



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

*M.G. Beghi, E. Besozzi, M. Ricotti, F. Garcia Ferré, F. Di Fonzo*



## Sviluppo di Ricoperture per la Protezione di Materiali Strutturali Operanti in Sistemi Nucleari Refrigerati a Piombo Mediante Tecniche di Ablazione Laser

M.G. Beghi, E. Besozzi, M. Ricotti, F. Garcia Ferré, F. Di Fonzo - CIRTEN POLIMI, UNITV

Settembre 2014

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2013

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 e collaborazione ai programmi internazionali per il nucleare di IV generazione"

Responsabile scientifico ENEA: Mariano Tarantino

Responsabile scientifico CIRTEN: Giuseppe Forasassi

**Titolo**

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

**Ente emittente POLIMI (CIRTEN)**

# 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:** Tecnologia dei metalli liquidi  
 Generation IV reactors  
 Caratterizzazione dei Materiali

**Sommario**

L'oggetto di questo task è il proseguimento dello sviluppo di un rivestimento di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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). Nell'ambito del PAR 2012 era stato mostrato che la deposizione per ablazione laser o PLD (Pulsed Laser Deposition) rappresenta una scelta promettente.

**Note**

Rapporto emesso da POLIMI (CIRTEN).

**Autori:**

M. G. Beghi, E. Besozzi, M. Ricotti, F. García Ferré, F. Di Fonzo

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

2			NOME			
			FIRMA			
1			NOME			
			FIRMA			
0	EMISSIONE	26/09/2014	NOME	Mariano Tarantino	NA	Mariano Tarantino
			FIRMA			
REV.	DESCRIZIONE	DATA		CONVALIDA	VISTO	APPROVAZIONE



**CIRTEN**

**Consorzio Interuniversitario per la Ricerca Tecnologica Nucleare**

**POLITECNICO DI MILANO (IIT)**

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

---

### **Autori**

M. G. Beghi

E. Besozzi

M. Ricotti

F. García Ferré

F. Di Fonzo

**CERSE-POLIMI- RL 1496/2014**

**MILANO, Settembre 2014**

Lavoro svolto in esecuzione dell'Attività LP2. B1\_c  
AdP MSE-ENEA sulla Ricerca di Sistema Elettrico - Piano Annuale di Realizzazione 2013  
Progetto B.3.1 "Sviluppo competenze scientifiche nel campo della sicurezza nucleare e collaborazione ai programmi internazionali per il nucleare di IV generazione

## Sommario

1.	Introduzione	3
2.	Deposizione di rivestimenti di Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> su campioni cilindrici	4
3.	Sviluppo della struttura dei rivestimenti: il bonding layer	7
4.	Prove di corrosione	9
5.	Conclusioni	12
6.	Simbologia	13
7.	Bibliografia	14
8.	Lista delle figure	15
9.	Short CV degli autori	16

## 1. Introduzione

L'oggetto di questo task è il proseguimento dello sviluppo di un rivestimento di  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $600^\circ\text{C}$ , 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). Nell'ambito del PAR 2012 era stato mostrato che la deposizione per ablazione laser o PLD (*Pulsed Laser Deposition*) rappresenta una scelta promettente.

Il presente report presenta le attività svolte dal Politecnico di Milano, con la collaborazione di Istituto Italiano di Tecnologia (IIT) - Center for Nano Science and Technology @PoliMi. PoliMI ha coordinato la fabbricazione e la caratterizzazione di rivestimenti di  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tramite PLD, avvalendosi anche della collaborazione dell'ing. Edoardo Besozzi, che aveva svolto un tirocinio di formazione, finanziato da PAR 2012.

Due sono i principali risultati ottenuti col presente PAR: in primo luogo, con il PAR 2012 era stato progettato il portacampioni – manipolatore con il quale sarebbe stato possibile ricoprire campioni di geometria cilindrica. Il portacampioni è stato realizzato, installato nella camera di deposizione, e collaudato. Sono qui presentati i primi campioni prodotti con geometria cilindrica. Campioni di questa geometria permetteranno di effettuare prove meccaniche in condizioni di vincolo ben più gravose e rappresentative di quelle ottenibili con campioni a geometria di piattina.

In secondo luogo, dopo le prove presentate nel PAR 2012, condotte su campioni di acciaio ferritico-martensitico, l'interesse per l'utilizzo nei reattori a piombo si è spostato verso acciai austenitici, quali l'AISI316L e il 1515Ti. Detti acciai sono più gravosi dal punto di vista della compatibilità termomeccanica con i ricoprimenti di allumina, in particolare perché hanno un coefficiente di dilatazione termica maggiore. Al fine di limitare le possibili criticità dovute alla differente dilatazione termica è stata sviluppata la tecnica di ricoprimiento con l'interposizione di un bonding layer tra substrato e coating. Una serie di campioni di acciaio austenitico ricoperti con questa nuova modalità è stata sottoposta a prove di corrosione analoghe a quelle svolte in precedenza su campioni di acciaio ferritico-martensitico, ottenendo risultati altrettanto incoraggianti.

## 2. Sviluppo della struttura dei rivestimenti: il bonding layer

L'attività sperimentale fino al PAR 2012 era maggiormente rivolta agli acciai ferritici o ferritico-martensitici. Le prove effettuate non avevano messo in luce problematiche dovute alla differenza di dilatazione termica tra substrato e coating, indicando la bontà dell'adesione e una limitata differenza tra i coefficienti di dilatazione termica. Non era stato possibile (e non è ancora possibile) misurare direttamente il coefficiente di dilatazione termica del coating, ma i valori disponibili per lo zaffiro sono attorno a  $8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ , non molto diversi dai valori tipici degli acciai ferritico-martensitici. A causa delle limitazioni cui è soggetto l'utilizzo degli acciai ferritico-martensitici l'interesse prevalente si è successivamente spostato sugli acciai austenitici, quali l'AISI 316L e il 1515Ti. I coefficienti di dilatazione degli acciai austenitici sono sensibilmente superiori a quelli dei ferritico-martensitici (tra  $12$  e  $16 \times 10^{-6}$  per 1515Ti da RT a  $600^{\circ}\text{C}$ ), e rendono quindi più critica la differenza di dilatazione tra substrato e coating.

Al fine di contenere le possibili criticità dovute alla differenza di dilatazione termica si è deciso di interporre un bonding layer tra substrato e coating. La scelta è caduta sulla lega FeCrAlY (composizione 17,5Cr-9Al-0,5Y-Fe balance), già ampiamente utilizzata nel settore delle turbine a gas, con finalità assolutamente analoghe. La lega FeCrAlY viene efficientemente deposta mediante la tecnica di RF sputtering. E' stata pertanto realizzata una nuova camera di deposizione, nella quale sono presenti sia una sorgente PLD, da utilizzare per la deposizione dei coating di  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , come già correntemente fatto, sia una sorgente RF sputtering, da utilizzare per la deposizione del bonding layer.



Figura 1. Immagine scattata durante il processo di deposizione del bonding layer in lega FeCrAlY su substrato cilindrico.

I bonding layer della lega FeCrAlY depositi per RF sputtering hanno struttura nanocristallina/nanoporosa, come si può vedere in Figura 2.

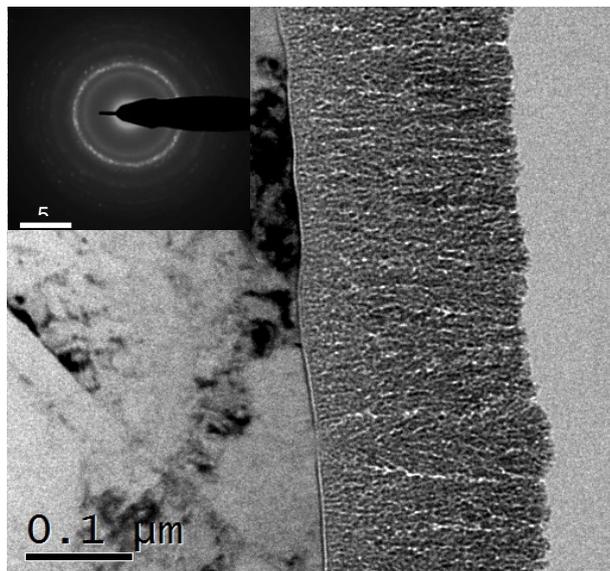


Figura 2. Immagine TEM del substrato e del bonding layer. L'inserto in alto a sinistra mostra il pattern di diffrazione elettronico, il quale rivela la natura nanocristallina del bonding layer.

A seguito di alcune prove preliminari, la struttura dei campioni "standard" che si è deciso di utilizzare per le diverse prove di:

- ciclaggio termico: vedi report xxx;
- irraggiamento: vedi report RdS/PAR2013/032 - ADPFISS – LP2 – 064;
- corrosione in Pb stagnante: vedi il presente report, Sez. 4.

è la seguente, presentata in Figura 3:

- substrato: AISI316L e 1515Ti, preparato con levigatura (carte di diversa granulometria, utilizzate in successione) e lavaggio in acetone;
- bonding layer: lega FeCrAlY deposita per RF sputtering, spessore 200 nm;
- top coat: allumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) deposita per PLD, spessore 1.3  $\mu\text{m}$ .

Per le prove di ciclaggio termico sono stati inoltre prodotti campioni con top coat di spessore maggiore di quello "standard", al fine di esplorare l'effetto dei maggiori sforzi all'interfaccia causati dalla maggiore rigidità del coating.

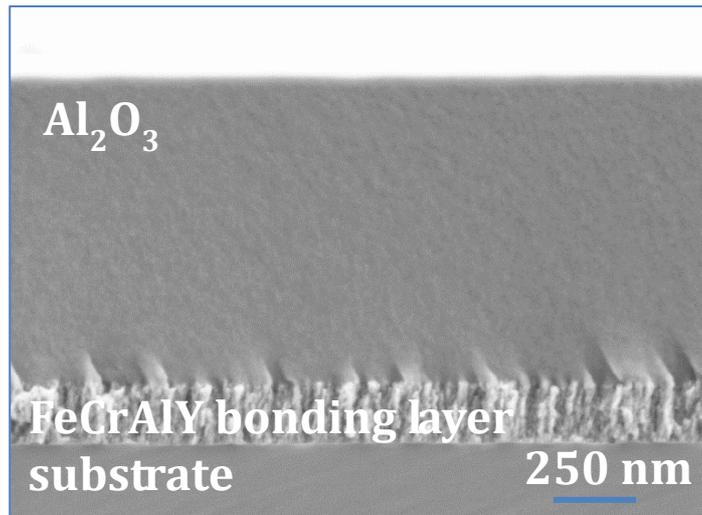


Figura 3. Immagine SEM della cross section dei campioni “standard”. La struttura del coating consiste in un bonding layer dello spessore di circa 200 nm e di un topcoat denso e compatto di allumina, dello spessore di circa 1,3  $\mu\text{m}$ .

### 3. Deposizione di rivestimenti di $\text{Al}_2\text{O}_3$ su campioni cilindrici

Nell'ambito del PAR 2012 era stato progettato un portacampioni manipolatore che permettesse la deposizione su campioni cilindrici. Il portacampioni manipolatore è stato realizzato, ed è stato installato nella camera di deposizione in cui sono presenti le due sorgenti: RF sputtering e PLD.

Con una serie di prove è stata dimostrata la fattibilità della deposizione su substrati cilindrici. In Figura 4 è mostrato un campione avente struttura analoga alla struttura "standard" descritta in Sez. 2:

- substrato di AISI316L (tubo del diametro di 6mm e della lunghezza di 10 cm);
- bonding layer di FeCrAlY prodotto per sputtering RF (condizioni di deposizione:  $5 \text{ W/cm}^2$ ,  $2.5 \text{ Pa Ar}$ , vuoto di base  $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ );
- topcoat di  $\text{Al}_2\text{O}_3$  prodotto per PLD (fluenza di circa  $3 \text{ J/cm}^2$ , pressione in camera di  $0.1 \text{ Pa}$  di  $\text{O}_2$ , vuoto di base  $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ ).

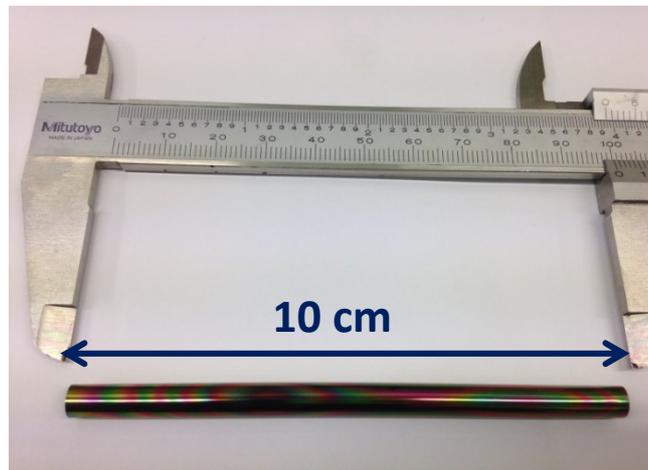


Figura 4. Campione cilindrico di AISI 316L con coating di allumina. Il diametro esterno del tubo è di 6mm.

Su campioni di questo tipo sono pianificate prove di creep, che si possono effettuare in modo semplice, in condizioni di carico semi controllate, caricando il tubo con acqua distillata, chiudendolo sulle estremità con tappi del tipo 'Swagelok' (vedi Figura 5), e portandolo quindi in temperatura.



Figura 5. Campione di tubo cilindrico di AISI 316L con coating di allumina, chiuso con tappi di tipo Swagelok, per effettuare valutazioni di comportamento a creep sotto la pressione interna di vapor d'acqua.

## 4. Prove di Corrosione

Prove di corrosione sono state condotte su piattine 1515Ti e AISI316L ricoperte con il coating "standard". Le prove sono state svolte a 600°C per 500 h e 1000h in condizioni "dissolutive", mostrate nel diagramma di Ellingham di Figura 6.

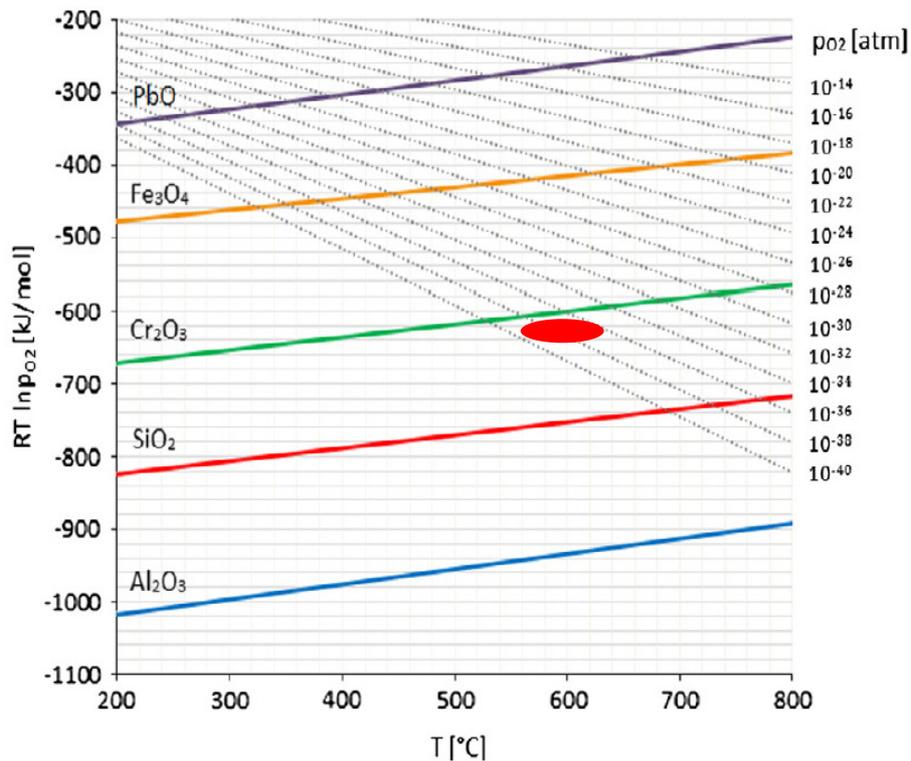


Figura 6. Condizioni in cui sono state svolte le prove di corrosione in Pb stagnante. Le condizioni sono 'dissolutive' perché il contenuto di ossigeno è insufficiente a formare ossidi di cromo e di ferro stabili, in grado di contrastare l'azione di dissoluzione da parte del Pb liquido.

All'osservazione macroscopica l'esito risulta positivo, come mostrato in Figura 7. Sono in corso analisi in cross-section al SEM; le immagini al microscopio ottico (Figure 8-9), che non sono ad alta risoluzione ma permettono l'osservazione del campione su grande scala, mostrano che il rivestimento protegge il substrato. Il campione di 1515Ti non ricoperto presenta dissoluzione generalizzata, mentre il campione 1515Ti ricoperto risulta protetto dalla penetrazione del Pb. E' interessante notare che nel bordo curvo di una piattina il rivestimento è stato efficace (Fig. 9).



Figura 7. Piattine di 1515Ti sottoposte a prove di corrosione in Pb stagnante, nelle condizioni di Fig. 6. A sinistra: piattina non ricoperta; a destra: piattina ricoperta, dalla quale è stato staccato volontariamente un pezzetto di Pb solidificato.

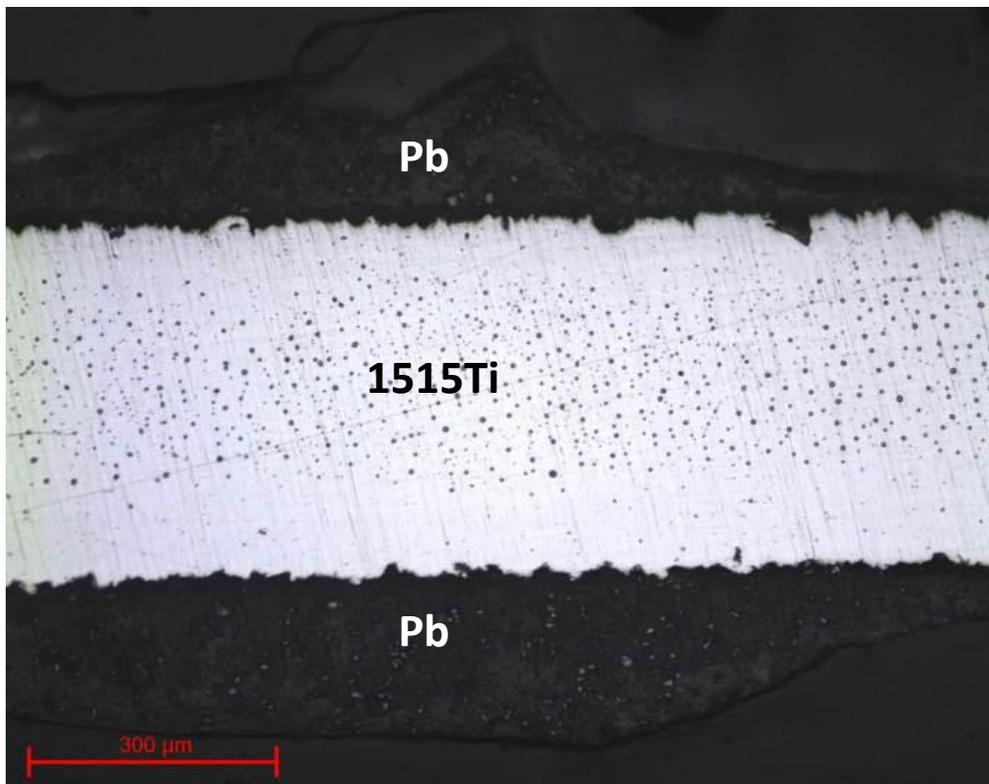


Figura 8. Immagine al microscopio ottico della cross section di un campione di acciaio 1515Ti non ricoperto ed esposto al Pb liquido. L'acciaio evidenzia segni di dissoluzione generalizzata.

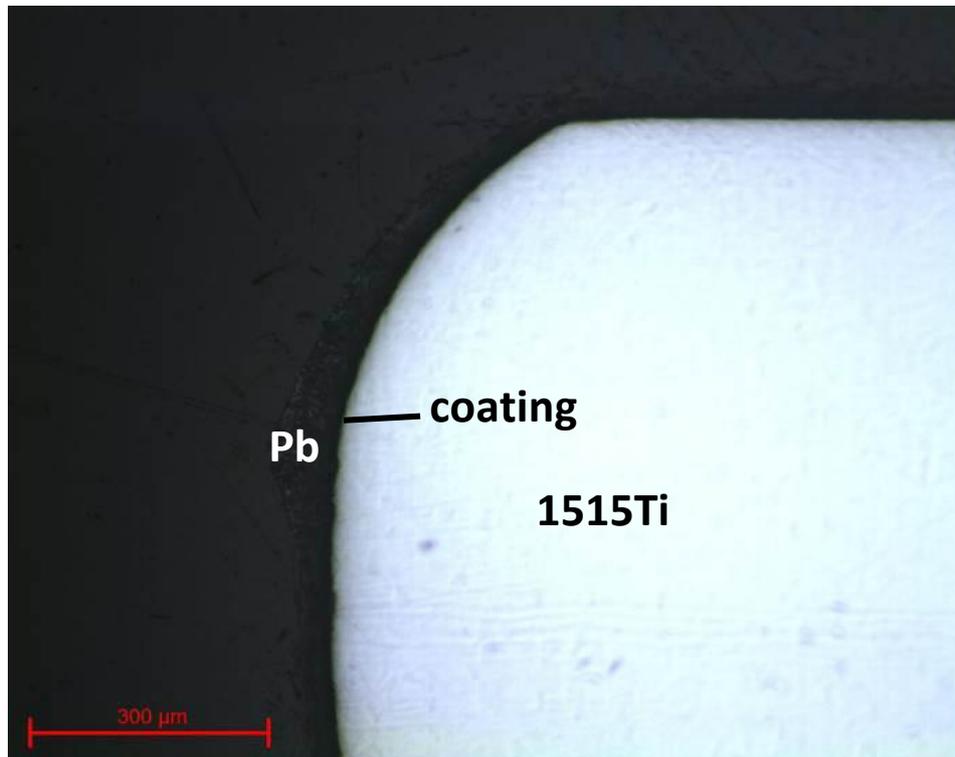


Figura 9. Immagine al microscopio ottico della cross section di un campione di acciaio 1515Ti ricoperto ed esposto al Pb liquido. Non sono evidenti segni di corrosione, anche sulla superficie curva del bordo del campione. Su questa scala il coating non è visibile.

## 5. Conclusioni

Con il PAR 2013 sono stati conseguiti due risultati principali.

Il primo è dato dalla realizzazione e dal collaudo del portacampioni – manipolatore, già progettato nell'ambito del PAR 2012, con il quale è stato possibile ricoprire campioni di geometria cilindrica. Sono così stati prodotti i primi campioni con geometria cilindrica, ben più rappresentativi di quelli a geometria di piattina.

In secondo luogo, la tecnica di deposizione di rivestimenti protettivi di allumina deposti mediante PLD, già dimostrata con successo nell'ambito del nel PAR 2012 per gli acciai ferritico-martensitici, è stata ulteriormente sviluppata per la ricopertura di acciai austenitici, quali l'AISI316L e il 1515Ti. In considerazione del coefficiente di dilatazione termica di questi acciai, maggiore di quello degli acciai ferritico-martensitici, è stata sviluppata l'interposizione di un bonding layer di lega FeCrAlY.

Una serie di campioni di acciaio austenitico ricoperti in questo modo è stata sottoposta a prove di corrosione in piombo stagnante. L'analisi dei campioni è tuttora in corso, e i primi risultati sono incoraggianti quanto quelli ottenuti in precedenza su campioni di acciaio ferritico-martensitico.

## 6. 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

## 7. 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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings for high temperature operation of steels in heavy liquid metals: a preliminary study,*

Corrosion Science **77** (2013) 375-378

<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2013.07.039>.

## 8. Lista delle figure

Figura 1. Immagine scattata durante il processo di deposizione del bonding layer in lega FeCrAlY su substrato cilindrico.

Figura 2. Immagine TEM del substrato e del bonding layer. L'inserto in alto a sinistra mostra il pattern di diffrazione elettronico, il quale rivela la natura nanocristallina del bonding layer.

Figura 3. Immagine SEM della cross section dei campioni "standard". La struttura del coating consiste in un bonding layer dello spessore di circa 200 nm e di un topcoat denso e compatto di allumina, dello spessore di circa 1,3  $\mu\text{m}$ .

Figura 4. Campione cilindrico di AISI 316L con coating di allumina. Il diametro esterno del tubo è di 6mm.

Figura 5. Campione di tubo cilindrico di AISI 316L con coating di allumina, chiuso con tappi di tipo Swagelok, per effettuare valutazioni di comportamento a creep sotto la pressione interna di vapor d'acqua.

Figura 6. Condizioni in cui sono state svolte le prove di corrosione in Pb stagnante. Le condizioni sono 'dissolutive' perché il contenuto di ossigeno è insufficiente a formare ossidi di cromo e di ferro stabili, in grado di contrastare l'azione di dissoluzione da parte del Pb liquido.

Figura 7. Piattine di 1515Ti sottoposte a prove di corrosione in Pb stagnante, nelle condizioni di Fig. 6. A sinistra: piattina non ricoperta; a destra: piattina ricoperta, dalla quale è stato staccato volontariamente un pezzetto di Pb solidificato.

Figura 8. Immagine al microscopio ottico della cross section di un campione di acciaio 1515Ti non ricoperto ed esposto al Pb liquido. L'acciaio evidenzia segni di dissoluzione generalizzata.

Figura 9. Immagine al microscopio ottico della cross section di un campione di acciaio 1515Ti ricoperto ed esposto al Pb liquido. Non sono evidenti segni di corrosione, anche sulla superficie curva del bordo del campione. Su questa scala il coating non è visibile.

## 9. Short CV degli autori

### Marco G. Beghi

- 1979: laurea, con lode, in ingegneria Nucleare presso il at Politecnico di Milano.
- 1979/81: servizio civile come operatore in una comunità terapeutica per tossicodipendenti.
- 1981/82 'PhD student' e 'teaching assistant' all'University of California, Los Angeles;
- 1984: ricercatore al Dipartimento di Ingegneria Nucleare, Politecnico di Milano; l'attività di ricerca si focalizza sul comportamento meccanico dei metalli, in particolare la termoelasticità e l'analisi della deformazione plastica in termini di dinamica delle dislocazioni e di termodinamica irreversibile. Membro di organi di governo del Politecnico, quali il Consiglio di Amministrazione e il Senato Accademico Integrato.
- dal 1991: incaricato di corsi di Fisica Sperimentale, Meccanica Quantistica, Fisica della Materia e Materiali Nucleari, in particolare offerti a studenti delle Ingegnerie Nucleare e dei Materiali;
- dal 1994 circa orienta la sua ricerca verso i film sottili e le spettrometrie vibrazionale;
- 2003: professore associate di Fisica della Materia presso il Politecnico di Milano;
- fa parte del Laboratorio Materiali Micro- e Nano-strutturati ([www.nanolab.polimi.it](http://www.nanolab.polimi.it)) del Dipartimento di Energia del Politecnico. Svolge attività di ricerca in fisica dei materiali: produzione di film, per applicazioni sia protettive sia funzionali, mediante tecniche di 'physical vapour deposition', e caratterizzazione di film mediante diffusione inelastica di luce e altre tecniche.  
Co-autore di oltre settanta pubblicazioni 'peer reviewed'.

### Francisco García Ferré

Nato a Buenos Aires, Argentina. Ha ottenuto una Laurea Triennale in Ingegneria Energetica nel 2007 ed una Laurea Specialistica in Ingegneria Nucleare nel 2010, entrambe presso il Politecnico di Milano. Dopo un periodo di un anno al CEA di Cadarache, durante il quale si è occupato della fabbricazione di combustibili nucleari a base di carburo d'Uranio, ha intrapreso un'attività dottorale presso il Center for Nano Science and Technology dell'Istituto Italiano di Tecnologia, in congiunzione con il Politecnico di Milano. Le sue attività riguardano lo sviluppo di rivestimenti avanzati nanocompositi per la protezione di acciai strutturali dalla corrosione da metalli liquidi pesanti, nonché la loro caratterizzazione e la loro analisi sotto irraggiamento. Attende il conseguimento del suo Ph.D. entro Dicembre 2014.

### Edoardo Besozzi

Education	
April 2013	<b>Master Degree in Nuclear Engineering</b> , specialization in Physics of Nuclear Processes, Politecnico di Milano
September 2010	<b>Bachelor Degree in Energy Engineering</b> , with specialization in Nuclear Engineering, Politecnico di Milano

Work experience	
• From November 2014	<b>PhD student in Energy and Nuclear Science and Technology</b> , Politecnico di Milano, Department of Energy
• February 2014 – November 2014	<b>Research Fellowship</b> , Politecnico di Milano, Department of Energy, NanoLab – Micro and Nanostructured Materials Lab
• May 2013 – December 2013	<b>Internship</b> , Politecnico di Milano, Department of Energy