



## Ricerca di Sistema elettrico

# Report sulla caratterizzazione di rivestimenti mediante prove di irraggiamento con ioni pesanti

M. G. Beghi, F. Di Fonzo, F. G. Ferré, M. Angiolini



## REPORT SULLA CARATTERIZZAZIONE DI RIVESTIMENTI MEDIANTE PROVE DI IRRAGGIAMENTO CON IONI PESANTI

M. G. Beghi (CIRTEN-PoliMI), F. Di Fonzo, F. G. Ferré (IIT)  
M. Angiolini (ENEA)

Settembre 2016

### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2015

Area: Generazione di Energia Elettrica con Basse Emissioni di Carbonio

Progetto: Sviluppo competenze scientifiche nel campo della sicurezza nucleare e collaborazione ai programmi internazionali per il nucleare di IV Generazione.

Linea: Collaborazione ai programmi internazionali per il nucleare di IV Generazione

Obiettivo: Materiali e fabbricazioni

Responsabile del Progetto: Mariano Tarantino, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Sviluppo competenze scientifiche nel campo della sicurezza nucleare e collaborazione ai programmi internazionali per il nucleare di IV Generazione"

Responsabile scientifico ENEA: Mariano Tarantino

Responsabile scientifico CIRTEN: Giuseppe Forasassi

**Titolo**

## REPORT SULLA CARATTERIZZAZIONE DI RIVESTIMENTI MEDIANTE PROVE DI IRRAGGIAMENTO CON IONI PESANTI

**Descrittori**

**Tipologia del documento:** Rapporto Tecnico  
**Collocazione contrattuale:** Accordo di programma ENEA-MSE su sicurezza nucleare e reattori di IV generazione  
**Argomenti trattati:** Tecnologie di Produzione dei Materiali  
 Caratterizzazione dei materiali

**Sommario**

Obiettivo di questo task è l'approfondimento della caratterizzazione del comportamento sotto irraggiamento dei coating di allumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) prodotti tramite PLD. Gli irraggiamenti vengono effettuati mediante ioni pesanti, i quali permettono di raggiungere un danno da irraggiamento elevato in tempi brevi, e senza attivare i campioni irraggiati.

Nell'ambito del PAR 2015 non sono stati eseguiti nuovi esperimenti di irraggiamento, ma è stata approfondita l'analisi dei campioni irraggiati nei PAR precedenti, in particolare nel PAR 2013, ottenendo una caratterizzazione più dettagliata dei campioni irraggiati. E' stato così possibile confermare, e precisare, il modello di evoluzione della microstruttura che era stato proposto nel PAR 2014.

Risulta confermato il quadro di cristallizzazione indotta dall'irraggiamento le cui linee generali erano state delineate nel PAR 2013. L'interpretazione del comportamento meccanico in termini dell'evoluzione della microstruttura è stato arricchito dalla scoperta, nei campioni di allumina nanoceramica, del meccanismo dell'amorfizzazione locale, già descritto in letteratura come meccanismo che, dissipando energia, favorisce la tenacità.

Il quadro complessivo che emerge è stato oggetto di una pubblicazione, che ha trovato una sede editoriale di rilievo: i Scientific Reports del gruppo Nature.

**Note**

**Autori:**  
**Marco G. Beghi (PoliMI), Fabio Di Fonzo, Francisco Garcia Ferré (IIT)**  
**M. Angiolini (ENEA)**


**Copia n.**
**In carico a:**

2			NOME			
			FIRMA			
1			NOME			
			FIRMA			
0	EMISSIONE	26/09/16	NOME	M. Angiolini	M. Tarantino	M. Tarantino
			FIRMA	<i>M. Angiolini</i>	<i>M. Tarantino</i>	<i>M. Tarantino</i>
REV.	DESCRIZIONE	DATA		REDAZIONE	CONVALIDA	APPROVAZIONE

# Indice

<b>Sommario</b>	<b>2</b>
<b>1. Introduzione</b>	<b>3</b>
<b>2. Osservazioni sui campioni irraggiati</b>	<b>6</b>
<b>3. Conclusioni</b>	<b>15</b>
<b>4. Riferimenti bibliografici</b>	<b>16</b>
<b>5. Abbreviazioni e acronimi</b>	<b>17</b>

## Sommario

Obiettivo di questo task è l'approfondimento della caratterizzazione del comportamento sotto irraggiamento dei coating di allumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) prodotti tramite PLD. Gli irraggiamenti vengono effettuati mediante ioni pesanti, i quali permettono di raggiungere un danno da irraggiamento elevato in tempi brevi, e senza attivare i campioni irraggiati.

Nell'ambito del PAR 2015 non sono stati eseguiti nuovi esperimenti di irraggiamento, ma è stata approfondita l'analisi dei campioni irraggiati nei PAR precedenti, in particolare nel PAR 2013, ottenendo una caratterizzazione più dettagliata dei campioni irraggiati. E' stato così possibile confermare, e precisare, il modello di evoluzione della microstruttura che era stato proposto nel PAR 2014.

Risulta confermato il quadro di cristallizzazione indotta dall'irraggiamento le cui linee generali erano state delineate nel PAR 2013. L'interpretazione del comportamento meccanico in termini dell'evoluzione della microstruttura è stato arricchito dalla scoperta, nei campioni di allumina nanoceramica, del meccanismo dell'amorfizzazione locale, già descritto in letteratura come meccanismo che, dissipando energia, favorisce la tenacità.

Il quadro complessivo che emerge è stato oggetto di una pubblicazione, che ha trovato una sede editoriale di rilievo: i Scientific Reports del gruppo Nature [1].

# 1 Introduzione

Obiettivo di questo task è l'approfondimento della caratterizzazione del comportamento sotto irraggiamento dei coating di allumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) prodotti tramite PLD. Tutti gli irraggiamenti sono stati effettuati mediante ioni pesanti, i quali permettono di raggiungere un danno da irraggiamento elevato in tempi brevi, e senza attivare i campioni irraggiati, scegliendo le condizioni di irraggiamento in modo tale da simulare al meglio l'irraggiamento da neutroni.

Le attività condotte nell'ambito del PAR 2015 sono state rivolte non all'esecuzione di nuovi esperimenti di irraggiamento, ma all'approfondimento dell'analisi dei campioni irraggiati nei PAR precedenti, in particolare nel PAR 2013. E' stata così ottenuta una caratterizzazione più dettagliata dei campioni irraggiati, che ha fornito gli elementi per confermare, e precisare, il modello di evoluzione della microstruttura che era stato proposto nel PAR 2014.

Per comodità vengono qui riassunte le modalità di esecuzione degli irraggiamenti, già presentate nei rapporti relativi ai PAR precedenti.

Gli irraggiamenti sono stati condotti presso la piattaforma sperimentale JANNUS dei centri di ricerca CEA di Saclay (SRMP) e di Orsay (CSNSM). Questa piattaforma sperimentale è gestita dall'istituzione francese EMIR, la quale raduna diverse piattaforme sperimentali per l'irraggiamento di materiali con ioni pesanti. Ulteriori informazioni sono disponibili sul sito internet: <http://emir.in2p3.fr/>.

I campioni irraggiati erano stati depositi su piattine di acciaio austenitico 1515Ti; le piattine erano state ricoperte con un coating di allumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) dello spessore di  $1.3 \mu\text{m}$ , previa deposizione di un buffer layer (BL) di lega FeCrAlY dello spessore di  $0.2 \mu\text{m}$  (solo le risultanze del PAR 2014 avevano successivamente messo in luce la non utilità del buffer layer). Era stato utilizzato il supporto appositamente progettato e presentato nel rapporto PAR 2012, che è in grado di alloggiare 4 piattine di  $1,5 \text{ cm}$  di larghezza, per  $3 \text{ cm}$  di lunghezza ed  $1 \text{ mm}$  di spessore. Gli irraggiamenti sono stati condotti a  $600^\circ\text{C}$  in vuoto ( $10^{-3} \text{ Pa}$ ); questa temperatura è rappresentativa di quella prevista per i reattori a piombo di quarta generazione.

Gli irraggiamenti sono stati progettati utilizzando come strumento di calcolo il codice SRIM, normalmente utilizzato anche dal personale dei centri SRMP e CSNSM, presso cui sono stati condotti gli irraggiamenti. Sono stati considerati due obiettivi. Il primo era simulare al meglio l'irraggiamento con neutroni. Da questo punto di vista il parametro più importante è il cosiddetto rapporto ENSP (Electronic to Nuclear Stopping Power): il rapporto tra la quantità di energia che viene ceduta direttamente agli elettroni, e quella che invece è ceduta in collisioni dirette con altri nuclei. Quest'ultima causa gli spostamenti degli atomi dalle loro posizioni ('displacements'), generando le coppie di Frenkel (vacanza-interstiziale) che costituiscono il danno primario, misurato mediante i dpa (displacements per atom).

L'energia ceduta agli elettroni, invece, non causa 'displacements', ma in ultima istanza causa un riscaldamento, perché gli elettroni eccitati rilassano cedendo energia al reticolo. Questo riscaldamento è importante perché avviene localmente nella stessa regione in cui avvengono i 'displacements', e quindi influisce sul modo con cui evolvono i difetti primari (coppie di Frenkel). In un metallo, ove è presente una grande quantità di elettroni liberi o quasi liberi, e condivisi, questo è pressoché l'unico effetto dell'energia ceduta agli elettroni. In un materiale, quale è l'allumina, in cui sono presenti legami ionici e/o covalenti, l'energia ceduta agli elettroni causa ionizzazione, e può quindi alterare localmente i legami chimici e la coordinazione tra gli atomi, contribuendo quindi maggiormente all'evoluzione della microstruttura. Per questo i due contributi di energia ceduta vengono indicati come 'displacive damage' e rispettivamente 'ionization'.

Nei reattori a piombo di quarta generazione lo spettro neutronico previsto, e i materiali previsti, permettono di stimare un valore del rapporto ENSP attorno a 4 [2]. L'irraggiamento con ioni leggeri genera rapporti ENSP molto maggiori, anche superiori a 1000: il danno da loro causato non sarebbe pertanto rappresentativo del tipo di danno che si avrebbe in reattore. Invece ioni pesanti permettono di ottenere valori attorno alla decina, e anche inferiori. Gli irraggiamenti condotti nell'ambito del PAR 2013 erano stati pertanto effettuati utilizzando simultaneamente ioni  $Au^{5+}$  da 12 MeV e ioni  $W^{7+}$  da 18 MeV. Questi fasci ionici erano stati scelti, tra quelli disponibili presso la piattaforma sperimentale utilizzata, perché soddisfano entrambe il secondo obiettivo: far sì che gli ioni essenzialmente attraversino l'allumina e il buffer layer, e si impiantino prevalentemente nel substrato. Si ottiene così il profilo di danno primario (dpa) mostrato in Fig. 1: gli ioni attraversano sia il coating di allumina sia il buffer layer, causando una distribuzione di danno che presenta solo un gradiente modesto, e si impiantano all'interfaccia tra buffer layer e acciaio, o al di là di essa. Si ha così, per il coating di allumina, un danneggiamento quasi uniforme nella profondità, e quasi esente da effetti di impiantazione, mentre si ha impiantazione, e una densità di danno elevatissima, nella regione più superficiale del substrato. In particolare, come risulta dalla Fig.1, la perdita di energia verso gli elettroni ('ionization') declina lentamente nel coating di allumina, ha valori inferiori nel 'buffer layer', a causa della differente composizione, e quindi il picco finale nel substrato. La perdita di energia verso gli ioni ('displacive damage') invece aumenta lentamente nel coating, perché gli ioni perdono lentamente energia, e al diminuire della loro energia la loro sezione d'urto di collisione aumenta, ha poi poca variazione nel 'buffer layer', e ha quindi il picco finale nel substrato.

Il rapporto ENSP ha il valore massimo alla superficie, pari a 13.4, e poi diminuisce, circa dimezzandosi all'interfaccia con il buffer layer, e poi diminuendo ulteriormente nel buffer layer stesso e nel substrato, a causa del cambiamento di composizione e della progressiva perdita di energia degli ioni.

I campioni irradiati sono stati caratterizzati mediante diverse tecniche, grazie a collaborazioni attivate; in particolare XRD, SEM, indentazione (con IIT, Genova) e TEM ex situ (con University of Wisconsin, Madison).

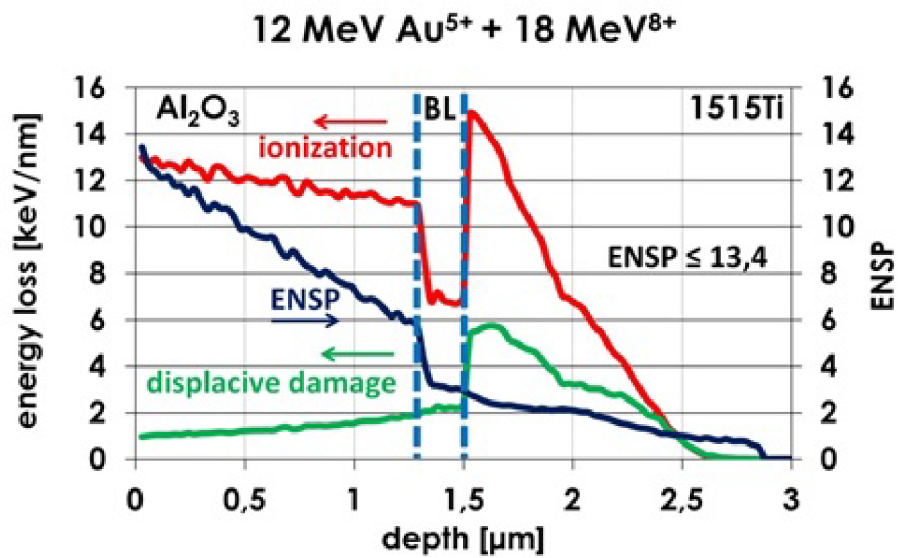


Figura 1. Profili di danno per gli irraggiamenti condotti nell'ambito del PAR 2013 (vedi testo).



## 2 Osservazioni sui campioni irraggiati

Nel rapporto relativo al PAR 2013 era già stata presentata una serie di osservazioni. La più semplice, di natura macroscopica, è la constatazione che i coating, anche irraggiati fino a 150 dpa, non presentano significative cricature o delaminazioni. La seconda era che le osservazioni al TEM, e gli spettri XRD, mostrano una progressiva cristallizzazione. Già nel rapporto relativo al PAR 2013 era stato mostrato che detta cristallizzazione era da attribuire all'irraggiamento, e non era dovuta alla temperatura durante l'irraggiamento. L'evidenza sperimentale, che era stata ottenuta mediante analisi TEM in situ, viene qui ripresa e precisata. Le analisi TEM in situ richiedono campioni ad hoc, già pronti per le indagini TEM; in particolare, lo spessore dei campioni deve essere minimo (inferiore ai 100 nm) per consentire agli elettroni di attraversare il materiale. Sono quindi stati depositati, direttamente su griglie TEM di Si dotate di membrana di supporto in  $\text{Si}_3\text{N}_4$  dello spessore di 20 nm, rivestimenti di  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dello spessore di 30 nm, per uno spessore totale di 50 nm. Le analisi TEM in situ sono quindi state condotte con irraggiamento di ioni  $\text{Ni}^{2+}$  da 150 keV, in grado di attraversare almeno i 30 nm di  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Gli irraggiamenti sono condotti per 90 minuti, raggiungendo una dose, valutata con SRIM, di 25 dpa. Analogamente a quanto osservato con gli ioni Au e W, l'irraggiamento induce la cristallizzazione del rivestimento, con incremento della dimensione dei nanocristalli fino a oltre 23 nm. Gli irraggiamenti sono condotti in vuoto ( $10^{-5}$  Pa) alla temperatura di 600°C. Al fine di chiarire il ruolo, nell'induzione della cristallizzazione, dell'irraggiamento e rispettivamente della temperatura, sono state condotte prove di ricottura, in cui i campioni sono stati sottoposti all'analisi TEM in situ nelle stesse condizioni (stessa temperatura per la stessa durata) in cui avviene l'osservazione TEM sotto irraggiamento, ma in assenza dello stesso irraggiamento.

I risultati sono presentati in Fig.2, ottenuta come Bright-Field TEM; le macchie scure sono dovute a domini ultra-nanocristallini di  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , che sono immersi in una matrice amorfa, da cui proviene il fondo chiaro. La Fig. 2a mostra la struttura dell'allumina nanoceramica 'as deposited': la dimensione dei domini ultra-nanocristallini di  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  è di  $6 \pm 4$  nm. Dopo la sola ricottura, a 600°C per 90 minuti, non si osserva alcuna crescita del grano (Fig. 2b). Invece, dopo l'irraggiamento, alla stessa temperatura per la stessa durata, si osservano grani che superano i 20 nm (Fig. 2c). In Figura 2a e 2b i diffraction patterns (DP), che comprendono un anello relativamente marcato e un alone di intensità diffusa, confermano la struttura bifasica, con la fase amorfa che predomina. La frazione di volume di  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  nanocristallina è molto piccola, stimabile attorno al 1%. In Figura 2c la comparsa di nuovi anelli, e la discretizzazione degli anelli stessi, confermano la cristallizzazione.

Un'ulteriore evidenza del fatto che la cristallizzazione è dovuta all'irraggiamento e non alla temperatura viene dall'osservazione delle porzioni dei campioni irraggiati che rimangono protetti dall'irraggiamento a causa della presenza dell'afferraggio. Queste porzioni, che ovviamente hanno subito la stessa storia termica delle porzioni irraggiate, non mostrano alcun segno di cristallizzazione, come documentato dalle Figg. 3 e 4.

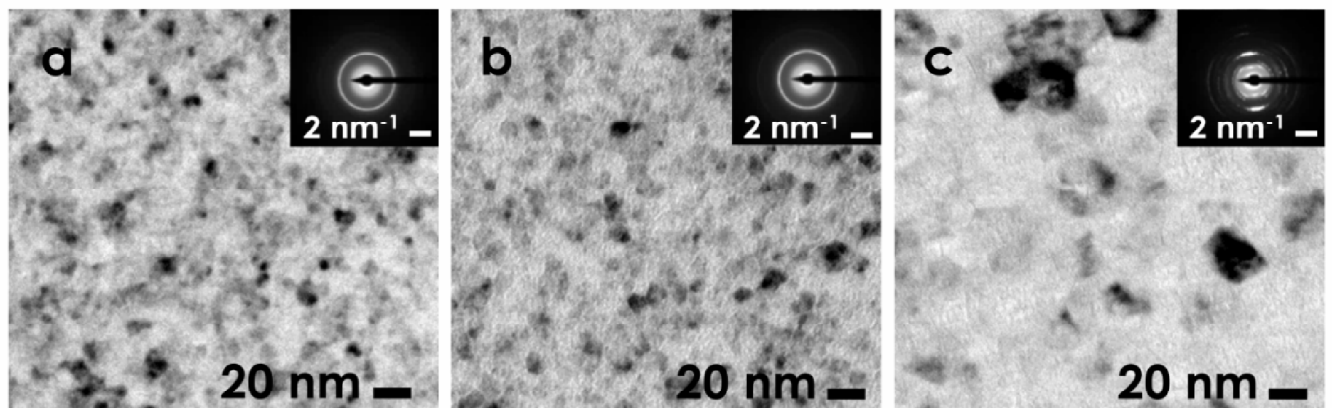


Figura 2. Micrografie TEM e 'diffraction patterns' (DP) che mostrano la struttura della nanoceramica deposta sulle griglie TEM nella forma 'as deposited' (a), dopo ricottura a 600°C per 90 minuti (b), dopo irraggiamento fino a oltre 20 dpa, a 600°C per 90 minuti (c).

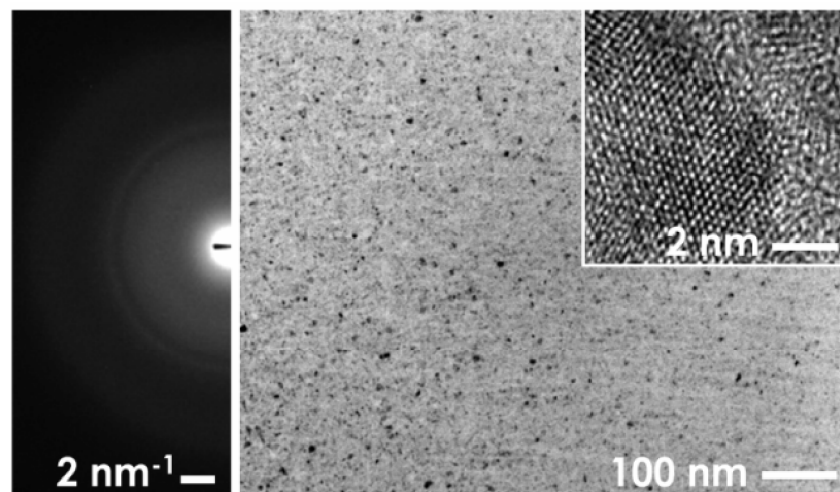


Figura 3. Rivestimenti di  $\text{Al}_2\text{O}_3$  'as deposited'. 'Diffraction pattern' (DP) e micrografia TEM con, nell'inserto, immagine ad alta risoluzione (high-resolution, HR). La nanostruttura è formata da una dispersione omogenea di una piccola frazione di volume di nanocristalli di  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , con orientazione casuale, in una matrice di  $\text{Al}_2\text{O}_3$  amorfa.

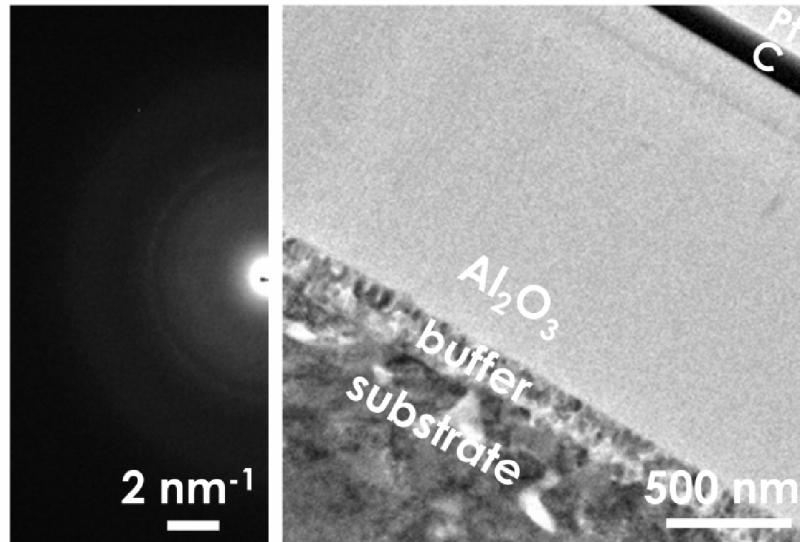


Figura 4. Rivestimenti di  $\text{Al}_2\text{O}_3$  : la porzione non irraggiata (perché mascherata dall'afferraggio) di un campione esposto a 150 dpa a  $600^\circ\text{C}$ . 'Diffraction pattern' (DP) e micrografia TEM. Non si osserva alcuna riorganizzazione della nanostruttura, indotta dalla ricottura. Anche il DP è essenzialmente immutato rispetto a quello di Fig. 3.

Le caratteristiche meccaniche del rivestimento, sia 'as deposited' sia irraggiato a diverse dosi, sono misurate a temperatura ambiente, utilizzando una strumentazione Micromaterials Nanotest equipaggiata con una punta di diamante del tipo Berkovich. Le indentazioni sono effettuate in serie di 9 repliche, con carico massimo di 10 mN, che causa profondità di penetrazione inferiori ad un decimo dello spessore dei rivestimenti di  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Le penetrazioni massime risultano di  $120 \pm 3$  nm per i rivestimenti 'as-deposited', e rispettivamente di  $97 \pm 3$  nm,  $99 \pm 3$  nm and  $97 \pm 8$  nm per i rivestimenti irraggiati fino a 20 dpa, 40 dpa e 150 dpa. I risultati sperimentali sono ottenuti secondo l'approccio di Oliver e Pharr, tenendo conto delle deformazioni per creep, delle derivate termiche, e della rigidità non infinita della punta di diamante. Dal modulo ridotto  $E_r$  il modulo di Young  $E$  viene ricavato assumendo che la variazione del rapporto di Poisson  $\nu$ , che è dovuta alla cristallizzazione, sia inversamente proporzionale a quella del modulo ridotto  $E_r$ . Si può verificare che variazioni del  $\pm 10\%$  dell'assunzione per  $\nu$  causano variazioni del modulo  $E$  di circa il 5 %.

Le fasi cristalline presenti nei rivestimenti sono analizzate mediante diffrazione di raggi X (X-Ray Diffraction, XRD), utilizzando un diffrattometro Bruker D8 in geometria Bragg-Brentano, con radiazione  $\text{Cu-K}\alpha$ . Gli spettri ottenuti dai rivestimenti 'as-deposited', e irraggiati rispettivamente fino a 20 dpa, 40 dpa e 150 dpa, sono presentati in Fig. 5. I rivestimenti 'as-deposited' sono, dal punto di vista XRD, amorfi: tutti i picchi presenti sono attribuibili al substrato austenitico (card ICDD PDF 04-002-1864). Gli spettri XRD di tutti i campioni irraggiati presentano picchi attribuibili alla  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (card ICDD PDF 00-050-0741), e il solo campione esposto a 150 dpa presenta picchi attribuibili alla  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (card ICDD PDF 00-

011-0661). Tutti i picchi relativi all'allumina sono deboli, deboli a causa del limitato volume del coating e della piccola dimensione dei grani

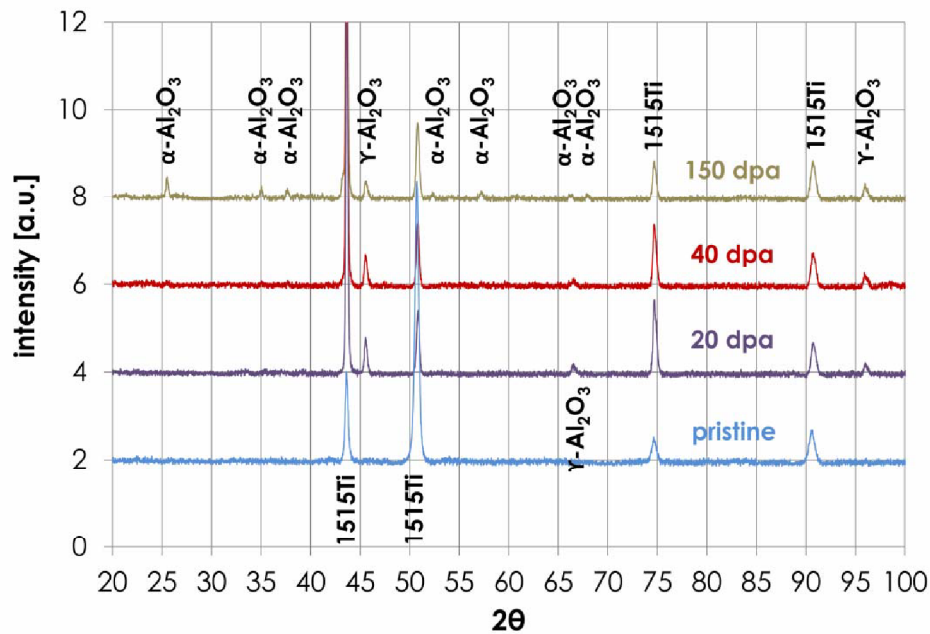


Figura 5. Spettri XRD ottenuti dai rivestimenti 'as-deposited', e irraggiati rispettivamente fino a 20 dpa, 40 dpa e 150 dpa,

Rispetto ad una struttura completamente nanocristallina la struttura duale (nanocristalli in matrice amorfa) dei rivestimenti 'as deposited' ha il vantaggio di combinare proprietà elastiche simili a quelle degli acciai ( $E = 195 \pm 9$  GPa,  $\nu = 0,29 \pm 0,02$ ) con una durezza non estrema ( $H = 10 \pm 1$  GPa), inferiore a quella dello zaffiro ( $H_{\text{zaffiro}} = 27.6 \pm 2$  GPa), ma comunque significativamente superiore a quella della maggior parte dei materiali metallici.

La microstruttura dei campioni irraggiati è stata analizzata mediante microscopia elettronica in trasmissione (Transmission Electron Microscopy, TEM), Annular Dark Field-Scanning TEM (ADF-STEM) che mette meglio in evidenza i bordi di grano nei nanoceramici, e 'diffraction patterns' (DP).

Le micrografie ADF-STEM di Figura 6 presentano le microstrutture dei rivestimenti 'as deposited' e di quelli irraggiati. Esse mostrano che l'irraggiamento induce una struttura completamente nanocristallina, con dimensioni dei grani che crescono all'aumentare dei livelli di dpa. In particolare, le dimensioni medie dei grani crescono da  $6 \pm 4$  nm (Fig. 6a) a  $101 \pm 56$  nm a 20 dpa,  $153 \pm 62$  nm a 40 dpa, e  $293 \pm 85$  nm a 150 dpa (Fig. 6b, 6c and 6d). La cristallizzazione e la crescita dei grani risultano anche dall'evoluzione dei DP, che passano da aloni diffusi ad anelli definiti e a spot isolati. Le fasi presenti sono, come sopra indicato, la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e, nel solo campione esposto a 150 dpa, la  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

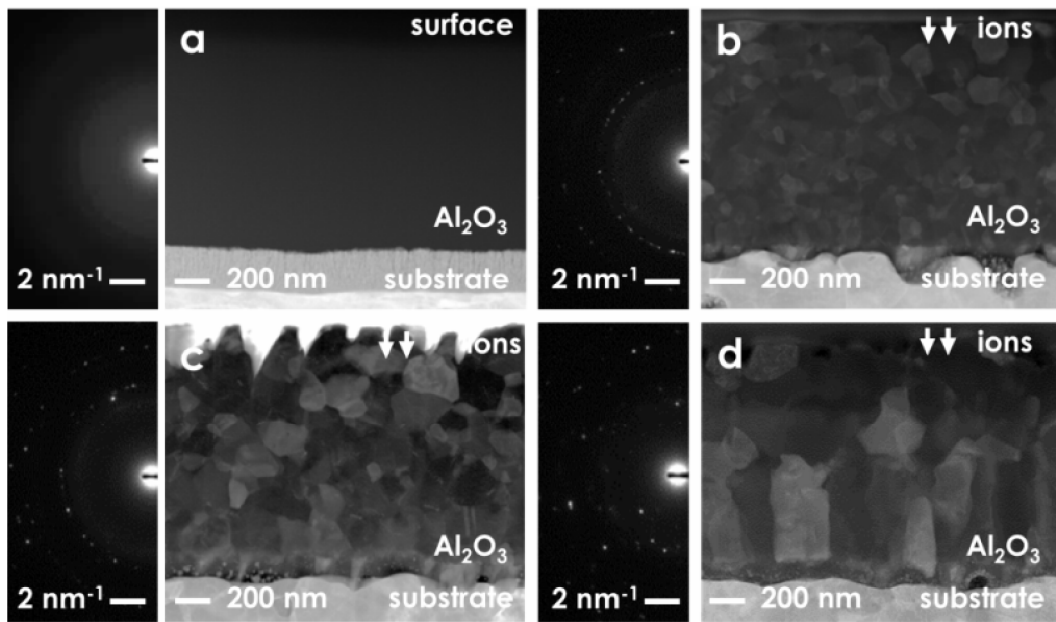


Figura 6. Micrografie ADF-STEM e DP ottenuti dai rivestimenti 'as-deposited' (a), e irraggiati rispettivamente fino a 20 dpa (b), 40 dpa (c) e 150 dpa (d) a 600°C.

Come già discusso sopra, la cristallizzazione e la crescita dei grani sono attribuibili all'irraggiamento. La crescita dei grani può essere spiegata da un meccanismo veloce, promosso dal disordine e attivo anche a basse temperature [3,4]. Gli ioni incidenti provocano cascate collisionali, che introducono un elevato disordine cristallino. Le zone disordinate interagiscono con i bordi di grano, rilasciando l'eccesso di energia e portando alla crescita complessiva dei grani.

In figura 7 è rappresentata la dipendenza della dimensione del grano sia dall'energia totale iniettata nel

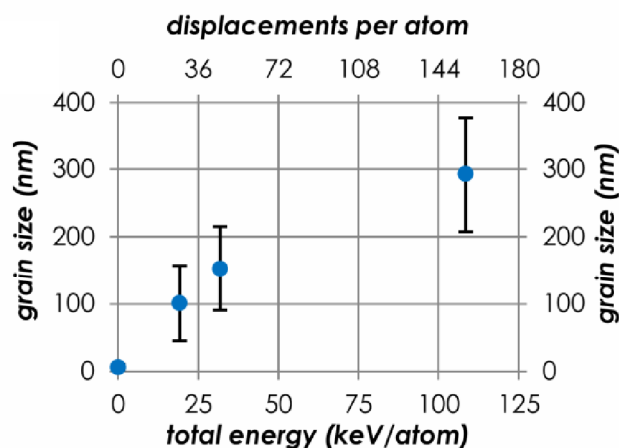


Figura 7. Crescita del grano dell'allumina, in funzione sia dell'energia totale iniettata nel materiale (keV per atomo del campione), sia dal danno primario (displacents per atom)

materiale (keV per atomo del campione), sia dal danno primario (displacements per atom) [5]. La dipendenza mostra che la crescita del grano indotta dall'irraggiamento è un fenomeno auto-limitante, che ha una dipendenza sub-lineare dal danno primario, in buon accordo con risultati ottenuti da altri su ossidi nanocristallini [3-6].

Nei campioni irraggiati si osservano talvolta, a tutte le dosi considerate, difetti planari aventi facce piane e parallele (vedi Figura 8). Questi difetti sono identificati come geminati; la presenza di piani di riflessione speculare sia nelle micrografie HR-TEM sia dei DP (vedi Figura 8) conferma la loro natura di geminati. La formazione di geminati in solidi nanocristallini è spiegata dalla necessità di rilasciare l'energia elastica che si accumula nella crescita dei grani, che avverrebbe in modo non coerente.

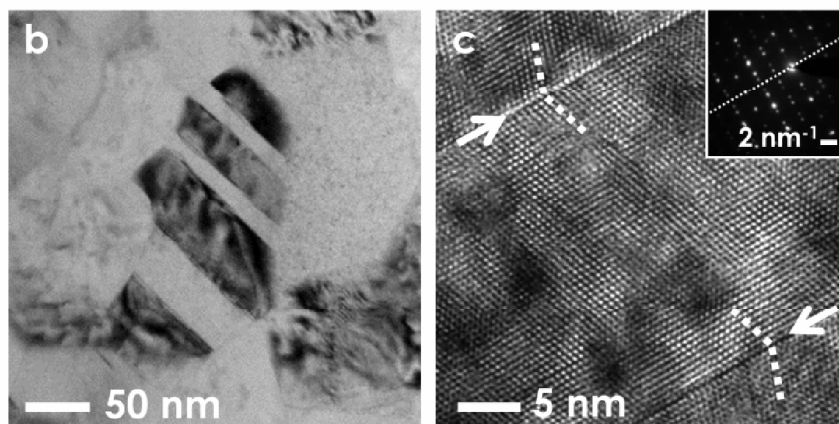


Figura 8. Geminati osservati nei campioni irraggiati (b). La natura di geminati è confermata dalla presenza di piani di riflessione speculare sia nelle micrografie HR-TEM (c) sia nei DP (inserto).

La caratteristiche meccaniche dei campioni irraggiati sono già state misurate mediante indentazione, ottenendo i valori del modulo elastico  $E$  e della durezza  $H$ . I risultati sono presentati nel rapporto relativo al PAR 2013, a cui si rinvia, e un modello interpretativo è stato proposto nel rapporto relativo al PAR 2014. Era stato messo in luce l'incremento, durante l'irraggiamento, del rapporto  $H/E$  e l'incremento aveva trovato un'interpretazione nell'evoluzione della struttura cristallina. Questo incremento è particolarmente interessante perché, pur non essendo una misura diretta della tenacità a frattura, è considerato un indicatore di detta tenacità. Il suo incremento suggerisce appunto che durante l'irraggiamento la tenacità aumenti, in seguito all'evolvere dei meccanismi di deformazione disponibili nella nanostruttura che sta evolvendo.

La misura diretta della tenacità dei film di allumina irraggiati non è possibile, a causa del ridotto spessore di tali film, e del fatto che, nelle misure di indentazione, alle profondità di penetrazione

tali che i risultati non siano falsati dall'influenza del substrato, non sono state osservate cricche del rivestimento.

Tuttavia un'ulteriore evidenza sperimentale qualitativa del fatto che la tenacità aumenti durante l'irraggiamento è stata ottenuta con misure di nanoimpatto. In queste misure una punta di diamante, a forma di triedro cubico (corner-cube) viene periodicamente scagliata contro la superficie del film. E' stato utilizzato un sistema della Micromaterials Nanotest in cui la punta viene lanciata contro la superficie da una distanza fissa (10  $\mu\text{m}$ ) con una forza fissa (1 mN) mediante un solenoide, collegato a un temporizzatore. Ne risulta una velocità di impatto di 500  $\mu\text{m/s}$ . Per ogni ciclo di impatto la forza viene mantenuta per 3 secondi, mentre viene registrato lo spostamento, e rilasciata nei successivi 2 secondi. Per ogni livello di irraggiamento sono stati effettuati tre gruppi di 10 cicli di impatto.

I risultati delle misure sono presentati in Fig. 9a, come profondità di penetrazione in funzione del numero di impatti successivi. La profondità di penetrazione è massima per il rivestimento 'as deposited', suggerendo che l'energia di impatto sia dissipata in modo più efficiente nei campioni irraggiati. L'assenza di variazioni brusche in tutte le curve indica l'assenza, in tutti i campioni, di cedimenti gravi o generalizzati, come confermato dalle micrografie di Fig. 9b.

L'evoluzione della profondità di penetrazione è simile in tutti i casi, indicando che le risposte all'impatto siano governate da meccanismi simili, e suggerendo che le tenacità siano paragonabili. Tuttavia la profondità di penetrazione è maggiore per il rivestimento 'as deposited', il che può essere attribuito solo parzialmente alla minore durezza. L'energia di impatto sembra essere dissipata in modo più efficace nei campioni irraggiati a 20 e 40 dpa, in particolare nel primo impatto. Questo fatto è in buon accordo con i valori del rapporto  $H/E$ , che, come illustrato nel rapporto relativo al PAR 2013, è massimo per questi livelli di irraggiamento. Si noti che la profondità di penetrazione raggiunge la saturazione dopo diversi impatti, perché la forza applicata si distribuisce su aree di contatto crescenti. In altri termini, al crescere del numero di impatti la pressione di contatto decresce.

Le analisi al TEM delle sezioni trasversali delle impronte permettono di scoprire alcuni elementi ulteriori. In particolare emerge una differenza nei meccanismi di dissipazione tra il campione non irraggiato, che subisce una penetrazione maggiore, e quelli irraggiati. Nel campione non irraggiato (Fig. 5a) l'energia è dissipata mediante il noto meccanismo delle bande di scorrimento ('shear banding'), tipico degli amorfi, senza indurre modifiche strutturali, come confermato dall'identità degli Small Area Diffraction Patterns (SADP) vicino e lontano dall'impronta (Fig. 5d).

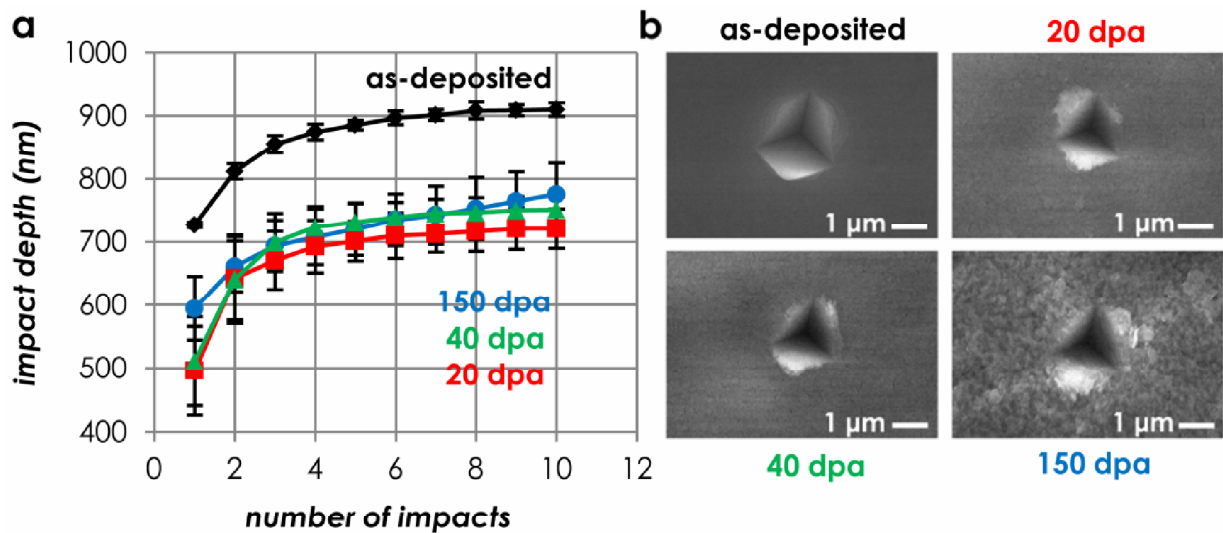


Figura 9. Curve di spostamento (profondità di impatto) misurate nelle prove di nanoimpatto sui rivestimenti di  $\text{Al}_2\text{O}_3$  'as-deposited', e irraggiati rispettivamente a 20 dpa, 40 dpa e 150 dpa (a); micrografie SEM delle impronte di nanoimpatto (b).

Le Figg. 5b e 5c mostrano le impronte nei campioni esposti a 20 dpa e 150 dpa. La comparsa di archi e anelli negli SADP delle zone prossime all'impronta è dovuta alla curvatura di piani cristallini, che denota la deformazione plastica come uno dei meccanismi di dissipazione dell'energia. Nei campioni irraggiati è presente un altro meccanismo di dissipazione: l'amorfizzazione locale, che è stata descritta in letteratura come un meccanismo che incrementa la tenacità. Le micrografie HR-TEM (Figg. 9e e 9f) mostrano le amorfizzazioni locali indicate dalle frecce nelle Figg 9b e 9c rispettivamente. Le trasformate di Fourier delle immagini, negli inserti, mostrano un alone diffuso ove il contrasto dà un fondo chiaro, e picchi di diffrazione ove il contrasto dà un'immagine più scura. Viene così mostrata la natura amorfa delle zone a contrasto chiaro, e l'ordine a lungo raggio di quelle a contrasto scuro.

L'amorfizzazione locale è stata appunto descritta in letteratura come un meccanismo che favorisce la tenacità, e ne sono stati proposti alcuni micromeccanismi, che indicano appunto come l'accresciuta tenacità sia dovuta alla dissipazione di energia.



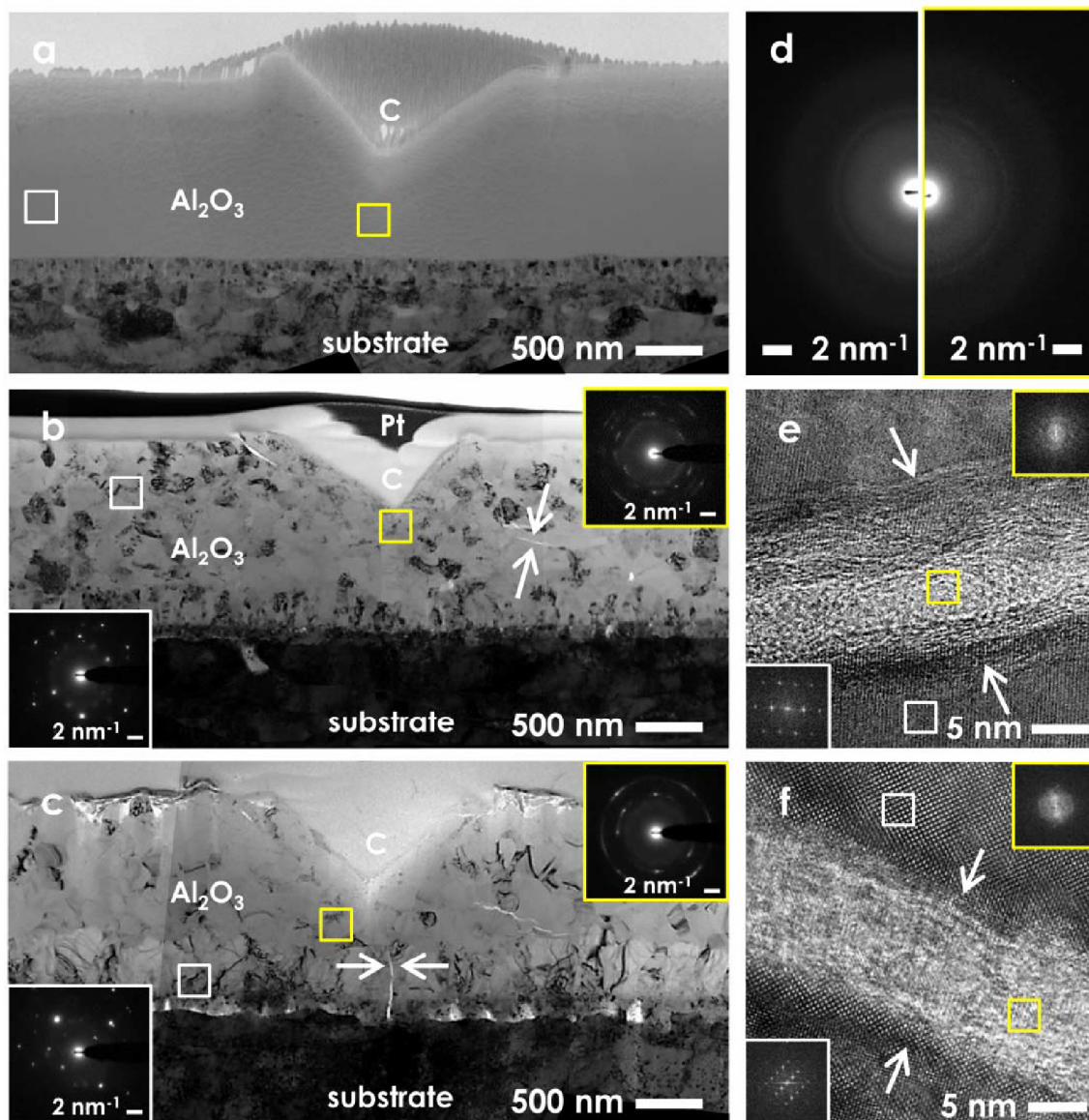


Figura 10. Micrografie TEM di sezioni trasversali di impronte di nanoimpatto sui rivestimenti nanoceramici di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prima dell'irraggiamento (a) e dopo irraggiamento fino a 20 dpa (b) e 150 dpa (c). SADP raccolti al di sotto dell'impronta di impatto e lontano da esso. Immagini ad alta risoluzione (e-f) e relative trasformate di Fourier delle zone indicate (inserti in e-f). Nei campioni non irraggiati l'impatto non induce significative modifiche strutturali, come confermato dagli SADP vicino e lontano dall'impronta, che sono identici (d). La comparsa di archi e anelli negli SADP al di sotto delle zone di impatto indica la dissipazione di energia mediante la curvatura dei piani cristallini. Un'altra modalità di dissipazione di energia nei campioni irraggiati è l'amorfizzazione localizzata, indicata dalle frecce in (b) e (c) e mostrata ad alta risoluzione in (e) e (f). Le trasformate di Fourier negli inserti di (e) e (f) mostrano che le zone chiare corrispondono a fase amorfa, e le zone scure a fase cristallina.

### 3 Conclusioni

Campioni di rivestimenti di allumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) depositi mediante PLD, sottoposti a irraggiamento con ioni fino a dosi di 150 dpa (vedi rapporto relativo a PAR 2013) sono stati analizzati in dettaglio mediante diverse tecniche.

L'analisi dei campioni irraggiati è pervenuta ad una comprensione dettagliata della progressiva evoluzione della loro microstruttura, le cui linee generali erano già state delineate nel rapporto relativo a PAR 2013. La struttura inizialmente bifasica, con una piccola frazione di nanocristalli ultra-fini dispersi in una matrice amorfa, con il procedere dell'irraggiamento cristallizza, dapprima incrementando la frazione cristallina, e successivamente incrementando la dimensione media dei grani.

L'evoluzione della microstruttura permette di interpretare l'evoluzione delle proprietà meccaniche, che vede incrementare il modulo elastico in modo monotono rispetto alla dose, e vede un incremento, seguito da una leggera decrescita, per la durezza. In particolare il rapporto  $H/E$ , indicativo della tenacità a frattura, cresce rispetto ai campioni non irraggiati. Anche se non è stato possibile misurare direttamente la tenacità a frattura dei rivestimenti, l'andamento del rapporto  $H/E$  e gli esiti delle prove di nanoimpatto indicano concordemente un incremento della tenacità durante l'irraggiamento. Questo incremento è stato interpretato in termini di meccanismi di dissipazione dell'energia. In particolare, è stato possibile osservare il meccanismo di amorfizzazione locale, che non era stato identificato nelle indagini precedenti.

Ovviamente questo incremento della tenacità durante l'irraggiamento rappresenta un'indicazione particolarmente favorevole dal punto di vista dell'applicazione dei rivestimenti.

## 4 Riferimenti bibliografici

- [1] F.G. Ferré et al,  
*Radiation endurance in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoceramics*,  
Scientific Reports **6** (2016) 33478
- [2] S.J. Zinkle,  
J. Nucl. Mater. **219** (1995) 113-127.
- [3] Edmondson, P.D., Zhang, Y., Moll, S., Namavar, F. & Weber, W.J.  
*Irradiation effects on microstructure change in nanocrystalline ceria –Phase, lattice stress, grain size and boundaries.*  
Acta Mater. **60** (2012) 5408-5416
- [4] Aidhy, D.S., Zhang, Y., Weber, W.J.  
*A fast grain-growth mechanism revealed in nanocrystalline ceramic oxides.*  
Scripta Mater. **83** (2014) 9-12
- [5] Zhang, Y. et al.  
*The effect of electronic energy loss on irradiation-induced grain growth in nanocrystalline oxides.*  
Phys. Chem. Chem. Phys. **16** (2014) 8051-8059
- [6] Dey S. et al.  
*Radiation tolerance of nanocrystalline ceramics: insights from Yttria Stabilized Zirconia.*  
Sci. Rep. **5** (2015) 7746

## 5 Abbreviazioni ed acronimi

JANNUS: Joint Accelerators for Nano science and Nuclear Simulation

CEA: Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives

SRMP: Service de Recherches en Métallurgie Physique

CSNSM: Centre de Sciences Nucléaires et de Sciences de la Matière

EMIR: Réseau national d'accélérateurs pour les Etudes des Matériaux sous IRradiation

dpa: displacement per atom

TEM: Transmission Electron Microscopy

BF-TEM: Bright-Field TEM;

DF-TEM: Dark-Field TEM;

ADF-TEM: Annular Dark-Field TEM;

HR-TEM: High Resolution TEM;

DP: Diffraction Pattern

SADP: Small Area Diffraction Pattern

XRD: X-Ray Diffraction

SEM: Scanning Electron Microscopy

ENSP: Electronic to Nuclear Stopping Power

SRIM: Stopping and Range of Ions in Matter (codice di calcolo utilizzato per analizzare gli irraggiamenti)