

Alma Mater Studiorum – Università di Bologna

DOTTORATO DI RICERCA IN
CHIMICA INDUSTRIALE

Ciclo XXIII

Settore/i scientifico-disciplinare/i di afferenza: CHIM04

**STUDIO DEL PROCESSO CVI/CVD PER LO
SVILUPPO DI COMPOSITI CERAMICI
RINFORZATI A FIBRA LUNGA**

Presentata da: *ing. Federica Burgio*

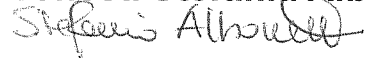
Coordinatore Dottorato

Prof. Fabrizio Cavani



Relatore

Prof.ssa Stefania Albonetti



Correlatore

Ing. Sergio Sangiorgi



Esame finale anno 2011

*Ai miei genitori per l' amore ed
il supporto immutati dalla distanza*

Indice

Abstract	<i>1</i>
Obiettivo della ricerca	<i>2</i>
Capitolo 1 - I CFCC: compositi ceramici rinforzati con fibre lunghe	<i>6</i>
1.1 Introduzione	<i>6</i>
1.2 Fibre ceramiche	<i>7</i>
1.2.1 Fibre di Carbonio	<i>7</i>
1.2.2 Fibre di Carburo di Silicio	<i>10</i>
1.2.3 Preforme	<i>15</i>
1.2.4 Meccanismi di rinforzo	<i>17</i>
1.3 Interfase fibra-matrice	<i>20</i>
1.4 Matrice	<i>22</i>
Capitolo 2 - Tecniche di produzione dei CFCC	<i>25</i>
2.1 Introduzione	<i>25</i>
2.2 Processi in fase gas: CVI	<i>26</i>
2.2.1 Premessa	<i>26</i>
2.2.2 Principi base del processo CVI isobaro-isoterma	<i>28</i>
2.2.3 CVI di Carbonio	<i>31</i>
2.2.4 CVI di Carburo di Silicio	<i>36</i>
2.3 Processi in fase liquida: PIP e LSI	<i>37</i>
2.3.1 PIP di Carbonio	<i>38</i>
2.3.2 PIP ed LSI di Carburo di Silicio	<i>40</i>
2.4 Processi ceramici	<i>41</i>
2.5 Applicazioni dei CFCC	<i>41</i>
Capitolo 3 - Parte sperimentale	<i>46</i>
3.1 Impianto pilota CVI/CVD	<i>46</i>
3.1.1 Descrizione dell'impianto	<i>49</i>
3.1.2 Ottimizzazione dell'impianto	<i>53</i>
3.2 Selezione delle materie prime	<i>55</i>
3.2.1 CVD/CVI di Py-C: interfase fibra/matrice	<i>55</i>

3.2.2	CVD/CVI di SiC	58
3.2.3	CVD/CVI di Py-C: matrice di compositi C _f /C	60
3.3	Processi CVD/CVI	62
3.3.1	Procedura	62
3.3.2	CVD/CVI di Py-C: interfase fibra/matrice	64
3.3.3	CVD/CVI di SiC	67
3.3.4	CVD/CVI di Py-C: matrice di compositi C _f /C	69
3.4	Tecniche di caratterizzazione	72
3.4.1	Microscopia elettronica a scansione	72
3.4.2	Diffrazione a raggi X	74
3.4.3	Picnometro ad elio	75
3.4.4	Prove di flessione a quattro punti	76
Capitolo 4 - Risultati e discussioni		79
4.1	CVD/CVI di Py-C: interfase fibra/matrice	79
4.1.1	CVD di Py-C	80
4.1.2	CVI di Py-C	88
4.2	CVD/CVI di SiC	90
4.3	Produzione dei C _f /C	96
4.3.1	CVD di Py-C	96
4.3.2	CVI di Py-C	100
4.4	Deposizione ed infiltrazione di Py-C: modellazione e validazione	109
4.4.1	Codice CVD	110
4.4.2	Codice CVI	112
Capitolo 5 - Conclusioni		117

Abstract

The most relevant thermo-mechanical properties of SiC or C based CFCCs are high strength, high toughness, low weight, high reliability, thermal shock and fatigue resistance. Thanks to these special characteristics, the CFCCs are the main candidates to substitute metals and monolithic ceramics, traditionally employed to realize components in energy, aeronautic and nuclear fields.

Among the commonly techniques for the CFCCs production, CVI still represents the most significant one. Its main advantages are the versatility, the high quality deposits and the fact that it is conducted under mild temperature conditions. On the other hand, this technique is quite complex, therefore the set up of all process parameters needs long development time.

The main purpose of the present study was to analyze the parameters controlling the CVD and CVI processes. Specifically, deposition and infiltration of SiC and Py-C tests were conducted on non-porous and porous substrates. The experiments were performed with a pilot size Isothermal/Isobaric CVI plant, designed and developed by ENEA. To guarantee the control of the process parameters, a previously optimization of the plant was needed.

Changing temperature, pressure, flow rates and methane/hydrogen ratio, the Py-C deposition rate value, for an optimal fibre/matrix interphase thickness, was determined. It was also underlined the hydrogen inhibiting effect over the Py-C deposition rate.

Regarding SiC morphologies, a difference between the inner and outer substrate surfaces was observed, as a consequence of a flow rate non-uniformity.

In the case of the C_f/C composites development, the key parameter of the CVI process was the gas residence time. In fact, the hydrogen inhibiting effect was evident only with high value of residence time. Furthermore, lower the residence time more homogeneous the Py-C deposition rate was obtained along the reaction chamber axis. Finally, a CVD and CVI theoretical modelling was performed.

Keywords: Continuous Fiber Ceramic Composites, Chemical Vapour Deposition and Infiltration, Pyrolytic Carbon, Silicon Carbide, Deposition rate.

OBIETTIVO DELLA RICERCA

Le indagini sullo stato dell'arte e sulle prospettive future delle tecnologie per il settore energetico, aerospaziale e nucleare indicano una chiara tendenza all'utilizzo dei materiali compositi a matrice ceramica (Ceramic Matrix Composite, CMC): l'obiettivo è migliorare l'efficienza termica, aumentare la vita operativa dei componenti e ridurre le emissioni. Le performance meccaniche di un CMC sono strettamente legate alle proprietà del rinforzo, che può essere costituito da fibre lunghe (Continuous Fiber Ceramic Composite, CFCC), fibre corte o particelle. L'utilizzo di fibre lunghe come rinforzi permette di ottenere dei compositi con elevate proprietà meccaniche ed elevata resistenza ad alta temperatura, caratteristiche queste che non è possibile ottenere con altri tipi di rinforzi [1].

Le principali proprietà dei CFCC a base di ceramici non ossidici, quali SiC o C, sono l'elevata resistenza alle alte temperature, la resistenza al creep, la bassa densità, l'elevata tenacità e la resistenza agli shock termici. Queste caratteristiche li rendono i candidati ideali per la sostituzione sia dei materiali metallici tradizionalmente utilizzati, il cui principale limite applicativo è rappresentato dalle temperature operative che non possono superare i 1000°C (figura 1), sia dei ceramici monolitici dei quali riescono ad ovviare alla loro scarsa resistenza agli shock termici e soprattutto al loro comportamento fragile a rottura, determinato dalla propagazione dei difetti, mediante l'introduzione di una seconda fase di rinforzo (figura 2).

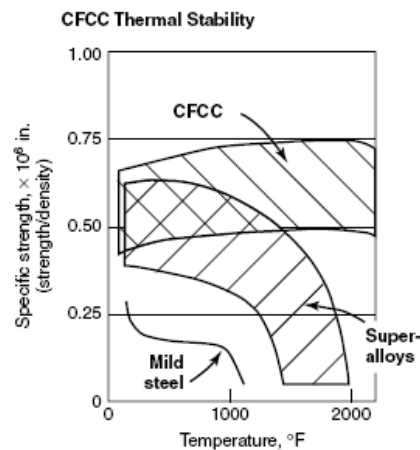


Figura 1: i CFCC operano in range di temperature superiori a quelli dei migliori metalli [2].

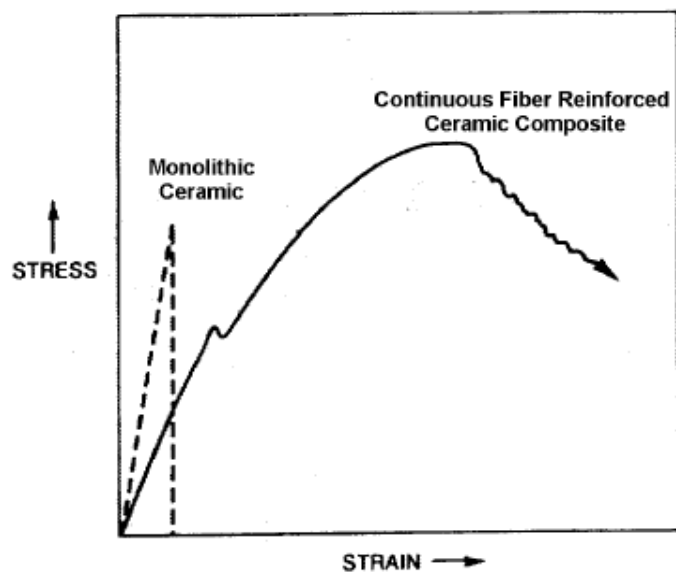


Figura 2: tipiche curve sforzo-deformazione di un ceramico monolitico, che mostra un comportamento fragile a frattura, e di un più resistente composito ceramico rinforzato con fibre lunghe, che esibisce una maggiore deformazione [3]

I CFCC sono ad uno stadio di sviluppo sufficiente per applicazioni industriali ed in tempi recenti si stanno realizzando dei prototipi, ma la fase di industrializzazione è vincolata dalla mancanza di specifiche e di database su questi materiali, dei criteri per l'accoppiamento con altri materiali, di procedure per la riparazione in servizio, ma soprattutto dai costi di produzione ancora troppo elevati. Lo sforzo tecnologico richiesto per lo studio, lo sviluppo e l'ottimizzazione di questi materiali è notevole in quanto, essendo destinati ad applicazioni di punta, richiedono conseguentemente tecnologie avanzate per essere fabbricati.

Tra le tecniche di produzione di compositi ceramici, il processo di infiltrazione chimica in fase vapore (CVI, Chemical Vapour Infiltration) risulta tra i più promettenti. Tale processo è altamente flessibile poiché consente la produzione di diverse tipologie di materiali ed è il più appropriato per la realizzazione di strutture complesse, che minimizzano le lavorazioni meccaniche finali. Il principale vantaggio rispetto agli altri processi di infiltrazione consiste nell'elevato grado di densificazione delle preforme, raggiungibile grazie all'utilizzo di precursori gassosi in grado di penetrare anche nelle porosità più piccole e all'assenza di residui organici nella matrice, che comporterebbero la formazione di porosità residue in seguito ai trattamenti termici necessari per la

loro eliminazione. Per contro, sono richiesti lunghi tempi di processo al fine di evitare la prematura occlusione superficiale delle porosità, con conseguente impedimento di una completa densificazione [4, 5].

Nonostante negli ultimi anni siano stati compiuti significativi progressi nella comprensione dei meccanismi del processo CVI, il trasferimento in scala industriale di processi efficienti dal punto di vista energetico, economico ed ambientale per lo sviluppo di componenti in CFCC che rispondano alle esigenze del mercato, è ancora limitato ed in particolare in Italia.

Obiettivo del presente lavoro di Dottorato di Ricerca è stato lo studio del processo CVI/CVD (Chemical Vapour Infiltration/Deposition), per lo sviluppo di materiali ceramici compositi a fibra lunga in C_f/C e SiC_f/SiC . Il lavoro è stato svolto utilizzando l'impianto pilota ENEA CVI/CVD, installato presso i Laboratori di Ricerche di Faenza.

La prima fase del lavoro è stata dedicata allo studio dello stato dell'arte dei CFCC e dei relativi processi di produzione, alla selezione della tipologia dei materiali da utilizzare nel corso della sperimentazione e alle attività di avvio e ottimizzazione dell'impianto CVI. Si è quindi proceduto con la messa a punto dei parametri del processo di deposizione dell'interfase fibra-matrice in carbonio pirolitico (Py-C).

In una seconda fase, l'attività di ricerca è stata mirata allo studio dell'influenza della geometria del substrato sul processo CVI di carburo di silicio (SiC).

Infine, è stata avviata la messa a punto del processo di produzione di compositi ceramici in C_f/C ed, al fine di accelerare l'ottimizzazione dei parametri dei processi di deposizione ed infiltrazione di carbonio pirolitico (Py-C), partendo da modelli di letteratura, sono stati sviluppati due codici di calcolo in grado di simulare rispettivamente i processi di deposizione ed infiltrazione del carbonio pirolitico.

Il lavoro di tesi è stato svolto presso i Laboratori di Ricerche ENEA di Faenza, in collaborazione con il Centro Ricerche ENEA di Casaccia (Roma), dove sono stati sviluppati i codici di calcolo CVD/CVI, ed il dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali dell'Università di Bologna.

Bibliografia

- [1] A. P. Majidi, Capitolo 1.06 “Whiskers and Particulates”, pag. 175-198, *Comprehensive Composite Materials*, 2000 Elsevier;
- [2] J. K. Wessel, Capitolo 3 “Continuous Fiber Ceramic Composites”, pag.89-128, *Handbook Of Advanced Materials - Enabling New Designs*, 2004 by John Wiley & Sons;
- [3] D. W. Freitag, D. W. Richerson, Capitolo 2 “Ceramics Industry”, pag. 2.1 – 2.25 “*Opportunities for Advanced Ceramics to Meet the Needs of the Industries of the Future*”, 1998 DOE/ORO 2076;
- [4] R. Naslain “*Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: an overview*” *Composites Science and Technology* 64 (2004) 155–170;
- [5] R. Naslain “*SiC-Matrix Composites: Non brittle Ceramics for Thermo-Structural Application*” *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2 [2] 75–84 (2005).

CAPITOLO 1

I CFCC: COMPOSITI CERAMICI RINFORZATI CON FIBRE LUNGHE

1.1 Introduzione

Il concetto di materiale composito è molto vasto e copre un'ampia varietà di materiali. Il design di un materiale composito, ovvero la progettazione delle sue caratteristiche in relazione all'applicazione finale, può essere realizzato mediante la scelta e la combinazione dei suoi costituenti [1].

I costituenti principali di un CFCC sono (figura 1.1):

- **Rinforzo:** fibre ceramiche lunghe. Le fibre, che possono avere diametro di 5-15 μm , sono attorcigliate in fili e ogni filo può contenere 500-3000 fibre; i fili vengono organizzati a costituire dei tessuti generalmente bidimensionali e che possono presentare varie tipologie di tessitura [2].
- **Interfase:** film sottile, tipicamente di spessore 0.1 -1 μm , di un materiale con bassa resistenza a taglio, depositato tra fibre e matrice e la cui funzione principale è di arrestare e/o deflettere le microcricche della matrice. Inoltre l'interfase ha la funzione di trasferire il carico, come in ogni composito rinforzato con fibre, e può agire anche da barriera diffusiva [3].
- **Matrice:** materiale ceramico omogeneo in cui è immerso il sistema di fibre del composito.

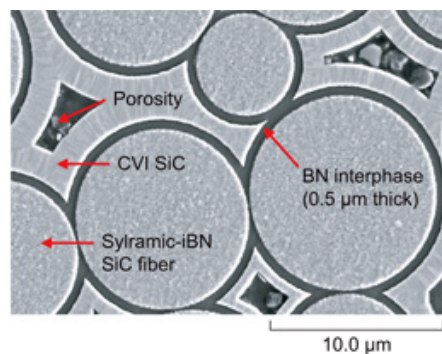


Figura 1.1: microstruttura di un composito costituito da fibre Sylramic in SiC, interfase di BN e matrice in SiC [4]

1.2 Fibre ceramiche

In un composito ceramico rinforzato con fibre lunghe, alle fibre è affidato il ruolo principale di sopportare i carichi esterni. Il tipo, la quantità e l'orientazione delle fibre influiscono quindi su molte caratteristiche di un composito, quali per esempio densità, resistenza a trazione, a compressione, a fatica ed a creep, conducibilità elettrica e termica ed infine il costo.

Tra le diverse tipologie di fibre ceramiche, la prima classificazione distingue tra fibre ossidiche (p.es.: mullite, Al_2O_3 , SiO_2) e non ossidiche (p.es.: C, SiC, SiBNC). L'attività sperimentale condotta in questa tesi di dottorato ha riguardato compositi ceramici in cui sia la matrice che il rinforzo sono costituiti da ceramici non ossidici e nello specifico da carbonio (C) e carburo di silicio (SiC), quindi il prosieguo della trattazione sarà incentrata su questi materiali.

1.2.1 Fibre di Carbonio

Il carbonio è uno dei materiali che presenta la maggiore resistenza alla temperatura, se posto in atmosfera non ossidante. Sotto queste condizioni il carbonio non sublima fino a che non si raggiungono temperature di 3730°C , quindi può essere utilizzato in applicazioni tecniche fino a 2800°C .

Le modificazioni del carbonio sono il diamante, la grafite, il carbonio amorfo ed anche i fullereni ed i nanotubi di carbonio.

Le fibre di carbonio possono essere preparate da precursori polimerici quale il poliacrilonitrile (PAN), dalla cellulosa, dalla pece o dal polivinilcloruro. Le fibre derivate dal PAN sono le più diffuse, grazie anche alle loro proprietà di elevata resistenza e modulo, mentre utilizzando precursori a base di pece si possono ottenere fibre a modulo più elevato, anche se con minore resistenza [5].

La struttura delle fibre di carbonio, derivate dal PAN, viene definita "turbostratica". La struttura a strati è differente da quella della grafite: i piani grafiteici non sono ordinatamente sovrapposti, ma hanno un arrangiamento più casuale ed inoltre gli strati non sono planari, ma ondulati (figura 1.2).

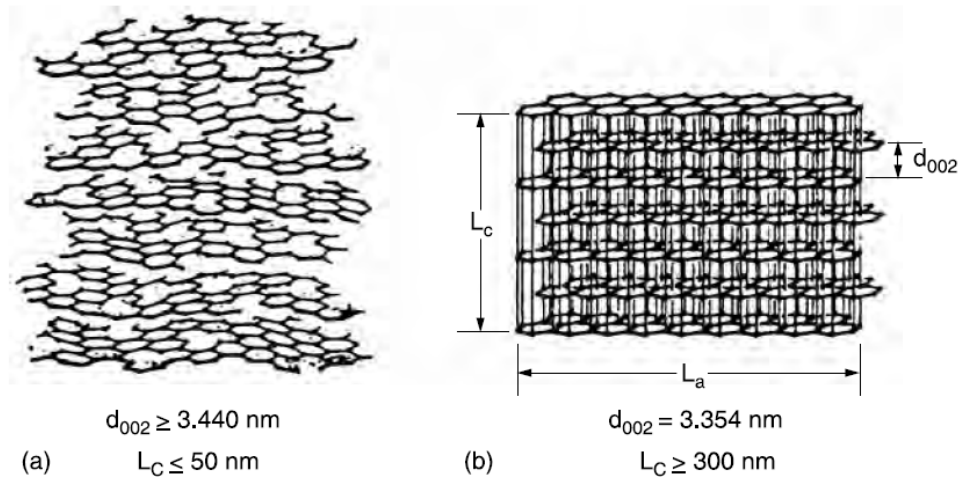


Figura 1.2: confronto tra la struttura turbostratica delle fibre di carbonio (a) e quella ordinata della grafite (b) [5]

Al fine di ottenere fibre di carbonio ad elevata resistenza a trazione ed elevato modulo, bisogna sottoporre le fibre a trattamenti termici, condotti in atmosfera ossidante e con le fibre in trazione, che consentono di orientare i piani di carbonio nella direzione dell'asse della fibra ed ottimizzare la loro struttura.

La struttura delle fibre di carbonio generalmente è caratterizzata dalla mancanza di orientazione dei piani di carbonio nella direzione perpendicolare all'asse della fibra. Nonostante questo tipo di struttura sia presente in tutte le fibre di carbonio, le diverse tipologie di fibre mostrano differenze in termini di grado di orientazione, arrangiamento dei piani nella direzione radiale, interazione tra i piani e presenza di differenti difetti strutturali, quali per esempio microvuoti o altre imperfezioni. Questo porta a fibre con differenti proprietà meccaniche. Il modulo elastico delle fibre dipende principalmente dal grado di orientazione dei piani lungo l'asse della fibra, mentre la resistenza a trazione è influenzata dal numero di difetti strutturali. Durante i trattamenti termici fino a 1500°C , la resistenza a trazione tende a migliorare ed i trattamenti condotti a temperature ancora maggiori (fino a 2800°C), portano a fibre ad elevato modulo.

Le fibre di carbonio sono compatibili con il carburo di silicio, almeno fino alla temperatura di decomposizione ($\approx 2500^\circ\text{C}$), però il loro coefficiente di espansione termico (CTE) è anisotropo (molto basso e perfino negativo lungo l'asse, molto grande e positivo in direzione radiale) e differente da quello del SiC. A causa di ciò, i compositi C_f/SiC , in cui il rinforzo è costituito da fibre carbonio e la matrice da carburo di silicio, la matrice tende a formare delle microcricche già in fase di

preparazione: tali microcricche possono consentire la diffusione dell'ossigeno in profondità [6]. Quindi, per utilizzare le fibre di carbonio in compositi C_f/SiC, le fibre di C devono essere protette dall'ossidazione, altrimenti si deteriorerebbero per effetto dell'ossidazione a temperature al di sopra di 450°C. In genere la matrice stessa, che circonda le fibre, costituisce già una protezione per le fibre contro l'ossidazione, ma in molti casi il composito deve essere ulteriormente protetto mediante un opportuno rivestimento, detto EBC (Environmental Barrier Coating) [7].

Una classificazione delle fibre di carbonio, in termini delle loro proprietà meccaniche, può essere condotta usando le linee guida della IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) (tabella 1.1) [8].

Classificazione	Modulo elastico [GPa]	Resistenza a trazione [MPa]	Allungamento a rottura [%]
UHTM (ultra high modulus)	>600	-	-
HM (high modulus)	>300	-	<1
IM (intermediate modulus)	275-350	-	>1
LM (low modulus)	<100	low	-
HT (high tensile)	200-300	>3000	1.5-2

Tabella 1.1: classificazione delle fibre di carbonio

Le compagnie produttrici di fibre di carbonio sono numerose e svariate sono le tipologie di fibre prodotte. Di seguito (tabella 1.2) vengono riportate le caratteristiche solo di alcuni dei prodotti disponibili in commercio [7].

Produttori di fibre	Diametro [μm]	Densità [g/cm ³]	Resistenza/modulo a trazione [MPa/GPa]	Prezzo approssimativo €/Kg
Toray Industries T300 (6K)	7	1.76	3530/230	53
Toray Industries T700 S (12K)	7	1.80	4900/230	30
Toray Industries T800HB (6K)	5	1.81	5490/294	250
Toray Industries T1000G (6K)	5	1.80	7060/294	240
Toray Industries M60J (6K)	5	1.94	3920/588	1500
Toho Tenax HTA 5131 (3K)	7	1.77	3950/238	59
Toho Tenax HTS 5631 12K	7	1.77	4300/238	29
Toho Tenax STS 5631 (24K)	7	1.79	4000/270	22
Toho Tenax UMS 2731 (24K)	4.8	1.78	4560/395	95
Toho Tenax UMS 3536 (12K)	4.7	1.81	4500/435	158
SGL Carbon Sigrafil C (50K)	7	1.80	3800-4000/230	15-25

Tabella 1.2: confronto di caratteristiche e costi di alcune fibre di carbonio commerciali

1.2.2 Fibre di Carburo di Silicio

Tra i vari tipi di rinforzi, le fibre in carburo di silicio, grazie alle loro proprietà, quali l'elevata resistenza a trazione, l'elevato modulo elastico e la buona stabilità termica, sono uno dei migliori candidati quali rinforzi dei CFCC [9]. In figura 1.3 viene mostrata la maggiore durabilità ad elevate temperature, 1200°C ed ambiente ossidante, delle fibre in SiC rispetto ad altre tipologie di fibre ceramiche, sia ossidiche che non ossidiche.

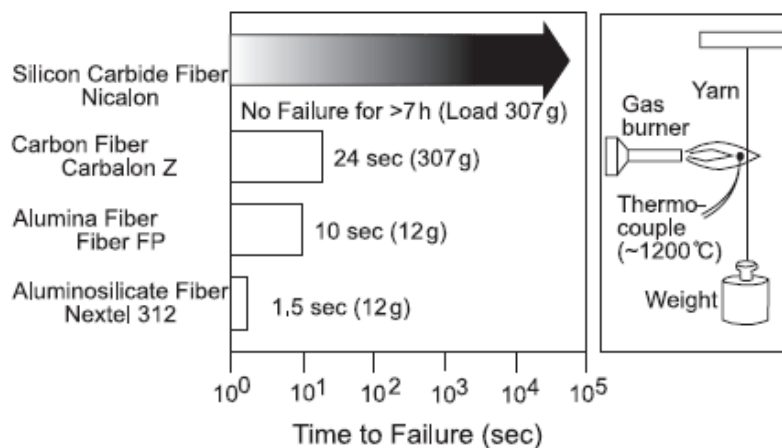


Figura 1.3: test di durabilità di fibre ceramiche sotto carico ad elevata temperatura (T≈1200°C, atmosfera: fiamma ossidante) [9]

In particolare, rispetto alle fibre di carbonio, le fibre di carburo di silicio hanno il vantaggio di avere una maggiore resistenza all'ossidazione ad alte temperature, superiore resistenza a compressione e maggiore resistenza elettrica [10].

Molte delle fibre a base di SiC non sono costituite da carburo di silicio puro, ma contengono altri elementi che ne riducono le prestazioni. Le prime fibre di Si-O-C che sono state prodotte, definite fibre di prima generazione, quali le fibre Nicalon della Nippon Carbon, sono costituite da nanocristalli di SiC di dimensioni 1-2nm, esenti da carbonio, immersi in una matrice amorfa di SiC_xO_y . La presenza di questa matrice amorfa, fa sì che la loro rigidità ($E=220\text{GPa}$) sia molto inferiore di quelle costituite solamente da SiC ($E\approx 100\text{GPa}$), la loro deformazione a rottura sia relativamente elevata ($\epsilon_R=1.4\%$) e che, fattore questo molto più importante, decompongano oltre $1100\text{-}1200^\circ\text{C}$ con una degradazione della resistenza. Di conseguenza, l'utilizzo di tali rinforzi è vincolato dalla temperatura massima sia del processo di produzione che dell'applicazione.

Le fibre a base di SiC di seconda generazione, quali per esempio le Hi-Nicalon, sono invece esenti da ossigeno e sono costituite da una miscela di nanocristalli di SiC ($\approx 5\text{nm}$ dimensione media), esenti da carbonio. Poiché tali fibre non contengono significative quantità della fase SiC_xO_y , non decompongono per effetto di elevate temperature. Le fibre di SiC di terza generazione, quali le Hi-Nicalon S, le Tyranno SA e le Sylramic, sono esenti da ossigeno e quasi stechiometriche. Inoltre, la loro dimensione dei grani è relativamente grande ($20\text{-}200\text{nm}$) e la loro stabilità termica è eccellente, poiché vengono preparate a temperature molto elevate ($1600\text{-}2000^\circ\text{C}$). Quindi, il loro utilizzo in compositi SiC_f/SiC è compatibile con tutti i processi di produzione, inclusi quelli ad alta temperatura. In figura 1.4 è riportato il confronto delle loro proprietà meccaniche. Di contro, le fibre di SiC di terza generazione sono molto rigide ($E\approx 400\text{GPa}$) e quindi difficili da tessere. Inoltre, la loro alquanto bassa deformazione a rottura ($0.6\text{-}0.8\%$) limita l'estensione del dominio stress-strain non lineare in parte responsabile del carattere non fragile dei compositi SiC_f/SiC . Infine, il costo di queste fibre avanzate di SiC è molto elevato [6].

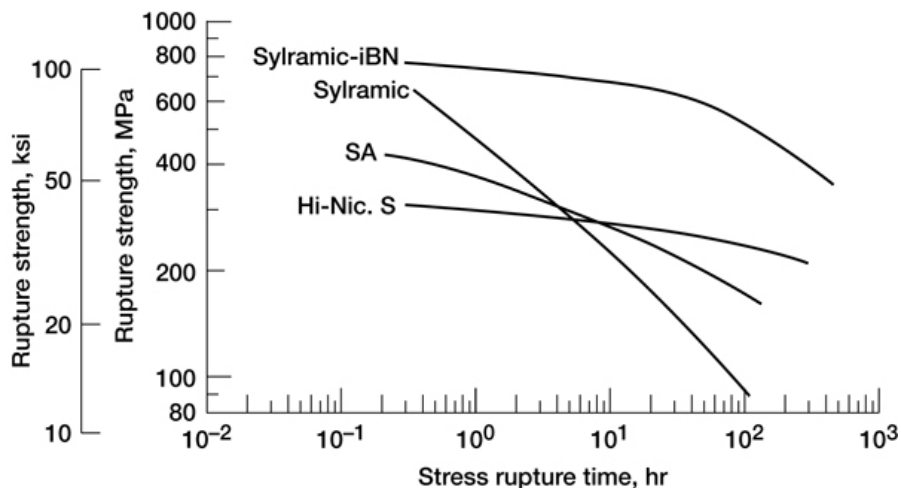


Figura 1.4: confronto delle proprietà meccaniche delle fibre di SiC stechiometriche

Sul mercato mondiale esistono solamente tre diversi marchi di fibre in SiC:

- Tyranno: prodotte e commercializzate dalla UBE Industries LTD (Giappone);
- Nicalon: prodotte e commercializzate dalla Nippon Carbon (Giappone);
- Sylramic: prodotte e commercializzate dalla Coi Ceramics (USA)

Per ogni marchio esistono poi varie tipologie di fibre, che si differenziano per caratteristiche chimico-fisiche o per il tipo di rivestimento. Di seguito viene riportata una descrizione delle principali caratteristiche delle fibre prodotte da ogni marchio.

Fibre Tyranno

Le fibre Tyranno, prodotte e commercializzate dalla UBE Industries LTD (Giappone), sono fibre ceramiche continue costituite da Si, Ti oppure Zr, C e O.

Una delle loro caratteristiche più importanti è l'elevata resistenza e stabilità alle elevate temperature. Le fibre ZMI che contengono Zirconio hanno notevolmente migliorato la loro stabilità e resistenza all'ossidazione alle alte temperature rispetto alle fibre ordinarie Tyranno che contengono Titanio. Le fibre SA3 sono delle fibre di SiC policristallino, che contengono piccole quantità di Alluminio.

La Tabella 1.3 riporta le principali caratteristiche delle fibre per alte temperature prodotte dalla UBE Industries.

Proprietà		Tipo di fibre			
		S	LoxM	ZMI	SA3
Diametro fibre	[μm]	11 - 8.5	11	11	10 - 7.5
Numero di fibre per filo	[fil./yarn]	800 - 1600	800	800	800-600
Tex	[g/1000m]	200 - 220	200	200	180-190
Carico di rottura	[GPa]	3.2	3.3	3.4	2.8
Modulo elastico	[GPa]	170	180	190	380
Allungamento a Rottura	[%]	1.9	1.8	1.7	0.7
Densità	[g/cm ³]	2.35	2.48	2.48	3.10
Conducibilità termica	[W/mK]	1.0	1.4	2.5	65
Coefficiente di espansione termico	[10 ⁻⁶ /K]	3.1 (RT:500°C)	-	4.0 (RT:1000°C)	4.5 (RT:1000°C)
Composizione chimica	[wt%]				
	Si	50	55	56	67
	C	30	32	34	31
	O	18	11	9	<1
	Ti	2	2	-	-
	Zr	-	-	1	-
	Al	-	-	-	<2

Tabella 1.3: principali caratteristiche delle fibre in carburo di silicio per alte temperature prodotte dalla UBE Industries.

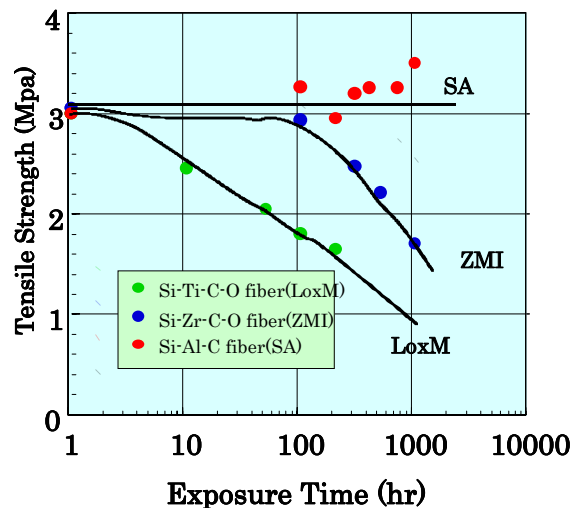


Figura 1.5: confronto della resistenza a trazione delle diverse tipologie di fibre Tyranno

Fibre Nicalon

Le fibre Nicalon vengono sintetizzate a partire da un precursore organosilicico, il polycarbosilano (PCS); non sono costituite esclusivamente da SiC, ma consistono di tre componenti: C, SiO₂ e SiC. Le fibre infatti risultano un aggregato di particelle ultrafini dei tre componenti, legate saldamente fra di loro. La concentrazione di SiO₂ e C è molto maggiore sulla superficie e va diminuendo verso l'interno. Queste impurezze alterano il grado di adesione interfacciale con il materiale che costituisce la matrice del composito, oltre che la stabilità termica. Recentemente sono state sviluppate le fibre Hi-Nicalon con un minore contenuto

di ossigeno. In Tabella 1.4 sono riportate e messe a confronto le proprietà di tre diversi tipi di fibre Nicalon.

<i>Proprietà</i>		<i>Tipo di fibre</i>		
		<i>Nicalon NL-200</i>	<i>Hi-Nicalon</i>	<i>Hi-Nicalon S</i>
Diametro fibre	[μm]	14	14	12
Numero di fibre per filo	[fil./yarn]	500	500	500
Tessitura	[g/1000m]	210	200	180
Carico di rottura	[GPa]	3.0	2.8	2.6
Modulo elastico	[GPa]	220	270	420
Allungamento a Rottura	[%]	1.4	1.0	0.6
Densità	[g/cm ³]	2.55	2.74	3.10
Resistività specifica	[Ohm•cm]	$10^3 - 10^4$	1.4	0.1
Calore specifico	[J/gK]			
25°C		0.71	0.67	0.70
500°C		1.17	1.17	1.15
Conducibilità termica	[W/mK]			
25°C		2.97	7.77	18.4
500°C		2.20	10.1	16.3
Coefficiente di espansione termico (25 – 500°C)	[10 ⁻⁶ /K]	3.2	3.5	-
Composizione chimica	[wt%]			
Si		56.6	52.4	68.9
C		31.7	37.1	30.9
O		11.7	0.5	0.2
C/Si		1.31	1.39	1.05

Tabella 1.4: confronto delle proprietà delle diverse tipologie di fibre Nicalon

Fibre Sylramic

Le fibre Sylramic sono costituite da SiC stechiometrico al 95% e da grani di TiB₂ al 3% e da piccole quantità di B₄C e BN.

L'alto grado di cristallinità e l'alta densità garantiscono un alto modulo elastico e una elevata conducibilità termica. Il piccolo diametro e la piccola dimensione dei grani consentono di raggiungere elevate resistenze. Grazie a queste ultime caratteristiche le fibre possono facilmente tessute con le tecniche convenzionali in strutture 2D e 3D.

Una importante caratteristica delle fibre ceramiche è la stabilità termica e chimica nelle condizioni di processo per la fabbricazione del composito. Le fibre Sylramic mantengono le caratteristiche di resistenza in seguito a trattamento termico a 1550°C in argon per dieci ore.

Proprietà		Tipo di fibre
		Sylramic
Diametro delle fibre	[μm]	10
Numero di fibre per filo	[fil./yarn]	800
Tessitura	[g/9000m]	1600
Carico di rottura	[GPa]	2.8 - 3.4
Modulo elastico	[GPa]	390 - 400
Densità	[g/cm ³]	3.0 - 3.1
Conducibilità termica	[W/mK]	40 - 45
Coefficiente di espansione termico	[10 ⁻⁶ /K]	5.4
Composizione chimica	[wt%]	
	Si	66.6
	C	28.5
	B	2.3
	Ti	2.1
	O	Tracce
	N	Tracce

Tabella 1.5: proprietà delle fibre Sylramic

1.2.3 Preforme

Nella costituzione di un composito ceramico rinforzato con fibre lunghe, le fibre, tal quali o sotto forma di tessuti, vengono disposte a costituire la cosiddetta preforma: ossia la struttura di fibre nelle cui porosità verrà infiltrata la matrice e la cui geometria è quella del componente finale.

Le preforme fibrose possono essere costituite:

- dalla sovrapposizione di strati unidirezionali di fibre: preforme 1D
- dalla sovrapposizione di tessuti di fibre: preforme 2D
- da architetture multidirezionali di fibre: preforme 3D
- da feltri quasi isotropici

Nel corso di questa sperimentazione sono state utilizzate preforme 2D e feltri.

Preforme 2D: tipologie di tessitura

I tessuti vengono prodotti intrecciando le fibre nelle due direzioni, 0° (trama) e 90° (ordito), secondo un percorso regolare o uno stile di tessitura. L'integrità del tessuto viene garantita dall'interconnessione meccanica delle fibre. Il drappeggio, ossia l'abilità di un tessuto di adattarsi a superfici complesse, la levigatezza superficiale e la sua stabilità sono controllate essenzialmente dal tipo di tessitura. La densità, la porosità ed, in misura minore, la bagnabilità vengono determinate selezionando la corretta combinazione di due parametri: il *fiber tex* (unità per

esprimere la densità lineare uguale alla massa o al peso in grammi di 1000 metri di filamento) ed il numero di fibre/cm.

Le tipologie di tessitura più comuni per i tessuti di fibre ceramiche sono (figura 1.6):

- **Plain:** è la tipologia di tessitura più semplice e la più comunemente utilizzata. Ogni fibra della trama passa alternativamente sotto e sopra ogni fibra dell'ordito. Il tessuto è simmetrico, ha una buona stabilità e una ragionevole porosità. La tessitura è molto fitta, ciò fornisce resistenza nel piano, ma di contro uno scarso drappeggio, quindi non è adatta per la realizzazione di forme complesse. L'elevato livello di curvature delle fibre riduce le proprietà meccaniche di circa il 15% rispetto ad altre tipologie di tessitura. Con fibre grandi (ad elevato tex), questo tipo di tessitura crea un numero eccessivo di curvature e quindi si tende a non usarla per tessuti molto pesanti.
- **Twill:** una o più fibre dell'ordito passa alternativamente sopra e sotto una o più fibre della trama in maniera regolare. Questo riproduce l'effetto visivo sul tessuto di una nervatura diagonale retta o spezzata. Rispetto alla tessitura plain, questa mostra maggiori bagnabilità e drappeggio, con solamente una piccola riduzione nella stabilità. Grazie al numero ridotto di piegature, il tessuto ha anche una superficie più levigata e proprietà meccaniche leggermente superiori.
- **Satin:** la tessitura satin è fondamentalmente una tessitura twill modificata per produrre minori intersezioni tra trama e ordito. Il numero di "harness" utilizzato nella designazione della tessitura, che tipicamente è 4, 5 o 8 (4HS, 5HS e 8HS), indica il numero totale di fibre incrociate e passate sotto, prima che la fibra ripeta il percorso. La tessitura satin è molto liscia, ha una buona bagnabilità ed un elevato grado di drappeggio. Il basso livello di curvature impartisce anche buone proprietà meccaniche. Tuttavia, bisogna considerare la bassa stabilità e l'asimmetria. L'asimmetria fa sì che in una faccia del tessuto ci siano fibre che scorrono principalmente nella direzione dell'ordito, mentre nell'altra faccia in quella della trama. Bisogna quindi porre attenzione nell'assemblare strati multipli di questi tessuti, per evitare che si creino stress nel componente a causa di questo effetto dovuto all'asimmetria [5].

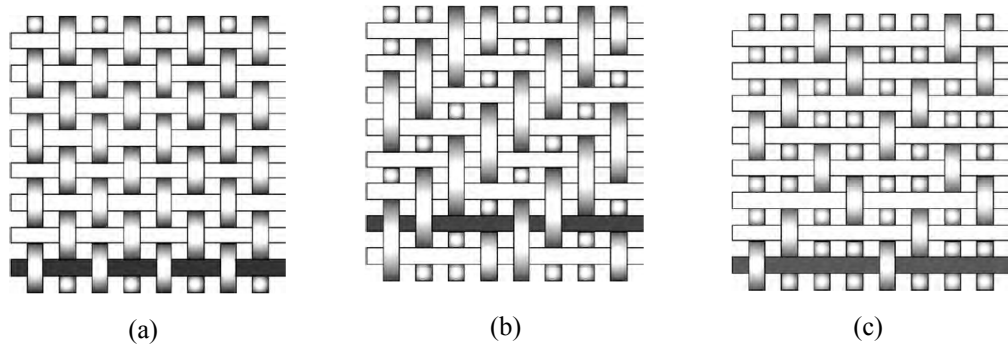


Figura 1.6: schema delle tipologie di tessitura: plain (a), twill (b), satin (c)

In tabella 1.6 sono riportate le caratteristiche delle diverse tipologie di tessitura.

Proprietà	Plain	Twill	Satin
Buona stabilità	****	***	**
Buon drappeggio	**	****	*****
Bassa porosità	***	****	*****
Levigatezza	**	***	*****
Simmetria	*****	***	*
Bassa piegatura	**	***	*****

*****=eccellente, ****= buono, ***=accettabile, **=scarso, *=molto scarso

Tabella 1.6: confronto delle proprietà delle diverse tipologie di tessuti [11]

1.2.4 Meccanismi di rinforzo

Le elevate prestazioni dei compositi ceramici ottenibili utilizzando fibre lunghe come rinforzi dipendono da tre importanti proprietà:

- **Elevata resistenza.** I materiali fibrosi sono caratterizzati da un diametro piccolo rispetto alla dimensione dei grani, ciò consente di ottenere un valore di resistenza molto più prossimo a quello teorico, rispetto a quello ottenibile dallo stesso materiale in forma di bulk. Questo è noto come “effetto della dimensione”: più piccole sono le dimensioni, minore è la probabilità di avere una imperfezione di dimensione critica che potrebbe portare al cedimento del materiale. Quindi per un materiale in forma di fibra la resistenza diminuisce all’aumentare del diametro. In forma di fibre i materiali ceramici risultano intrinsecamente resistenti.

- **Elevato grado di flessibilità.** Questa è in realtà una caratteristica dei materiali che hanno un elevato modulo elastico e un piccolo diametro. Anche i materiali che sono fragili quando sono in forma di bulk quali vetro, allumina, carburo di silicio etc, quando hanno la forma di fibre con piccolo diametro possono diventare molto flessibili. Questa caratteristica consente l'ottenimento di strutture anche molto complesse e con vari tipi di tessiture.
- **Elevato rapporto di aspetto** (lunghezza/diametro: R/d). Questa proprietà permette che un'ampia frazione del carico applicato ad un composito rinforzato con fibre, possa essere trasferito attraverso la matrice alle fibre, più rigide e resistenti [12].

I principi alla base dei meccanismi di rinforzo dei CFCC sono simili a quelli di altri tipi di compositi e si basano su i seguenti fattori [13]:

1. incremento dello stress necessario a causare la propagazione della cricca in maniera catastrofica;
2. incremento del consumo di energia locale per unità di area mediante l'attivazione di vari meccanismi di assorbimento di energia;
3. riduzione della deformazione locale mediante la formazione di un network di microcricche, che riduce la concentrazione dello stress.

La realizzazione di questi fattori, nel caso dei CFCC, si ottiene dalla attivazione di differenti meccanismi di tenacizzazione, che agiscono in maniera sinergica.

I principali meccanismi, tramite cui le fibre lunghe determinano il rinforzo di un composito ceramico, sono il microcracking, il crack bridging ed il pullout [14].

- **Microcracking:** la formazione di microcricche nella matrice avviene quando il coefficiente di espansione termico lineare delle fibre è inferiore a quello della matrice. Le microcricche possono formarsi in una regione in cui localmente è presente uno stato tensionale residuo. L'apertura delle microcricche produce una dilatazione della matrice, che è così in grado di rilasciare la tensione residua. In più, il microcracking della matrice riduce il modulo elastico locale del materiale della matrice. Questo meccanismo di tenacizzazione è caratteristico dei compositi rinforzati con fibre di carbonio.

- **Crack bridging:** è il principale meccanismo di rinforzo per i ceramici rinforzati con fibre lunghe. Le fibre agiscono da “ponte”: l’inibizione dell’apertura della cricca riduce l’intensità dello stress all’apice della cricca, bloccandone o rallentandone la propagazione (figura 1.7). La cricca si propaga nella matrice attraversando le fibre, ma le fibre in corrispondenza dell’apice della cricca hanno ancora sufficiente resistenza e modulo per resistere e non rompersi. E’ necessario quindi applicare un’ulteriore energia che consenta l’allungamento, il pull-out e la rottura delle fibre, prima che l’intensità dell’energia all’apice della cricca sia sufficientemente elevata da permettere l’ulteriore propagazione della cricca.

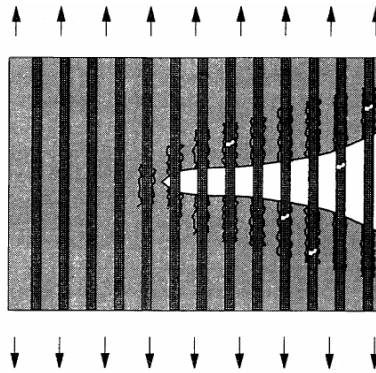


Figura 1.7: incremento della resistenza a frattura mediante il meccanismo di crack bridging

- **Pullout:** sembra essere un meccanismo molto importante per l’ottenimento del massimo di incremento della tenacità nei compositi rinforzati con fibre: consiste nel distacco delle fibre dalla microstruttura adiacente e alla loro estrazione quando la cricca si apre. L’energia che normalmente causerebbe la propagazione della cricca viene parzialmente dissipata nel distacco e nell’attrito delle fibre contro la microstruttura adiacente (figura 1.8).

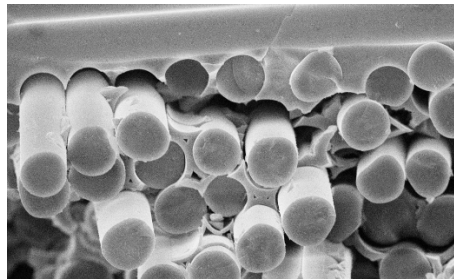


Figura 1.8: micrografia SEM di una sezione di un composito SiC_f/SiC con pullout delle fibre

- **Debonding:** il distacco tra fibra e matrice può avvenire nel caso in cui il legame tra di essi sia sufficientemente debole, in combinazione con un appropriato mismatch tra i relativi coefficienti di espansione termica lineare. In questo caso allora, la cricca si propaga attorno alle fibre, lasciando le fibre integre salvaguardando così la capacità del composito di sopportare i carichi esterni. Una appropriata selezione delle caratteristiche dell'interfaccia fibra-matrice, può influenzare l'esplicitarsi di questo meccanismo (figura 1.9).

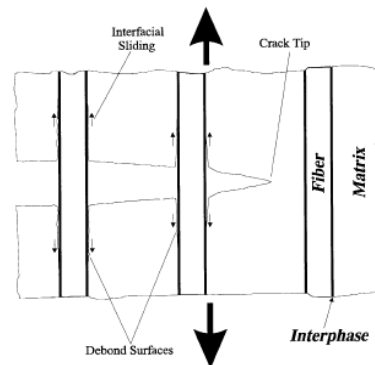


Figura 1.9: rappresentazione schematica del meccanismo di debonding

1.3 Interfase fibra-matrice

Dalla precedente descrizione dei meccanismi di rinforzo è possibile intuire che, uno dei parametri fondamentali che determina le proprietà dei CFCC è il livello di legame tra fibra ed interfase. Questo influenza in maniera antitetica i diversi meccanismi di incremento della tenacità dei compositi rinforzati con fibre lunghe. Affinché il carico applicato al composito possa essere trasferito dalla matrice alle fibre è necessario che il legame sia ragionevolmente forte. Quando questa condizione viene soddisfatta, la deflessione della cricca e il distacco avvengono nell'interfase stessa, con il risultato che la funzione di trasferimento di carico dell'interfase viene esplicitata e le fibre non sono direttamente esposte all'atmosfera. Se invece viene a mancare questa condizione, il distacco tra fibra-matrice avviene principalmente sulla superficie della fibra, con il risultato che la funzione di trasferimento del carico viene in gran parte persa e le fibre esposte all'atmosfera, e quindi alla diffusione dell'ossigeno (figura 1.10).

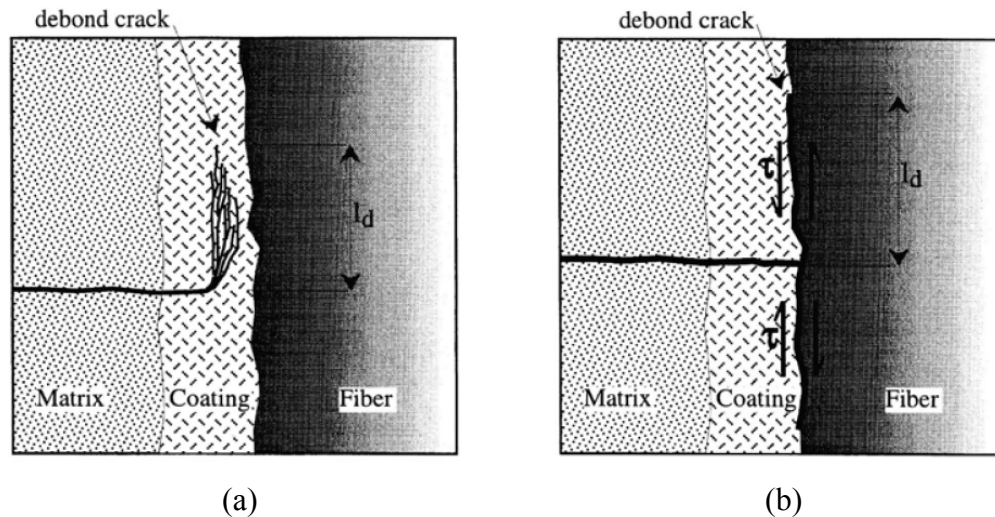


Figura 1.10: rappresentazione schematica della deflessione della cricca quando l'interfase fibra-matrice è forte (a) e quando è debole (b) [1]

La natura dell'interfaccia fibra-matrice risulta inoltre critica nel controllare il fenomeno del pullout. L'energia che normalmente causa la propagazione della cricca viene in parte dissipata dal distacco e dall'attrito quando le fibre scorrono contro l'adiacente microstruttura dell'interfase. Questo risulta in una delocalizzazione dello stress e conseguentemente nella dissipazione di energia, con aumento della resistenza alla frattura dei CFCC. Inoltre il fenomeno del pullout spesso accompagna quello di crack bridging, in cui la fibra fa da ponte tra i lembi della cricca: parte dell'energia viene dispersa nell'allungamento, estrazione e rottura della fibra prima dell'apertura della cricca. Se il legame tra interfase e fibra è troppo forte, la frattura si propaga direttamente attraverso la fibra e i meccanismi di pullout o crack bridging non avvengono. Il materiale esibisce bassa tenacità. Se il legame all'interfaccia fibra-matrice è debole abbastanza per permettere la deflessione della cricca o il distacco, il materiale può esibire un aumento della sua tenacità.

Risulta quindi evidente come sia necessario raggiungere un livello adeguato di legame tra fibra ed interfase, che consenta ai diversi meccanismi di agire in maniera concomitante e permettere così il raggiungimento del massimo delle prestazioni del materiale.

Negli anni sono stati proposti svariati tipi di struttura di interfase, ma ormai è riconosciuto che i migliori materiali interfase sono quelli con struttura cristallina stratificata (Py-C: Carbonio pirolitico o BN-esagonale: Nitrato di Boro esagonale) o con microstrutture stratificate [(Py-C/SiC)_n o (BN/SiC)_n]. Gli strati che vengono

depositati parallelamente alla superficie delle fibre devono essere debolmente legati tra loro. Questo consente la deflessione delle cricche all'interno dell'interfase o lungo i piani atomici (per interfase con struttura cristallina stratificata) e/o lungo le interfacce tra gli strati elementari (nel caso di interfasi con microstruttura stratificata) e in entrambi i casi in maniera irregolare, ma parallela alla superficie delle fibre [6].

1.4 Matrice

La matrice in un composito ceramico assolve a numerose funzioni [15]:

- fornisce rigidezza al sistema di fibre utilizzato come rinforzo;
- protegge il rinforzo contro fattori chimici o meccanici;
- fornisce le proprietà richieste all'interfaccia con il rinforzo, controllando così il comportamento meccanico sotto carico.

Ovviamente per ogni tipo di rinforzo bisogna selezionare la matrice più appropriata. Nella scelta del materiale che costituirà la matrice del composito, è necessario tenere in considerazione numerosi fattori:

1. Il materiale della matrice deve essere chimicamente compatibile con quello del rinforzo e dell'interfase fibra-matrice, nelle condizioni (temperatura, tempo, etc.) di produzione del composito.
2. La temperatura di produzione della matrice non dovrebbe eccedere quella a cui la degradazione, in particolare della resistenza, del rinforzo diventa significativa.
3. Il metodo di dispersione del precursore della matrice nelle porosità della preforma fibrosa, deve essere realizzabile con il tipo di materiale selezionato.

Come per le fibre, per le matrici che costituiscono un CFCC, la prima classificazione è tra matrici ossidiche (p.es: mullite, Al_2O_3 , SiO_2) e non ossidiche (p.es.:C, SiC, Si_3N_4 , SiBNC). Natura e caratteristiche della matrice di un CFCC, quali per esempio la purezza, dipendono dalla tecnica di produzione utilizzata e conseguentemente dal tipo di precursore a disposizione. In tabella 1.6 sono riportate le principali caratteristiche di matrici non ossidiche. Nel prosieguo della trattazione verranno descritte le proprietà in particolare di matrici in carbonio ed in carburo di silicio, in quanto argomento dell'attività di ricerca.

Matrix	Crystal structure	Melting point in pure form (°C)	Onset of active oxidation (°C)	Theoretical density ($Mg\ m^{-3}$)	Elastic modulus (GPa)	Typical flexural strength (MPa)	Thermal expansion coefficient, $10^{-6}\ K^{-1}$ (25-1000°C)	Thermal conductivity $Wm^{-1}K^{-1}$ (25°C)	Electrical conduction
SiC	α : hexagonal β : cubic	>2200 (sublimes)	900 ^b	3.19	440	300	4	30	Insulator
Si ₃ N ₄	α , β : hexagonal	≈1750 (sublimes)	900 ^b	3.20	320	300-800	3	100	Insulator/ semicondu ctor
MoSi ₂	tetragonal	2030	1000 ^b	6.25	-	380	8	60	Conductor
B ₄ C	rhombohedral	2420	800	2.52	450	350	5	30	Insulator
BN	hexagonal	>2500 (sublimes)	800	2.27	40-60	40-60	7	20	Insulator
AlN	hexagonal (wurzite)	>2000 (decompose)	900 ^c	3.26	350	400	5.6	>150	Insulator
TiB ₂	hexagonal	2870	700	4.50	500	600	6	-	Conductor
TiN	cubic	2950 (sublimes in vacuum at > 1450)	700	5.44	450	-	8	-	Conductor
TiC	cubic	3065	700	4.92	460	800	8	30	Conductor

Tabella 1.8: confronto delle principali caratteristiche di matrici non ossidiche

Bibliografia

- [1] J.Lamon “*Chemical Vapor Infiltrated SiC/SiC Composites (CVI SiC/SiC)*”, Handbook of Ceramic Composites, NASA Glenn Research Center USA, ISBN: 1-4020-8137-5;
- [2] Department of defence - United States of America “*Composite materials handbook - Volume 5. Ceramic Matrix Composites*” MIL-HDBK-17-5 Volume 5 of 5 17 June 2002;
- [3] I. Golecki, “*Rapid vapor-phase densification of refractory composites*”, Material Science and Engineering, R20 (1997) 37-124;
- [4] <http://www.grc.nasa.gov/WWW/RT/2004/images/RM26C-kiser-f1.jpg>;
- [5] P. Morgan “*Carbon Fibers And Their Composites*” 2005 ISBN-10: 0-8247-0983-7;
- [6] R. Naslain “*Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: an overview*”, Composites Science and Technology 64 (2004) 155–170;
- [7] “*Ceramic Matrix Composites*”, Edited by Walter Krenkel, 2008 WILEY-VCH, ISBN: 978-3-527-31361-7;
- [8] <http://goldbook.iupac.org/C00831.html>;
- [9] H. Ichikawa, T. Ishikawa, Capitolo 1.04 “*Silicon Carbide Fibers (Organometallic Pyrolysis)*”, pag. 107-145, *Comprehensive Composite Materials*, 2000 Elsevier, ISBN 0-08 0429939;
- [10] T. F. Cooke “*Inorganic Fibers-A literature Review*”, J. Am. Ceram. Soc. 74 [12] 2959-78 (1991);
- [11] www.bolton.ac.uk/CODATE/SPGuidetoComposites.pdf - “*SP Systems - Composite Engineering Materials: Guide to Composites*”
- [12] K. K. Chawla “*Fibrous Reinforcement for composites: overview*” - *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, pp. 3160-3167, 2001 Elsevier Science;
- [13] V. Kostopoulos. Z. Pappas, Capitolo 4.05 “*Toughening Mechanisms in Long Fiber Ceramic Matrix Composites*”, pag.95-114 *Comprehensive Composite Materials*, 2000 Elsevier, ISBN 0-08 0429939;
- [14] D. W. Richerson “*Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing and Use in Design*”, 1992 ISBN 0-8247-8634-3;
- [15] R. Morrel Capitolo 4.01 “*Matrix Materials*”, pag. 1-24, *Comprehensive Composite Materials*, 2000 Elsevier, ISBN 0-08 0429939.

CAPITOLO 2

TECNICHE DI PRODUZIONE DEI CFCC

2.1 Introduzione

Indipendentemente dalla tecnica utilizzata, la produzione di un CFCC prevede tre fasi principali:

- 1) preparazione delle preforme;
- 2) infiltrazione dell'interfase fibra-matrice;
- 3) infiltrazione della matrice;
- 4) deposizione dell'eventuale rivestimento esterno (EBC o TBC).

In relazione alla natura del precursore della matrice utilizzato, se cioè liquido, gassoso o ceramico, i processi di produzione dei CFCC vengono classificati rispettivamente in:

- processi in fase gas o infiltrazione chimica in fase vapore: CVI, Chemical Vapour Infiltration;
- processi in fase liquida: PIP, Polymer Infiltration Pyrolysis, ed LSI, Liquid Silicon Infiltration;
- processi ceramici.

Esistono anche dei processi ibridi che, accoppiando due dei processi sopra elencati, ne compendiano vantaggi e svantaggi.

Le caratteristiche finali di un composito a matrice ceramica, quali per esempio densità, porosità, resistenza a trazione etc., dipendono oltre che dalla natura dei suoi costituenti (rinforzo, matrice ed interfase), anche dalla tecnica utilizzata per la sua produzione e quindi dalla natura dei precursori. Le diverse prestazioni dei CFCC conseguibili con le varie tecniche di produzione, fanno sì che la selezione del processo produttivo debba essere vincolata all'applicazione finale cui è destinato il componente. La tabella 2.1 riporta a confronto le caratteristiche di compositi ottenuti con differenti tecnologie [1].

Composito	V _f (%)	Densità (g/cm ³)	Porosità (%)	σ trazione (MPa)	Δl (%)	σ flessione (MPa)	ILSS (MPa)	E (GPa)	CTE (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	Conducibilità termica a 21°C (W/mK)
C _f /C PIP	40	1,6	-	400-700	0,2	-	-	200-300	1,3	6 3,9 ⊥
C _f /C 2D da PAN	-	1,7-1,8	-	40-50	-	-	-	25-50	1 11 ⊥	210 70 ⊥
C _f /C PIP 2D	-	1,8-1,95	-	33-172	0,2	48-192	4-8	<10	-	-
C _f /C CVI 2D	-	1,5-1,8	-	94-225	0,2-0,5	60-187	2-5	<10	-	-
C _f /C PIP 3D	45-60	1,4-1,8	-	148-330	-	129-219	-	30-65	-	-
C _f /C CVI 3D	35-40	1,8-1,9	8-10	110-176	-	>92	-	107-120	-	100-300
C _f /SiC PIP	45-50	1,6-1,8	10-15	240-270	0,6-0,7	250-330	-	65-80	1,5 3 ⊥	-
C _f /SiC CVI	42-47	2,1-2,2	10-15	300-380	0,6-0,9	450-500	45-48	90-100	3 5 ⊥	1,4 7 ⊥
C _f /SiC LSI	55-65	1,8-1,95	2-5	120-190	0,2-0,4	200-290	-	50-70	1-2	10-20
SiC _f /SiC PIP	40	2,5	8-10	200	0,5	350-480	50-60	80-90	-	8
SiC _f /SiC CVI	42-47	2,3-2,5	10-15	280-340	0,5-0,7	450-550	45-48	190-210	4 4 ⊥	20 10 ⊥

Tabella 2.1: confronto delle proprietà di CFCC ottenuti con diverse tecniche di produzione

2.2 Processi in fase gas: CVI

2.2.1 Premessa

I primi studi sul processo CVI risalgono al 1960, ma tale tecnica ha cominciato ad assumere notevole importanza dal 1980, ossia dal momento della sua commercializzazione da parte della SNECMA (ex SEP, Société Européenne de Propulsion), azienda francese leader nel settore aerospaziale, specializzata nella fabbricazione di motori per l'industria aeronautica e aerospaziale.

Il processo CVI può considerarsi una estensione della tecnologia CVD, Chemical Vapor Deposition, da cui deriva direttamente. Il processo CVD consiste nella deposizione di un sottile rivestimento funzionale, ottenuto dalla decomposizione di precursori gassosi, su un substrato non poroso. Tale tecnica è stata usata per molti anni per produrre rivestimenti resistenti all'usura, rivestimenti per combustibili nucleari, film sottili per circuiti elettronici etc. Generalmente, il deposito prodotto per CVD determina un incremento di peso del substrato di meno dell'1% e il tempo di deposizione è dell'ordine al massimo di poche ore. Quando la tecnica viene usata per infiltrare grandi quantità di materiale all'interno delle porosità di una preforma fibrosa, il processo viene chiamato Chemical Vapor Infiltration. Infatti, lo scopo principale del CVI è aumentare la densità di un corpo poroso dal 100% al 900%. Il materiale depositato per CVI costituisce parte o tutta

la matrice di un composito e quindi può rappresentare una significativa frazione della massa totale del composito finale. In conseguenza, i tempi di processo richiesti per l'infiltrazione, sono molto maggiori che non per il CVD.

Quindi, le principali differenze tra l'infiltrazione e la deposizione chimica in fase vapore consistono nel fatto che nel processo CVI:

- 1) la deposizione avviene sulle superfici delle porosità, di geometria complessa, all'interno della preforma di fibre;
- 2) la quantità totale di materiale depositato è molto maggiore rispetto a quella del processo CVD.

La tecnica CVI è stata usata inizialmente per la sintesi di compositi C_f/C , ottenuti dalla pirolisi del CH_4 a 1000-1200°C. Nonostante le caratteristiche positive dei compositi C_f/C , quali la bassa densità e le buone proprietà meccaniche ad alta temperatura, il loro limite applicativo, dovuto alla scarsa resistenza all'ossidazione a temperature superiori ai 450°C, diede l'impulso per lo sviluppo di compositi CVI a base di carburo di silicio. I SiC_f/SiC furono considerati una soluzione, per superare il lato negativo dei compositi C_f/C , per applicazioni di lunga durata in ambienti ossidativi.

Il processo CVI rappresenta una delle tecniche di elezione per la produzione di compositi ad elevate prestazioni, grazie alle seguenti caratteristiche:

- le temperature di processo non sono molto elevate (900-1200°C), questo garantisce che la resistenza delle fibre di rinforzo non venga compromessa durante la produzione del composito;
- è un processo molto flessibile, in quanto consente di modificare facilmente la natura del materiale depositato, semplicemente introducendo gli appropriati precursori gassosi nella camera di reazione;
- l'assenza di residui organici nella matrice, che quindi non richiede trattamenti finali post-densificazione per la loro eliminazione, fa sì che le fibre non siano sottoposte a stress meccanici, dovuti al ritiro della matrice stessa;
- consente di produrre contemporaneamente componenti con geometrie differenti;
- le lavorazioni meccaniche finali sui componenti sono ridotte al minimo, dal momento che si possono produrre forme molto complesse in forma quasi finita [2, 3].

Il principale limite della tecnica CVI è costituito dai lunghi tempi di processo richiesti per l'ottenimento di un prodotto finito: cioè è necessario lavorare con bassi valori di velocità di deposizione per evitare l'occlusione delle porosità superficiali e consentire il raggiungimento della completa densificazione. Questo ha portato nel tempo allo sviluppo di processi CVI in grado di ridurre i tempi di processo, per esempio mediante l'applicazione alla preforma di un gradiente di pressione, Pressure Gradient – Chemical Vapor Infiltration (PG-CVI) o di un gradiente di temperatura, Temperature Gradient - Chemical Vapor Infiltration (TG-CVI).

2.2.2 Principi base del processo CVI isobaro-isotermo

Nel processo CVI isobaro – isotermo (I-CVI), i costituenti del composito (interfase, matrice e rivestimento) vengono consecutivamente depositati nella preforma di fibre, posta all'interno della camera di reazione. La deposizione si ottiene dalla decomposizione, a temperature e pressione relativamente basse ($T < 1200^{\circ}\text{C}$ e $P < 0,5\text{atm}$), di opportuni precursori gassosi, che penetrano nelle porosità della preforma [2].

La preforma ceramica presenta una complessa distribuzione dei pori [3]; in particolare si possono distinguere tre ordini di grandezza di porosità (figura 2.1):

- 1) **Microporosità:** pori presenti tra le fibre intrecciate a costituire un filo (dimensioni medie: $1-10\mu\text{m}$);
- 2) **Mesoporosità:** pori presenti tra i fili che costituiscono il tessuto (dimensioni medie: $50 - 500\mu\text{m}$);
- 3) **Macroporosità:** pori presenti tra i tessuti che costituiscono la preforma (possono essere dello stesso ordine di grandezza o maggiori delle dimensioni delle mesoporosità).

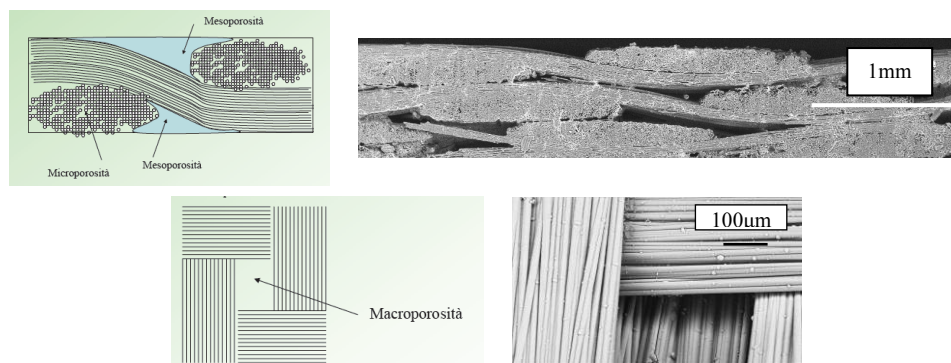


Figura 2.1: schemi e relative immagini SEM delle tre tipologie di porosità presenti in un CFCC

I fenomeni fisico-chimici coinvolti nel processo CVI sono di due tipi:

- reazioni chimiche, sia omogenee che avvengono in fase gassosa, che eterogenee sulle superfici interne ed esterne delle fibre della preforma;
- trasporti di calore e di massa, quest'ultimo è necessario a trasportare i reagenti all'interno della preforma e a rimuovere i prodotti gassosi delle reazioni e i precursori non reagiti.

I differenti stadi con cui il trasporto di massa e le reazioni chimiche avvengono durante il processo CVI, possono essere così schematizzati:

1. trasporto per convezione forzata del precursore gassoso, dall'ingresso del reattore verso la zona calda di reazione;
2. reazioni omogenee in fase gassosa che portano alla formazione di specie intermedie reattive;
3. trasporto per diffusione dei reagenti sulla superficie del substrato (strato limite) ed all'interno delle porosità (la forza spingente alla diffusione dei precursori gassosi all'interno delle porosità è dato dai gradienti di concentrazione);
4. adsorbimento dei reagenti sulla superficie del substrato e sulla superficie dei pori;
5. reazioni chimiche eterogenee, cioè reazioni di superficie o tra le specie adsorbite o tra le specie adsorbite e le specie in fase gas, con formazione di prodotti solidi e di sottoprodotti gassosi adsorbiti sulle superfici;
6. desorbimento dei sottoprodotti gassosi adsorbiti (le specie gassose prodotte all'interno della preforma possono influenzare la cinetica delle reazioni di superficie, per esempio agendo quali inibitori);
7. diffusione dei sottoprodotti al gas bulk (attraverso la regione dello strato limite);
8. trasporto per convezione forzata dei sottoprodotti gassosi e dei precursori non reagiti, dalla zona di reazione verso l'uscita del reattore [4].

La velocità di deposizione complessiva è quindi controllata sia dalla cinetica delle reazioni chimiche che dai fenomeni diffusivi. Nel caso in cui prevalga l'effetto

delle reazioni chimiche, la velocità di deposizione è data dalle leggi cinetiche che obbediscono alla seguente equazione generale:

$$R = k \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) P_i^{n_i} P_j^{n_j} \quad (2.1)$$

dove k è una costante cinetica, E l'energia apparente di attivazione, P_i e P_j le pressioni parziali delle specie i e j (con $j \neq i$) e n_i , n_j i corrispondenti ordini di reazione apparente. L'equazione mostra che la velocità di deposizione aumenta all'aumentare della temperatura e delle pressioni parziali [5].

Nel caso in cui invece la velocità di deposizione sia controllata dalla diffusione dei reagenti gassosi, la deposizione tende ad avvenire preferenzialmente sulla superficie del substrato: la formazione di questi depositi superficiali modifica la porosità da aperta a chiusa, rendendo difficoltosa l'ulteriore riempimento dei pori interni. Generalmente questo risulta in forti gradienti di concentrazione, in cui la densificazione completa avviene vicino alla superfici esterne, mentre densità molto minori si ottengono nelle regioni interne.

Durante il CVI l'obiettivo primario è massimizzare la velocità di deposizione della matrice, per ridurre i costi di produzione del composito, e minimizzare i gradienti di densità. E' fondamentale però assicurare il corretto equilibrio tra la diffusione dei reagenti e le cinetiche delle reazioni superficiali, per evitare l'occlusione dei pori superficiali e la formazione di gradienti di densità [6], in particolare bisogna che le reazioni eterogenee siano lente rispetto al trasporto di massa all'interno delle porosità della preforma.

Il processo I-CVI dovrebbe quindi essere condotto a basse T , per ridurre la velocità di deposizione, e a bassa P , per favorire la diffusione dei gas all'interno dei pori della preforma, al fine di ottenere una deposizione relativamente omogenea in profondità ed evitare una prematura occlusione dei pori superficiali.

Una delle attrattive del processo CVI risiede nel fatto che consente di depositare un'ampia varietà di materiali, quali carburi, boruri, nitruri ed ossidi, ovviamente purché siano disponibili gli opportuni precursori.

Da un punto di vista chimico, la deposizione di un solido da un precursore gassoso è rappresentata da una equazione di reazione complessiva. Esempi di tali

equazioni sono mostrate di seguito (tabella 2.2), per i precursori gassosi più comunemente utilizzati [7]:

Matrici	Reazioni tipicamente usate	
<i>Carburi</i>		
C	CH_4	$\rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$
SiC	$\text{CH}_3\text{SiCl} + \text{H}_2$	$\rightarrow \text{SiC} + 3\text{HCl}$
TiC	$\text{TiCl}_4 + \text{CH}_4 + \text{H}_2$	$\rightarrow \text{TiC} + 4\text{HCl}$
B ₄ C	$4\text{BCl}_3 + \text{CH}_4 + \text{H}_2$	$\rightarrow \text{B}_4\text{C} + 12\text{HCl}$
ZrC (HfC)	$\text{ZrCl}_4 + \text{CH}_4 + \text{H}_2$	$\rightarrow \text{ZrC} + 4\text{HCl}$
Cr ₃ C ₂	$\text{CrCl}_x + \text{CH}_4 + \text{H}_2$	$\rightarrow \text{Cr}_3\text{C}_2 + \text{HCl}$
TaC	$\text{TaCl}_5 + \text{CH}_4 + \text{H}_2$	$\rightarrow \text{TaC} + \text{HCl}$
<i>Nitruri</i>		
Si ₃ N ₄	$3\text{SiCl}_4 + 4\text{HN}_3 + \text{H}_2$	$\rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{HCl}$
BN	$\text{BX}_3 + \text{NH}_3 + \text{H}_2$ (X=Cl, F)	$\rightarrow \text{BN} + 3\text{HX}$
<i>Boruri</i>		
TiB ₂	$\text{TiCl}_4 + 2\text{BCl}_3 + \text{H}_2$	$\rightarrow \text{TiB}_2 + 10\text{HCl}$
<i>Ossidi</i>		
Zr ₂ O	$\text{ZrCl}_4 + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2$	$\rightarrow \text{ZrCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO} \rightarrow$ $\rightarrow \text{ZrO}_2 + 2\text{CO} + 4\text{HCl}$
Al ₂ O ₃	$\text{ZrCl}_4 + 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2$	$\rightarrow 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{CO} \rightarrow$ $\rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} + 6\text{HCl}$

Tabella 2.2: esempi di reazioni di decomposizione

Tuttavia, l'effettivo meccanismo del processo di deposizione è molto più complesso. In genere coinvolge specie gassose intermedie che derivano dalle reazioni omogenee in fase gassosa e ad oggi i meccanismi non sono ancora perfettamente noti, neanche per il deposito di specie semplici quali il carbonio o il carburo di silicio. Inoltre, queste specie intermedie che si formano all'interno del substrato poroso, hanno tempi di vita molto bassi, come per esempio i radicali liberi, ed hanno anche concentrazioni basse: questi fattori rendono la loro identificazione estremamente difficile.

2.2.3 CVI di Carbonio

Il carbonio può esistere in quattro forme allotropiche diverse: diamante, grafite, carbonio vetroso non cristallino e carbonio pirolitico quasi cristallino. Il carbonio, quale matrice o interfase fibra-matrice, che si ottiene per CVI dal cracking di un idrocarburo, è il carbonio pirolitico (Py-C). Gli idrocarburi da cui è possibile ottenere carbonio pirolitico sono svariati, ma il più comunemente utilizzato è il metano. Uno dei parametri, che condiziona la scelta dell'idrocarburo da utilizzare

nell'infiltrazione chimica in fase vapore, è il suo peso molecolare o la sua dimensione, in quanto controlla la sua diffusione nel substrato poroso: la diffusione di gas leggeri è favorita. Quindi, il metano, seguito da acetilene, etilene etc, potrebbe rappresentare l'idrocarburo di elezione [8].

La reazione complessiva che porta alla produzione di carbonio è la seguente:



La reazione viene condotta a temperature tra 1100°C e 1200°C, a basse pressioni parziali di metano ed, al fine di ottenere una deposizione omogenea, in presenza di idrogeno ed in atmosfera inerte di argon. Il metano è una molecola cineticamente molto stabile ed il processo che porta alla formazione di Py-C da metano è eterogeneo: complesse reazioni in fase gassosa, con la formazione di un'ampia varietà di idrocarburi e di radicali intermedi, competono con reazioni superficiali di adsorbimento chimico e fisico (figura 2.2). Nella figura è riportato uno degli schemi proposti in letteratura [9].

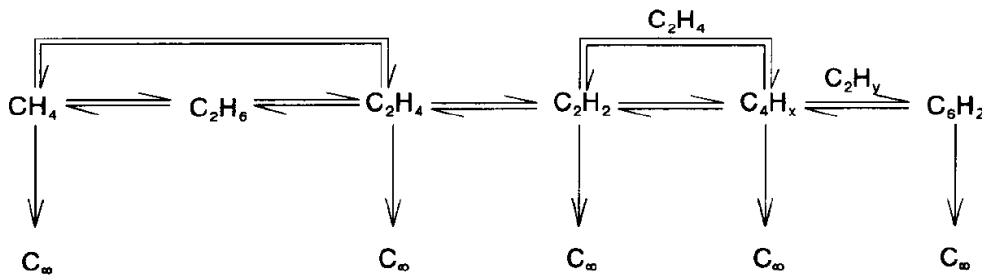


Figura 2.2: schema del meccanismo di deposizione di Py-C da metano

Nonostante siano innumerevoli gli studi relativo al processo CVI/CVD del carbonio pirolitico, non si è ancora pervenuti ad una perfetta conoscenza del meccanismo di reazione. Ciò deriva anche dal fatto che i parametri che influiscono sul processo sono molteplici e sono i seguenti:

- il precursore gassoso utilizzato;
- la temperatura e la pressione di processo;
- il tempo di residenza t_r , dei reagenti gassosi, così calcolato:

$$t_r = \frac{V_r}{Q_0 \times \left(\frac{T}{T_0}\right) \times \left(\frac{P_0}{P}\right)} \quad (2.2)$$

dove V_r è il volume della camera di reazione, T e P sono rispettivamente i valori assoluti di temperatura e pressione all'interno della camera di reazione e Q_0 è la velocità di flusso totale dei gas di processo, calcolata in condizioni standard T_0 e P_0 .

- la geometria del reattore (rapporto dell'area superficiale del substrato rispetto al volume libero del gas) [10].

Effetto inibente dell'idrogeno

Come detto precedentemente, la reazione di deposizione di carbonio pirolitico da metano viene condotta in presenza di idrogeno. La velocità di deposizione del Py-C diminuisce all'aumentare della pressione parziale di idrogeno (o al diminuire del rapporto C/H): l'effetto inibente dell'idrogeno sulla deposizione di Py-C, ed anche del nerofumo, è ben noto in letteratura, ma il meccanismo non è ben chiaro [9, 10, 11, 12]. Tale effetto viene attribuito a differenti fenomeni: o al fatto che l' H_2 in fase gas interviene a spostare verso sinistra l'equilibrio della reazione di deidrogenazione (reazione 2.1), oppure, tesi questa più accreditata, che l'idrogeno agisca formando sulla superficie del substrato dei complessi superficiali di carbonio-idrogeno che bloccano i siti attivi liberi. Questo influisce sulla cinetica della deposizione del Py-C, rallentandola e quindi evitando la prematura occlusione dei pori superficiali del composito, ma influisce anche sulla struttura del Py-C depositato e sulla chimica delle reazioni di deposizione. A basse pressioni parziali di idrogeno il benzene si è dimostrato essere la principale specie che forma il Py-C, mentre ad elevate pressioni parziali di idrogeno (superiori ad 8kPa) la formazione del benzene è completamente soppressa. Di conseguenza, il benzene non può essere considerato tra le principali specie precursori di carbonio nella deposizione di Py-C da metano ad elevate pressioni parziali di idrogeno.

Microstruttura del carbonio pirolitico

Il carbonio pirolitico è un solido parzialmente cristallino, nel quale le zone cristalline hanno una struttura simile a quella della grafite ed in cui l'interazione tra gli strati è dovuta a deboli legami secondari; pertanto dal punto di vista delle

proprietà meccaniche, se sottoposto a sollecitazioni in direzione parallela al piano reticolare, presenta una facile sfaldabilità.

Il carbonio pirolitico risulta un aggregato di cristalliti, singoli strati planari e probabilmente anche di atomi di carbonio non associati e non orientati (figura 2.3). Nei cristalliti, gli strati planari hanno la stessa struttura esagonale della grafite, ma contengono anche numerose imperfezioni. Inoltre gli strati planari non sono perfettamente allineati come nella grafite e sono di dimensioni molto più piccole. Sia i legami forti presenti all'interno degli strati che i legami deboli tra strati diversi, sono responsabili delle caratteristiche proprietà anisotrope dei singoli cristalliti di carbonio pirolitico. Tuttavia, poiché i cristalliti sono generalmente dispersi in modo disordinato nell'aggregato, le proprietà del carbonio pirolitico risultano isotrope; risulta quindi un materiale molto resistente e poco rigido, in grado di assorbire elasticamente molta energia prima di rompersi [12].

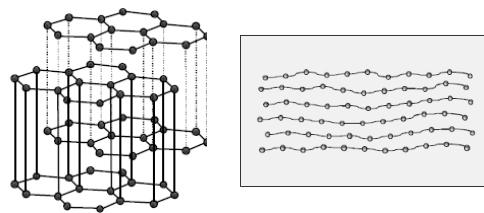


Figura 2.3: schema della microstruttura del Py-C

Il carbonio pirolitico ottenuto mediante processo CVI, può presentare tre microstrutture differenti che sono state così classificate [13, 14, 15]:

- (1) *Smooth Laminar (SL)*: la struttura è turbostratica, formata da strati debolmente anisotropi orientati a circondare uniformemente le fibre;
- (2) *Isotropic (ISO)*: consiste in un deposito di carbonio leggermente poroso, costituito da particelle fini, di dimensioni di pochi micron, con morfologia ottica isotropica;
- (3) *Rough Laminar (RL)*: la struttura comprende una combinazione di strati, con forte anisotropia ottica, orientati a circondare completamente le fibre.

La densità delle tre microstrutture aumenta con l'anisotropia nel seguente ordine

$\rho_{\text{rough laminar}} > \rho_{\text{smooth laminar}} > \rho_{\text{isotropic}}$ (tabella 2.3) [16].

La tecnica più comunemente utilizzata, per l'identificazione delle differenti microstrutture, è la microscopia ottica a luce polarizzata in luce riflessa (figura 2.4), in base alla misura dell'angolo di estinzione (tabella 2.3) [17, 18, 19, 20]:

Microstruttura	Angolo di estinzione (A_e)	Densità
Rough Laminar	$18^\circ \leq A_e$	2.1 – 2.0
Smooth Laminar	$12^\circ \leq A_e \leq 18^\circ$	1.9 – 1.7
Isotropic	$A_e < 4^\circ$	1.8 – 1.5

Tabella 2.3: proprietà delle tre microstrutture del carbonio pirolitico

Anche se la misura dell'angolo di estinzione è una misura semplice da ottenere, bisogna però tenere in considerazione che il valore ottenuto non è una funzione univoca dei parametri ottici: tale misura può quindi essere utilizzata per fornire una caratterizzazione solo di tipo qualitativo, e non quantitativo, del materiale [21].

La formazione di una delle tre microstrutture dipende dalle condizioni di processo utilizzate, quali per esempio temperatura, pressione parziale di CH_4 , utilizzo o meno di H_2 quale gas carrier. Tuttavia, sulla identificazione dei parametri di processo che portano alla deposizione di un carbonio SL, RL e ISO, non c'è totale accordo tra le varie fonti di letteratura [22].



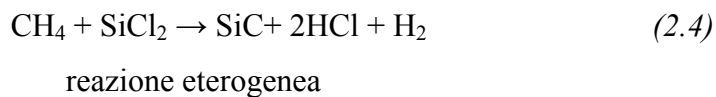
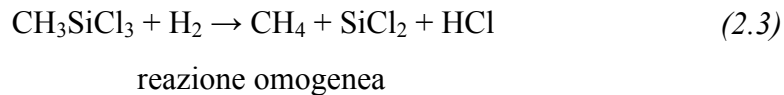
Figura 2.4: immagine al microscopio ottico a luce polarizzata di un carbonio pirolitico con struttura Rough Laminar [23]

2.2.4 CVI di Carburato di Silicio

I precursori che portano alla formazione di carburato di silicio per CVI sono generalmente dei silani. Il più comunemente usato è il CH_3SiCl_3 , MetilTriclorosilano (MTS) e la reazione è la seguente:



La reazione viene condotta a $T=1000^\circ\text{C}$ e $P=10\text{mbar}$, utilizzando idrogeno quale gas carrier. Così come per la decomposizione del metano, la cinetica di decomposizione dell'MTS non è ancora chiaramente nota. In letteratura sono stati proposti diversi modelli [24, 25], spesso in disaccordo tra loro. L'equazione 2.2 non è una semplice reazione del primo ordine, ma è solo la reazione complessiva: il processo di formazione del carburato di silicio è alquanto complesso e passa attraverso la formazione di diversi intermedi e la competizione tra reazioni dirette ed inverse [26]. È stato infatti dimostrato che il CH_3SiCl_3 si decompone in specie intermedie, SiCl_2 e CH_4 , che sono le possibili fonti del Si e del C rispettivamente, secondo le seguenti reazioni [4]:



Il carburato di silicio si presenta in due forme allotropiche: β -SiC, cubico, che per temperature superiori a 2000°C , si trasforma in maniera irreversibile in α -SiC, esagonale (figura 2.5). Ogni atomo di Si (C) è legato con 4 atomi di C (Si) in maniera tetraedrica, sia nei cristalli α che β . Il carburato di silicio prodotto per CVI è quindi generalmente nella forma polimorfa β , viste le temperature di processo non molto elevate.

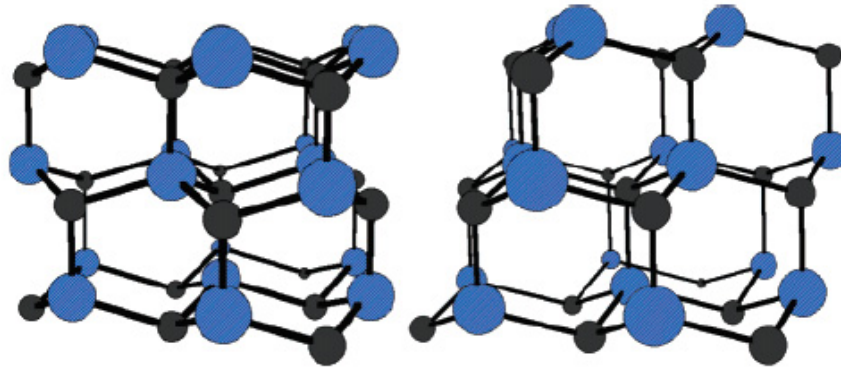


Figura 2.5: schema delle due possibili strutture del carburo di silicio: α -SiC (a sinistra) e β -SiC (a destra)

Esperimenti hanno mostrato che l'MTS è il precursore ideale per la produzione di β -SiC di elevata qualità mediante la tecnica CVI. Un possibile motivo è che il rapporto Si:C=1:1, è lo stesso di quello del SiC. Un'altra ragione probabilmente risiede nel fatto che il CVD di SiC da MTS produce quale sottoprodotto HCl: l'acido cloridrico può giocare un ruolo importante nell'eliminare la deposizione di cristalli di Si puro durante la crescita dei film o dei cristalli di SiC [25]. Di contro però questo può risultare in un effetto inibente del processo di deposizione: l'eliminazione da parte dell'acido cloridrico degli atomi di Si adsorbiti sulla superficie in crescita, previene l'aggiunta degli atomi di C, limitando così la crescita del carburo di silicio. La presenza dell'acido cloridrico, quale sottoprodotto di reazione, influisce anche sulla composizione e sulla morfologia del deposito [27].

La velocità di deposizione è influenzata anche dalla presenza del gas carrier, l' H_2 , che può facilitare la riduzione dei legami Si-Cl sulla superficie in crescita di SiC, aumentando così la velocità di deposizione.

2.3 Processi in fase liquida: PIP e LSI

La fabbricazione di compositi a matrice a base di SiC e C può essere effettuata anche per via liquida, utilizzando cioè dei precursori liquidi della matrice che vengono infiltrati nella preforma. Nel processo di Infiltrazione e Pirolisi Polimerica (PIP, Polymer Infiltration Pyrolysis), le preforme utilizzate sono simili a quelle del processo CVI e vengono impregnate con il precursore liquido della matrice, tramite RTM (Resin Transfer Molding), sacco a vuoto o autoclave.

In seguito al trattamento di cura, effettuato termicamente o sotto radiazioni, necessario a rendere il precursore infusibile, il verde viene pirolizzato. Durante la pirolisi si formano delle specie gassose che lasciano il composito, creando delle porosità e provocando un significativo ritiro. Il composito così ottenuto è molto poroso. Per ottenere un alto livello di densificazione, sono quindi necessari numerosi cicli di impregnazione e pirolisi (tipicamente da 6 a 10, ma anche di più), comportando così un aumento dei tempi di produzione e quindi dei costi. Infatti, ogni successivo ciclo di re-impregnazione risulta in un minore incremento della densità, bisogna quindi valutare i benefici conseguiti con la re-impregnazione in termini di miglioramento sia delle proprietà del composito finale che dei costi complessivi del processo. In ogni caso, il risultato dell'esecuzione dei diversi cicli di impregnazione e pirolisi è che la matrice tende a depositarsi non uniformemente attorno le fibre, ma ad essere stratificata e fortemente criccata, con molte microporosità (figura 2.6).

Quindi, rispetto alla tecnica CVI, il processo PIP risulta comunque più veloce, ma non consente di ottenere depositi di elevata qualità.

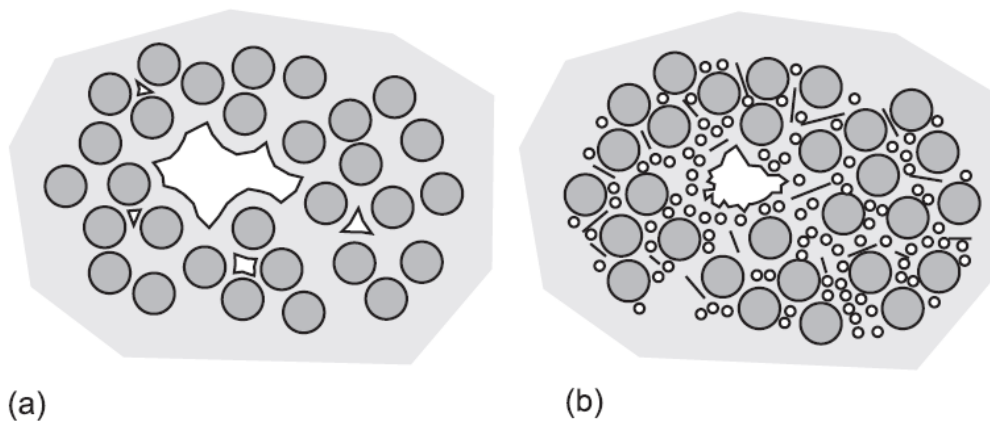


Figura 2.6: rappresentazione schematica della microstruttura di (a) una matrice di carbonio prodotto mediante tecnica CVI, e (B) mediante ripetuti cicli di impregnazione e pirolisi di un precursore polimerico [28]

2.3.1 PIP di Carbonio

Per densificare preforme di carbonio mediante PIP possono essere utilizzati due tipi di precursori liquidi: resine polimeriche e pece. Le resine termoindurenti sono potenzialmente molto attrattive come precursori di matrici in carbonio, poiché consentono di utilizzare le convenzionali tecniche di fabbricazione dei compositi a

matrice polimerica prima della pirolisi. Tra le numerose resine, che potenzialmente potrebbero essere utilizzate, la scelta si riduce molto se si considerano variabili quali la viscosità, le condizioni di cura, il ritiro durante la pirolisi, la microstruttura della matrice. Buoni precursori sono le resine fenoliche: tendono ad avere una resa in carbonio del 45-60%, sebbene siano state sviluppate resine con rese superiori all'80%.

Le resine normalmente utilizzate vengono dissolte in un solvente organico. I compositi a matrice di carbonio, ottenuto da resina, vengono fabbricati generalmente da strati di tessuti di fibre di carbonio preimpregnati, chiamati prepreg. Questi prepreg vengono parzialmente curati fino ad un certo grado di viscosità, tagliati e quindi sovrapposti a costituire la preforma. La resina sul composito impregnato viene curata tramite riscaldamento a temperature nel range 350-800°C. Durante questo processo di cura una grande quantità di composti volatili vengono eliminati, quali H₂O, H₂, CH₄, CO e CO₂. Spesso per favorire il processo di densificazione, viene usata una pressatura a caldo a pressioni fino a 10MPa e a temperature nel range 150-350°C per tempi fino a 10h. Il composito viene in seguito pirolizzato a temperature superiori a 1000°C. Durante la pirolisi la resina ritira anche del 50%, mentre le fibre cambiano molto poco la loro dimensione. Questo risulta in uno stress residuo nel composito finale, dovuto alla differenza nei coefficienti di espansione termica tra fibre e matrice.

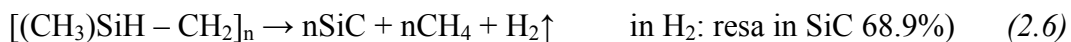
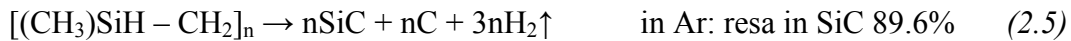
Il ritiro durante il raffreddamento dopo la pirolisi può causare il distacco della matrice dalle fibre e la cricatura della matrice stessa. Impregnazioni multiple sono quindi necessarie per raggiungere una densità accettabile, anche a causa della bassa resa in carbonio dei precursori. Per aprire le porosità della superficie e favorire l'ulteriore impregnazione della resina, può essere necessario effettuare delle lavorazioni meccaniche superficiali.

Le peci rappresentano dei precursori molto attrattivi di matrici di carbonio, grazie alle loro elevate rese in C. Le peci derivano dal petrolio o da residui di catrame e sono costituite da miscele complesse di composti organici. La loro resa in carbonio, dipende molto dalla composizione della pece utilizzata e dalle condizioni di pirolisi [15].

Le matrici di carbonio ottenute da pece portano a compositi C_f/C con elevata conducibilità termica, invece con matrici da resine si ottengono carbon/carbon con buone proprietà meccaniche e bassa conducibilità termica [29].

2.3.2 PIP ed LSI di Carburo di Silicio

Il precursore liquido più comunemente utilizzato per la produzione mediante PIP di matrici in carburo di silicio è il $[(\text{CH}_3)\text{SiH} - \text{CH}_2]_n$, Policarbosilano (PCS). La pirolisi del verde viene condotta a temperature comprese tra 1000 e 1200°C, dalla quale si ottiene una matrice costituita da SiC e C o da SiC puro, in relazione alle condizioni di reazione:



In realtà i valori della resa sono intermedi a quelli sopra riportati (reazioni 2.5 e 2.6), in quanto parte del carbonio viene perso come specie gassosa anche quando la pirolisi viene condotta in atmosfera inerte. Un modo per ridurre il numero di cicli è caricare il precursore liquido con un filler, cioè con una polvere a granulometria fine, che può essere SiC puro o una miscela di SiC con additivi, per esempio carburo di boro. Tuttavia, caricando il precursore liquido con una polvere la sua viscosità aumenta notevolmente e ciò può rendere impossibile la completa impregnazione di preforme a struttura complessa. In questo caso si è obbligati ad utilizzare un più semplice arrangiamento delle fibre, ad esempio strutture di tipo 1D.

Nel processo di infiltrazione di silicio liquido (LSI, Liquid Silicon Infiltration), la preforma porosa viene inizialmente consolidata mediante la deposizione di carbonio per CVI o per PIP. In una seconda fase, la residua porosità aperta viene riempita con silicio liquido, che risale per capillarità attraverso i pori. Il silicio liquido bagna spontaneamente il carbonio, con il quale reagisce secondo la seguente reazione, che comporta sviluppo di calore e una espansione di volume:



Nonostante apparentemente possa sembrare un processo semplice e veloce da realizzare, presenta alcune difficoltà. Innanzitutto le temperature di processo molto elevate, 1400-1600°C, ne limitano l'applicabilità solo a quelle tipologie di fibre con una elevata stabilità termica. Inoltre le matrici ottenute mediante LSI

spesso contengono silicio libero che ne limita la refrattarietà e la resistenza al creep [30].

Quindi, rispetto alla tecnica CVI, il processo LSI risulta più veloce, ma molto più aggressivo per le fibre.

2.4 Processi ceramici

Nei processi ceramici, il precursore della matrice è costituito da una sospensione stabile di una polvere ceramica, di β -SiC o di C, in un liquido che contiene anche additivi di sinterizzazione e leganti volatili. Le fibre vengono impregnate con questa sospensione ed avvolte attorno un tamburo: si ottiene così un prodotto intermedio, che è un prepreg 1D. Dopo essiccamento, gli strati di prepreg vengono sovrapposti in uno stampo di una pressa unidirezionale ed il composito viene sinterizzato ad elevate temperature e sotto pressione. L'effetto combinato di temperatura e pressioni elevate può provocare la degradazione delle fibre.

Non è una tecnica comunemente utilizzata per la produzione di matrici in carbonio [28, 30].

2.5 Applicazioni dei CFCC

L'applicazione principale dei compositi in C_f/C è per la produzione di sistemi frenanti: circa il 63% in volume dei carbon-carbon prodotti al mondo vengono utilizzati per i freni degli aerei. L'utilizzo di freni in C_f/C, rispetto ai tradizionali sistemi frenanti in acciaio, consente sia di ridurre il peso che di avere una maggiore durabilità. I materiali utilizzati per i freni devono avere buona resistenza agli shock termici, a causa del notevole incremento di temperatura causato dalla frizione della frenata. L'elevata conducibilità termica e il basso coefficiente di espansione termico rendono quindi i C_f/C la scelta più appropriata. Grazie a queste proprietà vengono utilizzati anche per i freni delle macchine da corsa di Formula 1 e per i freni dei treni ad alta velocità, ma il loro costo elevato li rende ancora inapplicabili nel settore delle auto civili.

Le applicazioni di più alto profilo dei carbon-carbon sono comunque nel settore aerospaziale, per la realizzazione dei leading edge e dei nose cone delle navette spaziali. La loro applicazione viene anche proposta per i leading edge di aerei ipersonici e per componenti di turbine a gas.

Inoltre i C_f/C vengono usati negli ugelli dei missili a propellente solido e come scudi termici ablativi per i veicoli di rientro. Il carico termico e meccanico durante il rientro è tale che i materiali più convenienti sono i C_f/C con struttura 3D. Le principali caratteristiche dei carbon-carbon, quali l'elevata conducibilità termica che elimina il sovraccarico termomeccanico evitando la cricatura della superficie e l'elevata capacità termica, fanno sì che il componente effettivamente operi come un dissipatore di calore.

I componenti in C_f/C vengono usati anche in ambito nucleare, per la realizzazione delle mattonelle delle pareti dei reattori a fusione, in cui in alcuni casi ai componenti è richiesto di funzionare in continuo a temperature di 2200°C , con occasionali punte anche di 3300°C .

Infine, il carbonio elementare è noto avere la più elevata biocompatibilità di tutti i materiali noti con ossa, sangue e tessuti molli. Questa eccellente biocompatibilità, più la possibilità di impostare un modulo elastico che sia simile a quello delle ossa, rende i C_f/C un materiale molto interessante per applicazioni nei settori degli impianti chirurgici [15].

Per quanto riguarda invece i CFCC a matrice di SiC, la loro applicabilità è stata dimostrata con successo in numerosi ambiti, in cui sono richiesti la combinazione di elevata conducibilità termica, bassa espansione termica, basso peso ed una buona resistenza alla corrosione ed all'usura. Molte delle barriere tecnologiche per la produzione di CFCC a matrice di SiC sono state superate, continua a permanere il limite dell'elevato costo.

Grazie alle loro caratteristiche, i compositi a matrice di SiC rappresentano i potenziali candidati per applicazioni nei settori aeronautico ed aerospaziale. L'elevata refrattarietà dei compositi C_f/SiC (2500°C) fa sì che vengano proposti in sostituzione dei tradizionali materiali metallici, con temperature di fusione molto inferiori. Inoltre grazie alla loro elevata tenacità e durezza potrebbero essere usati anche per la schermatura dei satelliti contro l'impatto di meteoriti o di oggetti esterni.

Un altro promettente campo di applicazione è quello delle strutture calde dei motori degli aeroggetti e delle relative turbine a gas: attualmente vengono realizzati con superleghe a base di nichel bassofondenti e molto pesanti e che richiedono complessi sistemi di raffreddamento. La sostituzione delle superleghe di nichel

con i compositi a base SiC, potrebbe permettere di aumentare la temperatura dei gas, eliminare o limitare la richiesta di raffreddamento, incrementare l'efficienza del motore e ridurre sia il peso che il livello di rumore/inquinamento. Tuttavia, sono ancora dei materiali tecnologicamente giovani e molto costosi, quindi la loro reale applicazione richiederà tempo e, in una prima fase, potrà essere limitata solo alla realizzazione di componenti non rotanti.

Un altro settore di applicazione è quello dei sistemi frenanti. Le proprietà di attrito dei freni in C_f/C, precedentemente descritti, vengono alterate in atmosfere umide e la loro usura diventa significativa. Recentemente è stato proposto quindi di sostituire la matrice di C con il SiC: dischi di freni in C_f/SiC, mostrano un più elevato coefficiente di attrito meno dipendente dall'umidità e una minore usura.

Infine, i compositi SiC_f/SiC, in cui sia la matrice che le fibre sono costituite da β-SiC cristallino, potrebbero diventare i materiali strutturali chiave nei reattori nucleari ad alta temperatura del futuro, grazie alle loro refrattarietà, alle proprietà meccaniche ad alta temperatura, all'elevata conducibilità termica, e ancora più importante alla bassa attivazione sotto radiazioni [31].

Bibliografia

- [1] C. Badini “*High and Ultra High Temperature Ceramics (UHTC) and Composites for Space Applications*”, ExtreMat Conference, San Sebastian, 2008-06-02/04;
- [2] J.Lamon “*Chemical Vapor Infiltrated SiC/SiC Composites (CVI SiC/SiC)*”, Handbook of Ceramic Composites, NASA Glenn Research Center USA, ISBN: 1-4020-8137-5;
- [3] I. Golecki, “*Rapid vapor-phase densification of refractory composites*”, Material Science and Engineering, R20 (1997) 37-124;
- [4] F. Langlais “*Chemical Vapor Infiltration Processing of Ceramic Matrix Composites*” Comprehensive Composite Materials, ISBN: 0-08 0429939 Volume 4, pp. 611-644;
- [5] R. Naslain “*Processing of Non-Oxide Ceramic Matrix Composites : an Overview*”, Advances in Science and Technology Vol. 50 (2006) pp 64-74;
- [6] T.M. Besmann “*Recent Advances in Forced-Flow, Thermal-Gradient, CVI for Refractory Composites*” Surface and Coatings Technology 120–121 (1999) 250–258;
- [7] Department of defence - United States of America “*Composite materials handbook - Volume 5. Ceramic Matrix Composites*” MIL-HDBK-17-5 Volume 5 of 5 17 June 2002;
- [8] W. Benzinger “*Chemical Vapour Infiltration of Pyrocarbon: I. Some Kinetic Consideration*”, Carbon, Vol. 34, No. 12, pp. 1465-1471, 1196;
- [9] A. Becker “*Chemistry and Kinetics of Chemical Vapor Deposition of Pyrocarbon – IV Pyrocarbon Deposition From Methane In The Low Temperature Regime*” Carbon Vol. 36, No. 3, pp. 213-224, 1998;
- [10] A. Oberlin “*Review – Pyrocarbon*” Carbon 40 (2002) 7-24;
- [11] A. Becker “*A hydrogen inhibition model of carbon deposition from light hydrocarbons*”, Fuel 79 (2000) 1573-1580;
- [12] P. Delhaes “*Chemical vapor deposition and infiltration processes of carbon materials*” Carbon 40 (2002) 641-657;
- [13] M. L. Lieberman “*Effect Of Gas Phase Conditions On Resultant Matrix Yrocarbons In Carbon/Carbon Composites*”, Carbon. 1974, Vol. 12, pp. 233-241;
- [14] H. O. Pierson “*The Chemical Vapor Deposition Of Carbon On Carbon Fibers*”, Carbon, 1975, Vol. 13. pp. 159-166;
- [15] R. Taylor Capitolo 4.13 “*Carbon Matrix Composites*”, pp. 387-420, *Comprehensive Composite Materials*, 2000 Elsevier, ISBN 0-08 0429939;
- [16] P. Morgan “*Carbon Fibers And Their Composites*” 2005 ISBN-10: 0-8247-0983-7;
- [17] X. Bourrat “*Pyrocarbon anisotropy as measured by electron diffraction and polarized light*”, J. Mater. Res., Vol. 15, No. 1, Jan 2000;

- [18] X. Bourrat “*Regenerative laminar pyrocarbon*”, Carbon40 (2002) 2931–2945;
- [19] S. Ozcan, “Microstructure and wear mechanisms in C/C composites” Wear 259 (2005) 642–650;
- [20] B. Reznik “*On the terminology for pyrolytic carbon*” Carbon 40 (2002) 617–636;
- [21] E.G. Bortchagovsky “*Optical properties of pyrolytic carbon deposits deduced from measurements of the extinction angle by polarized light microscopy*” Carbon 41 (2003) 2427-2451;
- [22] W. J. Lackey, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* ISBN: 0-08-0431526, pp. 952-967;
- [23] X. Bourrat “*Low Temperature Pyrocarbon: A Review*”, J. Braz. Chem. Soc., Vol 17, No. 6, 1090-1095, 2006;
- [24] M. D. Allendorf “*A Model of Silicon Carbide Chemical Vapor Deposition*”, J. Electrochem. Soc., Vol. 138, No.3, March 1991;
- [25] Y. Ge “*Theoretical Study of the Pyrolysis of Methyltrichlorosilane in the Gas Phase. I. Thermodynamics*”, J. Phys. Chem. A 2007, 111, 1462-1474;
- [26] T. M. Besmann “*Depletion Effects of Silicon Carbide Deposition from Methyltrichlorosilane*”, J. Am. Ceram. Soc. 75, 2899-2903, 1992;
- [27] G. D. Papanastasiou “*Hydrogen Chloride Effects on the CVD of Silicon Carbide from Methyltrichlorosilane*” Chem. Vap. Deposition, 1998, 4, No. 6
- [28] R. Morrel Capitolo 4.01 “Matrix Materials”, pp. 1-24, *Comprehensive Composite Materials*, 2000 Elsevier, ISBN 0-08 0429939;
- [29] F. Christin “*Design, Fabrication, and Application of Thermostructural Composites (TSC) like C/C, C/SiC, and SiC/SiC Composites*”, Advanced Engineering Materials 2002, 4, No.12;
- [30] R. Naslain “*Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: an overview*”, Composites Science and Technology 64 (2004) 155–170;
- [31] R. Naslain “*SiC-Matrix Composites: Non-brittle Ceramics for Thermo-Structural Application*”, Int. J. Appl. Ceram. Technol., 2 [2] 75–84 (2005).

CAPITOLO 3

PARTE SPERIMENTALE

L'attività sperimentale ha riguardato tre linee di sviluppo relative rispettivamente alla determinazione dei parametri del processo di deposizione dell'interfase fibramatrice in carbonio pirolitico, allo studio dell'influenza del substrato sul processo di infiltrazione del carburo di silicio ed alla messa a punto del processo di produzione di compositi C_f/C e dei relativi codici di calcolo per la simulazione dei processi di deposizione e infiltrazione di carbonio. Tutte le attività sono state precedute dagli interventi di ottimizzazione effettuati sull'impianto pilota CVI/CVD.

3.1 Impianto pilota CVI/CVD

Nel corso dell'attività di dottorato sono state seguite le attività di installazione, collaudo e avviamento dell'impianto pilota ENEA CVI/CVD, la cui progettazione nasce da una collaborazione tra ENEA e PRESSINDUSTRIA, società di progettazione di impianti chimici [1].

Prima della messa in esercizio dell'impianto e quindi dell'avvio dell'attività sperimentale, valutazioni inerenti l'ottimizzazione della conduzione del processo di infiltrazione/deposizione, oltre che della gestione in sicurezza dell'impianto, hanno portato ad effettuare delle modifiche strutturali e funzionali all'impianto stesso.

In figura 3.1 è riportato il disegno tecnico del forno CVI, realizzato dall'azienda VLT, ed in figura 3.2 lo schema della sua installazione all'interno dei Laboratori di Ricerche ENEA di Faenza.

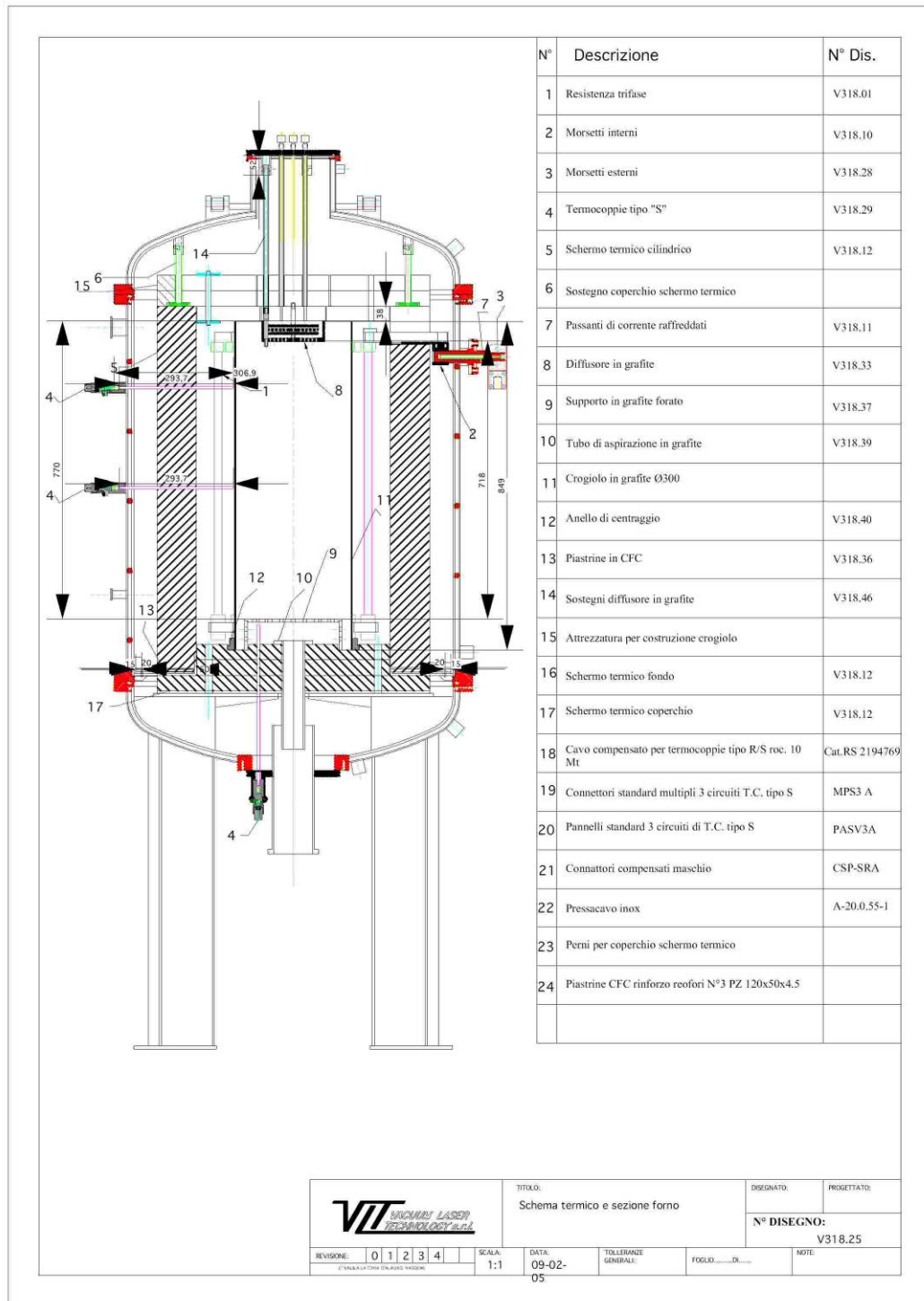


Figura 3.1: disegno tecnico del forno CVI realizzato da VLT

LAYOUT IMPIANTO PILOTA CVI/CVD

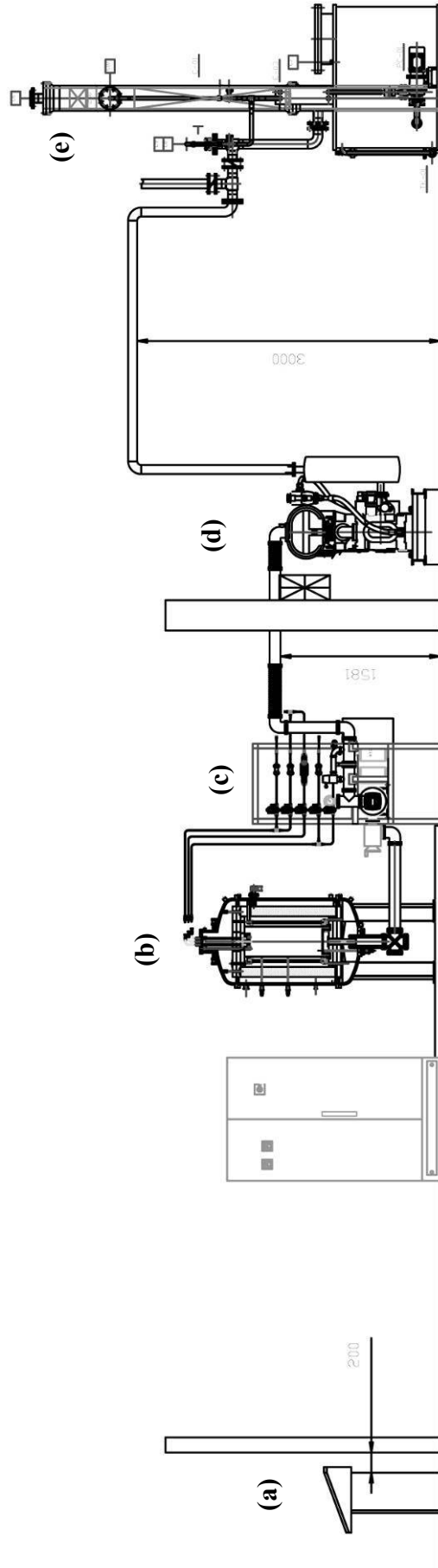


Figura 3.2: schema della disposizione dei componenti principali dell'impianto: (a) pulpito di comando, (b) forno CVI/CVD, (c) pannello di distribuzione dei gas, (d) gruppo pompe, (e) scrubber.

3.1.1 Descrizione dell'impianto

Di seguito viene riportata una sintetica descrizione dell'impianto, i cui componenti principali sono:

- **Forno in vuoto:** è costituito da una resistenza trifase in grafite e da uno schermo termico in feltro in fibra di grafite (Sigratherm), contenuti in una camera da vuoto in acciaio AISI 304 raffreddata ad acqua (figura 3.3). La temperatura massima di esercizio è 1600°C e le dimensioni utili della camera di reazione sono 300mm di diametro e 700mm di altezza.
- **Linee di adduzione gas:** l'impianto è dotato di 5 linee di ingresso dei gas (figura 3.3). Le linee di metano, idrogeno, argon carrier e argon di purge sono tutte collegate a bombole esterne e la portata di questi gas viene misurata e controllata mediante degli MFC (Mass Flow Controller). La linea del metiltriclorosilano (MTS) è invece collegata ad un serbatoio, coibentato e scaldato, posto all'interno del box impianto, contenente l'MTS liquido. La portata dell'MTS in fase gassosa viene misurata da un flussimetro.

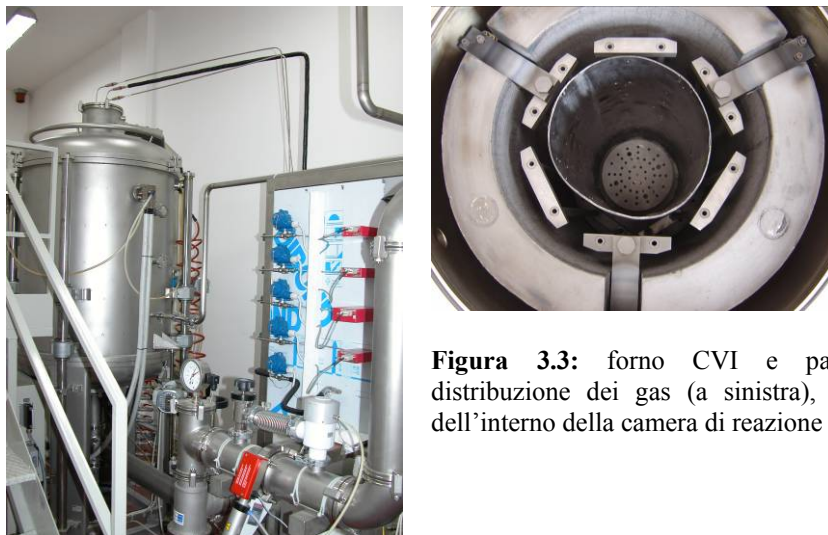


Figura 3.3: forno CVI e pannello di distribuzione dei gas (a sinistra), particolare dell'interno della camera di reazione (in alto)

- **Gruppo di pompaggio:** è costituito da due pompe della Edwards, una principale rotativa volumetrica a secco (GV250) ed una pompa Booster volumetrica di tipo Roots (EH2600). La pressione minima raggiungibile all'interno del forno è di circa 0,1mbar (figura 3.4).

- **Scrubber:** il processo di produzione di carburo di silicio da MTS determina la formazione di acido cloridrico. L'impianto è quindi fornito di un sistema di abbattimento di acido cloridrico collegato all'uscita della pompa da vuoto (figura 3.4). L'abbattimento dei vapori di acido cloridrico avviene lungo una colonna con riempimenti fissi in PVDF, mediante un lavaggio in controcorrente con una soluzione di NaOH al 5%, con formazione di cloruro di sodio e acqua, secondo la seguente reazione:

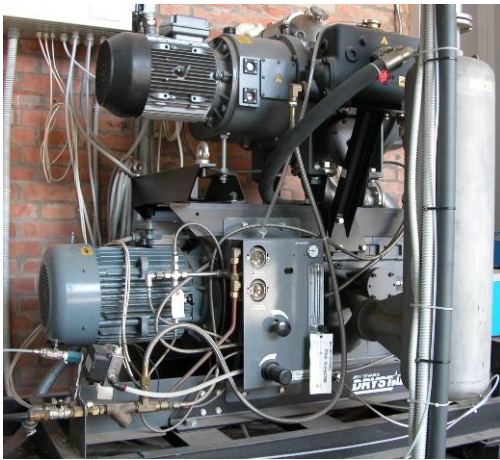
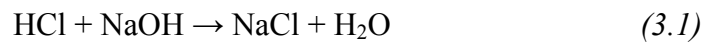


Figura 3.4: sistema di pompaggio (in alto) ed impianto di abbattimento di HCl (a destra).

- **Sistema di gestione del processo e del sistema di allarmi:** il sistema Eurotherm-T800, montato sul pulpito di comando, permette la gestione del processo e dei sistemi di allarme ad esso interfacciati. Il sistema di allarmi è alquanto complesso, ma consente sia il controllo dei processi che la loro conduzione in sicurezza. In tabella 3.1 è riportato un elenco dei principali allarmi gestiti dal T800 e degli eventi ad esso collegati.

Simbolo	Grandezza rilevata	Evento
allarme		
TC-1 Hi	T parte alta crogiolo	La temperatura misurata dalla termocoppia TC-1 supera il valore di soglia Hi impostato dall'operatore
TC-2 Hi	T alla base del crogiolo	La temperatura misurata dalla termocoppia TC-2 supera il valore di soglia Hi impostato dall'operatore
TE-1 Hi	T acqua di raffreddamento del forno	La temperatura misurata dalla termocoppia TE-1 supera il valore di soglia Hi impostato dall'operatore
PT-1 Hi	P all'interno del forno (valore misurato dal pressostato piezometrico)	La pressione misurata dal pressostato piezometrico supera il valore di soglia Hi impostato dall'operatore
PSH-2 Hi	P all'interno del forno (valore misurato dal manometro)	La pressione misurata dal manometro supera il valore di soglia Hi (lancetta rossa) impostato dall'operatore
FSL-1	Portata di acqua di raffreddamento del forno	Il valore di portata è inferiore alla soglia minima preimpostata
FSL-P1	Portata di acqua di raffreddamento della pompa1	Il valore di portata è inferiore alla soglia minima preimpostata
PSL-P1	Portata di N ₂ della pompa1	Il valore di portata è inferiore alla soglia minima preimpostata
FSL-P2	Portata di acqua di raffreddamento della pompa2	Il valore di portata è inferiore alla soglia minima preimpostata
TSH-P1	Temperatura della pompa 1	La temperatura supera la soglia di alta T preimpostata (68°C)
TSHH-P1	Temperatura della pompa 1	La temperatura supera la soglia di altissima T preimpostata (75°C)
TSH-SCB	Temperatura scrubber	La temperatura supera la soglia di alta T preimpostata
LSLL-SCB	Livello della soluzione nello scrubber	Il livello della soluzione scende al di sotto del sensore di bassissimo livello posto all'interno dello scrubber
GAS-DEV	Differenza tra valore misurato ed impostato della portata dei gas di processo	La differenza tra il valore misurato e quello impostato della portata dei gas è superiore al 5%
EME	Emergenza generale	Malfunzionamento diverso dagli eventi precedenti

Tabella 3.1: elenco degli allarmi e degli eventi ad essi collegati

- **Sistema di controllo ed acquisizione dati:** a servizio dell'impianto è stato installato un software SCADA (Specview Plus) funzionale al controllo tramite PC del processo, attraverso un'interfaccia grafica progettata in relazione alle specifiche funzioni dell'impianto da monitorare (figura 3.5). Il programma consente anche l'acquisizione di tutti i dati sensibili del processo di infiltrazione/deposizione chimica in fase vapore, permettendone così la successiva rielaborazione.

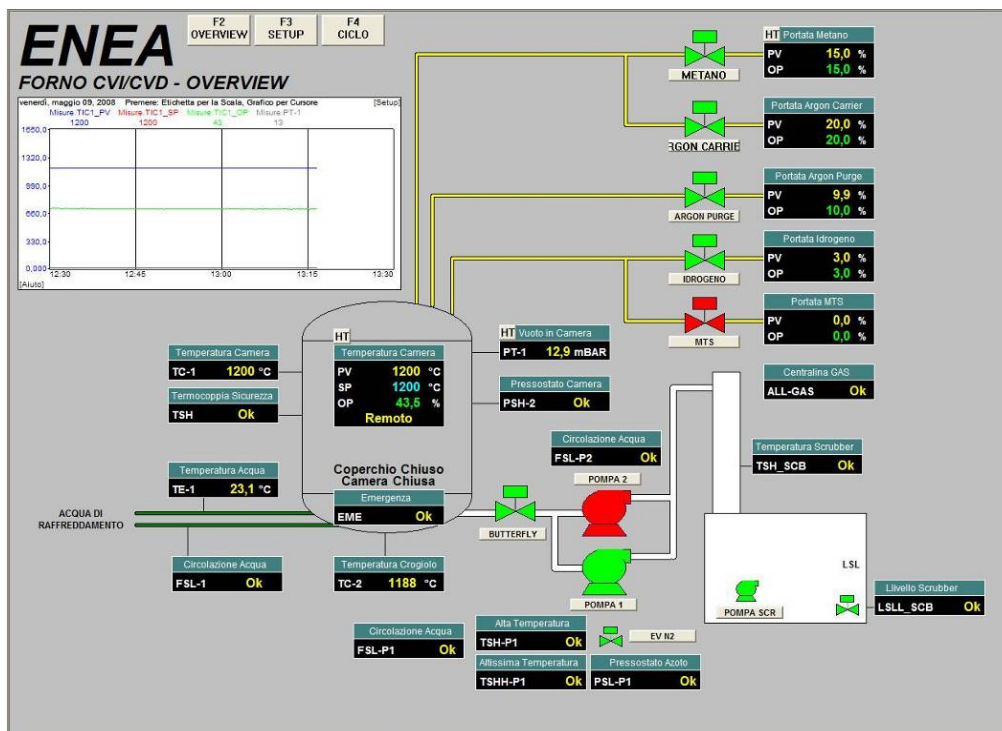


Figura 3.5: interfaccia grafica del software Specview Plus di controllo del processo

- **Sistema di rilevazione gas:** l'impianto è provvisto di tre centraline che gestiscono, indipendentemente dal T800, i sensori dei gas posti sia all'interno del box impianto (CH_4 , H_2 , MTS e HCl) che all'esterno (CH_4 e H_2). Il sistema, nel suo complesso, consente la gestione in sicurezza dei processi da parte degli operatori, sia durante la conduzione dei processi, che durante le fasi di apertura del forno.

3.1.2 Ottimizzazione dell'impianto

L'avvio delle attività sperimentali è stato preceduto dalla messa in opera di una serie di interventi di ottimizzazione dell'impianto e dall'esecuzione di prove necessarie alla verifica della sua corretta funzionalità. Di seguito vengono descritti i più significativi.

- Installazione valvola. Il processo di infiltrazione/deposizione chimica in fase vapore deve essere condotto sotto vuoto, con valori di pressioni dell'ordine di alcuni mbar. L'impianto è collegato ad un sistema di due pompe da vuoto che aspirano attraverso una tubazione regolata da una valvola butterfly automatica. La tubazione è collegata ad un bypass, dotato di una valvola manuale che consente di regolare il livello di pressione con maggiore precisione. Nell'eventualità in cui si verifichi un malfunzionamento che determini lo spegnimento delle pompe e quindi non possano più essere garantite le condizioni di pressione e di atmosfera inerte della camera, si è reso necessario dotare la tubazione di bypass di una valvola in grado di chiudersi automaticamente allo spegnimento delle pompe.
- Modifica del sistema di adduzione dell'MTS. Un'altra modifica sostanziale apportata all'impianto è stata quella relativa al sistema di alimentazione e misura dell'MTS. Per potere avere un maggiore controllo sulla portata dell'MTS, si è ritenuto necessario approntare un sistema di controllo e regolazione della portata dell'MTS sia in fase liquida che vapore. Il serbatoio dell'MTS è stato dotato di una intercapedine con attacchi rapidi a tenuta per l'ingresso e l'uscita dell'acqua scaldante proveniente da un bagno termostatico e di una termocoppia di tipo K, con relativo lettore installato sul pulpito di comando, in grado di misurare la reale temperatura dell'MTS all'interno del serbatoio stesso. Inoltre, per impedire l'eventuale condensazione dell'MTS lungo la tubazione di adduzione a causa di gradienti termici, la tubazione è stata rivestita con una calza scaldante isolata elettricamente, la cui temperatura viene controllata tramite un sensore termico PT100.

- Implementazione del T800. Le modifiche strutturali realizzate, hanno determinato la conseguente necessità di modificare anche le relative funzionalità del sistema di gestione T800.
- Mappatura termica della camera di reazione. La temperatura è uno dei parametri che maggiormente condiziona i processi di deposizione ed infiltrazione. L'impianto è dotato di tre termocoppie che misurano la temperatura in tre punti della camera di reazione: al fine di verificare l'omogeneità del profilo di temperatura lungo tutto l'asse della camera di reazione, è stata effettuata una mappatura termica. Nell'intervallo delle condizioni operative che si era previsto di utilizzare, sono state selezionate tre temperature, 900, 1000 e 1050°C, per le quali è stata effettuata la mappatura mediante una termocoppia graduata di tipo K (modello TC-INCONEL 600-KSE-MgO 1,5), interfacciata ad un sistema di misura esterno ed indipendente dal T800 (MEMOCAL). Questo ha consentito di individuare la zona utile di reazione in cui posizionare i campioni. Come si può evincere dai profili riportati nel grafico in figura 3.6, le condizioni termiche risultano sostanzialmente omogenee per quasi tutta l'altezza della camera (H=700mm), questo consente di sfruttare tutta l'area a disposizione per il posizionamento dei campioni da depositare o infiltrare. Il profilo di temperatura a 1200°C lungo l'asse della camera è stato estrapolato, tramite una regressione lineare, dalle misure effettuate alle altre tre temperature.

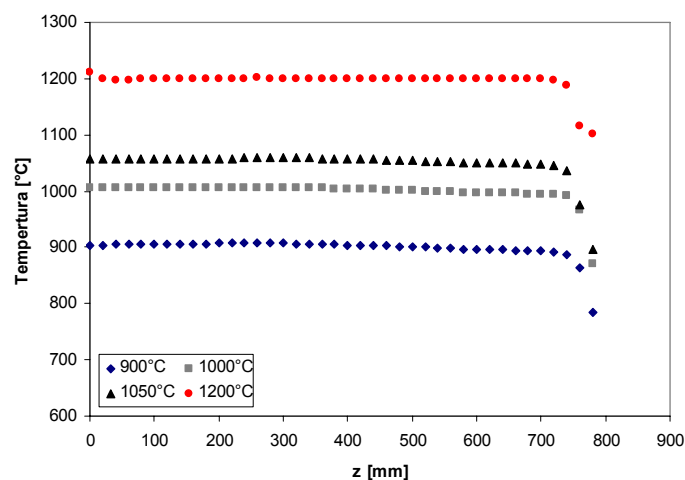


Figura 3.6: profili di temperatura all'interno della camera di reazione

- Esecuzione test di controllo. Modificato l'impianto ed il sistema di gestione, si è quindi proceduto ad eseguire delle prove di verifica del corretto funzionamento del sistema nel suo complesso. Si è accertata, per esempio, la regolare attivazione degli allarmi, la tenuta del vuoto del forno, sono stati verificati i meccanismi di controllo sull'immissione dei gas reagenti, le relazioni tra i diversi componenti etc.

3.2 Selezione delle materie prime

In tutte e tre le linee di attività sviluppate, sono state condotte sia prove di deposizione che di infiltrazione chimica in fase vapore, quindi sono stati utilizzati sia supporti non porosi che porosi. La deposizione o l'infiltrazione di Py-C o SiC è stata ottenuta dalla reazione di opportuni precursori gassosi.

3.2.1 CVD/CVI di Py-C: interfase fibra/matrice

Reagenti

Nella selezione dell'idrocarburo, da utilizzare quale precursore del carbonio pirolitico, si è fatto riferimento ai seguenti parametri:

- 1) peso molecolare e dimensione dell'idrocarburo;
- 2) rapporto C/H presente nella molecola.

Il peso molecolare, e di conseguenza la dimensione dell'idrocarburo, controllano la diffusione del gas all'interno delle porosità della preforma: più è leggero l'idrocarburo più è favorita la sua diffusione.

Inoltre, l'effetto inibente dell'idrogeno sul processo di deposizione del Py-C necessario ad evitare la prematura occlusione delle porosità superficiali (descritto nel capitolo 2), aumenta al diminuire del rapporto C/H dell'idrocarburo.

Tra gli idrocarburi, generalmente utilizzati per la produzione di Py-C mediante tecnica CVD/CVI, il CH₄ è quello che ha il minore peso molecolare e che esibisce il più basso rapporto C/H: è stato quindi scelto il metano quale precursore del carbonio pirolitico.

La reazione complessiva di decomposizione che porta alla formazione di carbonio pirolitico da metano è la seguente:



Si è scelto di condurre la reazione di decomposizione in presenza di idrogeno, per la sua azione di controllo sulla velocità di deposizione, e di argon, utilizzato sia come gas carrier che come gas di purge. La selezione dell'argon come gas carrier, deriva dal fatto che la presenza di argon favorisce la formazione di depositi con microstruttura più uniforme [2].

Le caratteristiche dei gas, che sono stati utilizzati nel corso della sperimentazione, sono riportati in tabella 3.2.

		Metano	Idrogeno	Argon
Produttore		AirLiquide	AirLiquide	AirLiquide
Purezza	[%]	99,95	99,999	99,999
Impurezze	[ppm]			
	H ₂ O	5	3	3
	O ₂	10	2	2
	C _n H _m totale	50	0,5	0,5
	CO ₂	10		
	H ₂	20		
	N ₂	200		
	C ₂ H ₆	200		

Tabella 3.2: caratteristiche dei reagenti gassosi utilizzati per la produzione di Py-C

Substrati non porosi

Il processo di deposizione di Py-C è stato condotto su substrati piani e non porosi di carta di grafite espansa (tabella 3.3). Tale scelta è derivata da considerazioni di ordine tecnico-economico. Grazie alle sue caratteristiche, quali per esempio il basso peso specifico, la resistenza agli shock termici, l'inerzia chimica, l'impermeabilità ai vapori corrosivi, il comportamento molto stabile sotto tutte le condizioni di vuoto e di pressione, la totale stabilità sotto cicli ripetuti di riscaldamento, l'assenza di leganti, la semplicità di manipolazione e di lavorabilità, si è ritenuto che la grafite espansa potesse rappresentare il materiale di riferimento ottimale per la messa a punto del processo di deposizione del carbonio pirolitico tramite CVD, oltre ad avere il notevole vantaggio del basso costo rispetto ad altre tipologie di supporti.

Prodotto	Dimensioni	Contenuto di carbonio	Densità apparente	Produttore
	[mm]	[%]	[kg/dm ³]	
Carta di grafite PAPYEX I980 SR	1000x1000x1	>98	1.1	Carbone Lorraine

Tabella 3.3: caratteristiche della carta di grafite espansa

Substrati porosi

Il processo di infiltrazione di carbonio pirolitico è stato condotto su preforme costituite da tessuti di fibre di carbonio.

Alcune caratteristiche dei tessuti in fibre di carbonio sono state determinate sperimentalmente: il diametro delle fibre è stato determinato mediante misure al SEM ($d_{fibra}=7\mu m$), la densità delle fibre tramite misure al picnometro ad elio ($\rho_{fibra}=1,8 \text{ g/cm}^3$) ed il numero di fibre per filo è stato calcolato con la procedura riporta nella tabella 3.4. Il valore così determinato $n_{fibre/filo}$, 2835 fil./yarn, è risultato abbastanza prossimo ad uno dei valori tipici dei prodotti commerciali, 2800 fil./yarn: quindi questo è il valore che è stato utilizzato nel prosieguo del lavoro.

Filo n°	Peso _{filo} [g]	Lunghezza _{filo} [mm]	$V_{fibra}=\pi d^2/4 * L_{filo}$ [cm ³]	Peso _{fibra} = $\rho_{fibra} * V_{fibra}$ [g]	$n_{fibre/filo}=\text{Peso}_{filo}/\text{Peso}_{fibra}$ [fil./yarn]
1	0,0046	23,2	8,9E-07	1,6E-06	2901
2	0,0045	22,8	8,8E-07	1,6E-06	2882
3	0,0054	26,6	1,0E-06	1,8E-06	2970
4	0,0106	55,2	2,1E-06	3,8E-06	2807
5	0,0101	52,9	2,0E-06	3,6E-06	2793
6	0,0099	52,0	2,0E-06	3,6E-06	2782
7	0,0045	23,3	9,0E-07	1,6E-06	2820
8	0,0095	50,6	1,9E-06	3,5E-06	2743
9	0,0111	57,3	2,2E-06	3,9E-06	2831
10	0,0112	58,2	2,2E-06	4,0E-06	2816
					media=2835

Tabella 3.4: procedura per la determinazione del numero di fibre/filo dei tessuti 2D di C

Le caratteristiche dei tessuti di carbonio utilizzati sono riassunte in tabella 3.5.

Prodotto	Tessitura	Peso [g/m ²]	Diametro fibre [μm]	Densità fibre [g/cm ³]	Numero di fibre per filo [fil./yarn]
Tessuti in fibre di C	Plain	200	7	1,8	2800

Tabella 3.5: caratteristiche dei tessuti 2D in fibre di C

In alternativa all'utilizzo di fibre lunghe, quali rinforzo di compositi ceramici, si è valutata la possibilità di utilizzare feltri in carburo di silicio. I feltri sono costituiti da fibre ceramiche di lunghezza variabile, senza direzioni preferenziali, ottenuti tramite le operazioni di cardatura (pettinatura) ed intreccio delle fibre stesse:

maggiore è il grado di intrecciatura, maggiore è la densità del feltro. La coesione strutturale della preforma fibrosa è quindi funzione dell'attrito fra le fibre.

La bassa resistenza alle sollecitazioni interlaminari è il punto debole dei compositi rinforzati con fibre lunghe. L'utilizzo dei feltri per la produzione di compositi ceramici, in applicazioni in cui le sollecitazioni cui sono sottoposti non sono eccessive, consente di valutare l'effetto di isotropia (feltri) ed anisotropia (tessuti) sulle proprietà meccaniche del composito, in particolare sulla resistenza alla sollecitazione interlaminare. L'utilizzo dei feltri potrebbe, inoltre, essere di interesse per componenti non sottoposti a sollecitazioni direzionali, ma per esempio di tipo termico come i liner delle camere di combustione, oltre che da motivazioni di ordine economico legate al loro basso costo [3].

Nella tabella 3.6 sono riportate le caratteristiche dei feltri acquistati ed utilizzati.

Prodotto	Dimensioni	Diametro fibre [μm]	Peso [g/m^2]	Numero di fibre per filo [fil./yarn]	Produttore
Feltri in fibre di SiC Tyranno ZM	840mmx4,7m	14	270	800	Ube Industries

Tabella 3.6: caratteristiche dei feltri in SiC

3.2.2 CVD/CVI di SiC

Reagenti

Il precursore selezionato per la produzione di carburo di silicio è il MetilTriClorosilano (MTS): silano di formula chimica CH_3SiCl_3 . L'MTS è il precursore ideale per la produzione di SiC in quanto il rapporto Si:C=1:1, è lo stesso di quello del SiC. Un'altra ragione risiede nel fatto che il CVD di SiC da MTS produce, quale sottoprodotto, acido cloridrico: l'HCl può giocare un ruolo importante nell'eliminare la deposizione di cristalli di Si puro durante la crescita dei film o dei cristalli di SiC [4]. In tabella 3.7 sono riportate le principali proprietà chimico-fisiche dell'MTS.

Formula	PM	Forma	Teb	Punto di infiammabilità	Tensione di vapore (T=20°C)	Densità	Produttore
	[g]		[°C]	[°C]	[hPa]	[g/cm^3]	
CH_3SiCl_3	149,47	Liquido	66,4	8	180	1,27	Carlo Erba

Tabella 3.7: proprietà fisiche e chimiche del MetilTricloroSilano

L'MTS è un liquido molto volatile, irritante, facilmente infiammabile, reagisce violentemente con l'acqua, è corrosivo in quanto decomponendosi dà luogo alla formazione di HCl ed infine può formare miscele di vapori /aria esplosive.

La reazione complessiva di decomposizione in fase gassosa dell'MTS, che porta alla formazione di β -SiC, è la seguente:



tale reazione viene condotta in presenza di argon, utilizzato quale gas carrier, e di idrogeno, le cui caratteristiche sono quelle riportate in tabella 3.2. La scelta dell'utilizzo di H_2 deriva dal fatto che la presenza di idrogeno determina un incremento della velocità di deposizione, in quanto promuove la riduzione dei legami Si-Cl sulla superficie del carburo di silicio in crescita.

Substrati non porosi

Il processo di deposizione di carburo di silicio è stato condotto su due tipologie di substrati piani e non porosi:

- piastre di carta di grafite espansa;
- piastre di molibdeno.

Le motivazioni alla base della scelta della carta di grafite, quale supporto per la deposizione di SiC, sono le medesime del processo di deposizione di Py-C ed anche in questo caso il loro utilizzo è stato funzionale alla determinazione della velocità di deposizione del carburo di silicio dai dati di aumento in peso dei campioni.

L'utilizzo del molibdeno è stato necessario all'esecuzione delle analisi XRD, per l'individuazione del carburo di silicio, in quanto i picchi del carbonio della carta di grafite avrebbero interferito.

Substrati porosi

Il processo di infiltrazione di carburo di silicio è stato condotto su diverse tipologie di substrati porosi, in cui variava sia la tessitura che la natura delle fibre. In particolare sono state utilizzate:

- Preforme costituite da tessuti e feltri in SiC, al fine di valutare l'effetto della anisotropia del substrato sul processo di infiltrazione.

- Preforme costituite da tessuti in C, per confrontare l'influenza della natura del rinforzo sul processo di infiltrazione.

Le caratteristiche dei tessuti e dei feltri in carburo di silicio, sono riportate nella tabella 3.8, mentre quelle dei tessuti in C sono state descritte nella tabella 3.5.

Prodotto	Tessitura	Peso [g/m ²]	Diametro delle fibre [μm]	Numero di fibre per filo [fil./yarn]	Produttore
Tessuti in fibre di SiC Tyranno LoxM	8HS	315	11	800	Ube Industries
Feltri in fibre di SiC Tyranno ZM	/	270	14	800	Ube Industries

Tabella 3.8: caratteristiche dei tessuti e dei feltri in carburo di silicio

3.2.3 CVD/CVI di Py-C: matrice di compositi C_f/C

La determinazione dei parametri del processo di produzione dei compositi in C_f/C è stata effettuata mediante l'esecuzione di prove di deposizione su substrati piani (carta di grafite) e poi sperimentata su substrati porosi (tessuti 2D in fibra di carbonio). Il precursore gassoso del carbonio selezionato è stato anche in questo caso il metano: le motivazioni alla base di tale scelta sono le stesse di quelle che hanno condotto all'utilizzo del metano per la deposizione dell'interfase in carbonio pirolitico. Le caratteristiche delle materie prime utilizzate, ossia reagenti gassosi e substrati, sono già state descritte nel paragrafo 3.2.1.

Le preforme utilizzate per il processo di infiltrazione chimica in fase vapore, sono state realizzate mediante la sovrapposizione di 8 strati di tessuti 2D in fibra di carbonio. La porosità iniziale della preforma, 60%, è stata calcolata con la procedura riportata di seguito, riferita ad uno stack di 8 tessuti di dimensioni 1cmx1cm (figura 3.7).

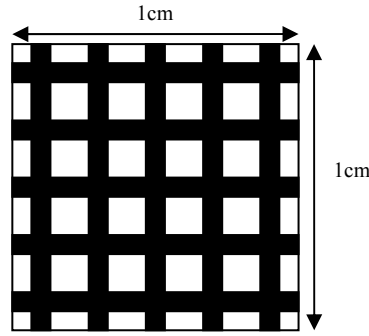


Figura 3.7: schema di uno degli 8 tessuti costituenti la preforma

Volume Fibra

$$V_{fibra} = \pi r_{fibra}^2 = 3,14 \times (3,5 \times 10^{-4})^2 = 3,85 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \quad (3.1)$$

Volume Filo

$$V_{filo} = V_{fibra} \times n_{fibra/filo} = 3,85 \times 10^{-7} \times 2800 = 1,08 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \quad (3.2)$$

Volume totale dei fili

$$V_{filiTot} = (V_{filo} \times n_{filo/cm}) \times 2 = 1,08 \times 10^{-3} \times 5 \times 2 = 1,08 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \quad (3.3)$$

Frazione volumetrica di fibre in uno stack di 8 tessuti, di superficie pari ad 1 cm² ed altezza h

$$F_{fibre} = \frac{V_{filiTot}}{V_{stack}} = \frac{1,09 \times 10^{-2}}{h_{tessuto} \times n_{tessuti}} = \frac{1,08 \times 10^{-2}}{0,027 \times 8} = 0,4 \quad (3.4)$$

Volume dello stack di tessuti non infiltrato

$$V_{TOT} = V_{fibre} + V_{vuoti} = 1 \text{ cm}^2 \times h \quad (3.5)$$

dividendo entrambi dell'equazione (3.5) per V_{TOT} si ottiene

$$\frac{V_{TOT}}{V_{TOT}} = \frac{V_{fibre}}{V_{TOT}} + \frac{V_{vuoti}}{V_{TOT}} \Rightarrow 1 = F_{fibre} + F_{vuoti} \quad (3.6)$$

dove F_{vuoti} è la frazione volumetrica dei vuoti, ossia la porosità iniziale

Porosità dello stack di tessuti non infiltrato

$$F_{vuoti} = P_{iniziale} = 1 - F_{fibre} = 1 - 0,4 = 0,6 \quad (3.7)$$

3.3 Processi CVD/CVI

Ognuna delle tre attività sviluppate, ha previsto l'esecuzione sia di prove di deposizione che di infiltrazione chimica in fase vapore, in cui sono stati variati i parametri operativi. La procedura seguita per l'effettuazione dei processi CVD e CVI è stata la medesima per tutte le linee di sviluppo.

3.3.1 Procedura

Prima del loro alloggiamento all'interno della camera di reazione, i campioni sono stati pesati, misurati e numerati. I campioni piani sono stati posizionati direttamente nell'apposito cestello porta-campioni in grafite, mentre le preforme, sia quelle costituite dai feltri che quelle ottenute dalla sovrapposizione dei tessuti in fibre di C o di SiC, sono state inserite nelle piastre porta-campioni, necessarie al contenimento dei materiali fibrosi nella fase iniziale di infiltrazione, durante la quale non risultano ancora coesi tra loro (figura 3.8).

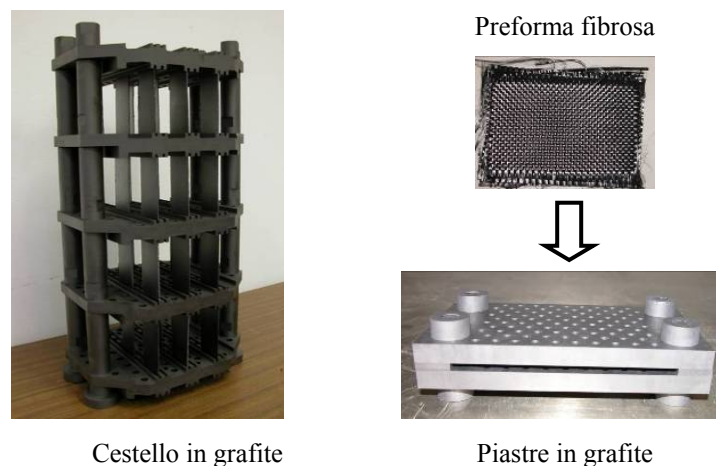


Figura 3.8: sistema di alloggiamento dei campioni

Posizionati i campioni all'interno della camera di reazione, il reattore è stato portato alla temperatura di processo per 2 ore in condizioni di vuoto ($P=1\text{ mbar}$), al fine di effettuare il degassaggio, ossia l'eliminazione di qualunque residuo gassoso o liquido intrappolato nelle porosità del coibente (Sigratherm), dopodiché è stato avviato il processo di infiltrazione o deposizione.

Poiché, per motivi di sicurezza, l'impianto non è abilitato a lavorare in continuo, è stato necessario condurre dei cicli di deposizione/infiltrazione, fino ad ottenere il totale di ore di processo prefissato. Ogni ciclo prevedeva 7 fasi: le fasi 1 e 2 e le

fasi 6 e 7 sono state effettuate rispettivamente solo all'inizio e alla fine di ogni processo, mentre le fasi da 3 a 5 sono state ripetute per ogni ciclo fino ad ottenere il numero di ore di processo previste (tabella 3.9).

Fase 1	Alloggiamento campioni e chiusura camera		
Fase 2	Effettuazione vuoto	Pressione iniziale	1 bar
		Pressione finale	P di processo
Fase 3	Riscaldamento	Temperatura iniziale	20°C
		Temperatura finale	T di processo
		Rampa	500°C/h
		Stabilizzazione temperatura	0,5 h
Fase 4	Stasi	Processo CVD/CVI	5-6h
Fase 5	Raffreddamento	Temperatura iniziale	T di processo
		Temperatura finale	20°C
		Rampa	500°C/h
Fase 6	Lavaggi e riempimento camera con Ar	Pressione iniziale	P di processo
		Pressione finale	1 bar
Fase 7	Apertura camera e prelievo campioni		

Tabella 3.9: descrizione della procedura dei processi di deposizione/infiltrazione

La fase 6 prevede il lavaggio della camera di reazione tramite riempimenti consecutivi con Ar. Viene eseguita alla fine dei cicli di processo, per allontanare eventuali residui gassosi dalla camera di reazione e consentire quindi l'apertura del forno in condizioni di sicurezza per il prelievo dei campioni.

Effettuato il prelievo, la fase successiva ha previsto la caratterizzazione chimico-fisica dei campioni, per la determinazione dei risultati conseguiti.

Il parametro monitorato per tutte e tre le linee di attività è stato la velocità di deposizione, definita come lo spessore di materiale depositato su un substrato piano e non poroso, per unità di superficie ed unità di tempo. La relazione utilizzata per il calcolo della velocità di deposizione è la seguente:

$$v_{deposizione} = \frac{(P_f - P_i)}{A_s \times t \times \rho} \quad [\mu\text{m/h}] \quad (3.8)$$

dove $(P_f - P_i)$ è l'aumento in peso del substrato in seguito alla deposizione, A_s è l'area superficiale del substrato disponibile per la deposizione, t è la durata del processo di deposizione e ρ è la densità del materiale depositato.

3.3.2 CVD/CVI di Py-C: interfase fibra/matrice

Sono state effettuate sia prove di deposizione che di infiltrazione chimica in fase vapore di carbonio pirolitico, utilizzando quale precursore gassoso il metano.

La reazione di decomposizione (reazione 3.2) è stata condotta in presenza di Ar e di H₂.

I processi di deposizione/infiltrazione, in relazione alla velocità di deposizione e allo spessore di deposito che era necessario ottenere, sono stati condotti con durate differenti.

CVD di Py-C

Tutte le prove di deposizione di carbonio pirolitico sono state condotte su piastre rettangolari di carta di grafite.

Prova preliminare

L'avviamento dell'attività sperimentale di messa a punto del processo di infiltrazione di carbonio pirolitico, è stata preceduta dall'esecuzione di una prova preliminare. Tale prova era funzionale alla verifica della corretta operatività di tutti i componenti dell'impianto, relativi alla linea di adduzione del metano, e del corrispondente processo di decomposizione.

Lungo l'asse verticale della camera di reazione, sono stati disposti 18 campioni rettangolari di carta di grafite espansa, di dimensioni 30x40mm, collegati fra loro con fibre di carbonio, posti a distanza di 40mm l'uno dall'altro. Inoltre al fine di potere valutare l'eventuale influenza del substrato sul processo di deposizione e per potere meglio apprezzare le differenze morfologiche tra deposito e substrato nell'osservazione al SEM, si è deciso di utilizzare anche dei substrati di molibdeno, in considerazione della sua elevata temperatura di fusione (2623°C): sono stati quindi disposti anche 4 piastre di molibdeno, di dimensioni 85x30mm.

In tabella 3.10 sono riportate le condizioni di processo a cui è stata condotta la deposizione del Py-C:

Parametri di processo	
Temperatura	= 1200°C
Pressione	= 12-13mabr
Portata di CH ₄	= 1500sccm
Portata di H ₂	= 300sccm
Portata di Ar _{carrier}	= 2000sccm
Portata di Ar _{purge}	= 5000sccm

Tabella 3.10: parametri di processo della prova preliminare di CVD di Py-C

La durata complessiva del processo di deposizione è stata di 18 ore: tempo stimato necessario ad ottenere uno spessore di deposito di carbonio pirolitico rilevabile sia dall'aumento in peso dei campioni, che dalle osservazioni al SEM.

Determinazione dei parametri di processo

Sono state avviate le prove per la messa a punto del processo di deposizione di carbonio pirolitico, al fine di determinare i parametri di processo che consentono di ottenere lo spessore ottimale di interfase da depositare tra fibra e matrice.

Anche in questo caso si è scelto di effettuare le prove di deposizione utilizzando quale supporto la carta di grafite, ma nell'esecuzione di tali prove è stato ottimizzato il sistema di alloggiamento dei campioni all'interno della camera di reazione. Si è utilizzato il cestello porta campioni, quale supporto per i campioni di carta di grafite di dimensioni 40mmx85mmx1mm. Questo ci ha consentito di ottenere il profilo di deposizione del carbonio pirolitico non solo lungo l'asse z della camera, ma anche nelle altre due direzioni, r e θ (figura 3.9).

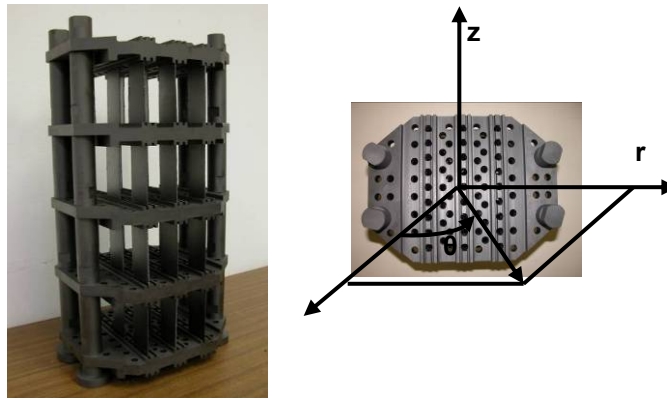


Figura 3.9: sistema di alloggiamento e relative coordinate dei campioni di carta di grafite

Tutte le prove sono state condotte seguendo il medesimo ciclo di riscaldamento, eseguito in più step fino al raggiungimento del numero di ore necessario all'ottenimento dello spessore desiderato di deposizione, descritto nella tabella 3.9.

Nelle tre prove di deposizione, sono state variate le portate dei gas, metano, idrogeno e argon, ed il rapporto CH_4/H_2 , mentre sono stati mantenuti costanti i seguenti parametri:

- Temperatura = 1200°C;
- Pressione = 12-13mbar;
- Velocità di flusso = 0,37m/s;
- Tempo di residenza = 1,9s.

Il tempo di residenza è stato calcolato dall'equazione 2.2.

In tabella 3.11 sono riportati i parametri operativi utilizzati per l'esecuzione di ogni prova di deposizione.

Prova n°	CH ₄		H ₂		Ar Carrier		α CH ₄ /H ₂	Totale Ar _{purge}	
	Portata [sccm]	Pressione parziale [mbar]	Portata [sccm]	Pressione parziale [mbar]	Portata [sccm]	Pressione parziale [mbar]		Portata [sccm]	Portata [sccm]
1	1500	5,1	300	1,0	2000	6,9	5	3800	5000
2	500	1,7	500	1,7	2800	9,6	1	3800	4000
3	250	0,8	250	0,8	3286	11,3	1	3786	4000

Tabella 3.11: parametri di processo delle tre prove di deposizione di Py-C

CVI di Py-C

Determinati i parametri del processo di deposizione di Py-C su substrati non porosi (prova n°3), il processo è stato sperimentato su substrati porosi. Nello specifico sono state utilizzate preforme costituite dalla sovrapposizione di tessuti in fibre di C e da feltri in SiC.

CVI di carbonio pirolitico su fibre di C

Le preforme sono state preparate dalla sovrapposizione di 7 tessuti di fibre di carbonio (tabella 3.5) di dimensioni 110x80mm, fino ad ottenere uno spessore totale di 3mm e sono state inserite nelle piastre portacampioni (figura 3.8), alla quota 465mm della camera di reazione. Il processo di infiltrazione è stato condotto per un totale di 15 ore, alle condizioni di reazione della prova n°3 (tabella 3.11).

CVI di carbonio pirolitico su fibre di SiC

Le preforme sono state realizzate con feltri, di dimensioni 90x105x3mm, costituiti da fibre in carburo di silicio, fibre Tyranno tipo ZM di diametro 14µm (tabella 3.8). Il sistema di alloggiamento impiegato è lo stesso di quello dei tessuti in carbonio (figura 3.8) e le preforme sono state posizionate alla quota 465mm. Sui feltri sono stati sperimentati i parametri delle deposizioni n°2 e n°3 (tabella 3.11).

3.3.3 CVD/CVI di SiC

I campioni, misurati e pesati, sono stati posizionati all'interno della camera di reazione: i campioni piani sono stati alloggiati direttamente nell'apposito cestello porta-campioni in grafite, mentre le preforme, sia quelle costituite dai feltri che quelle ottenute dalla sovrapposizione di 4 tessuti di fibre, sono state inserite nelle piastre porta-campioni (figura 3.8).

La deposizione di carburo di silicio è stata ottenuta utilizzando, quale precursore, il metiltriclorosilano, secondo la reazione di decomposizione 3.3.

La reazione deve essere condotta sia in assenza di ossigeno, per evitare la formazione di prodotti secondari, oltre che di acqua a causa del fatto che il metiltriclorosilano reagisce violentemente con essa. L'MTS è inoltre un prodotto irritante e facilmente infiammabile. Per i motivi sopra esposti, l'operazione di travaso dell'MTS, dalla bottiglia in cui viene acquistato al serbatoio termostato

da collegare all'impianto, risulta una fase critica. Si è quindi messo a punto un sistema che permette di effettuare il travaso in atmosfera controllata. Il sistema è costituito dalla bottiglia in vetro (capacità: 2,5 lt) e dal serbatoio in acciaio (capacità: 5lt), collegati tra loro con una tubazione per il flusso di MTS e a due tubazioni tramite le quali fluisce azoto. L'operazione di travaso viene condotta all'interno di una glove-box, in cui viene mantenuta una atmosfera inerte di azoto (figura 3.10).



Figura 3.10: glove-box in cui viene effettuato il travaso dell'MTS in atmosfera inerte

Inoltre l'MTS, in condizioni di temperatura e pressione ambiente, è un liquido: è stato quindi necessario realizzare il sistema di evaporazione, adduzione e misurazione della portata dell'MTS, descritto nel paragrafo 3.1.2.

Di seguito e nella tabella 3.12 sono riportate le condizioni di processo a cui è stata effettuata la deposizione/infiltrazione:

- Temperatura = 1000°C;
- Pressione = 8÷9mbar
- Velocità di flusso = 0,41m/s;
- Tempo di residenza = 0,03s.

Prova n°	CH ₃ SiCl ₃		H ₂		Ar Carrier		Totale	Ar _{purge}
	Portata [sccm]	Pressione parziale [mbar]	Portata [sccm]	Pressione parziale [mbar]	Portata [sccm]	Pressione parziale [mbar]	Portata [sccm]	Portata [sccm]
1	45	0,1	300	0,8	3000	8,1	3345	3000

Tabella 3.12: portate dei gas del processo CVI/CVD di SiC

Il tempo di residenza è stato calcolato con l'equazione 2.2: è importante sottolineare che questo valore corrisponde al tempo di permanenza del flusso gassoso nella zona di reazione, ma solo all'esterno della preforma. Non tiene in considerazione i fenomeni che avvengono nelle porosità, in cui i tempi di residenza sono superiori di molti ordini di grandezza [5].

I parametri di processo, sono stati ottenuti dallo scale up dei parametri utilizzati in un impianto CVI di dimensioni inferiori, situato presso il Centro Ricerche ENEA di Brindisi. Il trasferimento dei dati in scala maggiore è stato effettuato grazie al modello di calcolo sviluppato in ENEA, in grado di simulare la deposizione del carburo di silicio [6].

Il processo ha avuto una durata complessiva di 100h, ma è stato interrotto e poi ripreso dopo 32h, al fine di prelevare le preforme, parzialmente densificate, dalle piastre in grafite e posizzarle direttamente nel cestello porta-campioni, in modo da facilitarne l'ulteriore densificazione.

Terminate le 100h di processo, prima dell'apertura della camera di reazione, al fine di eliminare eventuali residui di HCl, sono stati effettuati lavaggi con argon della camera, sia a caldo che a freddo.

Aperta la camera, i campioni sono stati prelevati e pesati e si è quindi proceduto con la determinazione dei risultati conseguiti.

3.3.4 CVD/CVI di Py-C: matrice di compositi C_f/C

CVD di Py-C

I parametri del processo CVI per la produzione dei C_f/C, cioè le portate dei precursori gassosi ed il rapporto metano-idrogeno (α), sono stati determinati mediante l'esecuzione di due prove di deposizione chimica in fase vapore di carbonio pirolitico, su substrati piani e non porosi di carta di grafite (85mmx40mmx1mm).

Le due deposizioni sono state condotte per circa 20 ore a 1200°C e 9mbar ed i parametri di processo (tabella 3.13: prove n°1 e n°2), sono stati variati al fine di ottenere una velocità di deposizione di Py-C di circa 0,2 μ m/h: questo valore consente di evitare l'occlusione delle porosità superficiali della preforma fibrosa [7].

Prova n°			1	2	3	4	5
Parametro		U.M.					
CH ₄	Portata	[sccm]	1250	1650	1650	400	400
	Pressione parziale	[mbar]	3,0	3,5	3,4	2,1	2,3
H ₂	Portata	[sccm]	1250	1450	2750	800	1200
	Pressione parziale	[mbar]	3,0	3,1	5,6	4,2	6,8
Ar _{carrier}	Portata	[sccm]	1300	1300	0	500	0
	Pressione parziale	[mbar]	3,1	2,8	0	2,6	0
Portata Totale		[sccm]	3800	4400	4400	1700	1600
α (CH ₄ /H ₂)			1.0	1.1	0,6	0,5	0,3
Velocità di flusso		[m/s]	0,54	0,62	0,62	0,24	0,23
Tempo di residenza		[s]	1,3	1,1	1,1	2,9	3,1

Tabella 3.13: parametri di processo dei 5 test CVD condotti a 1200°C e 9mbar

Fissati i parametri di processo (prova n°2), sono state effettuate altre tre prove CVD (tabella 3.13: prove n°3 – 4 - 5), al fine di valutare l'effetto della concentrazione di idrogeno, della velocità di flusso e quindi del tempo di residenza dei gas di processo sulla velocità di deposizione del Py-C.

Infine, per determinare l'influenza della temperatura sul processo, sono state condotte altre due deposizioni variando la temperatura, rispettivamente a 1100°C e a 1300°C, mantenendo le condizioni di processo utilizzate nella prova n°2.

CVI di Py-C

I parametri di processo determinati con la prova n°2, sono stati utilizzati per condurre l'infiltrazione chimica in fase vapore di Py-C per la produzione di compositi CFCC in C_f/C. Sono state preparate quattro preforme mediante la sovrapposizione di 8 strati di tessuti 2D di fibre di carbonio, con tessitura plain.

Nella fase iniziale di infiltrazione, durante la quale i tessuti che costituiscono la preforma non risultano ancora coesi tra loro, le preforme sono state inserite tra le piastre in grafite porta-campioni.

I campioni sono stati posizionati a distanze crescenti dal punto di ingresso dei gas, cioè dal distributore posto nella parte alta della camera di reazione, e rispettivamente a 235, 357, 479 e 601mm.

Al fine di determinare la velocità di deposizione, all'interno della camera di reazione sono stati posizionati anche quattro campioni di carta di grafite, alla stesse distanze rispetto l'ingresso dei gas delle quattro preforme.

Posizionati i campioni all'interno della camera di reazione, prima di avviare il processo di infiltrazione/deposizione, il reattore è stato portato a 1200°C per 2h in condizioni di vuoto ($P=1\text{mbar}$), al fine di effettuare il degasaggio, ossia l'eliminazione di qualunque residuo gassoso o liquido intrappolato nelle porosità del coibente (Sigratherm).

Le preforme di fibre di carbonio e le piastre di carta di grafite, sono state trattate per 300 ore rispettivamente mediante infiltrazione e deposizione isobara/isoterma di carbonio pirolitico, utilizzando metano quale precursore (reazione 3.2) ed idrogeno e argon quali gas carrier. Il processo è stato condotto a 1200°C e 9mbar e le portate dei gas utilizzate sono state quelle determinate nel test n°2 di CVD (tabella 3.13). Dopo 64 ore, raggiunto un livello di densificazione sufficiente a garantire la coesione degli 8 strati costituenti le preforme, queste sono state prelevate dalle piastre di grafite e posizionate direttamente nel cestello portacampioni, in modo da facilitarne l'ulteriore densificazione. Nel corso delle 300 ore, il processo è stato periodicamente interrotto, per consentire il prelievo dei campioni e la rilevazione dei dati necessari al monitoraggio dell'andamento dell'infiltrazione.

3.4 Tecniche di caratterizzazione

3.4.1 Microscopia elettronica a scansione

Il Microscopio a Scansione Elettronica (SEM) permette l'osservazione di campioni con ingrandimenti e risoluzioni molto superiori rispetto alle tecniche di microscopia ottica: è possibile infatti raggiungere ingrandimenti fino a 100.000x, in quanto il SEM sfrutta come sorgente di radiazioni un fascio elettronico.

I componenti principali di un microscopio a scansione elettronica sono (figura 3.11):

- la sorgente di elettroni;
- il sistema per il vuoto;
- le lenti elettromagnetiche;
- i rivelatori di segnale;
- il sistema di trasformazione dei segnali in immagini;
- la camera porta-campioni.

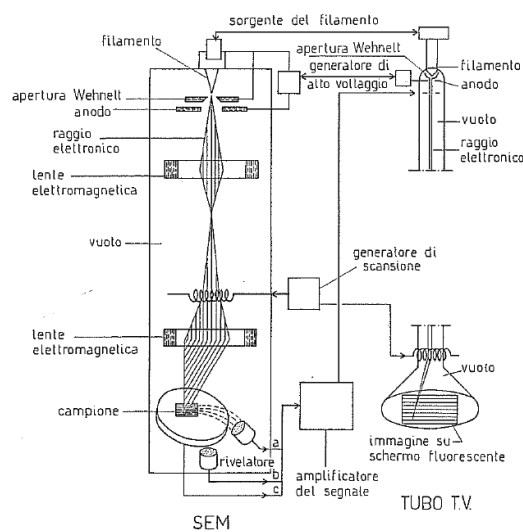


Figura 3.11: schema di funzionamento di un microscopio elettronico a scansione SEM [8]

Le sorgenti degli elettroni, detti primari, possono essere ad emissione termoionica o ad emissione di campo. Le sorgenti ad emissione termoionica sono di due tipi: catodo a filamento di tungsteno e catodo in esaboruro di lantanio (LaB_6). Il catodo viene riscaldato da una corrente elettrica a temperature elevate (2000-3000°K) ed in condizioni di vuoto spinto: per effetto termoionico il filamento emette elettroni. Il fascio di elettroni così generato, viene accelerato da un campo elettromagnetico

ed attraverso un sistema di lenti e di bobine elettromagnetiche viene focalizzato e deflesso per effettuare la scansione dell'area del campione che si vuole osservare. L'interazione del fascio di elettroni con il campione genera vari tipi di segnali, che vengono raccolti da opportuni rivelatori ed elaborati fino ad ottenere un'immagine a livelli di grigio.

Tra i segnali generati, quelli che vengono principalmente utilizzati sono:

- elettroni secondari: generati dall'interazione del fascio incidente con gli elettroni degli orbitali esterni, debolmente legati. Sono caratterizzati da bassa energia ($E \leq 50\text{eV}$), vengono detti secondari perchè provengono dal campione e non dal fascio e vengono espulsi per mezzo di processi anelastici. Poiché tali elettroni hanno bassa energia, vengono facilmente riassorbiti dalla materia e quindi riescono ad emergere solo quelli generati a piccole profondità (10nm). Di conseguenza, le immagini SEI (Secondary Electron Imaging) consentono di evidenziare bene gli aspetti morfologici, mentre gli effetti composizionali risultano trascurabili;
- elettroni retrodiffusi (backscattered): sono gli elettroni che appartengono al fascio primario, che subiscono una collisione elastica all'interno del materiale e vengono retrodiffusi all'esterno con una energia prossima a quella iniziale ($E \geq 5\text{eV}$). Non hanno elevata risoluzione topografica, ma danno informazioni di tipo composizionale. Quindi nelle immagini BSEI (Back Scattered Electron Imaging), l'informazione composizionale prevale su quella topografica permettendo di differenziare le fasi con diverso numero atomico medio: maggiore è il peso atomico del materiale, più sono gli urti in prossimità della superficie, più elettroni fuoriescono dal campione;
- raggi X, vengono generati quando un elettrone vicino al nucleo viene espulso dall'atomo. Ciò rende l'atomo instabile, per cui gli elettroni degli orbitali più esterni vanno ad occupare la lacuna così generata. Nel salto elettronico di stabilizzazione viene liberata energia sotto forma di raggi X: ogni elemento chimico emette raggi X con energie caratteristiche. Quindi l'uso del microscopio elettronico a scansione, corredato di spettrometro a raggi X (EDS, Energy Dispersive X-ray Spectroscopy o WDS, Wavelength Dispersive X-Ray Spectrometry), permette di effettuare

microanalisi elementari (puntuali o riferite ad aree molto discrete) del materiale, individuandone la composizione chimica.

Nel corso dell'attività sperimentale è stato utilizzato il SEM Leo 438 VP, corredato di rivelatore di raggi X EDS – Link ISIS 300. Le immagini al SEM sono state utilizzate nel corso della sperimentazione sia per osservare la morfologia e misurare lo spessore dei depositi sui substrati piani e attorno le fibre, che per effettuare caratterizzazioni composizionali mediante l'EDS. Per l'osservazione dei campioni C_f/C si è rivelata cruciale la tecnica di preparazione dei campioni, soprattutto nelle fasi iniziali del processo di infiltrazione in cui i tessuti costituenti le preforme non si presentavano sufficientemente coesi. In tali condizioni il taglio dei campioni determinava lo sfaldamento dei campioni ed anche l'inglobatura a freddo in resina epossidica e la successiva lucidatura del campione non si è mostrata adatta, vista l'elevata porosità dei campioni. La tecnica più efficace è risultata il taglio con sega a filo diamantato del campione e la sua osservazione tal quale.

3.4.2 Diffrattometria a raggi X

La tecnica si basa sul principio secondo cui un fascio di onde di lunghezza d'onda opportuna inviato su un cristallo viene deviato dagli atomi di quest'ultimo in direzioni determinate, secondo una legge nota come legge di Bragg (equazione 3.9):

$$2 d \sin\theta = n\lambda \quad (3.9)$$

dove n è un numero intero qualsiasi, d è la distanza tra una serie di piani paralleli del cristallo, θ l'angolo di incidenza della radiazione e λ la lunghezza d'onda della radiazione incidente.

Studiando la direzione e l'intensità dei fasci diffratti, è possibile risalire alle fasi cristalline presenti nel campione, per confronto con diffrattogrammi di riferimento. Affinché un'onda elettromagnetica venga diffratta da un cristallo, deve avere una lunghezza d'onda paragonabile alla distanza media tra gli atomi del reticolo cristallino. I raggi X, che hanno una lunghezza d'onda variabile tra 0,01 Å e 10 Å

circa, vengono quindi diffratti dai cristalli naturali, che in genere presentano distanze internucleari dell'ordine di 1 Å.

L'analisi XRD è stata utilizzata per l'individuazione della composizione dei depositi in carburo di silicio ottenuti per CVD su substrati metallici.

Le misure XRD sono state condotte a temperatura ambiente con un diffrattometro Philips per polveri con geometria Bragg-Brentano, usando come anodo Cu ($\lambda = 0.15418$ nm) operativo a 40kV e 30mA. I dati sono stati raccolti nell'intervallo 2θ $5^\circ - 80^\circ$, con step di 0.01° ed usando come timestep 8 secondi.

3.4.3 Picnometro ad elio

Misure di porosità e densità

La porosità dei campioni in C_f/C e la densità delle fibre di carbonio e della matrice dei C_f/C sono state determinate mediante il picnometro ad elio (AccuPyc 1330 Pycnometer - Micromeritics).

Il picnometro consente di determinare il volume e la densità di oggetti solidi, di forma regolare o irregolare, sotto forma di polveri o anche in massa compatta. In figura 3.12 è mostrato uno schema molto semplificato dello strumento.

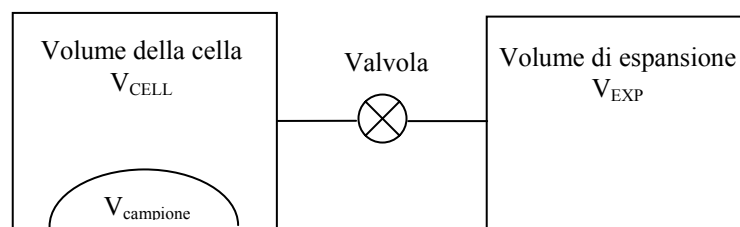


Figura 3.12: schema del picnometro ad elio

La misura del volume viene ottenuta dalla misura della variazione di pressione dell'elio all'interno di un volume calibrato. Il campione viene posizionato all'interno di una cella di volume tarato (V_{CELL}). Nelle condizioni iniziali il volume della cella e il volume di espansione sono a pressione ambiente ed a temperatura ambiente e la valvola è chiusa. La cella viene riempita di gas ad una pressione elevata P_1 e la valvola viene aperta, il gas fluisce nel volume di espansione, di volume noto V_{EXP} . Quando la valvola viene aperta la pressione diminuisce fino ad un nuovo valore di equilibrio, P_2 , che sarà tanto minore quanto maggiore è la quantità di campione nella cella.

Il volume del campione ($V_{campione}$) è dato dalla seguente relazione:

$$V_{campione} = V_{CELL} + \frac{V_{EXP}}{1 - \frac{P_1}{P_2}} \quad (3.10)$$

Il picnometro ad elio è stato utilizzato per fare una stima della porosità dei campioni in C_f/C, al procedere dell'infiltrazione, trascurando la porosità chiusa (equazione 3.11):

$$P\% = \frac{V_{totale} - (V_{fibre} + V_{matrice})}{V_{totale}} \times 100 \quad (3.11)$$

dove $V_{totale} = V_{fibre} + V_{matrice} + V_{pori}$ è il volume totale della preforma, calcolato dalle misure delle sue dimensioni effettuate con un calibro, e $V_{fibre} + V_{matrice}$ è il volume misurato dal picnometro.

Inserendo il peso del campione, lo strumento restituisce anche la misura di densità dalla relazione 3.12:

$$\rho = \frac{massa}{volume} \quad (3.12)$$

3.4.4 Prove di flessione a quattro punti

Per una preliminare valutazione delle caratteristiche meccaniche dei compositi C_f/C prodotti, sono state condotte due prove di flessione a 4 punti. Per la procedura di prova si è fatto riferimento ad uno degli standard di comune utilizzo: norma UNI EN 658-3:2002 “Ceramiche tecniche avanzate - Proprietà meccaniche di compositi ceramici a temperatura ambiente - Determinazione della resistenza a flessione”.

Le prove sono state condotte in controllo di spostamento, con velocità del pistone contante pari a 1 mm/min ed utilizzando una macchina elettroidraulica MTS - 880

da 50 kN (carico massimo applicabile), equipaggiata con una cella di carico da 5 kN di fondo scala.

La geometria di carico (4-Point – 1/3 Point - figura 1) utilizzata è quella definita in figura 3.13:

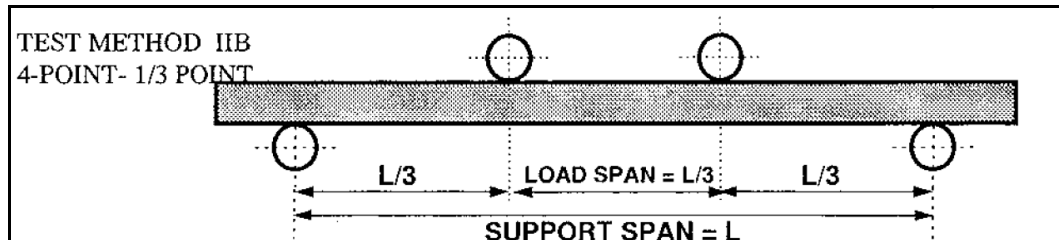


Figura 3.13: geometria del test di flessione a 4 punti

I valori di support span e di load span utilizzati, selezionati tra le geometrie proposte dalla normativa in relazione alle dimensioni dei campioni a disposizione, sono i seguenti:

- support span (l) = 75 mm
- load span ($l/3$) = 25 mm.

Durante le prove sono stati misurati, con una velocità di campionamento di 20 dati al secondo, il carico applicato P [N], la freccia η [mm] e la corsa del pistone. A partire da tali dati ed indicando con h ed L rispettivamente lo spessore e la larghezza del campione, sono stati ricavati:

1. Il valore della sollecitazione σ [MPa] mediante la formula 3.13:

$$\sigma = \frac{Pl}{Lh^2} \quad (3.13)$$

2. Il valore della deformazione ε [mm/mm] mediante la formula 3.14:

$$\varepsilon = \frac{108\eta h}{23l^2} \quad (3.14)$$

3. Il diagramma σ vs ε fino a rottura.

Bibliografia

- [1] M. Labanti “*Progetto PROMOMAT: sviluppo di processi di realizzazione e di metodi innovativi di progettazione e modellistica di materiali compositi high tech e coatings ceramici - RAPPORTO TECNICO 3ª ANNUALITÀ*”, Rapporto Tecnico Interno ENEA, 2006;
- [2] H. O. Pierson “*The Chemical Vapor Deposition of Carbon on Carbon Fibers*”, Carbon, 1975, Vol. 13, pp. 159-166;
- [3] W. Benzinger, K.J. Huettinger “*Chemistry and kinetics of chemical vapor infiltration of pyrocarbon – V. Infiltration of carbon felt*”, Carbon 37 (1999) 941-946;
- [4] T. M. Besmann “*Depletion Effects of Silicon Carbide Deposition from Methyltrichlorosilane*”, J. Am. Ceram. Soc. 75, (1992) 2899-2903;
- [5] J. Lavenac “*Microstructure of the pyrocarbon matrix in carbon/carbon composites*”, Composites Science and Technology 61 (2001) 339 -345;
- [6] L. Pilloni “*Modellizzazione del processo di infiltrazione chimica da fase vapore: sviluppo dei codici: Processo, ICVI e NICVI*”, Rapporto Tecnico Interno ENEA, Progetto Intesa di programma ENEA- MURST 4335/04, 2003;
- [7] P. Delhaes “*Chemical vapor deposition and infiltration processes of carbon materials*” Carbon 40 (2002) 641-657;
- [8] B. Fabbri “*Materie prime ceramiche: tecniche analitiche e indagini di laboratorio*”, Faenza Editrice, 1989.

CAPITOLO 4

RISULTATI E DISCUSSIONI

In questo capitolo vengono presentati e discussi i risultati conseguiti, rispettivamente nelle tre linee di sviluppo portate avanti nel corso della sperimentazione. L'attività riguardante gli interventi di ottimizzazione dell'impianto pilota CVI/CVD, che è stata svolta preliminarmente all'avvio dell'attività sperimentale, è già stata illustrata nel capitolo 3.

Nello specifico, sono stati determinati i parametri del processo di deposizione dell'interfase fibra-matrice in carbonio pirolitico, è stato effettuato uno studio relativo all'influenza del substrato sul processo di deposizione del carburo di silicio ed infine è stata avviata la messa a punto del processo di infiltrazione chimica in fase vapore per la produzione di compositi CFCC in C_f/C ed i relativi codici di calcolo per la simulazione dei processi di CVD/CVI di carbonio.

4.1 CVD/CVI di Py-C: interfase fibra/matrice

La messa a punto del processo di infiltrazione di carbonio pirolitico, quale interfase fibra-matrice di compositi ceramici rinforzati con fibre lunghe, è stata effettuata mediante l'esecuzione di prove di deposizione su substrati piani: *prove CVD di Py-C*. Determinati i parametri di processo, sono state eseguite anche delle prove di infiltrazione su preforme porose, costituite da tessuti 2D di fibre di carbonio e da feltri in fibre di carburo di silicio: *prove CVI di Py-C*. L'utilizzo di substrati piani e non porosi, ha consentito la determinazione della velocità di deposizione, in maniera affidabile e riproducibile.

4.1.1 CVD di Py-C

Prova preliminare

Al fine di verificare la corretta operatività dell'impianto, sia nel suo complesso che in particolare per la linea di produzione del carbonio, è stata eseguita una prova preliminare di deposizione chimica in fase vapore di Py-C, eseguita su substrati piani e non porosi di carta di grafite (tabella 3.10). Dalle misure di aumento in peso dei campioni ottenuti da tale prova, è stata calcolata la velocità di deposizione del carbonio pirolitico, in funzione della posizione nella camera di reazione (tabella 4.1 e figura 4.1). La quota z è stata misurata dal basso verso l'alto, quindi a distanze decrescenti dal distributore dei gas, posto all'ingresso della camera di reazione.

Campione	Posizione z	ΔP	Velocità di deposizione di Py-C	Spessore di Py-C depositato
n°	[mm]	[g]	[$\mu\text{m}/\text{h}$]	[μm]
<i>Carta di grafite</i>				
1	680	0,0448	0,48	18,5
2	640	0,0486	0,52	18,5
3	600	0,0597	0,64	18,6
4	560	0,0549	0,58	18,6
5	520	0,0724	0,77	18,8
6	480	0,1111	1,18	19,2
7	440	0,1101	1,17	19,2
8	400	0,1222	1,30	19,3
9	360	0,1181	1,26	19,3
10	320	0,1168	1,24	19,2
11	280	0,1234	1,31	19,3
12	240	0,1146	1,22	19,2
13	200	0,1394	1,48	19,5
14	160	0,1136	1,21	19,2
15	120	0,1302	1,38	19,4
16	80	0,1556	1,66	19,7
17	40	0,0883	0,94	18,9
18	0	0,0532	0,57	18,6
<i>Molibdeno</i>				
1	640	0,1299	0,64	11,5
2	440	0,3961	1,95	35,1
3	240	0,3570	1,76	31,6
4	40	0,2443	1,20	21,6

Tabella 4.1: velocità di deposizione e spessori del Py-C su carta di grafite e su molibdeno, in funzione della posizione lungo l'asse della camera di reazione

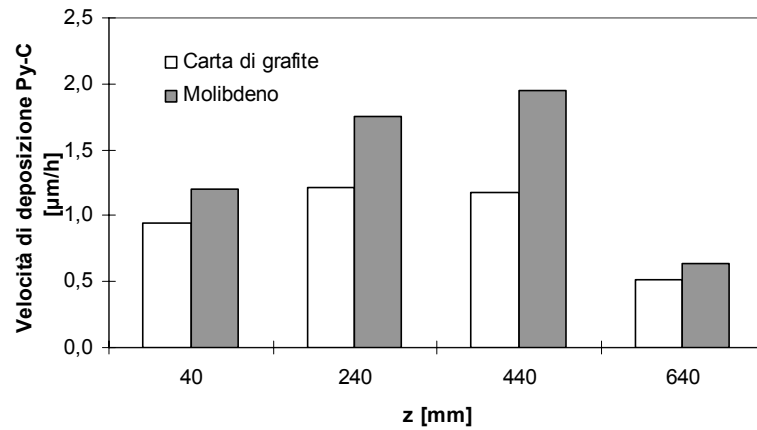


Figura 4.1: velocità di deposizione di Py-C al variare del substrato

Dal grafico riportato in figura 4.1, si può dedurre la non omogeneità del profilo di deposizione lungo l'asse del reattore e l'influenza del substrato sul processo di deposizione: la velocità di deposizione del carbonio pirolitico sul molibdeno risulta maggiore di quella sulla carta di grafite per tutte le quote.

Alcuni campioni sono stati osservati al SEM, in vuoto parziale, tramite l'utilizzo del detector per elettroni retrodiffusi. Gli spessori di carbonio pirolitico deducibili dalla differenza di peso dei campioni prima e dopo la deposizione, hanno trovato riscontro nelle misure effettuate al SEM: circa $19\mu\text{m}$ per la carta di grafite (figura 4.2) e circa $40\mu\text{m}$ per il campione in molibdeno nella posizione 440mm (figura 4.3). Risulta inoltre evidente la differente morfologia del deposito ottenuta sulle due tipologie di substrato: nello studio del meccanismo di crescita del carbonio su substrati metallici, molti autori riportano l'ipotesi che i metalli di transizione potrebbero catalizzare la decomposizione del metano verso forme di carbonio cristallino [1].

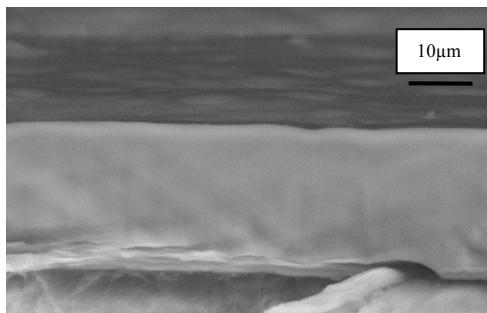


Figura 4.2: immagine SEM del Py-C depositato su carta di grafite

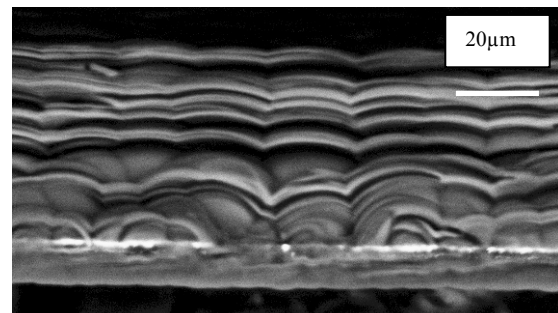


Figura 4.3: immagine SEM del Py-C depositato su molibdeno

La microanalisi EDS (figura 4.4) del deposito è stata effettuata solo su quello prodotto sui substrati in molibdeno, al fine di evitare l'interferenza del carbonio della carta di grafite nella rilevazione dei picchi del carbonio.

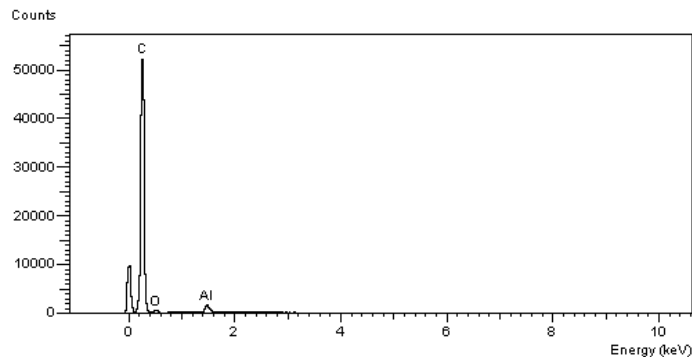


Figura 4.4: spettro EDS del deposito di Py-C su molibdeno

Verificata la corretta funzionalità di tutti i componenti dell'impianto e che il processo di decomposizione del metano avvenisse in maniera corretta, si è quindi proceduto all'avviamento di una campagna sperimentale sistematica, finalizzata alla determinazione dei parametri del processo di deposizione dell'interfase fibra/matrice Py-C.

Sono state eseguite tre prove di deposizione in cui sono stati variati i parametri operativi (tabella 3.11), quali il rapporto α tra le portate di CH_4 e di H_2 , e le singole portate dei gas di processo (metano, idrogeno ed argon), fino ad ottenere una velocità di deposizione di Py-C di $0,05 - 0,1 \mu\text{m}/\text{h}$. Questo è il valore di velocità che consente di ottenere in poche ore uno spessore di Py-C depositato di $0,1 - 0,4 \mu\text{m}$: valore di spessore che permette al carbonio pirolitico di assolvere in maniera ottimale la sua funzione di interfase fibra-matrice.

Deposizione n°1

Nell'esecuzione della prima prova sono stati utilizzati gli stessi parametri di processo della prova preliminare (tabella 3.11), è stato solo modificato il sistema di alloggiamento dei campioni all'interno della camera di reazione: i campioni sono stati posizionati nel cestello in grafite porta-campioni.

Dai dati riportati nella tabella 4.2 e nei grafici delle figure 4.5 e 4.6, è evidente che il valore di velocità di deposizione di Py-C ottenuto sia mediamente superiore al valore ricercato: $0,5 - 2 \mu\text{m}/\text{h}$ contro i $0,05 - 0,1 \mu\text{m}/\text{h}$ prefissati. Inoltre la distribuzione della velocità di deposizione, nelle tre direzioni della camera di

reazione, z , r e θ , definite nella figura 3.9, non è risultata omogenea. Si è quindi proceduto con l'esecuzione della prova n°2.

Campione n°	Area superficiale [cm ²]	Posizione campioni			ΔP [g]	Velocità di deposizione del PyC [μm/h]
		z	r	θ		
1	68,7	465	0	0	0,0724	0,94
2	71,2	343	0	0	0,1147	1,43
3	70,9	221	0	0	0,1495	1,88
4	71,3	99	0	0	0,1482	1,85
5	69,8	465	48	90	0,0676	0,86
6	71,7	343	48	90	0,1019	1,26
7	71,4	221	48	90	0,1274	1,59
8	70,9	99	48	90	0,1413	1,77
9	71,2	465	48	270	0,0733	0,91
10	69,4	343	48	270	0,1215	1,56
11	71,7	221	48	270	0,1625	2,01
12	70,7	99	48	270	0,1678	2,11
13	68,9	465	60	0	0,0368	0,47
14	72,4	343	60	0	0,0538	0,66
15	70,5	221	60	0	0,0690	0,87
16	71,1	99	60	0	0,0622	0,78
17	71,1	465	60	180	0,0674	0,84
18	68,5	343	60	180	0,1214	1,58
19	65,6	221	60	180	0,1442	1,95
20	66,6	99	60	180	0,1364	1,82
21	67,3	465	76,8	135	0,0511	0,68
22	68,2	343	76,8	135	0,0992	1,29
23	69,9	221	76,8	135	0,1319	1,68
24	70,2	99	76,8	135	0,1168	1,48
25	71,0	465	76,8	45	0,0384	0,48
26	70,7	343	76,8	45	0,0444	0,56
27	68,7	221	76,8	45	0,0487	0,63
28	71,4	99	76,8	45	0,0554	0,69
29	69,6	465	76,8	225	0,0505	0,65
30	71,3	343	76,8	225	0,1082	1,35
31	69,1	221	76,8	225	0,1539	1,98
32	71,1	99	76,8	225	0,1442	1,80
33	70,0	465	76,8	315	0,0422	0,54
34	69,7	343	76,8	315	0,0540	0,69
35	69,2	221	76,8	315	0,0759	0,97
36	69,0	99	76,8	315	0,0726	0,93

Tabella 4.2: velocità di deposizione di Py-C su carta di grafite ottenuto nella deposizione n°1

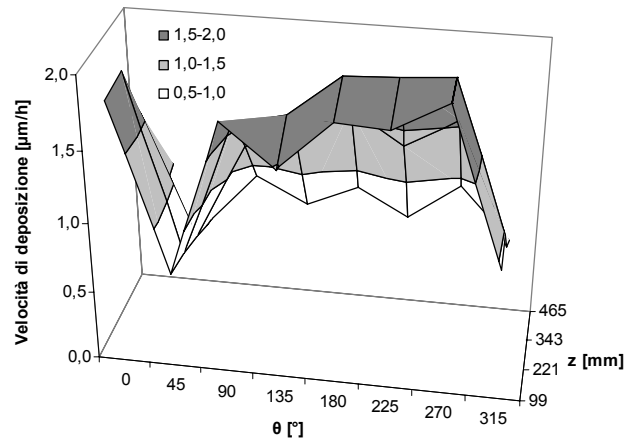


Figura 4.5: velocità di deposizione di PyC su carta di grafite in funzione delle due direzioni, z e θ , della camera di reazione (deposizione n°1)

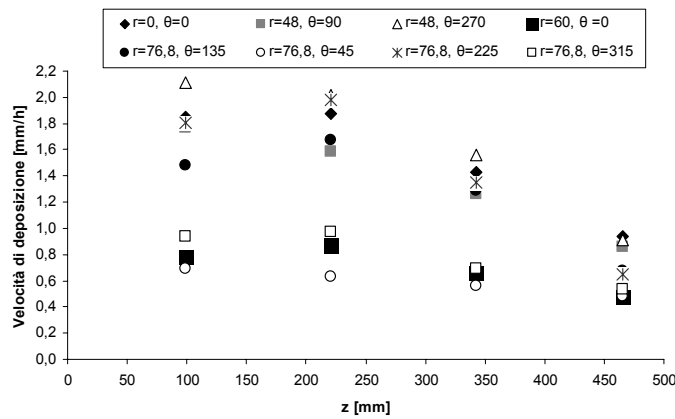


Figura 4.6: velocità di deposizione di Py-C su carta di grafite in funzione delle tre direzioni, z, θ ed r, della camera di reazione (deposizione n°1)

Deposizione n°2

Nell'esecuzione di tale prova sono stati variati sia il rapporto tra le portate volumetriche di metano e idrogeno, diminuito da 5 a 1, che le singole portate di metano e idrogeno (tabella 3.11). Tali scelte sono derivate da considerazioni relative all'effetto inibente dell'idrogeno sul processo di decomposizione del metano, precedentemente descritto (capitolo 2, paragrafo 2.2.3).

La riduzione di α , dovuta alla contemporanea diminuzione della portata di metano e all'aumento di quella dell'idrogeno, ha determinato una riduzione della velocità di deposizione del Py-C rispetto al valore ottenuto nella prova precedente (tabella 4.3). Inoltre, il profilo di deposizione del carbonio pirolitico lungo l'asse della camera di reazione è risultato più omogeneo (figura 4.7), ma mediamente ancora superiore al valore di velocità di deposizione che ci si era prefissati.

Campione n°	Area superficiale [cm ²]	Posizione			ΔP [g]	Velocità di deposizione del PyC [$\mu\text{m/h}$]
		z	r	θ		
1	69,35	343	0	0	0,0394	0,17
2	69,61	465	60	360	0,0218	0,09
3	67,64	465	60	180	0,0249	0,11
4	67,50	221	0	0	0,0415	0,18
5	69,01	221	48	270	0,0292	0,13
6	69,32	343	48	270	0,0276	0,12
7	68,80	99	0	0	0,0431	0,19
8	73,48	343	48	90	0,0350	0,14
9	72,31	221	48	90	0,0458	0,19
10	74,03	343	60	180	0,0263	0,11
11	70,27	343	60	360	0,0317	0,13
12	67,18	221	60	180	0,0342	0,15
13	69,76	99	60	360	0,0371	0,16
14	69,35	99	60	360	0,0326	0,14
15	67,63	465	0	0	0,0208	0,09
16	65,34	221	60	360	0,0296	0,13

Tabella 4.3: velocità di deposizione di Py-C su carta di grafite (deposizione n°2)

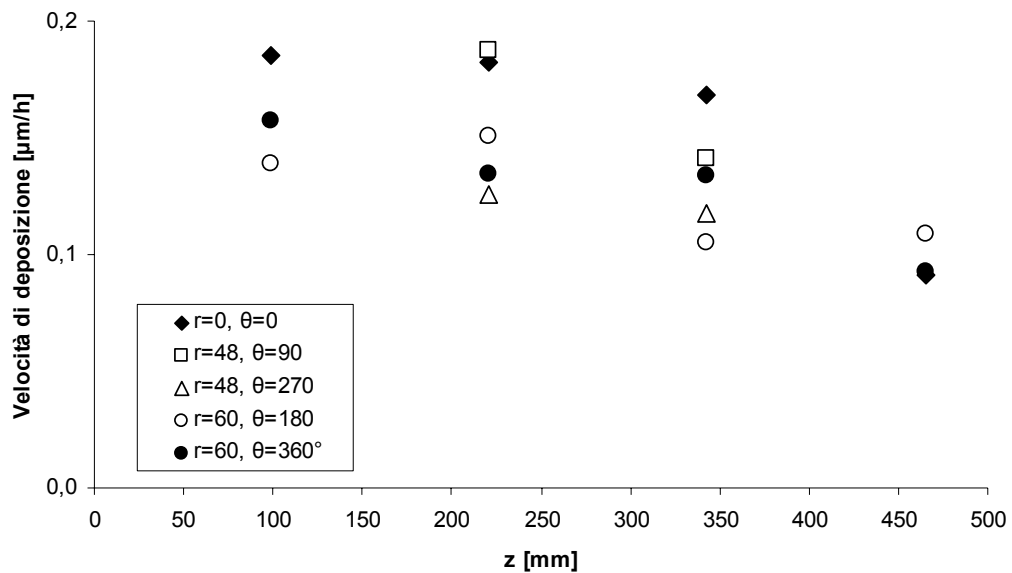


Figura 4.7: velocità di deposizione di Py-C su carta di grafite in funzione delle tre direzioni, z, θ ed r, della camera di reazione (deposizione n°2)

Deposizione n°3

Si è proceduto alla conduzione di un'ulteriore prova di deposizione, in cui è stato dimezzato il valore delle portate volumetriche di metano e idrogeno, mantenendo costante e pari a 1 il loro rapporto (tabella 3.11).

Dai dati riportati nella tabella 4.4 e nei grafici delle figure 4.8 e 4.9, risulta evidente che i parametri di processo impostati in questa prova hanno consentito di ottenere un valore di velocità di deposizione compreso tra 0,05 e 0,1 μ m/h, esattamente corrispondente all'obiettivo che ci si era prefissati. Inoltre il profilo di deposizione del carbonio pirolitico è risultato omogeneo lungo tutte e tre le direzioni della camera di reazione: questo consente di sfruttare l'intero volume del crogiolo per l'alloggiamento dei campioni ed ottenere dei depositi con le medesime caratteristiche chimico-fisiche.

Campione n°	Area superficiale [cm ²]	Posizione			ΔP [g]	Velocità di deposizione del PyC [μ m/h]
		z	r	θ		
1	72,06	465	0	0	0,0109	0,07
2	71,30	343	0	0	0,0139	0,09
3	72,39	221	0	0	0,0108	0,07
4	70,17	99	0	0	0,0110	0,07
5	71,80	465	48	90	0,0079	0,05
6	69,19	343	48	90	0,0143	0,09
7	70,71	221	48	90	0,0130	0,08
8	68,63	99	48	90	0,0116	0,08
9	71,81	465	48	270	0,0090	0,06
10	68,58	343	48	270	0,0114	0,07
11	71,72	221	48	270	0,0100	0,06
12	72,06	99	48	270	0,0084	0,05
13	69,28	465	60	360	0,0088	0,06
14	72,47	343	60	360	0,0109	0,07
15	71,13	221	60	360	0,0102	0,06
16	70,88	99	60	360	0,0074	0,05
17	68,66	465	60	180	0,0079	0,05
18	71,97	343	60	180	0,0094	0,06
19	70,54	221	60	180	0,0108	0,07
20	71,02	99	60	180	0,0127	0,08

Tabella 4.4: velocità di deposizione di Py-C su carta di grafite (deposizione n°3)

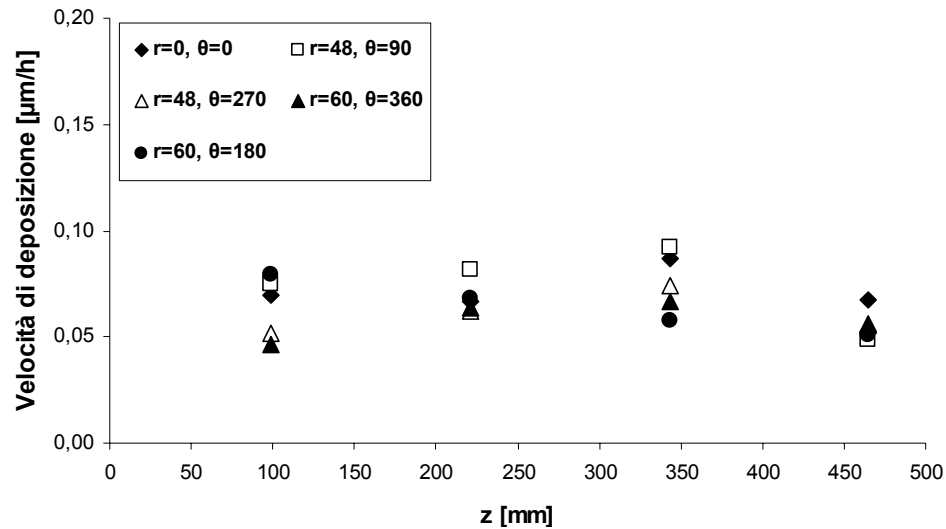


Figura 4.8: velocità di deposizione di Py-C in funzione delle tre direzioni, z, θ ed r, della camera di reazione (deposizione n°3)

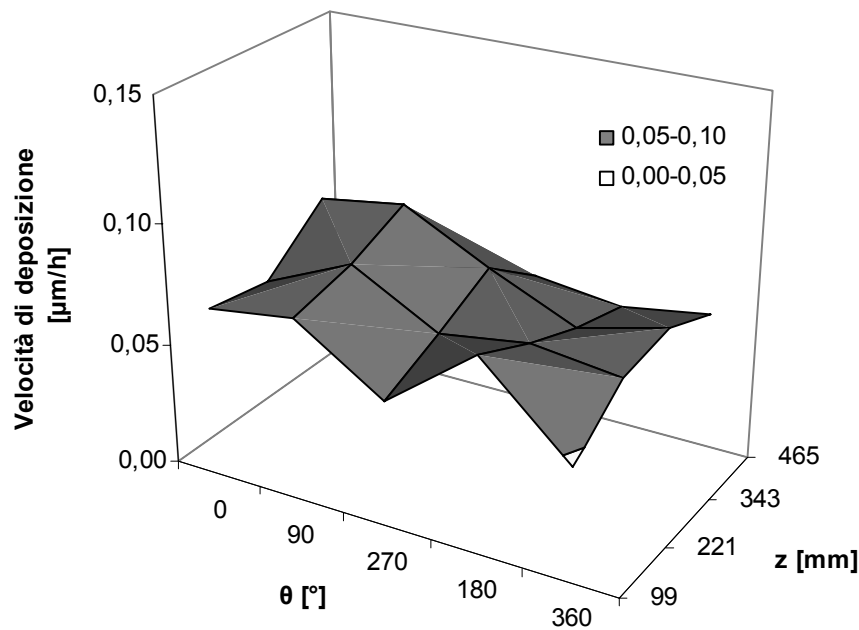


Figura 4.9: velocità di deposizione di PyC su carta di grafite in funzione delle due direzioni, z e θ , della camera di reazione (deposizione n°3)

I risultati conseguiti nelle tre prove di deposizione su carta di grafite, hanno dato conferma dell'effetto inibente esercitato dall'idrogeno sul processo di deposizione del carbonio pirolitico. Infatti, a parità di velocità di flusso e di tempo di residenza, riducendo il rapporto α tra le portate volumetriche di metano ed idrogeno da 5 ad 1, si è ottenuta una riduzione della velocità di deposizione del

carbonio pirolitico. L'uniformità del profilo di deposizione lungo l'asse del reattore è stato ottenuto, a parità di α , riducendo le portate dei gas precursori.

4.1.2 CVI di Py-C

CVI di carbonio pirolitico su fibre di C

Determinati i parametri di processo con la prova di deposizione n°3 (tabella 3.11), questi sono stati utilizzati per condurre l'infiltrazione chimica in fase vapore del carbonio pirolitico su preforme costituite da tessuti in fibre di C. Dalle immagini al SEM (figura 4.10), è stata dedotta lo spessore del deposito di Py-C prodotto, variabile tra $0,8\mu\text{m}$ e $1,5\mu\text{m}$. I valori ottenuti sono corrispondenti a quelli attesi, con un valore di velocità di deposizione di $0,05\text{-}0,1\mu\text{m/h}$ in 15 ore di infiltrazione. Quindi le misure di velocità di deposizione ottenute su substrati non porosi, sono risultate riproducibili per i substrati porosi, costituiti da tessuti plain 2D di fibre di carbonio.

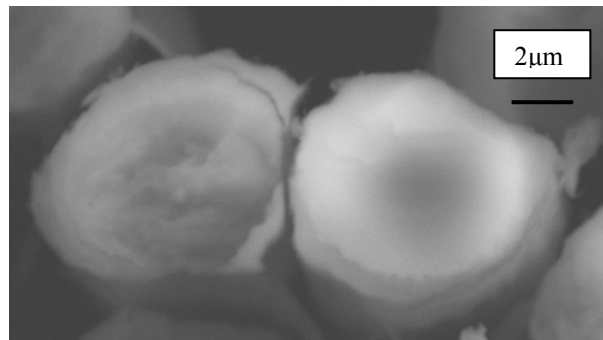


Figura 4.10: immagine al SEM in sezione del deposito di Py-C su fibre di carbonio

CVI di carbonio pirolitico su fibre di SiC

Per l'infiltrazione chimica in fase vapore del Py-C in feltri di fibre di carburo di silicio, sono stati sperimentati i parametri delle deposizioni n°2 e n°3 (tabella 3.11): a parità di tempo di residenza e di α , dalla prova 2 alla 3, sono state dimezzate le portate volumetriche di metano ed idrogeno. Dalle misure degli spessori di Py-C depositati effettuate al SEM (figure 4.11 e 4.12), è stata calcolata la velocità di deposizione: in entrambi i casi si è ottenuta una velocità di deposizione superiore, di un ordine di grandezza, rispetto a quella ottenuta sulla carta di grafite (tabella 4.5). Ciò è da attribuire alla differenza del tempo di residenza che intercorre tra il valore calcolato (equazione 2.2) e corrispondente al valore effettivo di t_r sulla superficie della carta di grafite e quello molto superiore che invece si instaura all'interno delle porosità del feltro: un tempo di residenza

più elevato consente quindi al metano di decomporsi e depositarsi in misura maggiore. Questo non si è riscontrato sui tessuti di carbonio, a causa della tessitura plain molto più fitta dei tessuti che riduce quindi la diffusione del metano nelle porosità.

Inoltre la maggior velocità di deposizione ottenuta nelle condizioni n°2, rispetto a alle condizioni della prova n°3 (tabella 4.5), è da attribuire alla maggiore concentrazione di metano utilizzata nella prova n°2.

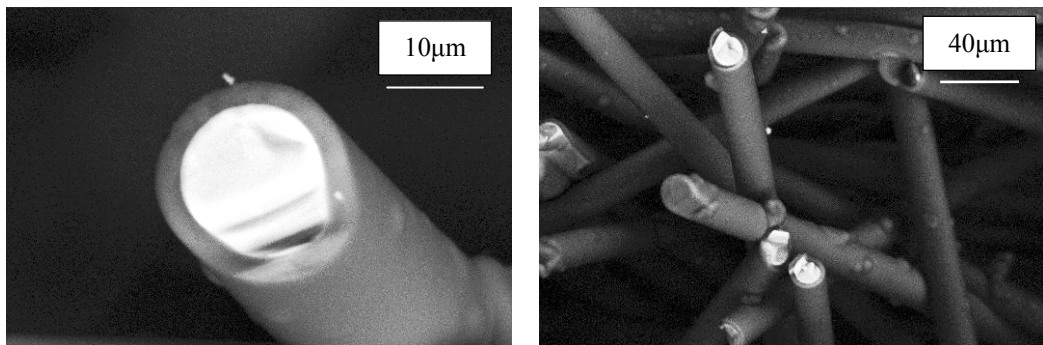


Figura 4.11: spessore di Py-C depositato sulle fibre del feltro in SiC (parametri di processo della deposizione n°2)

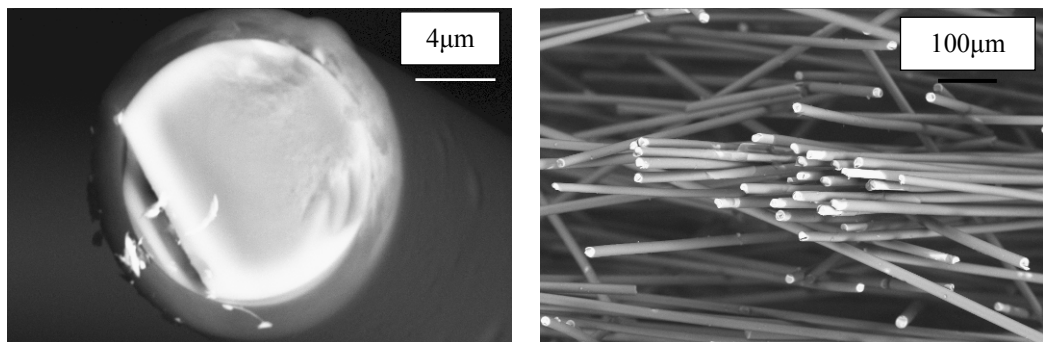


Figura 4.12: spessore di Py-C depositato sulle fibre del feltro in SiC (parametri di processo della deposizione n°3)

Prova	Posizione campione	Velocità media di deposizione	Spessore teorico di Py-C	Spessore reale di Py-C	Velocità di deposizione reale
n°	[mm]	[µm/h]	[µm]	[µm]	[µm/h]
2	465	0,01	$0,01\mu\text{m/h} \times 15\text{h} = 0,15\mu\text{m}$	2,5	0,17
3	465	0,06	$0,06\mu\text{m/h} \times 10\text{h} = 0,6\mu\text{m}$	1,5	0,15

Tabella 4.5: differenza tra velocità di deposizione teorica e reale del Py-C depositato sulle fibre dei feltri in SiC

4.2 CVD/CVI di SiC

Al fine di analizzare il processo di deposizione/infiltrazione del carburo di silicio, in relazione sia alla natura chimico-fisica del substrato che alla sua morfologia, sono state utilizzate diverse tipologie di substrati, sia non porosi che porosi. L'utilizzo di supporti differenti ha consentito di:

- determinare la velocità di deposizione direttamente dai dati di aumento in peso dei campioni di carta di grafite;
- valutare l'effetto della tessitura sulle caratteristiche del composito, dall'infiltrazione di SiC in preforme costituite da tessuti e feltri in SiC;
- confrontare l'influenza della natura del rinforzo sul processo di infiltrazione, dall'infiltrazione di SiC anche su preforme costituite da tessuti in C;
- eseguire l'analisi XRD per l'individuazione del carburo di silicio, sul deposito ottenuto sulle piastre di molibdeno.

Il processo di deposizione ed infiltrazione di carburo di silicio è stato condotto alle condizioni riportate nel paragrafo 3.3.3.

Determinazione della velocità di deposizione

Dalle misure di aumento in peso conseguito dai campioni di carta di grafite, è stata determinata la velocità di deposizione, ottenuta durante il processo, in funzione della posizione dei campioni all'interno della camera di reazione (figura 4.13).

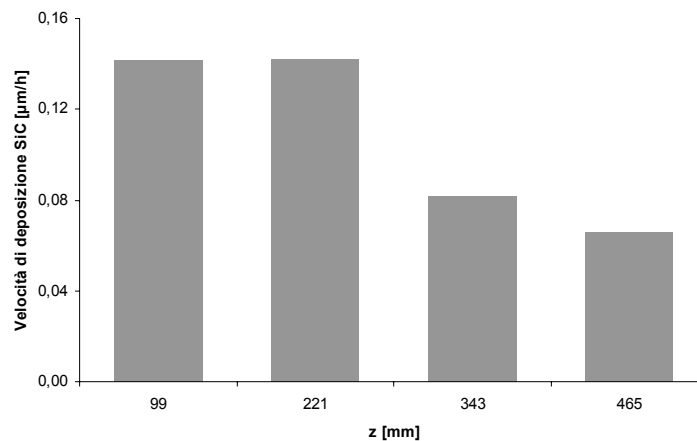


Figura 4.13: velocità di deposizione di SiC, su carta di grafite, in funzione della posizione z dei campioni all'interno della camera di reazione

Il modello di calcolo del processo di deposizione del SiC, sviluppato in ENEA per un impianto CVI/CVD di dimensioni inferiori situato presso il Centro Ricerche ENEA di Brindisi, ha consentito, mediante lo scale-up dei parametri di processo, di fare una previsione sul valore di velocità di deposizione conseguibile nelle condizioni utilizzate per la conduzione della prova [2].

In base ai calcoli teorici, così effettuati, si era stimato di ottenere una velocità di deposizione di 0,3 μ m/h: dai dati sperimentali si è ottenuta una velocità di deposizione di circa 0,1 μ m/h. Questo ha dato conferma dell'affidabilità del codice di calcolo: il valore di velocità di deposizione ottenuto è comunque dello stesso ordine di grandezza di quello calcolato con il modello. La differenza è verosimilmente da attribuire alle diversità strutturali tra i due impianti: in particolare al diverso e meno preciso sistema di adduzione dell'MTS dell'impianto di dimensioni inferiori. Sarà quindi necessaria una riqualificazione del modello di calcolo sul nuovo impianto, tenendo in considerazione gli interventi di ottimizzazione apportati.

Influenza della natura e della tessitura del substrato sulla quantità di SiC depositato

In tabella 4.6 sono riportati i dati dell'aumento in peso percentuale dei diversi tessuti sottoposti ad infiltrazione

Campione	Posizione z [mm]	Velocità media di deposizione [μ m/h]	ΔP %	Spessore di SiC depositato [μ m]	Velocità di deposizione ottenuta [μ m/h]
Feltro in SiC	465	0,07	61%	1,3	0,01
Tessuti 8HS in SiC	465	0,07	50%	1,3	0,01
Tessuti plain in C	343	0,08	44%	0,35	0,004

Tabella 4.6: aumento in peso percentuale dei tessuti

Osservando i dati riportati in tabella 4.6 si possono trarre tre diversi ordini di considerazioni:

1. L'aumento in peso percentuale conseguito dal feltro in SiC è superiore a quello dei tessuti in SiC, ma lo spessore di carburo di silicio è lo stesso, circa $1,3\mu\text{m}$, e quindi anche i valori di velocità di deposizione risultano paragonabili (figure 4.14 e 4.15). Da ciò si può dedurre, che a parità di natura di rinforzo (fibre in carburo di silicio), la distribuzione non orientata delle fibre del feltro non influisce sul processo di infiltrazione, mentre la maggiore area superficiale del feltro giustifica il maggiore aumento in peso conseguito rispetto alle preforme costituite dai tessuti.

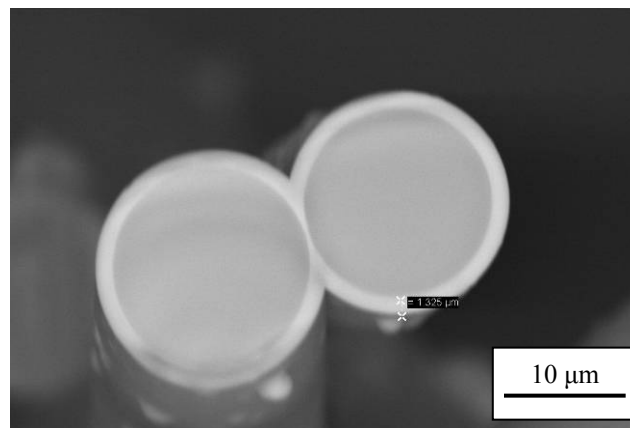


Figura 4.14: spessore di SiC depositato sulle fibre del feltro in SiC

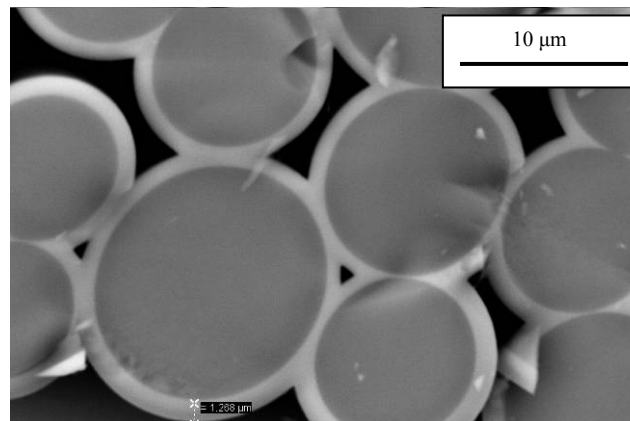


Figura 4.15: spessore di SiC depositato sulle fibre del tessuto 8HS in SiC

2. L'aumento in peso percentuale sia del feltro che del tessuto in SiC, è maggiore rispetto a quello dei tessuti in C e a ciò corrisponde anche uno spessore di SiC depositato sulle fibre in C inferiore (circa 350nm) (figura 4.16) rispetto a quello attorno le fibre in SiC. Questa differenza può essere attribuibile a due fattori: alla differente natura delle fibre costituenti le preforme e alla diversa

tipologia di tessitura. Innanzitutto si può dedurre che i substrati in fibre di carburo di silicio favoriscono il processo di deposizione del SiC, rispetto a substrati in fibre di carbonio. Inoltre la tessitura dei tessuti di fibre di C utilizzati, è del tipo plain, molto più fitta della tessitura 8 harness satin dei tessuti in SiC ed ovviamente dei feltri, non tessuti: questo ha determinato la minore quantità di SiC depositato sulle fibre di carbonio rispetto alle fibre di carburo di silicio, a parità di condizioni di processo.

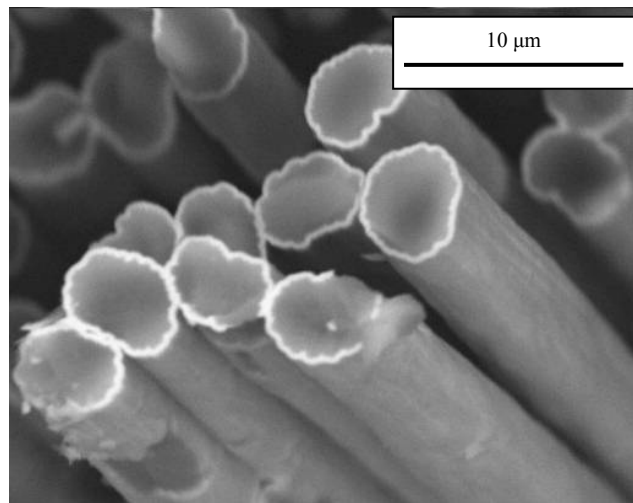


Figura 4.16: spessore di SiC depositato sulle fibre del tessuto in C

3. Sia per i feltri di SiC che i tessuti di C la velocità di deposizione ottenuta è inferiore rispetto a quella ottenuta sulla carta di grafite (tabella 4.6). Questo risultato risulta opposto a quanto invece riscontrato nel confronto della velocità di deposizione del Py-C tra substrati piani e porosi. La differenza principale deriva, oltre che dalla differente natura dei precursori, il CH_4 ha un peso molecolare molto inferiore rispetto a quello dell'MTS, quindi la sua diffusione all'interno delle porosità è favorita, ma anche probabilmente dai differenti tempi di residenza. Il tempo di residenza molto breve utilizzato per il processo di infiltrazione del SiC, 0,03s rispetto ai 1,9s del processo del Py-C, probabilmente non dà il tempo all'MTS di diffondere all'interno delle porosità dei substrati porosi.

Influenza della natura e della tessitura del substrato sulla morfologia del SiC depositato

Dalle immagini al SEM si è riscontrata una non uniforme morfologia del SiC depositato: in particolare sulle fibre degli strati più esterni dei tessuti e dei feltri in SiC (figura 4.17): il deposito presenta una struttura globulare. Questa struttura è analoga a quella ottenuta sui campioni di molibdeno, di carta di grafite e su tutte le altre superfici piane su cui si è depositato il SiC (quali per esempio il cestello porta-campioni o il crogiolo) (figura 4.17), mentre è quasi inesistente sulle fibre in C e sugli strati interni del tessuto e del feltro in SiC (figura 4.18). I tessuti di C, durante tutte le 100h di infiltrazione sono stati mantenuti all'interno delle piastre di grafite, poiché in seguito all'apertura della camera dopo le 32h di infiltrazione, i tessuti non presentavano una adesione sufficiente a consentire la prosecuzione dell'infiltrazione senza il supporto delle piastre di grafite. Quindi tale differenza di morfologia del SiC probabilmente non è da attribuire all'influenza della natura e/o della tessitura del substrato, quanto a variazioni di flusso: il gas nel diffondere all'interno delle porosità verosimilmente modifica le sue condizioni di flusso e ciò fa sì che il deposito non presenti più la struttura globulare. La variazione delle condizioni di flusso probabilmente condiziona il meccanismo di deposizione del carburo di silicio: la struttura globulare del deposito sugli strati più esterni potrebbe essere conseguenza di una nucleazione in fase gas.

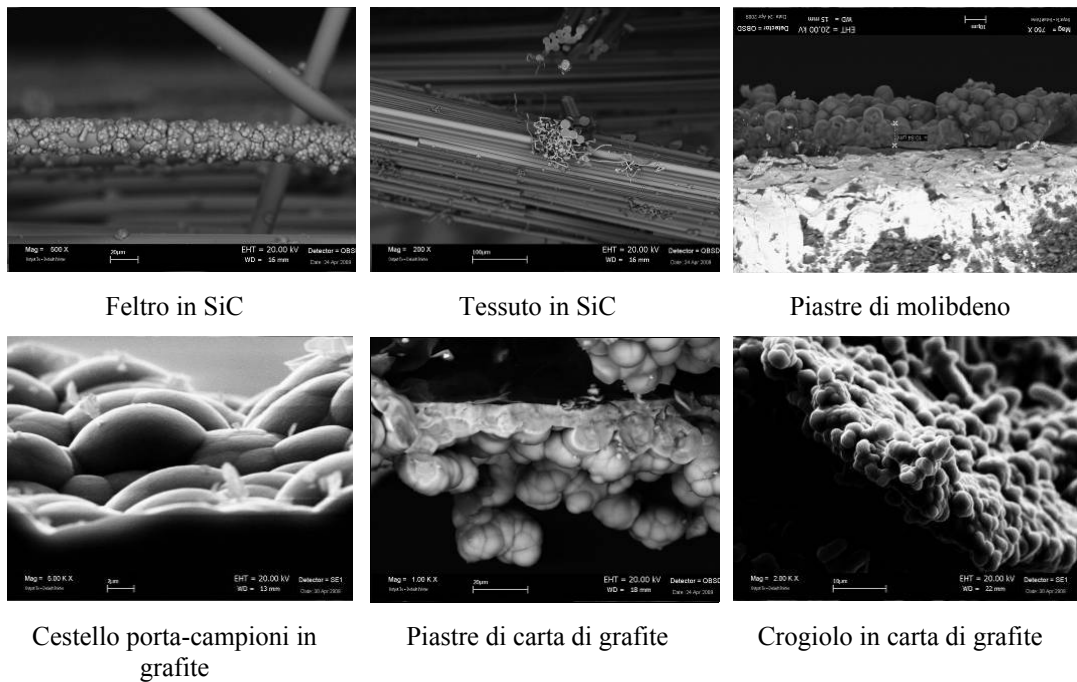


Figura 4.17: deposito di SiC su substrati porosi (strati esterni) e substrati piani

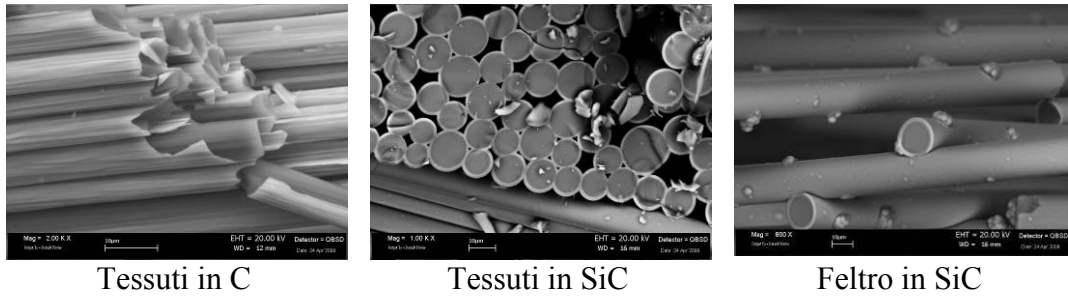


Figura 4.18: deposito di SiC su substrati porosi (strati interni)

Analisi XRD

L'analisi XRD del carburo di silicio, eseguita sul deposito ottenuto sulle piastre di molibdeno al fine di evitare l'interferenza della carta di grafite, ha dato conferma della formazione di β -SiC (figura 4.19).

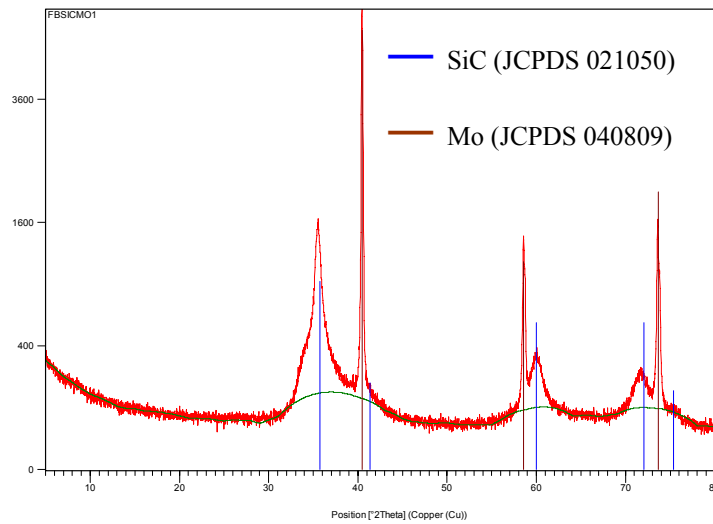


Figura 4.19: spettro XRD del deposito di SiC su molibdeno

4.3 Produzione dei C_f/C

4.3.1 CVD di Py-C

Determinazione dei parametri di processo

La determinazione dei parametri di processo, da utilizzare per la produzione di compositi C_f/C tramite CVI, è stata effettuata mediante l'esecuzione di due prove di deposizione su carta di grafite, nelle quali sono stati mantenuti costanti temperatura e pressione, e sono stati variati gli altri parametri di processo, come riportato nella tabella 3.13. L'esperienza effettuata, relativa alla messa a punto del processo di deposizione dell'interfase in Py-C, ha fornito la conferma della riproducibilità, su tessuti in fibra di carbonio, dei dati di velocità di deposizione ottenuti su carta di grafite. Il grafico mostrato in figura 4.20 riporta le velocità di deposizione in funzione della posizione dei campioni all'interno della camera di reazione per le due prove: le condizioni, cui è stata condotta la prova n°2, hanno consentito di ottenere il valore di velocità di deposizione prefissato. Tale valore è compreso tra 0,1 e 0,3 $\mu\text{m}/\text{h}$.

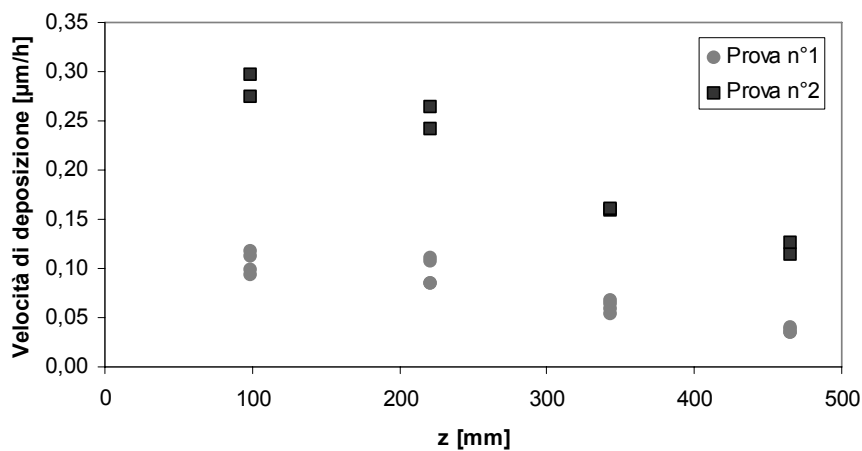


Figura 4.20: velocità di deposizione del Py-C su carta di grafite (prove CVD n°1 e n°2)

Influenza di α e del tempo di residenza

Determinati i parametri cui condurre il processo di produzione dei C_f/C , sono state effettuate ulteriori prove CVD, al fine di valutare l'effetto di α , della velocità di flusso e conseguentemente del tempo di residenza, sulla velocità di deposizione del Py-C (tabella 3.13).

I grafici, riportati nelle figure 4.21 e 4.22, mostrano a confronto le velocità di deposizione ottenute rispettivamente nelle prove 2 e 3 e nelle prove 4 e 5. In entrambi i casi il confronto è effettuato a parità di velocità di flusso e tempo di residenza, ma a differenti valori di α : la variazione del rapporto tra le portate di metano ed idrogeno, è stata ottenuta modificando solo la concentrazione dell'idrogeno e mantenendo quindi costante quella del metano. L'effetto della maggiore concentrazione dell'idrogeno nel diminuire la velocità di deposizione è evidente solo a basse velocità di flusso (figura 4.22). Ad alta velocità di flusso (figura 4.21), tale effetto non è invece apprezzabile: le velocità di deposizione ottenute con i due valori di α , 1,1 e 0,6, sono paragonabili. Questo è dovuto al fatto che ad elevate velocità di flusso, quindi a bassi tempi di residenza, l'idrogeno non ha il tempo di decomporsi e formare i complessi superficiali che inibiscono la deposizione del carbonio pirolitico.

Inoltre è evidente che tempi di residenza più bassi, consentono l'ottenimento di profili di deposizione più omogenei lungo l'asse della camera di reazione.

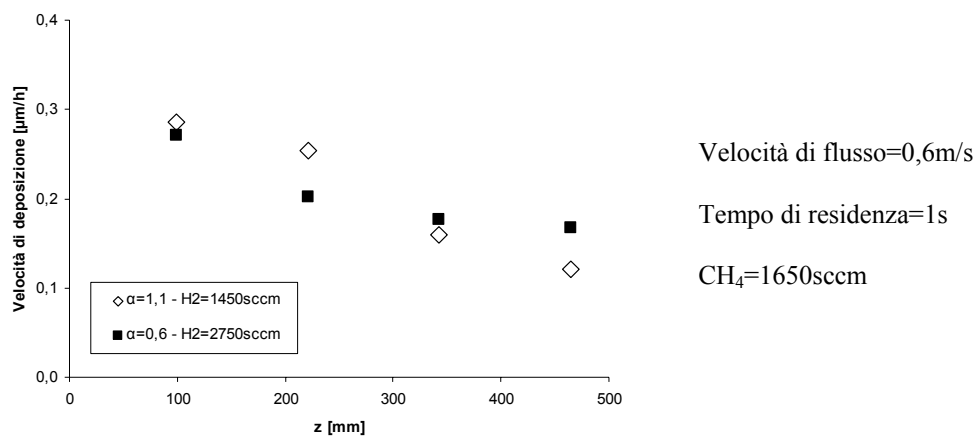


Figura 4.21: velocità di deposizione del Py-C su carta di grafite (prove CVD n°2 e 3)

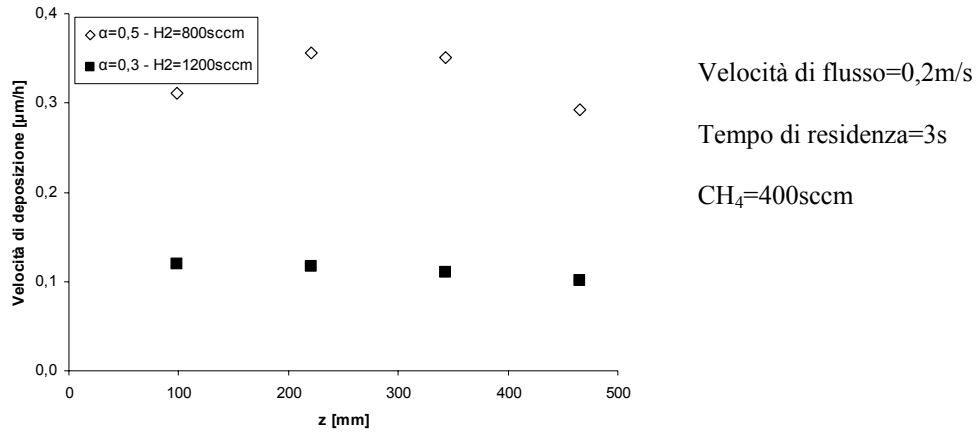


Figura 4.22: velocità di deposizione del Py-C su carta di grafite (prove CVD n°4 e 5)

Lo stesso risultato è riportato nei grafici, mostrati nelle figure 4.23 e 4.24, in cui l'effetto inibente dell'idrogeno sulla velocità di deposizione del Py-C è mostrato in funzione della pressione parziale dell'idrogeno, a parità di velocità di flusso e tempo di residenza: anche in questo caso l'effetto dell'idrogeno è evidente solo a bassi tempi di residenza.

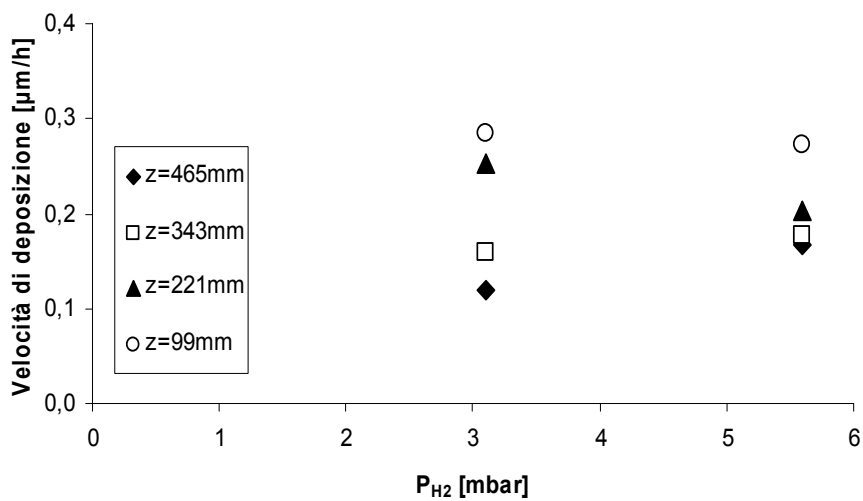


Figura 4.23: velocità di deposizione del Py-C su carta di grafite delle vs la pressione parziale di idrogeno, (prove CVD n°2 e 3: velocità di flusso=0,6m/s - tempo di residenza=1s)

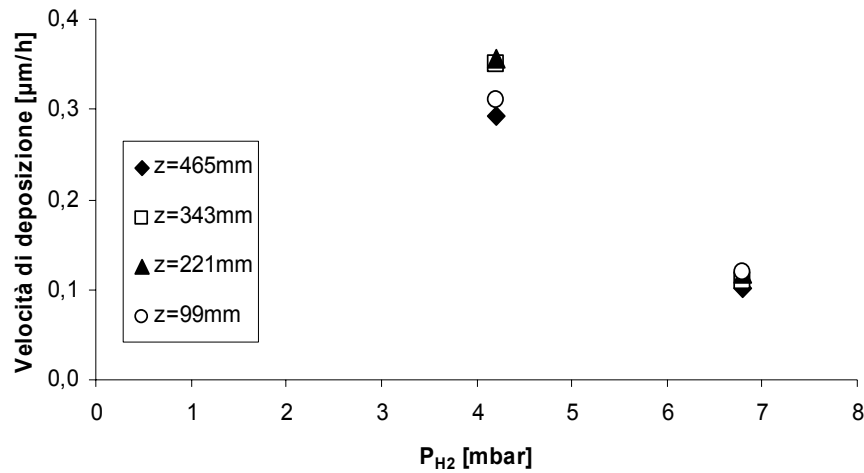


Figura 4.24: velocità di deposizione del Py-C su carta di grafite vs la pressione parziale di idrogeno, (prove CVD n°4 e 5: velocità di flusso=0,2m/s - tempo di residenza=3s)

Dal confronto effettuato delle velocità di deposizione del Py-C a parità di α (figura 4.25), è possibile osservare che aumentando la velocità di flusso diminuisce la velocità di deposizione, nonostante le portate dei precursori siano molto superiori. Quindi, con un tempo di residenza minore, anche con portate di metano molto inferiori, la velocità di deposizione risulta maggiore ed anche in questo caso il profilo di deposizione è risultato più omogeneo lungo l'asse della camera di reazione.

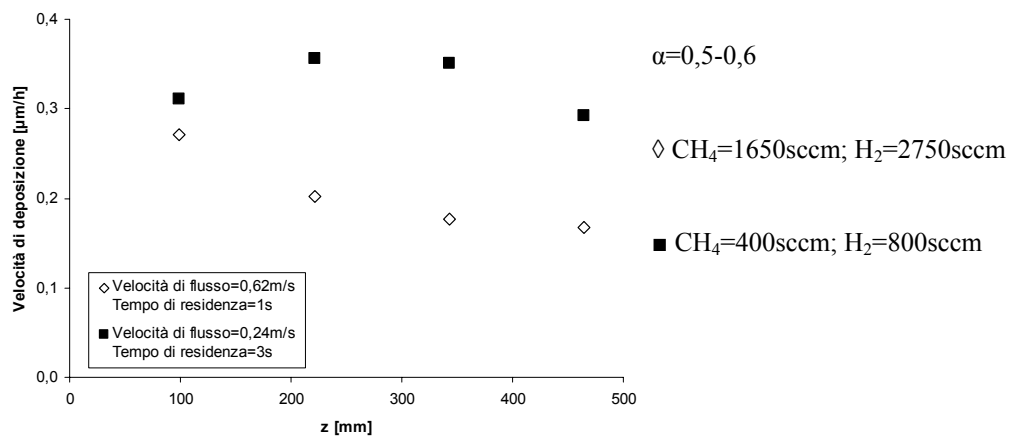


Figura 4.25: velocità di deposizione del Py-C su carta di grafite (prove CVD n°3 e n°4)

Influenza della temperatura

Le velocità di deposizione ottenute, mantenendo i parametri di processi fissati con la deposizione n°2, ma variando la temperatura di processo da 1200°C rispettivamente a 1100°C e 1300°C, sono riportate nel grafico mostrato in figura 4.26 in funzione della distanza dei campioni dall'ingresso dei gas (posto nella parte alta della camera di reazione del reattore).

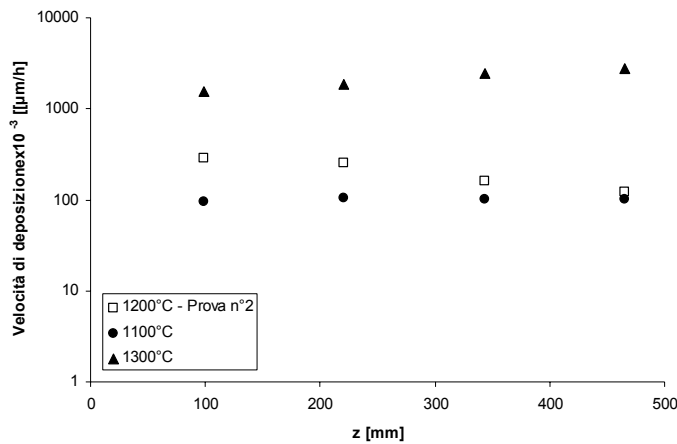


Figura 4.26: velocità di deposizione del Py-C su carta di grafite a 1100°C, 1200°C e 1300°C

La velocità di deposizione ottenuta a 1300°C è di un ordine di grandezza superiore agli altri due casi e molto meno uniforme lungo l'asse z della camera di reazione, mentre i valori a 1100°C e 1200°C risultano paragonabili.

4.3.2 CVI di Py-C

I parametri di processo determinati con la prova CVD n°2, sono stati utilizzati per condurre l'infiltrazione chimica in fase vapore di Py-C per la produzione di compositi CFCC in C_f/C.

Durante le 300 ore di infiltrazione, è stata monitorata l'evoluzione della densificazione di tutti i campioni mediante misure di peso (figura 4.27) e, del campione 1 posizionato al livello 235mm, anche tramite misure di densità (figura 4.28), di porosità ed osservazioni al SEM.

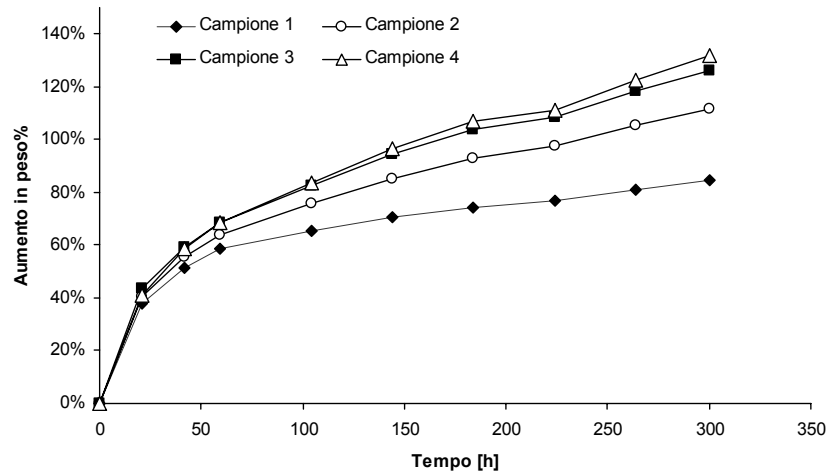


Figura 4.27: andamento dell'incremento in peso delle quattro preforme durante le 300h di infiltrazione

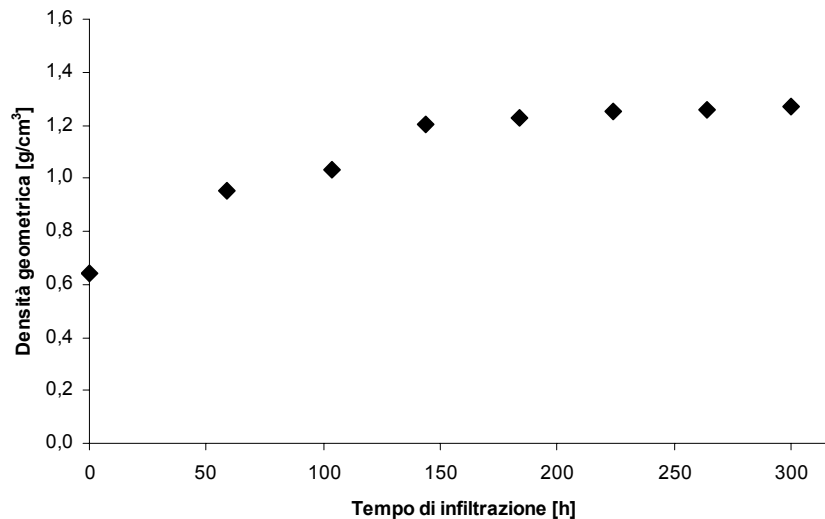


Figura 4.28: andamento della densità del campione 1 all'aumentare del tempo di infiltrazione

Dai grafici riportati nelle figure 4.27 e 4.28, si evince che con il procedere del tempo di infiltrazione vi è un progressivo aumento in peso dei campioni, cui però oltre le 200 ore circa di infiltrazione non è corrisposto un significativo incremento della densità dei campioni: questo potrebbe essere indicativo del fatto che le porosità si siano parzialmente occluse, impedendo il progredire dell'infiltrazione. Questa ipotesi, è stata supportata anche dalle misure di porosità eseguite, sempre sul campione 1, a diversi tempi di infiltrazione (tabella 4.7).

Le misure di porosità sono state dedotte da misure di volume, eseguite mediante picnometro ad elio: dopo 224 ore di infiltrazione la porosità della preforma si è ridotta dal valore iniziale di 60% fino al 28%, procedendo con il processo di

infiltrazione da 224 fino a 300 ore, la riduzione della porosità misurata è stata solo dal 28% al 24%.

Tempo di infiltrazione [h]	Porosità [%]
0	60
224	28
264	26
300	24

Tabella 4.7: valori di porosità della preforma a differenti tempi di infiltrazione

La progressiva riduzione di porosità è stata seguita anche tramite osservazioni al SEM della sezione della preforma (figura 4.29). Anche dalle immagini al SEM è evidente come fino a 224 ci sia stata una progressiva riduzione della porosità della preforma, mentre in seguito le dimensioni delle porosità residue risultino sostanzialmente confrontabili.

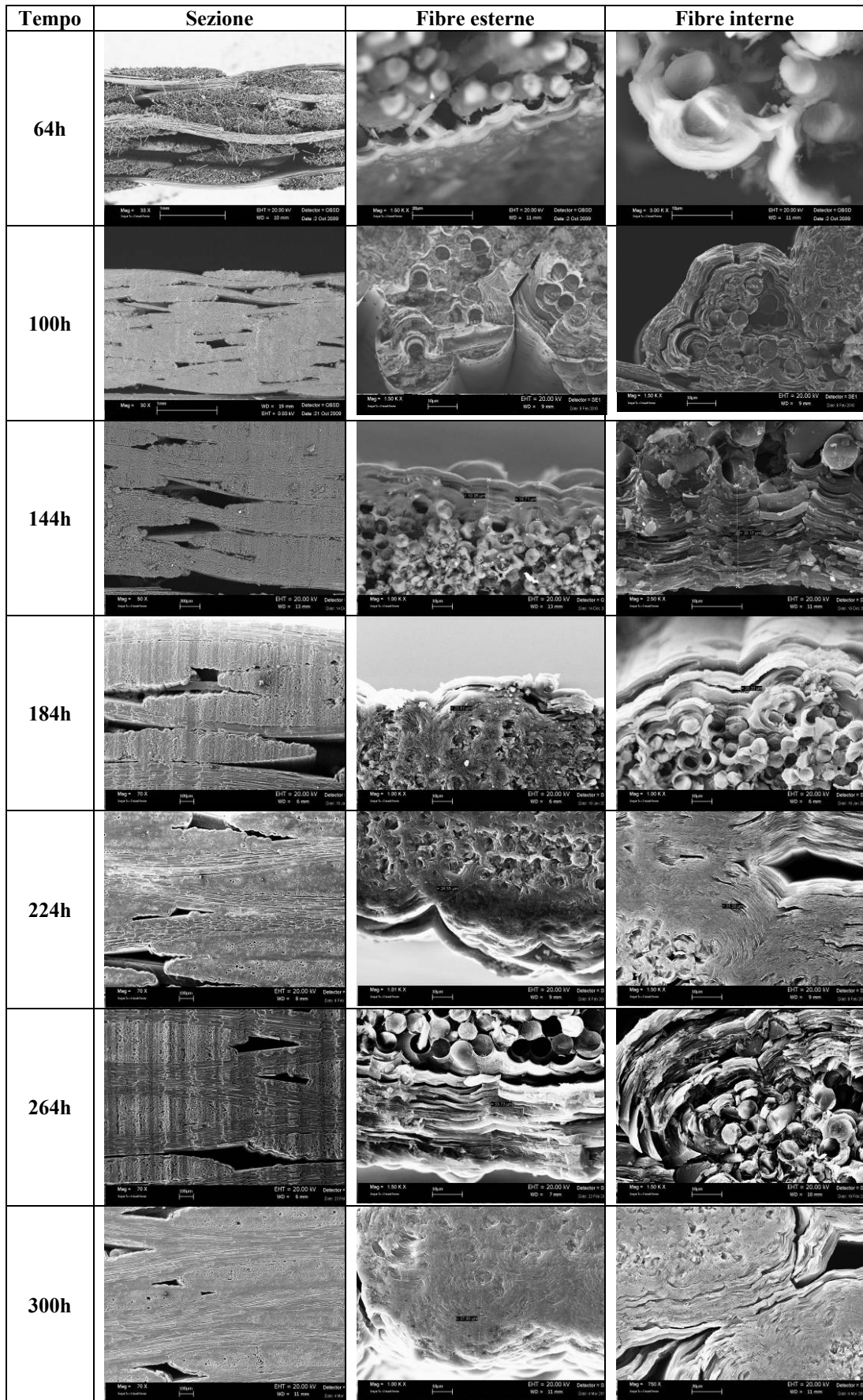


Figura 4.29: osservazioni al SEM della sezione delle preforma e dello spessore di Py-C depositato su fibre interne ed esterne al procedere del processo di infiltrazione

Lo spessore di Py-C depositato sulle fibre interne ed esterne costituenti la preforma, è stato misurato tramite SEM (figura 4.29). Da queste misure è stato possibile osservare che, nella fase iniziale del processo di infiltrazione gli spessori aumentano con la stessa velocità, nella fase centrale invece lo spessore del deposito esterno aumenta più lentamente rispetto a quello sulle fibre interne (figura 4.30), evitando in questo modo l'occlusione delle porosità superficiali della preforma e consentendo l'ulteriore densificazione. Questo comportamento verosimilmente è indice del verificarsi del fenomeno della densificazione "inside-outside", precedentemente descritto in letteratura da altri autori [3, 4], e dovuto alla bassa decomposizione del metano sulla superficie della preforma in conseguenza all'elevata velocità di flusso dei gas (0,62m/s). Al contrario nella fase finale del processo, lo spessore del deposito delle fibre interne aumenta più rapidamente: questo ultimo fatto giustifica ulteriormente l'elevato grado di porosità residuo e quindi la bassa densità dei C_f/C al termine delle 300 ore di processo.

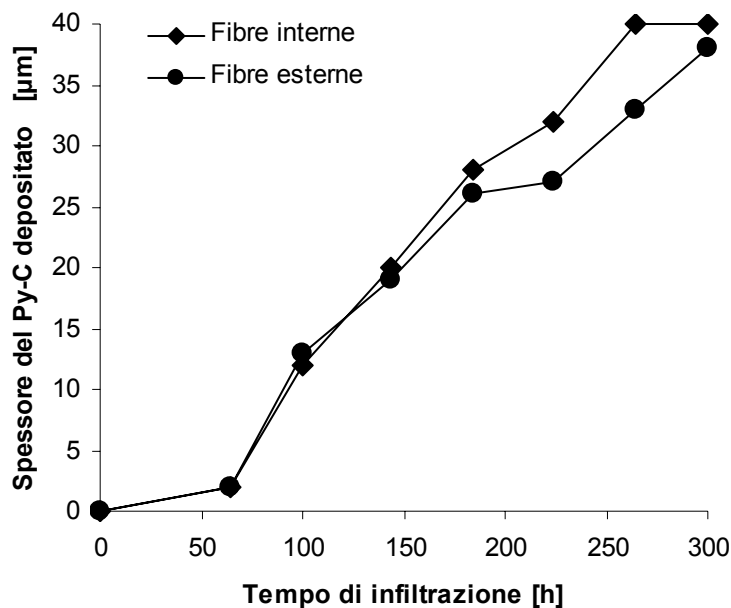


Figura 4.30: confronto dello spessore del deposito di Py-C su fibre interne ed esterne

Le velocità di deposizione calcolate dall'aumento in peso dei campioni di carta di grafite sono state confrontate con quelle derivate dalle osservazioni delle immagini SEM dei depositi. Nel grafico (figura 4.31) sono riportate le velocità di

deposizione ottenute in funzione della distanza dall'ingresso dei gas: per ogni livello i valori risultano comparabili. Questo ha fornito l'ulteriore riprova dell'affidabilità della metodologia di calcolo della velocità di deposizione adottato nel corso di tutta la sperimentazione.

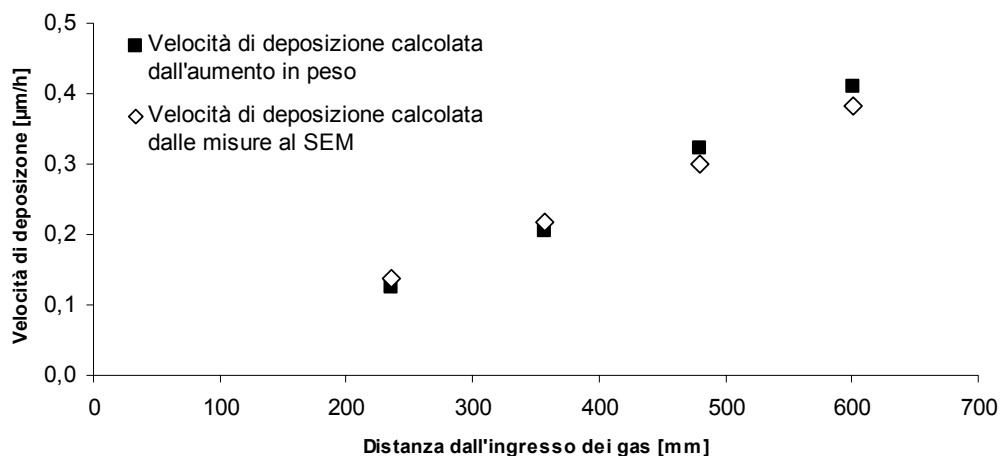


Figura 4.31: velocità di deposizione calcolata dall'aumento in peso e dalle immagini SEM vs la distanza dall'ingresso dei gas

Dal grafico riportato in figura 4.31 emerge anche la non uniformità del profilo della velocità di deposizione lungo l'asse del reattore: ciò ha determinato un differente livello di densificazione, conseguito alla fine del processo, dalle quattro preforme posizionate a quote differenti nella camera di reazione. In particolare, dopo 300 ore di infiltrazione, con una velocità di deposizione compresa tra 0,2 e 0,4 $\mu\text{m/h}$, la porosità residua è risultata circa il 15%, mentre a valori più bassi di velocità di deposizione la porosità aumenta (tabella 4.8).

Velocità di deposizione [$\mu\text{m/h}$]	0,13	0,21	0,32	0,41
Porosità dopo 300h di infiltrazione [%]	19,2	15,3	15,2	15,6

Tabella 4.8: Porosità residua vs velocità di deposizione

Per tutte le preforme però i dati di porosità indicano il raggiungimento di un grado di densificazione insufficiente [5]. Lo stesso risultato è stato confermato dalle osservazioni al SEM delle sezioni dei C_f/C ottenuti (figura 4.29).

Con i parametri di processo impostati, quindi, dopo 300 ore di infiltrazione si è arrivati alla saturazione delle porosità più esterne: infatti si è proseguita l'infiltrazione per ulteriori 75 ore, ma non si è conseguito un incremento della densificazione.

La densità del Py-C depositato sui campioni di carta di grafite è stata misurata mediante picnometro ad elio e si è supposto che il carbonio pirolitico ottenuto per CVD su carta di grafite avesse le stesse caratteristiche chimico-fisiche della matrice in Py-C infiltrata nelle preforme di carbonio, per ottenere i C_f/C. Il valore di densità ottenuto, 1,6 g/cm³, potrebbe essere una indicazione del fatto che la struttura del Py-C depositato sia isotropica [6].

Al fine di effettuare una preliminare valutazione delle proprietà meccaniche dei C_f/C ottenuti, due campioni, denominati A e B, sono stati caratterizzati mediante una prova a flessione a quattro punti. I provini sono stati prelevati da due campioni diversi: il provino A, di dimensioni 85x10x2,3mm, è stato ottenuto dal composito C_f/C nella posizione 479mm e il provino B, di dimensioni 85x10x2,4mm, da quello nella posizione 601mm. Le prove di flessione sono state condotte a temperatura ambiente in accordo alla norma UNI EN 658-3:2002 [7], mediante una macchina universale MTS elettro-idraulica. La configurazione di prova, descritta nel capitolo precedente, è riportata in figura 4.32:

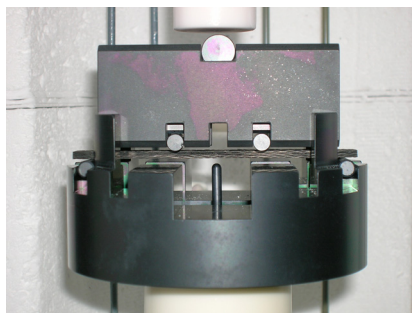


Figura 4.32: configurazione della prova a flessione a 4 punti

La curva stress-strain è riportata in figura 4.33. I due campioni hanno mostrato entrambi rottura a taglio, inoltre il campione A ha un comportamento a rottura pseudo-plastico con successive delaminazioni, mentre il campione B mostra un comportamento fragile a rottura con una singola delaminazione.

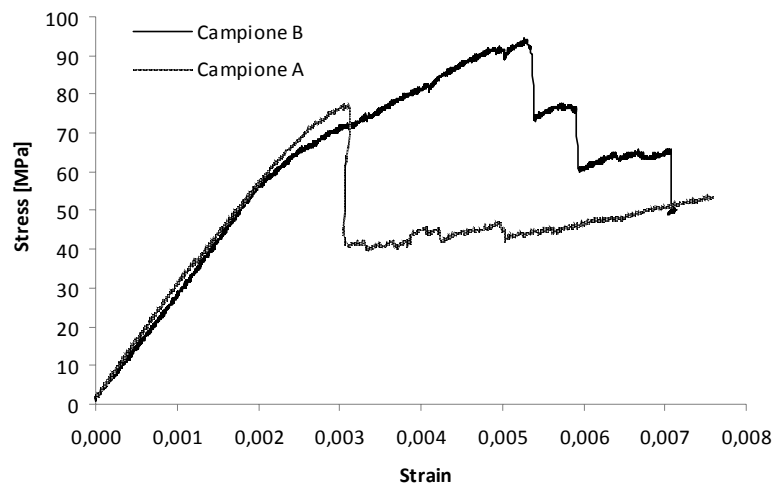


Figura 4.33: prova flessione dei campioni A e B in C_f/C

In tabella 4.9 sono riportati i valori della tensione massima e del modulo elastico dei due campioni.

Campione	σ_{\max} [MPa]	E [GPa]
A	77,5	29
B	94,5	27

Tabella 4.9: valori della tensione massima e del modulo elastico dei campioni A e B, ricavati dalle prove a flessione

Il valore del modulo elastico E è stato calcolato mediante regressione lineare sul primo tratto rettilineo della curva σ - ε corrispondente ed il valore della sollecitazione massima (σ_{\max}) mediante la relazione 3.12, dal valore del carico massimo misurato.

Rispetto ai valori di E e di σ_{\max} , riportati in letteratura per un composito C_f/C ottenuto mediante tecnologia CVI a partire da preforme costituite da tessuti 2D [8] (tabella 2.1), i valori ottenuti sono differenti. Nello specifico i valori di tensione massima sono risultati uguali o minori rispetto al limite inferiore del range riportato in tabella, mentre i valori del modulo elastico sono superiori.

Poichè le proprietà meccaniche di un composito C_f/C dipendono da numerosi fattori, quali per esempio il tipo di fibre e di tessitura, il precursore della matrice utilizzato, le condizioni di reazione, la densità finale, etc. è difficile fare un

confronto diretto tra materiali diversi. In questa fase di valutazione preliminare possono però trarsi delle considerazioni di carattere generale.

L'elevato valore del modulo elastico ottenuto per entrambi i campioni, può essere giustificato dal fatto che ancora i campioni presentavano una frazione volumetrica di vuoti elevata, infatti il modulo elastico di un composito si può esprimere secondo la seguente relazione:

$$E_c = E_f V_f + E_m (1 - V_f - V_p) \quad (4.1)$$

dove E_f ed E_m sono rispettivamente il modulo elastico di fibre e matrice e V_f e V_p sono la frazione volumetrica delle fibre e della porosità del composito finale.

Mentre il basso valore di σ_{\max} e la modalità di rottura con delaminazioni è molto probabilmente da attribuire alla concomitanza di due fattori: all'elevato grado di porosità residua dei campioni esaminati ed alla bassa densità della matrice in carbonio pirolitico ottenuta.

4.4 Deposizione ed infiltrazione di Py-C: modellazione e validazione

Tutti i dati ottenuti nel corso delle prove CVD/CVI per la messa a punto del processo di produzione di compositi C_f/C , sono stati utilizzati per lo sviluppo e la validazione dei codici di calcolo per la modellazione dei processi. L'attività è stata svolta in collaborazione con il Centro Ricerche ENEA di Casaccia.

Tutti i calcoli sono stati eseguiti utilizzando il software Mathematica.

In figura 4.34 è rappresentato il diagramma di flusso, che schematizza la logica seguita per lo sviluppo dei codici CVD e CVI.

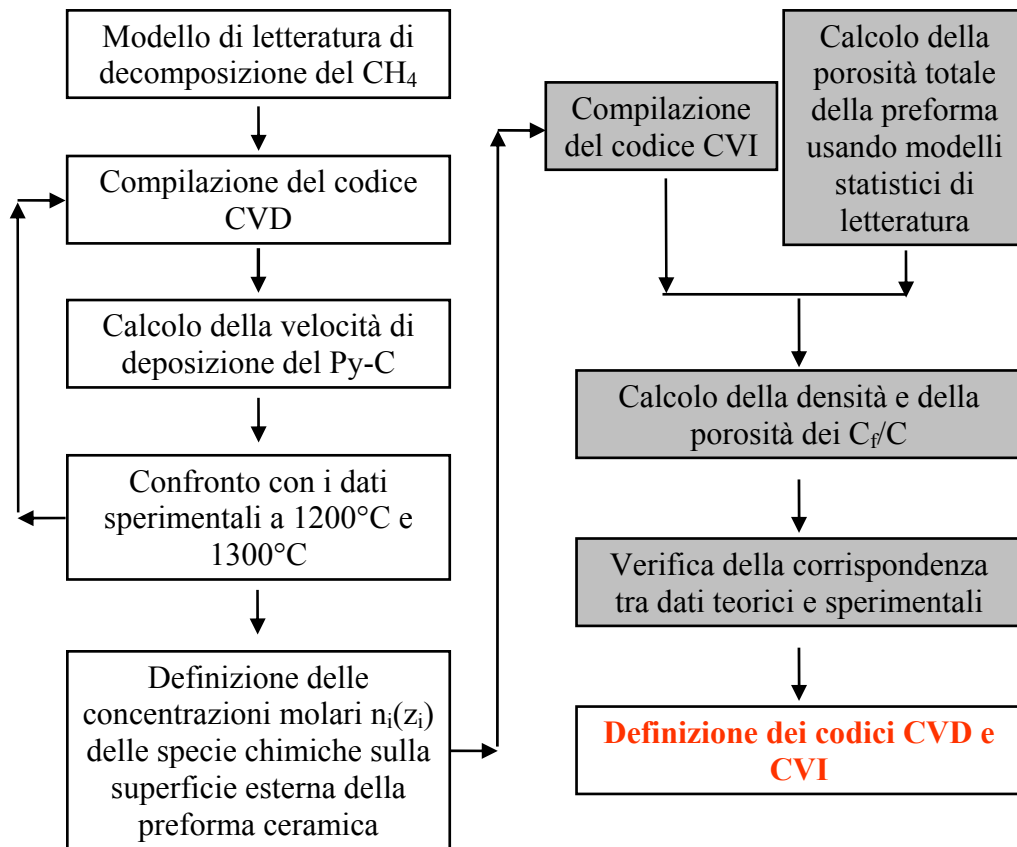


Figura 4.34: schema di flusso della definizione dei codici CVD e CVI

4.4.1 Codice CVD

Il modello che descrive il processo di Deposizione Chimica in fase Vapore è stato sviluppato facendo tre ipotesi:

1. omogeneità radiale all'interno della camera di reazione;
2. fasi transitorie iniziali trascurabili;
3. diffusione dei gas trascurabile.

Facendo queste ipotesi le equazioni differenziali che descrivono i fenomeni di trasporto possono essere ridotte ad un set finito di equazioni differenziali ordinarie (equazione 4.1):

$$V \frac{dn_i(z)}{dz} = \sum_{j=1}^M (\beta_{ij} - \alpha_{ij}) \left(K_j^+ \prod_{m=1}^N n_m^{\alpha_{mj}} - K_j^- \prod_{m=1}^N n_m^{\beta_{mj}} \right) - S_{spec} \sum_{j=1}^S (\beta_{sur,ij} - \alpha_{sur,ij}) \left(K_j^{sur,+} \prod_{m=1}^N n_m^{\alpha_{sur,mj}} - K_j^{sur,-} \prod_{m=1}^N n_m^{\beta_{sur,mj}} \right) \quad (4.2)$$

Le equazioni (4.1) descrivono un sistema di M reazioni omogenee in fase gas (equazione 4.2), con N specie chimiche ed S reazioni eterogenee di superficie (equazione 4.3):

$$\sum_{j=1}^N \alpha_{ij} n_j \leftrightarrow \sum_{j=1}^N \beta_{ij} n_j \quad (4.3) \quad \sum_{j=1}^N \alpha_{sur,sj} n_j \rightleftharpoons Solid + \sum_{j=1}^N \beta_{sur,sj} n_j \quad (4.4)$$

con queste assunzioni, la velocità di deposizione è data dall'equazione 4.4:

$$R = V_M \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^S \left(\beta_{sur,ij} K_j^{sur,+} \prod_{m=1}^N n_m^{\alpha_{sur,jm}} - \alpha_{sur,ij} K_j^{sur,-} \prod_{m=1}^N n_m^{\beta_{sur,jm}} \right) \quad (4.5)$$

dove K^\pm and $K^{sur\pm}$ sono le velocità delle reazioni (dirette ed inverse), n_j sono le concentrazioni molari delle specie chimiche, V è la velocità di flusso dei gas all'interno del reattore, V_M è il volume molare della fase solida depositata, S_{spec} è la superficie specifica e α , β , α_{sur} , β_{sur} sono i coefficienti stechiometrici delle reazioni 4.2 e 4.3.

Per la modellazione del processo di deposizione del carbonio, è stato utilizzato un modello di letteratura [9]. Questo modello è stato scelto in quanto riporta le velocità di reazione della pirolisi del metano, descritta mediante 36 reazioni chimiche e 19 specie chimiche intermedie.

Dalla integrazione del modello sono stati ottenuti i profili di concentrazione delle specie chimiche lungo l'asse della camera di reazione. I risultati della integrazione del modello indicano che le specie chimiche responsabili della deposizione di carbonio sono CH_3^* and C_2H^* , secondo le seguenti reazioni chimiche eterogenee (reazioni 4.5 e 4.6)



Al fine di ottenere un modello in grado di riprodurre i dati sperimentali, sono stati ipotizzati i seguenti valori delle velocità delle reazioni di superficie (equazioni 4.7 e 4.8):

$$K_1^+ = 4,9515 \cdot 10^{33} e^{-\frac{119450}{T}} [\text{s}^{-1}] \quad K_1^- = 1,6 \cdot 10^{24} e^{-\frac{24455}{T}} \left[\frac{\text{m}^6}{\text{kmol}^2 \text{s}} \right] \quad (4.8)$$

$$K_2^+ = 36,27 \cdot e^{-\frac{13619}{T}} [\text{s}^{-1}] \quad K_2^- = 2,24 \cdot 10^{29} e^{-\frac{102940}{T}} [\text{s}^{-1}] \quad (4.9)$$

Nelle figure 4.35 e 4.36 sono riportati i grafici del confronto, a due differenti temperature di processo (1200°C e 1300°C), tra i dati teorici di velocità di deposizione ottenuti dal modello ed i dati sperimentali.

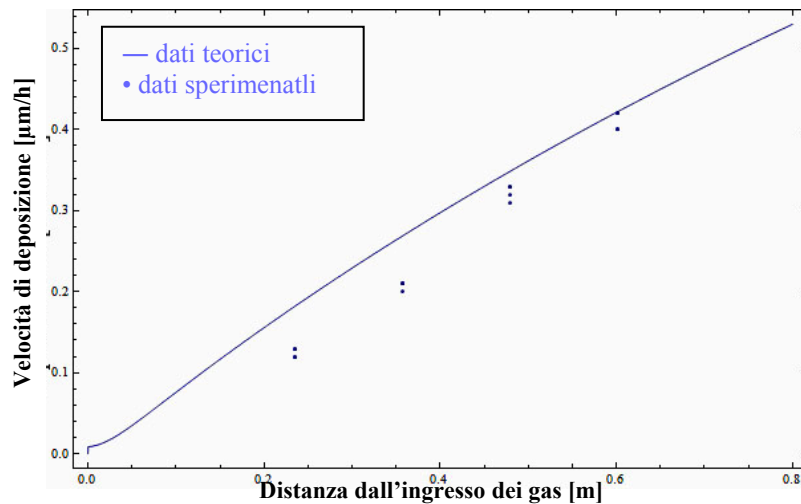


Figura 4.35: confronto tra dati teorici e dati sperimentali della velocità di deposizione a 1200°C

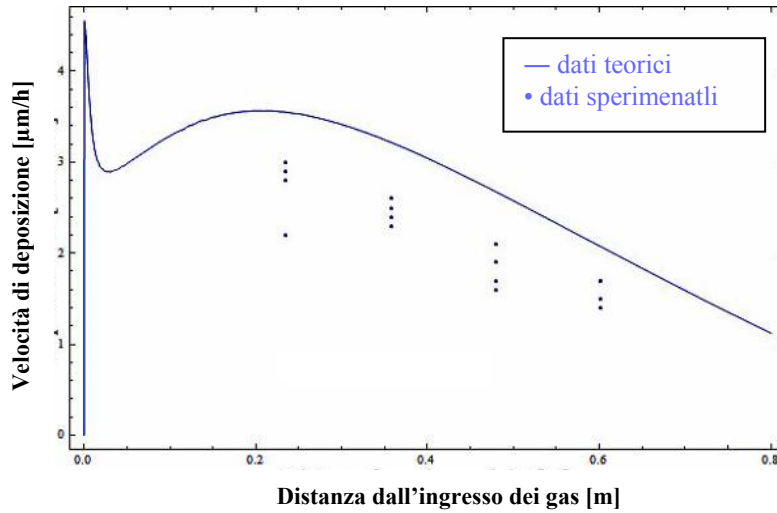


Figura 4.36: confronto tra dati teorici e dati sperimentali della velocità di deposizione a 1300°C

Il codice di deposizione CVD ottenuto è stato usato per ottenere le concentrazioni molari delle specie chimiche sulla superficie esterna della preforma ceramica, utilizzate quali condizioni al contorno per lo sviluppo del codice di infiltrazione CVI.

4.4.2 Codice CVI

Il codice di infiltrazione CVI è stato sviluppato utilizzando le equazioni del trasporto diffusivo (equazione 4.9):

$$\frac{\partial}{\partial t} n_i + \vec{\nabla} \cdot (\vec{J}_i) = [\dot{n}_i] \quad (4.9)$$

$$\vec{J}_i = -D_{i,eff} \vec{\nabla} n_i + D_{i,eff} \sum_{\substack{j=i \\ j \neq i}}^N \frac{n_j}{n D_{ij}} \vec{J}_j \quad (4.10)$$

$$D_{i,eff} = \frac{1}{\frac{1}{D_i^{(K)}} + \sum_{\substack{j=i \\ j \neq i}}^N \frac{n_j}{n D_{ij}}} \quad (4.11)$$

$$D_i^{(K)} = \frac{\varepsilon}{\eta} \frac{2r_p}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \quad (4.12)$$

dove $[n_i]$ è uguale al secondo membro dell'equazione 1, J_i è il flusso delle specie chimiche, D_{ij} è il coefficiente di diffusione binario, D_i^K è il coefficiente di diffusione di Knudsen, che dipende dalla porosità ε , dal raggio del poro r_p e dal coefficiente di tortuosità η , M_i è il peso molecolare della specie i -esima ed n è la concentrazione molare totale (equazioni 4.10 – 4.12).

Le equazioni differenziali (4.9 – 4.12) sono state discretizzate in modo unidimensionale (mediante il metodo del volume finito [10]), al fine di descrivere le variazioni che avvengono durante il processo all'interno dello spessore della preforma ceramica. La velocità di deposizione R utilizzata è stata riportata precedentemente (equazione 4.4).

La preforma ceramica, che presenta una complessa distribuzione dei pori [11], è stata schematizzata come un mezzo continuo omogeneo con tre differenti tipi di porosità comunicanti: microporosità, mesoporosità e macroporosità. Le dimensioni delle porosità sono state determinate da un punto di vista geometrico. La microporosità è costituita dai pori presenti tra le fibre intrecciate a costituire un filo (1-10 μ m), la mesoporosità è la porosità determinata dall'intreccio tra trama e ordito del tessuto ed è parallela alla superficie del singolo strato costituente la preforma (50 – 500 μ m), la macroporosità è quella generata dall'intersezione dei quattro fili che costituiscono la cella elementare ed è perpendicolare alla superficie del tessuto (possono essere dello stesso ordine di grandezza o maggiori delle dimensioni delle mesoporosità) (figura 2.1). La sezione dei fili è stata schematizzata come un'ellisse.

La porosità totale è stata ottenuta da modelli statistici di letteratura [12, 13, 14] (equazioni 4.13 e 4.14):

$$\varepsilon = 1 - \text{Exp} \left(-\pi \sum_{i=1}^n l_i r_i^2 \right) \quad (4.13) \quad l_i = \frac{1}{\pi r_i^2} \text{Ln} \left(\frac{1 - \sum_{j=i+1}^p \varepsilon_j}{1 - \sum_{j=1}^p \varepsilon_j} \right) \quad (4.14)$$

dove ε_j e r_j sono rispettivamente le diverse porosità ed il raggio del poro, ottenuto dalla geometria della cella elementare. La superficie specifica è stata ottenuta da considerazioni geometriche sulle caratteristiche della tessitura della cella elementare. Il fattore di tortuosità, presente nel coefficiente di diffusione di Knudsen (equazione 4.12), è stato posto uguale ad 1. Le dimensioni dei pori cambiano durante l'infiltrazione: il deposito calcolato all'interno della preforma riduce le dimensioni dei pori in modo iterativo.

Usando le precedenti velocità di reazione superficiale, è stata ottenuta l'evoluzione della densità a 1200°C della preforma ceramica, posta a 235mm di distanza dall'ingresso dei gas (figura 4.37).

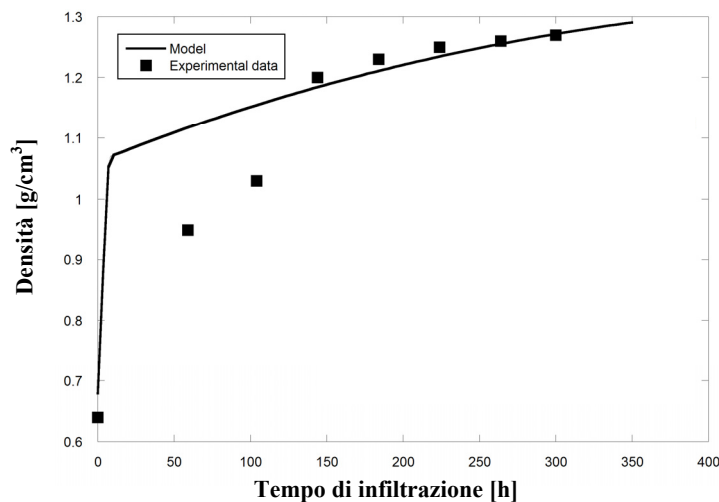


Figura 4.37: confronto tra i dati sperimentali ed i dati teorici del modello CVI di densità dei C_f/C .

Le velocità di deposizione calcolate con il codice CVD sono in accordo con i dati sperimentali ottenuti a 1200°C, mentre nel caso del processo di deposizione a 1300°C i valori teorici risultano sovrastimati rispetto a quelli sperimentali. Sarà quindi necessario modificare le velocità di reazione al fine di ottimizzare l'accuratezza del modello.

Nel caso del processo CVI, il modello di infiltrazione descrive la preforma come un mezzo omogeneo con tre differenti porosità. L'occlusione delle microporosità avviene per prima e velocemente, a causa della loro elevata superficie specifica che aumenta le cinetiche di reazione. In seguito, la superficie specifica delle mesoporosità viene coinvolta nelle reazioni chimiche e quindi la velocità di

densificazione diminuisce. Questo spiega l'andamento duale del grafico della densità ottenuto dal modello. Il mismatch tra dati sperimentali e teorici, nelle prime ore del processo di infiltrazione, è probabilmente dovuto alla sovrastima della superficie specifica.

Bibliografia

- [1] W. Li “Controlling the growth of CVD carbon from methane on transition metal substrates”, *Surface & Coatings Technology* 190 (2005) 366– 371;
- [2] L. Pilloni “Modellizzazione del processo di infiltrazione chimica da fase vapore: sviluppo dei codici: Processo, ICVI e NICVI”, Rapporto Tecnico Interno ENEA, Progetto Intesa di programma ENEA- MURST 4335/04, 2003;
- [3] W.G. Zhang, “Chemical vapor infiltration of carbon fiber felt: optimization of densification and carbon microstructure”, *Carbon*, 2002, 40, 2529 - 2545;
- [4] Middleman “The interaction of chemical kinetics and diffusion in the dynamics of chemical vapor infiltration” *J. Mater. Res.*, 1989, 4, 1515 - 1524;
- [5] Y. Hu “Effect of preform density on densification rate and mechanical properties of carbon/carbon composites” *J. Li, Mat. Science and Eng.*, 2010, A527, 797 – 801;
- [6] P. Morgan, *Carbon Fibers and their Composites* (Editor: Taylor & Francis), 2005, 1 - 1131;
- [7] UNI EN 658-3:2002 - Advanced technical ceramics - Mechanical properties of ceramic composites at room temperature - Determination of flexural strength;
- [8] C. Badini “High and Ultra High Temperature Ceramics (UHTC) and Composites for Space Applications”, ExtreMat Conference, San Sebastian, 2008-06-02/04;
- [9] A. Holmen “Pyrolysis of natural gas: chemistry and process concepts”, *Fuel Process. Tech.* 1995, 42, 249 – 267;
- [10] S. Patankar: *Numerical Heat transfer and fluid flow* in Series in Computational methods in mechanics and thermal Science (Editor: Taylor & Francis) 1979;
- [11] I. Golecki “Rapid vapour-phase densification of refractory composites” *Material Science and engineering*, R20 (1997) 37-124;
- [12] V.N. Burganos, “Knudsen diffusion in parallel, multidimensional or randomly oriented capillary structures” *Chem. Eng. Science*, 1989, 44, 2451 - 2462;
- [13] R.R. Melkote, “Gas diffusion in random-fiber substrates”, *AIChE Journal* 1989, 35, 1942 - 1952;
- [14] M. Tomadakis, “Effective Knudsen diffusivities in structures of randomly overlapping fibers”, *AIChE J.*, 1991, 37, 74 - 86.

CAPITOLO 5

CONCLUSIONI

I requisiti principali cui devono rispondere i materiali richiesti dalle industrie, che operano nei settori energetico, aerospaziale e nucleare, sono la leggerezza associata alla elevata tenacità, la resistenza ad ambienti corrosivi e la capacità di operare in condizioni di elevata temperatura. Sebbene molti ceramici monolitici operino bene a temperature considerevolmente più elevate di quelle delle convenzionali leghe metalliche, essi sono generalmente fragili e come risultato possono esibire in esercizio rotture catastrofiche. I compositi ceramici rinforzati con fibre lunghe (CFCC) offrono tutti i vantaggi dei ceramici monolitici, quali per esempio la bassa densità e la resistenza al calore, associando ad essi anche la tenacità e la resistenza agli shock termici. Grazie a queste proprietà, i CFCC sono riconosciuti quali la nuova generazione di materiali per molte applicazioni industriali.

Tra le diverse tecniche comunemente utilizzate per la produzione dei CFCC, l'infiltrazione chimica in fase vapore (CVI) rappresenta ancora il processo di riferimento. Tra i suoi vantaggi i più importanti sono la versatilità, le temperature di processo non elevate e la possibilità di ottenere depositi di elevata qualità; di contro è un processo che richiede lunghi tempi per il conseguimento di elevati livelli di densificazione.

I fattori che influiscono sul processo CVI di produzione di un composito CFCC sono numerosi, quali per esempio il tipo di precursore utilizzato, le condizioni di pressione e temperatura cui viene condotto il processo, il tempo di residenza, la pressione parziale dei reagenti etc. Quindi il conseguimento di un CFCC, che risponda a precisi requisiti di resistenza termo-meccanica, è vincolato alla possibilità di esercitare uno stretto controllo dei parametri del processo CVI di produzione.

L'obiettivo che ci si è prefissati, nel corso di questo lavoro di dottorato, è stato quello di analizzare l'influenza dei parametri operativi sui processi di deposizione ed infiltrazione chimica in fase vapore in scala pilota: il lavoro è stato svolto utilizzando l'impianto pilota ENEA CVI/CVD, installato presso i Laboratori di Ricerche di Faenza.

Prima dell'avvio dell'attività sperimentale, è stato necessario intervenire sull'impianto apportando delle modifiche sia a livello strutturale che gestionale, funzionali a garantire il controllo dei parametri di processo.

L'attività di ricerca è stata incentrata su tre linee principali di sviluppo riguardanti:

1. il processo di deposizione dell'interfase fibra-matrice in carbonio pirolitico;
2. lo studio dell'influenza della geometria del substrato sul processo CVI di SiC;
3. il processo CVI di produzione dei compositi C_f/C ed i relativi codici di calcolo, per la simulazione dei processi di CVD/CVI del carbonio.

1. Sono stati **determinati i parametri di processo**, quali temperatura, pressione, portate volumetriche dei gas ed α , che consentono di ottenere una velocità di deposizione di Py-C di 0,05 – 0,1 $\mu\text{m}/\text{h}$.

I risultati conseguiti con le prove CVD dell'interfase fibra-matrice in Py-C, hanno dato conferma dell'**effetto inibente esercitato dall'idrogeno** sul processo di deposizione del carbonio pirolitico. Infatti, a parità di velocità di flusso e di tempo di residenza dei precursori gassosi, riducendo il rapporto α tra le portate volumetriche di metano ed idrogeno, si è ottenuta una riduzione della velocità di deposizione del carbonio pirolitico.

Sui feltri si è ottenuta una velocità di deposizione del Py-C superiore, rispetto a quella ottenuta sia sulla carta di grafite che sui tessuti plain in fibre di carbonio: questo ha messo in evidenza l'influenza della tipologia di tessitura dei tessuti e del tempo di residenza dei precursori gassosi, sui meccanismi di diffusione e quindi deposizione dei gas all'interno delle porosità delle preforme.

2. Lo studio del processo di deposizione ed infiltrazione del SiC su differenti tipi di substrati, sia porosi che non, ha consentito di evidenziare come le variazioni delle condizioni di flusso, sulla superficie ed all'interno delle porosità dei substrati, influiscano sulla **morfologia del carburo di silicio** depositato. Diversamente che all'interno delle porosità dei substrati infatti, sugli strati esterni delle preforme si è osservata una microstruttura di tipo globulare.
3. Nello svolgimento dell'attività di messa a punto del processo CVI di produzione dei compositi C_f/C, il parametro che si dimostrato chiave nell'influenzare il processo è stato il **tempo di residenza**. Infatti l'effetto della maggiore concentrazione dell'idrogeno, nel diminuire la velocità di deposizione del Py-C, è stato evidente solo ad elevati tempi di residenza e basse velocità di flusso.

Si è inoltre dimostrato che il tempo di residenza influenza anche l'omogeneità del profilo di deposizione all'interno della camera di reazione: minore è il tempo di residenza, più è risultata uniforme la velocità di deposizione lungo l'asse z della camera di reazione.

Con i parametri di processo impostati, il fenomeno della **densificazione inside-outside** si è osservato fino a circa 200 ore delle 300 complessive del processo di infiltrazione: ciò ha comportato che i campioni C_f/C hanno subito una riduzione della porosità dal 60% iniziale solo fino al 24%.

Il parametro che è stato utilizzato per la valutazione dei risultati conseguiti nell'esecuzione dei processi CVI/CVD del carbonio pirolitico, sia quale interfase fibra-matrice che come matrice dei compositi C_f/C, è stata la velocità di deposizione: la **procedura per la determinazione della velocità di deposizione del Py-C**, messa a punto su substrati piani, si è dimostrata affidabile e riproducibile, oltre che semplice e veloce da realizzare.

Infine, dallo sviluppo dei codici di calcolo si è ottenuto che le velocità di deposizione calcolate con il codice CVD sono risultate in accordo con i dati sperimentali ottenuti a 1200°C e che il codice CVI simula bene il processo di infiltrazione solo nella seconda fase del processo, successiva all'infiltrazione delle microporosità della preforma.

Visti i risultati conseguiti, per progredire nella comprensione della correlazione che sussiste tra i vari parametri dei processi CVD/CVI per l'impianto pilota ENEA e per arrivare quindi allo sviluppo di compositi, a base C e SiC, con ben determinate caratteristiche chimico-fisiche, nel prosieguo sarà necessario approfondire ulteriori aspetti quali:

- la correlazione tra i parametri di processo e la microstruttura della matrice in Py-C;
- la determinazione dei parametri di processo che consentono di ridurre ulteriormente la porosità residua dei C_f/C;
- l'influenza della morfologia del SiC sulle caratteristiche fisiche di un composito SiC_f/SiC;
- l'effetto dell'interfase fibra-matrice sulle proprietà meccaniche di compositi SiC_f/SiC;
- l'ottimizzazione dei codici di calcolo, per ottenere degli strumenti più accurati in grado di simulare i processi CVD/CVI.

Ringraziamenti

In conclusione di questi tre anni di lavoro desidero fare dei ringraziamenti.

Ringrazio innanzitutto l'ing. Sergio Sangiorgi e la prof.ssa Stefania Albonetti, per avermi dato la possibilità di svolgere questo lavoro e cogliere quindi l'opportunità di una crescita professionale.

Un ringraziamento particolare va al collega e amico dott. Luciano Pilloni, del Centro Ricerche ENEA di Casaccia, per avere sviluppato i codici di calcolo e soprattutto per il suo contributo scientifico indispensabile alla riuscita del lavoro.

Ringrazio tutti i colleghi dei Laboratori di Ricerche ENEA di Faenza ed in particolare quelli che hanno contribuito allo svolgimento del lavoro: Martino Labanti, Matteo Scafè, Alida Brentari, Leo Beaulardi, Antonio Ricci, Adelmo Sartorelli ed Emiliano Burrese.

Ringrazio infine Elena e Federica per la loro preziosa amicizia.