



Ricerca di Sistema elettrico

## Sviluppo di ricoperture per la protezione di materiali strutturali operanti in sistemi nucleari refrigerati a piombo mediante tecniche di ablazione laser

Marco Beghi, Fabio Di Fonzo, Matteo Vanazzi, Boris Paladino,  
Daniele Iadicco



Sviluppo di ricoperture per la protezione di materiali strutturali operanti in sistemi nucleari refrigerati a piombo mediante tecniche di ablazione laser

Marco Beghi (PoliMi), Fabio Di Fonzo, Matteo Vanazzi, Boris Paladino, Daniele Iadicco (IIT)

Settembre 2018

## Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2017

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: Progettazione di sistema e analisi di sicurezza

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 CIRTEC: Marco Ricotti

**Titolo**

**Sviluppo di ricoperture per la protezione di materiali strutturali operanti in sistemi nucleari refrigerati a piombo mediante tecniche di ablazione laser**

**Ente emittente**      CIRTEN (PoliMI, IIT)

## PAGINA DI GUARDIA

**Descrittori**

**Tipologia del documento:**      **Rapporto Tecnico**

**Collocazione contrattuale:**      Accordo di programma ENEA-MSE su sicurezza nucleare e reattori di IV generazione

**Argomenti trattati:**              Generation IV reactors  
    Caratterizzazione dei materiali

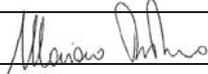
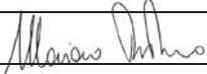
**Sommario**

Oggetto di questo task è il proseguimento dello sviluppo e della caratterizzazione di rivestimenti di allumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), prodotti mediante ablazione laser e destinati a svolgere la funzione di barriera anticorrosiva nei sistemi nucleari a fissione di quarta generazione che utilizzano come termovettore metalli liquidi pesanti, in particolare Pb o l'eutettico Pb-Bi. Dopo le diverse prove di corrosione, condotte, con esiti positivi, nell'ambito dei precedenti PAR in piombo stagnante, fino a 4000 ore a 550 °C in condizioni "dissolutive", sono state condotte prove in piombo fluente, presso l'impianto LECOR di ENEA-Brasimone. Queste prove sono state condotte per 200 ore, in condizioni di temperatura e di flusso simili a quelle previste per i reattori (520 °C e 1.3 m/s), e in condizioni "ossidative".

Campioni di geometria piana (lastrina), sono stati irraggiati con ioni, fino a dosi relativamente modeste. Gli irraggiamenti condotti, nell'ambito dei precedenti PAR, fino a dosi anche molto elevate, avevano permesso di comprendere l'evoluzione della microstruttura dei rivestimenti di allumina.

I rivestimenti di allumina prodotti mediante ablazione laser possono anche essere utilizzati come barriere contro la permeazione. Il contrasto alla permeazione da parte di idrogeno e deuterio è di interesse primario per la ricerca fusionistica, ma è di interesse anche per i reattori a fissione. Sono state effettuate misure, che mostrano che il rivestimento di allumina porta ad una sostanziale riduzione del flusso di idrogeno che può diffondere attraverso una barriera di acciaio non ricoperta.

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

2			NOME			
			FIRMA			
1			NOME			
			FIRMA			
0	EMISSIONE	30/11/18	NOME	M. Tarantino		M. Tarantino
			FIRMA			
REV.	DESCRIZIONE	DATA	CONVALIDA	VISTO	APPROVAZIONE	



**C I R T E N**  
**C**onsorzio **I**nteruniversitario per la **R**icerca **T**ecnologica **N**ucleare  
*INTER-UNIVERSITY CONSORTIUM FOR NUCLEAR TECHNOLOGICAL RESEARCH*

**Politecnico di Milano - Dipartimento di Energia**

**Istituto Italiano di Tecnologia – CNST@PoliMI**

**Sviluppo di ricoperture per la protezione di materiali strutturali operanti in sistemi nucleari refrigerati a piombo mediante tecniche di ablazione laser**

**Autori**

**Marco BEGHI (PoliMI)**

**Fabio DI FONZO, Matteo VANAZZI, Boris PALADINO, Daniele IADICICCO (IIT)**

**CERSE-POLIMI RL 1005/2018**

Lavoro svolto in esecuzione dell'Attività LP2.b1\_a  
AdP MSE-ENEA sulla Ricerca di Sistema Elettrico - Piano Annuale di Realizzazione 2017  
Progetto B.3 "Sviluppo competenze scientifiche nel campo della sicurezza nucleare e collaborazione ai programmi internazionali per il nucleare di IV generazione"



## Indice

Sommario	3
1. Introduzione	4
2. Prove di corrosione	6
3. Note sulla significatività degli irraggiamenti con ioni, in particolare per rivestimenti ceramici	9
3.1 Irraggiamenti con neutroni e con ioni	11
3.2 Irraggiamento di metalli e di ceramici	16
4. Prove di irraggiamento	18
4.1 Irraggiamenti a dosi moderate	19
4.2 Irraggiamenti a temperature moderate	22
5. Permeazione di idrogeno	24
6. Bibliografia	26



## Sommario

Oggetto di questo task è il proseguimento dello sviluppo e della caratterizzazione di rivestimenti di allumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), prodotti mediante ablazione laser e destinati a svolgere la funzione di barriera anticorrosiva nei sistemi nucleari a fissione di quarta generazione che utilizzano come termovettore metalli liquidi pesanti, in particolare Pb o l'eutettico Pb-Bi.

Dopo le diverse prove di corrosione, condotte, con esiti positivi, nell'ambito dei precedenti PAR in piombo stagnante, fino a 4000 ore a 550 °C in condizioni “dissolutive”, sono state condotte prove in piombo fluente, presso l'impianto LECOR di ENEA-Brasimone. Queste prove sono state condotte per 200 ore, in condizioni di temperatura e di flusso simili a quelle previste per i reattori (520 °C e 1.3 m/s), e in condizioni “ossidative”. Le analisi finora condotte, sui campioni aventi un rivestimento dello spessore di 5  $\mu\text{m}$ , mostrano l'integrità dei rivestimenti dopo la prova, confermando, per tutte le condizioni finora esplorate, le buone proprietà protettive dei rivestimenti di allumina.

Campioni di geometria piana (lastrina), sono stati irraggiati con ioni, fino a dosi relativamente modeste. Gli irraggiamenti condotti, nell'ambito dei precedenti PAR, fino a dosi anche molto elevate, avevano permesso di comprendere l'evoluzione della microstruttura dei rivestimenti di allumina: i rivestimenti, che hanno inizialmente una struttura prevalentemente amorfa, con germi nanocristallini, subiscono una progressiva cristallizzazione, indotta dall'irraggiamento, che determina un'evoluzione delle proprietà. Era stato delineato un modello di evoluzione della dimensione del grano; con le prove a dosi più modeste si è potuto verificare che il modello è in grado di descrivere il fenomeno anche nelle sue fasi iniziali. E' stata anche sviluppata una riflessione critica riguardo la rappresentatività delle prove di irraggiamento con ioni, rispetto all'irraggiamento con neutroni.

Nell'ambito degli irraggiamenti condotti in precedenza era stato verificato che la cristallizzazione è indotta dall'irraggiamento, e non dalla temperatura: le parti dei campioni che subivano la stessa storia termica (irraggiamento a 600 °C), ma erano schermate dal fascio ionico, non subivano cristallizzazione. Alcune irraggiamenti sono stati ora condotti anche a temperature più basse. Si riscontra che, anche se l'agente principale della cristallizzazione è l'irraggiamento, la temperatura è però necessaria: analoghi irraggiamenti, effettuati però a temperature di 400 °C, non causano la stessa cristallizzazione.

I rivestimenti di allumina prodotti mediante ablazione laser possono anche essere utilizzati come barriere contro la permeazione. Il contrasto alla permeazione da parte di idrogeno e deuterio è di interesse primario per la ricerca fusionistica, ma è di interesse anche per i reattori a fissione. Sono state effettuate misure, che mostrano che il rivestimento di allumina porta ad una sostanziale riduzione del flusso di idrogeno che può diffondere attraverso una barriera di acciaio non ricoperta.



## 1. Introduzione

Oggetto di questo task è il proseguimento dello sviluppo e della caratterizzazione di rivestimenti di allumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), prodotti mediante ablazione laser (Pulsed Laser Deposition, PLD) e destinati a svolgere la funzione di barriera anticorrosiva nei sistemi nucleari a fissione di quarta generazione che utilizzano come termovettore metalli liquidi pesanti, in particolare Pb o l'eutettico Pb-Bi.

Come già sottolineato nei PAR precedenti, affinché queste barriere possano svolgere efficacemente le loro funzioni protettive nelle condizioni estreme a cui saranno sottoposte in reattore (temperatura anche oltre i 600 °C, danno da irraggiamento dell'ordine di 100 dpa, creep e swelling dei componenti rivestiti, ecc.), il mantenimento della loro integrità meccanica è cruciale. A sua volta, l'integrità meccanica richiede un'eccellente adesione agli acciai sottostanti, e una ragionevole compatibilità termo-meccanica con essi.

Tale obiettivo è difficilmente raggiungibile mediante tecniche industriali standard, quali la Chemical Vapor Deposition o il Plasma Spray. Nell'ambito del PAR 2012 era stato mostrato che i rivestimenti di allumina depositi mediante PLD avevano proprietà promettenti, ed era stato quindi deciso di proseguire sistematicamente il loro sviluppo e la loro caratterizzazione. Con il PAR 2013 si era ottenuta conferma delle loro promettenti proprietà, ed era stato altresì realizzato il porta-campioni-manipolatore che permette le deposizioni in geometria cilindrica. Con il PAR 2014 era stato mostrato che i campioni aventi geometria cilindrica hanno la stessa resistenza alla corrosione già verificata per i campioni in geometria piana; inoltre era stata verificata la loro buona resistenza ai ciclaggi termici. Alcuni campioni erano stati prodotti con l'interposizione di un 'buffer layer' di FeCrAlY tra il substrato e il rivestimento, con l'obiettivo di accomodare le differenze di dilatazione; tuttavia i risultati delle prove avevano portato a scartare questa opzione.

Con il PAR 2015, con campioni ricoperti con allumina senza interposizione di un buffer layer, e aventi geometria cilindrica, che comporta, per le prove termo-meccaniche, condizioni di vincolo ben più gravose e rappresentative di quelle ottenibili con campioni aventi geometria di piastrina, sono state effettuate prove di corrosione, in piombo stagnante a 550 °C per 1000 h e 2600 h in condizioni "dissolutive"; queste prove hanno confermato l'ottima resistenza dei rivestimenti di allumina alla corrosione in piombo. Sono state inoltre effettuate prove di deformazione in condizioni assimilabili ad un creep accelerato, che hanno mostrato che i rivestimenti sono in grado di accomodare, entro certi limiti, le deformazioni del substrato, e che, anche quando arrivano a presentare cricche, rimangono tuttavia ben adesi. Approfondendo l'analisi dei campioni che, nei PAR precedenti, erano stati irraggiati con ioni, era stata delineata l'evoluzione delle proprietà dei rivestimenti stessi, esito dell'evoluzione della microstruttura, indotta dall'irraggiamento.

Con il PAR 2016, ulteriori prove di corrosione, sempre in piombo stagnante a 550 °C e in condizioni "dissolutive", sono state condotte fino a 4000 h su campioni di geometria cilindrica 'as deposited', e fino a 1000 h su campioni di geometria piana precedentemente irraggiati, ottenendo nuove conferme dell'ottima resistenza dei rivestimenti di allumina. Altri campioni, aventi la geometria piana necessaria per l'irraggiamento con ioni, sono stati



irraggiati fino a dosi anche molto elevate, permettendo di approfondire la comprensione dell'evoluzione, sotto irraggiamento, della microstruttura e delle proprietà dei rivestimenti. Infine, poiché l'integrità meccanica dei rivestimenti può essere compromessa a causa di sforzi residui dovuti al processo di deposizione, o a causa della differenza di dilatazione termica tra substrato e rivestimento, è stato realizzato un apparato per la misura degli sforzi residui e del coefficiente di dilatazione termica di film sottili supportati. Grazie a questo apparato, che costituisce un'implementazione ottica dello storico metodo di Stoney basato sulla curvatura indotta in un sistema substrato/film dagli sforzi presenti nel film, è iniziata la caratterizzazione, in termini di sforzi residui e del coefficiente di dilatazione termica, dei rivestimenti prodotti mediante PLD.

Il presente report presenta le attività svolte, nell'ambito del PAR 2017, dal Politecnico di Milano (PoliMI), in collaborazione con l'Istituto Italiano di Tecnologia (IIT) –CNST@PoliMI. PoliMI ha coordinato la fabbricazione tramite PLD, e la caratterizzazione, di rivestimenti di  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , che sono state svolte principalmente presso IIT e presso ENEA.

Sono state effettuate, per la prima volta, prove di corrosione in piombo fluente, presso l'impianto LECOR di ENEA-Brasimone. Esse sono state condotte per 200 ore, in condizioni di temperatura e di flusso simili a quelle previste per i reattori, e in condizioni “ossidative”:  $520^\circ\text{C} \pm 15^\circ\text{C}$ , velocità del piombo di 1.3 m/s, tenore di ossigeno nel piombo di circa  $10^{-4}$  wt%. Sono altresì state condotte altre prove di irraggiamento con ioni, questa volta fino a dosi più modeste. Dall'analisi delle prove di irraggiamento fino a dosi elevate, condotte nei PAR precedenti, si era compreso che il fenomeno più rilevante è la cristallizzazione indotta dall'irraggiamento, ed era stato individuato un modello di evoluzione della dimensione del grano. Con le prove a dosi più modeste si è voluto verificare che il modello fosse in grado di descrivere il fenomeno anche nelle sue fasi iniziali. In connessione a quest'analisi, è stata anche condotta una riflessione critica riguardo la rappresentatività delle prove di irraggiamento con ioni, rispetto all'irraggiamento con neutroni.

Nell'ambito degli irraggiamenti condotti in precedenza era stato verificato che la cristallizzazione è indotta dall'irraggiamento, e non dalla temperatura: le parti dei campioni che subivano la stessa storia termica (irraggiamento a  $600^\circ\text{C}$ ), ma erano schermate dal fascio ionico, non subivano cristallizzazione. Questo fatto è stato confermato da trattamenti di ricottura effettuati senza irraggiamento, che hanno mostrato che la cristallizzazione termica avviene solo a temperature superiori agli  $800^\circ\text{C}$ .

La temperatura, che regola la mobilità dei difetti, inclusi quelli indotti dall'irraggiamento, potrebbe però avere comunque una qualche influenza anche nel caso di cristallizzazione indotta dall'irraggiamento. Al fine di valutare questa possibilità, alcuni degli irraggiamenti condotti a dosi più moderate sono stati condotti a temperature più basse.

Il contrasto alla permeazione da parte dell'idrogeno e dei suoi isotopi è di interesse primario per la ricerca fusionistica, in cui la massima attenzione è al trizio, ma è di interesse anche per i reattori a fissione. Diversi tipi di rivestimenti ceramici hanno efficacia nel ridurre la diffusione di idrogeno, che generalmente avviene abbastanza facilmente nelle matrici

metalliche. I rivestimenti di allumina prodotti mediante ablazione laser sono stati valutati anche come barriere contro la permeazione.

## 2. Prove di corrosione

Sono state effettuate, per la prima volta, prove di corrosione in piombo fluente, presso l'impianto LECOR di ENEA-Brasimone. Esse sono state condotte su campioni di acciaio austenitico 1515Ti, in forma di cilindro (diametro 15 mm, lunghezza 5 cm) con punte coniche, ricoperti con rivestimenti di  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depositi mediante PLD, con spessori di circa 1, 5 e 10  $\mu\text{m}$ .

Le prove sono state condotte per 200 ore, in condizioni di temperatura e di flusso simili a quelle previste per i reattori, e in condizioni “ossidative”:  $520^\circ\text{C} \pm 15^\circ\text{C}$ , velocità del piombo di 1.3 m/s, tenore di ossigeno nel piombo di circa  $10^{-4}$  wt%. Questo tenore di ossigeno è sufficiente a garantire la stabilità della magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). È tuttavia noto che, a partire da queste temperature, in piombo, la capacità protettiva dell'ossido si riduce, e la stessa stabilità meccanica dell'ossido inizia a diminuire: in queste condizioni l'acciaio non ricoperto si corroderebbe appunto per via ossidativa.

Le prime analisi sommarie mostrano l'integrità dei rivestimenti, per tutti gli spessori. Le analisi più dettagliate, finora condotte sui campioni aventi un rivestimento dello spessore di 5  $\mu\text{m}$ , confermano l'integrità dei rivestimenti dopo la prova, come presentato nelle Figg. 2-5. Viene pertanto confermata, per tutte le condizioni finora esplorate, le buone proprietà protettive dei rivestimenti di allumina.



Fig. 1. Campioni sottoposti a prova di corrosione in Pb fluente, prima e dopo la prova.

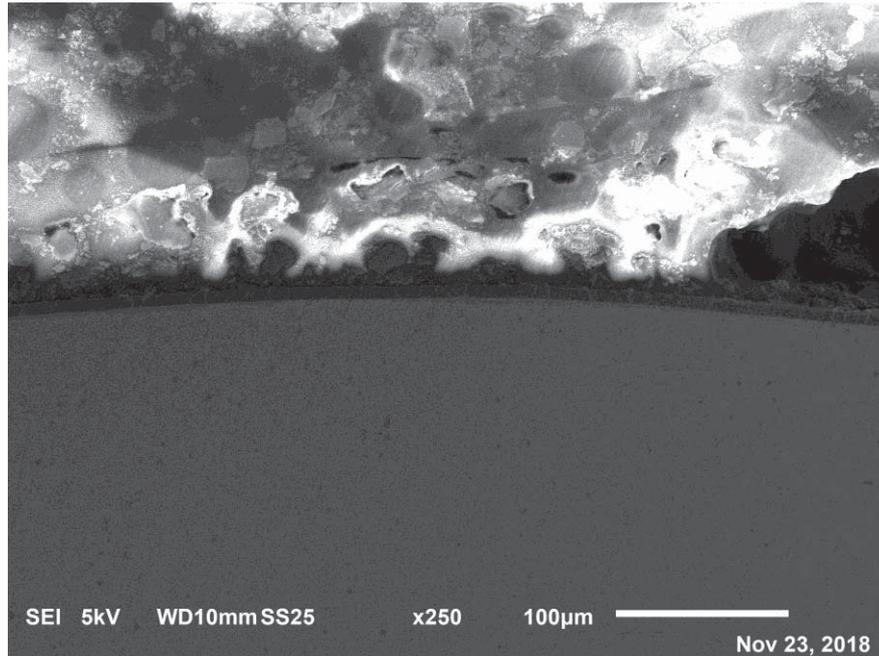


Fig. 2. Sezione trasversale di uno dei cilindri di 1515Ti ricoperti con  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , dopo la prova di corrosione in Pb fluente a 520 °C. Dal basso verso l'alto: il metallo base, il rivestimento di allumina, avente spessore di 5  $\mu\text{m}$ , alcuni residui di Pb rimasti adesi al campione (di colore scuro), la resina in cui è stato inglobato il campione per la preparazione metallografica (di colore chiaro). Questa immagine, a ingrandimento moderato, permette di apprezzare l'integrità del rivestimento per un tratto significativo.

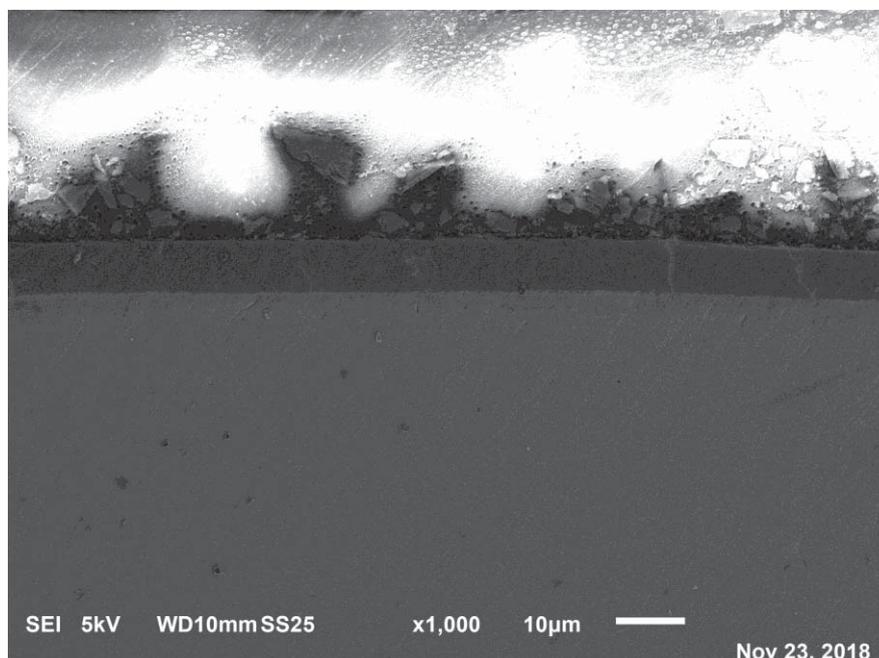


Fig. 3. Ingrandimento di Fig. 2. Questa immagine, a ingrandimento maggiore, permette di apprezzare più precisamente l'integrità del rivestimento. Sono anche visibili alcuni segni lasciati dalla preparazione metallografica, segni rimasti a causa della temporanea indisponibilità della pasta più fine per l'ultima lucidatura

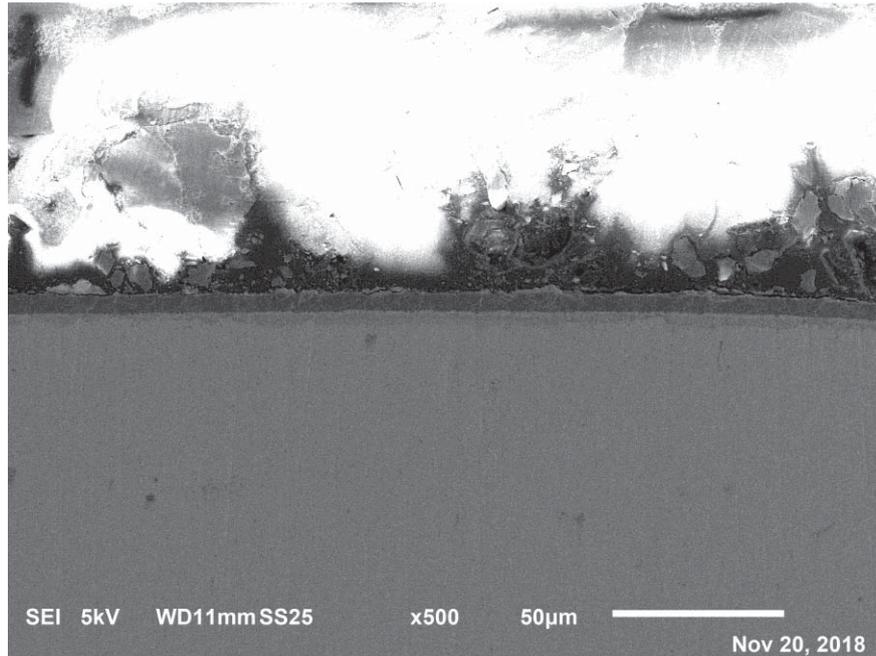


Fig. 4. Analogamente a Fig. 2: sezione trasversale di un altro tratto di uno dei cilindri di  $^{1515}\text{Ti}$  ricoperti con  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , avente spessore di  $5\ \mu\text{m}$ , dopo la prova di corrosione in Pb fluente a  $520\ \text{°C}$ .

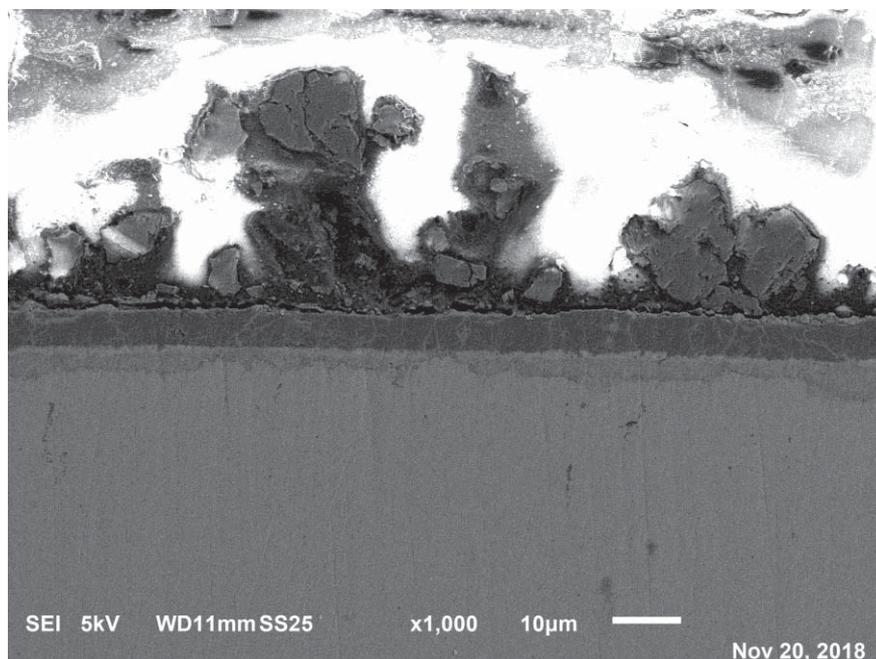


Fig. 5. Sezione trasversale, a ingrandimento maggiore, di un altro tratto di uno dei cilindri di  $^{1515}\text{Ti}$  dopo la prova di corrosione in Pb fluente.



### 3. Note sulla significatività degli irraggiamenti con ioni, in particolare per rivestimenti ceramici.

Già con l'operatività dei primi reattori nucleari si comprese che i flussi neutronici provocano nei materiali alterazioni permanenti. In molti casi tali alterazioni riducono la capacità dei materiali di far fronte ai cimenti ai quali sono sottoposti, pertanto esse furono collettivamente denominate 'danno da radiazione'; l'infragilimento dei metalli è un esempio tipico. La progettazione dei sistemi nucleari non può essere fatta sulla base delle sole proprietà dei materiali non irraggiati; occorre tenere conto delle modificazioni delle proprietà che avvengono durante il funzionamento.

Sistematiche campagne sperimentali sono pertanto state condotte, e sono tuttora condotte, al fine di caratterizzare l'evoluzione delle proprietà dei materiali sotto irraggiamento. I materiali che sono soggetti ai flussi neutronici più elevati, e quindi alle modifiche più significative, sono i materiali strutturali nei reattori nucleari; si tratta di materiali metallici. Al fine di caratterizzarne l'evoluzione delle proprietà sotto condizioni il più possibile simili a quelle che si verificano in esercizio, diverse campagne di irraggiamento sono condotte utilizzando reattori nucleari, o altre sorgenti neutroniche, come le sorgenti di spallazione.

Oltre alla misura delle proprietà dei materiali irraggiati, questa linea di ricerca sta portando a una crescente comprensione dei meccanismi a livello atomico che inducono l'evoluzione delle proprietà macroscopiche. Poiché, come sopra notato, il caso più critico è quello dei metalli irraggiati da neutroni, perché utilizzati come materiali strutturali nei reattori, l'insieme più corposo di risultati sperimentali e di analisi teoriche è relativo a questo caso.

Un risultato fondamentale degli studi finora condotti è stata l'introduzione del concetto di 'displacement per atom (dpa)', cioè di numero di spostamenti per ogni singolo atomo. L'evento di danno più elementare è lo spostamento di un atomo: l'atomo viene colpito da un neutrone, e se l'energia cinetica trasferita è superiore all'energia di legame, esso viene allontanato irreversibilmente dalla sua posizione originale, o nominale. L'atomo che è stato spostato lascia, nella sua posizione originale, una vacanza, e tipicamente diviene un atomo interstiziale: la vacanza e l'interstiziale formano una cosiddetta 'coppia di Frenkel'.

Più precisamente, la soglia energetica oltre la quale avviene lo spostamento non è soltanto l'energia di formazione, termodinamica, della coppia di Frenkel, che tipicamente è dell'ordine di pochi Ev/coppia. L'energia di formazione termodinamica è la minima energia che sarebbe richiesta da un processo ideale, pressoché di equilibrio, e quasi reversibile, il cui unico esito sia la rottura dei legami dell'atomo, all'interno del materiale stesso.

La formazione della coppia di Frenkel in seguito a una collisione è invece un processo 'traumatico', molto lontano dall'equilibrio: l'atomo che viene spostato si fa in qualche modo strada tra gli atomi vicini, spostandoli temporaneamente, e inevitabilmente cedendo ad essi parte della propria energia. La formazione della coppia di Frenkel non è l'unico esito del processo: ad esso si accompagna il fatto che gli atomi immediatamente circostanti, avendo ricevuto un'energia significativamente superiore a quella di agitazione termica, vengono lasciati in uno stato vibrazionale altamente eccitato. Questa energia viene rapidamente termalizzata verso gli atomi circostanti, causando un incremento di temperatura molto localizzato e molto breve, chiamato 'picco termico' ('thermal spike'). Questo processo, largamente irreversibile, ha un costo energetico, anche significativamente superiore all'energia termodinamica di formazione della coppia di Frenkel. L'energia che deve essere ceduta, nel processo collisionale, affinché la coppia sia creata, è chiamata 'energia di spostamento' ('displacement energy',  $E_d$ ), ed è di alcune decine di Ev/coppia.



La 'energia di spostamento' non è una soglia netta: si intuisce facilmente che l'energia necessaria per 'farsi largo tra gli atomi circostanti' dipenda dalla direzione in cui l'atomo che è stato colpito dal neutrone rincula. Tuttavia, nei modelli computazionali si considera un singolo valore di soglia, un valore medio, in accordo con l'osservazione statistica secondo cui se un insieme di eventi è numeroso allora l'assunzione semplificativa di considerare che ognuno degli eventi avvenga in corrispondenza del valore medio produce una buona predizione complessiva.

L'atomo che viene colpito e spostato, diventando un interstiziale (a meno che cada immediatamente in una vacanza preesistente), viene chiamato 'primary knocked-on atom', PKA, appunto atomo spostato primario. Un neutrone veloce può trasferire a un atomo un'energia largamente superiore a  $E_d$ : se questo avviene, il PKA, collidendo con altri atomi, può a sua volta cedere loro un'energia superiore a  $E_d$ . Questi atomi, a loro volta spostati, diventano 'secondary knocked-on atoms', e possono anche ulteriormente spostarne degli altri. Si forma così la cosiddetta 'cascata collisionale', che produce il cosiddetto 'picco di spostamenti' ('displacement spike').

L'esito immediato dell'irraggiamento è pertanto l'iniezione nel solido di numerose coppie di Frenkel. Anche in assenza di irraggiamento, per motivi entropici, esiste una certa concentrazione di coppie di Frenkel (o, singolarmente, di vacanze e di interstiziali, non necessariamente in ugual numero): esiste una concentrazione di equilibrio, fortemente dipendente dalla temperatura, come accade per ogni fenomeno in cui l'entropia ha un ruolo di rilievo. L'effetto immediato dell'irraggiamento è pertanto l'iniezione di una concentrazione di vacanze e di interstiziali che supera, anche per diversi ordini di grandezza, quella di equilibrio.

Le vacanze e gli interstiziali hanno una certa mobilità (diffusività allo stato solido): possono migrare, possono essere assorbiti da 'pozzi' (ad es. i bordi di grano). In particolare, come per ogni soluzione soprassatura, tendono a 'precipitare', in aggregati che generano difetti estesi quali dislocazioni o 'stacking faults' (difetti di impilaggio), o comunque un'evoluzione della struttura cristallina. Questi processi, unitamente alla ricombinazione diretta di un interstiziale con una vacanza, sono meccanismi di recupero, che vanno a ridurre le concentrazioni di vacanze e di interstiziali. Tramite questi meccanismi gli atomi che sono stati spostati, diventando interstiziali, possono ritornare in posizioni cristalline regolari, dalle quali possono subire un successivo nuovo spostamento.

In un dato intervallo di tempo, il rapporto tra il numero di atomi che hanno subito uno spostamento, e il numero totale di atomi, è la frazione di atomi che appunto hanno subito lo spostamento, che viene denominata 'displacement per atom (dpa)', perché appunto può essere vista come il numero medio di spostamenti che ogni singolo atomo ha subito. Come appena accennato, nell'intervallo di tempo in esame un singolo atomo può subire uno spostamento, ritornare poi in una posizione cristallina regolare, grazie a un meccanismo di recupero, e subire quindi un secondo spostamento. Il numero di spostamenti per ogni singolo atomo può quindi essere superiore a uno, e, anzi, in condizioni particolarmente gravose, come quelle prospettate per i reattori di Generation IV, alcuni componenti raggiungeranno un numero di dpa di diverse decine.

E' stato scoperto che il numero di dpa, unitamente alla temperatura di irraggiamento, è un buon predittore dell'evoluzione delle proprietà di un metallo. Il numero di dpa può essere stimato, in base alla fluenza e allo spettro neutronico, ed è stato riscontrato che campioni irraggiati, alla stessa temperatura, con fluenze e spettri neutronici diversi, ma tali da causare numeri di dpa simili, hanno proprietà molto simili.



Questo risultato ha aperto la strada alla possibilità di predire le proprietà di un metallo al termine di una data storia di irraggiamento: le proprietà saranno molto simili a quelle ottenute in un campione che è stato soggetto a una storia di irraggiamento anche significativamente diversa, ma che ha causato lo stesso numero di dpa. Pertanto, i risultati sperimentali sono normalmente presentati in termini di dpa.

### 3.1 Irraggiamenti con neutroni e con ioni

L'irraggiamento con ioni, anziché neutroni, induce analoghe evoluzioni delle proprietà, mediante meccanismi analoghi: gli ioni collidono con atomi, che diventano PKA e inducono cascate collisionali, producendo numerose coppie di Frenkel. L'irraggiamento con ioni ha sostanziali vantaggi sperimentali rispetto all'irraggiamento con neutroni.

In primo luogo i campioni irraggiati con neutroni si attivano, mentre i campioni irraggiati con ioni non sono attivati: le analisi dei campioni irraggiati ('post irradiation analyses, PIAs) possono essere condotte in modo molto più semplice. In secondo luogo, esistono diversi acceleratori in grado di produrre ioni aventi energie che vanno da alcuni MeV/ione a diversi MeV/nucleone. Questi ioni, incidendo su un solido, vengono arrestati entro uno strato superficiale la cui profondità tipicamente va da una frazione di micrometro a decine di micrometri. Gli ioni, depositando tutta la loro energia entro questo strato superficiale, producono un numero di coppie di Frenkel, per unità di volume e per unità di tempo, molto maggiore di quelle prodotte da neutroni veloci. Questo avviene sia perché i neutroni hanno liberi cammini medi molto maggiori, dell'ordine del centimetro, e quindi le coppie di Frenkel da essi prodotte sono disperse in un volume molto maggiore, sia perché è possibile ottenere fasci di ioni le cui correnti, e quindi i flussi, consentono di depositare maggiori energie per unità di tempo. Non è difficile ottenere, in pochi giorni di irraggiamento con ioni, lo stesso livello di dpa raggiunto in anni di irraggiamento in reattore. I vantaggi in termini di costo e di rapidità delle risposte sperimentali sono ovvii. Da ultimo, il numero di sorgenti neutroniche disponibili tende a declinare, riducendo le possibilità di realizzare campagne di misura, che possono durare anni.

Pertanto molte indagini riguardo il comportamento dei materiali sotto irraggiamento vengono condotte irraggiando con ioni. Ovviamente si pone la domanda: negli irraggiamenti con neutroni e con ioni i meccanismi microscopici e gli andamenti qualitativi sono analoghi, ma con quanta precisione l'evoluzione delle proprietà indotta dagli irraggiamenti con ioni è rappresentativa di quella ottenuta negli irraggiamenti con neutroni? Si tratta di una questione tuttora almeno parzialmente aperta [1-3]. In molti casi viene automaticamente esteso agli irraggiamenti con ioni il risultato trovato per gli irraggiamenti con neutroni, prima menzionato: il solo numero di dpa, unitamente alla temperatura di irraggiamento, viene ritenuto sufficiente a dare una buona caratterizzazione dell'irraggiamento effettuato, e tale da permettere di predire le proprietà del materiale irraggiato. Tuttavia, nel caso di irraggiamento con ioni questo non può essere dato per scontato, e necessita di qualche ulteriore commento.

Occorre ricordare che è già stato trovato un caso di irraggiamento, con proiettili diversi dai neutroni, in cui il numero di dpa, da solo, portava a una predizione dell'evoluzione delle proprietà non in accordo con i risultati degli irraggiamenti con neutroni. Alcuni decenni orsono, con l'avvento dei microscopi elettronici con elevato potenziale di accelerazione (diverse centinaia di kV) divennero disponibili fasci elettronici i cui elettroni hanno energie tali per cui, malgrado la loro massa largamente inferiore a quella degli atomi, essi sono in grado di trasferire a un atomo l'energia  $E_d$ , causandone così lo spostamento. Questi



microscopi offrirono l'interessante possibilità di seguire in tempo reale l'evoluzione della microstruttura, osservata mediante la stessa sonda che produceva l'evoluzione stessa. Tuttavia le proprietà ottenute risultarono diverse da quelle di analoghi campioni in cui lo stesso numero di dpa era stato ottenuto irraggiando mediante neutroni.

La spiegazione fu trovata nella diversa distribuzione spaziale delle coppie di Frenkel che erano state prodotte. Gli spostamenti causati dagli elettroni sono singole coppie di Frenkel, le energie dei PKA colpiti da elettroni non sono sufficienti a generare cascate collisionali. L'atomo spostato, diventato un interstiziale, si arresta, non di rado a breve distanza dalla vacanza rimasta nella sua posizione originale. Nel caso di neutroni veloci, invece, le energie dei PKA possono essere tali da generare cascate collisionali che coinvolgono centinaia di atomi, producendo altrettanti interstiziali, che si arrestano a distanze maggiori dalle loro posizioni originali. Conseguentemente, il meccanismo di recupero 'diretto' in cui l'interstiziale ricade, entro un tempo breve, in una vacanza, è più efficiente nel caso di irraggiamento con elettroni. Se, irraggiando con neutroni, viene prodotto lo stesso numero di spostamenti, il numero di difetti che sopravvivono a questa ricombinazione è maggiore, e l'evoluzione della microstruttura è diversa.

Anche nel caso di irraggiamento con ioni è quindi necessario considerare in qualche dettaglio i meccanismi microscopici, anche perché a prima vista la simulazione dell'irraggiamento neutronico con irraggiamento mediante ioni può apparire inadeguata, i meccanismi di interazione essendo diversi.

I neutroni non interagiscono con gli elettroni, interagiscono solo con i nuclei mediante le forze nucleari, che hanno un raggio d'azione brevissimo. L'interazione può condurre a uno scattering elastico, a uno scattering inelastico, o a reazioni nucleari, quali quelle di cattura o di spallazione (reazioni  $(n, \gamma)$  o  $(n, \alpha)$ ). Lo scattering elastico è in molti casi l'evento più probabile.

Gli ioni, tramite le forze elettromagnetiche, che hanno un raggio d'azione molto più ampio, interagiscono sia con gli elettroni sia con i nuclei (o gli ioni), e ovviamente non causano reazioni nucleari, a meno che la loro energia sia così elevata da sormontare la barriera coulombiana e indurre reazioni nucleari (di spallazione, di fusione, o altre).

Le probabilità di interazione sono misurate dalle sezioni d'urto, e la cessione di energia, da parte dei neutroni o degli ioni, può essere misurata dal cosiddetto 'stopping power'  $dE/dx$ , l'energia ceduta per unità di percorso della traiettoria. Ovviamente essa ha il significato di una media, le interazioni avvenendo per una successione di eventi collisionali discreti, tuttavia, essendo gli eventi ravvicinati, la media è pienamente significativa anche se valutata su tratti di traiettoria brevi. Questo è particolarmente vero per le interazioni con gli elettroni che, essendo ovviamente molto più numerosi dei nuclei, danno luogo a numerose collisioni ravvicinate.

Il caso degli ioni comprende sia gli ioni con i quali si effettua un irraggiamento, sia gli atomi (molto più numerosi) del materiale irraggiato che sono coinvolti in un cascata collisionale, indipendentemente dal fatto che la cascata stessa sia stata iniziata da uno ione o da un neutrone. La sezione d'urto di scattering tra ioni, o tra ioni e atomi, è una funzione decrescente dell'energia. La sezione d'urto di Rutherford, che è pertinente all'interazione coulombiana diretta tra due nuclei, e quindi è appropriata quando l'energia di collisione  $E$  è tale da rendere trascurabili gli effetti di schermaggio elettronico, è proporzionale a  $E^{-2}$ ; anche per energie inferiori, alle quali potenziali coulombiani schermati meglio rappresentano le modalità di interazione, la sezione d'urto è comunque decrescente con l'energia, e così lo stopping power  $ldE/dx|_N$  dovuto alla cessione di energia ai nuclei.



Lo stopping power  $IdE/dx|_e$  dovuto alla cessione di energia agli elettroni è invece una funzione crescente dell'energia. A causa della grande differenza di massa, uno ione può cedere a un elettrone solo una frazione molto piccola della sua energia; la cessione di una significativa frazione di energia richiederebbe la cessione di una significativa frazione della quantità di moto, che l'elettrone non è in grado di recepire a causa della piccolezza della sua massa. A sua volta, un elettrone, soggetto al principio di Pauli, può recepire solo energie sufficienti a promuoverlo oltre il livello di Fermi. Uno ione di energia moderata può cedere a un elettrone solo un'energia piccola, che può essere recepita solo dalla piccola frazione di elettroni che hanno energia prossima al livello di Fermi. Ioni di energie maggiori possono cedere energie che possono essere recepite anche da elettroni che sono in stati più profondi nelle bande di conduzione e di valenza, e che quindi sono progressivamente più numerosi.

Gli ioni di energie elevate, tali per cui lo stopping power elettronico prevale su quello nucleare, sono genericamente denominati 'swift ions'. Essi, cedendo energia prevalentemente agli elettroni, vengono progressivamente rallentati, cedendo solo una piccola parte dell'energia nelle collisioni con gli atomi, e quindi producendo un danno modesto. Diminuendo tuttavia la loro energia, essi vedono lo stopping power nucleare che cresce, fino al raggiungimento di energie alle quali la sezione d'urto nucleare cresce rapidamente; le collisioni con gli atomi diventano quindi molto ravvicinate, arrestando gli ioni in uno spazio breve, e causando un danno significativo concentrato in un piccolo intervallo di profondità. Pertanto, nell'irraggiamento di un materiale con un fascio di ioni ('swift ions'), gli ioni stessi attraversano lo strato più esterno, cedendo moderatamente energia, prevalentemente agli elettroni, fino a raggiungere le energie alle quali lo stopping power nucleare cresce significativamente. A quel punto gli ioni depositano rapidamente la loro energia, causando un danno più significativo, e rimanendo, per la maggior parte, impiantati entro un ristretto intervallo di profondità: il cosiddetto 'picco di Bragg', ove 'picco' si riferisce appunto al picco marcato della distribuzione, rispetto alla profondità, di ioni impiantati

Uno ione, dopo un tratto iniziale in cui appunto cede energia prevalentemente agli elettroni, segue una traiettoria del tipo di quella schematizzata in Figura 6, dando origine a diverse cascate collisionali. Un neutrone veloce segue una traiettoria dello stesso tipo, pure originando diverse cascate collisionali. Le differenze sono quantitative, ma non qualitative: in primo luogo, i liberi cammini medi per i neutroni sono tipicamente maggiori, e portano quindi a cascate collisionali più distanti l'una dall'altra; in secondo luogo, e a seconda delle energie possedute dagli ioni e dai neutroni, le energie cedute ai PKA possono essere diverse. In particolare, i neutroni, molto più leggeri della maggior parte degli atomi, possono cedere agli atomi del bersaglio solo una piccola frazione della loro energia, mentre gli ioni possono essere più leggeri o più pesanti degli atomi del bersaglio, ma possono anche avere massa simile: in quest'ultimo caso possono cedere al PKA una frazione molto maggiore della loro energia, e possono quindi generare cascate collisionali più estese, che coinvolgono un maggior numero di atomi.

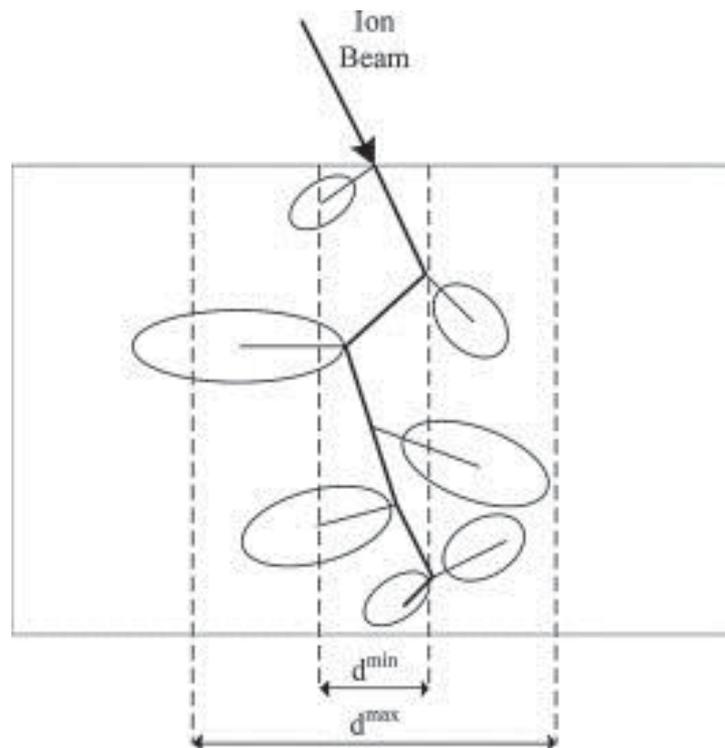


Figura 6. Indicazione schematica della traiettoria di un ‘proiettile’, che può originare diverse cascate collisionali prima di essere rallentato fino ad arrestarsi. Lo schema è tracciato per ioni più pesanti degli atomi del materiale in cui si muovono, tali quindi per cui lo scattering può avvenire solo ‘in avanti’ (‘forward scattering’); per ioni più leggeri, e per neutroni, lo schema è analogo, ad eccezione del fatto che lo scattering può avvenire anche ‘indietro’ (‘back scattering’).

Queste differenze sono di natura quantitativa. Si può ricordare che l’evento più probabile è lo scattering elastico, e che in uno scattering elastico mediato da forze nucleari oppure da forze coulombiane si riscontrano differenze solo nei dettagli durante l’interazione (quali la minima distanza che viene raggiunta, o la distribuzione angolare delle sezioni d’urto), mentre se si considerano gli stati del proiettile e del bersaglio solo prima e dopo l’urto, il loro rapporto è determinato dalle sole conservazioni dell’energia e della quantità di moto.

Pertanto, considerando irraggiamenti con neutroni o con ioni, vi sono differenze essenzialmente per quanto riguarda riguarda l’atomo colpito dal proiettile, cioè il PKA. Una volta che il PKA è stato generato, esso è uno ione che si muove, con energia significativa, all’interno del solido, e non tiene traccia del tipo di scattering che lo ha lanciato; esso interagisce con altri atomi, o ioni (che a loro volta diventano atomi in moto nel solido, indipendentemente dal tipo di evento originario), e con gli elettroni. Una cascata collisionale può coinvolgere centinaia di atomi, ma solo il PKA risente della differenza tra i diversi proiettili. Tutti gli altri atomi vengono spostati da un atomo vicino, dello stesso tipo, che ha ricevuto un’energia sufficiente. La Figura 7 presenta un’indicazione schematica degli eventi in una cascata collisionale .





Chiaramente, gli effetti dell'irraggiamento neutronico che non possono essere simulati mediante ioni sono quelli dovuti alle reazioni nucleari. Gli effetti delle catture neutroniche, con conseguenti trasmutazioni, sono spesso effetti minori, la loro assenza in esperimenti di irraggiamento con ioni non è particolarmente significativa. Invece, reazioni di spallazione, quali (n,p) e (n, $\alpha$ ), che possono avvenire con certi isotopi, tra cui alcuni isotopi del nickel, sono importanti. Gli atomi di elio, la cui solubilità nei metalli è bassa, tendono a coalescere in bolle, che possono avere un ruolo rilevante nell'evoluzione delle proprietà. Poiché la produzione di particelle  $\alpha$  non avviene con l'irraggiamento con ioni, è stato proposto, e talvolta attuato, di simularla con una pre-impiantazione, o co-impiantazione, di ioni di elio.

### 3.2 Irraggiamento di metalli e di ceramici

L'efficacia del valore di dpa nella valutazione della severità di un irraggiamento, largamente verificata per i metalli, è anche dovuta ad alcune proprietà dei metalli, e al loro essere un sistema fisico-chimico relativamente semplice. Le seguenti osservazioni valgono per i metalli e per le leghe metalliche.

- Le leghe metalliche non sono sistemi mono-elementali, tuttavia in molti casi gli alliganti hanno masse atomiche vicine a quella dell'elemento base. Gli acciai sono un esempio tipico: le masse di Cr e Ni non sono molto diverse da quella del Fe. In una collisione, la frazione dell'energia del proiettile che può essere trasferita al bersaglio dipende dal rapporto delle masse. Pertanto, quale che sia il proiettile, l'energia trasferita all'atomo che è colpito e diviene il PKA è pressoché la stessa per tutti gli atomi presenti nel metallo.
- Il legame metallico è un tipo di legame distribuito e condiviso. Per tutti gli atomi del metallo, il tipo di atomi vicini è statisticamente lo stesso, l'energia di legame è la stessa, la soglia di energia di spostamento  $E_d$  è pressoché la stessa.
- Come conseguenza dei due fatti di cui sopra, dal punto di vista degli spostamenti atomici indotti dall'irraggiamento, le leghe metalliche si comportano essenzialmente come sistemi mono-elementali, in cui la valutazione del numero di spostamenti, cioè del numero di dpa, è relativamente semplice.
- L'effetto immediato dell'irraggiamento è l'iniezione di un numero rilevante di coppie di Frenkel; tuttavia, l'evoluzione delle proprietà del metallo non è dovuto alla semplice presenza di coppie di Frenkel disperse, ma piuttosto al modo con cui esse evolvono, diffondendo, aggregandosi, interagendo con altri difetti. Nei metalli, in seguito al già citato carattere diffuso e non localizzato del legame, la diffusività di difetti di punto quali vacanze e interstiziali è relativamente alta. Di conseguenza, la distribuzione spaziale dei difetti alla loro nascita non è particolarmente rilevante (a meno che, come nel caso di difetti generati da elettroni, essa sia tale da favorire una rapida annichilazione): i difetti evolvono secondo modalità dettate dal loro numero e dalla temperatura, più che dalla loro distribuzione spaziale iniziale, e pressoché indipendentemente dal tipo di proiettile che li ha generati.
- Gli stati elettronici disponibili nei metalli sono raggruppati in bande, e sono essenzialmente di un unico tipo. Un elettrone eccitato al di sopra del livello di Fermi decadrà, cedendo la propria energia, e ricadendo in uno stato dello stesso tipo di



quello originale. Non sono attese modificazioni chimiche, e l'unico esito di una eccitazione e diseccitazione di elettroni è un rilascio di energia al reticolo, cioè un riscaldamento locale.

Nel caso dei ceramici, che sono composti multi-elementali in cui i legami sono covalenti, o ionici, o covalenti polarizzati, le caratteristiche di cui sopra vengono meno. In particolare:

- Sono presenti atomi di masse diverse. Pertanto, quale che sia il proiettile, l'energia trasferito a un PKA dipende da quale atomo è stato colpito. Nel caso dell'allumina,  $Al_2O_3$ , le masse di Al e O differiscono per un fattore minore di 2, ma per metalli più pesanti (fino al caso estremo di  $UO_2$ ) la differenza è più rilevante.
- I legami covalenti, o covalenti polarizzati, sono direzionali e spazialmente localizzati; l'energia necessaria per separare un atomo, ad esempio di ossigeno, dai suoi vicini non è la stessa che è richiesta per un altro atomo, ad esempio alluminio, presente nel ceramico. L'energia di spostamento  $E_d$  non è la stessa per tutti gli atomi.
- Come conseguenza di questi due fatti, la valutazione del numero di spostamenti, cioè del numero di dpa, non è semplice, e potrebbe anche essere non univocamente definita.
- A causa del carattere direzionale e localizzato dei legami, la diffusività di difetti di punto quali vacanze e interstiziali è tipicamente più bassa rispetto ai metalli. Di conseguenza, la distribuzione spaziale dei difetti alla loro nascita è più determinante.
- Gli stati elettronici disponibili possono essere di tipi diversi. Ad esempio possono essere possibili diversi numeri di ossidazione, fino alla forte differenza tra stati leganti e antileganti. Un elettrone eccitato al di sopra del livello di Fermi ha la possibilità di decadere in uno stato di tipo diverso da quello originale. L'esito di una eccitazione e diseccitazione di elettroni, oltre al riscaldamento locale, può essere una modifica del legame con i vicini.

Riassumendo, nei metalli l'evoluzione delle proprietà è dovuta all'evoluzione delle coppie di Frenkel. La loro mobilità essendo relativamente elevata, e sempre fortemente dipendente dalla temperatura, la loro evoluzione è governata dal loro numero, più che dai dettagli della loro origine. Pertanto non è sorprendente che il numero di dpa, cioè il numero di coppie di Frenkel create, e la temperatura, che ne governa la mobilità, siano sufficienti a caratterizzare la severità dell'irraggiamento.

Nei ceramici i fenomeni sono più complessi. Sono possibili modificazioni dell'intorno chimico, e la mobilità dei difetti è più bassa, così che alcuni dettagli della loro origine possono essere più rilevanti, e la stessa valutazione del numero di dpa è meno accurata. Pertanto, anche se il numero di dpa rimane comunque un parametro utile caratterizzare la severità dell'irraggiamento, è meno probabile che esso possa essere una sorta di parametro universale, in grado di caratterizzare da solo le conseguenze di un irraggiamento.



#### 4. Prove di irraggiamento

Nell'ambito dei precedenti PAR erano stati condotti diversi irraggiamenti con ioni, anche fino a dosi molto elevate. La loro analisi, condotta anche alla luce di osservazioni di altri autori [5], ha portato a identificare i fenomeni prevalenti nei rivestimenti irraggiati. Mentre nei metalli, che hanno inizialmente struttura cristallina, l'irraggiamento introduce difetti e sostanzialmente disordine, fino al caso estremo dell'amorfizzazione, l'allumina amorfa è termodinamicamente metastabile, e l'energia introdotta dall'irraggiamento, favorendo la mobilità degli atomi, può promuovere la cristallizzazione. Si è infatti osservata una progressiva cristallizzazione, ed è stato identificato un meccanismo di cristallizzazione e di crescita sub-lineare del grano, coerente con l'osservazione della peculiare capacità, da parte di materiali ultra-nano cristallini, di accomodare il danno da radiazione [6-8]. Il meccanismo di crescita sub-lineare, almeno nel caso più semplice di irraggiamento a flusso costante, in cui vige una semplice proporzionalità tra il tempo  $t$  il danno  $d$ , misurato in termini di dpa, può essere sintetizzato nelle due seguenti relazioni:

$$D^n - D_0^n = K(d - d_0)$$

$$K = K_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$$

ove:

- $D$ : dimensione del grano in corrispondenza del danno  $d$ ;  $D_0$ : dimensione iniziale del grano;
- $d$ : danno, misurato in termini di dpa;
- $d_0$ : danno 'di incubazione', al quale il processo di cristallizzazione inizia effettivamente;
- $n$ : parametro cinetico ( $2 < n < 5$ ); dipende da diversi fattori, quali la presenza e la diffusione di difetti, la presenza di precipitati o di fasi secondarie, e altri;
- $K$ : costante di proporzionalità: dipende dall'energia di attivazione e dalla temperatura;
- $Q$ : energia di attivazione 'efficace', che tiene conto dei diversi contributi energetici (irraggiamento, agitazione termica, ...)
- $R$ : costante dei gas;
- $T$ : temperatura alla quale avviene la cristallizzazione.

Questo modello, in una prima versione più semplice, che non considerava un danno 'di incubazione', ma trattava il processo di cristallizzazione come iniziato con il primo irraggiamento, si è mostrato in ragionevole accordo con gli esiti degli irraggiamenti condotti negli anni precedenti, appunto fino a dosi elevate. Irraggiamenti effettuati con ioni diversi,  $\text{Au}^{5+}$  da 12 MeV e  $\text{Ni}^{2+}$  da 4 MeV, portano ad andamenti dello stesso tipo, anche se con valori diversi dei parametri  $n$  e  $K$  [9].

Se il modello riproducesse altrettanto positivamente gli esiti di irraggiamenti a dosi più modeste, riceverebbe una significativa conferma, ma soprattutto aprirebbe la possibilità, molto interessante, di predire il comportamento a dosi elevate sulla base degli esiti di misure fino a dosi più moderate, raggiungibili in tempi molto più brevi.



## 4.1 Irraggiamenti a dosi moderate

Al fine di valutare la possibilità che il modello identificato sia in grado di rappresentare il comportamento a dosi non elevate, sono state condotte ulteriori prove di irraggiamento con ioni, fino a dosi più modeste. Le condizioni utilizzate, identiche a quelle utilizzate nei PAR 2014 e 2016, eccetto l'assenza del 'buffer layer', sono:

- irraggiamenti effettuati presso la piattaforma JANNUS di Saclay [10],
- irraggiamenti progettati utilizzando il codice SRIM, codice di riferimento per gli irraggiamenti con ioni, utilizzato normalmente anche dagli operatori di JANNUS
- irraggiamenti a 600 °C in vuoto (10-5 Pa);
- irraggiamenti con ioni Au<sup>5+</sup> di 12 MeV;
- campioni in forma di piattina (30×10×1 mm<sup>3</sup>), di acciai austenitici (AISI316L e 1515Ti), con rivestimenti di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositi mediante PLD, aventi spessore di 1.3 μm;
- assenza di un 'buffer layer' di FeCrAlY tra il substrato e il rivestimento; un 'buffer layer' di questo tipo era stato utilizzato in precedenza, ma i risultati dei PAR precedenti avevano mostrato che il 'buffer layer' costituiva un punto di debolezza rispetto alle caratteristiche termomeccaniche, e pertanto il 'buffer layer' non è più stato utilizzato;
- profondità di impiantazione degli ioni superiore allo spessore del film, in modo che gli ioni attraversino il rivestimento ma si impiantino nel substrato; in questo modo il rivestimento risente solo del danneggiamento, ma non degli effetti chimici dell'impiantazione;
- simulazione, il più efficace possibile, dell'irraggiamento da parte di neutroni.

Gli spettri XRD dei campioni irraggiati, a diverse dosi, sono presentati in Fig: 8. Gli spettri hanno permesso di stimare le dimensioni dei grani, che sono riportate in Tabella 1, unitamente alle dimensioni misurate sui campioni irraggiati, a dosi più elevate, in precedenza. Gli esiti di questi irraggiamenti, condotti appunto a dosi più modeste, hanno permesso di apprezzare che, come accade per la maggior parte degli effetti degli irraggiamenti, occorre tenere conto di un tempo, o danno, 'di incubazione', prima del quale non vi sono effetti misurabili dell'irraggiamento. Questo 'danno di incubazione' è stato quindi aggiunto al modello, come sopra sintetizzato. Poiché si tratta di un danno dell'ordine di 0.5 dpa, si spiga facilmente che esso non fosse individuabile dalle precedenti prove, condotte fino a danni di decine di dpa.

Come mostrato in Figura 9, considerando gli irraggiamenti ad alte dosi con ioni Au<sup>5+</sup> di 12 MeV, determinando su quella base i parametri del modello di cui sopra, e utilizzando gli irraggiamenti a basse dosi solo per determinare il danno, 'di incubazione', si ottiene un ragionevole accordo con gli esiti degli irraggiamenti a basse dosi. Viene quindi confermato il modello adottato, e risulta possibile ottenere una stima, almeno di massima, delle dimensioni di grano raggiungibili ad alte dosi, sulla base di irraggiamenti effettuati, nelle stesse condizioni e con gli stessi ioni, a dosi basse, quindi in tempi e con costi inferiori.

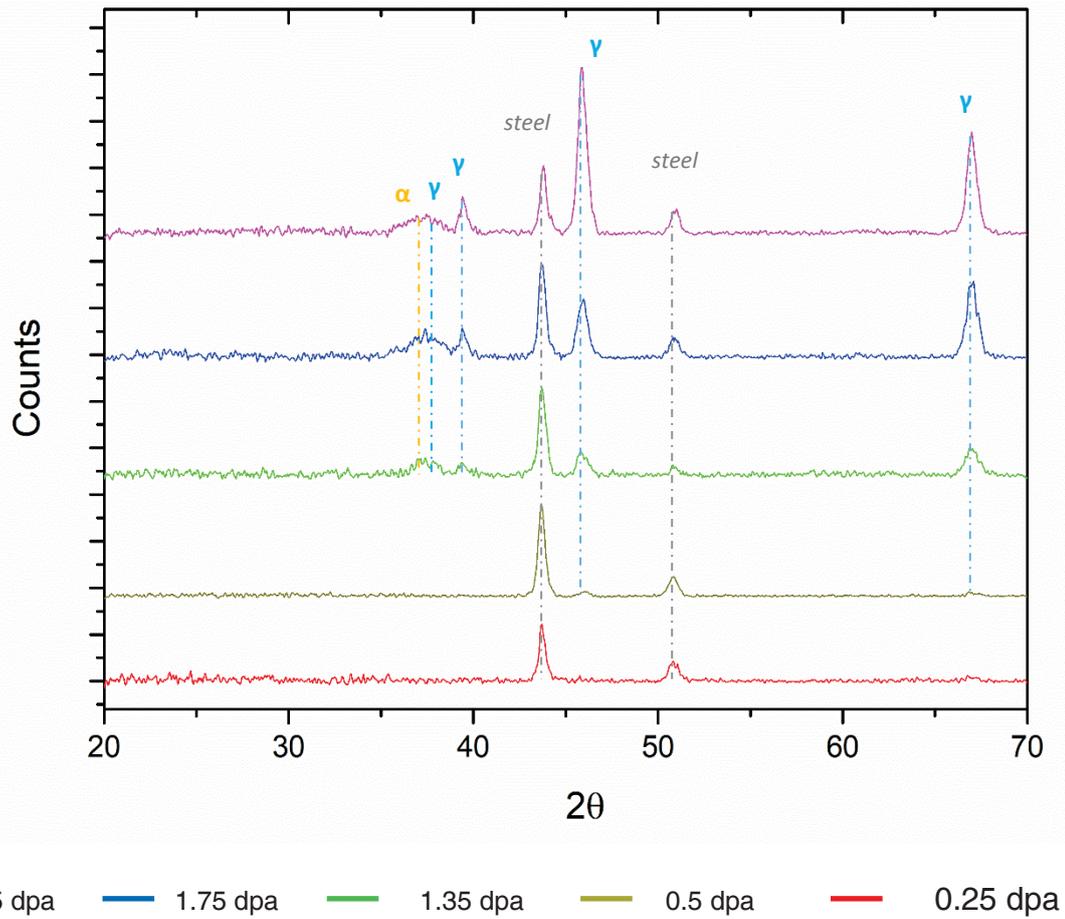


Figura 8. Spettri XRD dei campioni irraggiati a 600 °C, a diverse dosi. Sono evidenziati i picchi dovuti al substrato di acciaio, all'allumina fase  $\alpha$ , e all'allumina fase  $\gamma$ .



Tabella 1. Sinossi delle dimensioni di grano, misurate al termine degli irraggiamenti, per gli irraggiamenti ad alte dosi effettuati negli anni precedenti, e gli irraggiamenti a dosi più modeste effettuati nell'ambito del presente PAR.

dpa <sup>(1)</sup> [-]	Previous data [nm]	2017 data [nm]	2018 data [nm]
pristine	≈ 0	≈ 0	≈ 0
0.25	-	-	≈ 0
0.5	-	-	≈ 0
0.8	-	12.8 <sup>(3)</sup>	-
1.35	-	-	9.5 <sup>(3)</sup>
1.75	-	14.1 <sup>(3)</sup>	10.6 <sup>(3)</sup>
3.5	-	-	12.5 <sup>(3)</sup>
20	101 ± 56 <sup>(2)</sup>	-	-
40	150 ± 62 <sup>(2)</sup>	-	-
150	288 ± 85 <sup>(2)</sup>	-	-

- (1) stima dei dpa: le stime sono affette da un'incertezza del 25%, dovuta alle fluttuazioni del flusso ionico durante l'irraggiamento, e alle incertezze connesse alla valutazione mediante SRIM.
- (2) dimensioni misurate mediante immagini TEM: le incertezze sono state stimate in base alla statistica delle dimensioni dei grani.
- (3) dimensioni misurate mediante gli spettri XRD: le incertezze sono stimate dell'ordine del 40%

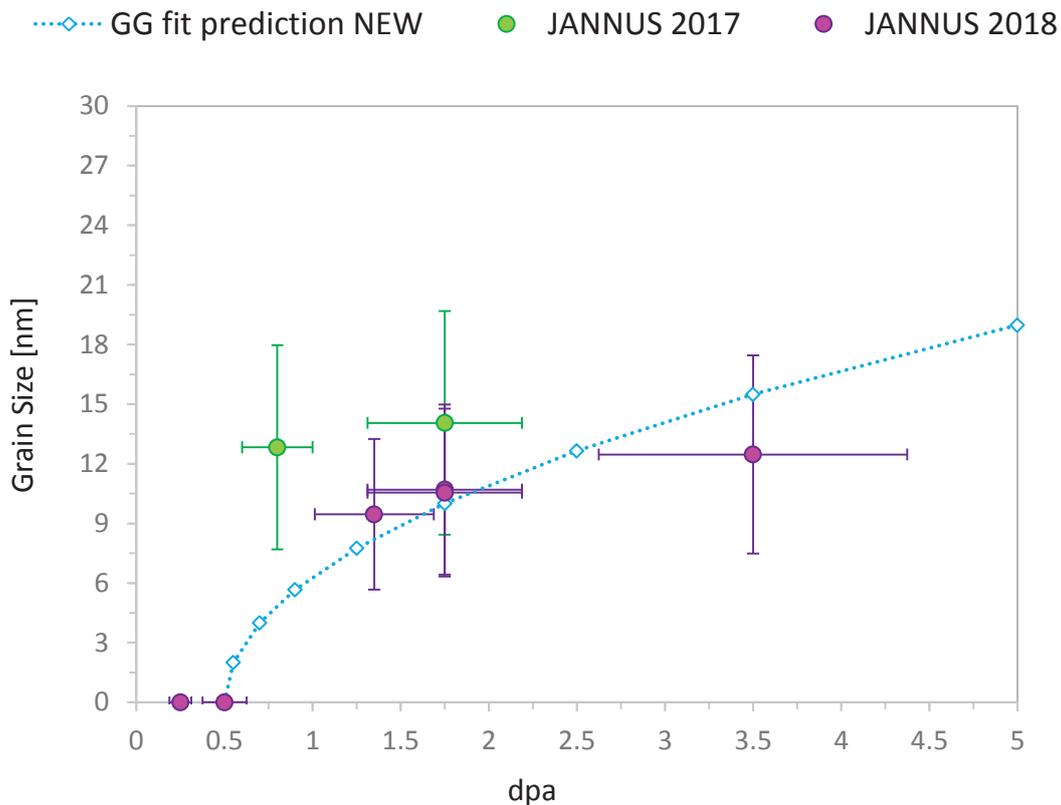


Figura 9. Dimensioni dei grani, in funzione del danno da irraggiamento, misurato dal numero di spostamenti (dpa). Linea tratteggiata azzurra: andamento previsto mediante il modello delineato nel testo ('Grain Growth fit prediction'), con parametri determinati solo in base agli irraggiamenti fino a dosi superiori a 10 dpa, e con solo il danno 'di incubazione' determinato in base agli irraggiamenti fino a basse dosi rappresentati in figura. Punti verdi e punti lilla: dimensioni misurate in due distinte campagne di irraggiamento, con ioni diversi; punti lilla (2018): gli stessi ioni Au<sup>5+</sup> di 12 MeV utilizzati per gli irraggiamenti ad alte dosi; punti verdi (2017): ioni Ni<sup>2+</sup> da 4 MeV.

## 4.2 Irraggiamenti a temperature moderate

Con gli irraggiamenti condotti nell'ambito dei precedenti PAR era stato verificato che la cristallizzazione che si osserva nei rivestimenti è indotta dall'irraggiamento, e non dalla temperatura. Tutti gli irraggiamenti erano stati condotti a 600 °C; le lastre irraggiate non erano irraggiate sull'intera superficie, perché una parte era coperta dal portacampione che doveva serrarle. L'analisi delle lastre irraggiate ha mostrato chiaramente che nelle parti non irraggiate, che avevano subito la stessa storia termica di quelle irraggiate, la cristallizzazione non era avvenuta. La cristallizzazione cioè era dovuta all'irraggiamento, non a motivi termici.

Questo fatto è stato confermato da trattamenti di ricottura effettuati senza irraggiamento, che hanno mostrato che la cristallizzazione termica avviene solo a temperature superiori agli 800 °C.

La temperatura, che regola la mobilità dei difetti, inclusi quelli indotti dall'irraggiamento, potrebbe però avere comunque una qualche influenza anche nel caso di cristallizzazione

indotta dall'irraggiamento. Al fine di valutarla, alcuni degli irraggiamenti condotti a dosi più moderate sono stati condotti a temperature più basse. Tutti gli irraggiamenti utilizzano ioni  $\text{Au}^{5+}$  di 12 MeV. Gli spettri XRD dei campioni irraggiati, per due livelli di dose, sono presentati in Fig: 10.

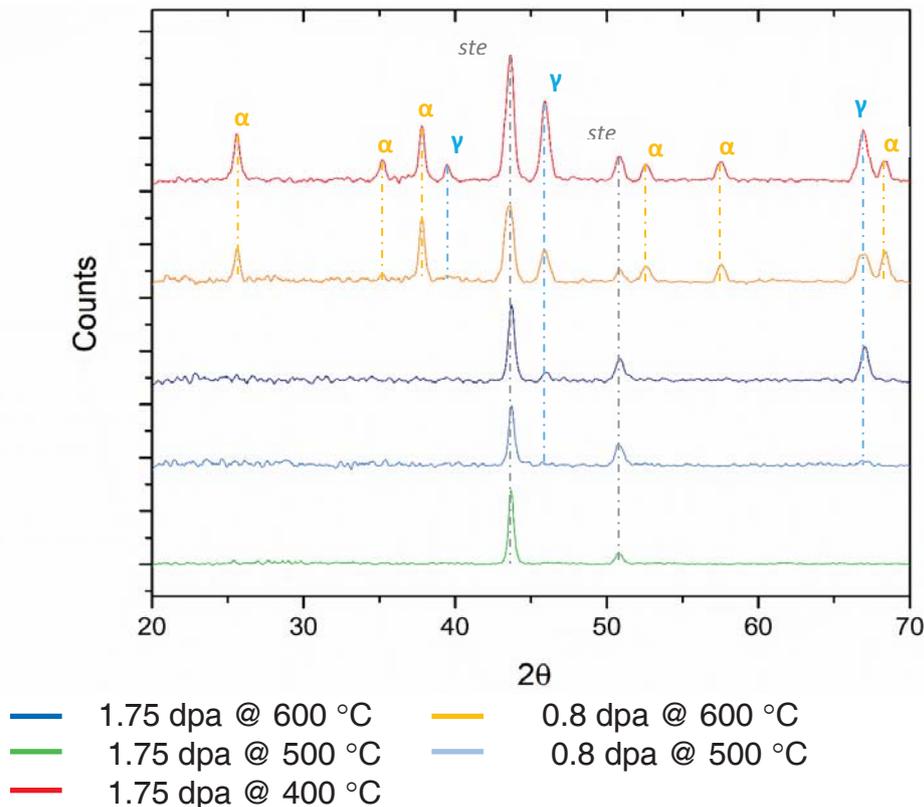


Fig. 10. Spettri XRD dei campioni irraggiati a diverse temperature. Sono evidenziati i picchi dovuti al substrato di acciaio, all'allumina fase  $\alpha$ , e all'allumina fase  $\gamma$ .

Come si può osservare, alla temperatura di 400 °C sono osservabili solo i picchi dovuti all'acciaio: la cristallizzazione, a questa temperatura e quindi a tutte le temperature inferiori, non avviene. Alla temperatura di 500 °C sono osservabili anche i picchi dovuti all'allumina fase  $\gamma$ , che diventano più intensi al procedere dell'irraggiamento. Alla temperatura di 600 °C sono osservabili sia i picchi dovuti all'allumina fase  $\gamma$ , più intensi rispetto a quelli osservati alla temperatura di 500 °C, sia quelli dovuti all'allumina fase  $\alpha$ .

Risulta quindi che la cristallizzazione viene indotta dall'irraggiamento (non avviene senza irraggiamento, anche alla temperatura di 600 °C), ma è coadiuvata alla temperatura. Non avviene a temperature di 400 °C o inferiori, e avviene con rapidità crescente alle temperature superiori. Pertanto la temperatura di 600 °C, che è stata adottata come temperatura di riferimento per gli irraggiamenti fin dai precedenti PAR, e che era stata scelta perché prossima alle condizioni previste in reattore, è anche prossima a una temperatura di transizione, al di sotto della quale la cristallizzazione non avviene. Ci si può quindi aspettare



che a queste temperature più basse anche l'evoluzione, indotta dall'irraggiamento, delle proprietà dei rivestimenti, sia diversa.

## 5. Permeazione di idrogeno

Il contrasto alla permeazione da parte dell'idrogeno e dei suoi isotopi è di interesse primario per la ricerca fusionistica, in cui la massima attenzione è al trizio, ma è di interesse anche per i reattori a fissione. Diversi tipi di rivestimenti ceramici hanno efficacia nel ridurre la diffusione di idrogeno, che generalmente avviene abbastanza facilmente nelle matrici metalliche. I rivestimenti di allumina prodotti mediante ablazione laser sono stati valutati anche come barriere contro la permeazione.

A questo scopo sono stati ricoperti diversi campioni (dischi e lastre rettangolari) dell'acciaio EUROFER 97, l'acciaio ferritico-martensitico a ridotta attivazione (reduced activation ferritic martensitic steel, RAFM) che, in campo fusionistico, è attualmente il materiale di riferimento per i moduli destinati al breeding del trizio (tritium breeding blanket modules, TBMs).

Le misure di permeazione di idrogeno sono state condotte con l'apparato sperimentale 'PERI II', sviluppato da ENEA [11, 12], utilizzato con il metodo del flusso continuo (continuous flow method, CFM). Il campione funge da diaframma di separazione tra due sezioni, mantenute a una temperatura prefissata. Una sezione è mantenuta a bassissima pressione, nell'altra, dopo una preventiva evacuazione, viene iniettato idrogeno. Il flusso di idrogeno che permea nella sezione a bassa pressione viene misurato con uno spettrometro di massa a quadrupolo [13]. La figura di merito per la prestazione del rivestimento è il cosiddetto permeation reduction factor (PRF), il rapporto tra il flusso di permeazione di idrogeno attraverso il campione non ricoperto, e il flusso attraverso il campione ricoperto.

I ricoprimenti sono stati realizzati mediante ablazione laser, tutti con spessore di 5  $\mu\text{m}$ . In un primo gruppo di misure sono state utilizzate diverse pressioni di ossigeno nella camera di deposizione: 0.1 Pa, 1 Pa e 2 Pa. Appurato che il PRF più elevato viene raggiunto dai campioni depositati alla pressione più bassa, che sono quelli che presentano la maggiore compattezza (Fig. 11), il loro comportamento viene misurato in funzione della temperatura (Fig. 12), sia per campioni 'as deposited', sia per campioni che sono stati sottoposti a un ripetuto ciclaggio termico. Il ciclaggio termico tende a introdurre alcune microcricche, che tendono a peggiorare la prestazione [14], ma in modo contenuto. I valori ottenuti per il PRF arrivano fino a  $10^4$ ; si tratta di valori significativi, che superano l'obiettivo di  $10^3$ , indicato dalla comunità fusionistica [15].

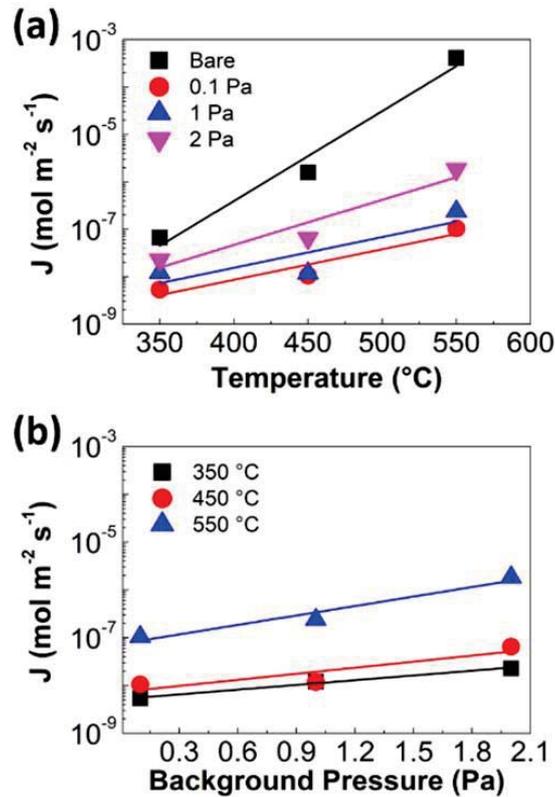


Figura 11. Flusso di idrogeno che permea attraverso la barriera di acciaio EUROFER, nuda ('bare'), o protetta con un rivestimento di allumina depositato mediante PLD, con pressione di ossigeno in camera di deposizione di 0.1, 1 e 2 Pa. (a) flusso che permea, in funzione della temperatura; (b) flusso che permea, a diverse temperature, in funzione della pressione di ossigeno in camera di deposizione. A 550  $^{\circ}\text{C}$  il PRF, per il campione a 0.1 Pa, supera 3000 (vedi testo).

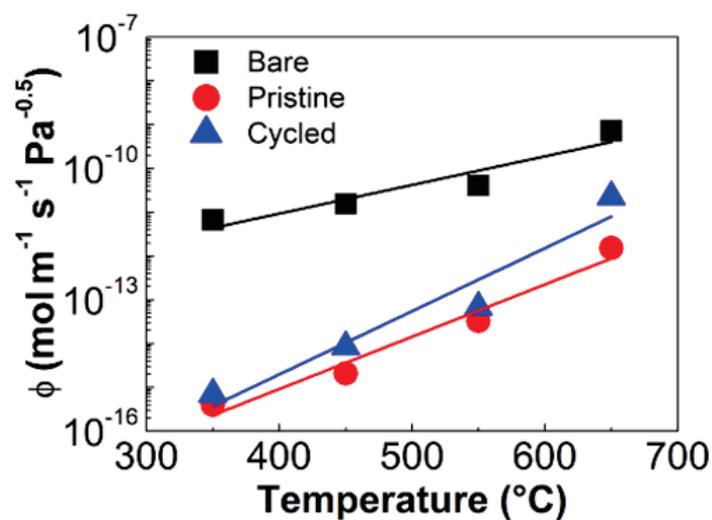


Figura 12. Permeabilità in funzione della temperatura per campioni di acciaio nudi ('bare'), ricoperti di allumina ('pristine') e con il ricoprimto e dopo un ripetuto ciclaggio termico ('cycled').



## 6. Bibliografia

1. R.A. Youngman, T.E. Mitchell, F.W. Clinard Jr., G.F. Hurley, High dose neutron irradiation damage in alpha alumina, *J. Mater. Res.* 6 (1991) 2178–2187
2. T. Yano, K. Ichikawa, M. Akiyoshi, Y. Tachi, Neutron irradiation damage in aluminum oxide and nitride ceramics up to a fluence of  $4.2 \times 10^{26}$  n/m<sup>2</sup>, *J. Nucl. Mater.* 283–287 (2000) 947–951.
3. Y. Katano, T. Nakazawa, D. Yamaki, T. Aruga, K. Noda, Damage structure evolution in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> irradiated with multiple ion beams of H, He and O after annealing, *J. Nucl. Mater.* 258–263 (1998) 1842–1847
4. R.E. Stoller, M.B. Toloczko, G.S. Was, A.G. Certain, S. Dwaraknath, F.A. Garner, On the use of SRIM for computing radiation damage exposure, *Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B* 310, 75-80 (2013)
5. Y. Sina, M. Ishimaru, C.J. McHargue, E. Alves, K.E. Sickafus, Ion beam induced epitaxial crystallization of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at room temperature, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 321 (2014) 8–13.
6. X.M. Bai, A.F. Voter, R.G. Hoagland, M. Nastasi, B.P. Uberuaga, Efficient annealing of radiation damage near grain boundaries via interstitial emission, *Science* 327 (2010) 1631–1634.
7. I.J. Beyerlein, A. Caro, M.J. Demkowicz, N.A. Mara, B.P. Uberuaga, Radiation damage tolerant nanomaterials, *Mater. Today* 16 (2013) 443–449.
8. B.P. Uberuaga, L.J. Vernon, E. Martinez, A.F. Voter, The relationship between grain boundary structure, defect mobility, and grain boundary sink efficiency, *Sci. Rep.* 5 (2015) 9095.
9. F. García Ferré, A. Mairov, M. Vanazzi, Y. Serruys, F. Leprêtre, L. Beck, L. Van Brutzel, A. Chartiere, M.G. Beghi, K. Sridharan, F. Di Fonzo, Extreme ion irradiation of oxide nanoceramics: Influence of the irradiation spectrum, *Acta Materialia* 143, 156-165 (2018)
10. L. Beck, Y. Serruys, S. Miro, P. Trocellier, E. Bordas, F. Lepretre, D. Brimbal, T. Loussouarn, H. Martin, S. Vaubailon, S. Pellegrino, D. Bachiller-Perea, Ion irradiation and radiation effect characterization at the JANNUS-Saclay triple beam facility, *J. Mater. Res.* 30 (2015) 1183–1194.
11. A. Aiello, M. Utili, S. Scalia, G. Coccoluto, Experimental study of efficiency of natural oxide layers for reduction of tritium permeation through Eurofer 97, *Fusion Eng. Des.* 84 (2009) 385–389
12. A. Aiello, M. Utili, A. Ciampichetti, Reduction of tritium permeation through Inconel 718 and Incoloy 800 HT by means of



- natural oxides,  
J. Nucl. Mater. 417 (2011) 1162–1165
13. E. Serra, A. Perujo, G. Benamati,  
Influence of traps on the deuterium behaviour in the low activation martensitic steels  
F82H and Batman,  
J. Nucl. Mater. 245 (1997) 108–114
  14. A. Aiello, I. Recapito, G. Benamati, A. Ciampichetti,  
Qualification of tritium permeation barriers in liquid Pb–17Li,  
Fusion Eng. Des. 69 (2013) 245–52
  15. D. Iadicco, S. Bassini, M. Vanazzi, P. Muñoz, A. Moroño, T. Hernandez, I. García-  
Cortés, F.J. Sánchez, M. Utili, F. García Ferré, F. Di Fonzo,  
Efficient hydrogen and deuterium permeation reduction in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings with  
enhanced radiation and corrosion resistance,  
Nucl. Fusion 58, (2018) 126007