



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA



UNIVERSIDAD DE EXTREMADURA

**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA DEI
MATERIALI**

TESI DI LAUREA

**Metodologia per la Realizzazione di Prove di Ablazione
con Fiamma su Ceramici per Ultra Alte Temperature**

Relatore interno: IRENE CALLIARI

Relatore esterno: FERNANDO RODRIGUEZ ROJAS

Laureando: ANDREA MANGERI

Matr.n. 1034794-IR

Anno accademico 2013/2014



GRUPPO SPECIALIZZATO IN MATERIALI

UNIVERSITÀ D'ESTREMADURA

Questo lavoro si inserisce nel contesto del campo di ricerca “Ablazione di ceramici avanzati” sviluppata nel Gruppo Specializzato in Materiali dell’Università d’Estremadura.

Metodologia per la Realizzazione di Prove di Ablazione con Fiamma su Ceramiche per Ultra Alte Temperature

Autore:

Sig. Andrea Mangeri

Tutor:

Sig. Fernando Rodríguez Rojas

Profesor Contratado Doctor

Sig. Ángel Luis Ortiz Seco

Profesor Titular de Universidad.

Commissione d'esame:

Presidente: D. Fernando Guiberteau Cabanillas Fdo.

Catedrático de Universidad

Segretario: D. Oscar Borrero López Fdo.

Profesor Titular de Universidad.

Speaker: D. Estíbaliz Sánchez González

Profesora Contratada Doctor.

Dipartimento di Ingegneria Meccanica Energetica e dei Materiali

Scuola di Ingegneria Industriale

Università d'Estremadura

Ottobre 2013

Ringraziamenti

Vorrei esprimere i miei più sinceri ringraziamenti alle seguenti persone:

A Fernando Rodriguez Rojas, Keko, direttore e tutor di questo lavoro, per la sua pazienza, appoggio, disponibilità e fiducia, la cui professionalità e semplicità mi hanno ispirato durante tutto questo tempo.

A Ángel Luis Ortiz, mio eroe, nonostante le difficoltà nel trovarlo quando serve, lo considero un esempio da seguire tanto nella vita quanto nel lavoro.

Ai membri del gruppo GEMA dell'Università d'Estremadura per avermi accolto a braccia aperte e permettermi di lavorare nel modo più piacevole possibile. In particolare desidero ringraziare Hugo, un vero spagnolo, per le conversazioni e i consigli datimi al fine vivere appieno questa esperienza. A Antonio Gallego Nuñez per avermi dato ogni giorno il “buon giorno” in laboratorio, per i suoi consigli e soprattutto per tutto il tempo che mi ha dedicato nelle prime settimane. Ai miei compagni di laboratorio e amici Esther, Carolina, Victor, Alberto, Siamak, Azadeh y Jesus che mi han reso il tutto più facile.

Non posso dimenticare di ringraziare tutte le persone con cui ho condiviso questa esperienza Erasmus per avermi fatto sentire come a casa in una grande famiglia. In

particolare lo Staff Orgasmus e gli erasmus degli anni 2012-2013 e 2013-2014 per aver reso questa esperienza indimenticabile.

Infine ringrazio la mia famiglia per l'appoggio e l'affetto ricevuto nonostante la distanza. Grazie per avermi permesso di vivere questa esperienza. E per ultimi tutti i miei amici i quali voglio riabbracciare il prima possibile.

A tutti, i miei più sinceri ringraziamenti.

Indice dei Contenuti

Ringraziamenti.....	I
Indice dei Contenuti.....	III
Indice delle Figure.....	VII
1. Introduzione.....	1
2. Fabbricazione del Materiale Ceramico.....	3
2.1 Carburo di Zirconio ZrC.....	3
2.2. Fondamenti della Sinterizzazione Senza Pressione.....	7
2.3. Fabbricazione del materiale.....	8
2.3.1. Miscelazione e Omogeneizzazione delle polveri.....	9
2.3.2. Compattazione delle polveri.....	11
2.3.2.1. <i>Pressa Uniassiale</i>	11
2.3.2.2. <i>Pressa Isostatica</i>	12
2.3.3. Sinterizzazione del materiale ceramico.....	13

2.3.4. Preparazione dei campioni per le Prove di Ablazione.....	15
3. Prove di Ablazione con Fiamma.....	19
3.1. Ablazione con Fiamma.....	19
3.2. Metodologia Sperimentale.....	20
3.2.1. Strumentazione per le Prove di Ablazione con Fiamma.....	20
3.2.2 Istruzioni per l'Utilizzo.....	21
3.2.3 Avvertenze.....	22
3.3 Parametri delle Prove di Ablazione con Fiamma.....	23
4 Metodo di Caratterizzazione.....	25
4.1 Misura della Densità mediante il Metodo di Archimede.....	25
4.2 Macrografia Ottica.....	27
4.3 Microscopia Elettronica a Scansione.....	31
4.3.1 Preparazione dei Campioni.....	33
4.3.2 Risultati della Microscopia Elettronica.....	35
4.3.2.1 <i>Campioni testati per 180 s a Diverse Temperature.....</i>	<i>36</i>
4.3.2.2 <i>Campioni testati a 2600°C per Tempi Diversi.....</i>	<i>40</i>
4.3.2.3 <i>Micrografie della Sezione Transversale.....</i>	<i>43</i>

4.3.3 Spettrometria XEDS.....	47
5 Conclusioni.....	55
6 Referenze.....	59

Indice delle Figure

2.1	Tavola periodica degli elementi	4
2.2	Proprietà dei ceramici per ultra alte temperature (ρ : densità, PF: punto di fusione, σ : conducibilità termica a 20°C, λ : conducibilità elettrica a 20°C, H_v : durezza Vickers, E: modulo de Young).	5
2.3	Alcune possibili applicazioni del ZrC: a) matrice per compositi ceramici con rinforzo in fibre di carbonio; b) protezione termica per veicoli rientranti in atmosfera; c, f) protezione termica per motori a propulsione per veicoli ipersonici; d) coltelli e strumentazione di taglio; e) combustibile rocket per razzi.	6
2.4	Miscelazione e Omogeneizzazione per la durata di 24h con metanolo e palle di nitruro di silicio.	9
2.5	Evaporazione del metanolo in un contenitore di teflon sulla piastra riscaldante.	10
2.6	Disagglomerazione dei grani di polvere seccata.	10
2.7	Pressa uniassiale manuale, Carver.	11
2.8	Pressa isostatica.	12
2.9	Le 6 pastiglie di ZrC dopo le fasi di preparazione del verde.	12

2.10	Schema della collocazione del crogiuolo riempito con foglio di grafite, pastiglie e polvere non compattata (a sinistra), foto del crogiuolo dall'alto (a destra).	13
2.11	Forno per alte temperature con atmosfera controllata.	14
2.12	Ciclo di Sinterizzazione.	14
2.13	Rettificatrice (mod. 220 – 2H, SAIM Metal S.L., España)	15
2.14	Lucidatrice (Buehler, Estados Unidos)	15
2.15	Macchina utilizzata per il taglio (sinistra) e campione collocato nel porta campione in grafite (destra).	16
3.1	Strumentazione per le prove di Ablazione con fiamma.	20
3.2	Macchinario per le prove di Ablazione con fiamma.	23
4.1	Bilancia analitica di precisione e accessori utilizzati per la misurazione della densità.	26
4.2	Campioni di ZrC testati a 2600°C per un tempo di 180 s (a) 120 s (b) 60 s (c) y 30 s (d) .	28
4.3	Campioni di ZrC testati a 2400°C per un tempo di 180 s (a) 120 s (b) 60 s (c) y 30 s (d) .	30
4.4	Campioni de ZrC testati per un tempo di 180 s a 2600 °C (a), 2500 °C (b), 2400 °C (c), 2300 °C (d) e 2200 °C (e)	32
4.5	Microscopio elettronico a scansione (S-3600, Hitachi, Japón)	33

4.6	Schema della preparazione dei campioni per l'osservazione (sopra) e strumentazione per la metallizzazione degli stessi (sotto), SC7640 Sputter Coater.	34
4.7	Microstruttura del materiale non trattato.	35
4.8	Micrografia della superficie del materiale ceramico di ZrC trattato a 2200 °C per un tempo di 180 secondi.	36
4.9	Micrografia della superficie del materiale ceramico di ZrC trattato a 2300 °C (sopra) e a 2400 °C (sotto) per un periodo di tempo di 180 s.	38
4.10	Micrografia della superficie del materiale ceramico di ZrC trattato a 2500 °C (sopra) e a 2600 °C (sotto) per un tempo di 180 s.	39
4.11	Micrografia della superficie del materiale ceramico di ZrC trattato a 2600 °C per un tempo di 30 s.	40
4.12	Micrografia della superficie del materiale ceramico di ZrC trattato a 2600 °C per un tempo di 60 s (sopra) e 120 s (sotto).	42
4.13	Micrografia della superficie del materiale ceramico di ZrC trattato a 2600 °C per un tempo 180 s.	43
4.14	Micrografie della sezione trasversale del provino trattato a 2600 °C per un periodo di tempo di 60 secondi.	44
4.15	Micrografia panoramica del provino trattato a 2600 °C per un tempo di 180 secondi.	45
4.16	Micrografia del cratere del materiale ceramico di ZrC trattato a 2600 °C per un tempo di 180s.	47

4.17	Micrografia della zona analizzata fuori dal cratere del materiale ceramico di ZrC trattato a 2600 °C per un periodo di tempo di 180s.	48
4.18	Spettro EDS del punto 1 della figura 4.18 corrispondente al grano di polvere bianca.	49
4.19	Spettro EDS del punto 2 della figura 4.16 corrispondente all'area più scura della superficie.	49
4.20	Spettro EDS del punto 3 della figura 4.20 corrispondente all'area più chiara della superficie.	50
4.21	Spettro EDS dell'area 4 della figura 4.17 corrispondente alla zona fuori dal cratere.	50
4.22	Micrografia dell'area del campione testato a 2600 °C per un tempo di 180 s osservata mediante Mappatura di Analisi elementare.	51
4.22	Continuazione. Mappa di Analisi elementare dello zirconio (sopra) e dell'ossigeno (sotto). La differenza di intensità del colore indica la concentrazione dell'elemento sulla superficie.	52
4.22	Continuazione. Mappa di Analisi elementare del molibdeno (sopra) e del silicio (sotto).	53

CAPITOLO 1

INTRODUZIONE

Data una particolare applicazione, per selezionare adeguatamente un materiale non si devono considerare esclusivamente le sue proprietà, ma si deve prendere in considerazione anche la vita utile di tale materiale nello specifico ambiente di lavoro, ovvero, per quanto tempo il materiale sarà in grado di mantenere determinate prestazioni se sottoposto a specifiche sollecitazioni. Secondo quanto detto sopra, quel materiale che non sarà in grado di resistere per un tempo minimo specificato verrà scartato, a meno che non venga considerata la possibilità di sostituirlo con periodicità, seguitamente a controlli periodici. Per questo motivo viene studiato il comportamento dei materiali in servizio, cercando di riprodurre il più fedelmente possibile le condizioni di esercizio, per capirne la resistenza e il meccanismo di degradazione. Ovviamente non è sempre possibile riprodurre esattamente le condizioni in cui andrà a lavorare il materiale.

In questo trattato, si studierà il comportamento in servizio di un ceramico per ultra alte temperature proposto come buon candidato per applicazioni aerospaziali, più precisamente suggerito come scudo termico per veicoli spaziali. In questo caso è facile comprendere la complessità della riproduzione in laboratorio delle stesse condizioni di lavoro ed è praticamente impossibile sperimentare nelle condizioni reali. Per ora, esiste una strumentazione che permette tale studio riproducendo simili condizioni di lavoro, è l'“arc-jet plasma wind tunnel”. Questo è in grado di produrre flussi di aria ad elevata entalpia a velocità supersonica, ma questo tipo di strumentazione e tale esperimenti sono eccessivamente costosi per laboratori ordinari.

Per tale motivo, in questo Lavoro di Tesi si è cercato di sviluppare un metodo più convenzionale, che possa essere applicato in qualsiasi laboratorio. Ovvero, si propone una metodologia sperimentale che riproduca il più fedelmente possibile le reali condizioni di lavoro e che permetta di capire i fenomeni che avvengono durante il rientro in atmosfera dei veicoli spaziali.

Ma, “cosa succede quando un corpo attraversa l’atmosfera terrestre ad elevata velocità?”

L’elevata velocità che raggiungono i veicoli spaziali provoca un aumento della temperatura, dovuto semplicemente all’attrito della superficie del corpo con l’atmosfera. A queste velocità, dell’ordine di 40000-70000 km/h, è come se l’aria avesse una viscosità molto maggiore, tale per cui il corpo riesce a raggiungere temperature comprese tra i 2000 e i 2600 °C. Il fenomeno che ha luogo durante il rientro in atmosfera è chiamato ABLAZIONE ed è definito come il processo di rimozione del materiale mediante sublimazione ed erosione.

L’interesse e le motivazioni che portarono alla realizzazione di questo studio nacquero nei laboratori di Scienza dei Materiali dell’Università d’Estremadura, nel gruppo di ricerca Gema (Grupo Especializado en Materiales), che sin dalla sua fondazione nel 1986, si è dedicato alla fabbricazione e caratterizzazione di ceramici avanzati. L’obiettivo principale di questo studio è lo sviluppo di una metodologia sperimentale per la realizzazione e interpretazione di prove di Ablazione su ceramici per ultra alte temperature. Concretamente si studierà un materiale ceramico avanzato basato sul Carburo di Zirconio, ZrC.

CAPITOLO 2

FABBRICAZIONE DEL MATERIALE CERAMICO

In questo capitolo si presenta il materiale ceramico selezionato e si riassumono gli aspetti più importanti della fabbricazione di ceramici avanzati mediante la sinterizzazione senza pressione. Successivamente si descrive dettagliatamente il processo utilizzato per la produzione del materiale voluto, ZrC additivato al 20 vol.% di MoSi₂ come additivo di sinterizzazione, così come la metodologia seguita per la preparazione dei campioni per la realizzazione delle prove di Ablazione con fiamma.

2.1 Carburo di Zirconio, ZrC

Le nuove prospettive dell'aeronautica e dell'astronautica hanno suscitato un grande interesse per i materiali ceramici per ultra alte temperature (UHTCs, Ultra-High-Temperature Ceramics). I nuovi veicoli ipersonici e di rientro in atmosfera, e in generale, i nuovi veicoli a propulsione, richiedono materiali che dovranno sopportare temperature nell'intervallo dei 1600-2400°C in ambienti chimici molto ostili e inoltre, mantenere un'elevata integrità meccanica. Per questo motivo, gli UHTCs possiedono un enorme potenziale per un uso in sistemi di protezione termica (TPS, Thermal Protection Systems), oltre ad essere eccellenti candidati per lo sviluppo di componenti per veicoli aerospaziali resistenti all'ablazione a ultra alta temperatura.

Gli UHTCs sono materiali che possono lavorare a temperature dell'ordine di 2000-3000 °C. Questa proprietà è dovuta principalmente alla loro altissima temperatura di fusione, che supera i 3000 °C. Tra gli UHTCs ci sono i carburi, i nitruri e i boruri di tre elementi di transizione: Zr, Hf e Ta (Figura 2.1).

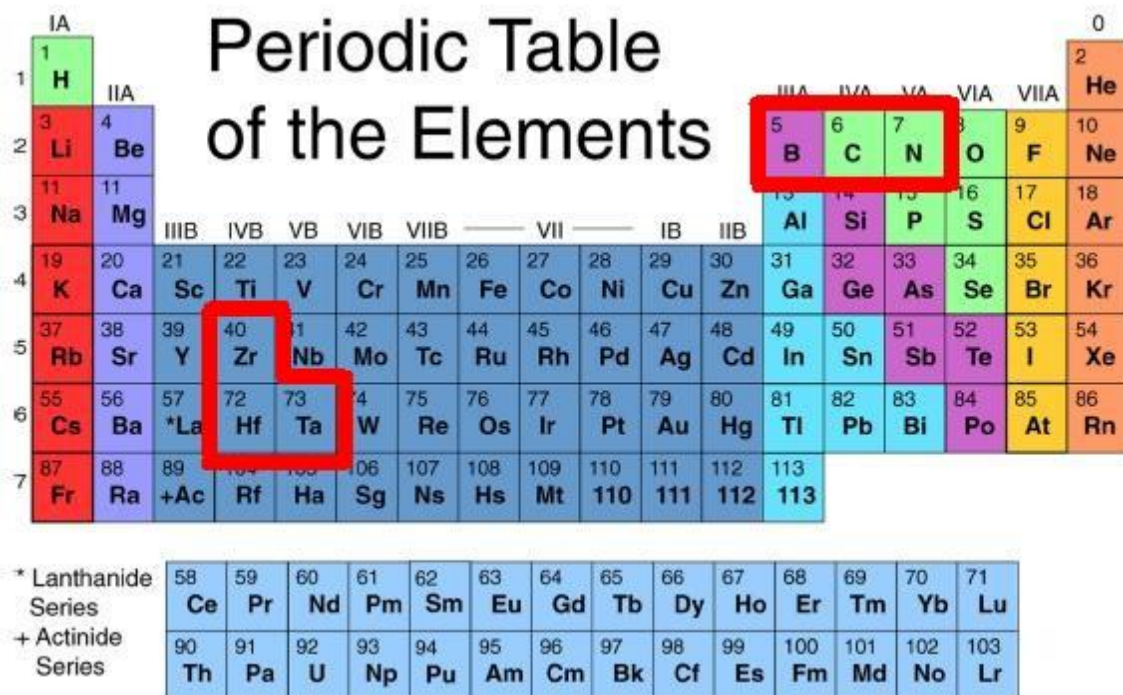


Figura 1.1: Tavola periodica degli elementi.

Gli UHTCs spiccano per le loro straordinarie proprietà: elevata durezza, conducibilità elettrica comparabile a quelle dei metalli, alta o bassa densità e buona conducibilità termica. (Figura 2.2).

	ρ (g/cm ³)	PF (°C)	σ (W/m·K)	λ ($\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$)	H _V (GPa)	E (GPa)
ZrC	6.59	3540	40.0	$2 \cdot 10^6$	25.5	350-440
HfC	12.67	3928	20.0	$3 \cdot 10^6$	26.1	350-510
TaC	14.5	3950	22.1	$4 \cdot 10^6$	16.7	285-560
ZrN	7.32	2980	20.5	$(5-14) \cdot 10^6$	15.8	397
HfN	13.8	3387	21.7	$3 \cdot 10^6$	16.3	-
TaN	14.3	3093	8.78	$(0.4-0.7) \cdot 10^6$	11.0	-
ZrB ₂	6.09	3040	24.3	$(10-14) \cdot 10^6$	22.5	-
HfB ₂	11.20	3250	-	$(8-10) \cdot 10^6$	29.0	-
TaB ₂	12.60	3200	10.9	$7 \cdot 10^6$	22.6	248

Figura 2.2: Proprietà dei ceramici per ultra alta temperatura (ρ : densità, PF: punto di fusione, σ : conducibilità termica a 20°C, λ : conducibilità elettrica a 20°C, H_V: durezza Vickers, E: modulo di Young)^[1]

In particolare, il ZrC (figura 2.2) presenta un'alta temperatura di fusione (3540°C), alto modulo di Young, elevata durezza dovuta al carattere covalente dei legami e buona conducibilità termica e elettrica. Inoltre, confrontato con HfC e TaC, la minore densità del Zr, lo rende un ottimo candidato per applicazioni nell'industria aerospaziale, (figura 2.3, applicazioni).

Gli studi realizzati negli ultimi anni han permesso di identificare i materiali ceramici di ZrC come uno dei UHTCs più promettenti data l'eccellente combinazione di proprietà chimiche, meccaniche e termiche. Purtroppo fino ad ora non si capisce bene il meccanismo di ablazione di questi materiali.

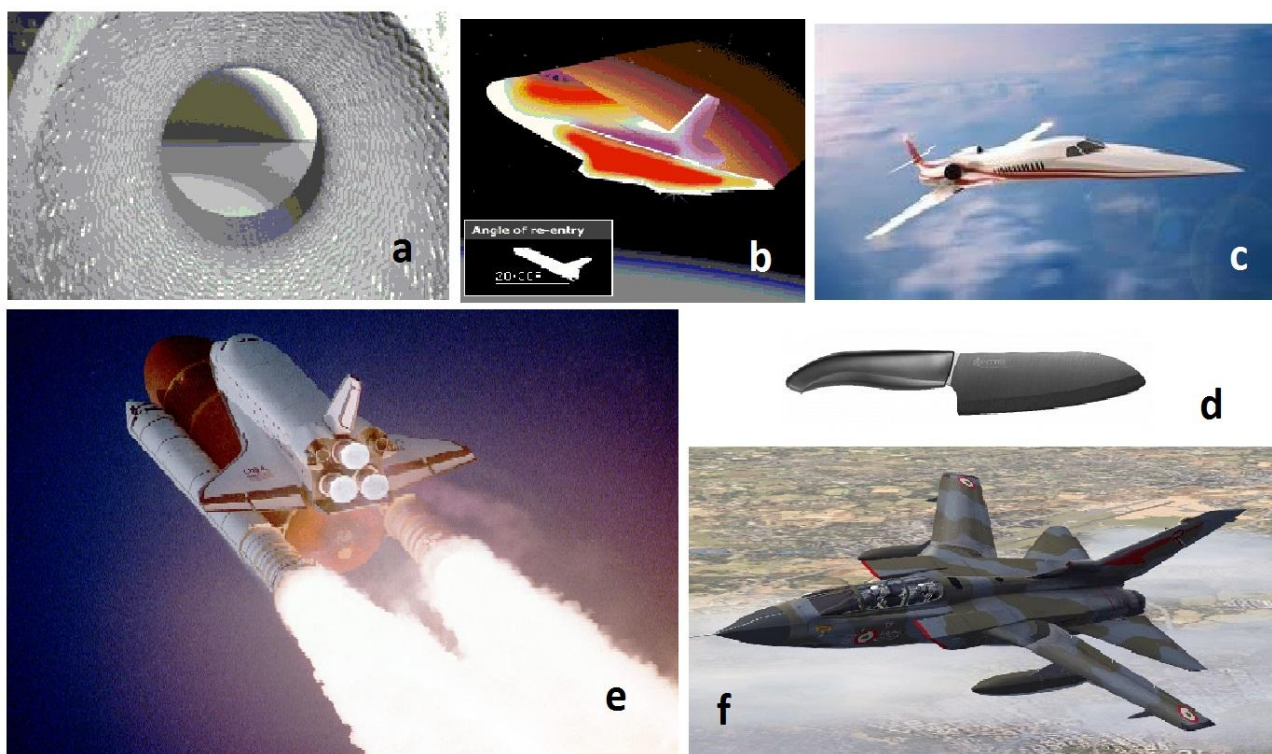
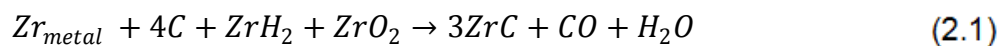


Figura 2.3 Alcune possibili applicazioni del ZrC: a) matrice di compositi ceramici rinforzati con fibre di carbonio; b) protezioni termiche per veicoli di rientro; c, f) protezione termica del motore a propulsione per veicoli ipersonici; d) coltelli e lame da taglio; e) combustibile rocket per razzi.

Il ZrC possiede una struttura cristallina cubica a facce centrate (fcc), ed ha una composizione sub-stechiometrica, con vacanze di carbonio. Il carbonio occupa gli interstizi ottaedrici.

La produzione di ZrC si può realizzare in modi diversi. Un modo consiste nella riduzione carbotermica a alta temperatura partendo dal Zr metallico:



Un'altra possibilità parte dall'ossido di zirconio e lavora a temperature comprese tra i 1900-2100°C:



Inoltre si riuscì ad abbassare la temperatura di lavoro nell'intervallo 1400-1800°C, aumentando la pressione di CO a 100-760 torr.

2.2. Fondamenti della Sinterizzazione Senza Pressione

La produzione di un ceramico avanzato si realizza principalmente attraverso la sinterizzazione delle sue polveri. Questo processo richiede temperature molto più basse rispetto alla temperatura di fusione del materiale, riducendo considerevolmente il costo di produzione.

Ci sono varie tecniche di sinterizzazione per i ceramici avanzati, ma in questo studio il materiale è stato fabbricato con la sinterizzazione senza pressione. Questo tipo di sinterizzazione prevede l'utilizzo di additivi, con il compito principale di formare una fase liquida ad alta temperatura, che fluisce circondando le particelle di polvere ceramica. In questo modo si ottengono materiali con densità prossime alla densità teorica e inoltre si riesce a utilizzare una temperatura di sinterizzazione inferiore alla temperatura usata in altre tecniche come la sinterizzazione in stato solido, o senza bisogno di applicare una pressione (hot-pressing). Questo riduce significativamente i costi di produzione e rende la sinterizzazione senza pressione un'alternativa di grande interesse tecnologico e industriale.

Riassumendo brevemente, la riuscita della sinterizzazione senza pressione dipende dai seguenti fattori:

- 1 Le dimensioni dei grani della polvere di partenza. Tanto più piccoli sono i grani, tanto più facile sarà la diffusione attraverso la superficie del grano, aumentando la velocità del processo.
- 2 La presenza di additivi può facilitare la sinterizzazione e migliorare alcune proprietà del materiale. Gli additivi vengono utilizzati quasi sempre nel campo dei ceramici avanzati. Un additivo può aiutare durante la sinterizzazione, per esempio producendo una fase liquida che facilita la densificazione, oppure può aumentare o diminuire alcune proprietà come la conducibilità elettrica e la resistenza all'ossidazione.
- 3 La pressione utilizzata per formare il "verde" è cruciale. Con una pressione troppo bassa la polvere non ha resistenza meccanica sufficiente per essere manipolata e si rompe prima di entrare nel forno. Pure le forze di dilatazione termica che si produrranno nel forno possono

causare la rottura del verde prima che termini la sinterizzazione. Una pressione troppo elevata può portare a delaminazione di alcune parti della superficie del verde; questo è dovuto al fatto che la pressione non si distribuisce uniformemente durante la fase di pressatura. Si crea quindi un gradiente di pressione che va dal centro del verde alla superficie.

- 4 La temperatura di sinterizzazione influisce sulla velocità di diffusione. Una temperatura troppo bassa richiederà un tempo molto più lungo per ottenere lo stesso risultato di una temperatura più elevata. La temperatura deve essere scelta con attenzione, la formazione della fase liquida è positiva da un lato, ma un eccesso di tale fase può portare al collasso del verde.
- 5 La velocità di riscaldamento e raffreddamento del forno deve essere controllata attentamente in accordo con la capacità del forno e del materiale di resistere all'espansione termica e allo shock termico.
- 6 L'atmosfera presente nel forno durante il processo di sinterizzazione deve essere controllata. Ad elevata temperatura, la reattività degli elementi presenti è molto alta, per questo motivo si deve lavorare sotto vuoto oppure in flusso di un gas inerte, come argo o azoto.

2.3. Fabbricazione del materiale

Di seguito si descrivono i passaggi eseguiti per la fabbricazione del materiale, dalla preparazione delle polveri, alla sinterizzazione, fino alla preparazione dei campioni per le prove di ablazione con fiamma.

Per scegliere la composizione del materiale ceramico e il metodo di produzione, sono stati presi in esame studi scientifici trovati in letteratura ^{[3], [4]} ed è stata applicata l'esperienza di anni di lavoro del Gruppo GEMA in questo campo. Considerando che non sono stati realizzati molti studi sul ZrC

additivato con di-siliciuro di molibdeno, per la realizzazione di questo studio è stato scelto un UHTC di ZrC con un 20 vol.% di MoSi₂.

2.3.1. Miscelazione e Omogeneizzazione delle polveri

Per la preparazione del materiale ceramico sono stati preparati contenitori da 100 g di polvere costituiti dall'81.96 wt. % di ZrC e 18.04 wt. % di MoSi₂ (H.C. Starck, Berlín, Goslar, Alemania, di grado B), con dimensione delle polveri di 3-5 µm e 3.5-5 µm, rispettivamente. La miscela di polveri è stata omogeneizzata per 24 ore in umido, utilizzando contenitori in polietilene da 500 mL con circa 200 mL di metanolo come mezzo di immersione e 50 palle di Si₃N₄ di 1 cm di diametro (figura 2.4). L'eliminazione del metanolo dalla barbotina ottenuta è stata effettuata in contenitori in teflon tramite una piastra riscaldata a 70 °C, usando un agitatore magnetico con la funzione di minimizzare la sedimentazione e divisione dei 2 composti diversi (figura 2.5). Evaporato il metanolo, i grani vennero ulteriormente seccati in forno a 110 °C per 24 ore e successivamente ridotti in polvere con un mattarello (figura 2.6).



Figura 2.4 Miscelazione e Omogeneizzazione per 24 ore con metanolo e palle di nitruro di silicio.



Figura 2.5 Evaporazione del metanolo nel contenitore di teflón sulla piastra riscaldante.



Figura 2.6 Disagglomerazione dei grani di
polvere seccata.

2.3.2. Compattazione delle polveri

Miscelate e omogeneizzate le polveri, il passo successivo è costituito dalla preparazione del verde che successivamente verrà sottoposto ad uno specifico trattamento termico.

2.3.2.1. Pressatura Uniassiale

Il verde è prodotto dalla semplice compattazione delle polveri precedentemente trattate. Sono stati pesati circa 14 g di polvere e sono stati compattati in una pressa uniassiale (C. Carver Inc., Wabash, IN, USA) con una matrice cilindrica ad una pressione di 30 MPa per 120 secondi (figura 2.7).



Figura 2.7 Pressa uniassiale manuale, Carver.

2.3.2.2. Pressatura Isostatica

Successivamente è stata fatta una seconda compattazione, con l'obiettivo di minimizzare la possibile struttura dovuta alla pressatura uniassile (minimizzare il gradiente di pressione) è stata effettuata una pressatura isostatica a freddo (CP360, AIP, Columbus, OH, Estados Unidos), in acqua con una pressione di 350 MPa per 90 secondi (figura 2.8). Si ottengono così i "verdi", pastiglie cilindriche di un colore nero opaco e porose (figura 2.9).



Figura 2.8 Pressa isostatica.

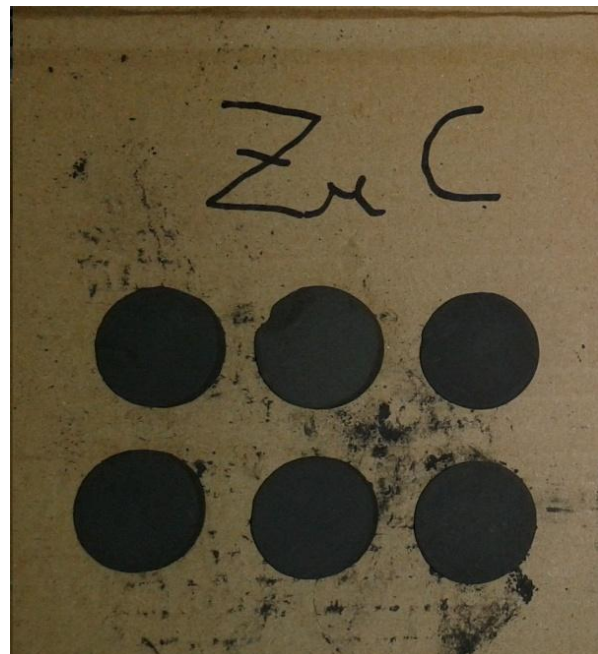


Figura 2.9 Le 6 pastiglie di ZrC dopo le fasi di preparazione del verde.

2.3.3. Sinterizzazione del Materiale Ceramico

Ottenuto il verde il passo seguente è la sinterizzazione del materiale. A causa delle alte temperature alle quali si sottoporranno le pastiglie, queste furono inserite in un crogiuolo in grafite con chiusura avvvitata.

La preparazione eseguita consiste nel collocare fogli di grafite per evitare il contatto tra le pastiglie e il crogiuolo e tra le pastiglie stesse (figura 2.10), e riempire il crogiuolo con polvere non compattata per ridurre la perdita di materiale per interscambio gassoso tra l'atmosfera e il verde. Schematicamente è stato posizionato sul fondo un foglio in grafite, 3 pastiglie, polvere di ZrC non compattata, 1 foglio di grafite, le altre 3 pastiglie e il tutto riempito con polvere di ZrC non compattata.

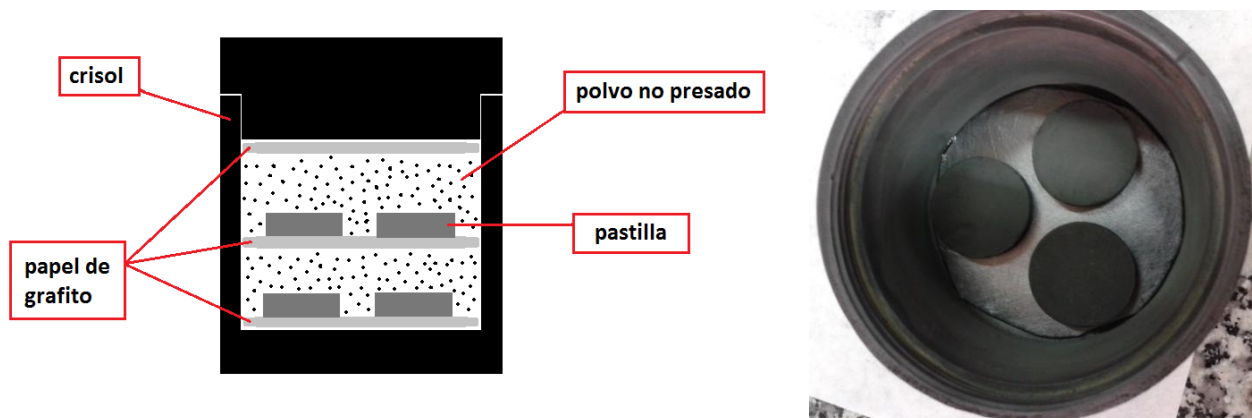


Figura 2.10 Schema della collocazione del crogiuolo crogiuolo riempito con foglio di grafite, pastiglie e polvere non compattata (a sinistra), foto del crogiuolo dall'alto (a destra).

La sinterizzazione è stata realizzata in un forno per alte temperature (1000-3560-FP20, Thermal Technology Inc., Santa Rosa, CA, Estados Unidos) (figura 2.11). Le condizioni di sinterizzazione furono (figura 2.12): (1) velocità di riscaldamento e raffreddamento di 600 e 1200 °C/h rispettivamente, (2) mantenimento per 1 ora a 1400 °C per omogeneizzare la temperatura e

permettere la diffusione intergranulare, (3) temperatura massima raggiunta 1950 °C, (3) mantenimento alla temperatura massima per 1 ora, e (4) atmosfera dinamica di Argon.



Figura 2.11 Forno per alte temperature con atmosfera controllata.

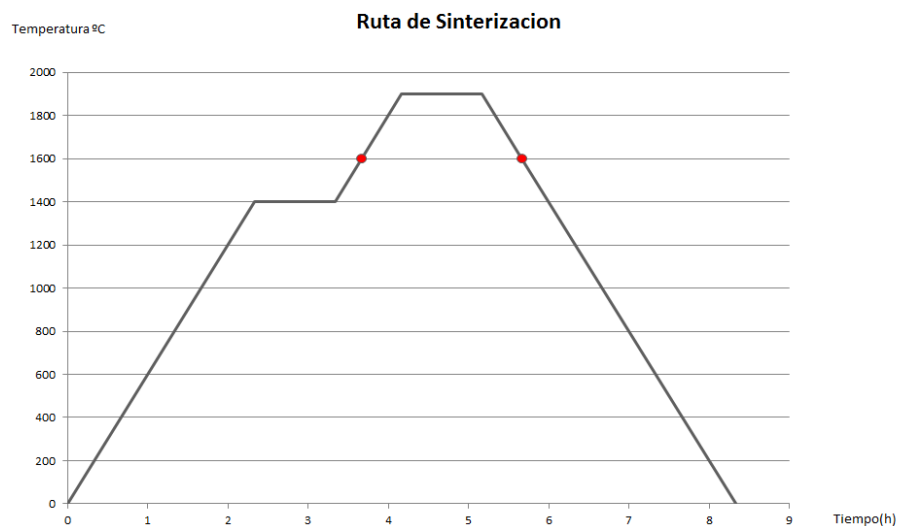


Figura 2.12 Ciclo di sinterizzazione.

2.3.4. Preparazione dei Campioni per le Prove di Ablazione

Per ottenere i campioni per le prove di ablazione, le pastiglie sinterizzate furono pulite con etanolo in ultrasuoni e successivamente rettificate (mod. 220 - 2H, SAIM Metal S.L., España) (figura 2.13) per circa 1 millimetro di superficie per eliminare la polvere attaccata ed ottenere una superficie completamente piana.

Le superfici vennero lucidate fino a $3\ \mu\text{m}$, utilizzando panni per lucidatura e sospensione di diamante (Buehler, Estados Unidos) (figura 2.14).



Figura 2.13 Rettificatrice (mod. 220 – 2H, SAIM Metal S.L., España)



Figura 2.14 Lucidatrice (Buehler, Estados Unidos)

Il processo di lucidatura è stato effettuato seguendo il seguente protocollo: 10 minuti con il disco di livellamento da 74 μm e 4 minuti con il disco di livellamento da 10 μm con una forza applicata di 25 libbre e velocità di rotazione di 175 rpm. Successivamente è stato lucidato per 5 minuti con un panno da 9 μm e 10 minuti con un panno da 3 μm con sospensione di diamante, con una forza di 15 lbs e la stessa velocità di rotazione del panno. Sempre con la rotazione delle pastiglie opposta rispetto alla rotazione del disco.

Ogni pastiglia, una volta lucidata la superficie, è stata tagliata in 4 pezzi di dimensioni adeguate all'inserimento nel porta campione che verrà utilizzato nella macchina per prove di ablazione con fiamma. Il taglio si realizzò con una macchina per il taglio di precisione (Isomet5000, Buehler, Estados Unidos) (figura 2.15) utilizzando un disco diamantato, con i seguenti parametri di taglio: velocità del disco 2500 rpm, velocità di avanzamento 3 mm/min.



Figura 2.15 Macchina usata per il taglio (sinistra) e campione collocato nel porta campione di grafite (destra).

CAPITULO 3

PROVE DI ABLAZIONE CON FIAMMA

In questo capitolo è descritto brevemente il fenomeno dell'ablazione con fiamma e si illustra il metodo sperimentale eseguito in questo lavoro per la realizzazione delle prove di ablazione con fiamma.

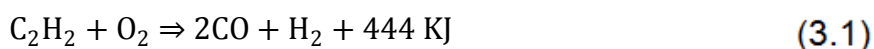
3.1 Ablazione con fiamma

I ceramici, in generale, presentano un'ottima resistenza all'ossidazione e all'erosione. Tuttavia, i ceramici non ossido in presenza di ossigeno tendono ad ossidarsi ad elevate temperature. Ciò nonostante, esistono UHTCs con un'ottima resistenza all'ossidazione, ma tale fenomeno è ancor più aggressivo dove ha luogo l'ossidazione e l'erosione del materiale dovuto all'alta velocità che raggiungono i gas a contatto con il materiale.

Per analizzare questo fenomeno, gli scienziati utilizzano alcuni metodi che si fondano tutti nell'attaccare la superficie con un flusso o un raggio per aumentare la temperatura. Il metodo più comune è utilizzare una fiamma di ossiacetilene, ma si utilizza anche il laser e il plasma ad alta frequenza.

3.2 Metodologia Sperimentale

La tecnica sperimentale utilizzata per realizzare le prove di ablazione con fiamma consiste nell'utilizzare una fiamma ossidrica di ossiacetilene, che si realizza con la combustione di acetilene. L'ossiacetilene si utilizza frequentemente nella saldatura dei materiali, dato che variando la proporzione e il flusso dei gas, è possibile raggiungere temperature elevate, dato che la reazione di combustione dell'acetilene è molto esotermica:



La metodologia sperimentale consiste nell'espore i provini ceramici alla fiamma ossiacetilenica per un periodo di tempo determinato e a diverse temperature. Con questa tecnica è possibile raggiungere la temperatura voluta in pochi secondi e data la vicinanza della fiamma, il flusso di gas causa l'eliminazione dei prodotti di reazione meno aderenti al campione, dando luogo al fenomeno dell'ablazione.

Le prove di ablazione con fiamma si realizzarono con un macchinario disegnato dal professor *A.L. Ortiz*

3.2.1 Strumentazione per le Prove di Ablazione con Fiamma

Il macchinario per le prove di ablazione con fiamma (figura 3.1) è composto da una fiamma ossidrica, un pirometro ottico, un portacampione e un sistema di movimento della fiamma ossidrica. Di seguito si descrivono brevemente i componenti:

- **FIAMMA OSSIDRICA:** è la punta della fiamma dove ha luogo la combustione ed è composta, a sua volta, da una camera di miscelazione dei gas acetilene e ossigeno. Dispone di due valvole che permettono di regolare il flusso dei gas che entrano nella camera di miscelazione e in questo modo poter aggiustare la temperatura della fiamma.
- **PORTACAMPIONE:** è costituito da un supporto metallico refrigerato ad acqua e un dado in grafite dove si avviteranno i porta campione anch'essi in grafite.

- **PIROMETRO OTTICO:** misura temperature comprese tra gli 800 e i 2600°C. Sfrutta la radiazione emessa da tutti i corpi che hanno una temperatura superiore ai 0 °C, confrontandola con un campione di riferimento.
- **SISTEMA DI MOVIMENTO DELLA FIAMMA OSSIDRICA:** sistema meccanico gestito elettronicamente che regola la posizione della fiamma ossidrica affinché il campione mantenga la temperatura desiderata preimpostata.



Figura 3.1 Strumentazione per le prove di ablazione con fiamma.

3.2.2 Istruzioni per l'utilizzo

1. Collocare il provino nel portacampione, allineando la superficie del provino con quella del portacampione.
2. Posizionare in modo che la fiamma si proietti nel centro del provino.

3. Posizionare e puntare il pirometro ottico affinché miri nel centro del campione dove colpirà la fiamma.
4. Proteggere il campione dal gas all'accensione e allo spegnimento della fiamma con un foglio di grafite, in modo da regolare la fiamma controllando al meglio il tempo di esposizione ed evitare shock termici allo spegnimento.
5. Aprire il circuito di raffreddamento del supporto metallico.
6. Scegliere la temperatura di prova.
7. Accendere la fiamma e regolare il flusso di gas per ottenere una fiamma azzurra molto fine e di lunghezza di circa 2 cm.
8. Avvicinare la fiamma al provino e togliere il foglio protettore..
9. Controllare che il pirometro stia mirando al centro del campione e stabilizzare alla temperatura voluta.
10. Terminato il tempo di prova, proteggere il provino con il foglio di grafite e allontanare la fiamma.
11. Nel seguente ordine, chiudere per prima la valvola dell'acetilene e poi quella dell'ossigeno.

3.2.3 Avvertimenti

Si raccomanda, per sicurezza, di seguire le seguenti precauzioni:

- ❖ Indossare sempre gli occhiali con lenti oscurate.
- ❖ All'accensione della fiamma ossidrica aprire per prima cosa la valvola dell'ossigeno e successivamente quella dell'acetilene. Allo spegnimento chiudere il flusso di ossigeno per ultimo. Se si realizza il contrario si provocherebbe lo spegnimento della fiamma con una piccola esplosione.
- ❖ Evitare di correggere il flusso di gas durante il contatto della fiamma con il provino.

3.3 Parametri delle Prove di Ablazione con Fiamma

Le prove di ablazione con fiamma di acetilene sono state realizzate a temperature comprese tra i 2000 e i 2600 °C variando il tempo di esposizione dai 30 ai 180 secondi e mantenendo la punta della fiamma ossidrica ad una distanza di 1.5 / 2 cm dal provino (figura 3.2).



Figura 3.2 Macchinario per le prove di ablazione con fiamma in funzione.

CAPITOLO 4

METODI DI CARATTERIZZAZIONE

Per capire il fenomeno dell'ablazione nei ceramici avanzati, è necessario caratterizzare in modo esaustivo il materiale prima e dopo le prove di ablazione con fiamma. In questo capitolo si descrivono brevemente le tecniche utilizzate a questo fine, e se ne discutono i risultati ottenuti.

4.1 Calcolo della Densità mediante il Metodo di Archimede

La densità assoluta del materiale prodotto si suole misurare con il metodo di Archimede, utilizzando a tal scopo una bilancia analitica di precisione (± 0.0001 g) (figura 4.1)

In questo studio il calcolo della densità è stato effettuato utilizzando acqua distillata come mezzo di immersione, e in condizioni di temperatura e umidità ambiente. Il procedimento seguito per la stima della densità consiste nel pesare ogni provino a secco (W_s), a umido (W_h) e in immersione (W_i); la densità assoluta è stata calcolata partendo da queste 3 misurazioni e dalla densità dell'acqua (ρ_{H_2O}) con la seguente equazione:

$$\rho_R = \frac{W_s \cdot \rho_{H_2O}}{W_h - W_i} \quad (3.1)$$

Nel particolare caso del ceramico ZrC sinterizzato senza pressione con un 20 vol.% MoSi₂ prodotto in questo studio, l'applicazione del metodo di Archimede ha portato ad un valore della densità di $\rho_R = 6.211 \pm 0.001 \text{ g/cm}^3$



Figura 4.1 Bilancia analitica di precisione e accessori utilizzati per la misurazione della densità.

La densità teorica di un materiale multifasico può essere calcolata partendo dalla densità di ogni fase che lo compone e dalla corrispondente proporzione in volume utilizzando la regola della miscela. Dato che le densità del ZrC e del MoSi₂ sono 6.7 g/cm^3 e 5.9 g/cm^3 rispettivamente, e che le proporzioni relative sono 80% e 20% in volume, rispettivamente, la regola della miscela si presenta in questo caso come:

$$\rho_T = 6.7 \cdot 0.8 + 5.9 \cdot 0.2 = 6.54 \text{ g/cm}^3 \quad (3.2)$$

Conoscendo le densità reale e teorica del campione, si può calcolare la densità relativa con la seguente espressione:

$$\rho_R = \frac{\rho_R}{\rho_T} \cdot 100 \quad (3.3)$$

Inserendo i valori $\rho_R = 6.211 \text{ g/cm}^3$ e $\rho_T = 6.54 \text{ g/cm}^3$ nell'equazione 3.3 si ottiene una densità relativa del $\rho_r \cong 95 \%$. Questo valore indica che il materiale prodotto presenta poca porosità e si può considerare praticamente denso.

4.2 Macrografia Ottica

Le macrografie ottiche con pochi ingrandimenti, sono uno strumento eccellente per analizzare il campione studiato poiché permettono di osservare variazioni di colore, porosità e struttura, facilmente osservabili a questa scala d'ingrandimento.

Le macrografie ottiche sono state catturate con una macchina fotografica digitale (DMZ FZ-18, Panasonic, Spain).

Nella figura 4.2 sono mostrate le macrografie di provini dopo l'essere state sottoposte alle prove di ablazione alla temperatura di 2600 °C per un periodo di tempo compreso tra i 30 e i 180 secondi.

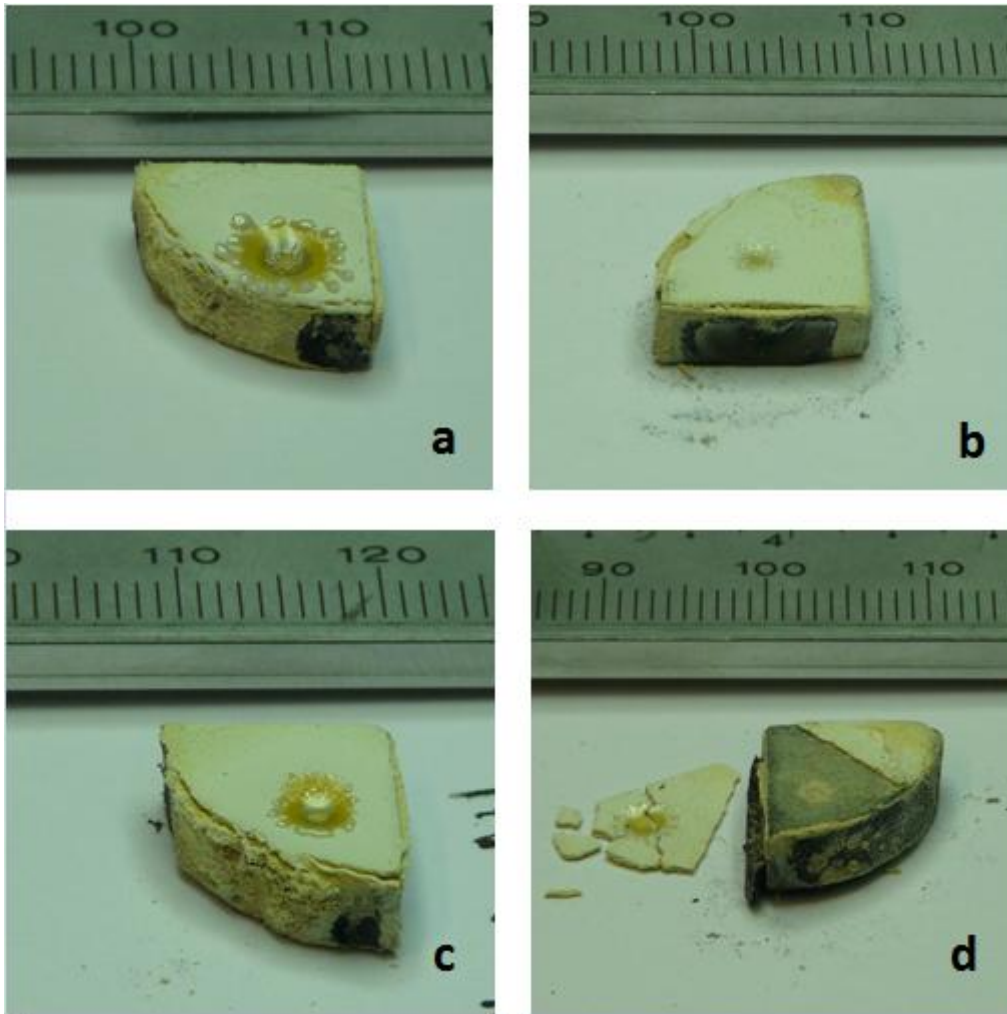


Figura 4.2 Provini di ZrC trattati a 2600°C per 180 s (a), 120 s (b), 60 s (c) e 30 s (d) .

Come si può osservare nei provini trattati a 2600°C, è chiaramente apprezzabile la presenza di un cratere, indicante il luogo di contatto della fiamma con il materiale. Inoltre, nel cratere si può notare la vetrificazione della superficie di ossido, prova evidente della formazione di una fase liquida viscosa. Lo strato di ossido non vitreo è compatto e resistente nei provini trattati per 60, 120 e 180 s, tuttavia, il campione trattato per 30 secondi presenta uno strato di ossido fragile che si è separato dal materiale sottostante, probabilmente a causa della velocità del trattamento.

Osservando le quattro fotografie, sembra esistere una relazione tra la grandezza del cratere e il tempo di trattamento per i provini trattati per 30, 60 e 180 s, anche se il provino trattato per 120 s presenta un cratere più piccolo degli altri campioni.

Nella figura 4.3 sono riportate le macrografie dei provini trattati alla temperatura di 2400 °C per un tempo compreso tra i 30 e i 180 secondi. A questa temperatura il cratere nello strato di ossido non è molto evidente, anche se si apprezza nel provino trattato per 30 s, tuttavia si può osservare la zona di contatto fiamma-campione nei provini che hanno perso lo strato di ossido durante il raffreddamento.

Sono state osservate perdite di materiale dovute al flusso di gas tali da ridurre lo spessore dello strato di ossido a tal punto da favorire la separazione di tale strato dal provino durante il raffreddamento.

Inoltre sono state realizzate prove ad altre temperature. Nella figura 4.4 si confrontano le macrografie dei provini dopo il trattamento durato 180 s alle temperature di 2200, 2300, 2400, 2500 e 2600 °C

Solo il provino trattato a 2600 °C presenta segni di vetrificazione e formazione di un cratere nello strato di ossido. D'altro canto, alle temperature di 2500 e 2400 °C lo strato di ossido ha un aspetto uniforme, ma si è separato completamente dal materiale sottostante. Si osserva quindi che una maggiore temperatura di trattamento dà luogo a un maggior spessore dello strato di ossido.

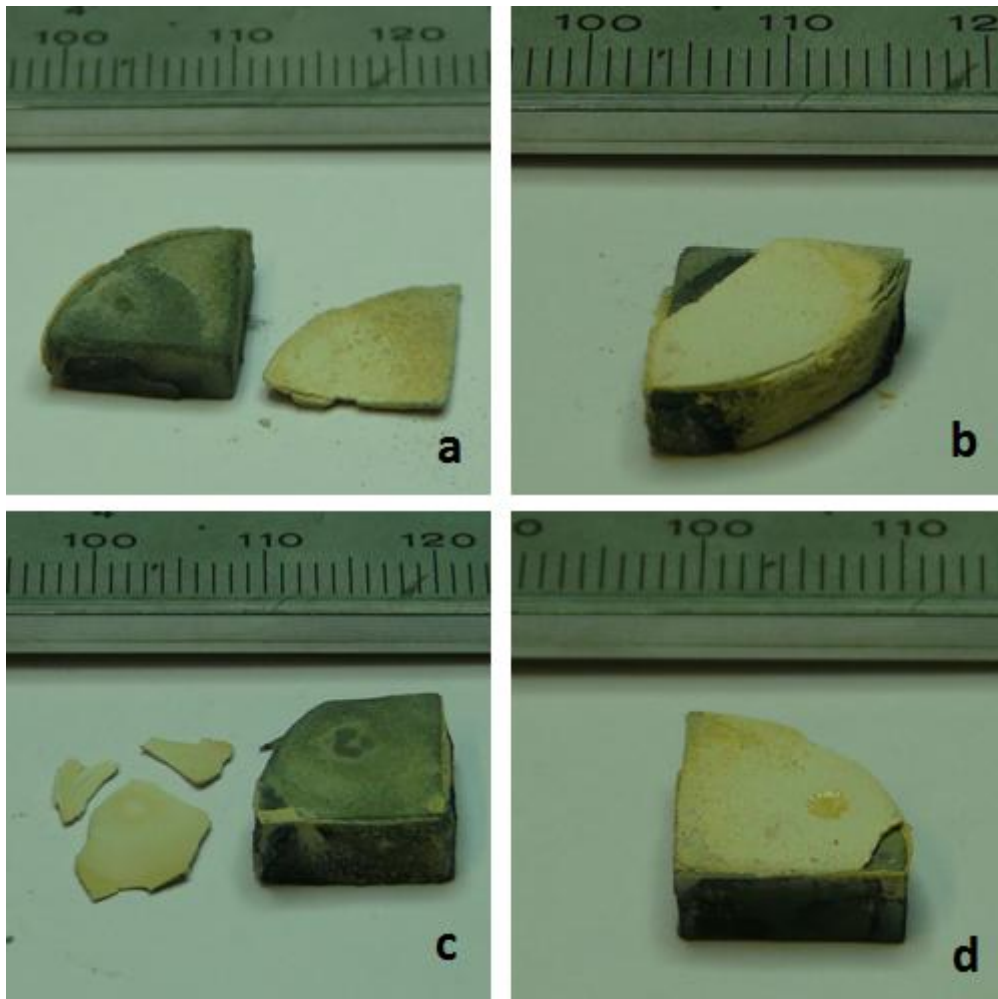


Figura 4.3 Provini di ZrC trattati a 2400°C per un tempo di 180 s (a), 120 s (b), 60 s (c) e 30 s (d) .

A temperature inferiori si osserva uno strato di ossido polveroso, poco compatto e poroso. La degradazione è più severa man mano che diminuisce la temperatura, possibilmente dovuto al fatto che lo strato di ossido che si forma non densifica e si erode a causa del flusso di gas, portando ad una maggiore erosione del materiale.

In generale si osserva che in tutti i trattamenti si ha una perdita di materiale dovuto al flusso di gas, che è più pronunciata a temperature inferiori ai 2400°C.

Anche se le informazioni raccolte dalla semplice osservazione dello strato di ossido sono utili, per una corretta caratterizzazione dei campioni è necessario l'uso di tecniche come la microscopia elettronica a scansione (MES) per la caratterizzazione micro strutturale, o la diffrazione con raggi X (XRD) per un'analisi composizionale.

4.3 Microscopia elettronica a scansione

La caratterizzazione microstrutturale del ceramico de ZrC con 20 vol.% de MoSi₂ prima e dopo i trattamenti di ablazione è stata realizzata con un microscopio elettronico a pressione variabile (S-3600, Hitachi, Japón) equipaggiato con spettrometro di energia dispersa dei raggi X (XEDS, XFLASH Detector 3001, Rontec GmbH, Germania) per fare microanalisi (figura 4.5). Le immagini sono state catturate con elettroni secondari in alto vuoto e con un potenziale di accelerazione di 30 kV.

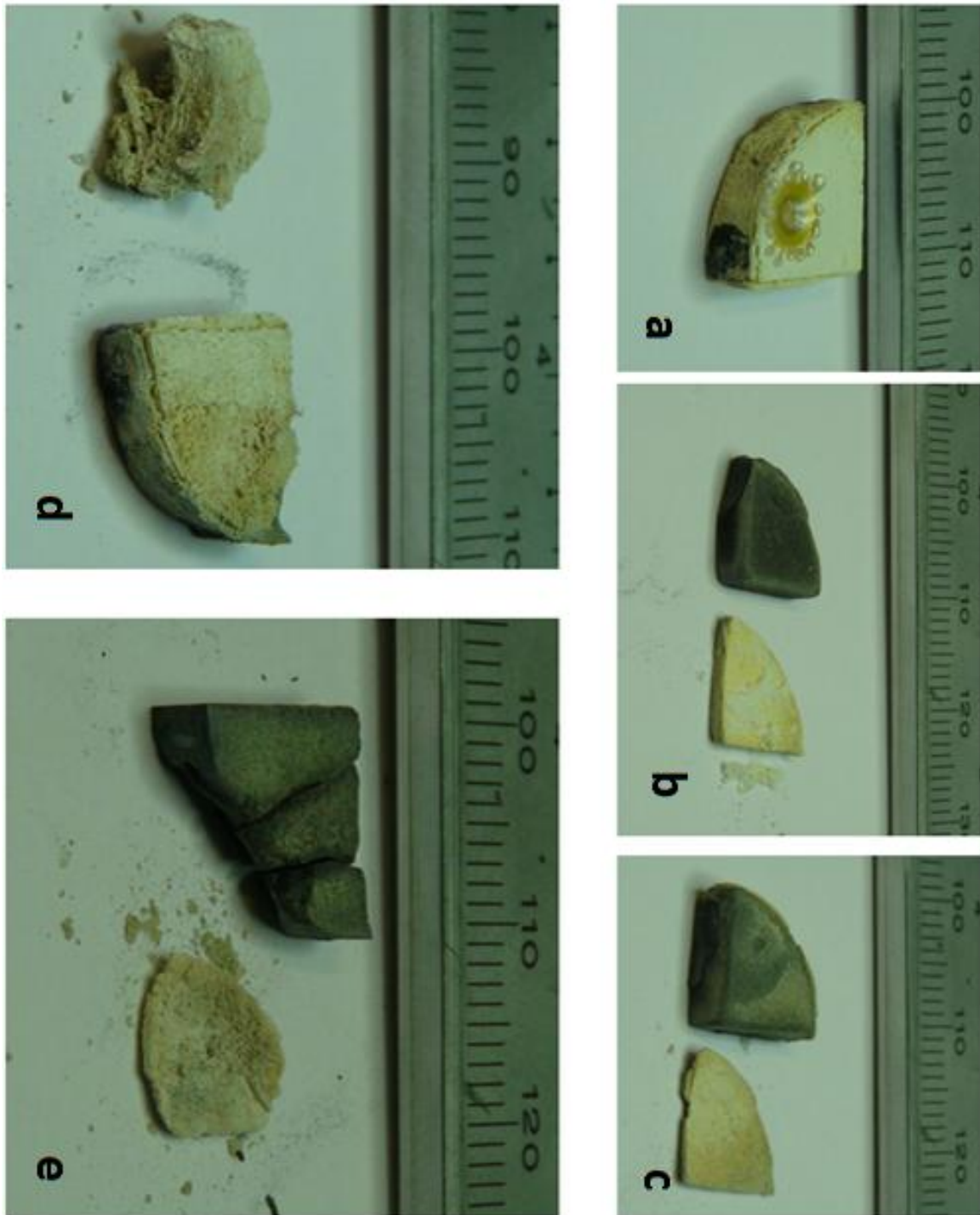


Figura 4.4 Campioni de ZrC trattati per un tempo di 180 s a 2600 °C (a), 2500 °C (b), 2400 °C (c), 2300 °C (d) e 2200 °C (e).



Figura 4.5 Microscopio elettronico a pressione variabile (S-3600, Hitachi, Japón)

4.3.1 Preparazione dei Campioni

Per la preparazione dei provini si seguirono diversi protocolli:

- L'osservazione dei provini non trattati è stata realizzata sulla sezione trasversale del campione, previa pulizia e attacco con una soluzione concentrata di KOH per 5 minuti. È stato seguito il protocollo stabilito per i materiali metallici, dato il carattere conduttore del ZrC.
- Per i campioni trattati è stata seguita la metodologia stabilita per i materiali ceramici non conduttori, dovuto al carattere non conduttore dello strato di ossido. Il metodo consiste nel fissaggio del campione al portacampione e quindi alla metallizzazione superficiale con platino (Sputter Coater SC7640), per evitare fenomeni di accumulo di carica locale. Nella figura 4.6 è schematizzato il procedimento eseguito.

- Per l'osservazione dei profili si è realizzato un taglio trasversale nel provino e successivamente lucidato. Il montaggio dei provini è lo stesso descritto sopra per i materiali ceramici.

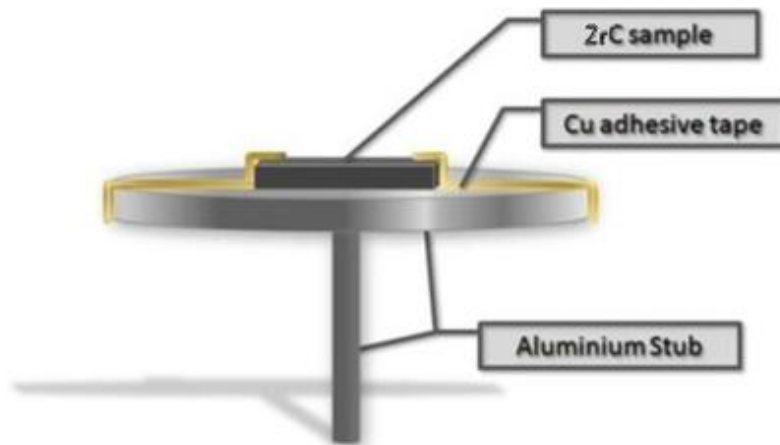


Figura 4.6 Schema della preparazione dei campioni per la loro osservazione (sopra) e strumentazione per la metallizzazione degli stessi(sotto), SC7640 Sputter Coater.

4.3.2 Risultati della Microscopia

La figura 4.7 mostra la microstruttura del materiale ceramico di ZrC sinterizzato senza pressione, prima della realizzazione del trattamento di ablazione. Nell'immagine si osservano alcuni pori, d'accordo con il valore della densità relativa calcolato con il metodo di Archimede. Con la microanalisi dell'energia dispersiva dei raggi X è stata realizzata un'analisi qualitativa delle fasi presenti, apprezzando una distribuzione omogenea dei grani di ZrC (regione grigio chiaro) imbevuti in una matrice di MoSi₂ (regione grigio scuro) e sono stati osservati anche grani di SiC (regione più scura).

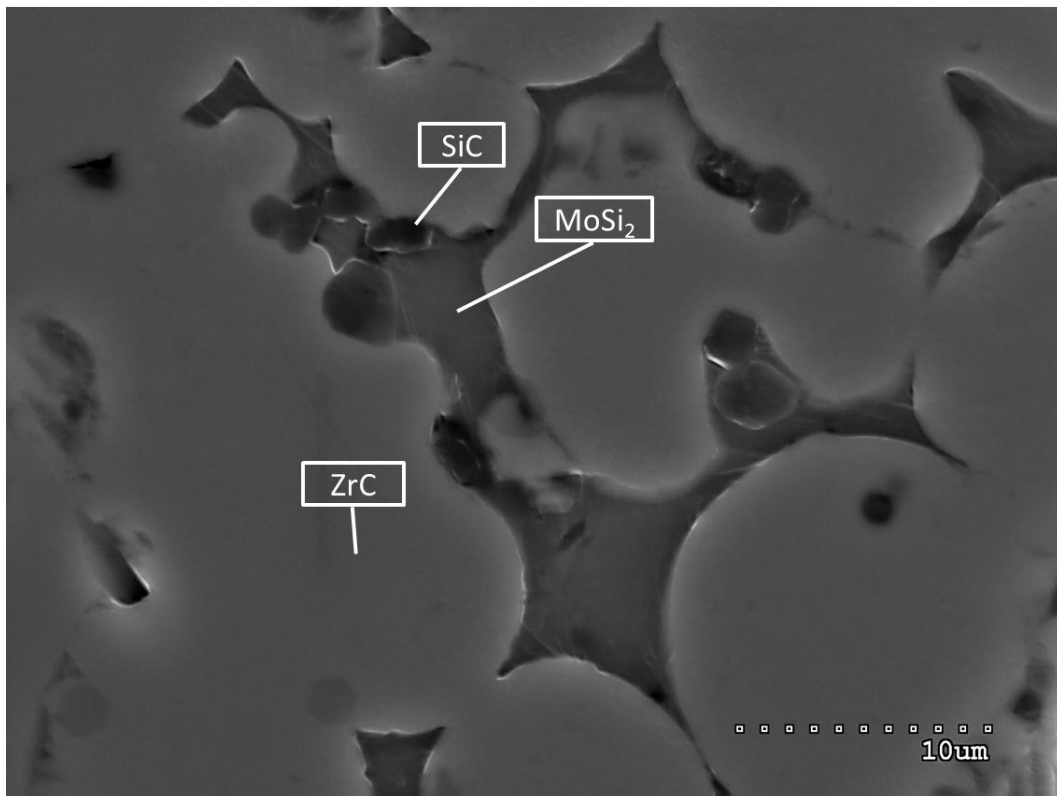


Figura 4.7 Microstruttura del materiale non trattato.

4.3.2.1 Provini trattati per un tempo di 180 s a Diverse Temperature

Lo strato di ossido formato durante l'esposizione al trattamento di ablazione è stato sottoposto ad un'analisi esaustiva mediante microscopia elettronica a scansione unito alla spettrometria dell'energia dispersa dai raggi X. Di seguito viene mostrato uno studio comparativo della morfologia dello strato di ossido dopo i trattamenti di ablazione con fiamma realizzati per 180 secondi alle temperature comprese tra i 2200 e i 2600 °C.

Nella 4.8 si mostrano le micrografie della superficie del materiale ceramico di ZrC catturate utilizzando elettroni secondari dopo il trattamento di ablazione con fiamma alla temperatura di 2200 °C per un tempo di 180 secondi.

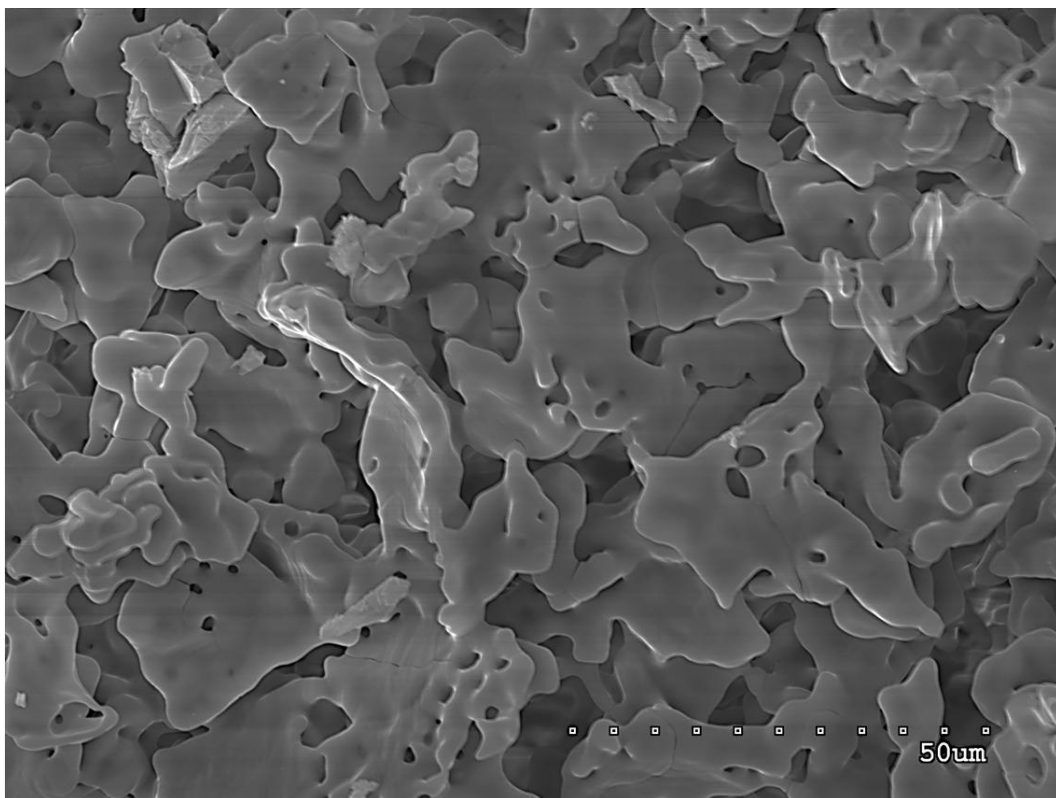


Figura 4.8 Micrografia della superficie del materiale ceramico di ZrC trattato a 2200 °C per un tempo di 180 secondi.

Si può osservare uno strato di ossido molto poroso formato da un liquido che si è solidificato durante il raffreddamento. Durante le osservazioni con il microscopio elettronico si è potuta constatare la poca resistenza meccanica, dato che il solo raggio di elettroni era in grado di staccare pezzi di ossido superficiale.

Nella 4.9. sono mostrate le micrografie del materiale trattato a 2300 (sopra) e 2400 °C (sotto) per 180 s. A 2300 °C si può osservare una morfologia della superficie simile a quella del provino trattato a 2200 °C, ma si nota una maggior quantità di fase viscosa. Allo stesso modo sulla superficie del provino trattato a 2400 °C dove si osserva una maggior quantità di pori, possibilmente dovuti all'emissione di gas, è possibile interpretare una diminuzione della viscosità della fase liquida formata dall'aumento della temperatura di trattamento.

Nella figura 4.10 si può osservare lo strato di ossido del campione trattato a 2500 °C (sopra) e 2600 °C (sotto) per 180 s. A 2500 °C si nota una maggior omogeneità della superficie ossidata rispetto ai campioni sottoposti a temperature inferiori. La viscosità dello strato di ossido è diminuita a causa dell'aumento di temperatura permettendo una maggior bagnabilità della superficie. Quest'effetto si apprezza nel modo migliore nel provino trattato a 2600 °C per 180 s (sotto) dove la diminuzione di viscosità della fase liquida permette al flusso della fiamma di distribuire il liquido formando uno strato vitreo sulla superficie del campione.

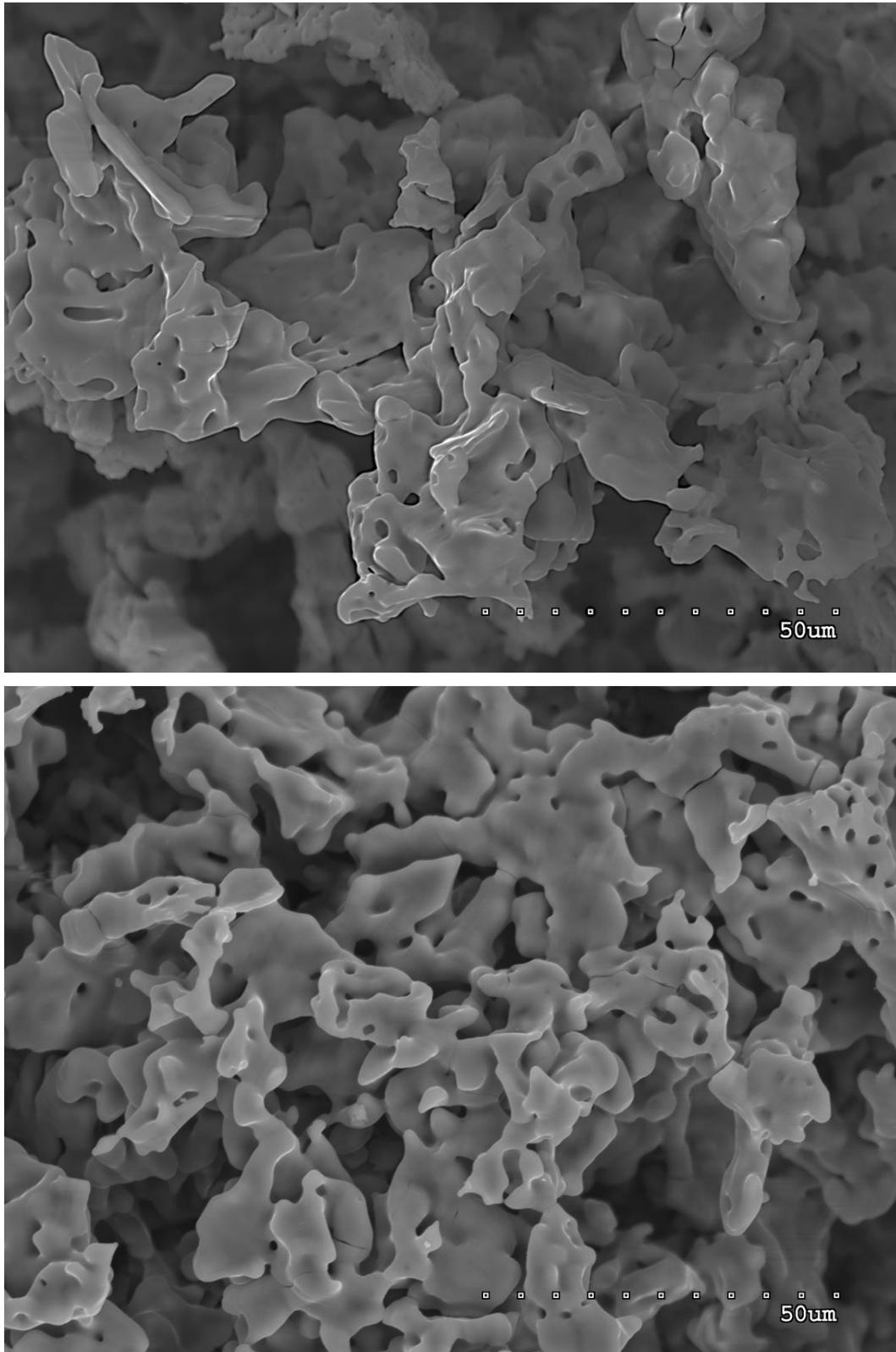


Figura 4.9 Micrografia della superficie del materiale ceramico di ZrC trattato a 2300 °C (sopra) e a 2400 °C (sotto) per un tempo di 180 s.

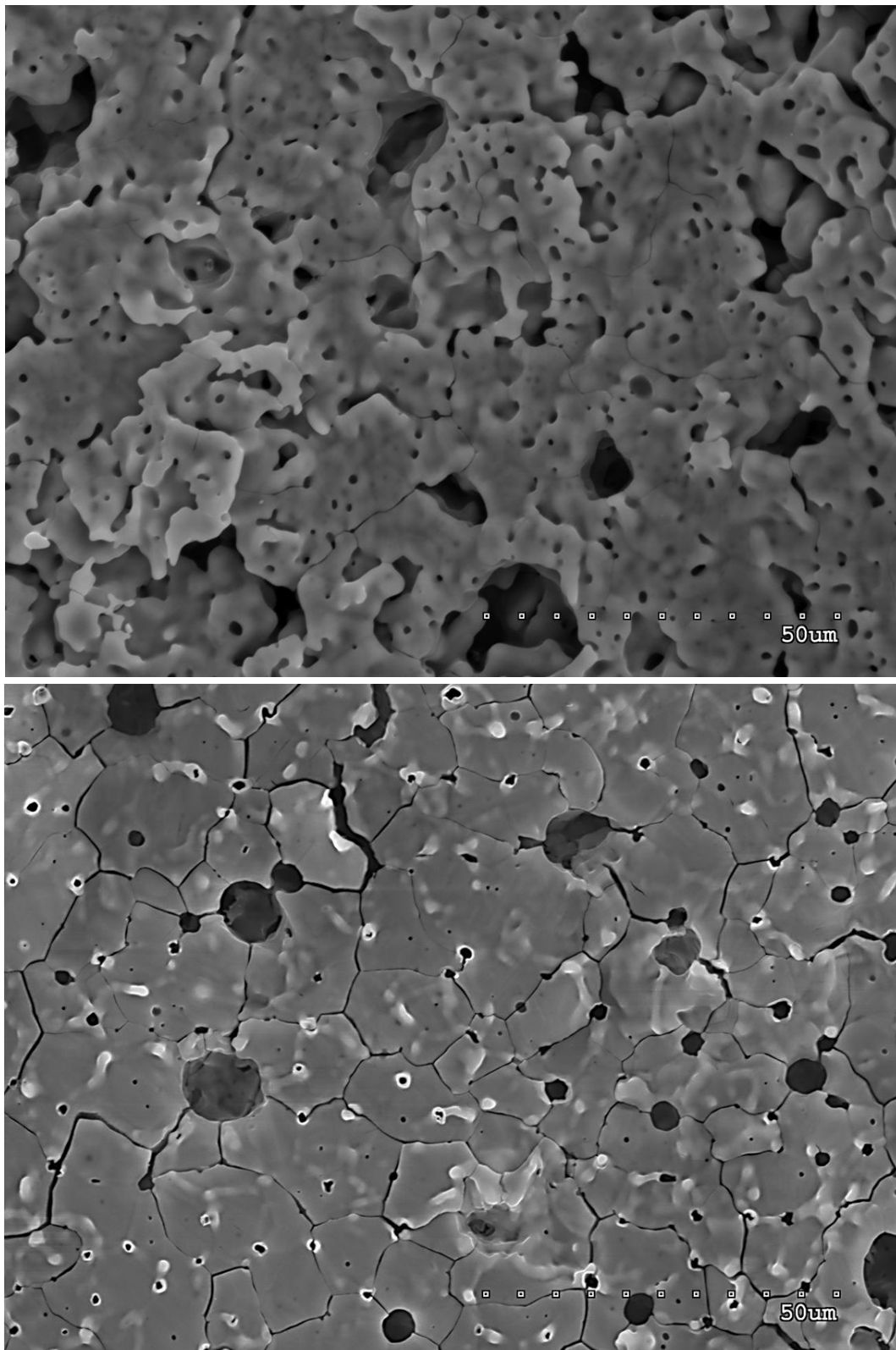


Figura 4.10 Micrografia della superficie del materiale ceramico di ZrC trattato a 2500 °C (sopra) e a 2600 °C (sotto) per un tempo di 180 s.

4.3.2.2 Provini trattati a 2600°C per Tempi Diversi

Di seguito è riportato uno studio comparativo della morfologia dello strato di ossido per i provini sottoposti a prove di ablazione con fiamma a 2600 °C per un tempo compreso tra i 30 e i 180 secondi. Concretamente sono state analizzate le zone di contatto tra fiamma e campione, il cratere.

Nella figura 4.11 è riportata la micrografia della superficie del materiale ceramico di ZrC trattato a 2600 °C per un periodo di 30 secondi. Essa presenta una zona vetrosa, dovuta al flusso viscoso del materiale durante la prova. Si può osservare che il tempo non è stato sufficiente per formare molto liquido, quindi la superficie non è stata ben ricoperta.

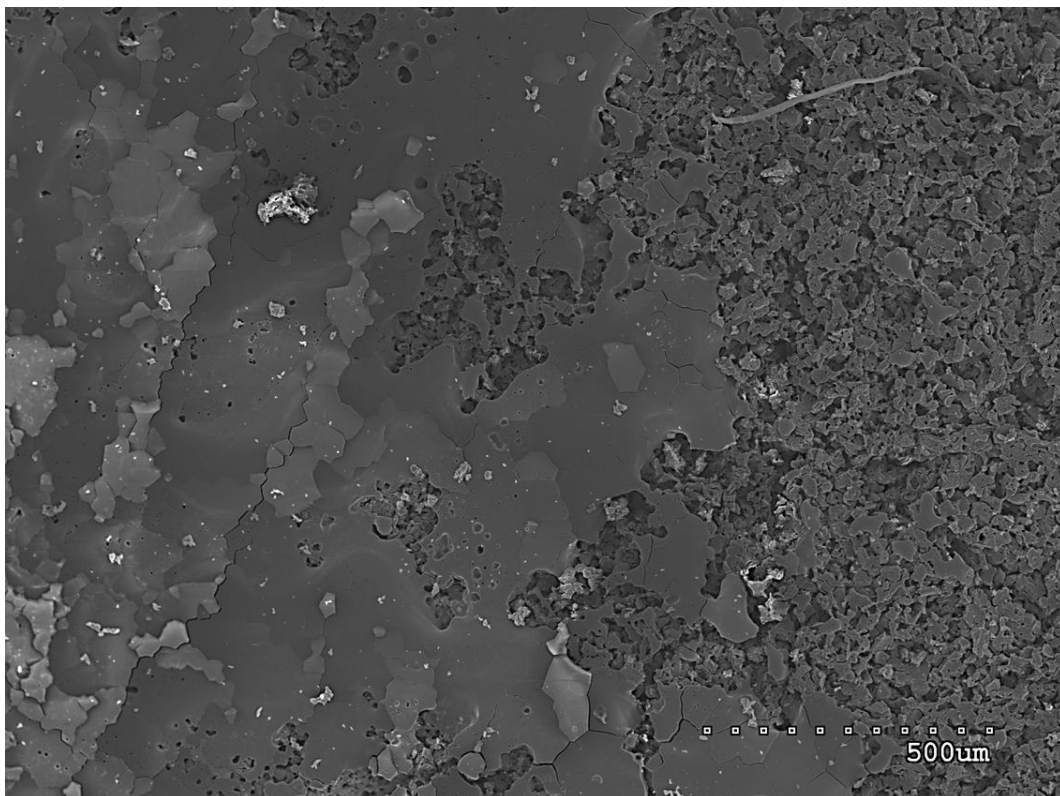


Figura 4.11 Micrografia della superficie del materiale ceramico di ZrC trattato a 2600 °C per un tempo di 30 s.

Nella 4.12. si mostrano le micrografie del provino trattato a 2600 °C per 60 s (sopra) e 120 s (sotto). Si osserva come l'aumento della durata della prova favorisca una maggior formazione della fase viscosa. Inoltre, si può notare la differenza tra la fase vetrosa formata dal liquido all'interno del cratere e la fase porosa fuori dal cratere, dovuta all'erosione provocata dal flusso di gas della fiamma ossidrica.

Si osserva anche che la maggior durata della prova produce la formazione di più gocce di fase liquida attorno alla zona di contatto fiamma provino.

Nella figura 4.13. è riportata la micrografia del materiale trattato a 2600 °C per un tempo di 180 s. A causa del lungo tempo di esposizione alla fiamma, si osserva la formazione di un secondo cratere sulla superficie del provino. L'erosione in questo caso è più elevata e c'è maggior spostamento della fase liquida ai lati del cratere.

Un dettaglio dell'interno del cratere è riportato nella figura 4.10 (sotto) commentata nel paragrafo precedente.

Concludendo, nel caso del materiale trattato a 2600 °C, un maggior tempo di esposizione alla fiamma implica una maggiore produzione della fase viscosa ed un suo spargimento lontano dalla zona di contatto fiamma campione e in questo modo esponendo nuovo materiale non ossidato all'aggressività della fiamma ossidrica.

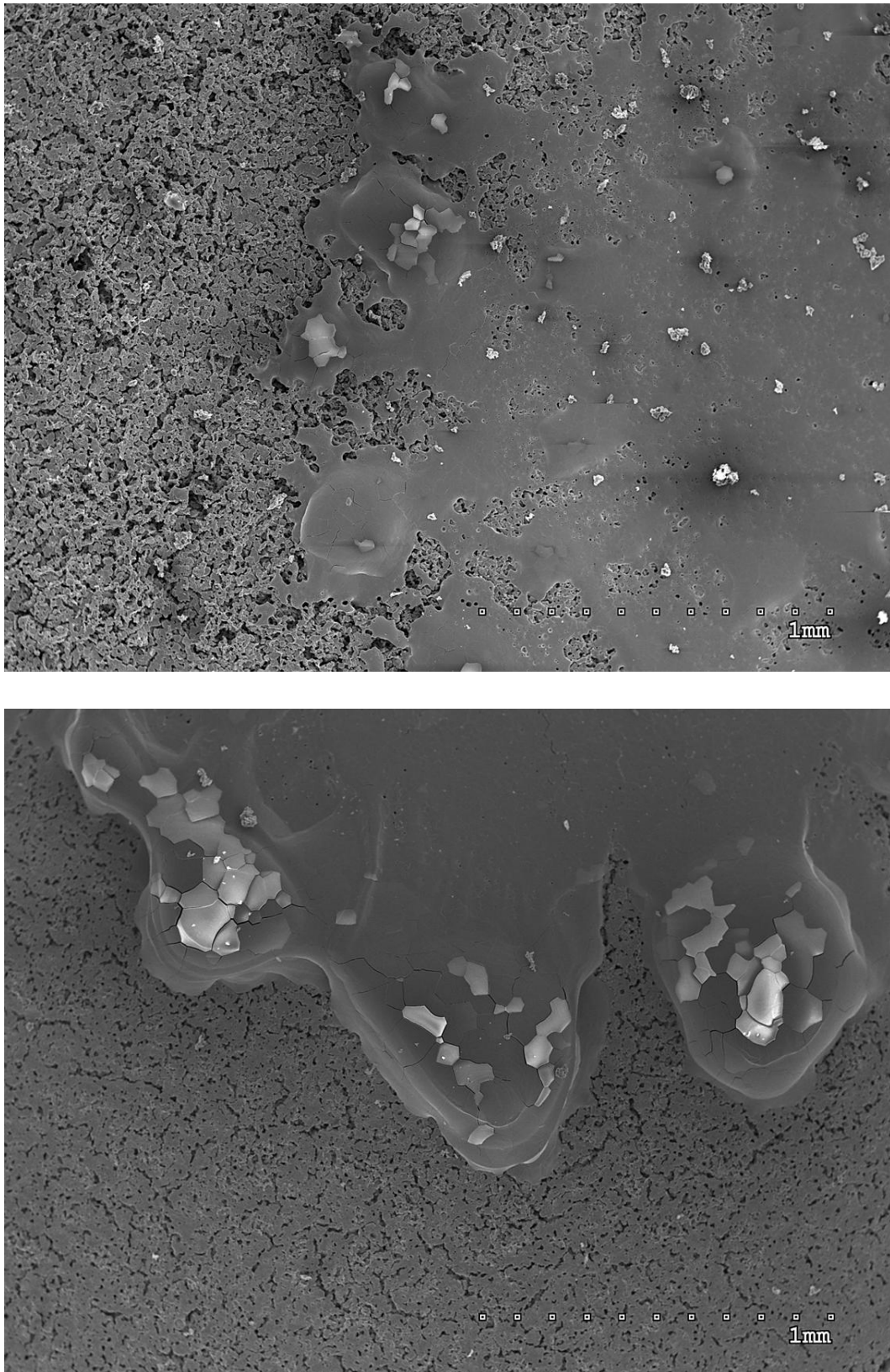


Figura 4.12 Micrografia della superficie del materiale ceramico di ZrC trattato a 2600 °C per un tempo di 60 s (sopra) e 120 s (sotto).

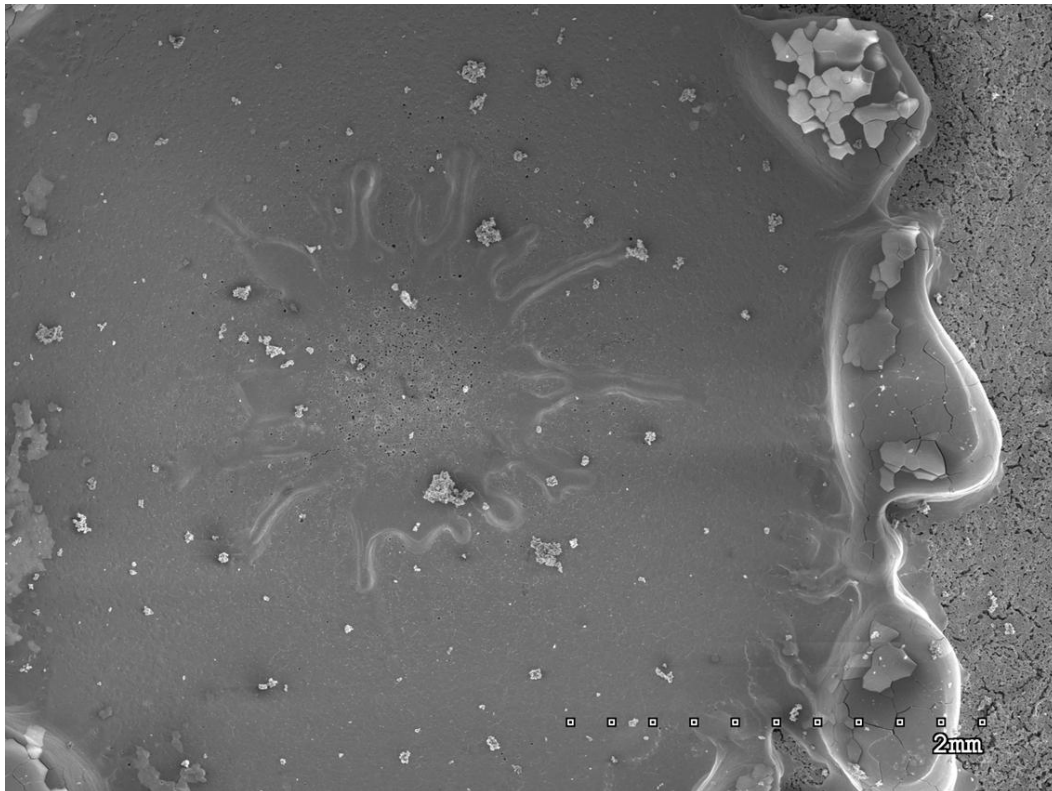


Figura 4.13 Micrografia della superficie del materiale ceramico di ZrC trattato a 2600 °C per un tempo di 180 s.

4.3.2.3 Micrografie delle Sezioni Trasversali

Nella figura 4.14 (sopra) è riportata la sezione trasversale del ceramico di ZrC trattato a 2600 °C per un tempo di 60 secondi. L'immagine rivela il profilo di un complesso strato di ossido nella zona di contatto fiamma-campione. Si possono notare 3 aree diverse: un primo strato vetroso e relativamente denso, al di sotto del quale è presente uno strato più poroso e l'ultimo strato corrisponde al materiale di partenza. Si nota pure una fase vetrosa che corrisponde alle gocce formate sul perimetro del cratere (nella figura indicata dalla freccia rossa)

Una osservazione a maggior ingrandimenti nella zona di contatto (figura 4.14, sotto) permette di apprezzare una zona di diffusione giusto prima dell'interfase tra il materiale di partenza e l'ossido.

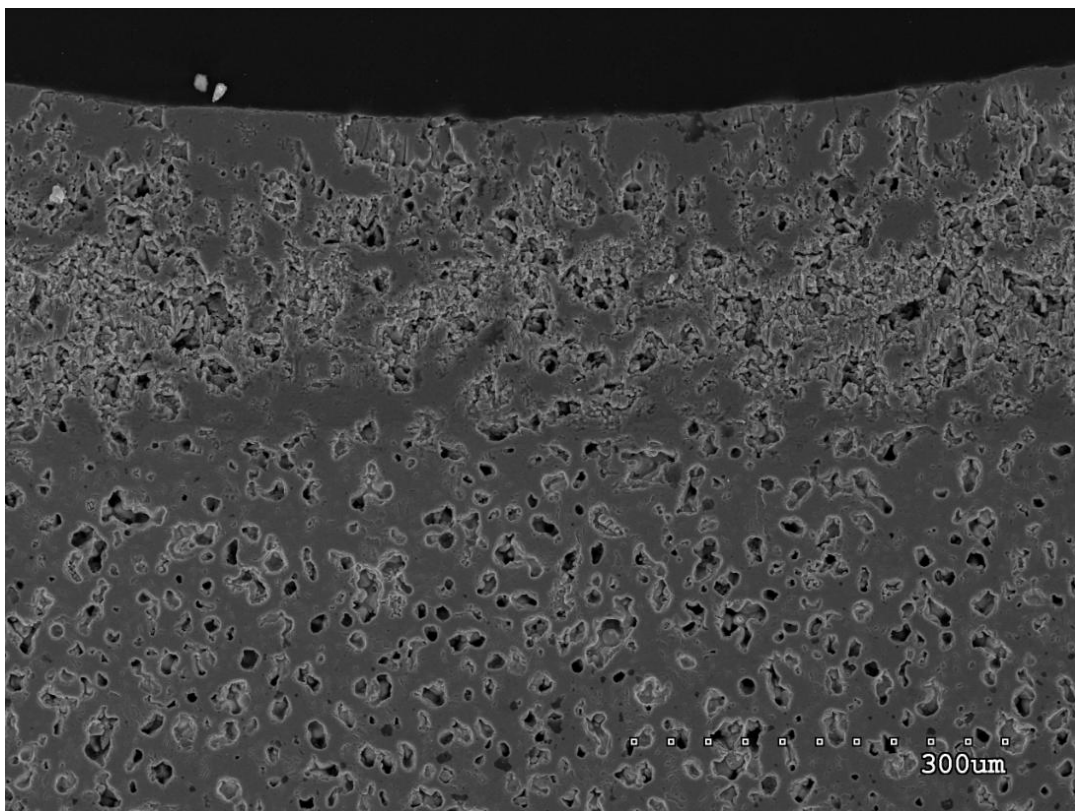
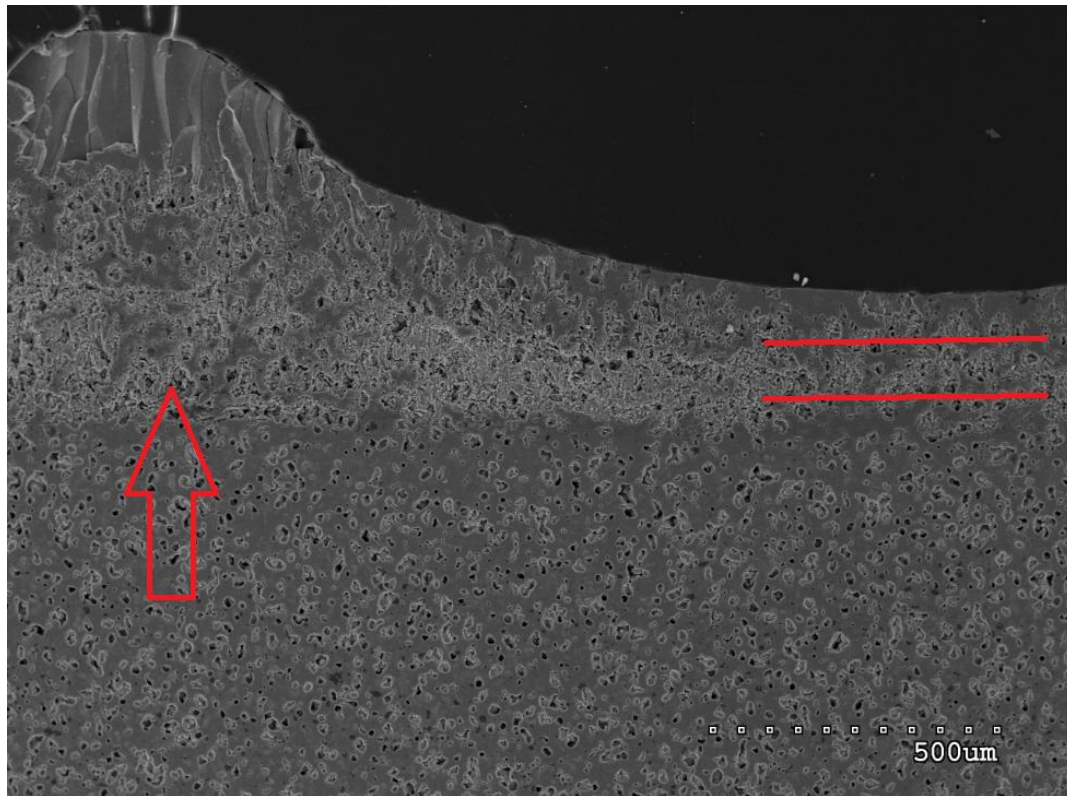


Figura 4.14 Micrografie della sezione trasversale del provino trattato a 2600 °C per un periodo di 60 secondi.

Nella figura 4.15 è riportata una panoramica della sezione trasversale del ceramico di ZrC trattato a 2600 °C per un tempo di 180 secondi. Come nella sezione trasversale del provino trattato per 60 secondi (figura 4.14) si distinguono tre livelli o strati: uno vetroso, uno poroso e il materiale di partenza (indicati in rosso nella figura).

Durante la preparazione dei provini per l'osservazione mediante microscopia elettronica è stato possibile osservare semplicemente ad occhio nudo un'area che presenta diverso colore proprio sotto la zona di contatto con la fiamma. Per questo motivo sono state montate varie immagini SEM in un'unica panoramica, per permettere la completa osservazione di quest'area che per la dimensione e a causa dell'ingrandimento minimo del microscopio, non è stato possibile osservare in un'unica fotografia.

Nella figura 4.15 il limite inferiore di questa regione sotto la zona di contatto fiamma-campione è stata evidenziata in giallo. La differenza del contrasto permette di supporre che sia un'area con carenza di cationi, dovuta al fenomeno di diffusione fino allo strato di ossido superficiale.

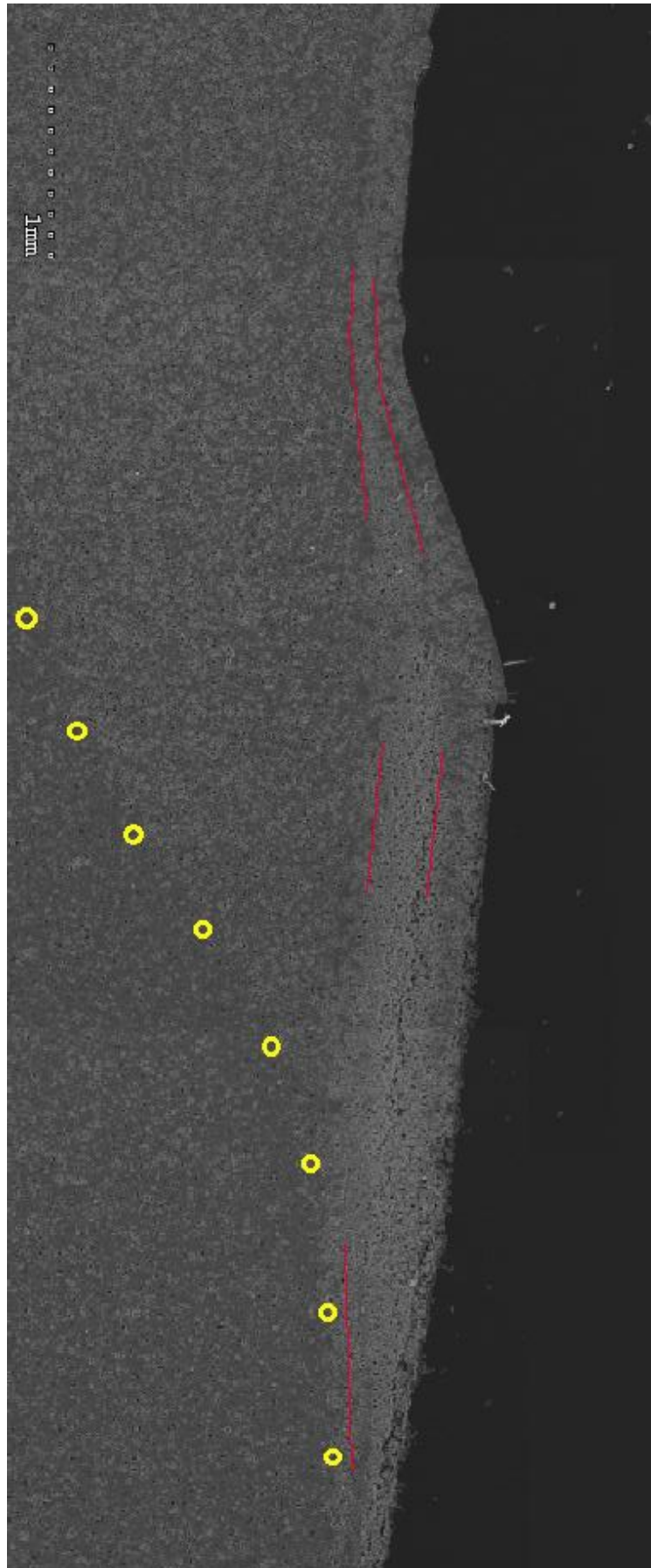


Figura 4.15 Micrografia panoramica del provino trattato a 2600 °C per un periodo di 180 secondi.

4.3.3 Spettrometria XEDS

L'identificazione delle fasi presenti è stata realizzata per mezzo della spettrometria sfruttante l'energia dispersa dei raggi X (XEDS) sulla superficie e sulla sezione trasversale dello strato di ossido formato durante la prova di ablazione con fiamma a 2600 °C per un tempo di 180 secondi.

Nella figura 4.16 e 4.17 sono mostrate le zone dove sono state realizzate le microanalisi nel provino trattato a 2600 °C per un tempo di 180 s. Sono state analizzate le diverse fasi osservate sulla superficie del cratere (figura 4.16) e nella zona fuori dallo stesso (figura 4.17).

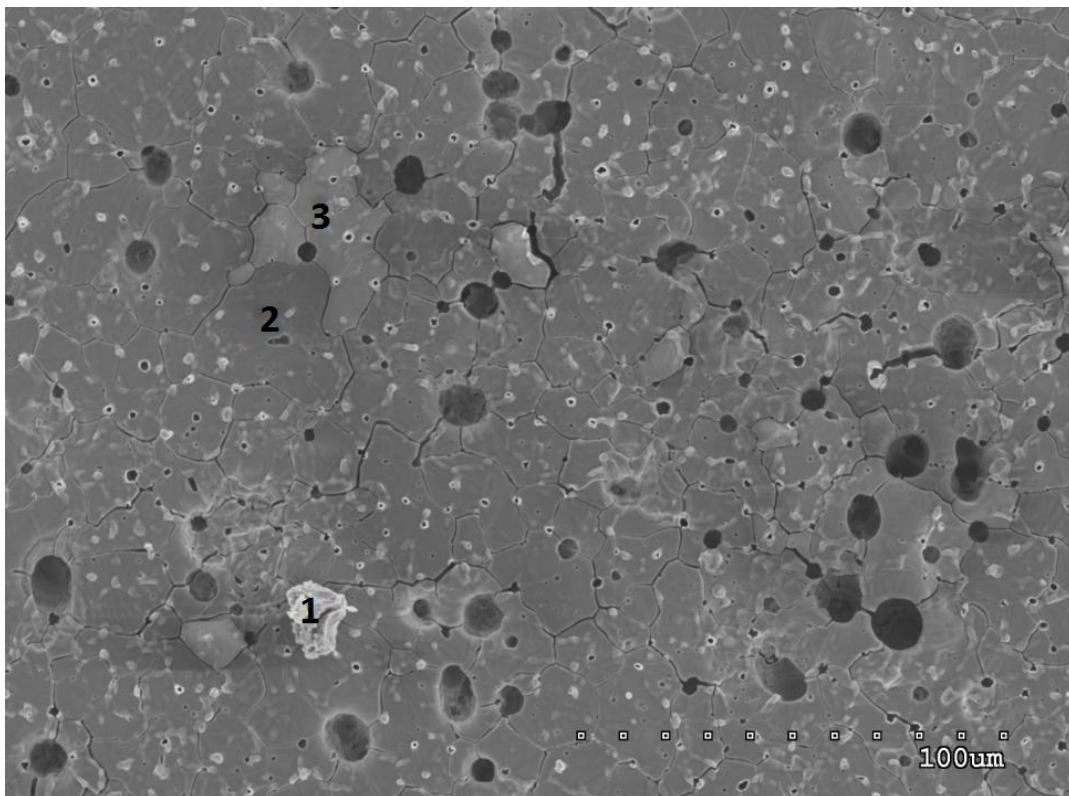


Figura 4.16 Micrografia del cratere del materiale ceramico di ZrC trattato a 2600 °C per un tempo di 180s.

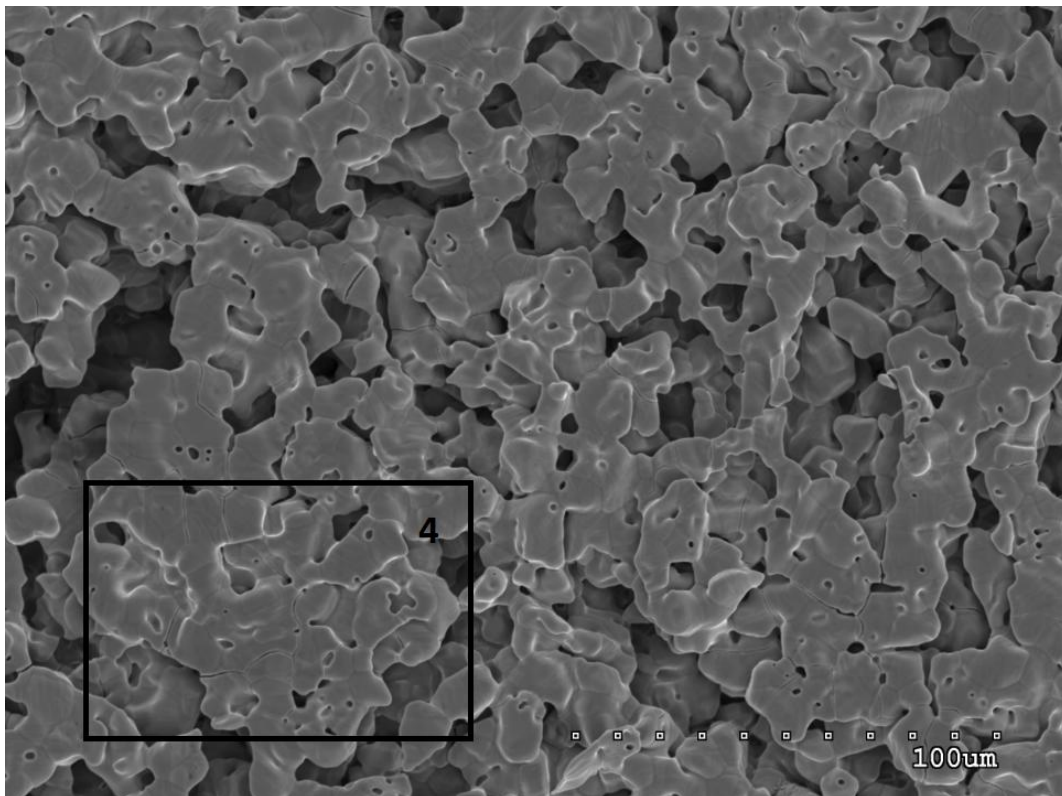


Figura 4.17 Micrografia della zona analizzata fuori dal cratere del materiale ceramico di ZrC trattato a 2600 °C per un periodo di tempo di 180s.

Le figure 4.18-21 mostrano gli spettri EDS ottenuti nelle 4 zone identificate nelle figure 4.16 e 4.17. Un'analisi quantitativa degli spettri permette di identificare che la quasi totalità della superficie del provino è costituita da ossido di zirconio (ZrO_2), con una piccola frazione di ossidi di silicio (SiO_2). È stata riscontrata la presenza di agglomerati cristallini (punto 1 figura 4.16, spettro in figura 4.18) dove è stata identificata MoO_3 , ZrO_2 e SiO_2 . In tutti gli spettri si può osservare il picco del Platino, Pt, dovuto al processo di metallizzazione della superficie.

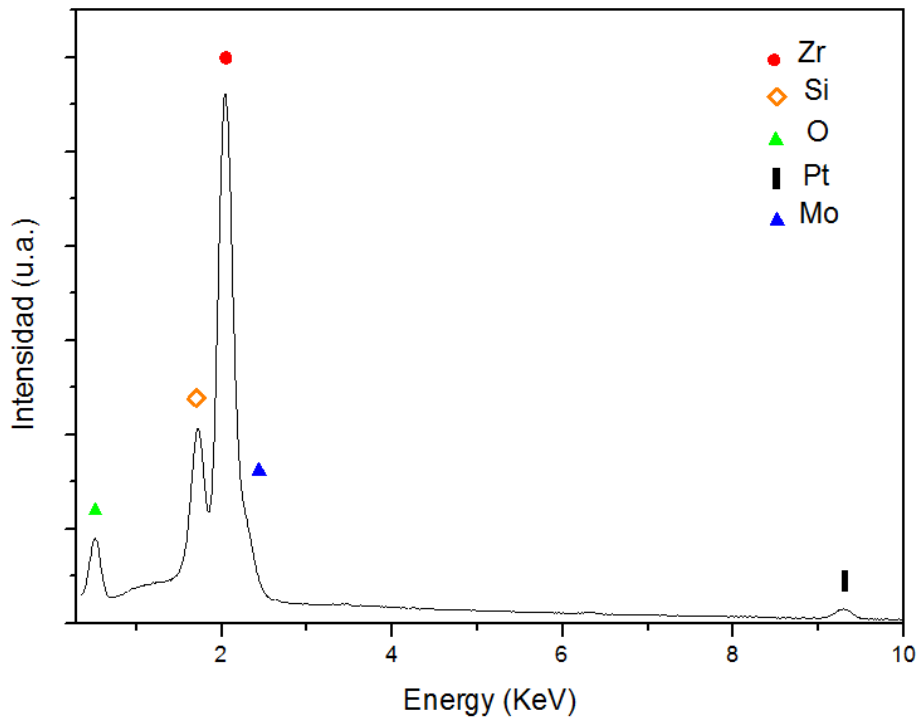


Figura 4.18 Spettro EDS del punto 1 della figura 4.18 corrispondente al grano di polvere bianca.

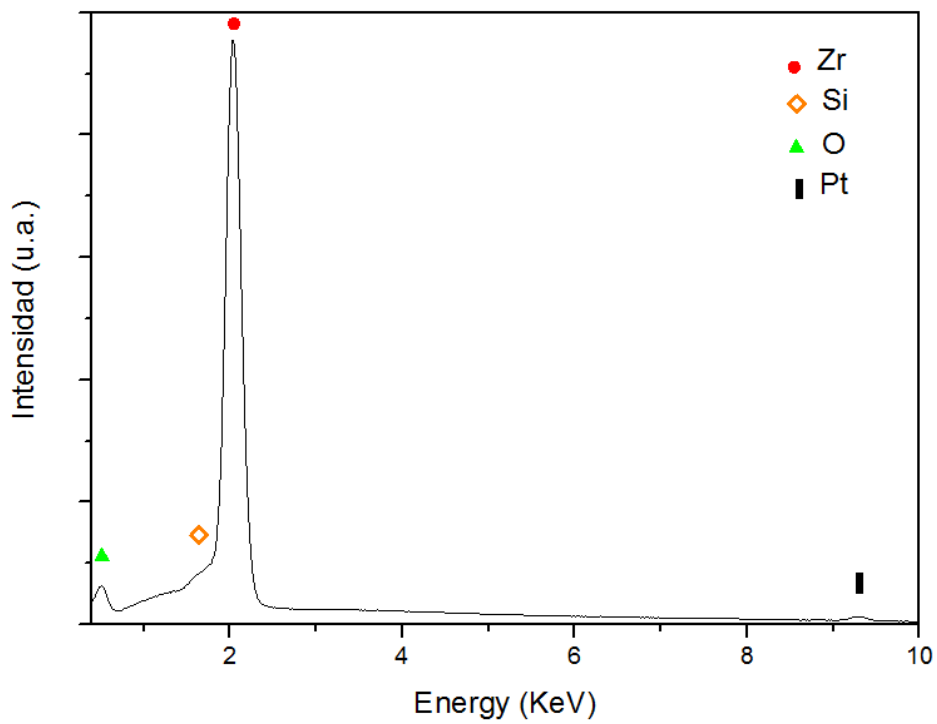


Figura 4.19 Spettro EDS del punto 2 della figura 4.16 corrispondente all'area più scura della superficie.

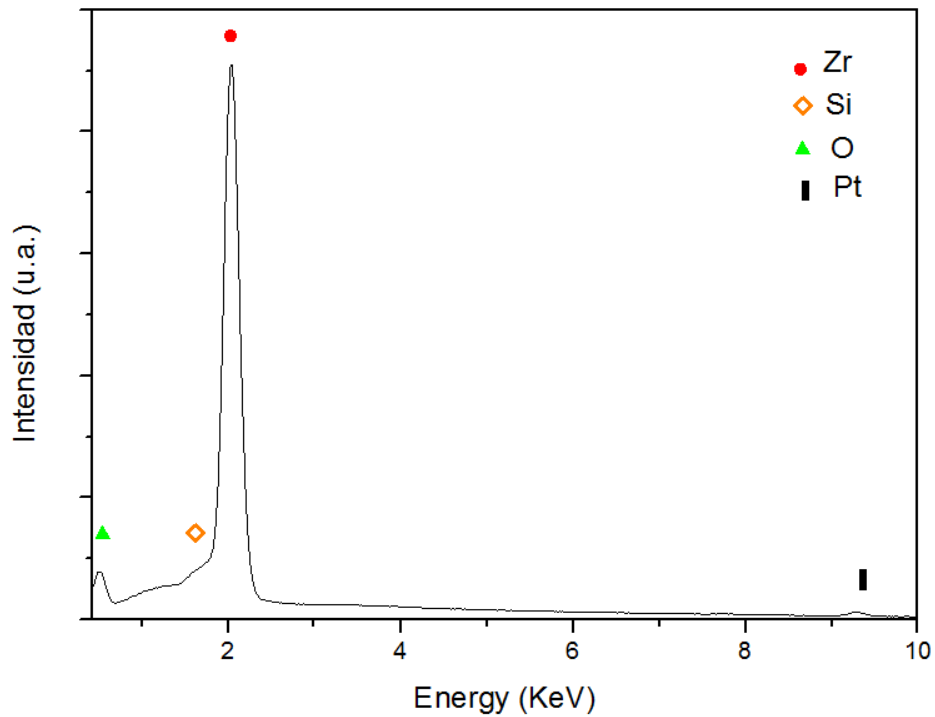


Figura 4.20 Spettro EDS del punto 3 della figura 4.20 corrispondente all'area più chiara della superficie.

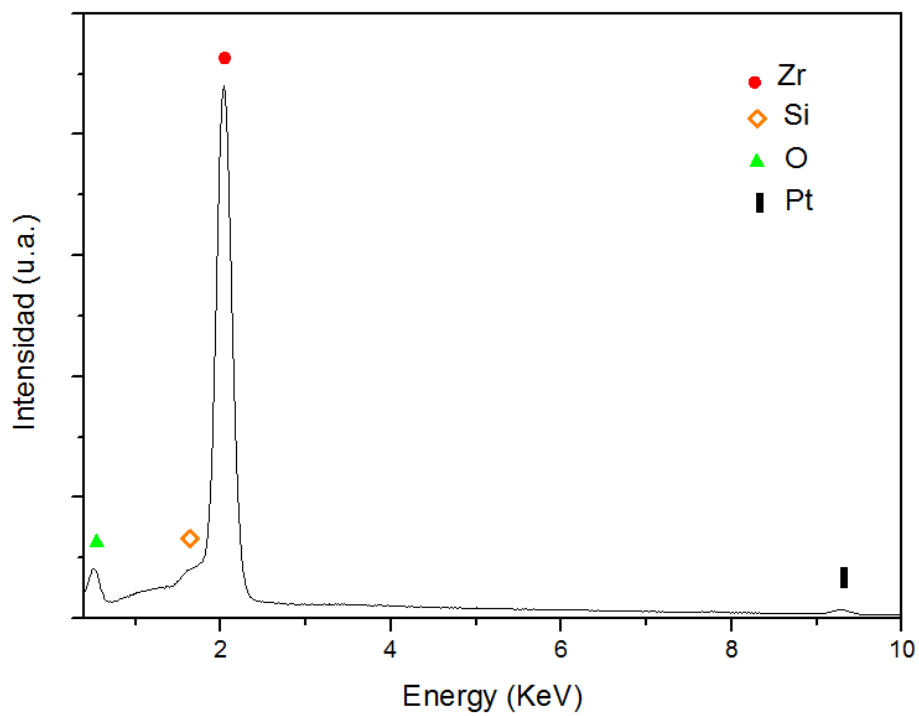


Figura 4.21 Spettro EDS dell'area 4 della figura 4.17 corrispondente alla zona fuori dal cratere.

Nella figura 4.22 sono riportate le mappe dell'analisi elementare di una specifica area della sezione trasversale del provino trattato a 2600 °C per un tempo di 180 s. La prima immagine corrisponde alla superficie analizzata, catturata con elettroni secondari. Le immagini successive corrispondono alle mappe dei singoli elementi presentati in colori diversi, nel particolare: azzurro per lo zirconio (Zr), rosso per l'ossigeno (O), blu per il molibdeno (Mo) e verde per il silicio (Si).

Analizzando le mappe elementari si può osservare come lo Zirconio sia presente in tutta la sezione trasversale, trovandolo sia nello strato di ossido sia nel materiale sottostante. L'ossigeno al contrario si trova per la maggior parte nello strato di ossido, in quantità maggiori rispetto allo Zirconio confermando quanto riportato negli spettri EDS, ovvero che lo strato di ossido è formato per la maggior parte da ossido di zirconio ZrO_2 .

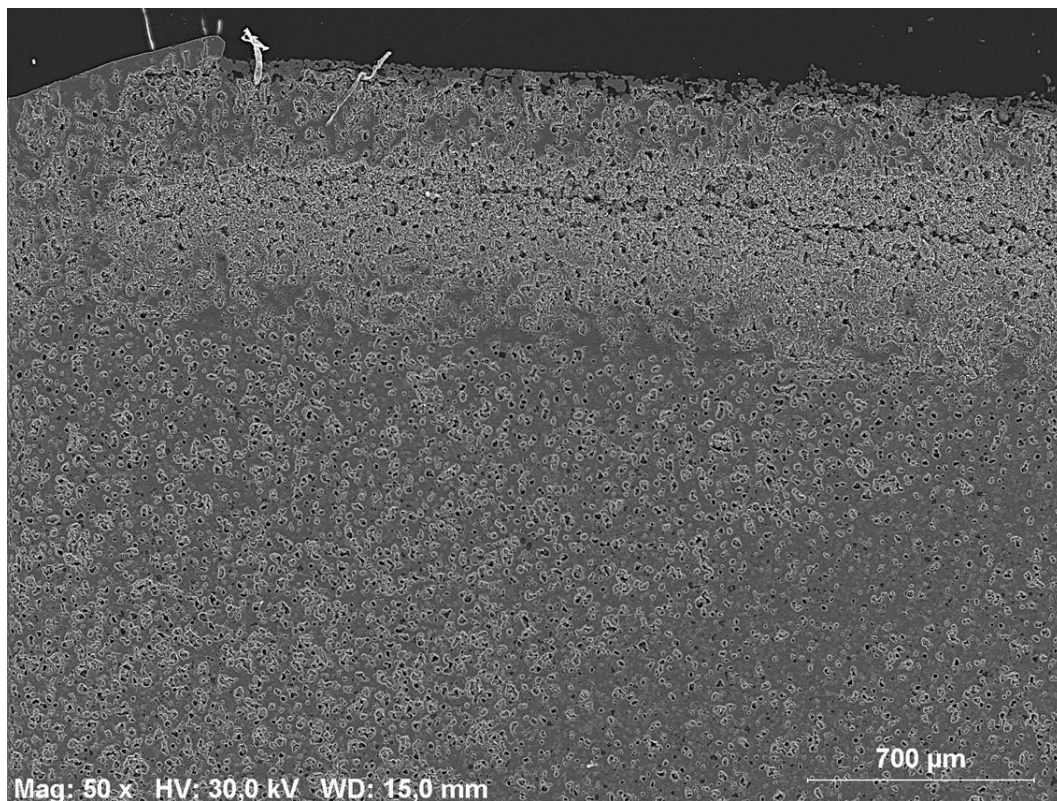


Figura 4.22 Micrografia dell'area del campione testato a 2600 °C per un tempo di 180 s osservata mediante Mappatura di Analisi elementare.

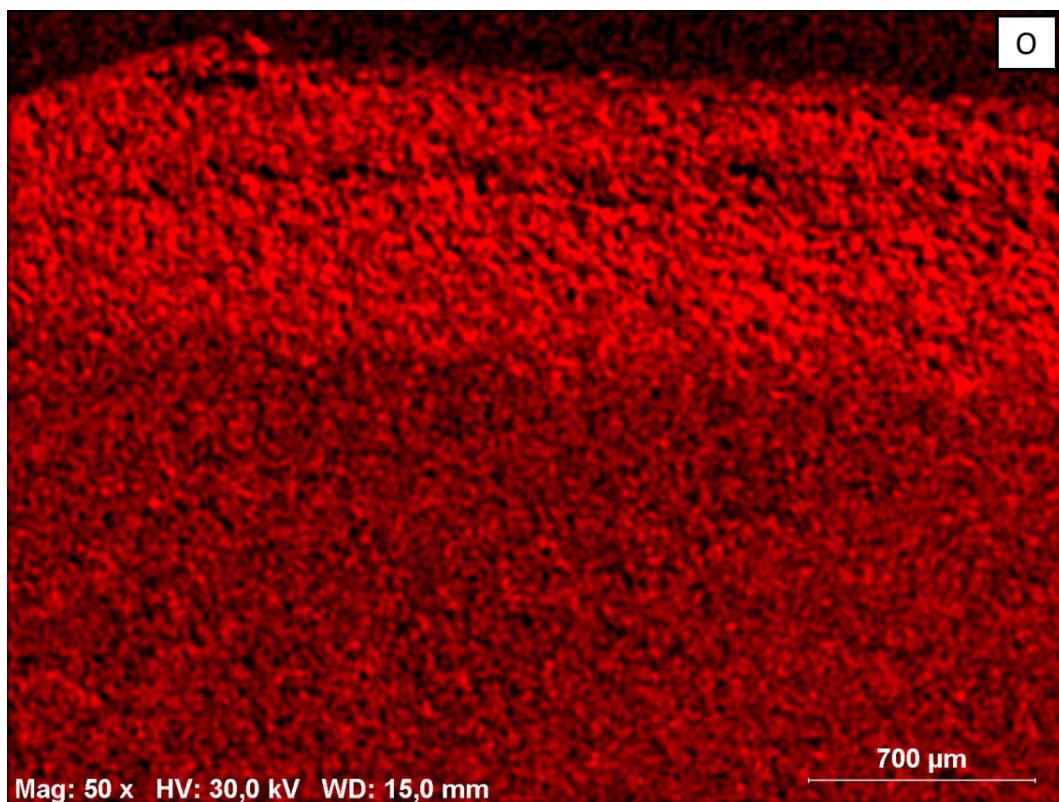
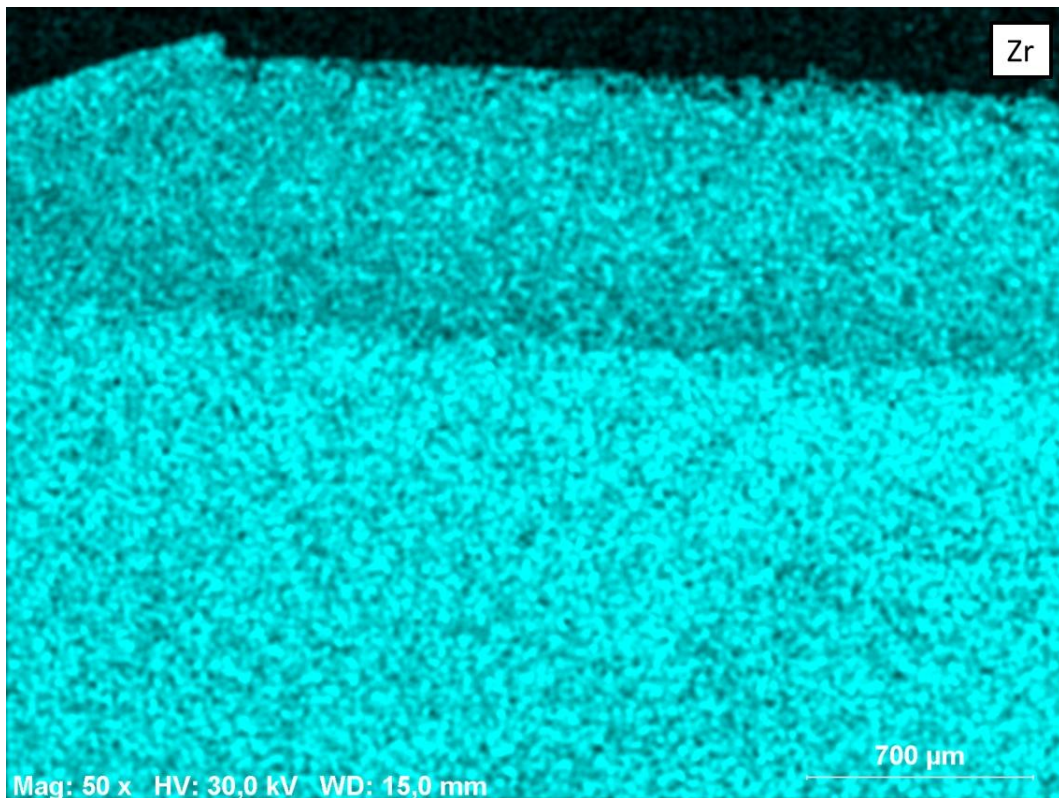


Figura 4.22 Continuazione. Mappa dell'analisi elementare dello zirconio (sopra) e dell'ossigeno (sotto). L'intensità del colore è proporzionale alla concentrazione di tale elemento.

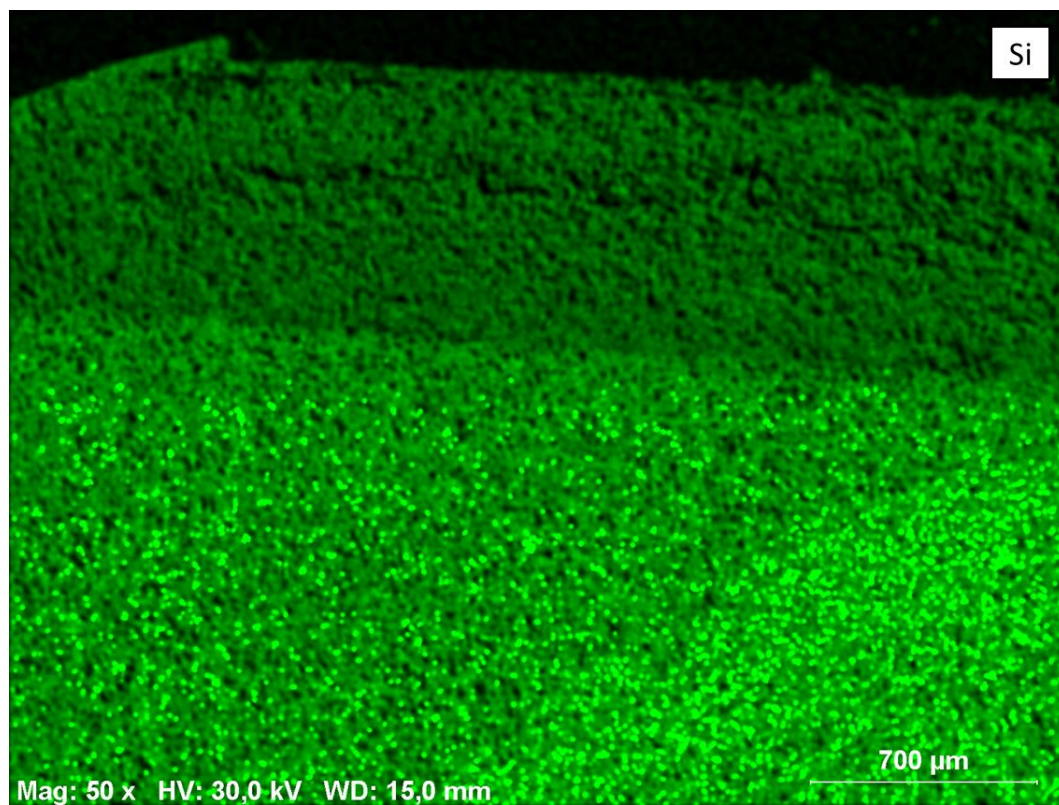
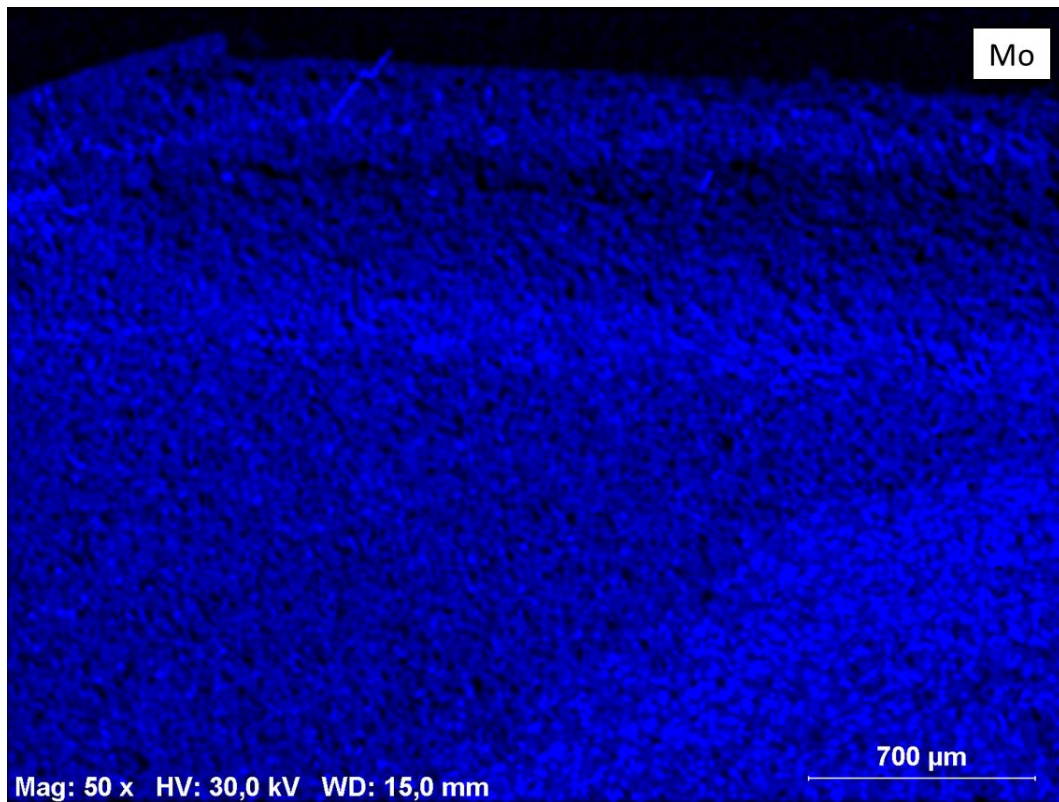


Figura 4.22 Continuazione. Mappa dell'analisi elementare del Molibdeno (sopra) e del Silicio (sotto).

Al contrario, gli elementi presenti in minori quantità nel materiale di partenza (Molibdeno e Silicio), non sono distribuiti uniformemente e ne si apprezzano zone con concentrazioni diverse nel profilo del provino trattato. Concretamente, si apprezza una zona con carenza di Molibdeno e Silicio al di sotto del cratere, la quale suggerisce la diffusione di questi elementi per formare nell'ossido la fase minoritaria di disiliciuro di Molibdeno, MoSi_2 .

CAPITOLO 5

CONCLUSIONI

Questa tesi magistrale è stata realizzata con l'obiettivo di sviluppare una metodologia sperimentale per la realizzazione di prove di ablazione con fiamma per ceramici avanzati per ultra alte temperature. Per questo motivo, in questo studio, è stato fabbricato un materiale ceramico di ZrC per mezzo della sinterizzazione senza pressione con un 20 % in volume di MoSi₂ come additivo di sinterizzazione. Le prove di ablazione con fiamma sono state realizzate con una fiamma ossidrica utilizzando ossiacetilene, portando il materiale a temperature comprese tra i 2200 e i 2600 °C per un periodo di tempo che va dai 30 ai 180 secondi. Il materiale prodotto e trattato con tale metodo è stato caratterizzato con microscopia elettronica a scansione.

Le principali conclusioni che si possono estrarre da questo studio sono le seguenti:

- I risultati ottenuti mediante le prove di ablazione con fiamma, osservati col microscopio elettronico, mostrano l'idoneità della tecnica sperimentale utilizzata per indagare questo fenomeno su ceramici per ultra alte temperature.
- Nel caso particolare del materiale utilizzato, il ZrC, dopo il trattamento di ablazione è stata provata la formazione di uno strato di ossido vetroso composto per la gran parte da ZrO₂.
- A temperature comprese tra i 2200 e i 2400 °C lo strato di ossido di zirconio veniva eroso facilmente dalla fiamma ossidrica, e asportato dal flusso di gas.

- È apprezzabile la diminuzione della viscosità dello strato di ossido a partire dai 2500 °C. In questo modo, si può affermare che un aumento di temperatura favorisce la formazione del liquido viscoso nella zona di contatto tra fiamma e provino, portando ad un'erosione meno aggressiva.
- Alla temperatura di 2600 °C è stato osservato che una maggior durata della prova di ablazione ha portato ad un maggior spostamento della fase liquido viscosa di ZrO₂ fino ad aree fuori dal contatto fiamma provino, esponendo il materiale non ossidato all'aggressività della fiamma ossidrica.
- Le analisi effettuate col microscopio elettronico a scansione e con la spettrometria dell'energia dispersiva dei raggi X del materiale studiato rivelano che lo strato di ossido non è formato unicamente da ZrO₂ vetroso, ma possiede una struttura abbastanza complessa, avendo osservato nella sezione trasversale fino a 3 livelli o strati di ossidazione e una regione dove si osserva diffusione di Molibdeno e Silicio.

È opportuno ricordare che a causa della complessità dello strato di ossido osservato, un'analisi più rigorosa richiede il completamento della caratterizzazione con la diffrattometria a raggi X.

È bene menzionare che con la realizzazione di questo studio si aprono nuove prospettive, che, continuando nella stessa area di ricerca, motivano il gruppo GEMA alla realizzazione di una serie di studi riguardanti l'ablazione con fiamma in ceramici per ultra alte temperature. Futuri studi che tratteranno di:

- Ottimizzare il modello teorico rappresentativo dei fenomeni di ablazione con fiamma.
- Studiare ceramici per ultra alte temperature sinterizzati senza pressione con differenti microstrutture (additivi e composizioni, dimensione del grano, fasi cristalline, etc.) con il fine di ottenere utili direttrici che permettano di ottenere materiali più resistenti all'ablazione.

Per concludere è consigliabile un miglioramento di questa metodologia sviluppando i seguenti punti per ottenere ulteriori informazioni sulla degradazione del materiale:

1. Fondamentale valutare la perdita di materiale misurando il peso o lo spessore perso dai campioni poiché ad occhio nudo non è apprezzabile la perdita di materiale.
2. Misurare il flusso di gas al quale viene sottoposto il provino e renderlo simile alle condizioni reali
3. Fare analisi più precise sulla composizione con la diffrattometria ai raggi X
4. Valutare la possibilità di cambiare forma del provino e l'inclinazione di questo rispetto al flusso di gas.

Bibliografia

1. Beatriz Núñez-González, *Efecto del contenido de MoSi₂ sobre la resistencia al desgaste de cerámicos de ZrC-MoSi₂ fabricados por prensado uniaxial en caliente*, Trabajo de Grado, Departamento de Ingeniería Mecánica, Energética y de los Materiales, Universidad de Extremadura (2013).
2. Jesús Rodríguez Sánchez, *Propiedades mecánicas de contacto de cerámicos de ultra-altas temperaturas de ZrB₂ sinterizados sin presión con disiliciuros de Mo, Ta y Zr*, Trabajo de Grado, Departamento de Ingeniería Mecánica, Energética y de los Materiales, Universidad de Extremadura (2013).
3. Laura Silvestroni and Diletta Sciti, *Microstructure and properties of pressureless sintered ZrC-based materials*, National Research Council—Institute of Science and Technology for Ceramics (CNR-ISTEC), I-48018 Faenza, Italy.
4. Beatriz Núñez-González, Ángel L. Ortiz, Fernando Guiberteau a, Nitin P. Padture, *Effect of MoSi₂ content on the lubricated sliding-wear resistance of ZrC–MoSi₂ composites*, Journal of the European Ceramic Society 31 (2011) 877–882.
- 4 B. Pierrat, M.Balat-Picheli, L.Silvestroni, D.Sciti, *High temperature oxidation of ZrC–20%MoSi₂ in air for future solar receivers*, Solar Energy Materials & Solar Cells 95 (2011) 2228–2237.

- 5 Jing Xie, Kezhi Li, Hejun Li, Qiangang Fu, Lingjun Guo, *Ablation behavior and mechanism of C/C–ZrC–SiC composite under an oxyacetylene torch at 3000 °C*, *Ceramics International* 39 (2013) 4171–4178.
- 6 Wenbo Han, Zhi Wang, *Fabrication and oxidation behavior of a reaction derived graphite–ZrC composite for ultra high temperature applications*, *Materials Letters* 63 (2009) 2175–2177.
- 7 Laura Silvestroni and Diletta Sciti, *Sintering Behavior, Microstructure, and Mechanical Properties: A Comparison among Pressureless Sintered Ultra-Refractory Carbides*, *Advances in Materials Science and Engineering Volume 2010*, Article ID 835018, doi:10.1155/2010/835018
- 8 Xin-Gang Wang, Wei-Ming Guo, Yan-Mei Kan, Guo-Jun Zhang* , Pei-Ling Wang, *Densification behavior and properties of hot-pressed ZrC ceramics with Zr and graphite additives*, *Journal of the European Ceramic Society* 31 (2011) 1103–1111.
- 9 Anubhav Jain, *Synthesis and processing of nanocrystalline zirconium carbide formed by carbothermal reduction*, Thesis for the degree master of Science in Materials Science and Engineering, 2004, Georgia Institute of Technology.