



Ricerca di Sistema elettrico

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

*F. Nanni, F.R. Lamastra, M. Valentini, F. Garcia Ferré, M. Beghi,
F. Di Fonzo*



SVILUPPO DI LAYER PER LA PROTEZIONE DI MATERIALI STRUTTURALI OPERANTI IN SISTEMI NUCLEARI
REFRIGERATI A PIOMBO MEDIANTE TECNICHE DI ABLAZIONE LASER

F. Nanni, F.R. Lamastra, M. Valentini (UNITV), F. Garcia Ferrè, M. Beghi, F. Di Fonzo (POLIMI)

Settembre 2013

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2012

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

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

Obiettivo: Sviluppo competenze scientifiche nel campo della sicurezza nucleare

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

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

Ente emittente UNITV e 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: Tecnologie dei Materiali
 Caratterizzazione dei Materiali
 Generation IV reactors

Sommario

Questo rapporto parla dello sviluppo di rivestimenti di Al_2O_3 dalle proprietà opportune per svolgere la funzione di barriera anticorrosiva nei sistemi nucleari a fissione di quarta generazione raffreddati a metalli liquidi pesanti. Le condizioni estreme in cui queste barriere devono operare (temperatura oltre i 600°C, danno da irraggiamento prossimo ai 100 dpa, *creep* e *swelling* dei componenti rivestiti, ecc), rendono necessario il raggiungimento di un'eccellente compatibilità meccanica del rivestimento stesso con gli acciai sottostanti. Tale obiettivo è difficilmente raggiungibile attraverso l'utilizzo di tecniche industriali standard, quali la *Chemical Vapor Deposition* (CVD) o *Plasma Spray* (PS). In questo senso, la deposizione per ablazione laser o PLD (*Pulsed Laser Deposition*) rappresenta una scelta promettente. Dopo una descrizione del processo di sintesi, vengono illustrati i risultati delle caratterizzazioni microstrutturale, morfologica e meccanica.

Note

Rapporto emesso da UNITV e POLIMI (IIT)

Autori:

F. Nanni, F.R. Lamastra, M. Valentini (UNITV)
 F. García Ferré, M. Beghi, F. Di Fonzo (POLIMI)

Copia n.
In carico a:

2			NOME			
			FIRMA			
1			NOME			
			FIRMA			
0	EMISSIONE	18/09/2013	NOME	Massimo Angiolini	NA	Mariano Tarantino
			FIRMA			
REV.	DESCRIZIONE	DATA		CONVALIDA	VISTO	APPROVAZIONE



CIRTEN

Consorzio Interuniversitario per la Ricerca Tecnologica Nucleare

UNIVERSITA'

POLITECNICO DI MILANO

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

Autori

**F. Nanni, F.R. Lamastra, M. Valentini (UNITV)
F. García Ferré, M. Beghi, F. Di Fonzo (POLIMI)**

MILANO, Settembre 2013

Lavoro svolto in esecuzione dell'Attività LP2. B1
AdP MSE-ENEA sulla Ricerca di Sistema Elettrico - Piano Annuale di Realizzazione 2012
Progetto B.3.1 "Sviluppo competenze scientifiche nel campo della sicurezza nucleare e collaborazione ai programmi internazionali per il nucleare di IV generazione

B.1 Qualifica coating e materiali strutturali per sistemi LFR

REPORT

“LP2.b.1_b Sviluppo di layer per la protezione di materiali strutturali operanti in sistemi nucleari refrigerati a piombo mediante tecniche di ablazione laser”

Rif. Documento: UNITV+IIT

Data: 16-09-2013

Autori Università di Roma “Tor Vergata” : F. Nanni, F.R. Lamastra, M. Valentini

Autori Istituto Italiano di Tecnologia e Politecnico di Milano: F. García Ferré, M.Beghi, F. Di Fonzo

Sommario

1. Introduzione	3
2. Sviluppo di rivestimenti di Al_2O_3 tramite ablazione laser.....	4
3. Analisi tramite SEM, XRD e piega dei rivestimenti di Al_2O_3 prodotti tramite ablazione laser.....	8
3.1 Analisi SEM	8
3.2 Analisi XRD	11
3.3 Prove di Piega	17
4. Conclusioni	30
5. Simbologia	31
6. Bibliografia.....	32
7. Lista delle figure.....	33
8. Lista delle tabelle.....	35
9. Elenco degli allegati	36

1. Introduzione

L'oggetto di questo task è lo sviluppo di un rivestimento di Al_2O_3 dalle proprietà opportune per svolgere la funzione di barriera anticorrosiva nei sistemi nucleari a fissione di quarta generazione raffreddati a metalli liquidi pesanti, in particolare Pb o eutettico Pb-Bi. Le condizioni estreme in cui queste barriere devono operare (temperatura oltre i 600°C , danno da irraggiamento prossimo ai 100 dpa, *creep* e *swelling* dei componenti rivestiti, ecc), rendono necessario il raggiungimento di un'eccellente compatibilità meccanica del rivestimento stesso con gli acciai sottostanti. Tale obiettivo è difficilmente raggiungibile attraverso l'utilizzo di tecniche industriali standard, quali la *Chemical Vapor Deposition* (CVD) o *Plasma Spray* (PS). In questo senso, la deposizione per ablazione laser o PLD (*Pulsed Laser Deposition*) rappresenta una scelta promettente.

Nel presente report, si fa riferimento alla fabbricazione di rivestimenti di Al_2O_3 tramite PLD da parte del Center for Nano Science and Technology @PoliMi (Capitolo 2), nonché alla loro caratterizzazione microstrutturale, morfologica e meccanica da parte dell'Università di Roma Tor Vergata (Capitolo 3). A tale scopo i campioni forniti sono stati sottoposti a misure di:

- osservazioni al microscopio elettronico a scansione (FEG-SEM Leo Supra 35) per investigare la morfologia, l'omogeneità, l'uniformità dei rivestimenti e stimarne lo spessore;
- diffrazione a raggi X (XRD X'Pert Philips) per identificare la presenza e tipologia di eventuali fasi cristalline;
- test di piega secondo la normativa ASTM-D522 e successiva osservazione SEM per stimare l'adesione dei rivestimenti al substrato.

2. Sviluppo di rivestimenti di Al₂O₃ tramite ablazione laser

Il metodo PLD, già disponibile presso i laboratori dell'Istituto Italiano di Tecnologia (IIT), Center for Nano Science and Technology @PoliMi, consiste nel creare un getto di plasma supersonico a partire da un target solido, illuminando la superficie dello stesso con un laser impulsato di potenza. La breve durata dell'impulso, pochi ns, permette di passare istantaneamente dallo stato solido alla fase vapore, in condizioni di alta pressione e temperatura. Il processo avviene in una camera a bassa pressione ed a temperatura ambiente, dove si creano le condizioni per un'espansione supersonica del vapore, la quale può essere sfruttata per conferire ai rivestimenti una microstruttura variabile da completamente porosa, a colonnare e porosa, colonnare o perfettamente densa e compatta, con una forte adesione superficiale al substrato [1]. Inoltre, controllando le condizioni di processo (composizione chimica, pressione, distanza target-substrato, temperatura del substrato, ecc.) è possibile realizzare la crescita di una grande varietà di materiali (anche a temperatura ambiente) variando composizione chimica e morfologia. È importante sottolineare come questo particolare processo di creazione del plasma si adatti perfettamente a materiali alto fondenti, come ad esempio il W o il carburo di W, permettendo l'utilizzo di target solidi, eliminando i costosi precursori metallorganici liquidi. In aggiunta, viste le ridotte scale dei tempi in cui avviene ogni singolo evento di deposizione, è possibile ottenere fasi fuori equilibrio, non raggiungibili con i consueti processi chimici di fabbricazione di nano materiali (sol-gel, spray, ecc.). Tutte queste caratteristiche del processo PLD, lo rendono una tecnica ideale per lo sviluppo di una barriera anticorrosiva di Al₂O₃ di elevata prestazione.

Il sistema PLD in funzione presso il centro IIT CNST@PoliMi, è in grado di produrre rivestimenti la cui microstruttura è compatta e densa, la cui adesione ai substrati è forte e le cui proprietà meccaniche sono compatibili con quelle degli acciai. Nello specifico, una precedente ed estensiva campagna sperimentale [2] basata sulla combinazione di misure di ellissometria, spettroscopia Brillouin e nanoindentazione (figura 1) ha fornito i seguenti valori per le proprietà meccaniche dell'allumina prodotta tramite PLD: modulo elastico E pari a 194 GPa, modulo elastico ν pari a 0,29, e moduli di bulk B e di taglio G rispettivamente 159 GPa e 75,5 GPa. Questi valori sono indice di un'eccellente compatibilità meccanica con gli acciai, per i quali i valori tipici per E sono attorno ai 200 GPa; per ν , 0,3; per B e G, 140 GPa e 80 GPa rispettivamente. Inoltre, il rivestimento ceramico può fornire una maggior resistenza all'usura (importante in quanto il Piombo liquido fluente è estremamente erosivo) rispetto a quella degli acciai attraverso una maggior durezza H (11 GPa contro i 4-5 GPa degli acciai) ed un rapporto H/E attorno a 0,06. È possibile ipotizzare che l'insieme di tali proprietà (rivestimento ceramico con proprietà meccaniche metalliche) sia dovuto alla nanostruttura conferita al rivestimento dal processo, la quale in prima analisi TEM sembra essere composta da una dispersione omogenea di nanoparticelle (2-5 nm) di allumina in una matrice di allumina amorfa.

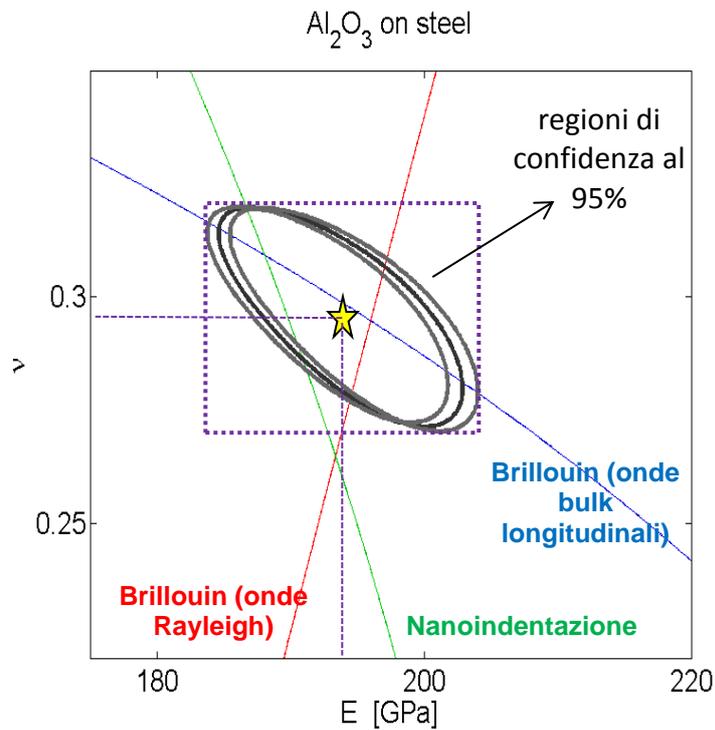


Figura 1. Rappresentazione nel piano E- ν dei risultati delle misure di nanoindentazione e spettroscopia Brillouin, e la loro combinazione tramite uno stimatore che fornisce delle regioni di confidenza

In [2], l'adesione dei rivestimenti ai substrati è stata testata tramite nanoscratch (figura 2); non è stato possibile definire un carico critico nelle condizioni della prova, neanche al massimo carico dell'indentatore (500 mN), non essendo stata osservata la delaminazione dei coating. La forza adesiva è stata attribuita all'impiantazione delle speci ablate nel substrato durante il processo PLD.

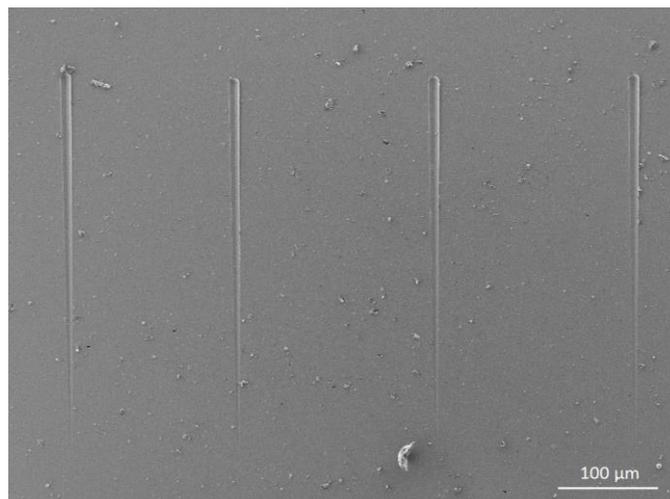


Figura 2. Immagine SEM della superficie dei rivestimenti di allumina dopo prove di nanoscratch (punta conica da 10 μm , carico massimo 500 mN). Non è stata osservata la delaminazione dei rivestimenti e, pertanto, non è stato possibile definire un carico critico per la delaminazione.

Infine, la *performance* dei rivestimenti in termini di protezione degli acciai dalla corrosione da metalli liquidi pesanti è già stata analizzata in via preliminare tramite una prova di esposizione a Pb liquido stagnante a 550 °C per 500 ore. Le successive analisi SEM ed EDX non hanno evidenziato alcun segno di corrosione sui campioni rivestiti, mentre i campioni non protetti sono stati aggrediti dal metallo fuso secondo le modalità attese e descritte in letteratura (figura 3) [3].

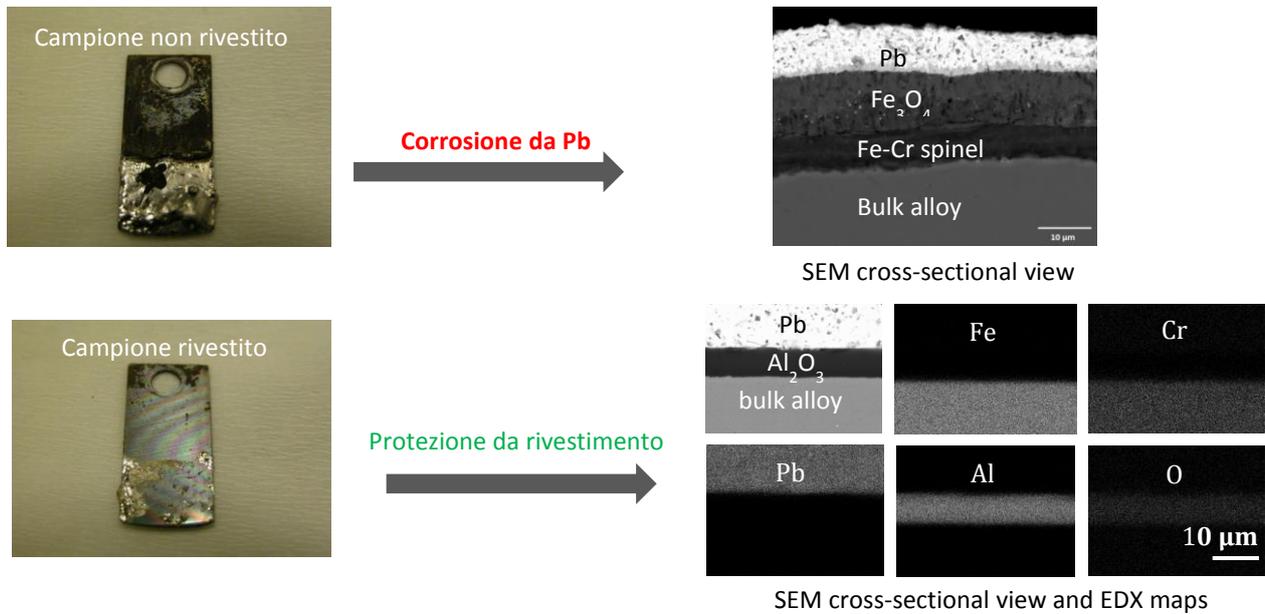


Figura 3. Risultati del test preliminare di corrosione in Pb liquido stagnante a 550 °C per 500 ore su campioni rivestiti con allumina prodotta tramite ablazione laser.

In modo tale da caratterizzare ulteriormente le proprietà strutturali di questi rivestimenti, è stata portata a termine una campagna sperimentale congiunta con l'Università di Roma Tor Vergata, la quale ha effettuato analisi SEM e a raggi X, nonché prove di piega, come verrà descritto di seguito. I campioni fabbricati presso il centro IIT CNST@PoliMi sono piattine di acciaio AISI316L ricoperte con Al_2O_3 da PLD a temperatura ambiente nel seguente modo:

- 2 campioni spessi circa 5 micron per analisi XRD e SEM, prodotti con impulsi da 200 mJ
- 2 campioni spessi circa 5 micron per analisi XRD e SEM, prodotti con impulsi da 300 mJ
- 2 campioni spessi circa 5 micron per analisi XRD e SEM, prodotti con impulsi da 400 mJ
- 3 campioni spessi circa 1 micron per pieghe a 3 diverse deformazioni (3%, 6%, 9%), prodotti con impulsi da 400 mJ

- 3 campioni spessi circa 5 micron per pieghe a 3 diverse deformazioni (3%, 6%, 9%), prodotti con impulsi da 400 mJ
- 3 campioni spessi circa 10 micron per pieghe a 3 diverse deformazioni (3%, 6%, 9%), prodotti con impulsi da 400 mJ

Inoltre, sono stati fabbricati i seguenti campioni per effettuare delle prove di corrosione preliminari in piombo liquido stagnante, presso il centro di ricerca ENEA di Brasimone:

- 3 campioni spessi circa 1 micron, prodotti con impulsi laser da 400 mJ
- 3 campioni spessi circa 5 micron, prodotti con impulsi laser da 400 mJ
- 3 campioni spessi circa 10 micron, prodotti con impulsi laser da 400 mJ

Infine, essendo l'interesse applicativo focalizzato sulle guaine delle barrette di combustibile nucleare, è stato studiato un modo per modificare il sistema PLD in funzione presso l'IIT per permettere la produzione dimostrativa di rivestimenti di Al_2O_3 su tubi di diametro pari a quello delle guaine di combustibile nucleare. Di conseguenza, è stato progettato un nuovo dispositivo, i cui disegni sono riportati nell'allegato 1. Attualmente, tale portacampioni è in costruzione presso la ditta Kenosistec S.R.L. di Binasco (MI). La consegna e l'installazione sono previste per Ottobre 2013.

3. Analisi tramite SEM, XRD e piega dei rivestimenti di Al₂O₃ prodotti tramite ablazione laser

3.1 Analisi SEM

In questo paragrafo si riportano i risultati delle indagini micro strutturali condotti su campioni *as-received*. Tutti mostrano una superficie generalmente omogenea e compatta. Non vi è presenza di elementi di discontinuità strutturale, con eccezioni estremamente rare, più evidenti nel caso del campione 200 . Per questo campione, infatti, si è osservata una zona di disomogeneità con l'aspetto di aggregati di particelle (figura 4a), o di cluster immersi nella superficie (figura 4b). Questi difetti sono probabilmente causati dalla crescita del rivestimento su dei residui derivanti dal processo di lucidatura. Nei campioni 300 e 400 la presenza di difetti è ancora più rara, come evidenziato nelle figure 5 e 6. Le micrografie degli delle rare difettosità sono state riportate soltanto allo scopo di evidenziare la microstruttura per lo più omogenea del rivestimento. La trama e le microfessurazioni visibili ai più alti ingrandimenti sono riferibili al rivestimento di oro usato nella preparativa dei campioni (metallizzazione).

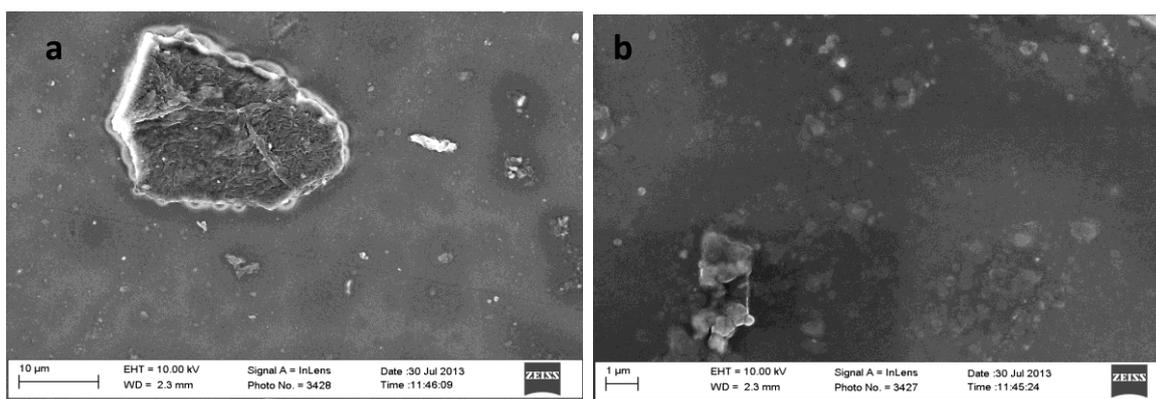


Figura 4. Micrografie SEM della superficie del rivestimento Al₂O₃ 200 a) 5kx e b) 20kx.

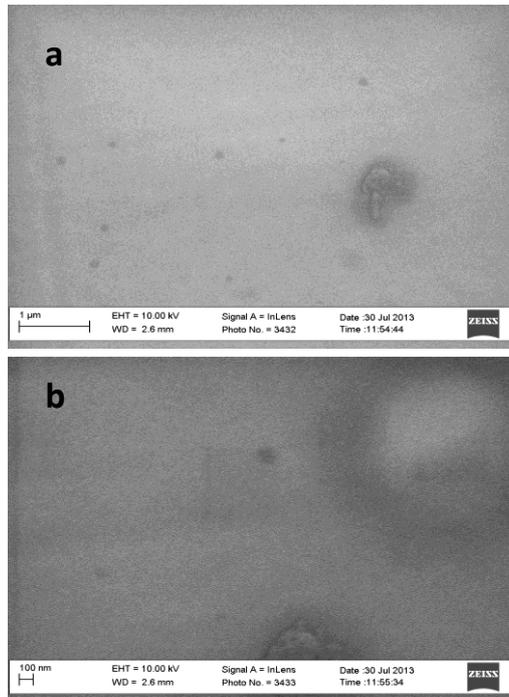


Figura 5. Micrografie SEM della superficie del rivestimento Al_2O_3 300 a) 50kx, b) 100kx.

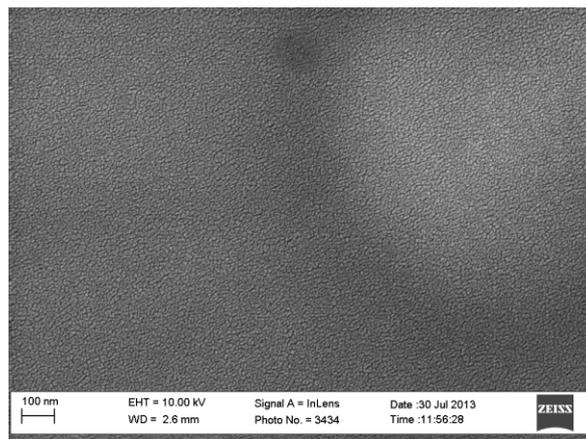


Figura 6. Micrografia SEM della superficie del rivestimento Al_2O_3 400 a 100kx.

Le Figure 7, 8 e 9 riportano le micrografie SEM delle sezioni metallografiche dei campioni 200, 300 e 400. In tutti i casi si osserva la presenza di un rivestimento continuo, estremamente compatto e bene adeso al substrato (le fratture sono presenti tra il rivestimento e la resina in cui sono stati inglobati i campioni). Tutti i campioni hanno spessore costante nell'intorno dei 6 micron. Mentre nei campioni 200 e 300 la superficie del substrato è estremamente liscia, nel campione 400 si osserva una non trascurabile rugosità della superficie del substrato. Ciononostante, non vi è un'influenza sulla compattezza e l'adesione del rivestimento di allumina, il quale riproduce fedelmente la rugosità del substrato.

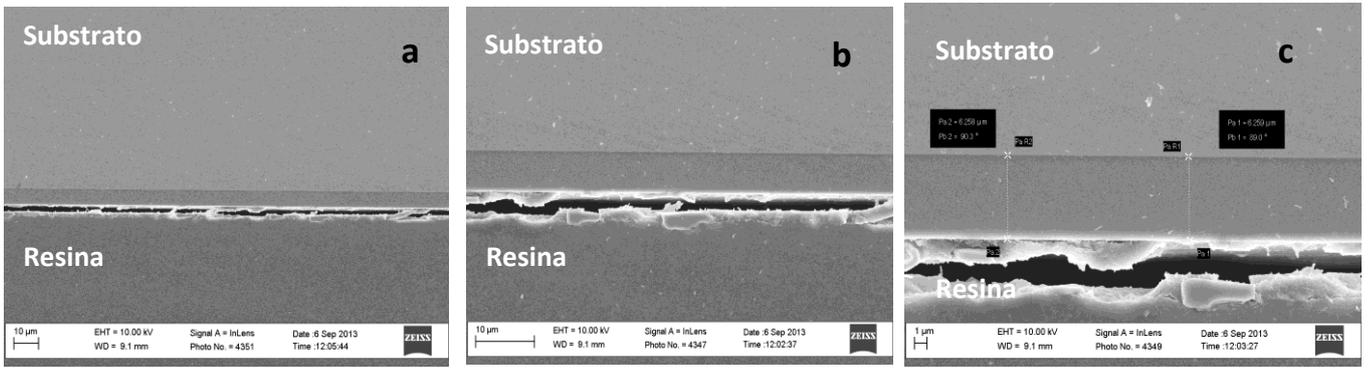


Figura 7. Micrografie SEM della sezione del rivestimento Al_2O_3 200 a) 2kx, b) 5kx, c) 10kx.

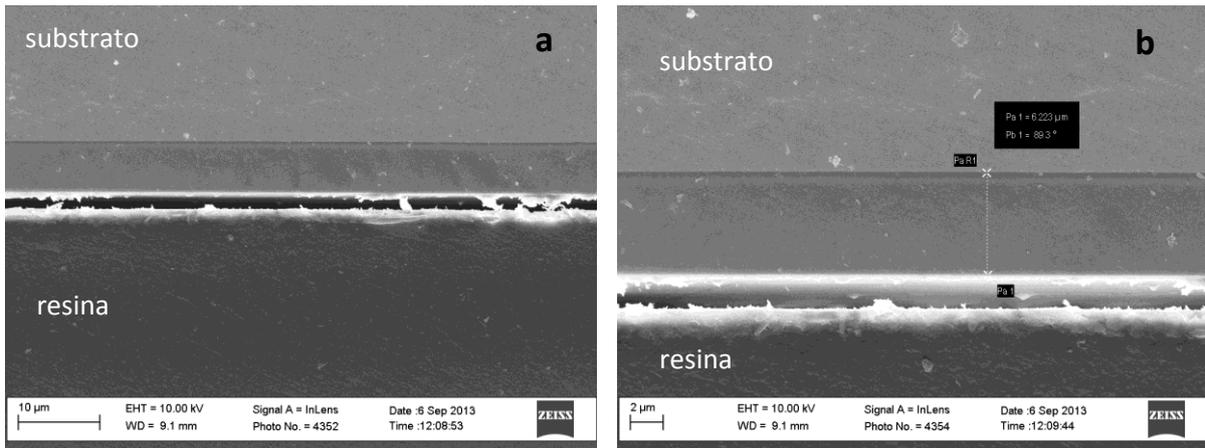


Figura 8. Micrografie SEM della sezione del rivestimento Al_2O_3 300 a) 5kx, b) 10kx.

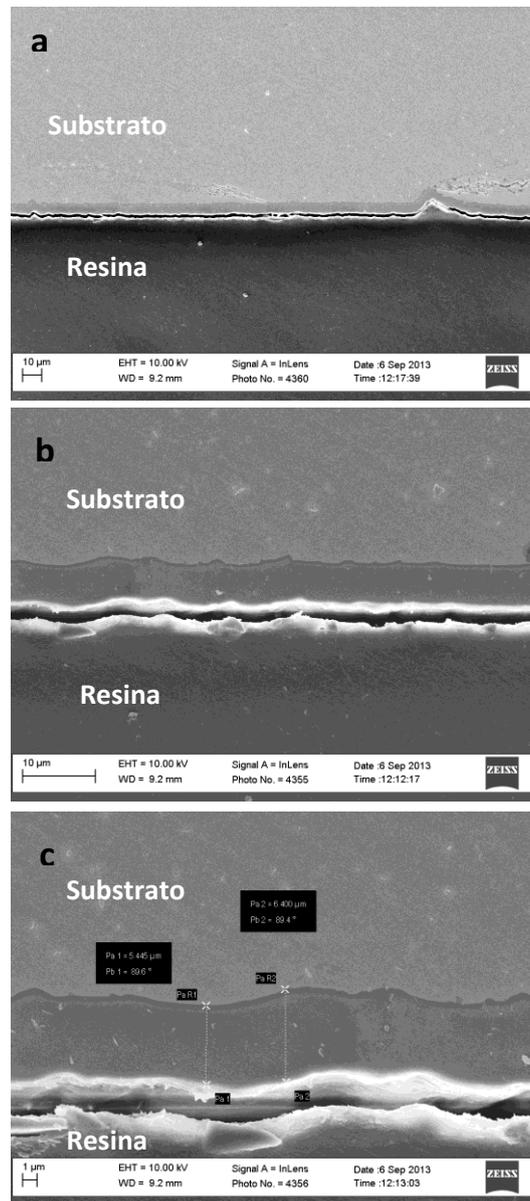


Figura 9. Micrografie SEM della sezione del rivestimento Al_2O_3 400 a) 1.2kx, b) 5 kx c) 10kx.

3.2 Analisi XRD

Le fasi presenti nei rivestimenti depositati per PLD (Tabella 1) sono state identificate mediante diffrazione a raggi X (XRD, Philips X'Pert PRO). Gli spettri sono stati acquisiti utilizzando l'ottica *thin film*, al fine di evidenziare il contributo del rivestimento, nelle seguenti condizioni: sorgente Cu-K α ($\lambda=1.54056$ Å), θ -2 θ scan, 2 θ 20-80°, time per step 2 s, step size 0.02°.

Sul campione Al_2O_3 200 è stata effettuata un'analisi preliminare utilizzando l'ottica delle polveri e registrando il pattern di diffrazione nell'intervallo 2 θ 20-37°, in cui cadono i riflessi (012) e (104) della α - Al_2O_3 (JCPDS 46-1212). I campioni sono stati successivamente sottoposti a trattamento termico in aria alla temperatura di 600 °C per 24 h (velocità di riscaldamento 5°C/min). L'analisi delle fasi dopo il trattamento termico è stata effettuata sempre tramite XRD, utilizzando l'ottica *thin film* e le stesse condizioni di misura

dei campioni *as-deposited*, precedentemente descritte. Per il campione Al₂O₃ 400 sottoposto a trattamento termico a 600 °C è stato anche acquisito lo spettro XRD utilizzando l'ottica delle polveri.

Tabella 1. Rivestimenti PLD di Al₂O₃ su 316L.

Nomenclatura	mJ	μm	Temperatura
Al ₂ O ₃ 200	200	5	ambiente
Al ₂ O ₃ 300	300	5	ambiente
Al ₂ O ₃ 400	400	5	ambiente

Nelle figure 10-14 sono riportati gli spettri XRD dei rivestimenti PLD di Al₂O₃ su 316L. Il pattern di diffrazione del campione Al₂O₃ 200 registrato nell'intervallo 2θ 20-37°, utilizzando l'ottica delle polveri, non ha rilevato la presenza di Al₂O₃ cristallina (figura 10). Nelle figure 11-14 sono invece riportati gli spettri XRD dei tre campioni, acquisiti utilizzando l'ottica *thin film*, in modo da minimizzare la diffrazione da parte del substrato. In tutti i pattern di diffrazione sono presenti i riflessi del substrato austenitico (JCPDS 33-0397), caratterizzati da bassa intensità a causa dell'ottica utilizzata. Fasi cristalline di Al₂O₃ non sono state rilevate. Nello spettro del campione Al₂O₃ 200 (figure 11 e 12) è presente inoltre un picco di bassa intensità a 2θ ~44.4° che non corrisponde né al substrato né a fasi cristalline costituite da Al e O le cui schede JCPDS sono registrate nella database PCPDFWIN.

I pattern di diffrazione misurati dopo il trattamento termico sono riportati nelle figure 15-18. Una Fase cristallina di Al₂O₃ che corrisponde alla scheda JCPDS 75-0921 ((Al₂O₃)_{1.333}, corrispondente in prima analisi alla fase gamma) è stata rilevata solo nel campione Al₂O₃ 400 trattato termicamente (figure 17 e 18). Inoltre lo spettro di questo campione acquisito con l'ottica *thin film* (figura 17) presenta 2 picchi a 2θ ~30 e 33.7°, assenti nel pattern di diffrazione ottenuto con l'ottica delle polveri (figura 18), che non corrispondono a fasi cristalline costituite da Al e O le cui schede JCPDS sono registrate nella database PCPDFWIN. Ulteriori indagini sono in corso per accertare l'origine dei suddetti picchi.

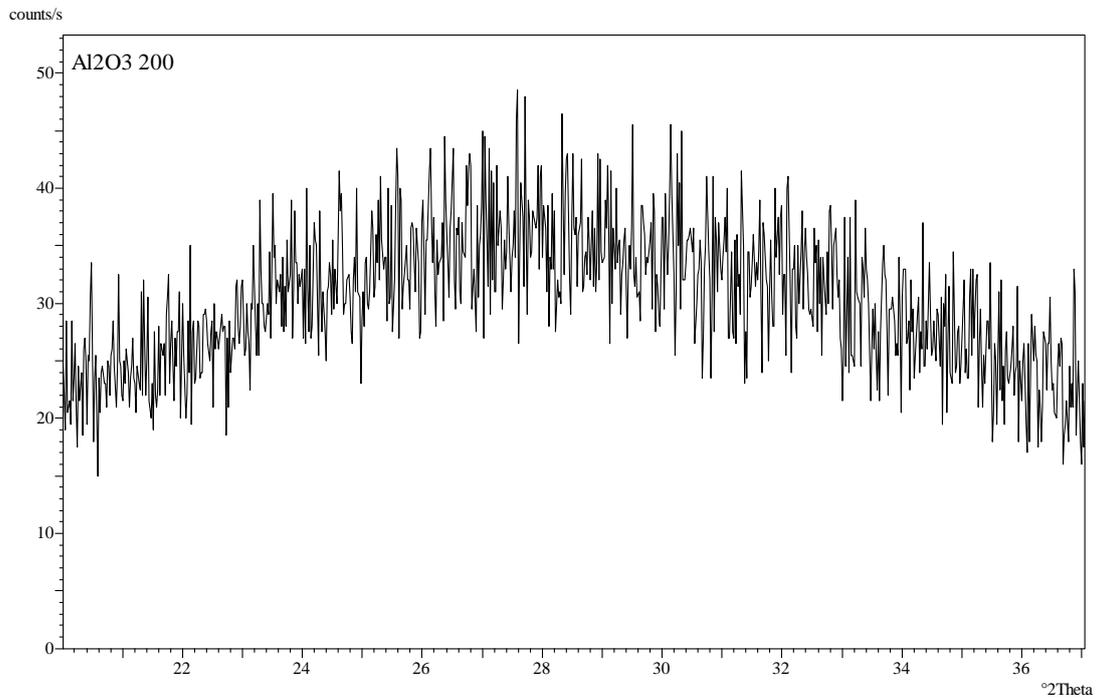


Figura 10. Pattern di diffrazione del campione Al₂O₃ 200 (rivestimento Al₂O₃ depositato su 316L) acquisito utilizzando l'ottica delle polveri.

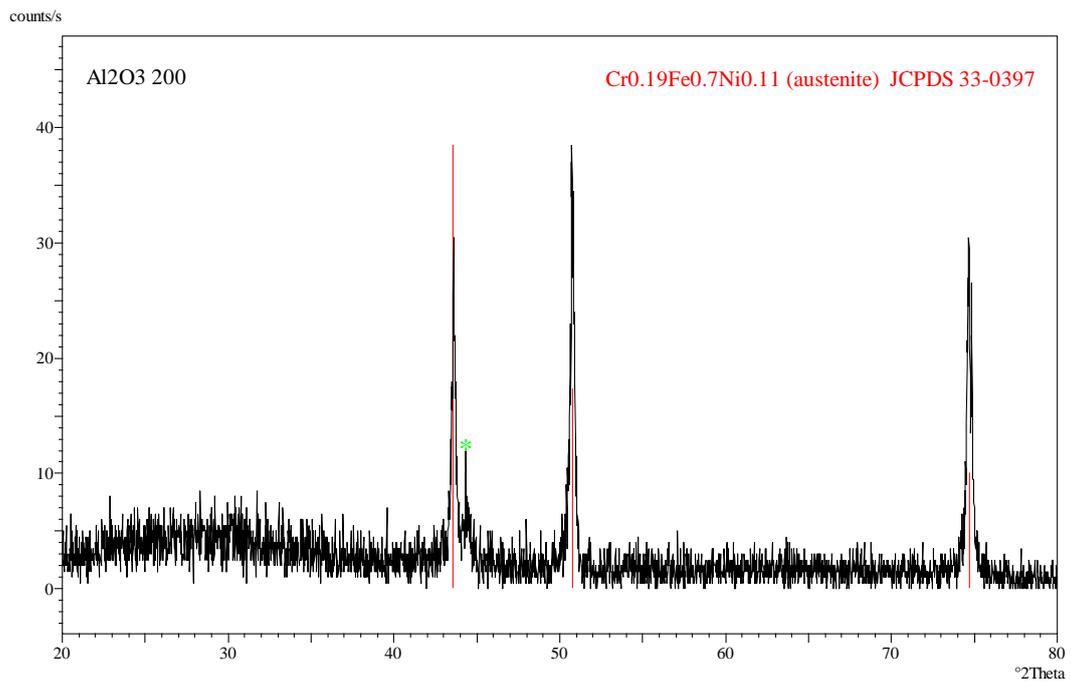


Figura 11. Pattern di diffrazione del campione Al₂O₃ 200 (rivestimento Al₂O₃ depositato su 316L) acquisito utilizzando l'ottica thin film.

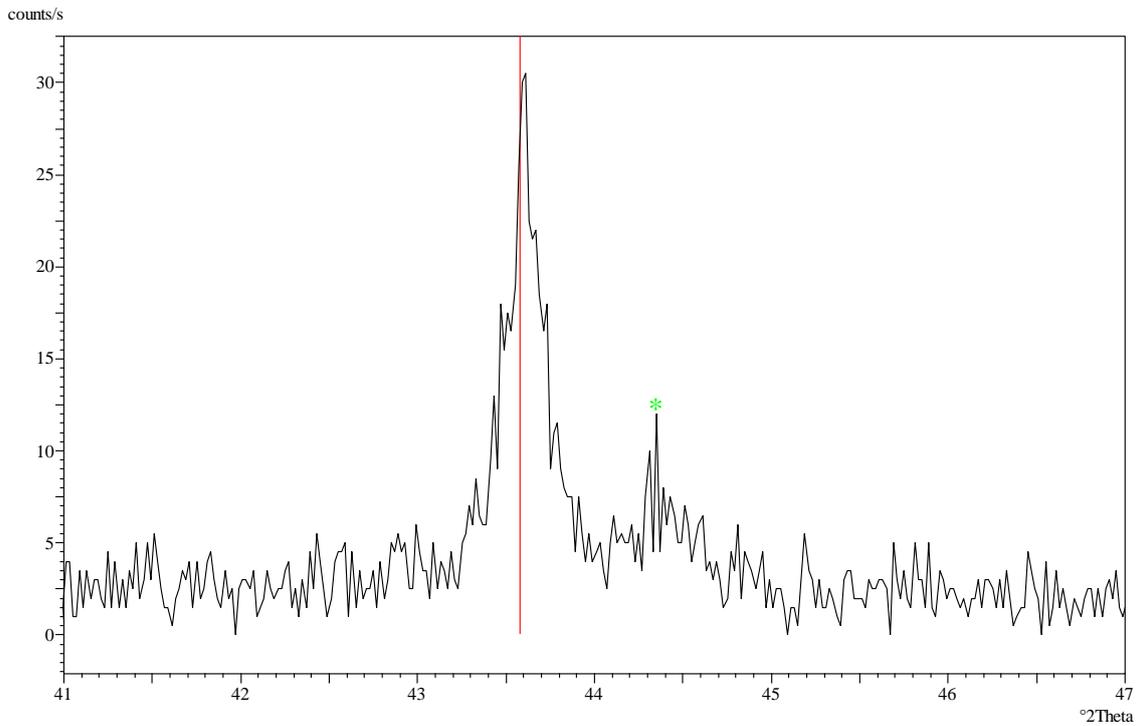


Figura 12. Pattern di diffrazione del campione Al₂O₃ 200 (rivestimento Al₂O₃ depositato su 316L) acquisito utilizzando l'ottica thin film (ingrandimento dell'intervallo 2θ 41-47°).

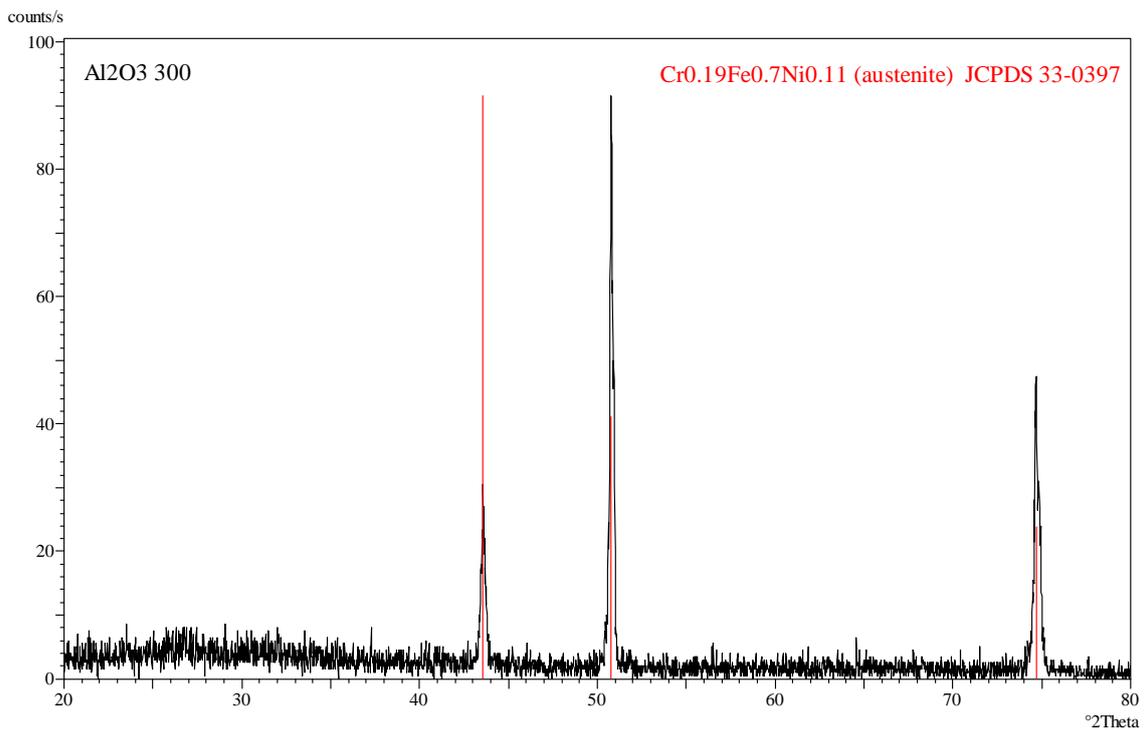


Figura 13. Pattern di diffrazione del campione Al₂O₃ 300 (rivestimento Al₂O₃ depositato su 316L) acquisito utilizzando l'ottica thin film.

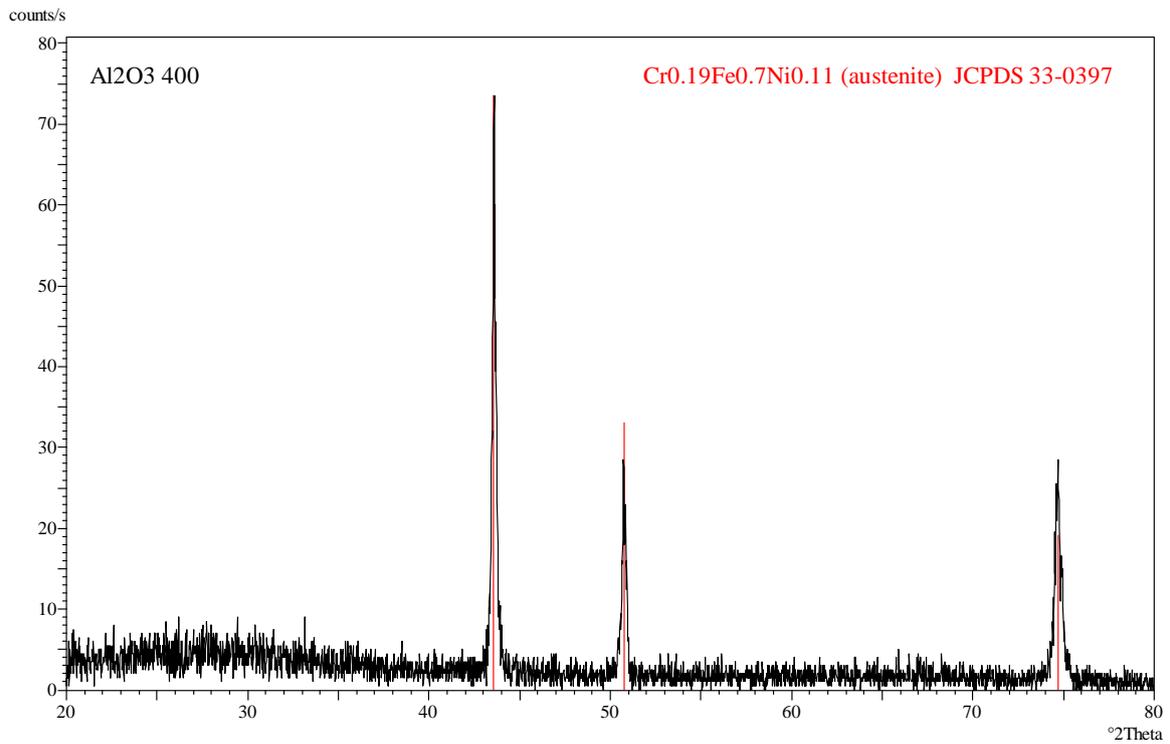


Figura 14. Pattern di diffrazione del campione Al₂O₃ 400 (rivestimento Al₂O₃ depositato su 316L) acquisito utilizzando l'ottica thin film.

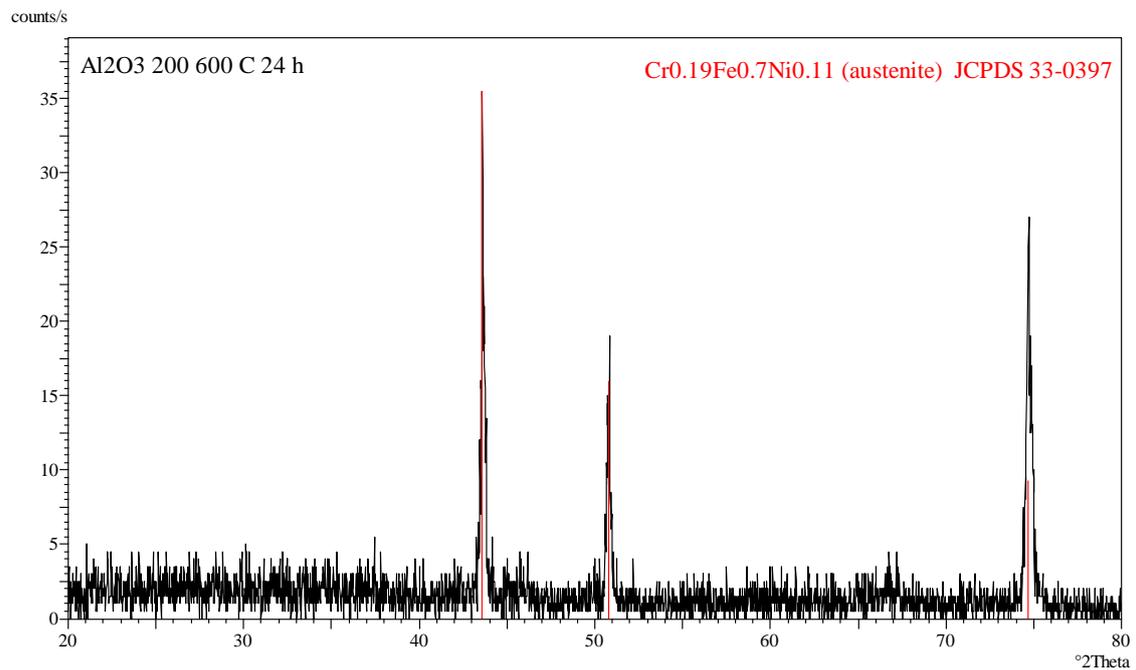


Figura 15. Pattern di diffrazione del campione Al₂O₃ 200 dopo trattamento termico a 600 °C per 24 h (rivestimento Al₂O₃ depositato su 316L) acquisito utilizzando l'ottica thin film.

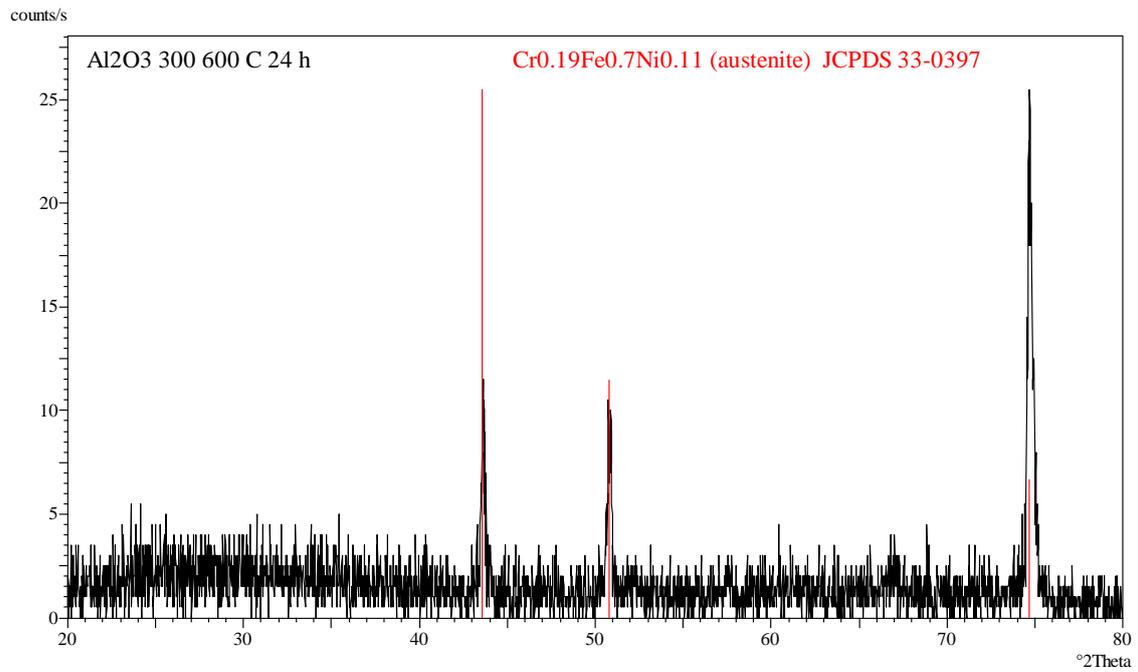


Figura 16. Pattern di diffrazione del campione Al₂O₃ 300 dopo trattamento termico a 600 °C per 24 h (rivestimento Al₂O₃ depositato su 316L) acquisito utilizzando l'ottica thin film.

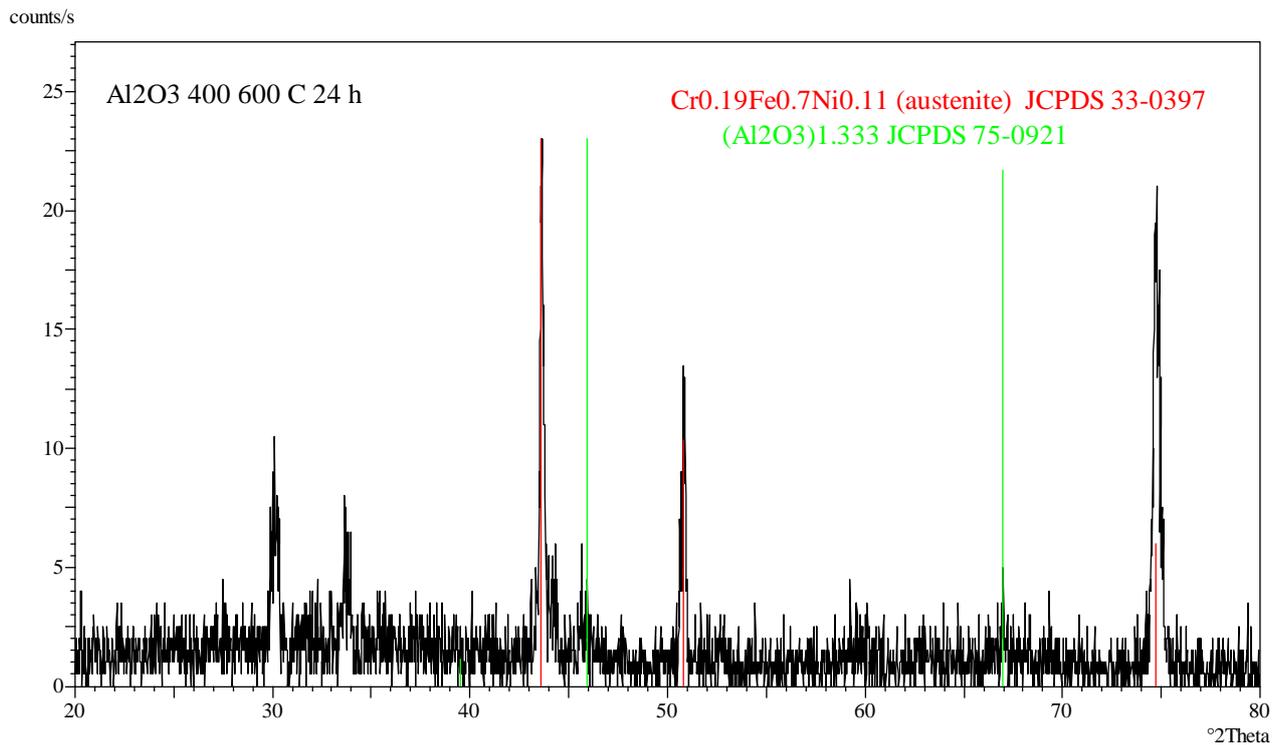


Figura 17. Pattern di diffrazione del campione Al₂O₃ 400 dopo trattamento termico a 600 °C per 24 h (rivestimento Al₂O₃ depositato su 316L) acquisito utilizzando l'ottica thin film.

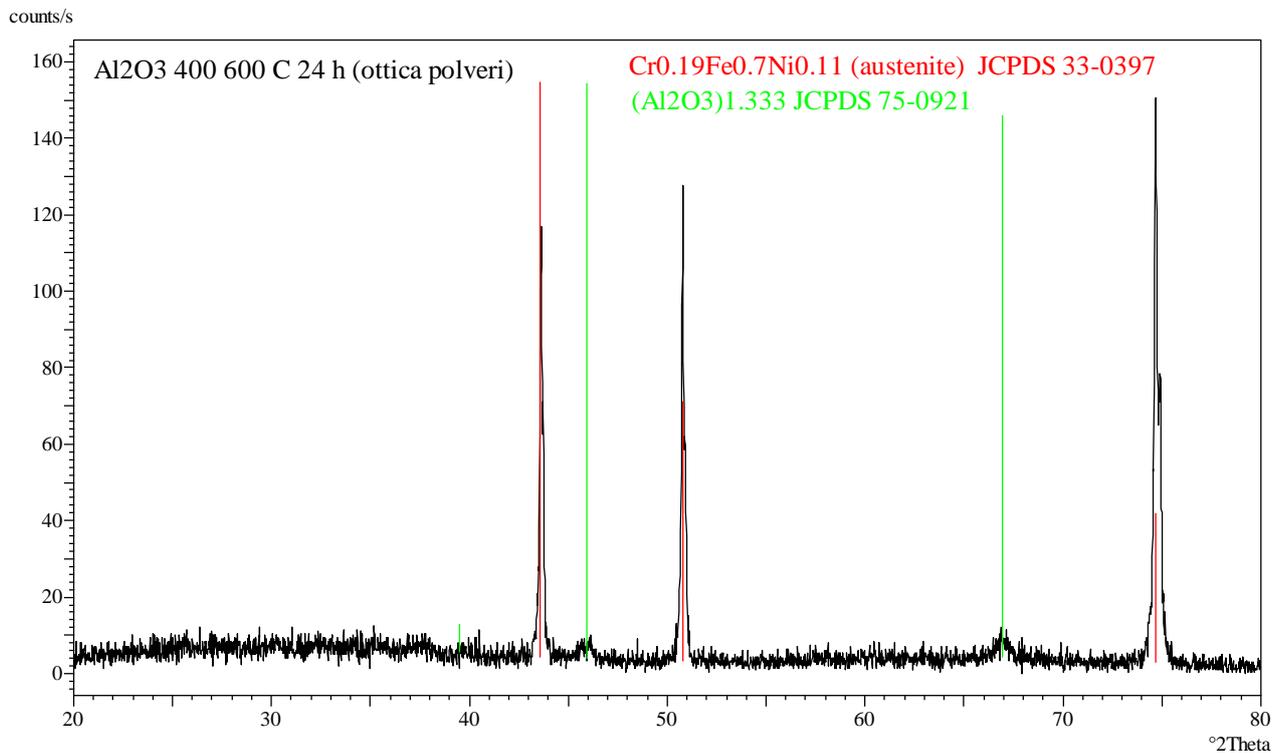
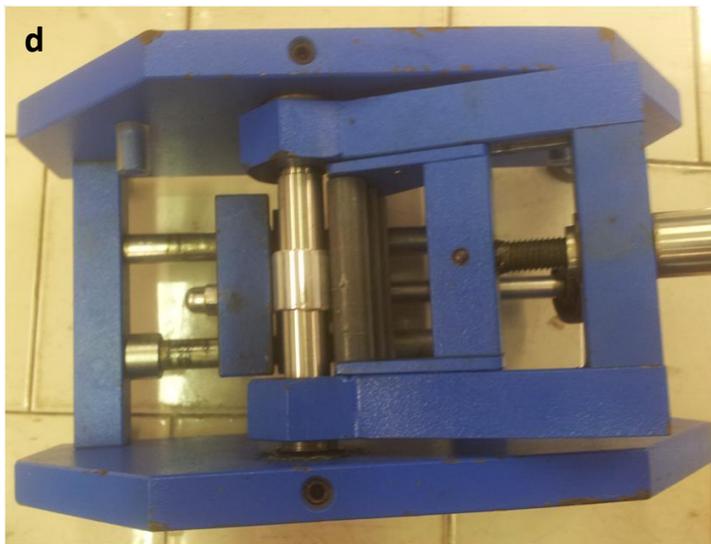
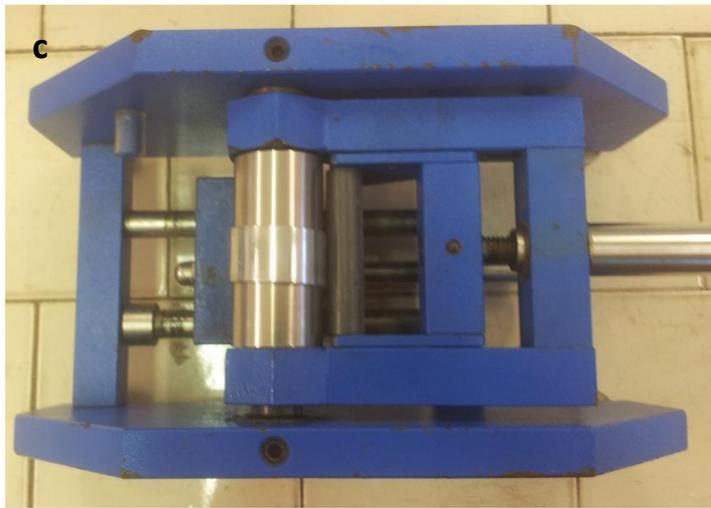


Figura 18. Pattern di diffrazione del campione Al_2O_3 400 dopo trattamento termico a $600\text{ }^\circ\text{C}$ per 24 h (rivestimento Al_2O_3 depositato su 316L) acquisito utilizzando l'ottica delle polveri.

3.3 Prove di Piegatura

Sono state condotte prove di piega secondo la normativa ASTM-D522 a diversi angoli di piegatura su 3 campioni delle serie 200, 300 e 400. La figura 19 a, b, c, d, e riporta le immagini dell'apparato di prova con il provino prima e durante la piegatura ed inseriti rullini di diversi diametri a cui corrispondono diversi angoli di piegatura (minore diametro del rullino corrisponde a una piegatura più severa).





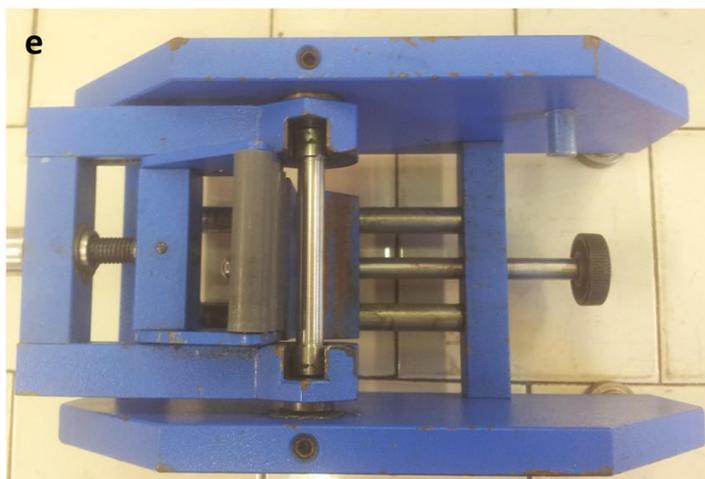


Figura 19. Apparato per le prove di piega a diversi angoli di curvatura.

In Tabella 2 si riportano le condizioni di piega dei campioni che sono le medesime per tutti tranne per un campione con il rivestimento di spessore pari a $1\ \mu\text{m}$ per il quale si è condotta una prova a deformazione più severa. Nella figura 20 si riportano invece le foto dei provini dopo la piegatura.

Tabella 2. Spessori dei coatings e condizioni di prova per le prove di piega.

Elongation (%)	Spessore coating		
	1 μm	5 μm	10 μm
2%		X	X
3%	X	X	X
6%	X	X	X
11%	X		



Figura 20. Foto dei campioni dopo la prova di piega. Il rivestimento è presente sull'estradosso delle lamine piegate.

Di seguito vengono riportate le immagini SEM acquisite sulle superfici dei campioni dopo piegatura. In tutti i casi si osserva che i rivestimenti risultano criccati. I campioni spessi $1\ \mu\text{m}$ mostrano cricature molto ravvicinate tra di loro tanto che l'osservazione condotta con una semplice lente di ingrandimento non faceva apparire i rivestimenti criccati anche dopo piegatura del 2%.

3.3.1 Provini con rivestimento spesso $1\ \mu\text{m}$

Le micrografie successive mostrano che questi il rivestimento di questi campioni presenta sempre un elevato numero di cricche parallele al senso di piegatura molto ravvicinate tra loro, con la distanza media fra le cricche che decresce all'aumentare della severità della prova. Per elongazioni pari al 6% si osserva anche la presenza di scalfittura del coating ma solo in prossimità del bordo del campione, mentre nel caso di deformazioni dell'11% le scalfitture sono di dimensioni maggiori e disposte anche verso la zona centrale del provino.

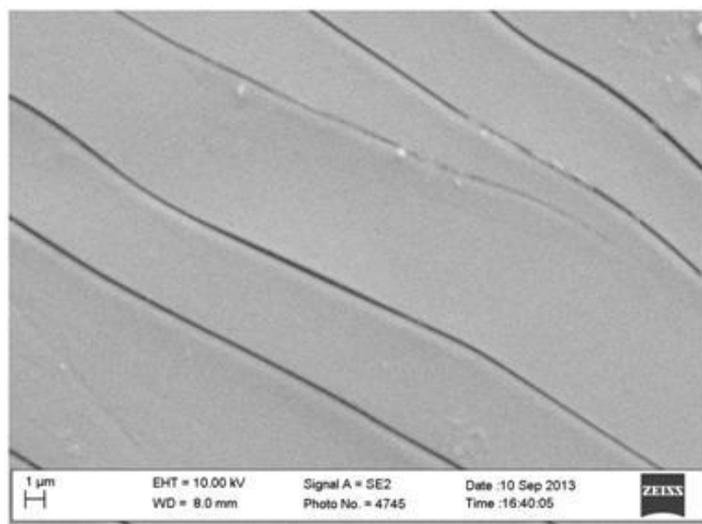
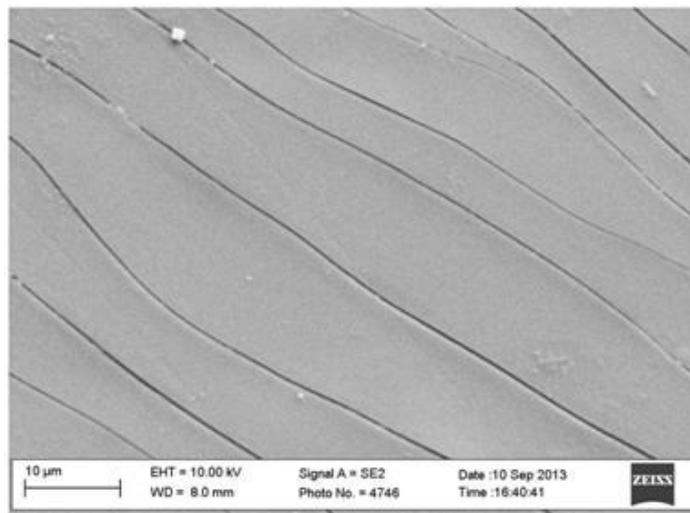
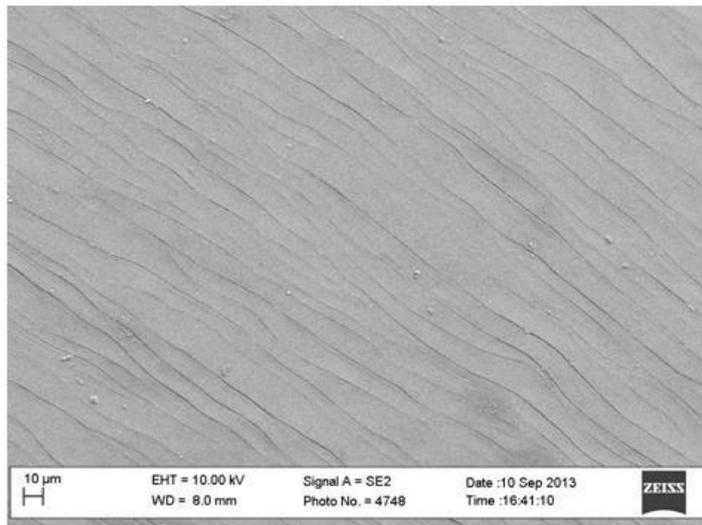


Figura 21. Micrografia SEM della superficie del campione spesso 1 μ m e sottoposto ad elongazione pari al 3%.

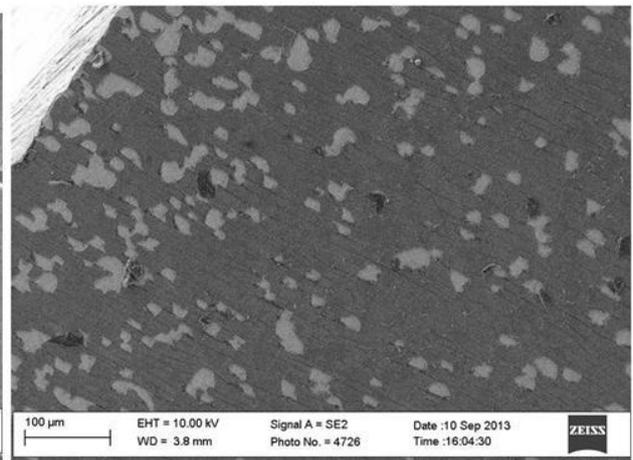
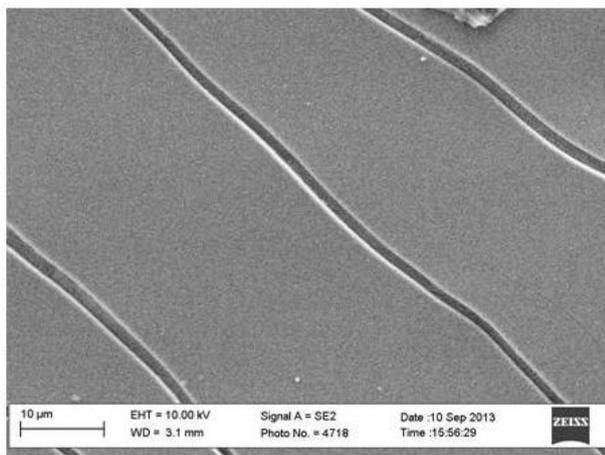
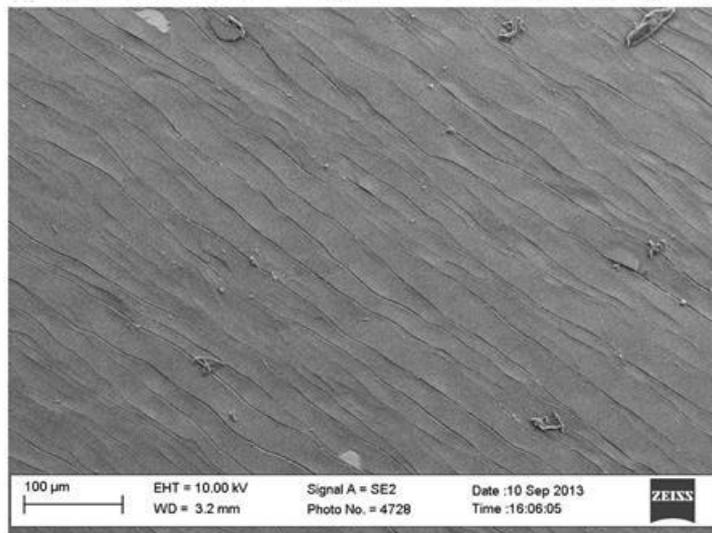
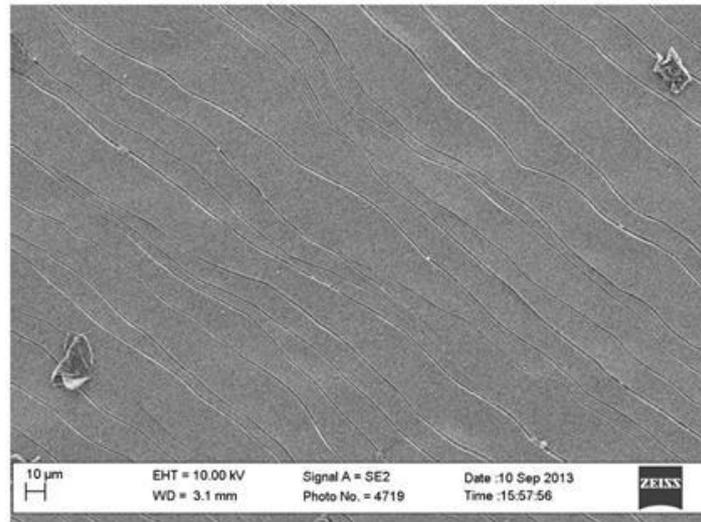


Figura 22. Micrografia SEM della superficie del campione spesso 1 µm e sottoposto ad elongazione pari al 6%.

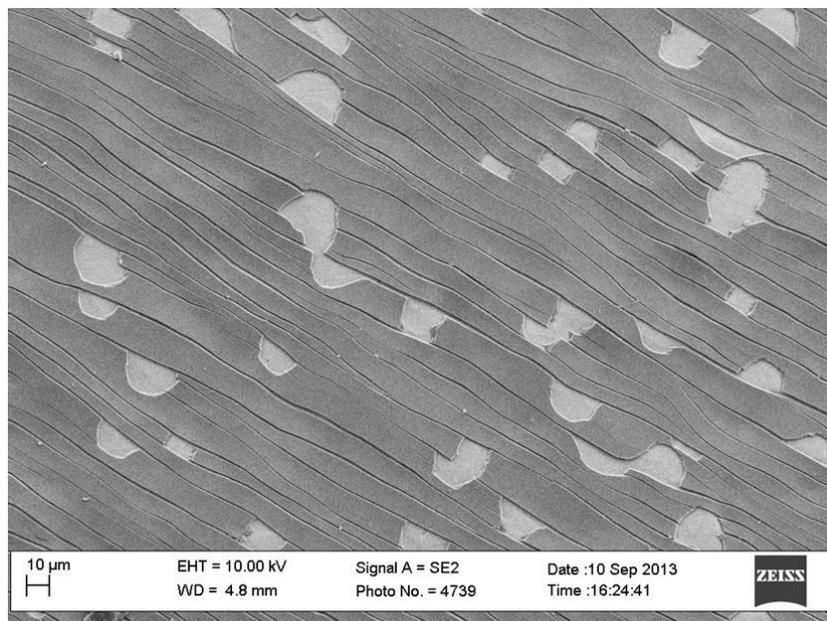
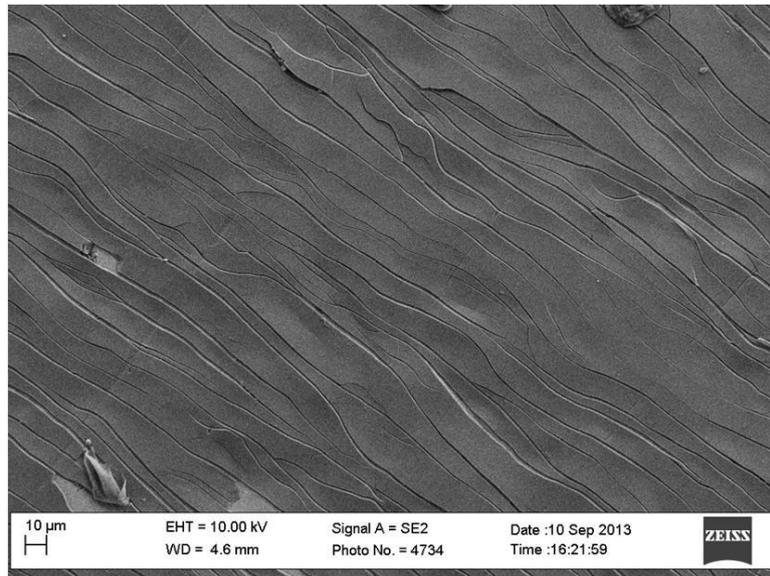


Figura 23. Micrografia SEM della superficie del campione spesso 1 μm e sottoposto ad elongazione pari al 11%.

3.3.2 Provini con rivestimento spesso 5 μm

Le micrografie successive mostrano che anche in questi provini il rivestimento di questi campioni presenta cricche parallele al senso di piegatura meno ravvicinate tra loro del caso precedente, a parità di elongazione. In questo caso non si evidenziano scalfitture se non molto raramente al bordo del provino nel caso della deformazione al 2%, ad evidenziare l'ottima adesione con il substrato.

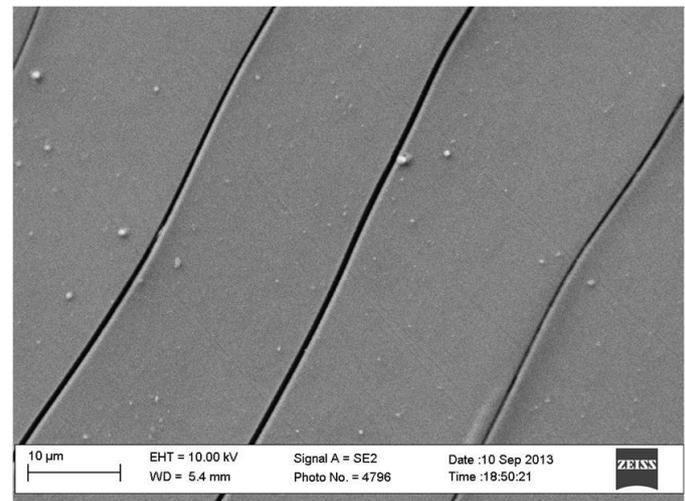
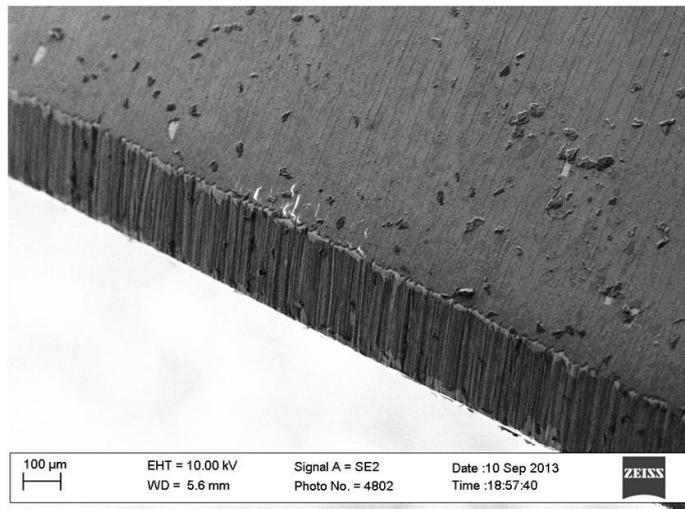
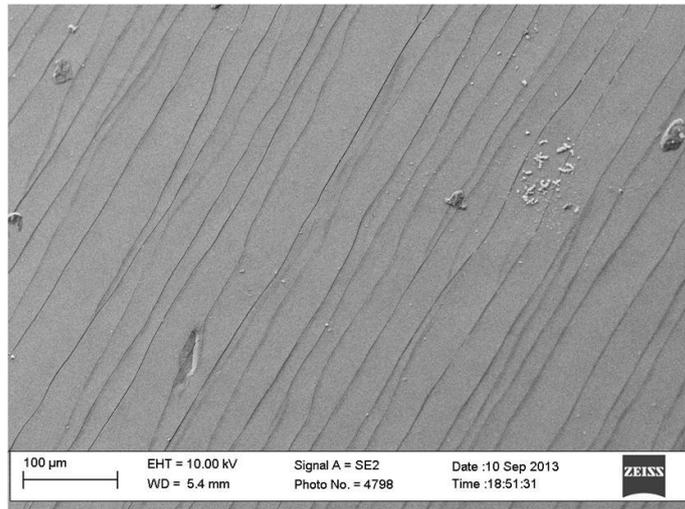


Figura 24. Micrografia SEM della superficie del campione spesso 5 μ m e sottoposto ad elongazione pari al 2%.

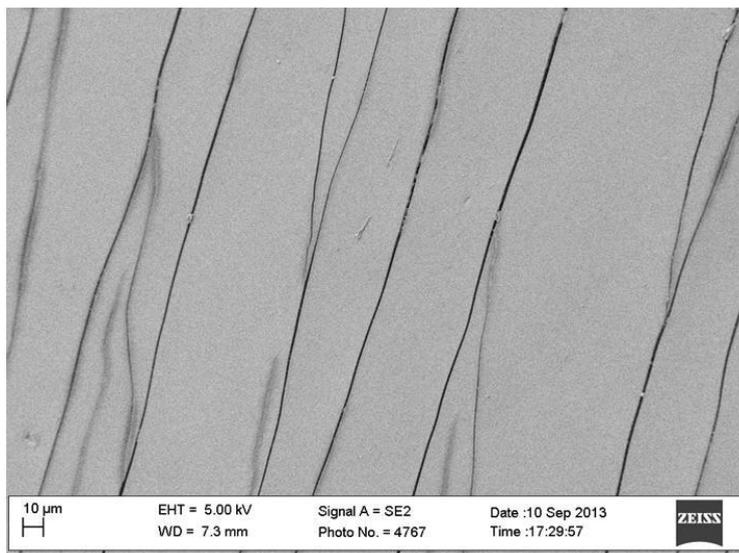
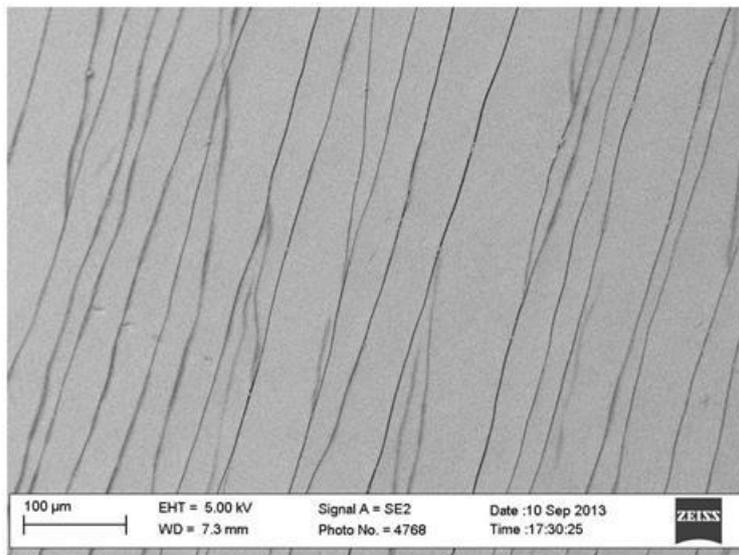
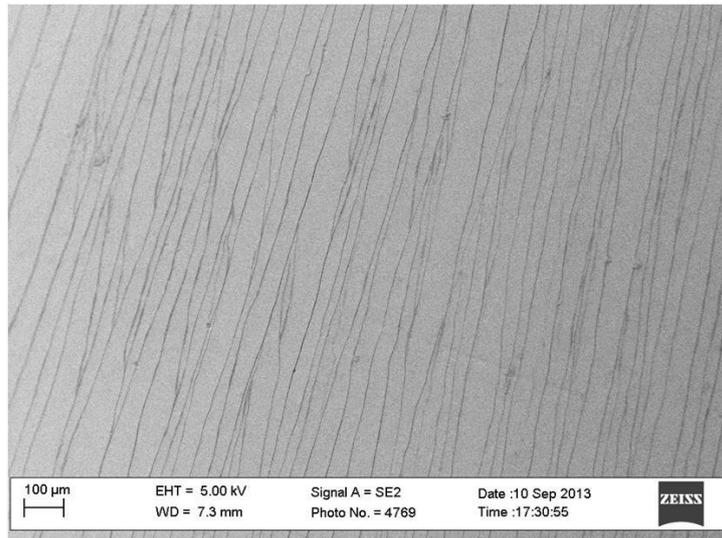


Figura 25. Micrografia SEM della superficie del campione spesso 5 μm e sottoposto ad elongazione pari al 3%.

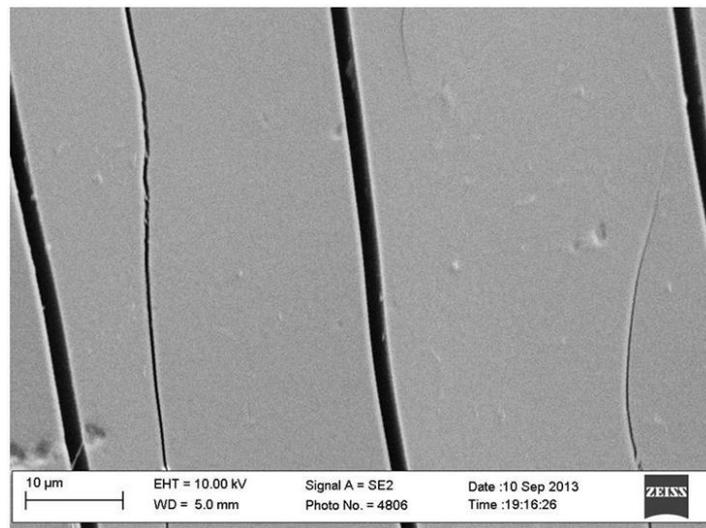
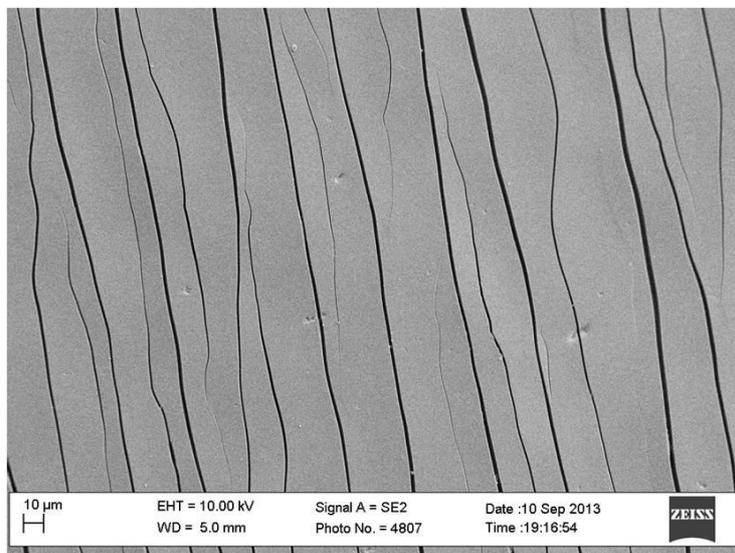
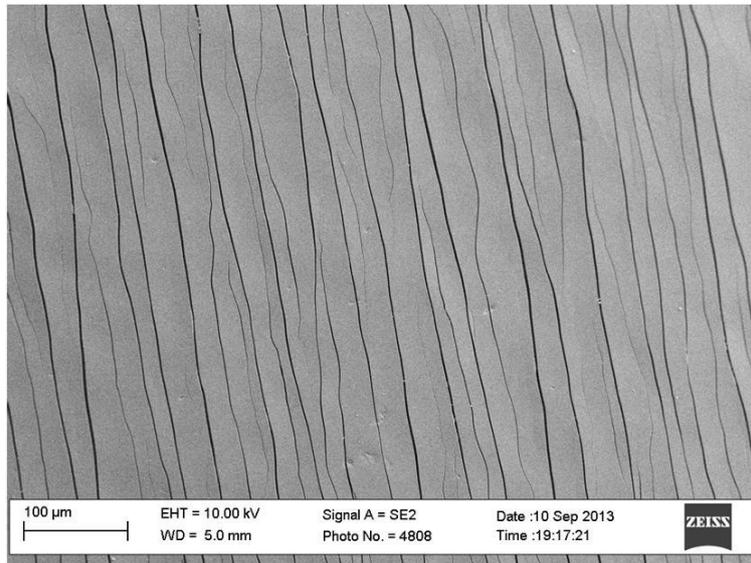


Figura 26. Micrografia SEM della superficie del campione spesso 5 μm e sottoposto ad elongazione pari al 6%.

3.3.3 Provini con rivestimento spesso 10 μm

Questi provini riportano una serie di fratture parallele al senso di piegatura del campione, mediamente meno distanziate rispetto ai molto ravvicinate tra loro rispetto ad entrambi i casi precedenti. Non si osservano in questo caso scalfitture neanche ai bordi dei provini, evidenza di un'ottima adesione.

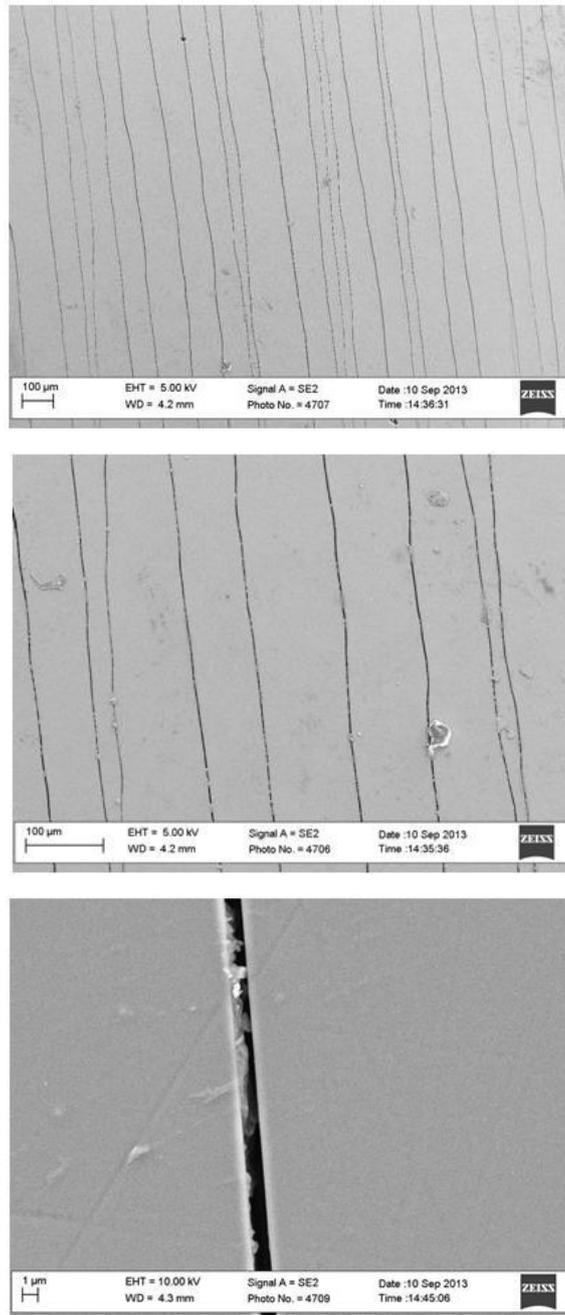


Figura 27. Micrografia SEM della superficie del campione spesso 10 μm e sottoposto ad elongazione pari al 2%.

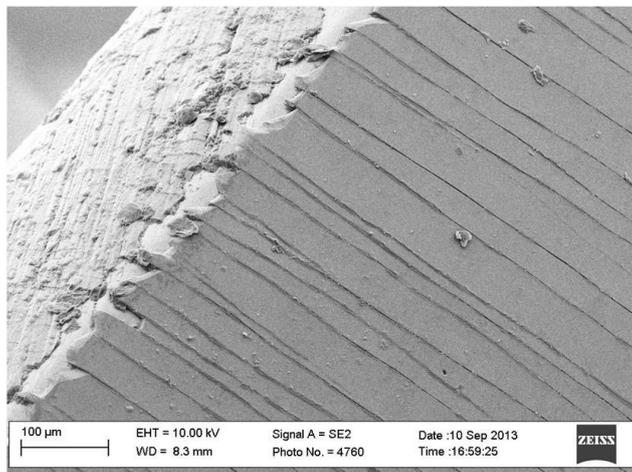
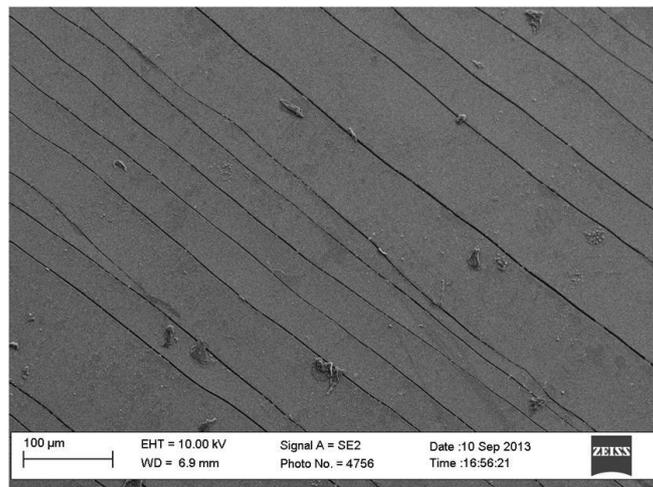
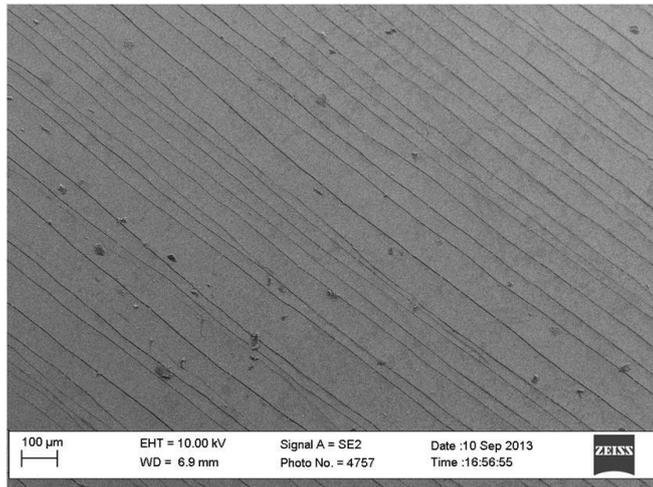


Figura 28. Micrografia SEM della superficie del campione spesso 10 μ m e sottoposto ad elongazione pari al 3%.

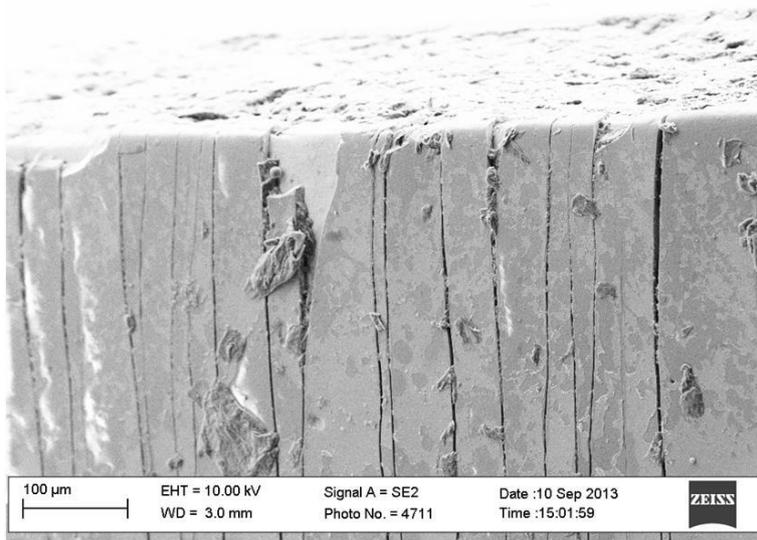
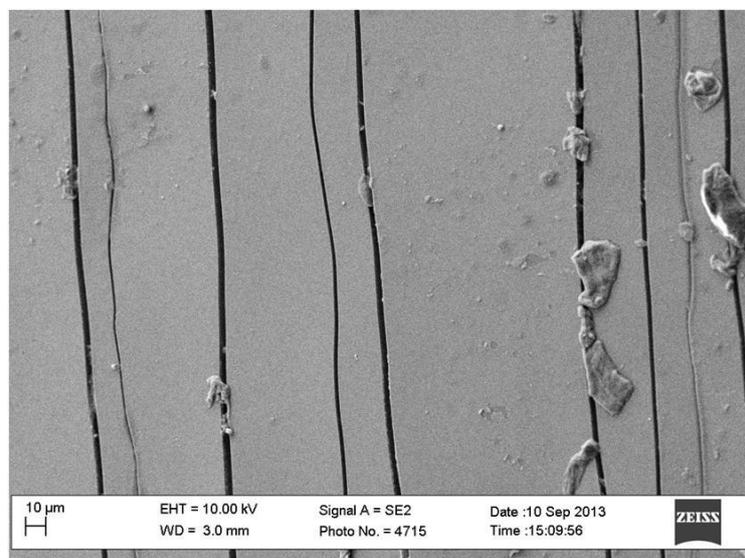
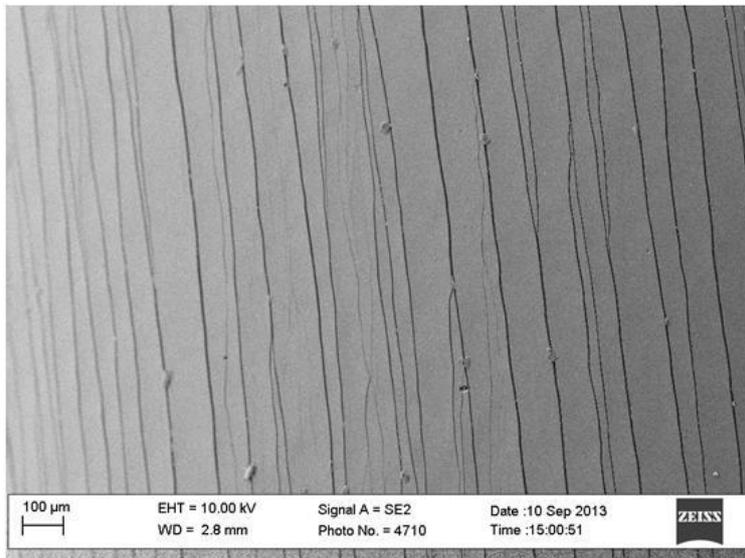


Figura 29. Micrografia SEM della superficie del campione spesso 10 µm e sottoposto ad elongazione pari al 6%.

4. Conclusioni

In conclusione, sono stati fabbricati dei rivestimenti di Al_2O_3 su substrato AISI 316L tramite ablazione laser a temperatura ambiente presso il Center for Nano Science and Technology dell'Istituto Italiano di Tecnologia. I campioni sono stati caratterizzati tramite XRD, SEM e prove di piega presso l'Università di Roma "Tor Vergata". Al termine della campagna sperimentale condotta è possibile trarre le seguenti conclusioni:

1. Tutti i rivestimenti prodotti risultano molto compatti, omogenei e adesi al substrato. Inoltre, la presenza di difetti è assolutamente trascurabile su tutti i campioni analizzati. Nei casi in cui sono presenti difetti di crescita, essi sono riconducibili a una preparazione non ottimale delle superfici.
2. I rivestimenti risultano essere prevalentemente amorfi sebbene dopo trattamento termico è stata osservata la presenza di picchi poco intensi riferibili ad una fase cristallina, in particolare allumina fase gamma. Sono necessarie ulteriori misure di conferma.
3. Le prove di piega hanno mostrato un'eccezionale aderenza dei campioni al substrato sebbene la loro natura intrinsecamente fragile abbia comportato la presenza di cricature uniformi nel coating parallelamente alla direzione di piegatura.
4. Da evidenziare le ottime prestazioni del campione spesso 10 micron che è risultato essere molto compatto e ha ben resistito alle prove di piegatura nonostante l'elevato spessore.

5. Simbologia

CNST: Center for Nano Science and Technology

CVD: Chemical Vapor Deposition

EDX: Energy-Dispersive X-ray spectroscopy

IIT: Istituto Italiano di Tecnologia

JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standards

PLD: Pulsed Laser Deposition

PoliMi: Politecnico di Milano

PS: Plasma Spray

SEM: Scanning Electron Microscopy

TEM: Transmission Electron Microscopy

XRD: X-Ray Diffraction

6. Bibliografia

- [1] F. Di Fonzo et al. Appl. Phys. A 93 (2008) 765-769.
- [2] F. García Ferré, E. Bertarelli, A. Chiodoni, D. Carnelli, D. Gastaldi, P. Vena, M.G. Beghi, F. Di Fonzo. Acta Mater. 61 (2013) 2662-2670.
- [3] F. García Ferré, M. Ormellese, F. Di Fonzo, M.G. Beghi. *Advanced Al₂O₃ coatings for high temperature operation of steels in heavy liquid metals: a preliminary study*, Corr. Sci. (2013), in press, <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2013.07.039>.

7. Lista delle figure

Figura 1. Rappresentazione nel piano E-v dei risultati delle misure di nanoindentazione e spettroscopia Brillouin, e la loro combinazione tramite uno stimatore che fornisce delle regioni di confidenza	5
Figura 2. Immagine SEM della superficie dei rivestimenti di allumina dopo prove di nanoscratch (punta conica da 10 μm , carico massimo 500 mN). Non è stata osservata la delaminazione dei rivestimenti e, pertanto, non è stato possibile definire un carico critico per la delaminazione.....	5
Figura 3. Risultati del test preliminare di corrosione in Pb liquido stagnante a 550 °C per 500 ore su campioni rivestiti con allumina prodotta tramite ablazione laser.	6
Figura 4. Micrografie SEM della superficie del rivestimento Al_2O_3 200 a a) 5kx e b) 20kx.	8
Figura 5. Micrografie SEM della superficie del rivestimento Al_2O_3 300 a) 50kx, b) 100kx.....	9
Figura 6. Micrografia SEM della superficie del rivestimento Al_2O_3 400 a 100kx.....	9
Figura 7. Micrografie SEM della sezione del rivestimento Al_2O_3 200 a) 2kx, b) 5kx, c) 10kx.	10
Figura 8. Micrografie SEM della sezione del rivestimento Al_2O_3 300 a) 5kx, b) 10kx.....	10
Figura 9. Micrografie SEM della sezione del rivestimento Al_2O_3 400 a) 1.2kx, b) 5 kx c) 10kx.	11
Figura 10. Pattern di diffrazione del campione Al_2O_3 200 (rivestimento Al_2O_3 depositato su 316L) acquisito utilizzando l'ottica delle polveri.	13
Figura 11. Pattern di diffrazione del campione Al_2O_3 200 (rivestimento Al_2O_3 depositato su 316L) acquisito utilizzando l'ottica thin film.	13
Figura 12. Pattern di diffrazione del campione Al_2O_3 200 (rivestimento Al_2O_3 depositato su 316L) acquisito utilizzando l'ottica thin film (ingrandimento dell'intervallo 2θ 41-47°).....	14
Figura 13. Pattern di diffrazione del campione Al_2O_3 300 (rivestimento Al_2O_3 depositato su 316L) acquisito utilizzando l'ottica thin film.....	14
Figura 14. Pattern di diffrazione del campione Al_2O_3 400 (rivestimento Al_2O_3 depositato su 316L) acquisito utilizzando l'ottica thin film.....	15
Figura 15. Pattern di diffrazione del campione Al_2O_3 200 dopo trattamento termico a 600 °C per 24 h (rivestimento Al_2O_3 depositato su 316L) acquisito utilizzando l'ottica thin film.....	15
Figura 16. Pattern di diffrazione del campione Al_2O_3 300 dopo trattamento termico a 600 °C per 24 h (rivestimento Al_2O_3 depositato su 316L) acquisito utilizzando l'ottica thin film.....	16
Figura 17. Pattern di diffrazione del campione Al_2O_3 400 dopo trattamento termico a 600 °C per 24 h (rivestimento Al_2O_3 depositato su 316L) acquisito utilizzando l'ottica thin film.....	16
Figura 18. Pattern di diffrazione del campione Al_2O_3 400 dopo trattamento termico a 600 °C per 24 h (rivestimento Al_2O_3 depositato su 316L) acquisito utilizzando l'ottica delle polveri.	17
Figura 19. Apparato per le prove di piega a diversi angoli di curvatura.	19
Figura 20. Foto dei campioni dopo la prova di piega. Il rivestimento è presente sull'estradosso delle lamine piegate.....	20

Figura 21. Micrografia SEM della superficie del campione spesso 1 μm e sottoposto ad elongazione pari al 3%	21
Figura 22. Micrografia SEM della superficie del campione spesso 1 μm e sottoposto ad elongazione pari al 6%	22
Figura 23. Micrografia SEM della superficie del campione spesso 1 μm e sottoposto ad elongazione pari al 11%	23
Figura 24. Micrografia SEM della superficie del campione spesso 5 μm e sottoposto ad elongazione pari al 2%	24
Figura 25. Micrografia SEM della superficie del campione spesso 5 μm e sottoposto ad elongazione pari al 3%	25
Figura 26. Micrografia SEM della superficie del campione spesso 5 μm e sottoposto ad elongazione pari al 6%	26
Figura 27. Micrografia SEM della superficie del campione spesso 10 μm e sottoposto ad elongazione pari al 2%	27
Figura 28. Micrografia SEM della superficie del campione spesso 10 μm e sottoposto ad elongazione pari al 3%	28
Figura 29. Micrografia SEM della superficie del campione spesso 10 μm e sottoposto ad elongazione pari al 6%	29

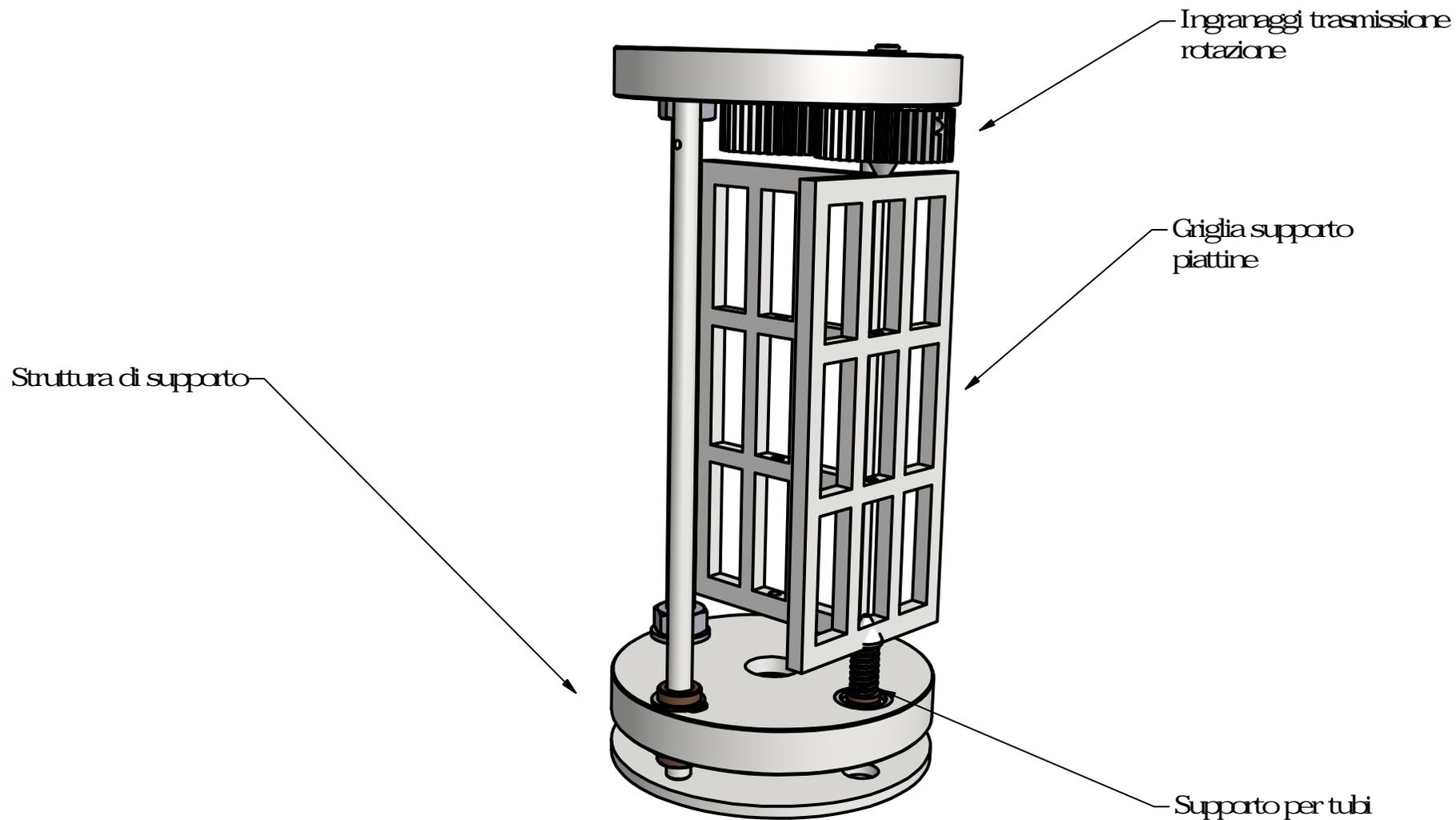
8. Lista delle tabelle

Tabella 1. Rivestimenti PLD di Al ₂ O ₃ su 316L.....	6
Tabella 2. Spessori dei coatings e condizioni di prova per le prove di piega.....	18

9. Elenco degli allegati

Allegato 1. Disegni del manipolatore per la deposizione di rivestimenti su substrati cilindrici.

Dettaglio Portacampioni



Schema Manipolatore Campioni

