



Ricerca di Sistema elettrico

# Report sulla Caratterizzazione di Rivestimenti Mediante Prove di Irraggiamento con Ioni Pesanti

*M.G. Beghi, F. Carcia Ferré, F. Di Fonzo, M.E. Angiolini*



Report sulla Caratterizzazione di Rivestimenti Mediante Prove di Irraggiamento con Ioni Pesanti

M.G. Bechi, F. Garcia Ferré, F. Di Fonzo, M.E. Angiolini - 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**

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

**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**

Il presente rapporto riporta le attività di caratterizzazione del comportamento sotto irraggiamento con ioni pesanti svolte nell'ambito dell'azione LP2.B1 dell'accordo di programma ENEA-MISE 2013-14. L'attività si inserisce nel contesto delle attività di ricerca e sviluppo sulle ricoperture per la protezione dalla corrosione da metallo liquido pesante, per materiali strutturali utilizzati in ambito nucleare. Il rapporto è costituito da due parti. Il primo contributo ad opera del Politecnico di Milano riporta la caratterizzazione dei coating di allumina prodotti tramite Pulsed Laser Deposition (PLD) irraggiati durante la campagna sperimentale 2012-2013 presso la piattaforma sperimentale JANNUS dei centri di ricerca CEA di Saclay (SRMP) e di Orsay (CSNSM). Nel secondo contributo si riporta la progettazione della campagna di irraggiamento con ioni pesanti di rivestimenti multistrato FeCrAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PVD e di allumina PLD da eseguire presso la facility di irraggiamento SIRAD dei Laboratori Nazionali di Legnaro dell'Istituto Nazionale di Fisica Nucleare

**Note**

Rapporto emesso da POLIMI (CIRTEN).

**Autori:**

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

**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**

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

---

## **Autori**

M. G. Beghi,

F. García Ferré

F. Di Fonzo

**CERSE-POLIMI- RL 1497/2014**

**MILANO, Settembre 2014**

Lavoro svolto in esecuzione dell'Attività LP2. B1\_e  
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. Progettazione dei campioni e delle prove di irraggiamento .....	4
3. Esiti dell'irraggiamento e caratterizzazione dei campioni irraggiati.....	7
4. Simbologia	15
5. Bibliografia	16
6. Lista delle figure	17
7. Lista delle tabelle	18
8. Short CV degli autori	19

## 1. Introduzione

Obiettivo di questo *task* è una prima caratterizzazione del comportamento sotto irraggiamento dei coating di allumina prodotti tramite PLD. L'irraggiamento viene effettuato mediante ioni pesanti, i quali, rispetto ai neutroni, hanno il duplice vantaggio di raggiungere un danno da irraggiamento elevato in tempi brevi ed a bassi costi, e di non indurre l'attivazione dei campioni irraggiati, il che ovviamente facilita la loro successiva caratterizzazione. L'irraggiamento è stato condotto presso la piattaforma sperimentale JANNUS dei centri di ricerca CEA di Saclay (SRMP) e di Orsay (CSNSM).

Questa piattaforma sperimentale è gestita dall'istituzione francese EMIR, la quale raduna diverse piattaforme sperimentali per l'irraggiamento di materiali con ioni pesanti, e che attribuisce tempo macchina sulla base dei progetti che vengono presentati, e che vengono valutati da una commissione scientifica. Ad ogni progetto può essere messo a disposizione un tempo macchina fino a un massimo di 5 giorni lavorativi; ulteriori informazioni sono disponibili sul sito internet: <http://emir.in2p3.fr/>.

Il riferimento è qui al progetto che è stato illustrato nel rapporto PAR 2012, e che è stato presentato alla commissione scientifica di EMIR. Il progetto ha ricevuto una valutazione positiva dalla commissione scientifica, la quale ha messo a disposizione un tempo macchina di 5 giorni, per irraggiamenti da svolgersi presso il centro CEA di Saclay e presso il centro CEA di Orsay. La sessione di irraggiamento è stata svolta nella primavera del 2014.

## 2. Progettazione dei campioni e delle prove di irraggiamento

Vengono dapprima richiamati i criteri di progetto degli irraggiamenti, già descritti in maggior dettaglio nel rapporto PAR 2012. Lo strumento di calcolo utilizzato è il codice SRIM (software gratuito disponibile online), che viene normalmente utilizzato anche dal personale dei centri SRMP (Saclay) e CSNSM (Orsay). Gli irraggiamenti sono stati progettati con l'attiva collaborazione del personale dei centri stessi, e facendo tesoro della loro esperienza.

Presso il centro SRMP sono state irraggiate piattine di acciaio 1515Ti, utilizzando il supporto appositamente progettato e già presentato nel rapporto PAR 2012. Il supporto è in grado di alloggiare 4 piattine di 1,5 cm di larghezza, per 3 cm di lunghezza ed 1 mm di spessore. Le piattine ricoperte sono destinate a essere successivamente caratterizzate tramite XRD, SEM, spettroscopia Raman e TEM ex-situ. L'acciaio 1515Ti, fornito da ENEA, è stato scelto perché è attualmente il materiale di maggior interesse in vista della realizzazione dei reattori refrigerati a piombo. Presso il centro CSNSM è invece possibile effettuare osservazioni tramite TEM in situ durante l'irraggiamento, e caratterizzare così l'evoluzione della struttura durante l'irraggiamento stesso. La progettazione dei campioni per queste osservazioni è dettata dalla necessità di rendere possibile l'osservazione TEM; in particolare lo spessore non deve superare i 100 nm, al fine di permettere la trasmissione degli elettroni. Per queste misure i coating sono stati depositati direttamente su griglie TEM standard col supporto per la crescita di film. Seguendo le raccomandazioni del personale del centro sono stati utilizzati un supporti in  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , noto per la stabilità sotto irraggiamento ed in temperatura.

Nella scelta degli ioni con cui effettuare l'irraggiamento, e della loro energia, il criterio principale è quello di assicurare che l'irraggiamento con ioni sia il più possibile rappresentativo di quello con neutroni. A questo scopo, il parametro più significativo è il cosiddetto rapporto ENSP (Electronic to Nuclear Stopping Power), che essenzialmente dà il rapporto tra la quantità di energia che gli ioni cedono direttamente agli elettroni del materiale, causando un riscaldamento ma non un danno permanente, e l'energia che invece è ceduta in collisioni dirette con altri nuclei, e che è responsabile dei 'displacements' atomici, cioè genera i dpa (displacements per atom). E' utile ricordare che anche nel caso dell'irraggiamento con neutroni l'urto primario avviene tra il neutrone e un nucleo, che diventa il 'Primary Knocked-on Atom (PKA)', e che a quel punto è uno ione energetico che genera una cascata collisionale, analogamente a quanto accade nell'irraggiamento con ioni.

Nei reattori a piombo di quarta generazione lo spettro neutronico previsto, e i materiali previsti, permettono di stimare un valore del rapporto ENSP attorno a 4 [1]. L'irraggiamento con ioni leggeri genera rapporti ENSP molto maggiori, anche superiori a 1000: il danno da loro causato nel materiale non è pertanto rappresentativo del tipo di danno che si avrebbe in reattore. Invece ioni pesanti quali gli ioni  $\text{Au}^{3+}$



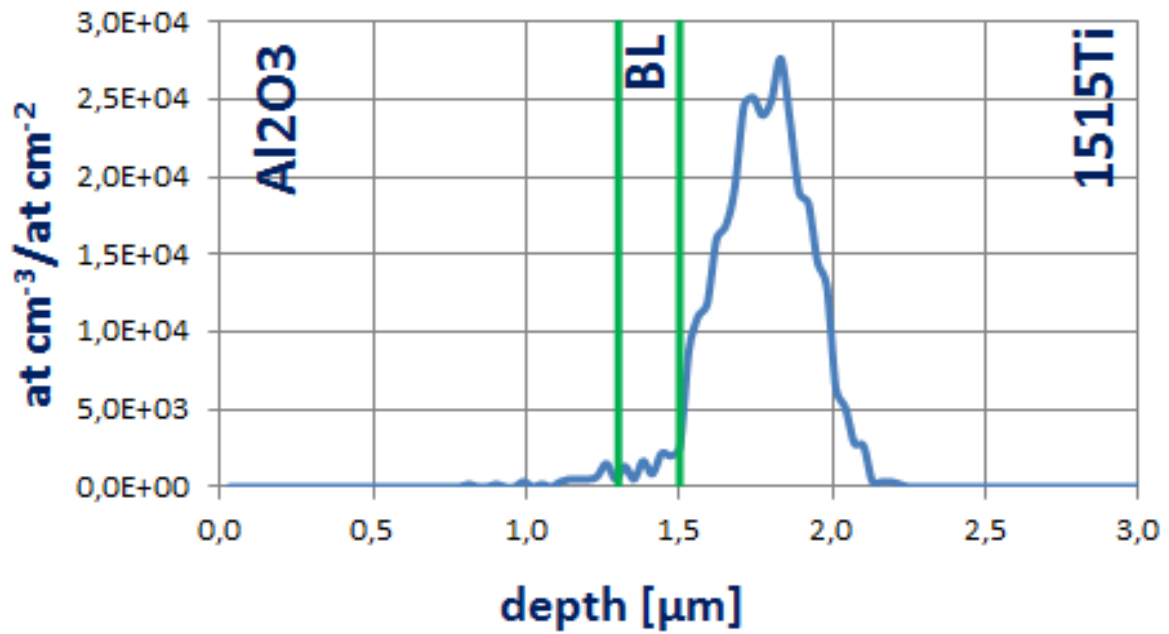
permettono di ottenere valori compresi tra 1 e 5; inoltre, come sottolineato in [1], gli ioni pesanti sono in grado di massimizzare il danno da irraggiamento per unità di percorso nei materiali ceramici isolanti; gli ioni oro hanno anche il vantaggio di non introdurre cambiamenti chimici nel materiale in seguito all'impiantazione.

Il titolo del progetto presentato a suo tempo a EMIR è: *"Structural and mechanical stability of an advanced Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite coating under ion irradiation up to high dpa"*. L'obiettivo principale della proposta era quello di raggiungere i 100 dpa a 600 °C nei coating considerati, dato che per i reattori al Pb si prevede una dose di irraggiamento attorno a questi valori ed a tale temperatura. Le simulazioni effettuate preventivamente con il codice SRIM avevano preso in considerazione diversi valori di flusso ionico, che ovviamente permettevano di raggiungere le fluenze corrispondenti ai livelli di dpa desiderati in tempi diversi. Non era in realtà possibile conoscere i livelli di flusso ionico ottenibili, e sostenibili, per i diversi ioni e le diverse energie. All'atto dell'effettuazione degli irraggiamenti si è constatato che il modo migliore per raggiungere, nel tempo a disposizione, gli elevati livelli di dpa desiderati, e il tipo di profilo di impiantazione desiderato, era quello di utilizzare simultaneamente due fasci. Gli irraggiamenti sono stati pertanto effettuati utilizzando ioni Au<sup>5+</sup> da 12 MeV in concomitanza di ioni W<sup>7+</sup> da 18 MeV. L'esperimento è stato condotto a 600°C in vuoto (10<sup>-3</sup> Pa).

Le piattine di acciaio 1515Ti sono state ricoperte con un coating di allumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) dello spessore di 1.2 µm, previa deposizione di un buffer layer (BL) di lega FeCrAlY dello spessore di 0.2 µm. Con questi campioni, e con i fasci ionici utilizzati, i profili di impiantazione, calcolati utilizzando SRIM, sono mostrati in Figura 1. Essi mostrano che l'impiantazione avviene essenzialmente nel substrato di acciaio. Questo profilo di impiantazione permette ottenere il profilo di danno primario (dpa) mostrato in Fig. 2 (vedi Sezione 3): gli ioni attraversano sia il coating di allumina sia il buffer layer, causando una distribuzione di danno che presenta solo un debole gradiente, e terminano la loro corsa impiantandosi in corrispondenza dell'interfaccia tra buffer layer e acciaio, o a profondità ancora maggiore, e causando lì una maggiore densità di danneggiamento. In questo modo il coating di allumina subisce un danneggiamento quasi uniforme nella profondità, e pressoché esente da effetti di impiantazione. Al tempo stesso la regione più superficiale del substrato subisce un danno elevatissimo, mettendo alla prova l'adesione film-substrato in condizioni estremamente gravose, e rendendo particolarmente probanti le successive prove di scratch.



### 12 MeV Au<sup>5+</sup> implantation depth



### 18 MeV W<sup>7+</sup> implantation depth

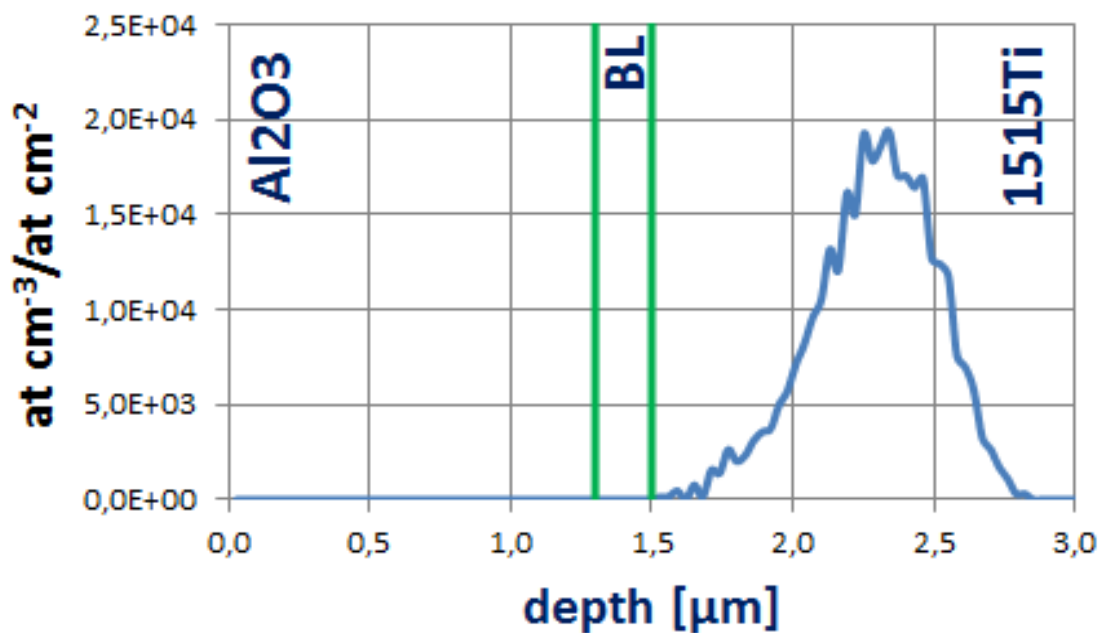


Figura 1. Profili di impiantazione, calcolati mediante il codice SRIM, per i due fasci ionici utilizzati presso il centro SRMP.

### 3. Esiti dell'irraggiamento e caratterizzazione dei campioni irraggiati

Le dosi raggiunte, in termini di dpa, sono funzione della fluenza totale di ioni impiantati. Una stima dei valori di dose è stata ottenuta tramite gabbie di Faraday che periodicamente misuravano il flusso di ioni in diverse posizioni dei campioni, interponendosi tra il fascio ed i campioni stessi. Le dosi dipendono dalla posizione a causa del significativo gradiente spaziale di densità di corrente, presente nei fasci ionici stessi. Sono stati condotti due irraggiamenti diversi nelle stesse condizioni, ma con diverse dosi totali di ioni. I grafici e l'immagine in figurano mostrano i profili di dpa sullo spessore dei campioni e la zona corrispondente a tali profili sui campioni. Si può osservare che vi sono sostanzialmente 3 zone di danno, corrispondenti a 20, 40 e 150 dpa. Su queste zone sono state effettuate prove di nanoindentazione, ed analisi SEM, XRD e TEM.

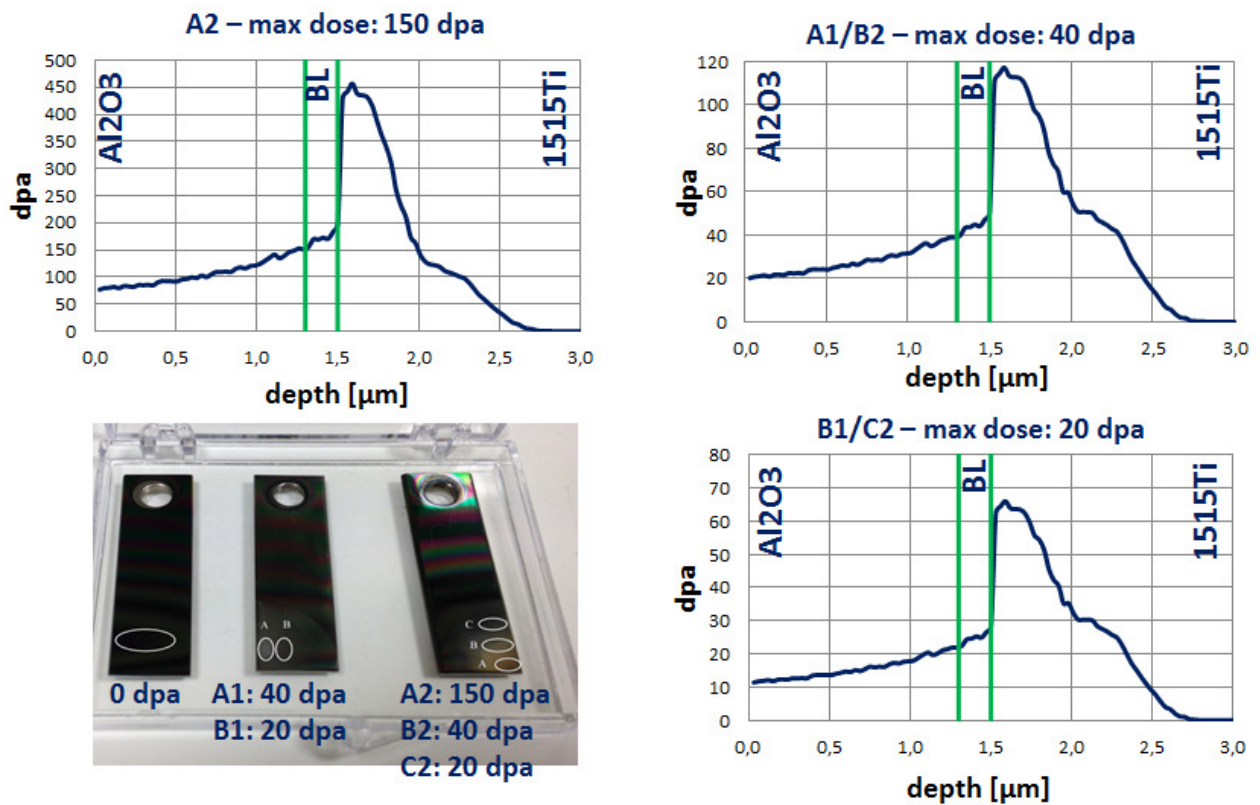


Figura 2. Profili di danno primario (displacements per atom, dpa) raggiunti in diverse zone dei campioni irraggiati. Indicazione delle zone corrispondenti nelle piattine irraggiate.

Un primo risultato importante è che dal punto di vista macroscopico i rivestimenti non sono stati distrutti dalle elevate dosi raggiunte. L'analisi SEM mostra la morfologia superficiale tipica dei rivestimenti per le diverse dosi raggiunte: si osserva una nanostrutturazione dovuta allo sputtering superficiale causato dagli ioni incidenti. In alcuni punti isolati sono state trovate zone non ricoperte. Non si può escludere che tali zone fossero non ricoperte già prima dell'irraggiamento. E' plausibile attribuire la mancanza di coperture in

tali zone ad una non perfetta pulizia del substrato prima del trattamento superficiale. Alternativamente, si può pensare che il bonding layer non adempia perfettamente alla sua funzione, e che quindi abbia la necessità di essere ottimizzato.

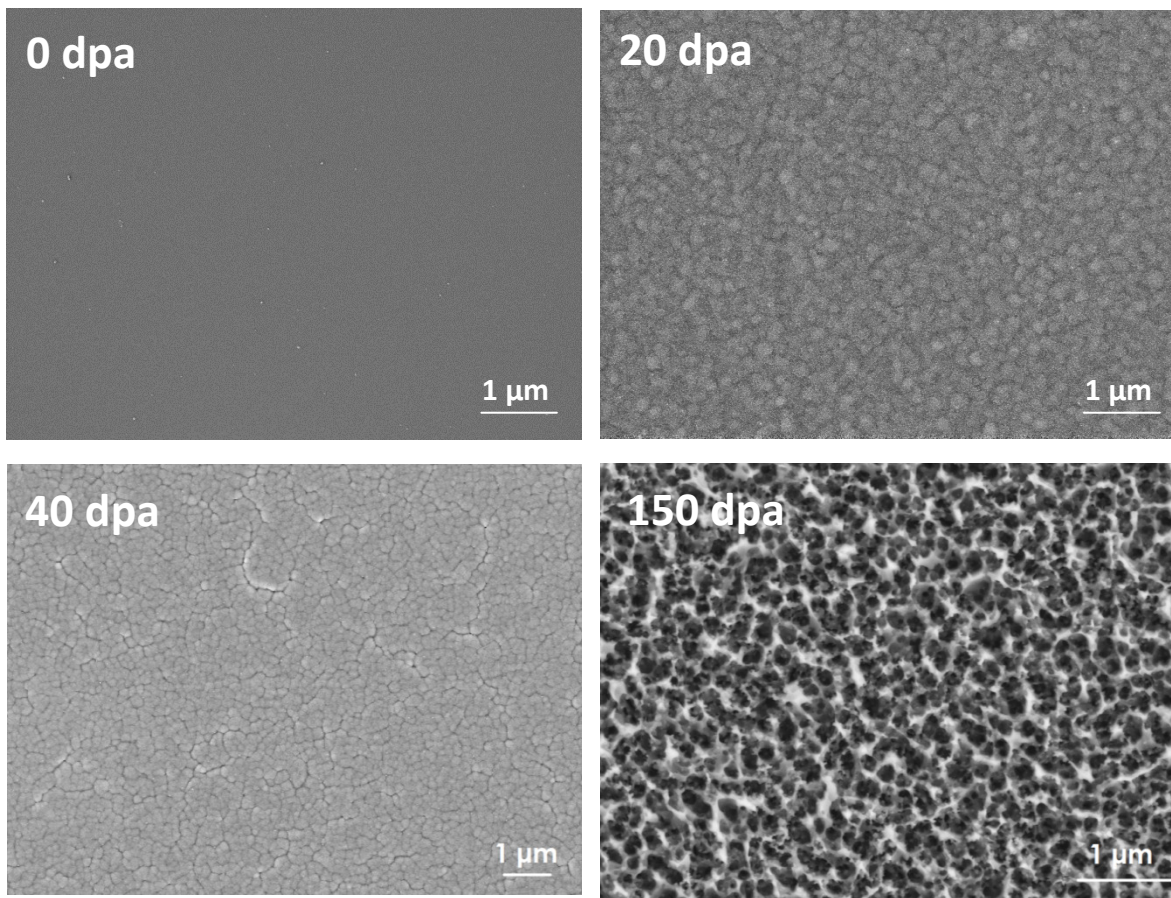


Figura 3. Immagini SEM della morfologia delle superfici dei campioni, alle diverse dosi raggiunte.

Sulle zone indicate in Fig. 2, corrispondenti ai diversi livelli di dose, sono state effettuate misure di nanoindentazione. Risultati tipici rappresentativi sono presentati in Fig. 4, in termini di curve load-displacement (carico-penetrazione). Queste curve sono state elaborate con procedure standard, ottenendo i moduli di indentazione  $E_{ind}$  e le durezza di indentazione  $H$ . I risultati numerici sono mostrati in tabella. Di particolare importanza risulta il valore del rapporto  $H/E$  in quanto è un indice della resistenza all'usura del materiale, nonché un indice indiretto dalla sua resistenza a frattura.

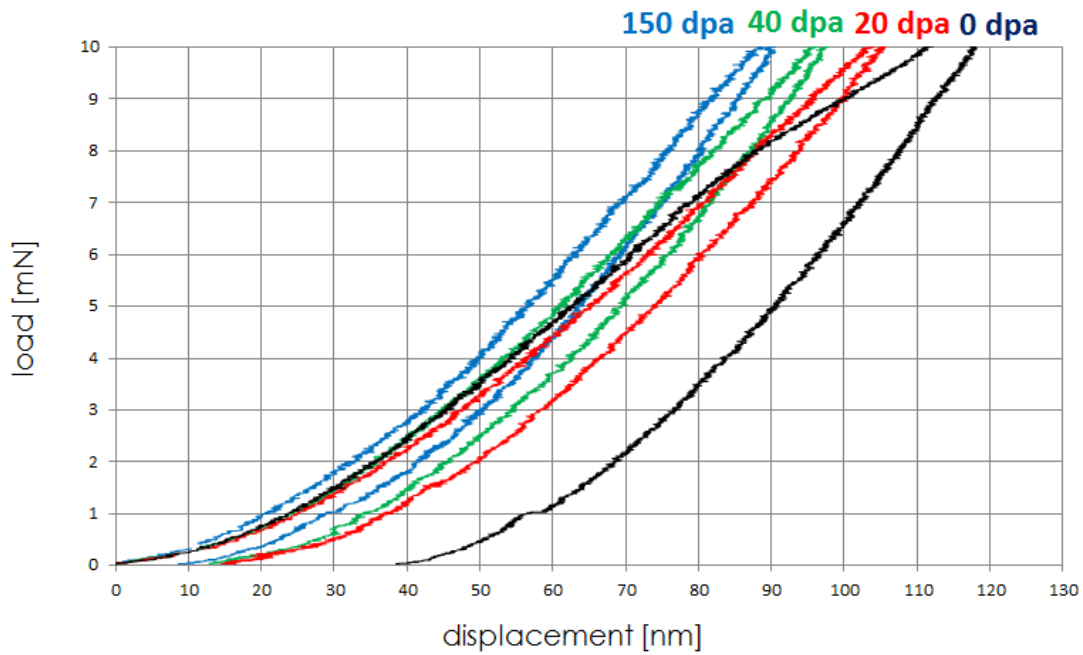


Figura 4. Curve load-displacement ottenute in misure di nanoindentazione nelle zone dei campioni, indicate in Fig. 2, nelle quali sono stati raggiunti diversi livelli di dose

dpa	0	20	40	150
H [GPa]	$12,6 \pm 0,5$	$15,9 \pm 0,9$	$17,2 \pm 1,0$	$15,9 \pm 1,6$
$E_{ind}$ [GPa]	$199,4 \pm 7,4$	$204,8 \pm 6,4$	$221,8 \pm 10,1$	$244,7 \pm 19,2$
H/E	0,063	0,078	0,077	0,064

Tabella 1 Durezze di indentazione  $H$ , moduli di indentazione  $E_{ind}$  e rapporti  $H/E$  ottenuti dalle curve di Fig 4.

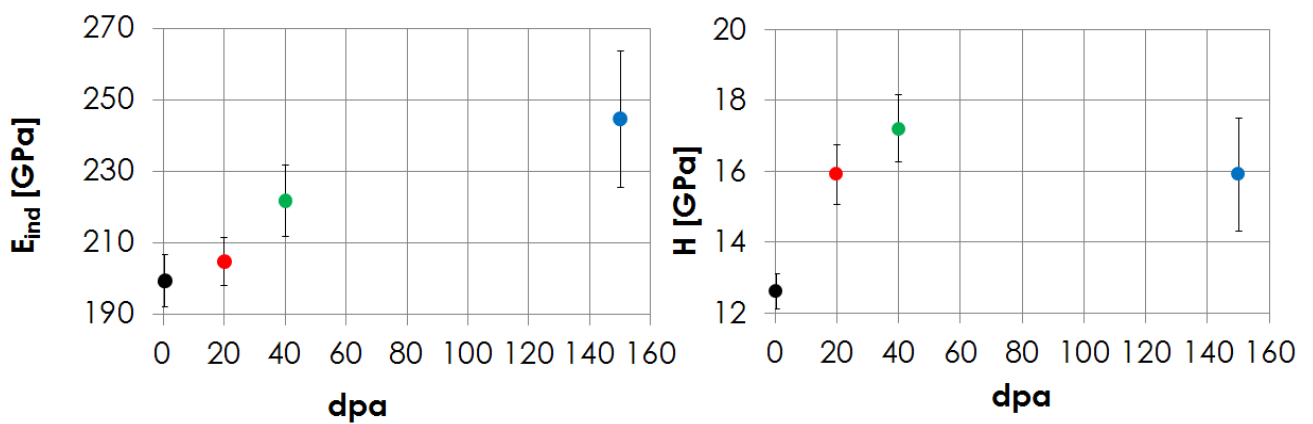


Figura 5. Rappresentazione, in funzione della dose, dei moduli di indentazione  $E_{ind}$  e delle durezze di indentazione  $H$  di Tabella 1.

I risultati ottenuti in termini di moduli di indentazione  $E_{ind}$  e di durezza vanno correlati alle risultanze delle analisi XRD; gli spettri, presentati in Fig. 6, mostrano, dopo irraggiamento, l'insorgenza di picchi compatibili con l'allumina fase  $\alpha$  e  $\gamma$ , assenti nei campioni non irraggiati. Si ha cioè evidenza di una cristallizzazione indotta dall'irraggiamento. Inoltre, è presente lo spettro dei rivestimenti che hanno subito lo stesso trattamento termico dei campioni irraggiati (spettro "annealed"), dove non sono presenti nuovi picchi, il che suggerisce che è proprio l'irraggiamento ad indurre la cristallizzazione [2-4].

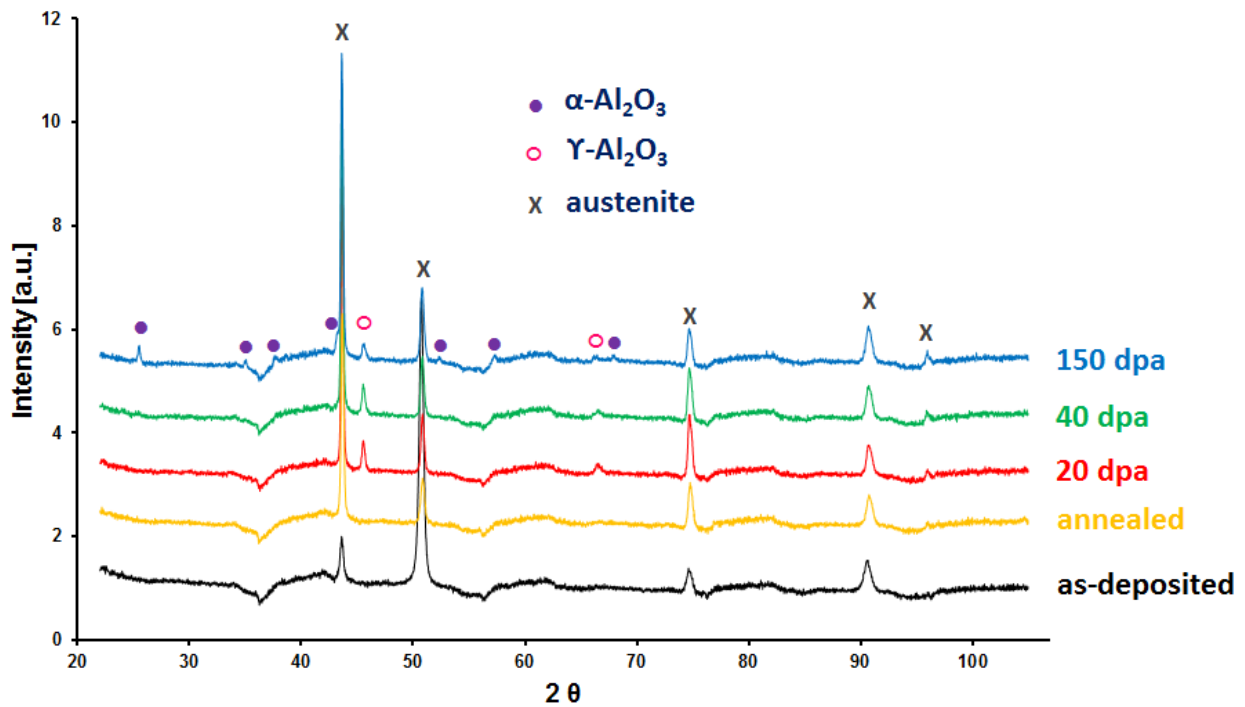


Figura 6. Spettri XRD ottenuti da campioni non irraggiati e irraggiati. Sono indicati i picchi dovuti all'acciaio del substrato e quelli compatibili con l'allumina fase  $\alpha$  e  $\gamma$ .

Detta cristallizzazione indotta dall'irraggiamento risulta anche dall'approfondita analisi condotta al TEM su un campione non irraggiato (Figura 8) e su campioni irraggiati (Figura 9).



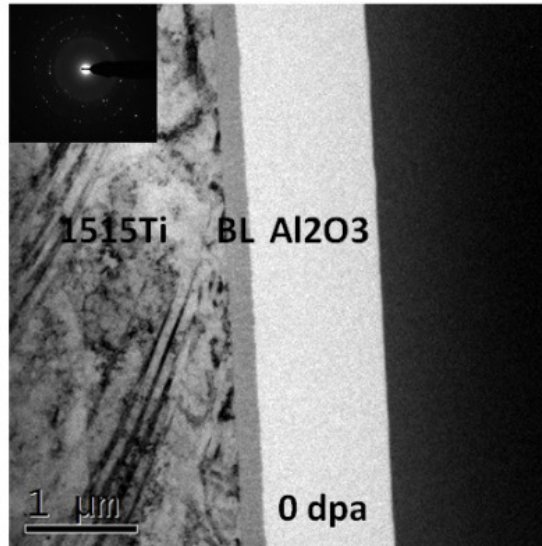


Figura 7. Struttura dei campioni non irradiati, osservata al TEM: substrato di acciaio 1515Ti, bonding layer(BL), coating di allumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )-

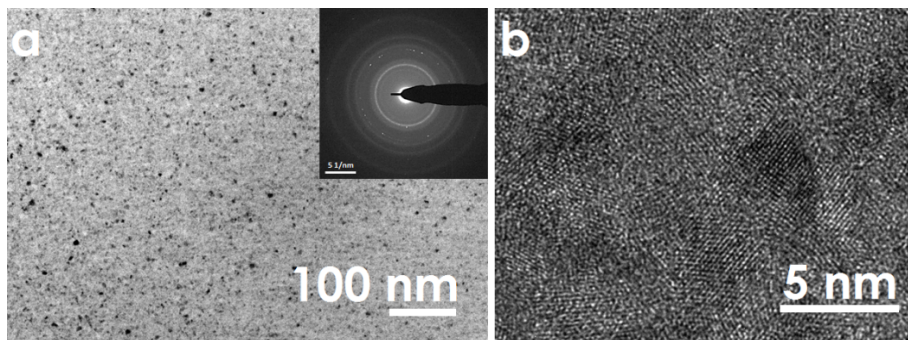


Figura 8. Analisi TEM, a diversi ingrandimenti, del coating di allumina in un campione non irradiato.

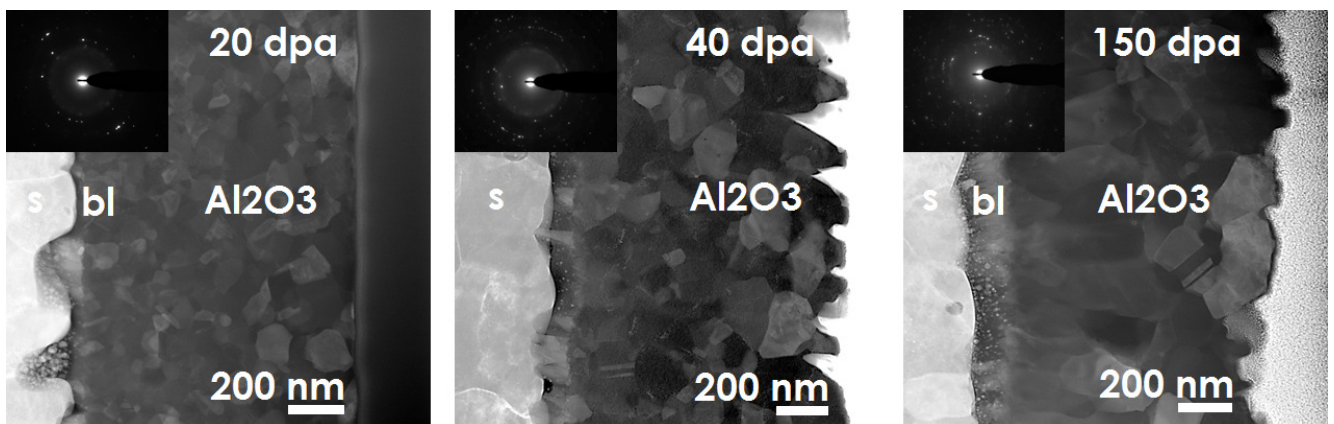


Figura 9. Analisi TEM di coating sottoposti a diversi livelli di irraggiamento (s: substrato di acciaio 1515Ti, bl: bonding layer,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : coating di allumina).

Inizialmente il rivestimento ha una struttura prevalentemente amorfa, con inclusioni nanocristalline ultrafini disperse in modo omogeneo all'interno della matrice amorfa. Successivamente, dopo 20 dpa, il rivestimento va incontro ad una cristallizzazione diffusa, che non elimina del tutto la fase amorfa. Dopo 40 dpa, il rivestimento è pienamente nanocristallino, con dimensioni dei nanocristalli ancora molto ridotte. Dopo 150 dpa, il materiale è ancora nanocristallino, ma con dimensioni dei nanocristalli maggiori, il che porta il materiale ad una situazione più vicina a quella di un ceramico classico.

Le analisi TEM in situ, sotto irraggiamento, sono invece state condotte con irraggiamento di ioni  $\text{Ni}^{2+}$  da 150 keV. Come indicato sopra, i campioni per queste misure devono essere realizzati in modo tale da permettere l'osservazione al TEM. In particolare, lo spessore dei campioni deve essere minimo (inferiore ai 100 nm) per consentire agli elettroni di attraversare il materiale. Per questo motivo, i rivestimenti sono stati depositati direttamente su griglie TEM con supporto in  $\text{Si}_3\text{N}_4$  dello spessore di 20 nm. Lo spessore del rivestimento è stato fissato a 30 nm, per uno spessore totale di 50nm. L'energia degli ioni è stata scelta in modo tale da attraversare almeno i 30 nm di  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

L'obiettivo di questo esperimento era duplice. Da un lato valutare la stabilità in temperatura (in assenza di irraggiamento ionico) della peculiare nanostruttura dei rivestimenti (germi nanocristallini in matrice amorfa), d'altro lato valutare se un'evoluzione della nanostruttura del tipo di quella sopra analizzata può essere indotta anche da ioni diversi e con energie diverse .

La stabilità in temperatura dei rivestimenti è stata valutata portandoli a 600°C, 700°C e 800°C. Come mostrano le figure di diffrazione elettronica di Figura 10, non vi sono cambiamenti alla struttura in seguito ad annealing di 30 minuti a 600°C, 22 minuti a 700°C e 25 minuti a 800°C, confermando che la temperatura da sola non basta a far cristallizzare i rivestimenti. L'immagine TEM di Figura 11 conferma che i nanocristalli nella matrice amorfa non aumentano di dimensioni anche dopo annealing a 800°C (dimensione media inferiore a 12 nm).



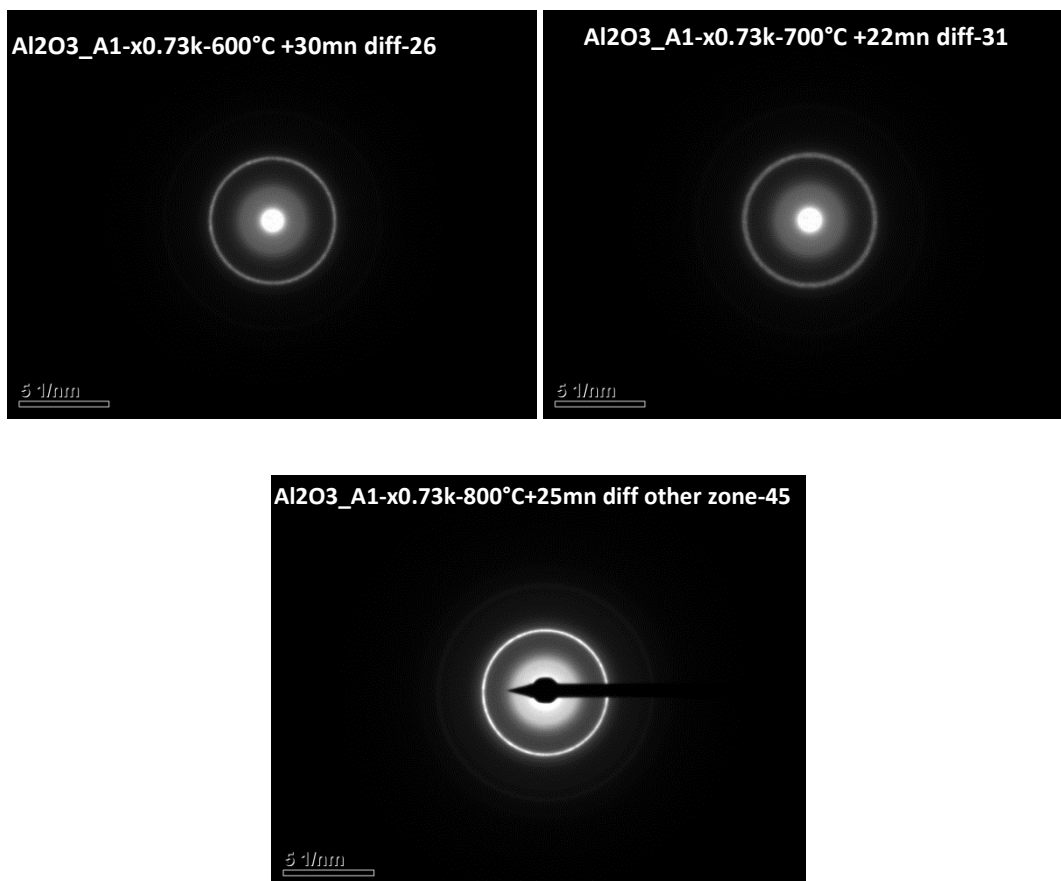


Figura 10. Figure di diffrazione elettronica ottenute dai coating di allumina dopo annealing di, rispettivamente, 30 minuti a 600°C, 22 minuti a 700°C e 25 minuti a 800°C.

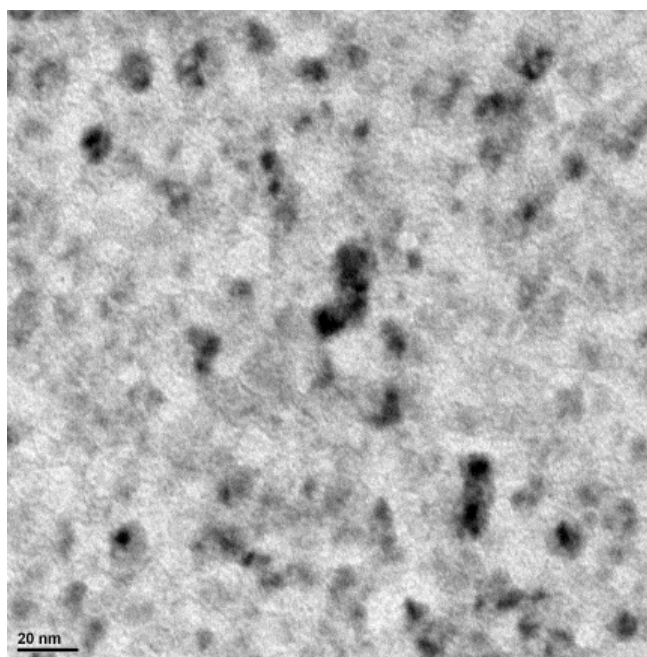


Figura 11. Immagine TEM ottenuta dal coating di allumina dopo annealing a 800°C.

L'irraggiamento con ioni  $\text{Ni}^{2+}$  è stato condotto fino ad una dose, valutata con SRIM, di 20dpa. Il risultato è analogo a quello ottenuto con gli ioni Au e W: l'irraggiamento induce la cristallizzazione del rivestimento, con incremento della dimensione dei nanocristalli fino a oltre 23 nm, come mostrato dall'immagine TEM in-situ di Fig.12.

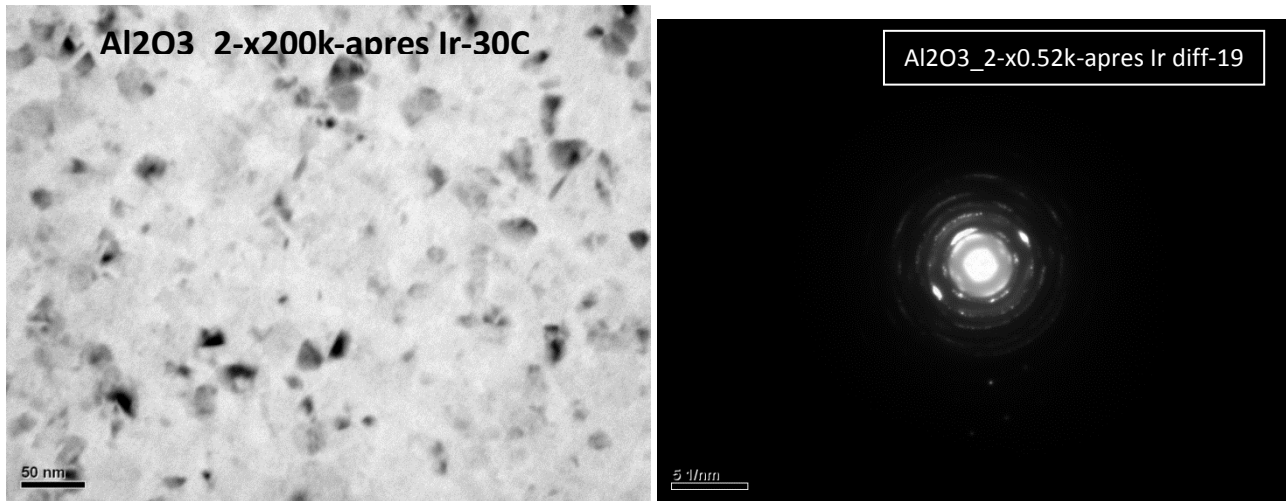


Figura 12. Immagine TEM e figura di diffrazione ottenuta dal coating di allumina dopo L'irraggiamento con ioni  $\text{Ni}^{2+}$ .

## 4. Simbologia

JANNUS: Joint Accelerators for Nano science and Nuclear Simulation

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

SRMP: Service de Recherches en Métallurgie Physique

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

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

dpa: displacement per atom

TEM: Transmission Electron Microscopy

XRD: X-Ray Diffraction

SEM: Scanning Electron Microscopy

ENSP: Electronic to Nuclear Stopping Power

SRIM: Stopping and Range of Ions in Matter

## 5. Bibliografia

- [1] S.J. Zinkle,  
J. Nucl. Mater. **219** (1995) 113-127.
- [2] P.D. Edmondson, Y. Zhang, S. Moll, F. Namavar, W.J. Weber,  
*Irradiation effects on microstructure change in nanocrystalline ceria – Phase, lattice stress, grain size and boundaries*  
Acta Materialia **60** (2012) 5408–5416
- [3] R. Nakamura, M. Ishimaru, H. Yasuda, and H. Nakajima  
*Atomic rearrangements in amorphous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under electron-beam irradiation*  
J. Appl. Phys. **113** (2013) 064312
- [4] J. Murray, K. Song, W. Huebner, M. O'Keefe  
*Electron beam induced crystallization of sputter deposited amorphous alumina thin films*  
Materials Letters **74** (2012) 12–15

## 6. Lista delle figure

Figura 1. Profili di impiantazione, calcolati mediante il codice SRIM, per i due fasci ionici utilizzati presso il centro SRMP.

Figura 2. Profili di danno primario (displacements per atom, dpa) raggiunto in diverse zone dei campioni irraggiati. Indicazione delle zone corrispondenti nelle piattine irraggiate.

Figura 3. Immagini SEM della morfologia delle superfici dei campioni, alle diverse dosi raggiunte.

Figura 4. Curve load-displacement ottenute in misure di nanoindentazione nelle zone dei campioni, indicate in Fig. 2, nelle quali sono stati raggiunti diversi livelli di dose

Figura 5. Rappresentazione, in funzione della dose, dei moduli di indentazione  $E_{ind}$  e delle durezza di indentazione  $H$  di Tabella 1.

Figura 6. Spettri XRD ottenuti da campioni non irraggiati e irraggiati. Sono indicati i picchi dovuti all'acciaio del substrato e quelli compatibili con l'allumina fase  $\alpha$  e  $\gamma$ .

Figura 7. Struttura dei campioni non irraggiati, osservata al TEM: substrato di acciaio 1515Ti, bonding layer (BL), coating di allumina ( $Al_2O_3$ )-

Figura 8. Analisi TEM, a diversi ingrandimenti, del coating di allumina in un campione non irraggiato.

Figura 9. Analisi TEM di coating sottoposti a diversi livelli di irraggiamento (s: substrato di acciaio 1515Ti, bl: bonding layer,  $Al_2O_3$ : coating di allumina).

Figura 10. Figure di diffrazione elettronica ottenute dai coating di allumina dopo annealing di, rispettivamente, 30 minuti a 600°C, 22 minuti a 700°C e 25 minuti a 800°C.

Figura 11. Immagine TEM ottenuta dal coating di allumina dopo annealing a 800°C.

Figura 12. Immagine TEM e figura di diffrazione ottenuta dal coating di allumina dopo L'irraggiamento con ioni  $Ni^{2+}$ .

## 7. Lista delle tabelle

Tabella 1 Durezze di indentazione  $H$ , moduli di indentazione  $E_{ind}$  e rapporti  $H/E$  ottenuti dalle curve di Fig 4.

## 8. 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.



## **PARTE SECONDA**

# **Progettazione della campagna di irraggiamento con ioni pesanti presso i Laboratori Nazionali di Legnaro**

## **Progettazione delle prove di irraggiamento**

Il danno provocato da irraggiamento neutronico viene spesso simulato tramite irraggiamento di ioni ad alta energia sia in test di screening, preliminari all'irraggiamento in pila, sia negli studi volti alla comprensione dei meccanismi fondamentali del danno da irraggiamento<sup>1,2</sup>.

L'irraggiamento con ioni presenta infatti rispetto ai neutroni, numerosi vantaggi. Date le modalità con cui vengono prodotti, l'irraggiamento con fasci di neutroni non permette di condurre studi che coinvolgano una vasta gamma di condizioni sperimentali. Al contrario, l'irraggiamento con ioni offre una grande flessibilità e permette di variare con relativa facilità le condizioni di irraggiamento. E' possibile infatti variare i parametri di impatto cambiando massa ed energia dei proiettili in modo da simulare urti con neutroni con un vasto spettro di energie, Un altro vantaggio è la possibilità di variare il flusso dei proiettili per indagare gli effetti di dose rate.

Rispetto ai neutroni, l'irraggiamento con particelle pesanti ha l'ulteriore vantaggio di raggiungere un danno da spostamento elevato in tempi brevi consentendo di abbreviare il tempo di irraggiamento ed ottenere in ore o giorni lo stesso danno ottenibile in anni di irraggiamento in pila.

Inoltre l'irraggiamento con ioni non attiva i materiali, il che facilita la loro successiva caratterizzazione senza l'uso di celle calde.

Nell'ambito delle attività di caratterizzazione e qualifica di rivestimenti mediante prove di irraggiamento con ioni pesanti, sono state progettate esperienze di irraggiamento presso la facility di irraggiamento SIRAD dei Laboratori Nazionali di Legnaro (LNL) dell'Istituto Nazionale di Fisica Nucleare (INFN).

I campioni oggetto della campagna di irraggiamento sono i rivestimenti FeCrAl Arc PVD+Top di allumina prodotti da CSM S.p.A. e di allumina PLD su buffer di FeCrAlY prodotti dall'Istituto Italiano di Tecnologia; entrambi depositati su acciaio austenitico 15-15 Ti.

La campagna di irraggiamenti ha lo scopo di verificare la stabilità microstrutturale e le proprietà di adesione, fenomeni di swelling differenziale fra rivestimento e substrato.

Per accedere alla facility di irraggiamento dei LNL, è necessario presentare un progetto di ricerca che viene valutato sulla base del merito scientifico. Abbiamo presentato due progetti che sono stati entrambi valutati positivamente dalla commissione scientifica. Sono stati attribuiti quattro giorni di

tempo macchina complessivi su due sessioni. Una si è tenuta nel Luglio 2014, l'altra si terra nel Dicembre 2014.

I due progetti presentati ai LNL sono :

*“Advanced Coatings under Extreme Irradiation Conditions”*

e

*"Study of the effect of high fluence irradiation on the swelling and microstructural behavior of anti corrosion coatings for high temperature operation of steels in heavy liquid metals"*

e sono allegati al presente report (Allegati 1 & 2).

La campagna di irraggiamenti è stata progettata impiegando lo strumento di simulazione numerica SRIM <sup>3,4,5</sup> che è un gruppo di programmi per il calcolo della diffusione degli ioni accelerati nella materia. Il codice SRIM utilizza un metodo di simulazione Monte Carlo e una trattazione quantomeccanica delle collisioni atomiche che permette il calcolo rapido dei parametri come

- Energia persa attraverso processi di ionizzazione
- Energia persa nella produzione di fononi
- Ioni trasmessi e retro diffusi
- Range dei proiettili nel bersaglio

che forniscono una descrizione completa delle interazioni fra ioni e materia.

Il calcolo della dose in DPA in funzione della profondità di penetrazione è stato fatto in accordo con la Standard Pratiche ASTM E521-96 <sup>6</sup>.

La stessa Standard Pratiche ASTM E521-96 <sup>6</sup> è stata seguita per tutta la progettazione dell'esperimento nonché per l'esecuzione delle prove.

E' stato scelto di usare come proiettili degli ioni Ni sia per la possibilità di avere un elevato flusso di particelle, in modo tale da massimizzare il rateo di dose, sia perché è un elemento chimico già presente nei substrati, che sono acciai austenitici, limitando così gli artefatti legati alla variazione di composizione chimica dei bersagli.

L'energia dei proiettili è stata scelta di 110 MeV in modo da avere un elevato danno di spostamento nella regione di interfaccia fra rivestimento e substrato e la regione di impiantazione distante circa 1,5-2 micron dall'interfaccia, sempre per limitare artefatti dovuti alla variazione di composizione dell'acciaio nella regione di interesse.

Le proprietà meccaniche dei campioni irraggiati verranno caratterizzate tramite prove di nanoindentazione, scratch e spettroscopia Brillouin, da effettuare in seguito all'irraggiamento. Allo stesso modo, l'evoluzione microstrutturale sarà studiata tramite XRD, SEM, spettroscopia Raman e TEM.

Per la campagna di irraggiamenti è stato progettato e realizzato un portacampioni riscaldato per applicazioni in alto vuoto. Il portacampioni può operare nell'intervallo di temperature fra temperatura ambiente e 600°C: è munito di termocoppie per la misura della temperatura del campione durante

l'irraggiamento e per il sistema di controllo della temperatura. Il disegno del dispositivo si trova nell'allegato 3.

E' stato inoltre progettato e realizzato un sistema a Faraday Cup per la misura del flusso di proiettili sul campione ed il calcolo della dose. Il disegno nell'allegato 4. Il sistema Portacampoini-Faraday Cup è corredato di un sistema computerizzato per il controllo della temperatura e per la acquisizione e registrazione della corrente di ioni sul campione.

## **Bibliografia**

1. C. Abromeit "Aspects of simulation of neutron damage by ion irradiation" Journal of Nuclear Materials 216 (1994) 78-96
2. Michael J. Fluss, Peter Hosemann, Jaime Marian "Charged-Particle irradiation for neutron radiation damage studies" Characterization of Materials, edited by Elton N. Kaufmann 2012 John Wiley & Sons, Inc.
3. J.F. Ziegler et al. The Stopping and Ranges of Ions in Matter, Pergamon Press, New York, Vols 1- 6 1985
4. [www.srim.org](http://www.srim.org)
5. R.E. Stoller , M.B. Toloczko , G.S. Wasc, A.G. Certain, S. Dwaraknath, F.A. Garner "On the use of SRIM for computing radiation damage exposure" Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 310 (2013) 75–80
6. ASTM E521-96 Standard Practice for neutron damage simulation by charged particle irradiation

## **Allegati**

1. Proposta di irraggiamento "*Advanced Coatings under Extreme Irradiation Conditions*"
2. Proposta di irraggiamento "*Study of the effect of high fluence irradiation on the swelling and microstructural behavior of anti corrosion coatings for high temperature operation of steels in heavy liquid metals*"
3. Disegno del portacampioni
4. Disegno della Faraday Cup

# ALLEGATO 1

---

# Advanced Coatings under Extreme Irradiation Conditions (ACEIC)

**Spokespersons: Francisco García Ferré and Fabio Di Fonzo**

## I. SCIENTIFIC MOTIVATION

Heavy liquid metals (HLM), such as lead, lead-bismuth Eutectic (LBE) or lead-lithium Eutectic (LLE), have been selected as candidate materials for use as coolant and breeder blanket in advanced nuclear reactors and fusion systems [1–4]. If compared to the current generation of nuclear reactors, such systems aim at operating in a sustainable manner, mainly through an increase of power conversion efficiency, a reduction of nuclear waste generation or their consumption through transmutation, an enhancement of safety, and a promotion of non-proliferation. In order to achieve these goals, an aggravation of the conditions under which materials operate is required, both in terms of temperature and radiation damage. The latter can be quantified by the international standardized parameter of displacements per atom (dpa); a displacement damage value of 1 dpa means that, on average, each atom has been displaced from its lattice site once. While current generation nuclear reactors operate at 330°C and around 30 dpa at most, HLM-cooled systems are expected to reach, ideally, up to 800°C and between 50-150 dpa [5].

Currently, the scientific community is strongly committed to the development of the HLM technology: for instance, the LEADER European Project deals with the design of a demo facility, namely the Advanced Lead-cooled Fast Reactor European Demonstrator (ALFRED), and of a full scale prototype, the European Lead Fast Reactor (ELFR). Other HLM-cooled facilities are also being pursued, including the Belgian MYRRHA (Multi-purpose hYbrid Research Reactor for High-tech Applications), or the Swedish ELECTRA (European LEad Cooled TRaining reactor), not to mention the ITER project for thermonuclear fusion, among others.

One of the key limitations of design and application of the HLM technology regards the ability of structural steels to withstand erosion degradation and corrosion phenomena at high temperature (namely above 500°C) [1, 6]. Many relevant investigations have focused on protection methods based on oxygen control strategies [7, 8] and aluminizing surface treatments [9, 10] (i.e. coating with/or similar to FeCrAlY alloys). Despite these efforts, HLM corrosion is still an open issue. More specifically, the controlled injection of oxygen into the HLM within an appropriate range is meant to favour the development of a protective oxide scale on the surface of steels. The main problem with this approach concerns the oxidation kinetics, which becomes unacceptably high at temperatures above 550°C. Furthermore, the technological feasibility of achieving an appropriate and homogeneous concentration of oxygen throughout the whole system still needs to be demonstrated. On the other hand, aluminizing surface treatments provide outstanding protection up to 600°C, owing to the development of a thin scale of alumina upon contact with HLMs containing oxygen. Nevertheless, such treatments still depend on the injection of oxygen into the system.

For the time being, ceramic coatings are an interesting and promising alternative. One of the greatest advantages of such approach is that it allows for a complete decoupling from oxygen injection and control strategies. On the other hand, specific requirements include full compactness and density, strong interfacial bonding, wear resistance and mechanical compatibility with steels, a combination of features which is usually hard to attain with standard industrial techniques. Pulsed Laser Deposition (PLD) is a physical vapor deposition method for growing thin films that offers valuable means for fulfilling such requirements altogether, namely by engineering the properties of materials at the nano-scale length in a room temperature process.

Among many options, alumina stands as a promising material, owing to its hardness and resistance to wear, strong chemical inertia, phase stability at high temperature and compatibility with



both oxidizing and reducing environments. The *Istituto Italiano di Tecnologia* and the *Politecnico di Milano* are currently involved in the fabrication of advanced  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coatings by PLD for use in HLM-cooled nuclear systems and in their testing in collaboration with *ENEA* and the *Università di Roma Tor Vergata*. An extensive characterization campaign has shown that PLD-grown  $\text{Al}_2\text{O}_3$  is a suitable material for protecting the steels of interest (martensitic steels of the type T91 and austenitic steels of the type D9) in HLM environment. Some of the main features of this material are an ensemble of metal-like mechanical properties ( $E=195\pm 9$  GPa,  $\nu=0,29\pm 0,02$ ) and enhanced plastic behavior, full compactness and strong adhesion, as well as a relatively high hardness ( $H=10$  GPa) [11, 12]. These features are due to the nanostructure of the coatings (figure 1), which comprises a homogeneous dispersion of ultra-fine nanocrystalline domains (2-5 nm) in an amorphous alumina matrix. This type of structure is known to confer ductility to ceramics by delocalizing shear stress, leaving grain rotation in the amorphous matrix as the main deformation mechanism [13].

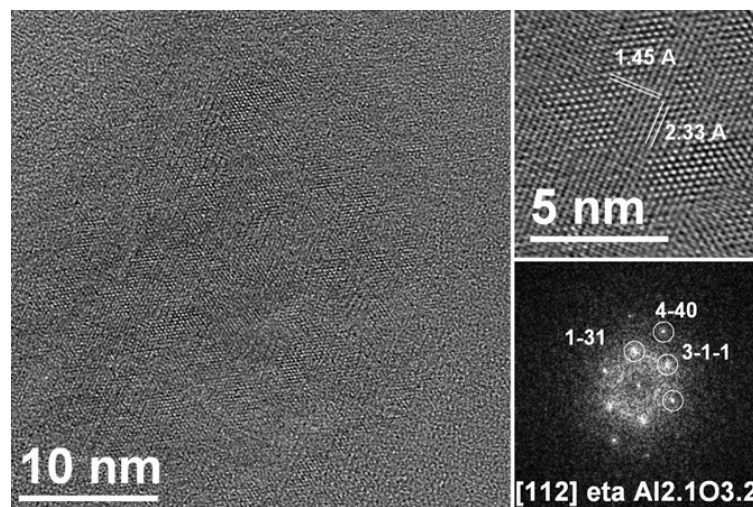


FIG. 1: High-resolution TEM picture in plane view of an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coating grown by PLD on a TEM grid. The micrograph shows a homogeneous dispersion of 2-5 nm crystalline domains of  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  in an amorphous  $\text{Al}_2\text{O}_3$  matrix.

Concerning corrosion aspects, the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  barriers have already been tested for protecting steel plates at  $600^\circ\text{C}$  in stagnant HLMs with outstanding results after 500 hours (figure 2) [14]. Long-term ( $>10.000$  hours) tests in flowing lead will be deployed in 2014 at the ENEA center of Brasimone.

The authors are also currently involved in the development of novel coating materials and structures with the goal of enhancing the mechanical properties (i.e. ductility, toughness, plasticity, resistance to thermal cycling) and the adhesive strength of the simple  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramic. More specifically, *cermet* coatings (composed of a mixture of ceramic and metal) are of great interest. Cermets can be obtained by co-deposition of a ceramic by PLD and a metal (such as Ti, Mo, FeCrAlY or other alloys of interest) by sputtering techniques. In addition, more complex structures, which the authors call *graded barriers*, could further enhance the mechanical compatibility with steel substrates. Graded barriers consist of a coating with a smooth gradient of composition along its thickness, passing from a pure metal/alloy at the interface with the substrate, to a mixture of metal/alloy with ceramic in the transition zone, to pure ceramic as a topcoat (figure 3). This structure is obtained by co-deposition methods as well. In this case, the metal and the transition zone components do not have the role of protecting the substrate from corrosion, but just that of improving the mechanical performance of the ceramic topcoat. From the corrosion point of view, a demonstrative graded barrier of  $\text{Ti-Al}_2\text{O}_3$  has already shown outstanding performance at  $600^\circ\text{C}$  in

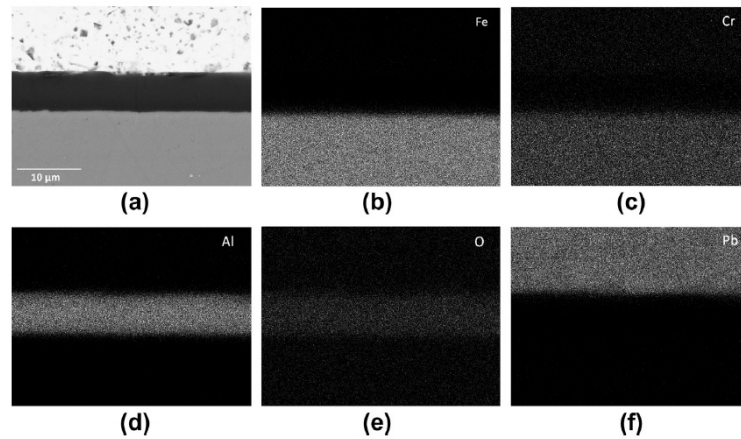


FIG. 2: Cross-sectional SEM micrograph of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -coated surface of a steel sample after exposure to oxidizing HLMs at  $600^\circ\text{C}$  for 500 hours (a). The coating is compact and reproduces the roughness of the substrate. No defects can be found throughout the thickness and no signs of corrosion are observed, as confirmed by Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX) maps for Fe (b), Cr (c), Al (d), O (e) and Pb (f).

reducing (i.e. low oxygen) static Pb after 2000 hours. Tests on the  $\text{FeCrAlY-Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$  systems are currently underway.

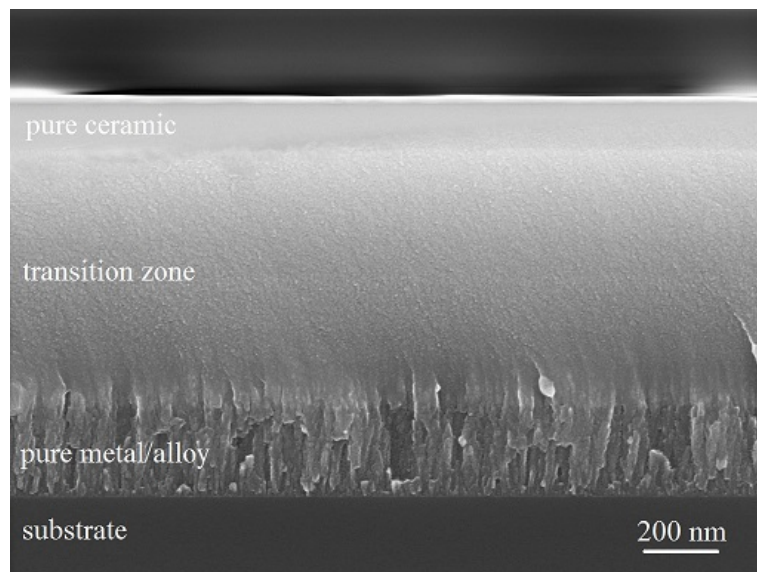


FIG. 3: SEM micrograph of a graded barrier coating, showing a smooth transition from pure metal/alloy at the bottom of the coating to pure ceramic on the top.

Last, but not least, apart from corrosion and mechanical compatibility other important issues need to be addressed, especially resistance to high dose radiation damage, which the coatings will have to face during operation in HLM-cooled nuclear reactors. The main goal of the present investigation is, precisely, to study the behavior of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and cermet coatings when exposed to extreme irradiation conditions.

## II. PROPOSED EXPERIMENT

Irradiation with heavy ions is an outstanding way for simulating the effects of high-dose radiation damage in nuclear reactor components [15]. Indeed, heavy ions are capable of inducing large and dense displacement cascades, which are similar in nature to those produced by neutrons. The main goal of the project is to study the effects of heavy ion irradiation on coatings for use in HLMS (namely  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and cermets) in terms of morphological and structural features, as well as mechanical performance, at the highest possible dose in terms of dpa. The experiment will be carried out at the TANDEM XTU accelerator of the INFN LNL laboratories at room temperature. Such condition is conservative if compared to actual operating conditions, since at high temperature the diffusion of radiation-induced point defects is higher, favoring a certain extent of annihilation of damage. This sort of *healing* effect is actually not present at room temperature.

The proposed ions are 168,15 MeV Ni ions, with an intensity at FC7 of 132 pA, focused over an area of 3-5 mm of diameter. Such ions and intensity allow attaining high dose radiation damage in a relatively short irradiation time (we estimate that 72 hours of irradiation would allow attaining the required dose). One or two coated-steel samples will be positioned in the irradiated area. Two types of coatings will be tested ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  and a cermet) with a thickness of technological interest (namely, 10  $\mu\text{m}$ ). A Ti topcoat of 7  $\mu\text{m}$  will be employed on top of the ceramic or cermet coating for a double purpose. The first is to protect the ceramic or cermet coating from sputtering. The second is to slow the heavy ions down to the nuclear stopping power regime, where elastic collisions take place, creating the desired displacement cascades that are actually representative of neutron-induced radiation damage within the zone of interest. At the same time, swift-heavy ion track amorphization will be avoided in the coating. In addition, most of the ions will be implanted in the substrate and far away from the investigated zone, in order to avoid any influence due to compositional changes.

Following the main goal of the project, pre- and post-irradiation morphological and structural analyses will be performed by Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM) and X-Ray Diffraction (XRD), while the mechanical performance pre- and post-irradiation will be examined by nano- and micro-indentation and scratch techniques. More specifically, the structural analysis are meant to assess the stability of the nanostructure of the coatings (nanocrystalline domains growth/amorphization, phase changes, shape modification, creation of point defects, amorphous matrix-nanocluster interface evolution), whereas the investigation of the mechanical properties (Young's modulus, Hardness, etc.) and adhesive strength will give an insight to the effect of irradiation from an engineering point of view. An important effort will be put in establishing a correlation between modifications of the nanostructure and changes in the mechanical performance. All the characterizations will be performed at the facilities of the *Istituto Italiano di Tecnologia*, the *Politecnico di Milano*, and the *Università di Roma Tor Vergata*.

## III. RATE ESTIMATES AND BEAM TIME REQUEST

- beam: Ni, 168,15 MeV, current in FC7:132 pA, continuous. The authors require the beam to be focused over an area below 1  $\text{cm}^2$  (a diameter between 3-5 mm would be ideal)
- target: steel substrate + 10  $\mu\text{m}$  oxide/cermet coating + 7  $\mu\text{m}$  titanium top-coating
- experimental setup: TANDEM XTU - SIRAD
- beam time: 3 days

- 
- [1] Handbook on Lead-Bismuth eutectic alloy and Lead properties, materials compatibility, thermal-hydraulics and technologies. NEA (Nuclear Energy Agency), OECD Nuclear Science, 2007.
- [2] A technology road map for Generation IV nuclear energy systems. Generation IV International Forum, GIF-002-00, US DOE Nuclear Energy Research Advisory Committee and The Generation IV International Forum, 2002.
- [3] A. Aiello, I. Rikapito, G. Benamati, A. Ciampichetti. *Fusion Engineering and Design* 69 (2003) 245.
- [4] A. Aiello et al. *Fusion Engineering and Design* 86 (2011) 602.
- [5] S.J. Zinkle. *Acta Materialia* 61 (2013) 735.
- [6] F. Barbier et al. *Journal of Nuclear Materials* 296 (2001) 231.
- [7] L. Martinelli, J.L. Courouau, F. Balbaud-Crier, *Nuclear Engineering and Design* 241 (2011) 1288.
- [8] J.S. Zhang. *Corrosion Science* 51 (2009) 1207.
- [9] A. Weisenburger, A. Heinzl, G. Mueller, H. Muscher, A. Rousanov, *Journal of Nuclear Materials* 376 (2008) 274.
- [10] V. Engelko et al. *Journal of Nuclear Materials* 415 (2011) 270.
- [11] F. Di Fonzo et al. *Applied Physics A* 93 (2008) 765.
- [12] F. García Ferré et al. *Acta Materialia* 61 (2013) 2662.
- [13] Y.T. Pei, D. Galvan, J.Th.M. De Hosson. *Acta Materialia* 53 (2005) 4505.
- [14] F. García Ferré, M. Ormellese, F. Di Fonzo and M.G. Beghi. *Corrosion Science* 77 (2013) 375.
- [15] G.S. Was. *Fundamentals of radiation materials science*. Springer (2007).

# ALLEGATO 2

---

## *LP2-B1 Proposal*

# *"Study of the effect of high fluence irradiation on the swelling and microstructural behavior of anti corrosion coatings for high temperature operation of steels in heavy liquid metals"*

Massimo Emilio Angiolini<sup>1\*</sup>, Alessandra Bellucci<sup>2</sup>, Francesca Lamastra<sup>3</sup>, Francesca Nanni<sup>3</sup>,  
Alessandro Gessi<sup>4</sup>, Mariano Tarantino<sup>4</sup>

### **\*Spokesperson**

<sup>1</sup> *ENEA Technical Unit for Fission Technologies, Rome Italy*

<sup>2</sup> *Centro Sviluppo Materiali S.p.A, Castel Romano, Rome, Italy*

<sup>3</sup> *Faculty of Engineering University of Rome "Tor Vergata, Rome, Italy*

<sup>4</sup> *ENEA Technical Unit of Experimental Engineering, Brasimone, Bologna, Italy*

### *Abstract*

One of the main issues in the development of heavy liquid metal cooled nuclear systems, is the compatibility of the structural steels with the coolants, due to corrosion/dissolution processes. At low oxygen content in the liquid-metal phase, the degradation results mainly from the dissolution of the steel constituents in the melt, which may significantly decrease in the presence of a continuous scale of iron and chromium oxide on the steel surface. Several studies have shown that at high temperatures there is a change in the corrosion mechanism and the oxide scale is no more protective and the steels, even in oxidizing conditions, suffer from severe corrosion/dissolution attack.

Coatings and surface treatments are promising to improve the high temperature corrosion resistance. Respect to the development of new self-passivating alloys, coatings have the advantage of improving the corrosion behavior, leaving unchanged the good mechanical and irradiation properties of the structural steels. In this context FeCrAl coatings on steel substrates have been realized by PVD and have already been tested for protecting T91 and 316 SS plates at 600°C in stagnant liquid lead with outstanding results.

Long-term tests in flowing lead and thermal creep experiments are under way on coated steel samples. Nevertheless, apart from corrosion and mechanical testing, the most important issue to be addressed is the resistance to irradiation. Aim of this research is to assess the swelling and irradiation creep behavior as well as the stability of the microstructure of FeCrAl coatings under irradiation at high fluence.

### *I. Scientific motivation of the research*

Heavy liquid metals (HLMs) like lead bismuth eutectic (LBE) and lead are foreseen as coolants and/or target material in accelerator driven system (ADS) for transmutation of long-lived radioactive waste [1] and fast critical reactors (FR).

One of the main issues in the development of such systems is the compatibility of the structural steels with the HLMs. Previous studies performed in a number of laboratories worldwide have assessed the suitability of austenitic and ferritic steels as structural and cladding material in LBE [2,3]. These studies have shown that at low oxygen content most steels suffer dissolution attack and liquid metal embrittlement. Therefore, it was recommended to perform further experiments at oxygen concentrations in LBE in the order of  $10^{-6}$  wt.% to allow the formation of a protective oxide scale on the steel surface. However, even in oxidizing conditions it is confirmed that austenitic steels suffer from severe corrosion attack in lead or LBE melts at temperatures above 500 °C, while ferritic/martensitic (f/m) steels form thick oxide scales that periodically may spall off and eventually plug the cooling channels.

Since corrosion attack in HLM becomes more severe with increasing temperature, it is necessary to develop corrosion-resistant materials for high temperature components of ADSs and FRs.

For this purpose, it has been reported that adding elements such as Si and Al into steels produces alloys that form protective oxide films by reacting with the oxygen dissolved in the melt. In this context a ferritic/martensitic steel containing Si, EP823 was developed in Russia. Development of steels containing Al for liquid LBE use has been also conducted. On the other hand the addition of these alloying elements considerably worsens the mechanical properties and the resistance to irradiation of the steels.

In contrast, coatings and surface treatments are promising as the method that adds only high corrosion resistance leaving unchanged the good mechanical and irradiation properties of the structural steels. This approach has also the advantage of using materials with properties assessed and already codified in international regulations [4].

*Therefore the development of corrosion barriers for structure parts that are exposed to temperatures above 500 °C was started. In this context, ENEA (Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie, l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile) in collaboration with Centro Sviluppo Materiali S.p.A., and the University of Rome "Tor Vergata", are involved in the fabrication and testing of advanced coatings for use in HLM-cooled nuclear systems.*

The requirements for the coatings are good thermal conductivity, high temperature microstructural stability, adhesion and mechanical compatibility with the substrate, and stability to displacement damage induced by neutron irradiation.

Al based coatings have shown the potential to protect the steel surfaces against corrosion and severe oxidation in contact with lead alloys, when Al concentration in the surface region amounts to 4–10 wt.% [5]. The addition of chromium (FeCrAl coatings) further increases the passivation ability of the coating allowing the formation of the protective scale even at low Al concentrations. The crystal structure of the FeCrAl coatings has been characterized X rays diffraction and is a bcc solid solution with lattice parameter close to that of FeCr alloy. The scanning electron microscopy observations show a porous morphology and thickness variable in the range 4–10  $\mu\text{m}$  depending on the deposition parameters. The FeCrAl barriers have already been tested for protecting T91 and 316 SS steel plates at 600°C in stagnant HLMs with outstanding results. Long-term (>10.000 hours) tests in flowing lead and thermal creep experiments are under way. Nevertheless, apart from corrosion and thermal creep, other issues still need to be addressed, among which, the most



important, the resistance to displacement damage induced by irradiation (differential swelling, irradiation creep, stability of the microstructure and changes in mechanical properties and adhesion strength, among the others).

*To protect the structural materials of the core of the reactor the coatings must keep their properties after neutron irradiation up to dose of 100 DPA that is the dose at which the core is substituted for reprocessing. The 100 DPA dose is typically obtained after 3 years of irradiation by the neutron flux in the core of a fast reactor.*

The doses are measured in displacements per atoms (DPA) that is a damage-based exposure unit. It represents the number of times that an atom is displaced from its lattice site as a result of energetic particle bombardment. It is commonly used in the nuclear community since it allows the comparison of radiation damage in metallic materials by different radiation sources (neutrons, ions and electrons) regardless of their nature and their energetic spectrum.

The damage caused by neutron irradiation is often simulated by using high-energy ion irradiations, which allow easy variation of the irradiation conditions. The nature of performing neutron irradiation experiments is not amenable to studies involving a wide range of conditions which is what is required for investigations of the basic damage processes.

On the contrary ions irradiations offer the advantage of a great flexibility. The mass of the projectiles can be easily varied and by using light or heavy ions, the recoil spectrum can be modified in order to cover the significant ranges of the neutron recoil spectrum. Another advantage is the ability to vary the ion energy over a broad range from 100 keV for surface damage performed in ion implanters up to several hundred MeV performed in high energy accelerators required to create a uniform displacement damage in the 4-10  $\mu\text{m}$  coating thickness. Variation of the ion flux allows to investigate dose rate effects. Moreover, ion irradiation does not activate the materials and this fact allows the experimental conditions to be kept simple and avoids the use of hot cells. Finally to study the material properties under reactor conditions long irradiation times are required: the use of accelerated high energy ions offer the possibility to shorten the irradiation time to obtain the same displacement damage as measured in displacements per atom.

A large number of irradiation experiments using electrons, ions and neutron at various energies have been carried out in the past on bulk ordered and disordered Al-Fe alloys in the frame of studies on order-disorder reactions. Most of these studies are not useful to assess the swelling, mechanical properties and microstructural behavior, since the only characterizations reported are the resistivity change measurements to assess the ordering degree and no direct microscopical characterization of the irradiated microstructure.

Moreover, the behavior under irradiation of a nanostructured coating may differ conspicuously if compared to that of the bulk crystalline samples of the same material, cause the microscopical features play a key role in the kinetics of defects accumulation.

As far as FeCrAl alloy coatings are concerned, to our knowledge, there is no reported study on their behavior under ions irradiation.

## *II. Proposed experiment*

The main goal of the proposed experiment is to study the effects of ion irradiation on FeCrAl PVD coatings in terms of evolution of the microstructure (i.e. formation of vacancies clusters, voids swelling, segregation of atomic species), mechanical performance, as well as the interaction with the substrate (enhanced diffusion of species from and to the substrate, differential swelling effects) varying the irradiation fluence.

The samples for the irradiation experiments consist of plates made of 15-15 Ti steel coated with 8  $\mu\text{m}$  thick FeCrAl alloy deposited by PVD. The irradiation conditions are chosen in order to produce the damage in the coating and in the region of the interface between the coating and the steel substrate.

Pre and post-irradiation morphological and structural analyses will be performed by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM), while the mechanical performance pre and post-irradiation will be examined by Nanoindentation.

### *III. Beam time request*

This experiment is intended to be the first of an experimental campaign devoted to the study of irradiation effects as function of fluence and temperature. We plan to perform two irradiations, one up to a dose of 25 DPA and a second up to a dose of 50 DPA, both with the maximum displacement damage located in the coating and in the interfacial region between coating and substrate.

Based on SRIM [6] simulations of the displacement damage, we will get this condition by irradiating the samples at the SIRAD irradiation facility (+70° beam line in Experimental Hall 1) with a 58Ni beam at 110 MeV (Tandem accelerator operating at 10 MV with one stripper, by selecting the more probable ion with charge 10 and probability 26% and a beam current of 160 pA corresponding to  $\approx 640$  nA current from the source compatible with the 1000 nA value reported in [http://www.Inl.infn.it/~ssi/Ion\\_Beams.htm](http://www.Inl.infn.it/~ssi/Ion_Beams.htm)) rastered on a 1 cm<sup>2</sup> area. The 25 DPA dose will be obtained by irradiating the first sample for 29 hours and the dose of 50 DPA by irradiating the second sample for 58 hours. Considering the time required to set the source and the beam (7 hours), we estimate that for the experiment are necessary 4 days. If lower current in pA are obtained by the source of the Tandem accelerator we will limit the irradiation DPA compatibly with the Tandem operating conditions.

(Preferred periods April-May 2014)

### *Bibliography*

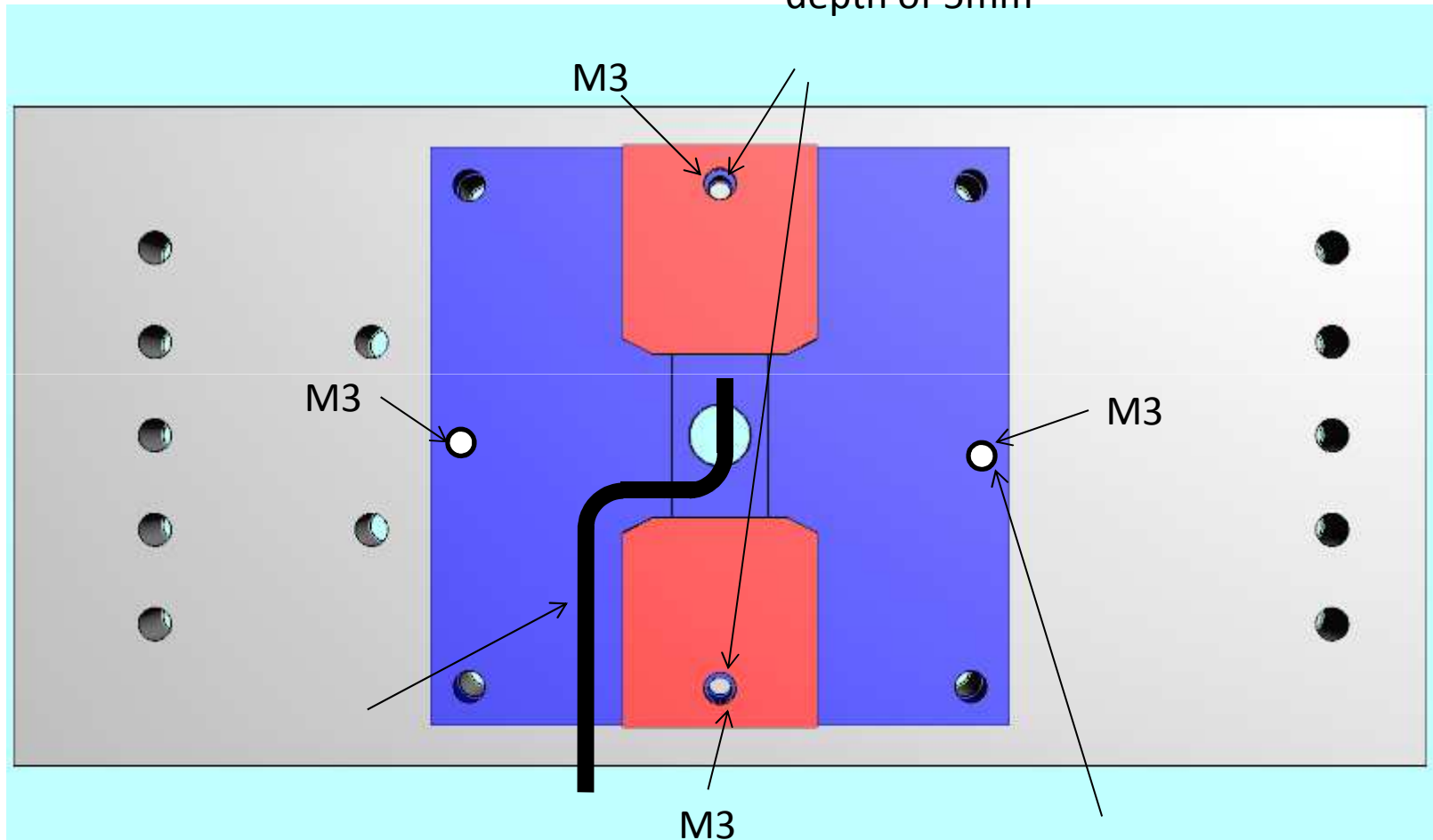
- [1] C. Rubbia, J.A. Rubio, S. Buono, F. Carminati, Conceptual Design of a fast Neutron Operated High Power Energy Amplifier, CERN/AT/95-44 (ET), 29 September, 1995
- [2] C. Fazio, G. Benamati, C. Martini, G. Palombarini J. Nucl. Mater., 296 (2001), p. 243
- [3] G. Benamati, C. Fazio, H. Piankova, A. Rusanov J. Nucl. Mater., 301 (2002), p. 23
- [4] A. Weisenburger, C. Schroer, A. Jianu, A. Heinzl, J. Konys, H. Steiner, G. Müller, C. Fazio, A. Gessi, S. Babayan, A. Kobzova, L. Martinelli, K. Ginestar, F. Balbaud-Célerier, F.J. Martín-Muñoz, L. Soler Crespo 415 (2011), p. 227
- [5] G. Müller, A. Heinzl, J. Konys, G. Schumacher, A. Weisenburger, F. Zimmermann, V. Engelko, A. Rusanov, V. Markov J. Nucl. Mater., 335 (2004), p. 163
- [6] J.F. Ziegler et al. The Stopping and Ranges of Ions in Matter, Pergamon Press, New York, Vols 1- 6 1985

# ALLEGATO 3

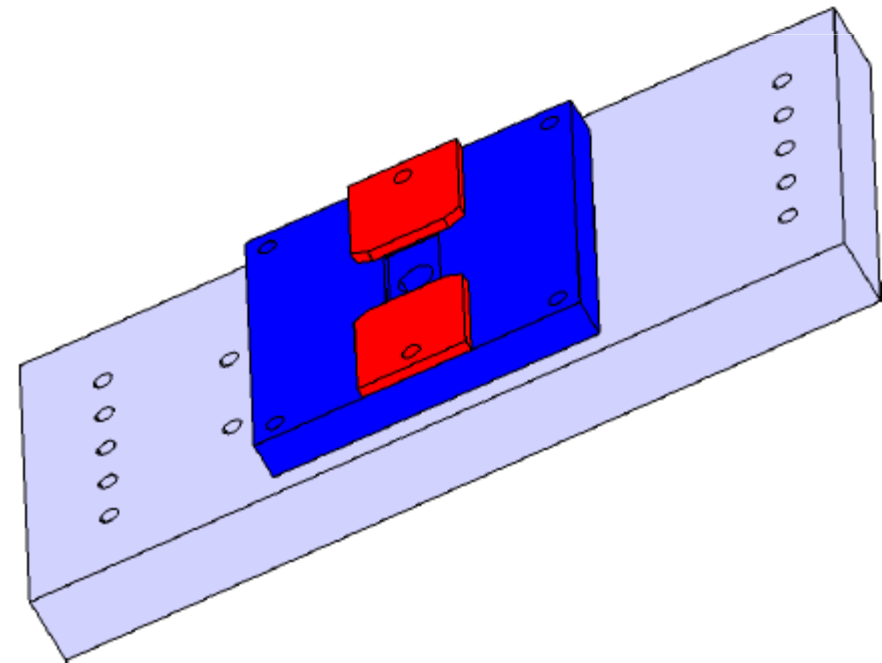
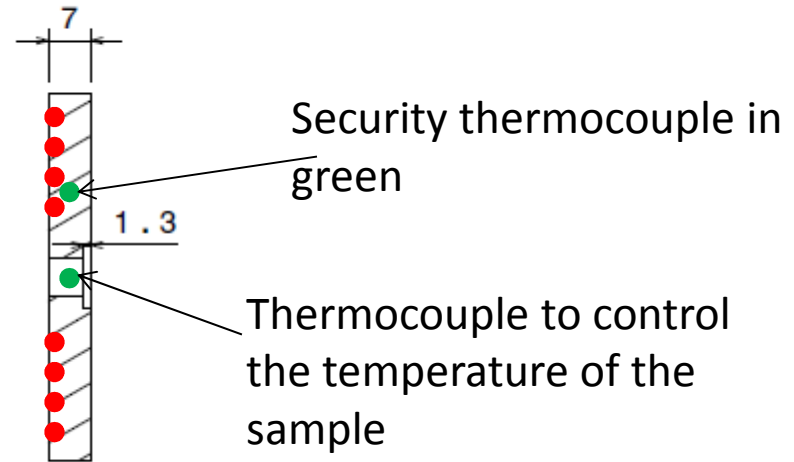
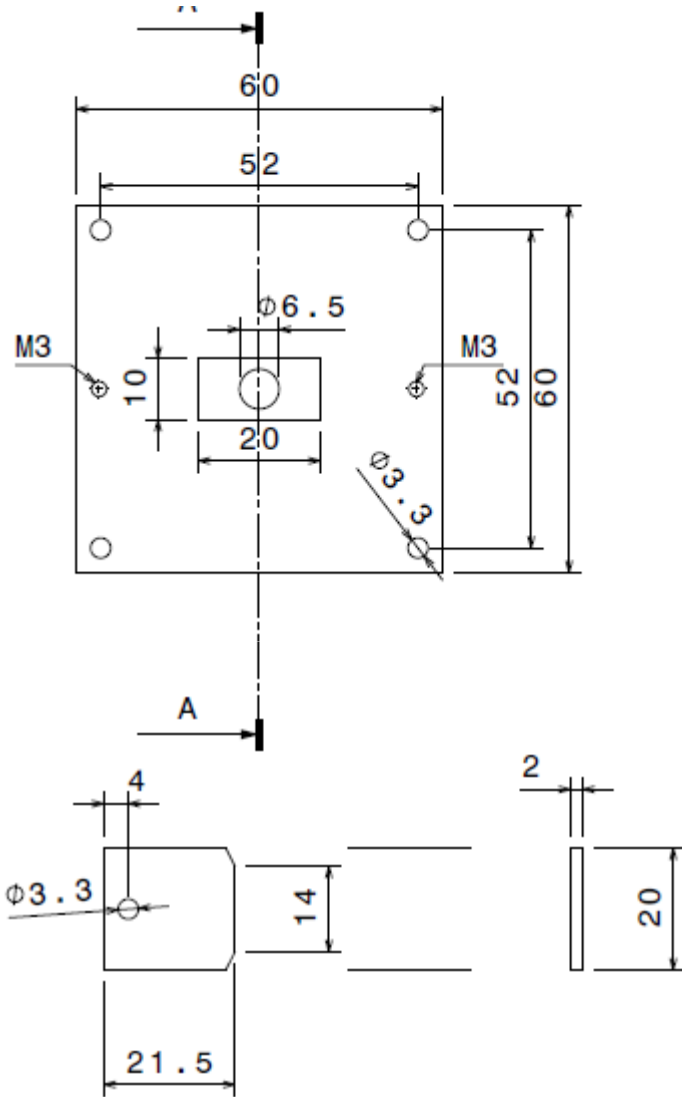
---

# Allegato 3

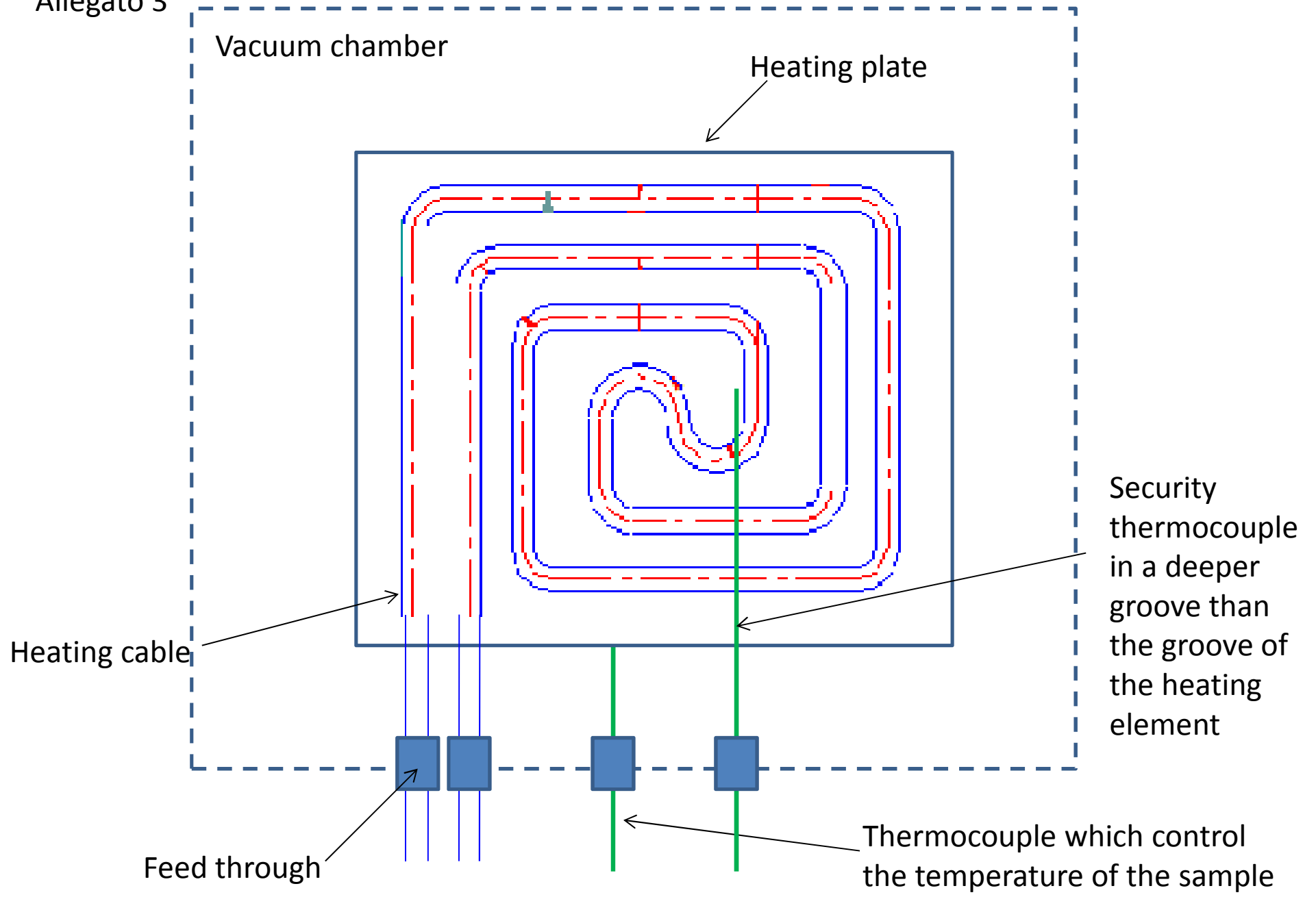
M3 hole with a depth of 5mm



### Allegato 3



Allegato 3



Vacuum chamber

Heating plate

Heating cable

Security thermocouple in a deeper groove than the groove of the heating element

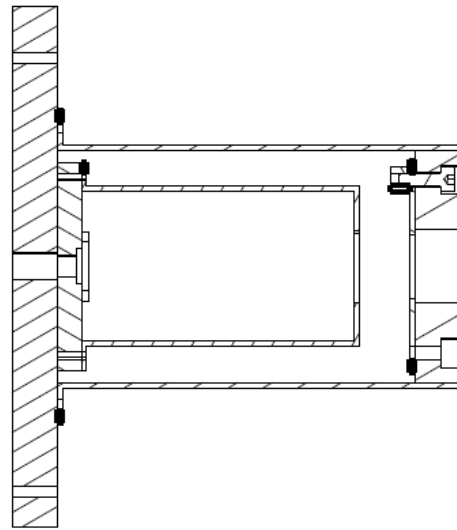
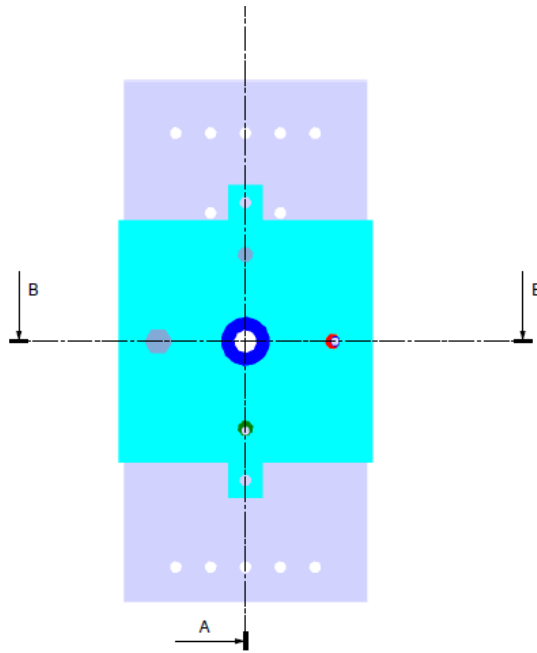
Feed through

Thermocouple which control the temperature of the sample

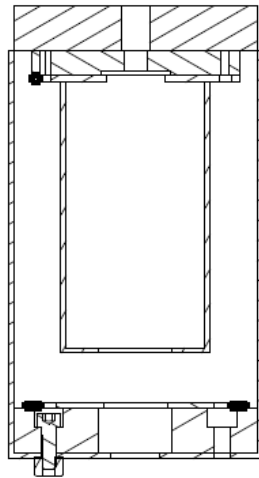
# ALLEGATO 4

---

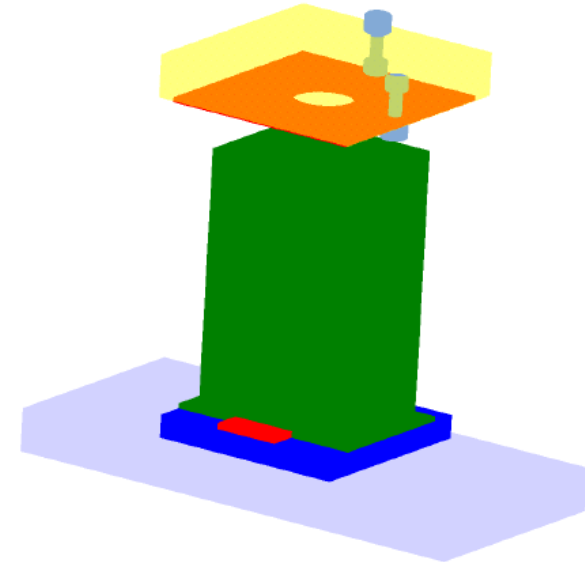
# Allegato 4



Vista in sezione A-A  
Scala: 1:1



Vista in sezione B-B  
Scala: 1:1



Vista isometrica  
Scala: 1:1