

Relazione attività

***“SIC-WIN: Reactivity of SI-alloy/C-material systems:
Wetting versus INFiltration”***

“Reattività dei sistemi leghe di Si/materiali a base C:
confronto tra bagnabilità e infiltrazione”

Short Term Mobility CNR (Call 2016)

Lettera protocollo AMMCNT-0059260

Fruitore&: Donatella Giuranno

Proponente: Donatella Giuranno

Genova 25/01/2016

1. Introduzione, motivazione e scopo

Le proprietà e le caratteristiche delle interfacce Si e sue leghe/materiali a base C sono di particolare interesse nel campo della scienza dei materiali e di rilevanza sono le loro possibili applicazioni. Tra le numerose applicazioni (brasatura e saldatura, materiali di contenimento durante processi di casting, materiali strutturali, di protezione come barriere termiche, ecc.), una di particolare interesse è la produzione di materiali a base di carburo di silicio (SiC) tramite i processi "Reaction Bonded Silicon Carbide (RBSC)" e "Liquid Silicon Infiltration (LSI)". Questi processi hanno in comune il fatto che evolvono sostanzialmente tramite un meccanismo di infiltrazione reattiva di Silicio o sue leghe allo stato fuso all'interno di materiali più o meno porosi a base carboniosa C. Fra i vari processi di sintesi di SiC, il RBSC, in particolare, ha il vantaggio di abbattere di molto il costo di processo. Il processo di infiltrazione reattiva è stato studiato in modo esaustivo negli ultimi dieci anni e sono stati già ottenuti molti risultati. Tuttavia, molti aspetti non sono ancora pienamente chiari e, se il fine ultimo è la sua ottimizzazione, appare dunque necessario arrivare a poter descrivere il processo anche tramite modelli che possano consentire di effettuare simulazioni. Ciò risulta possibile solo grazie ad una comprensione dei fenomeni coinvolti, in particolare dei legami che esistono tra prodotto finale e caratteristiche di processo, e così via. Attualmente, tre sono le maggiori sfide aperte per i ricercatori nel settore: la descrizione teorica del processo attraverso modelli computazionali, la riduzione o la sostituzione del silicio residuo non reagito (che deprime di molto le proprietà meccaniche), ed infine la possibilità di controllare il fenomeno di "otturazione dei pori" che risulta strettamente legato alla reattività degli elementi in gioco, alle condizioni operative, alla cinetica di infiltrazione (a sua volta strettamente legata alle caratteristiche termofisiche dell'infiltrante e alle caratteristiche di porosità dell'infiltrato) e alla crescita dei prodotti di reazione (cristalli di SiC) all'interno dei pori. Quanto detto, ha dato motivazione alla proposta di attività di ricerca presentata nell'ambito della call 2016 delle STM bandite dal CNR. L'attività di ricerca proposta risulta una continuazione di una attività verso cui si mostra interesse da parte dei ricercatori dell'istituto ICMATE (U.O.S. Genova) da diverso tempo, grazie alla collaborazione scientifica, avviata nel 2014 con l'Istituto dei Materiali dell'Università di Alicante (IUMA), in particolare con il Prof. Javier Narciso. Durante questi due anni, sono state eseguite in collaborazione con Javier Narciso e i suoi studenti PhD (Dr Mario Caccia e Mr Antonio Camarano) diverse attività di ricerca, che hanno riguardato principalmente lo studio della bagnabilità e reattività di numerose leghe a base di Si e substrati di natura carboniosa. In particolare, il Prof. Javier Narciso ha eseguito presso i nostri laboratori un ampio studio dei fenomeni interfacciali di diversi sistemi lega Si-X (X = Zr, V, Mo)/Glassy-Carbon (GC), eseguendo misure di angolo di contatto in funzione della temperatura e della composizione. Lo scopo era di analizzare le correlazioni tra le interfacce ottenute (allo stato fuso in termini di angolo di contatto e allo stato solido in termini di prodotti di reazione e loro spessore), la temperatura e il contenuto di Si nella lega. Questa indagine risulta esplorativa nell'ottica più ampia di definire quelli che sono i parametri di processo per comprendere i meccanismi di infiltrazione di queste leghe in materiali porosi a base di C e SiC. Come sopraccitato, il fine ultimo è poi la produzione di materiali compositi con microstrutture e dunque caratteristiche/proprietà ben definite. Nello specifico, lo scopo principale dell'attività proposta era di analizzare le interfacce leghe eutettiche Si-X (X=Zr, V, Mo)/GC tramite metodi di indagine più adatti per individuare la presenza di carburi come prodotti di reazione. A questo scopo è stata effettuata una campagna di analisi all'interfaccia leghe Si-X (X=Zr, V, Mo)/GC tramite diagnostica XPS (per individuare fasi quali SiC e carburi) e HR-SEM (per individuare

fenomeni di precipitazione di carburi/SiC ma soprattutto la tipologia di crescita dei cristalli di SiC.

Parallelamente, come anticipato, è stata eseguita un'analisi preliminare delle cinetiche di infiltrazione su alcuni esperimenti di infiltrazione condotti tra le leghe eutettiche Si-X (X=Co, Ir, Zr, V, Mo) e substrati porosi a base di C e SiC. Gli esperimenti eseguiti sono stati innumerevoli e sono state inserite diverse variabili, quali la temperatura, la tipologia della matrice del materiale da infiltrare, la porosità e il contenuto di C. Di seguito verrà descritta l'attività eseguita, già brevemente introdotta, e per ognuna le tecniche utilizzate, una panoramica dei risultati ottenuti e loro interpretazione nonché le conclusioni preliminari che è stato possibile trarre da questa prima fase di attività.

2. Caratterizzazione delle interfacce Si-X (X = Zr, V, Mo): esperimenti di bagnabilità

Gli esperimenti condotti dal Prof. Narciso sono stati molteplici. Di seguito in Tabella 1 viene riportata una panoramica in funzione della temperatura e della composizione:

N. esp	Lega [wt%]	Substrato	Temperatura [°C]	Atmosfera
1	Si ₉₅ -Mo ₅ (eut)	GC	1425 (≈T _m)	Ar
2	Si ₉₅ -V ₅ (eut)	GC	1393 (≈T _m)	Ar
3	Si ₉₅ -V ₅ (eut)	GC	1450	Ar
4	Si ₉₅ -V ₅ (eut)	GC	1500	Ar
5	Si ₇₃ -Zr ₂₇ (eut)	GC	1354(≈T _m)	Ar
6	Si ₇₃ -Zr ₂₇ (eut)	GC	1450	Ar
7	Si ₇₃ -Zr ₂₇ (eut)	GC	1500	Ar
8	Si ₉₀ -Zr ₁₀	GC	1450	Ar
9	Si ₉₅ -Zr ₅	GC	1450	Ar

Tab 1: Esperimenti di bagnabilità condotti al variare della temperatura e della composizione

Gli esperimenti sono stati eseguiti con il metodo della goccia sessile presso i laboratori ICMATE.

Brevemente, le leghe sono state preparate tramite arc melting e la composizione finale è stata analizzata tramite SEM/EDX. Le misure di angolo di contatto sono state effettuate in un forno tubolare riscaldato da un generatore ad alta temperatura 800 kHz accoppiato ad un riscaldatore grafite che assicura un ambiente di misura con un contenuto di ossigeno trascurabile. Prima degli esperimenti, la lega e il substrato (GC-Alfa Aesar con rugosità superficiale < 50 nm) sono stati puliti tramite ultrasuoni in etanolo. La lega e il substrato sono poi stati posizionati al centro del tubo riscaldatore. L'apparecchiatura è stata previamente degasata sotto vuoto (10⁻⁵ mbar) per due ore, dopo di che è stata avviata la procedura di riscaldamento (velocità pari a 5°/sec) fino al raggiungimento della temperatura scelta per l'esperimento. Raggiunta la temperatura, le condizioni isoterme sono state mantenute costanti per un tempo di circa 15 minuti. L'andamento degli angoli di contatto (valori nel tempo) è stato monitorato (un esempio riportato in Figura 1) tramite l'acquisizione di immagini (a mezzo di una telecamera CCD) che sono state processate in tempo reale tramite il software ASTRView, sviluppato ad hoc dai ricercatori ICMATE. Nel contempo sono state acquisite anche le dimensioni caratteristiche della goccia (diametro/raggio base, diametro

massimo e altezza). Trascorsi i 15 minuti, la temperatura è stata raffreddata drasticamente (200°/min) allo scopo di preservare il più possibile l'interfaccia creata.

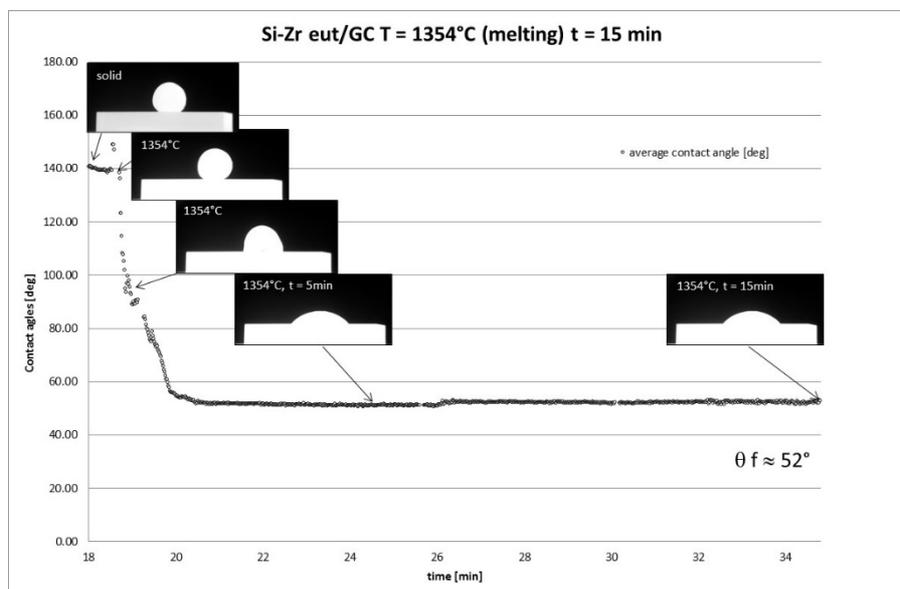


Fig 1: Andamento dell'angolo di contatto del sistema $\text{Si}_{73}\text{Zr}_{27}/\text{GC}$ (esp. n 5) in funzione del tempo alla temperatura di fusione ($T = 1354^\circ\text{C}$)

La bagnabilità del sistema $\text{Si}_{73}\text{Zr}_{27}/\text{GC}$ è stata analizzata anche a temperature più alte. Il risultato più significativo è l'andamento in funzione della temperatura "anomalo" rispetto a sistemi studiati in precedenza: l'angolo di contatto diminuisce con l'aumentare della temperatura. Lo stesso andamento è stato messo in evidenza dal sistema $\text{Si}_{95}\text{V}_5/\text{GC}$. Per il sistema Si-Mo poco si può desumere dai risultati avendo mostrato un andamento "melt-back". La spiegazione di questo fenomeno risiede nel fatto che nel caso del sistema Si-Mo , la sua composizione eutettica (quella studiata) è del tipo "deep-eutectic". La presenza di un deep-eutectic comporta che l'impoverimento del contenuto dei due elementi, in questo caso il Si che prontamente reagisce con il C per formare SiC , comporta un rapido cambiamento della composizione che comporta a sua volta l'innalzamento repentino del punto di fusione/solidificazione. Comunque sia, in tutti i tre casi, non sorprende l'anomalia dell'andamento considerando che, sia lo Zr, il V ma anche il Mo, sono in grado di determinare prodotti di reazione (carburi) stabili quanto il prodotto primario SiC . In aggiunta, i tre elementi sono in grado di formare ossidi stabili. La formazione di carburi e ossidi ovviamente entrano in competizione con la formazione del SiC e dunque un'anomalia dell'andamento dell'angolo di contatto in funzione del tempo può essere spiegata dalla presenza di questi fenomeni complementari.

Per questo motivo l'interfaccia ottenuta è stata analizzata tramite XPS e HR-SEM. Da una prima analisi, come si vede dai grafici, non sembra ci siano picchi relativi a carburi di Zr o ossidi (Figura 2). Viceversa, la presenza di carburi è stata rilevata nel caso del sistema $\text{Si-Mo}/\text{GC}$ (Figura 3) e $\text{Si-V}/\text{GC}$ (Figura 4). Dall'analisi degli spettri XPS è possibile mettere in evidenza come non è stato possibile ottenere dei picchi definiti dello Zr e dei suoi composti (Figura 2a). Questo ha motivato la necessità di pianificare una seconda analisi che è al momento in corso nei laboratori IUMA. Non solo, eseguite nuovamente le indagini, la lega residua verrà disciolta tramite una miscela HF-HNO_3 allo scopo di analizzare l'interfaccia dall'alto tramite anche analisi Auger che, sebbene abbiano una profondità del fascio inferiore a XPS, sono comunque più attendibili e utili nell'individuazione di composti. Sarà anche possibile, tramite l'uso di metodiche di analisi superficiale (microscopia confocale/interferometrica) analizzare la tipologia di cristallinità dello strato di reazione sia nel centro dell'interfaccia, sia alla linea tripla.

Tornando ai risultati dell'analisi XPS sull'interfaccia N.6, non si evidenzia la presenza di composti tipo carburi o ossidi di Zr.

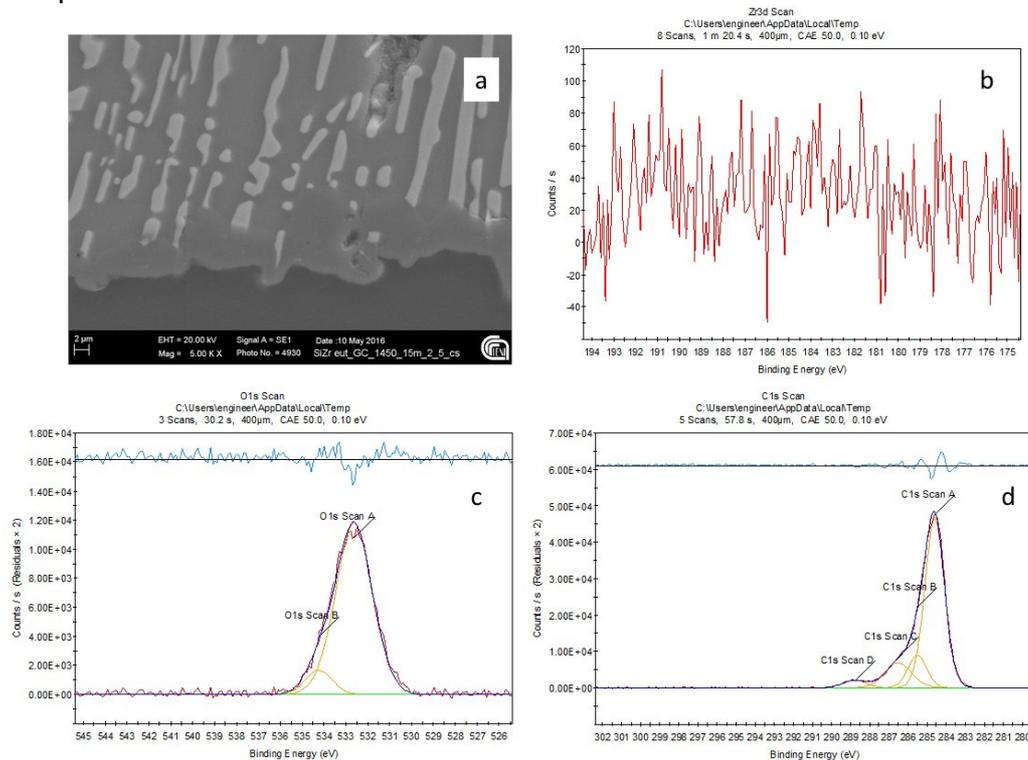


Fig 2: Analisi XPS dell'interfaccia ottenuta dall'esperimento N.6 ($\text{Si}_{73}\text{-Zr}_{27}$ $T = 1450^\circ\text{C}$): a) Analisi SEM dell'interfaccia, b) Spettro XPS-Zr, c) Spettro XPS-O, d) Spettro XPS-C

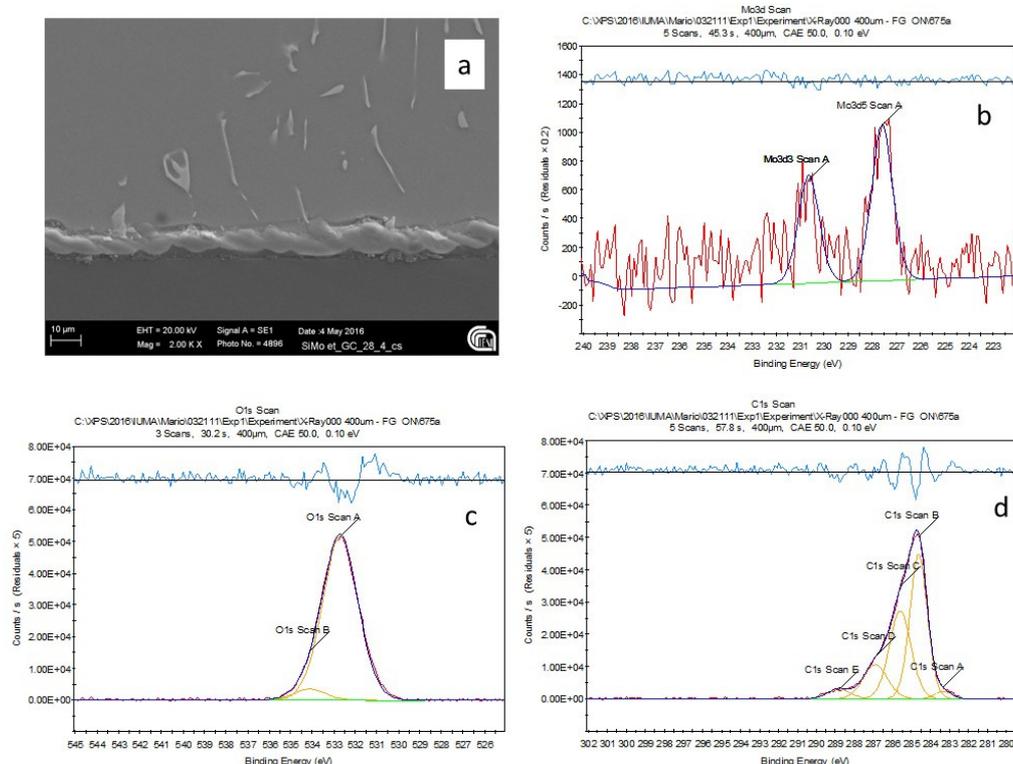


Fig 3: Analisi XPS dell'interfaccia ottenuta dall'esperimento N.1 ($\text{Si}_{95}\text{-Mo}_5$ $T = T_m = 1425^\circ\text{C}$): a) Analisi SEM dell'interfaccia, b) Spettro XPS-Mo, c) Spettro XPS-O, d) Spettro XPS-C

L'analisi XPS eseguita all'interfaccia N.1 mette in evidenza la presenza di ossidi (Figura 3b) con due stechiometrie (MoO_2 , MoO_3) anche se l'intensità tipica dei picchi viene rilevata ad un valore di bending energy leggermente inferiore di quella tipica dei composti Mo-O appena citati. D'altro canto, nella Figura 3d, appare evidente il picco di un composti tipo "carburo" con una bending energy intorno a 283 eV.

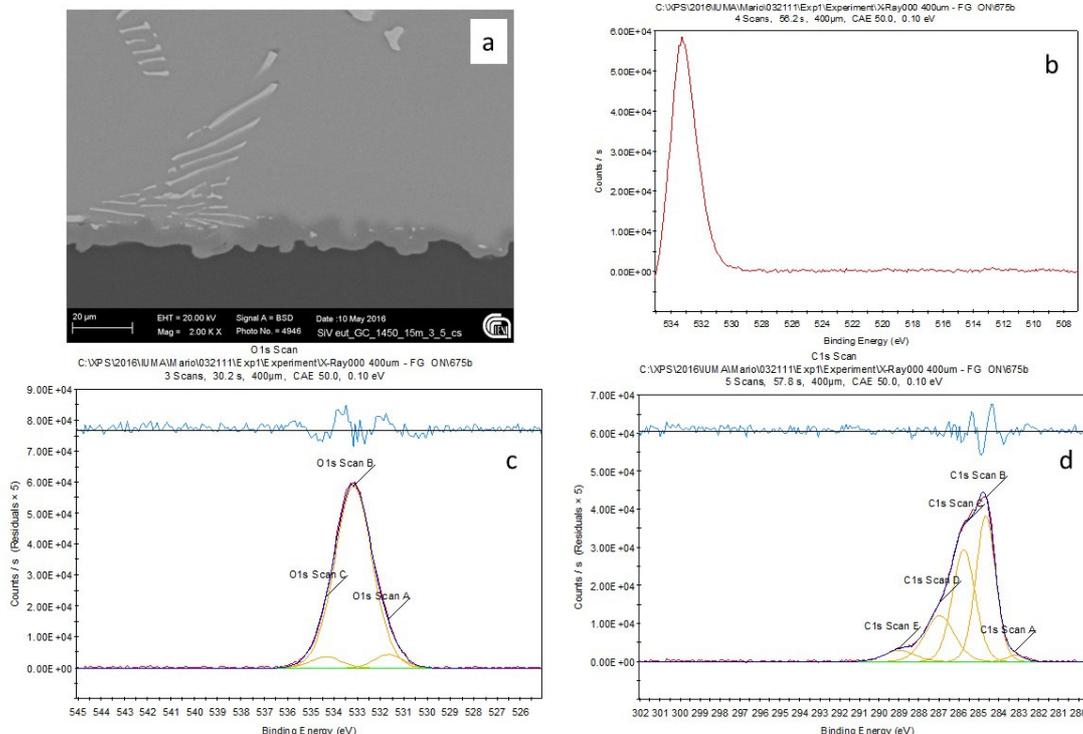


Fig 4: Analisi XPS dell'interfaccia ottenuta dall'esperimento N.3 ($\text{Si}_{95}\text{-V}_5\text{T} = \text{Tm} = 1450^\circ\text{C}$): a) Analisi SEM dell'interfaccia, b) Spettro XPS-V, c) Spettro XPS-O, d) Spettro XPS-C

Appare evidente, dall'analisi XPS effettuata all'interfaccia ottenuta dall'esperimento di bagnabilità N. 3, la presenza, come nel caso del sistema Si-Mo/GC, di ossidi di V (Figure 4 b e 4 c) e carburi (Figura 4d)

A titolo di esempio, viene riportata, su questa interfaccia anche l'analisi effettuata con il microscopio SEM/EDX ad alta risoluzione (HR-SEM) dove è possibile osservare come lo strato di reattività sia particolarmente compatto e omogeneo e non presenta fenomeni di precipitazione di cristalli di SiC che tipicamente, se avviene come risultato di una dissoluzione/decomposizione e riarrangiamento della struttura, si presentano come cristalli a dimensione nanometrica rispetto al tipico cristallo di $\alpha\text{-SiC}$ a crescita "epitaxial" che hanno tipicamente una dimensione tra i 1 e i 10 micron.

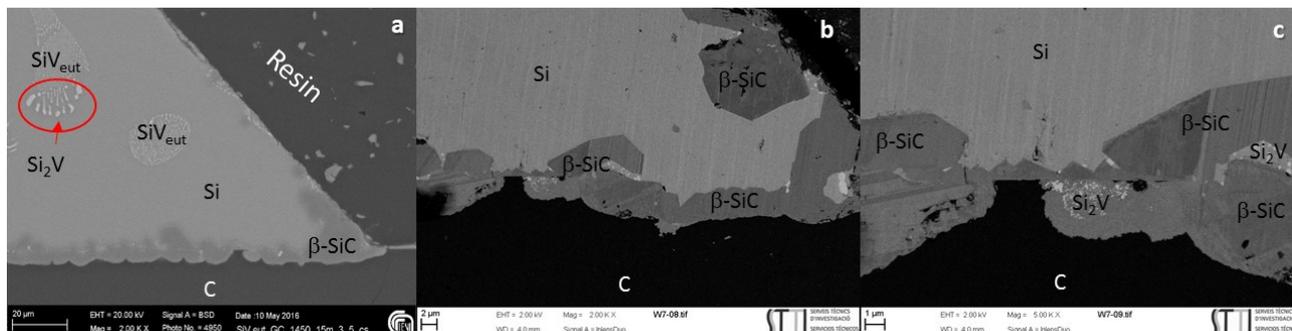


Fig 5: Analisi SEM dell'interfaccia/linea tripla ottenuta dall'esperimento N.3: a) SEM/BSD b) HR-SEM c) HR-SEM;

Come si evince dall'analisi EDS, le uniche fasi messe in evidenza sono lo strato di reazione all'interfaccia α -SiC di spessore dei cristalli da 1 micron fino a 7 micron (Figura 5a). Lo strato, come già detto, è compatto e non si evidenziano con microscopio ad alta risoluzione (Figure 5b e c) delle morfologie cristalline di diametri inferiori al micron. Non sono messi in evidenza altre tipologie di composti all'interno o prossimi allo strato di reazione. Nella fase metallica invece, si evidenziano 3 fasi, eutettico e disiliciuro di vanadio all'interno di una matrice di silicio puro (Figura 5a).

Come anticipato, alcune analisi sono state pianificate per una seconda sessione di indagine che è tuttora in corso presso IUMA come indicato dal Prof. Narciso nella lettera allegata alla documentazione.

3. Analisi cinetiche di infiltrazione Si-X (X = Co, Ir, Zr, V, Mo)/materiali porosi a base di C e SiC

Sono stati eseguiti numerosi esperimenti di infiltrazione (Tabella 2) tra le leghe di silicio elencate nel titolo e due diversi substrati porosi. L'intento era di analizzare l'influenza sulle cinetiche di infiltrazione di variabili come: temperatura, composizione (contenuto di Silicio nella lega), porosità, contenuto di carbonio nel preform (materiale poroso).

N. esp	Lega [comp wt%]	Substrato	Temperatura [°C]	Atmosfera
1	Si ₆₂ -Co ₃₈ (eut)	C	1280	Vacuum (P tot = 10 ⁻⁵ mbar)
2	Si ₆₂ -Co ₃₈ (eut)	C	1320	Vacuum (P tot = 10 ⁻⁵ mbar)
3	Si ₆₂ -Co ₃₈ (eut)	C	1350	Vacuum (P tot = 10 ⁻⁵ mbar)
4	Si ₆₂ -Co ₃₈ (eut)	C	1450	Vacuum (P tot = 10 ⁻⁵ mbar)
5	Si ₆₂ -Co ₃₈ (eut)	SiC _p -C	1320	Vacuum (P tot = 10 ⁻⁵ mbar)
6	Si ₆₂ -Co ₃₈ (eut)	SiC _p -C	1450	Vacuum (P tot = 10 ⁻⁵ mbar)
7	Si ₉₀ -Co ₁₀	C	1450	Vacuum (P tot = 10 ⁻⁵ mbar)
8	Si ₆₂ -Ir ₃₈ (eut)	C	1300	Vacuum (P tot = 10 ⁻⁵ mbar)
9	Si ₆₂ -Ir ₃₈ (eut)	C	1450	Vacuum (P tot = 10 ⁻⁵ mbar)
10	Si ₉₅ -Mo ₅ (eut)	SiC _p -C	1450	Vacuum (P tot = 10 ⁻⁵ mbar)
11	Si ₉₅ -V ₅ (eut)	C	1450	Vacuum (P tot = 10 ⁻⁵ mbar)
12	Si ₉₅ -V ₅ (eut)	SiC _p -C	1450	Vacuum (P tot = 10 ⁻⁵ mbar)
13	Si ₇₃ -Zr ₂₇ (eut)	C	1400	Vacuum (P tot = 10 ⁻⁵ mbar)
14	Si ₇₃ -Zr ₂₇ (eut)	C	1440	Vacuum (P tot = 10 ⁻⁵ mbar)
15	Si ₇₃ -Zr ₂₇ (eut)	SiC _p -C	1400	Vacuum (P tot = 10 ⁻⁵ mbar)
16	Si ₉₅ -Zr ₅	C	1450	Vacuum (P tot = 10 ⁻⁵ mbar)

Tab 2: Esperimenti di infiltrazione condotti al variare della temperatura e della composizione

Leghe

Come per gli esperimenti di bagnabilità, le leghe sono state preparate tramite tecnica arc-melting aggiungendo gli elementi costituenti. La composizione della lega ottenuta è stata controllata (essere poi corrispondente alla nominale) tramite analisi SEM (per identificare struttura eutettica) ed EDX (per verificare i rapporti di composizione) (Figura 6).

Substrati

I due substrati sono stati caratterizzati soprattutto in termini di composizione e porosità. Il substrato in grafite presenta una porosità (misurata a IUMA con un porosimetro a mercurio) che per il 90% ha un valore medio dei pori pari a 3.0 ± 0.2 micron e un'area specifica $4.13 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{m}^3$. Tramite analisi X-ray, il materiale è risultato puro al 99,7% e

con un grado di grafitizzazione pari al 92%. I substrati forniti da IUMA sono stati usati per gli esperimenti senza nessun preventivo trattamento di pulizia superficiale, questo per evitare che potessero occludersi i pori. E' stata comunque misurata la rugosità superficiale che è risultata essere intorno a 2 micron. Il secondo substrato invece, sempre fornito da IUMA, trattasi di una mistura di particelle α -SiC che sono state compattate tramite l'uso di una resina fenolica che è stata preventivamente pirolizzata tramite trattamento termico a $T = 1500^{\circ}\text{C}$ sotto vuoto. Le caratteristiche finali del substrato sono: contenuto in C pari a 4,7 wt%, porosità totale pari al 30% e diametro medio dei pori pari a 1.3 micron.

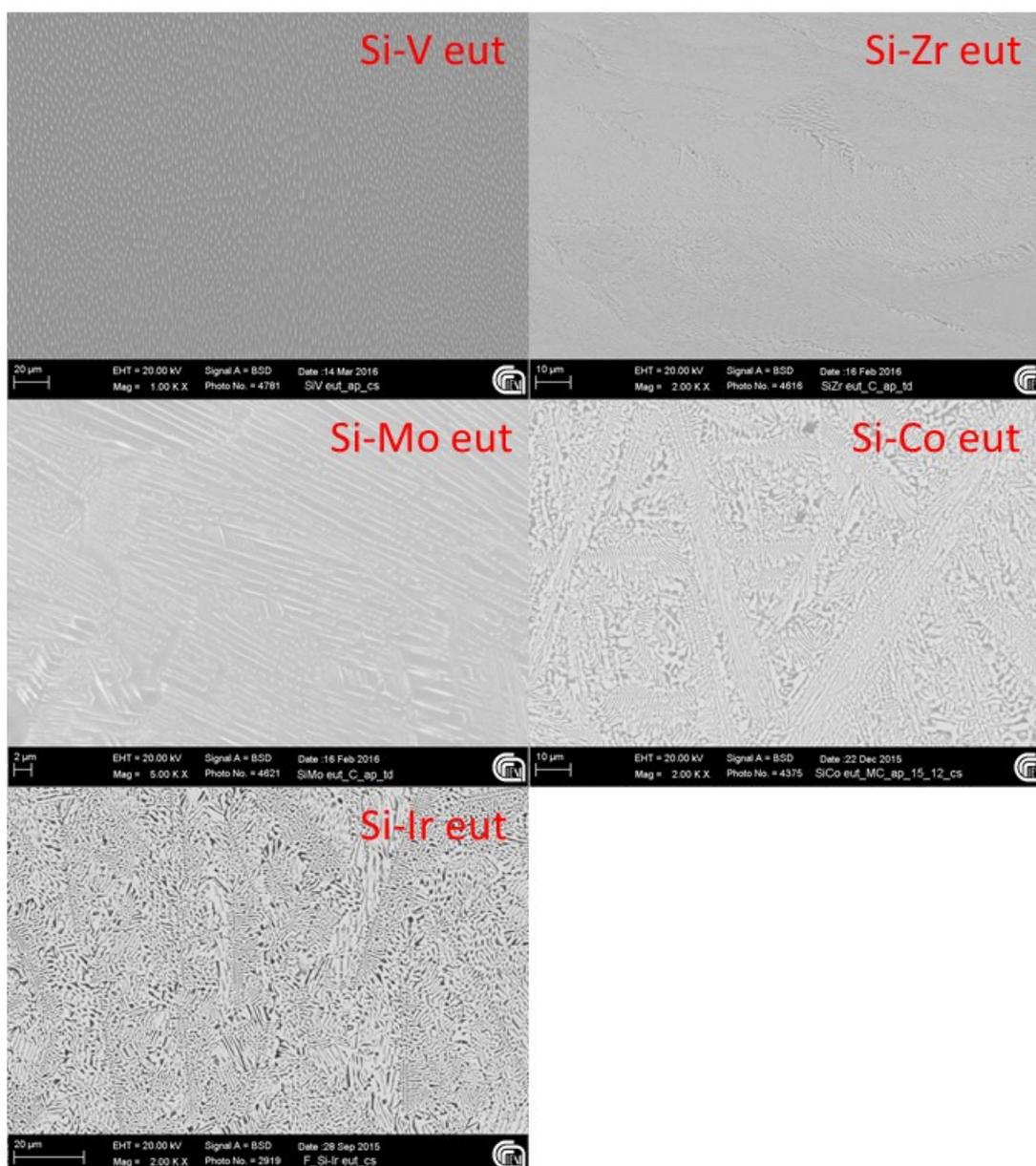


Fig 6: Analisi SEM/EDX delle leghe eutettiche prodotte per gli esperimenti di infiltrazione via arc-melting

Esperimenti di infiltrazione: Procedura e Risultati

Gli esperimenti di infiltrazione sono stati eseguiti seguendo una tecnica e una procedura molto simile a quella usata per studiare la bagnabilità delle stesse leghe su substrato compatto di GC. Le fasi salienti degli esperimenti sono molto simili (Figura 7). Vi è una

fase di riscaldamento molto veloce fino alla temperatura scelta per l'esperimento. Si osserva la fase di fusione e la goccia appare "bagnare" il substrato (l'angolo di contatto diminuisce nel tempo) ma con l'unica differenza che l'angolo di contatto non è di equilibrio poiché il materiale metallico tende via via a penetrare (infiltrare) il substrato poroso fino a scomparire del tutto. L'analisi delle cinetiche del fenomeno sono state rese possibili perché, come nel caso degli esperimenti di bagnabilità, una serie di immagini della goccia sono state acquisite tramite una telecamera e poi analizzate off-line tramite un software sviluppato appositamente. In parallelo, essendo il processo molto veloce (della durata di pochi secondi) soprattutto sul substrato SiC_p-C, è stato acquisito un video. Nel caso in cui il substrato è di natura prettamente carboniosa, il meccanismo di infiltrazione/percolazione, è in competizione con la reattività della lega di silicio che penetra e reagisce con il carbonio per formare SiC. Risulta ovvio che, per quanto accennato più volte, all'aumentare della reattività, diminuisce il diametro dei pori durante il processo di infiltrazione che subisce un conseguente rallentamento a causa appunto della crescita dello spessore dello strato di prodotti di reazione dell'interfaccia data dal prodotto di reazione (SiC/carburi nel caso di leghe Si-Zr, Si-V e Si-Mo).

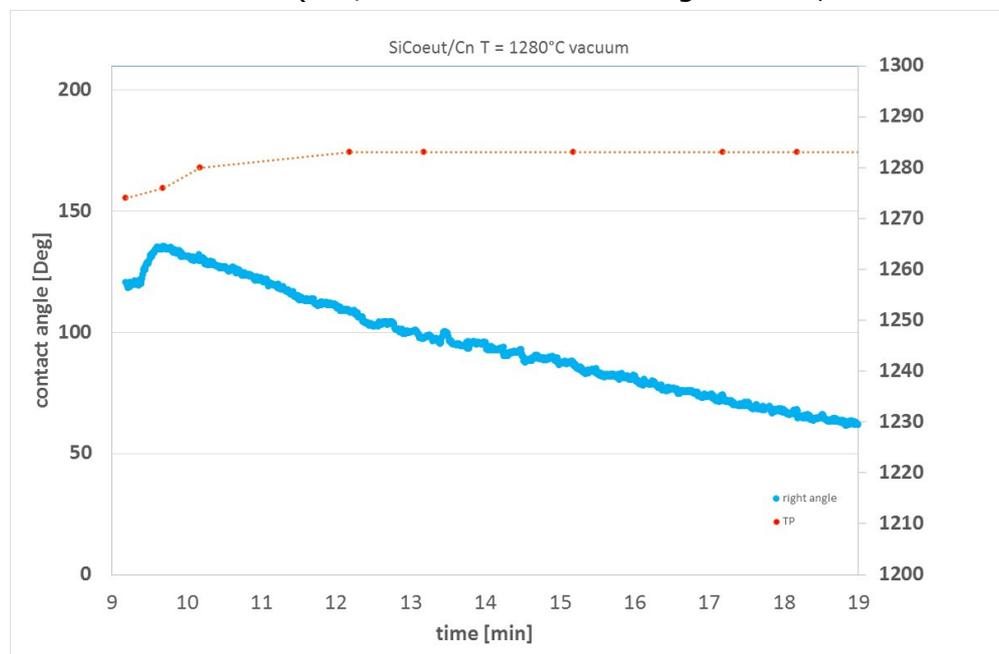


Fig 7: Andamento dell'angolo di contatto in funzione del tempo e della temperatura per esperimento N.1

Normalmente le cinetiche di infiltrazione, come quelle di spreading, vengono però analizzate ponendo in funzione dei parametri di processo (Temperatura e tempo) le variazioni delle dimensioni caratteristiche della goccia: altezza (h) e raggio di base (r) (Figure 8 e 9).

Questi parametri possono essere processati, insieme alla porosità (assumendo che questa sia omogenea su tutto il volume del preform) e inseriti nelle usuali equazioni empiriche utilizzate per determinare l'altezza massima di penetrazione.

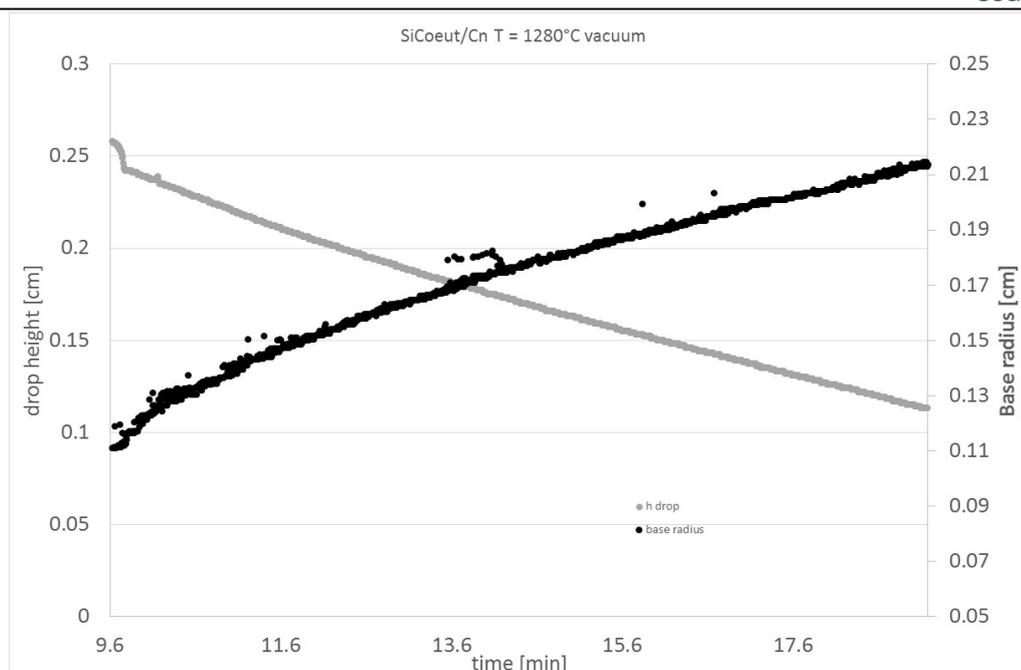


Fig 8: Andamento dell'altezza e del raggio base della goccia in funzione del tempo per esperimento N.1

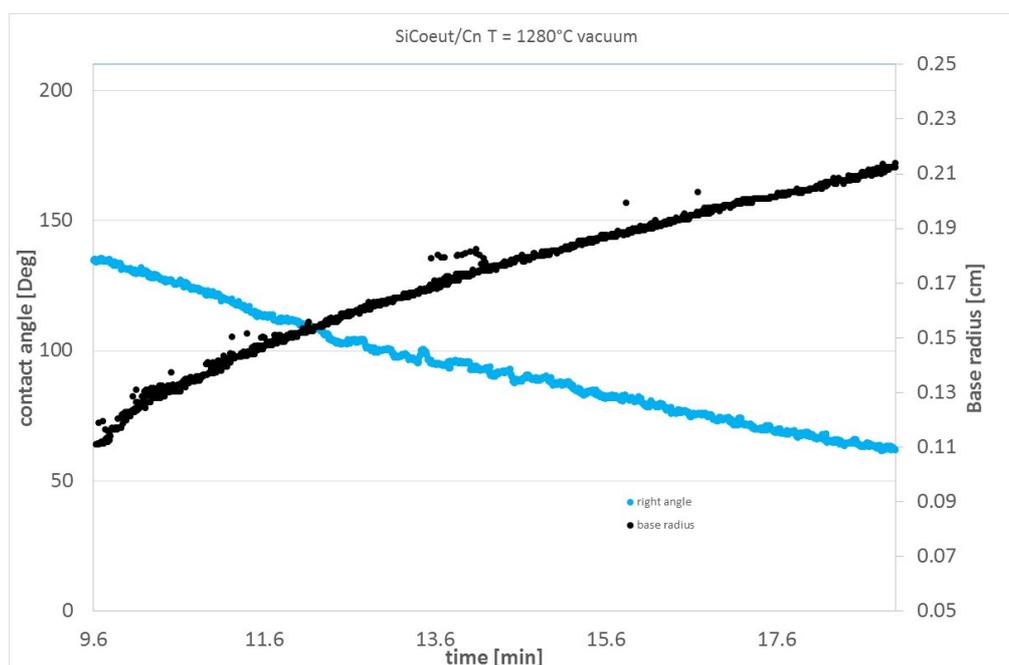


Fig 9: Andamento del raggio base e dell'angolo di contatto della goccia in funzione del tempo per esperimento N.1

Da una prima analisi, gli andamenti osservati in funzione del tempo, sono quelli tipici osservati negli esperimenti di infiltrazione reattiva dove, dopo un primo stadio piuttosto veloce, dove la lega ovviamente comincia a riempire i pori e si attivano i meccanismi tipici della capillarità (primo minuto), dopo il processo di infiltrazione rallenta a causa della riduzione del diametro dei pori per crescita del prodotto di reazione (SiC) lungo l'interfaccia dei "canalicoli" che via via si restringono. La cinetica di questo sistema è

analoga a quella osservata durante i processi di infiltrazione del Si puro in grafite porosa. Dunque sembra che il secondo elemento (Co) non dia nessun contributo, come previsto.

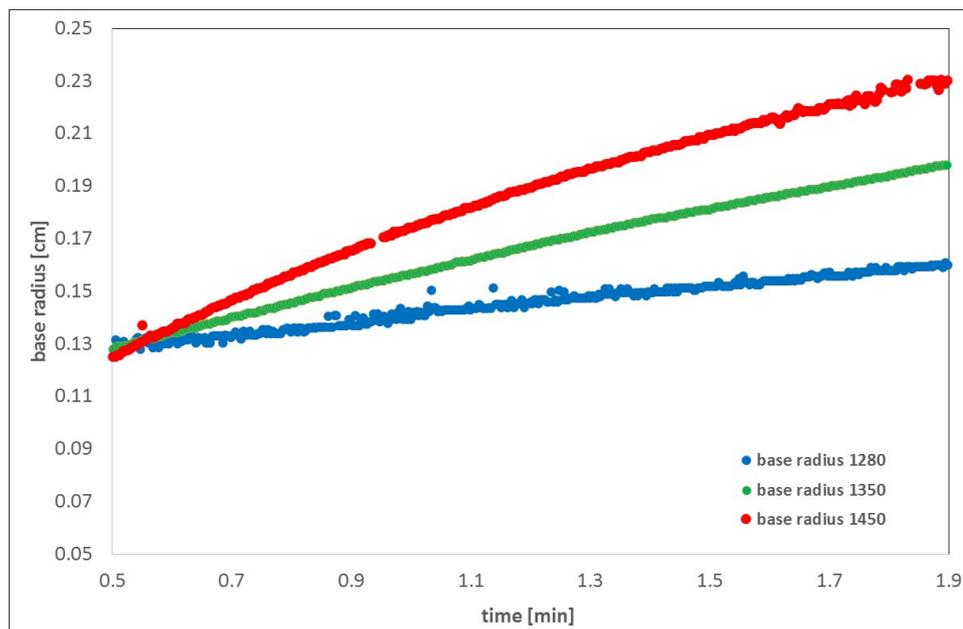


Fig 10: Andamento del raggio base della goccia in funzione del tempo per esperimento e della temperatura (esperimento N.1-3-4)

In Figura 10, viene mostrato l'effetto della temperatura sulla cinetica di infiltrazione della lega Si-Co nel preform di C. Risulta evidente come, all'aumentare della temperatura, la variazione del diametro di base (dovuto alla maggiore bagnabilità/rattività/infiltrazione) è direttamente proporzionale alla variazione della temperatura. Risulta anche però evidente come, all'aumentare della reattività, si anticipi però lo stadio tipico del cambio/rallentamento di cinetica a causa dell'inizio sempre più prematuro, all'aumentare della temperatura, dell'occlusione dei pori.

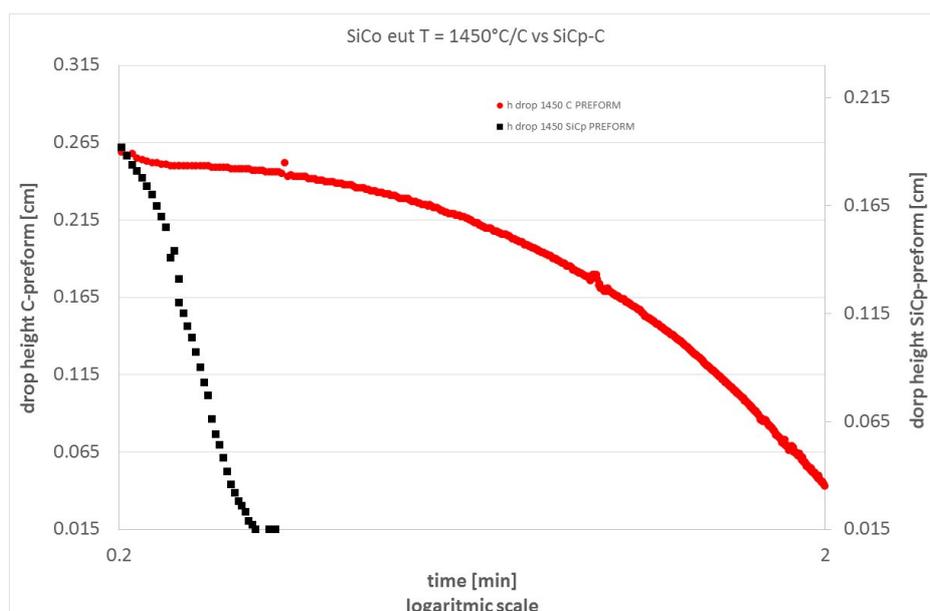


Fig 11: Andamento dell'altezza della goccia in funzione del tempo a $T = 1450^{\circ}\text{C}$ (esp. N.4-6)

Come si evidenzia in Figura 11, dove sono messe a confronto le cinetiche di infiltrazione utilizzando la variazione dell'altezza della goccia in funzione del tempo, si nota come la goccia filtra completamente il substrato, con una velocità 10 volte superiore nel caso il substrato sia il preform a base di nanoparticelle di SiC compattate e con una presenza di solo il 5% di C. Pone dunque in evidenza un meccanismo completamente diverso, più simile a "libera percolazione". In questo caso, la reattività non è il fenomeno limitante, ma entrano in gioco in questo caso fattori prettamente di natura fluidodinamica e l'infiltrazione può essere descritta agevolmente con equazioni semplificate quali la legge di Darcy e dei moti di fluidi in mezzi porosi.

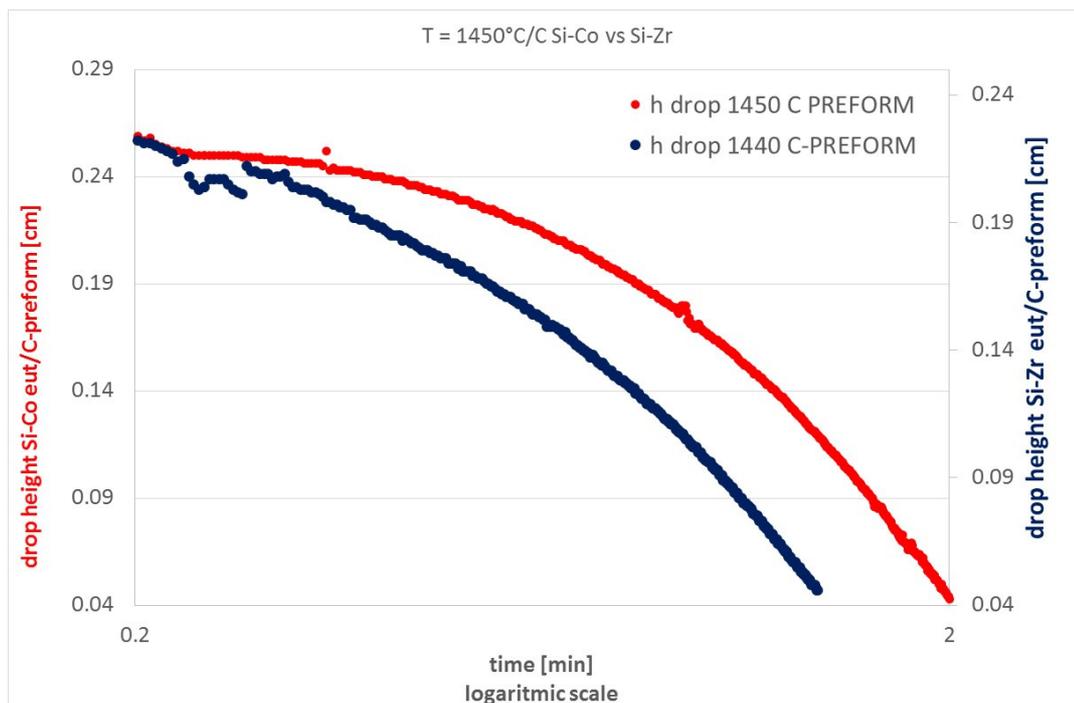


Fig 12: Andamento dell'altezza della goccia in funzione del tempo a $T \approx 1450^\circ\text{C}$ (esp. N.4-14)

In Figura 12 viene riportato il confronto tra le cinetiche di infiltrazione delle leghe eutettiche Si-Co (curva rossa) e Si-Zr (curva blu). Appare evidente che la velocità di infiltrazione della lega Si-Zr è superiore. Purtroppo risulta al momento difficile determinare quale sia il fattore determinante avendo scarse informazioni dalle analisi preliminari eseguite sui prodotti di reazione del sistema Si-Zr/GC. Si può ipotizzare che la maggiore "capacità" ad infiltrare il materiale, messa in evidenza da questo sistema, sia da imputare ad una diversa reattività. Ipotizzando ad esempio la formazione di carburi, anche lo Zr risulta impegnato a determinare degli equilibri di reazione che entrano in competizione con la formazione di SiC, la sua crescita in forma di cristalli epiaxial e dunque un rallentato fenomeno di otturazione dei pori. Inoltre, il disiliciuro che normalmente si forma per impoverimento di Si nella lega, potrebbe formarsi in tempi diversi rispetto al disiliciuro di Co (dove solo il Si è coinvolto negli equilibri di reazione all'interfaccia dei canalicoli). Cio' determina una fluidodinamica (principalmente in termini di cambiamento della viscosità del fluido) di penetrazione diversa e dunque un meccanismo di infiltrazione che si discosta dall'usuale andamento. E' anche vero però che non si può escludere il contributo che potrebbe dare la presenza di ossidi: la tensione superficiale sarebbe inferiore e determinare influenza nella bagnabilità del mezzo fluido alla superficie della fase solida.

Come accennato in precedenza, sono in corso analisi Auger/XPS sia sulla cross-section, sia sulla superficie dello strato di prodotto di reazione.

4. Conclusioni

Il periodo di ricerca trascorso presso i laboratori IUMA è stato particolarmente proficuo ed è stato possibile eseguire con successo numerose attività. I risultati prodotti, anche se la loro interpretazione è in fase preliminare, sono numerosi e orientati comunque su aspetti ancora mai affrontati. La quantità di risultati prodotti, attraverso questa collaborazione in generale e, in particolare, durante il soggiorno di tre settimane, permetterà di poter consolidare la collaborazione scientifica tra i due gruppi di ricerca dove, con equilibrio, vengono messe in campo le competenze di ciascun ricercatore, allo scopo di arrivare con successo ad ottenere un maggior approfondimento della tematica di ricerca ormai in comune.

I principali risultati ottenuti riguardano la possibilità di poter effettuare uno studio globale di come la diversa reattività della lega a base di Si (determinata dal secondo elemento in lega) sia il fattore determinante i processi sia di bagnabilità sia di infiltrazione. Come previsto, il secondo fattore determinante l'andamento degli angoli di contatto e la velocità di penetrazione/infiltrazione è la temperatura, perché ad essa direttamente legata la reattività. La reattività condiziona l'infiltrazione anche quando direttamente correlata al contenuto di C nel preform: minore è il contenuto di C, più i fattori determinanti si spostano dalla termodinamica alla fluidodinamica e al diminuire del contenuto di carbonio si transita da un meccanismo di infiltrazione reattiva ad un meccanismo di percolazione.