraris, M. Salvo, V. Casalegno, S. Han, Y. Katoh, H.C. Jung, T. Hinoki, A. Kohyama, "Joining of SiC-based materials for nuclear energy applications", 2011.
- [35] M. Salvo, S. Rizzo, V. Casalegno, K. Handrick, M. Ferraris, Shear and bending strength of SiC/SiC joined by a modified commercial adhesive, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 9 (2012) 778-785.
- [36] Y. Katoh, L.L. Snead, C.H. Henager Jr., T. Nozawa, T. Hinoki, A. Iveković, S. Novak, S.M. Gonzalez de Vicente, "Current status and recent research achievements in SiC/SiC composites", *J. Nucl. Mater.* 455 (2014), pp. 387-397.
- [37] V. Casalegno, S. Kondo, T. Hinoki, M. Salvo, A. Czyrska-Filemonowicz, T. Moskalewicz, Y. Katoh, M. Ferraris, "CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass ceramic as a joining material for SiC based components: A microstructural study of the effect of Si-ion irradiation", *Journal of Nuclear Materials* 501 (2018), pp. 172-180.

- [38] HIGH TEMPERATURE CERAMIC & GRAPHITE ADHESIVES, Scheda tecnica, <https://www.aremco.com/>, Agosto, 2024.
- [39] A. Datas, A. Ramos, A. Marti, C. del Canizo, and A. Luque, Ultra High Temperature Latent Heat Energy Storage and Thermophotovoltaic Energy Conversion, *Energy*, 2016, 107, pp. 542-549.
- [40] A. Datas, Molten Silicon as the Basis of a New Generation of CSP Systems (2016), <http://futureenergyweb.es/molten-silicon-as-the-basisof-a-new-generation-of-csp-systems/?lang=en>, Accessed 2 March 2017.
- [41] C. Huguet, C. Dechamp, R. Voytovych, B. Drevet, D. Camel, and N. Eustathopoulos, Initial Stages of Silicon–Crucible Interactions in Crystallisation of Solar Grade Silicon: Kinetics of Coating Infiltration, *Acta Mater.*, 2014, 76, p 151–167.
- [42] Z. Yuan, W.I. Huang, and K. Mukai, Wettability and Reactivity of Molten Silicon with Various Substrates, *Appl. Phys. A-Mater.*, 2004, 78, p 617–622.
- [43] R. Israel, R. Voytovych, P. Protsenko, B. Drevet, D. Camel, and N. Eustathopoulos, Capillary Interactions Between Molten Silicon and Porous Graphite, *J. Mater. Sci.*, 2010, 45, p 2210–2217.
- [44] B. Drevet and N. Eustathopoulos, Wetting of Ceramics by Molten Silicon and Silicon Alloys: A Review, *J. Mater. Sci.*, 2012, 47, pp. 8247–8260.
- [45] Politecnico di Torino, lezioni del Professore M. Vanni, corso di “Physical chemistry of dispersed systems”, A.A. 2021/2022.
- [46] Y.V. Naidich, The Wettability of Solids by Liquid Metals, *Progress in Surface and Membrane Science*, D.A. Cadenhead and J.F. Danielli, Ed., Academic Press, New York, 1981, pp. 353–487.
- [47] J.A. Champion, B.J. Keene, and S. Allen, Wetting of Refractory Materials by Molten Metallides, *J. Mater. Sci.*, 1973, 8, pp. 423–426.
- [48] Y. Maeda, T. Yokoyama, I. Hide, T. Matsuyama, and K. Sawaya, Releasing Material for the Growth of Shaped Silicon Crystals, *J. Electrochem. Soc.*, 1986, 133, pp. 440–443.
- [49] B. Drevet, R. Voytovych, R. Israel, and N. Eustathopoulos, Wetting and Adhesion of Si on Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and BN Substrates, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2009, 29, pp. 2363–2367.

- [50] HIGH TEMPERATURE REFRACTORY COATINGS, Scheda tecnica, <https://www.aremco.com/high-temp-refractory-coatings/>, Agosto, 2024.
- [51] Politecnico di Torino, lezioni del Professore M. Pavese, corso di “Scienza e tecnologia dei materiali funzionali”, A.A. 2021/2022.
- [52] Politecnico di Torino, lezioni della Professoressa C. Vitale Brovarone, corso di “Ingegneria dei materiali”, A.A. 2021/2022.
- [53] Politecnico di Torino, lezioni del Professore G. Cicero, corso di “Fisica, chimica e ingegneria delle superfici”, A.A. 2022/2023.
- [54] A. Mormone, M. Piochi, C. Troise, G. De Natale, “IL LABORATORIO DI DIFFRATTOMETRIA A RAGGI X DELL’OSSERVATORIO VESUVIANO (ISTITUTO NAZIONALE DIGEOfISICA E VULCANOLOGIA, NAPOLI): IDENTIFICAZIONE E STIMA QUANTITATIVA DELLE FASI IN CAMPIONI POLVERIZZATI “, 2014.
- [55] M. Marchetti, F. Agostinelli, F. Cioeta, P. Coluzzi, A. Grilli, C. Vassalli, “Caratterizzazione di materiali ceramici compositi da impiegare in reattori nucleari di nuova generazione con qualifica dei metodi e delle apparecchiature impiegate”, 2011.
- [56] Politecnico di Torino, lezioni del Professore M. Sangermano, corso di “Scienza e tecnologia dei materiali polimerici”, A.A. 2019/2020.
- [57] R. L. Dumitrache, I. Teoreanu, “MELTING BEHAVIOR OF FELDSPAR PORCELAIN GLAZE”, U.P.B. Sci. Bull., Series B, Vol. 68, No. 1, 2006.
- [58] A. Jouan, A. Constantinescu, A critical comparison of shear tests for adhesive joints, *Int. J. Adhes. Adhes.* 84 (2018), pp. 63–79.
- [59] A. Ventrella, M. Salvo, M. Avalle, and M. Ferraris, “Comparison of shear strength tests on AV119 epoxy-joined ceramics,” *J. Mater. Sci.*, vol. 45, no. 16, pp. 4401–4405, 2010.
- [60] Ferraris et al. *Int J Appl Cer Tech.* 9 (2012), pp. 795-807.
- [61] Salvo et al., “*Ceramics International*”, 44 (2018), pp. 12081-12087.
- [62] *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 9 [4] 786–794 (2012).
- [63] M. Ferraris, A. Ventrella, M. Salvo, M. Avalle, F. Pavia, and E. Martin, “Comparison of Shear Strength Tests on AV119 Epoxy-Joined Carbon/Carbon Composites,” *Comp. part B: Eng.*, 41, pp. 182–191 (2010).

- [64] A. Ventrella, M. Salvo, M. Avalle, and M. Ferraris, "Comparison of Shear Strength Tests on AV119 Epoxy-Joined Ceramics," *J. Mater. Sci.*, 45, pp. 4401–4405 (2010).
- [65] T. Young, *Philos. Trans. R. Soc. London* 95 1805 65.
- [66] D. Y. Kwok, A.W. Neumann, "Advances in Colloid and Interface Science 81", Elsevier, 1999, pp. 167-249.
- [67] A.W. Neumann, *Adv. Colloid Interface Sci.* 4 1974 105.
- [68] D. Li, A.W. Neumann, Thermodynamic status of contact angles, in: A.W. Neumann, J.K. Speltž. Eds., *Applied Surface Thermodynamics*, Marcel Dekker Inc., New York, 1996, pp. 109-168.
- [69] A. Marmur, *Colloids Surf., A* 116 1996 25.
- [70] M. Ferraris, M. Salvo, C. Isola, M. Appendino Montorsi, A. Kohyama, *J. Nucl. Mater.* 258–263 (1998), pp. 1546–1550.
- [71] Y. Katoh, M. Kotani, A. Kohyama, M. Montorsi, M. Salvo, M. Ferraris, *J. Nucl. Mater.* 283–287 (2000), pp. 1262–1266.
- [72] M. Ferraris, et al. "Joining of SiC-Based Materials for Nuclear Energy Applications," *J. Nucl. Mat.*, 417(1–3), pp. 379–382, (2011).
- [73] N. Eustathopoulos, Nicholas, M.G. and Drevet, B. (1999) *Wettability at high temperatures by Nicolas Eustathopoulos, Michael G. Nicholas, Béatrice Drevet*. Amsterdam: Pergamon., pp. 265.
- [74] N. Eustathopoulos, Nicholas, M.G. and Drevet, B. (1999) *Wettability at high temperatures by Nicolas Eustathopoulos, Michael G. Nicholas, Béatrice Drevet*. Amsterdam: Pergamon., pp. 298.

## Ringraziamenti

Dopo anni di studio, finalmente raggiungo il traguardo più importante della mia vita, frutto di un lavoro costante e impegnativo. Ricordo ancora il primo giorno al Politecnico di Torino, in aula 8, dov'è iniziato questo viaggio che da liceale mi ha trasformato in laureato. Ogni passo di questo percorso, tra esami, sfide e confronti mi ha arricchito non solo professionalmente ma umanamente grazie agli incontri con persone che mi hanno dato tanto sia dal punto di vista culturale sia da quello umano.

Vorrei iniziare ringraziando la mia relatrice, la Professoressa Milena Salvo per la sua costante professionalità e disponibilità durante la stesura della mia tesi di laurea. I suoi consigli, la sua esperienza e la sua preparazione sono stati fondamentali per il successo di questo lavoro. Le sono grato per avermi dato l'opportunità di partecipare al progetto Megastorage che ha arricchito la mia formazione.

Vorrei ringraziare la Professoressa Valentina Casalegno per la sua disponibilità e il suo supporto che sono stati fondamentali in ogni fase della stesura della tesi.

Vorrei altresì ringraziare la Dottoressa Carla Malinverni per il suo impegno, disponibilità e professionalità che hanno reso più semplice e chiara la stesura della tesi.

Un pensiero di gratitudine va alla mia famiglia, i miei zii, i cugini, i miei nonni paterni, i miei nipoti e i miei amici che sono stati sempre al mio fianco sostenendomi in ogni circostanza, permettendo a questo sogno di diventare realtà.