



Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,
l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Studio di fattibilità finalizzato alla minimizzazione di radionuclidi a
lunga vita

Gianni Albertini



Report RdS/2011/361

STUDIO DI FATTIBILITÀ FINALIZZATO ALLA MINIMIZZAZIONE DI RADIONUCLIDI A LUNGA
VITA

Gianni Albertini (Università Politecnica delle Marche)

Novembre 2011

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Governo, Gestione e sviluppo del sistema elettrico nazionale

Progetto: 1.3.2a fissione nucleare: metodi di analisi e verifica di progetti nucleari di generazione evolutiva ad acqua pressurizzata

Responsabile Progetto: Massimo Sepielli, ENEA

Titolo

“Studio di fattibilità finalizzato alla minimizzazione di radionuclidi a lunga vita”.

Ente emittente Università Politecnica delle Marche

PAGINA DI GUARDIA

Descrittori

Tipologia del documento: Rapporto tecnico

Collocazione contrattuale: ACCORDO DI PROGRAMMA Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA sulla Ricerca di Sistema Elettrico PIANO ANNUALE DI REALIZZAZIONE 2010 Progetto 1.3.2.a: Fissione nucleare: Metodi di analisi e verifica di progetti nucleari di generazione evolutiva ad acqua pressurizzata.

Argomenti trattati: Combustibile nucleare

Sommario

Oggetto del contratto è un'attività di ricerca fondamentale e sperimentazione in laboratorio su nuove tecniche di misura per processi finalizzati alla minimizzazione degli elementi radioattivi a lunga vita nel combustibile irraggiato (“scorie”). Le attività comprendono lo studio di misure innovative per processi che abbiano come obiettivo la riduzione del contenuto di radionuclidi a lunga vita nel combustibile esausto o nella coda dei processi di ritrattamento o riprocessamento, nonché la sperimentazione in laboratorio delle tecniche ipotizzate in linea teorica.

Note

Lavoro eseguito dall' Università Politecnica delle Marche, Dip.to di Fisica ed Ingegneria dei Materiali e del Territorio.

Contratto ENEA-Univ. Politecnica delle Marche.

Copia n.
In carico a:

2			NOME			
			FIRMA			
1			NOME			
			FIRMA			
0	EMISSIONE		NOME		<i>M. Ciotti</i>	<i>M. Sepielli</i>
			FIRMA	M. Ciotti	M. Sepielli	M. Sepielli
REV.	DESCRIZIONE	DATA		CONVALIDA	VISTO	APPROVAZIONE



Accordo di Programma ENEA– MSE PAR 2010

Università Politecnica delle Marche
Dip. di Scienze e Ingegneria della Materia, dell’Ambiente ed Urbanistica (SIMAU)

Rapporto Tecnico
“Studio di fattibilità finalizzato alla minimizzazione dei radionuclidi a lunga vita”

Titolo della Ricerca:
*“Studio di processi finalizzati alla riduzione del contenuto di radionuclidi a lunga vita
nel back-end del ciclo del combustibile”*

Progetto 1.3.2. a “Fissione nucleare: Metodi di analisi e verifica di progetti nucleari di generazione evolutiva alimentati ad acqua pressurizzata”

Prof. Gianni Albertini
Dip. di Scienze e Ingegneria della Materia, dell’Ambiente ed Urbanistica (SIMAU)
Università Politecnica delle Marche

Introduzione

Oggetto del contratto è un'attività di ricerca fondamentale e sperimentazione in laboratorio su nuove tecniche di misura per processi finalizzati alla minimizzazione degli elementi radioattivi a lunga vita nel combustibile irraggiato ("scorie").

Le attività comprendono lo studio di misure innovative per processi che abbiano come obiettivo la riduzione del contenuto di radionuclidi a lunga vita nel combustibile esausto o nella coda dei processi di ritrattamento o riprocessamento, nonché la sperimentazione in laboratorio delle tecniche ipotizzate in linea teorica.

Il lavoro è strutturato nelle seguenti fasi:

A. Studio di fattibilità

Lo studio è finalizzato all'approfondimento di possibili sviluppi di processi finalizzati alla minimizzazione dei radionuclidi a lunga vita; sono state eseguite delle misure sperimentali volte alla validazione degli stessi, prestando particolare attenzione allo studio degli effetti dell'irraggiamento neutronico su materiali ad alta sezione di cattura neutronica.

Per l'analisi microstrutturale di tali materiali sono state utilizzate tecniche di diffrazione, tecniche di visualizzazione e tecniche di analisi elementale, volte a rivelarne le eventuali modifiche microstrutturali o la formazione di diverse fasi.

Come primo passo verso la determinazione delle variazioni isotopiche indotte da neutroni mediante processi innovativi, si sono studiate le variazioni di composizione di campioni il cui danno secondo alcuni autori è associato ad un aumento di radiazione neutronica.

Si è provveduto all'acquisto dell'attrezzatura necessaria per allestire sezioni di prova, si sono identificati i protocolli sperimentali di base e si sono eseguite misure preliminari per le sperimentazioni necessarie alla misura.

Le indicazioni ottenute costituiscono un insieme di informazioni sulle tecniche innovative complementari a quelle che verranno ottenuti presso l'ENEA-CASACCIA.

Gli argomenti sopraelencati vengono trattati nei diversi paragrafi di questa relazione al modo seguente:

- Studio degli effetti dell'irraggiamento neutronico su materiali ad alta sezione di cattura neutronica (visualizzazione, analisi microstrutturale, analisi elementale):
§§ 1.1; 1.4.2; 1.5; 2.3; 3.1
- Processi innovativi:
§§ 1.2; 1.3, 1.4.1; 2.1; 3.2
- Allestimento della stazione di prova: §2.2; 3.3

Complessivamente abbiamo condotto prove sia di carattere distruttivo che non distruttivo su differenti tipologie di materiali. In particolare:

- Come materiale da utilizzare nella rivelazione dei neutroni è stato studiato l'acido borico granulare. Alcuni campioni erano stati in precedenza irraggiati con neutroni e scopo delle

misure è stato verificare le modifiche composizionali, strutturali o morfologiche indotte dall'irraggiamento.

- il secondo tipo di materiali è costituito da campioni ad alto contenuto di ferro. Alcuni dei campioni erano stati trattati in precedenza con ultrasuoni. Scopo delle misure è verificare eventuali modifiche della struttura, morfologia e/o composizione dei materiali.
- La terza classe di materiali è costituita da barre di acciaio AISI304 delle dimensioni di 2cm e 3cm, di diametro e 20 cm di lunghezza. Su queste sono state eseguite prove di compressione, con lo scopo di verificare l'eventuale emissione di particelle alfa, come ci si potrebbe aspettare nel caso che reazioni nucleari ottenute con metodi innovativi, suggeriti da alcuni autori, dovessero aver luogo.

Nella determinazione delle modifiche indotte dai diversi tipi di trattamento, sia nel caso dell'acido borico sia per i campioni metallici sono state scelte metodologie ottiche e diffrattometriche. Nello specifico abbiamo compiuto osservazioni al microscopio elettronico a scansione con annessa analisi chimica e misure di diffrazione di raggi-X. Inoltre, campioni di acido borico sono stati studiati mediante microscopio laser confocale mentre sui campioni metallici sono state eseguite osservazioni al microscopio ottico binoculare. Abbiamo anche utilizzato tecniche di spettroscopia ad emissione per ricercare eventuali tracce di Litio metallico nel granulato di acido borico.

Parte 1 - Prove non distruttive



1.1 – Diffrazione raggi-X e microscopia elettronica (con EDAX) sull'acido borico granulare.

1.1.1 - Determinazione della distribuzione dimensionale dei raggi dei grani.

1.2 – Diffrazione dei raggi-X sui campioni di acciaio cilindrici trattati con ultrasuoni

1.2.1 – Materiali e metodi

1.3 – Diffrazione dei raggi-X su campioni di acciaio e Ferro-alfa di forma rettangolare trattati con ultrasuoni

1.3.1 – Metodo sperimentale

1.3.2 – Calcolo delle deformazioni residue

1.4 - Osservazioni mediante FESEM, microscopia ottica binoculare e microscopia laser confocale su acido borico e sui campioni metallici.

1.4.1 – Risultati ottenuti sui campioni di acciaio

1.4.2 – Risultati ottenuti sull'acido borico

1.5 – Diffrazione dei raggi – X sul granulato di acido borico.

1.5.1 – Materiali e metodo

1.5.2 – Calcolo delle deformazioni residue

Nei paragrafi qui di seguito è riportata la descrizione delle varie prove sperimentali non distruttive eseguite e i risultati ottenuti. Nello specifico, sono state utilizzate tecniche quali la microscopia elettronica a scansione, il microscopio confocale e la diffrazione di raggi-X. Scopo di tali attività è stato quello di caratterizzare sia la morfologia che la struttura dei materiali sopracitati.

1.1 - Acido borico granulare in polvere prima e dopo dell'irraggiamento neutronico. Misure di diffrazione a raggi x e di Microscopia elettronica a scansione (con EDAX).

Nell'ambito del presente progetto, l'attività svolta sulle polveri di acido borico, consiste nella loro caratterizzazione morfologica, strutturale e composizionale, prima e dopo irraggiamento neutronico, con l'obiettivo fondamentale di rivelarne eventuali variazioni.

Alcuni dei campioni a nostra disposizione costituivano un riferimento non trattato, altri erano stati sottoposti a irraggiamento neutronico, utilizzando una sorgente di Americio-241/Berillio, la dose equivalente media essendo di circa 100 μ Sv.

Per evitare errori pregiudiziali, non ci è stata comunicata quale geometria o dose corrispondesse a ciascun campione. I nostri risultati perciò si riferiranno ai campioni senza indicazione del corrispondente trattamento. Tale abbinamento sarà effettuato in seguito. Al fine di evidenziare le sopradette modifiche indotte dai trattamenti, abbiamo utilizzato tecniche sperimentali di microscopia elettronica con annessa analisi chimica (EDX), e di diffrazione dei raggi-X.

La microscopia elettronica permette l'analisi morfologica e la descrizione microscopica delle polveri, dalle quali ricavare informazioni sulle dimensioni medie dei singoli granelli di acido borico. Questa tecnica sperimentale permette di verificare eventuali modificazioni nelle dimensioni medie dei singoli grani di acido borico indotte dall'irraggiamento neutronico.

Durante le osservazioni SEM si è utilizzata anche la tecnica EDAX per effettuare l'analisi chimica del campione, che permette di rivelare eventuali variazioni degli elementi costitutivi delle polveri.

Su tali polveri abbiamo anche eseguito un'analisi microstrutturale mediante tecniche di diffrazione dei raggi-X. Con questa tecnica sperimentale è possibile ottenere informazioni sulle distanze interplanari (tramite l'equazione di Bragg) e quindi anche sulla cella cristallografica.

Dalle variazioni delle distanze interatomiche è possibile risalire alle deformazioni elastiche microscopiche e quindi anche eventualmente alle deformazioni e agli sforzi residui nei cristalliti.

A livello sperimentale sono stati analizzati sei campioni, raggruppati in tre coppie. L'elenco delle coppie di campioni analizzati è riportato nella tabella 1.

Di ogni coppia almeno un campione era stato irradiato con neutroni e lo scopo dell'esperimento era evidenziare e quantificare le modifiche indotte dall'irraggiamento che le tecniche utilizzate erano in grado di rivelare. Dalle osservazioni al SEM è stato possibile evidenziare delle variazioni nelle dimensioni dei grani. In una coppia in particolare i cambiamenti sono più evidenti, dato che la dimensione media dei grani differisce di circa un fattore due fra un campione ed il suo gemello. Per quanto riguarda le misure di diffrazione, si sono registrate variazioni nello spettro e, pertanto, la presenza di deformazioni nel reticolo cristallino.

Lo scopo delle osservazioni era identificare se e quali differenze esistessero fra i diversi campioni, in particolare si è cercato di evidenziare ed eventualmente quantificare modifiche nella morfologia dei grani dell'acido borico da poter attribuire all'irraggiamento neutronico e inoltre di scoprire se apparissero, anche solo a livello locale, modifiche di fase da attribuire a tale trattamento. Le grandezze principalmente considerate durante le osservazioni sono state le dimensioni dei grani e l'aspetto della loro superficie. Inoltre, facendo uso dei dati forniti dal SEM e mediante appropriati algoritmi di analisi delle immagini da noi sviluppati, si sono valutate le distribuzioni dimensionali dei grani e si è data una valutazione del raggio medio dei grani di ogni campione.

Coppia N°1	1 _G	2 _G
Coppia N°2	A _N	2 _N
Coppia N°3	B _N	1 _N

Tabella 1 – Elenco dei campioni analizzati

Qui di seguito sono riportate le immagini ottenute dal microscopio elettronico a scansione a vari ingrandimenti. Su alcune immagini sono indicate le dimensioni dei grani dell'acido borico. Tra tutte quelle ottenute sono mostrate solo quelle ritenute e più rilevanti.

CONFRONTO TRA I CAMPIONI A_g e 2_g

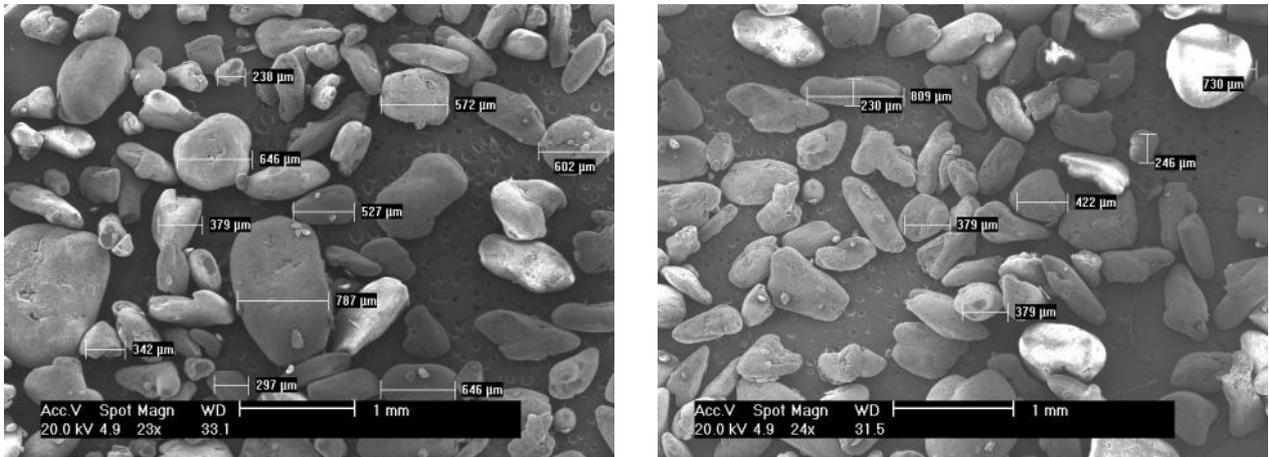


FIG. 1 – Analisi dimensionale dei granelli di acido borico – campione 2_g

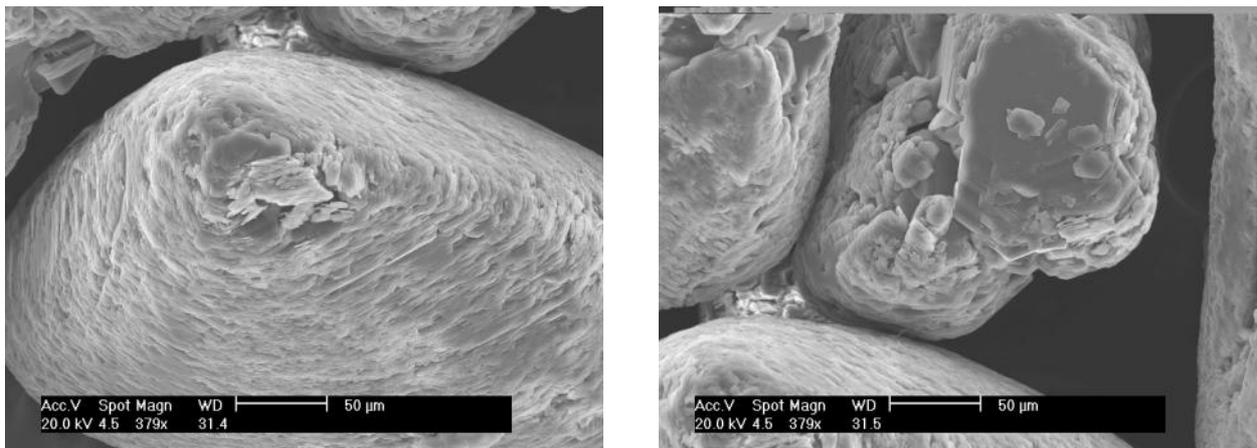


Fig. 2 – Particolare della struttura lamellare dei grani nel campione 2_G.

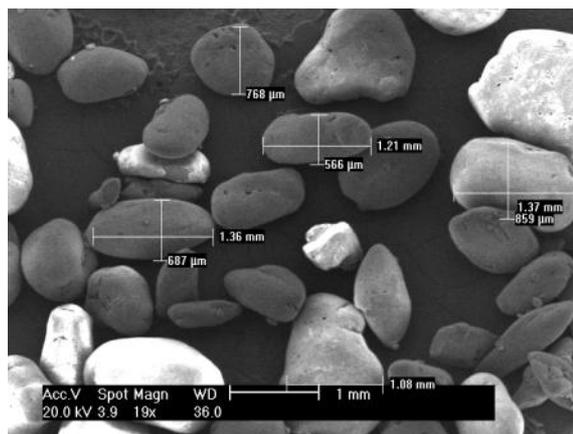
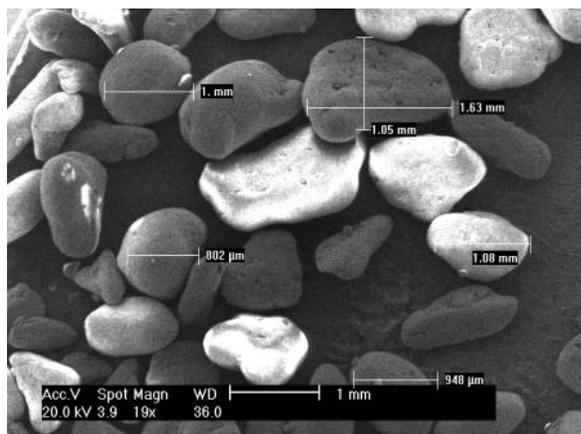


Fig. 3 – Analisi dimensionale dei granelli nel campione 1_G

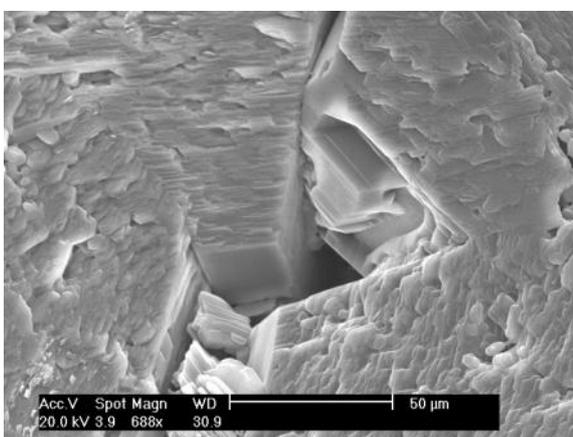
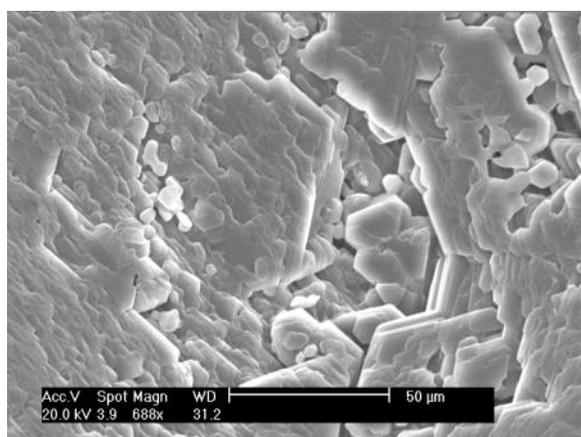


Fig. 4 – Particolare dei grani del campione 1_G

La successiva figura 5 riporta il confronto tra le immagini a basso ingrandimento ottenute dai due campioni. Da essa, già a una prima osservazione appaiono evidenti differenze notevoli fra i due campioni.

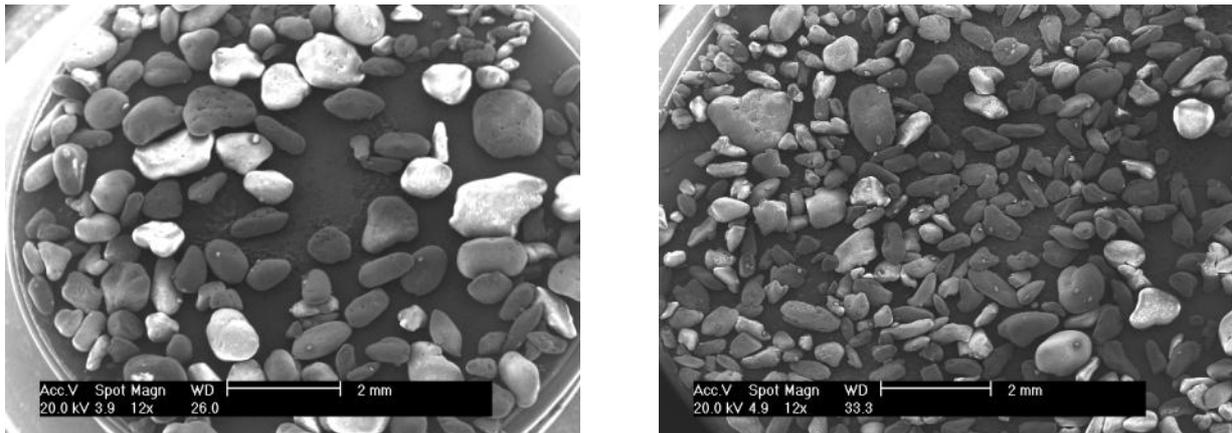


Fig. 5 – Confronto tra le immagini a basso ingrandimento dei campioni 1_G (a sinistra) e 2_G (destra).

Commenti ai risultati

Nel campione 1_G appaiono grani maggiori che nel 2_G o, più precisamente, il campione 2_G è caratterizzato da pochi grani con dimensioni paragonabili a quelle del campione 1_G e un gran numero di grani molto piccoli.

L'analisi dell'immagine riportata nel seguito e basata anche su algoritmi da noi sviluppati che considerano una distribuzione teorica di probabilità, utile nella valutazione delle distribuzioni medie, fornisce per il campione 2_G un raggio medio $\langle R \rangle = 205 \mu\text{m}$ (e quindi dimensione media dei grani superiore ai $400 \mu\text{m}$) ed una distribuzione caratterizzata da una deviazione standard $\sigma = 107 \mu\text{m}$, mentre per il campione 1_G si ottiene: $\langle R \rangle = 752 \mu\text{m}$ e $\sigma = 302$.

È interessante notare che, mentre i grani del campione 2_G presentano una morfologia di superficie più regolare e stratificata, quelli del campione 1_G sono caratterizzati da una notevole porosità, svelando al loro interno altre strutture. Queste strutture hanno dimensioni confrontabili con quelle dei grani del campione 2_G. Una spiegazione per tali differenze potrebbe essere che nel campione 1_G l'irraggiamento neutronico abbia provocato la fusione dei grani con formazione di strutture con maggiori dimensioni ma ricche di irregolarità create dalla ricristallizzazione in condizioni non ottimali.

CONFRONTO TRA I CAMPIONI A_N e 2_N

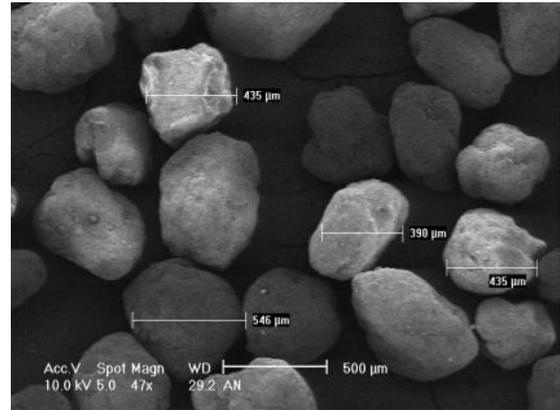
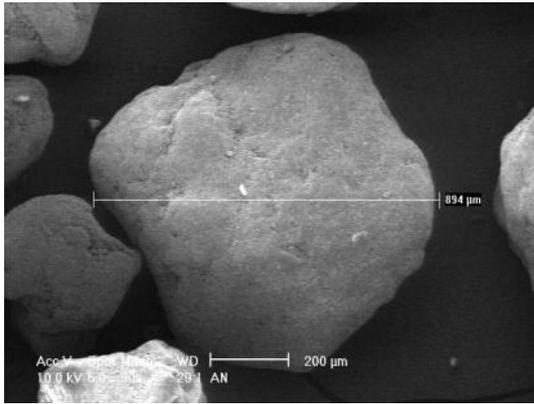


Fig. 6 – Analisi dimensionale dei grani nel campione A_N

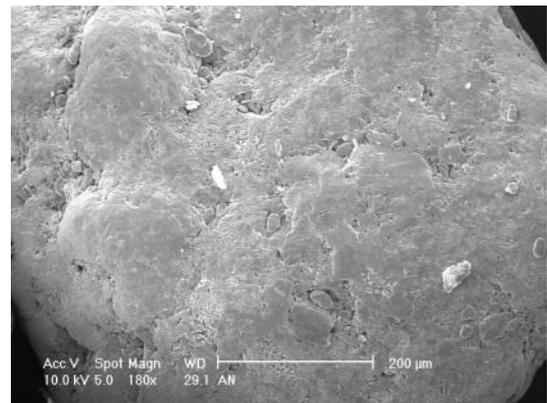
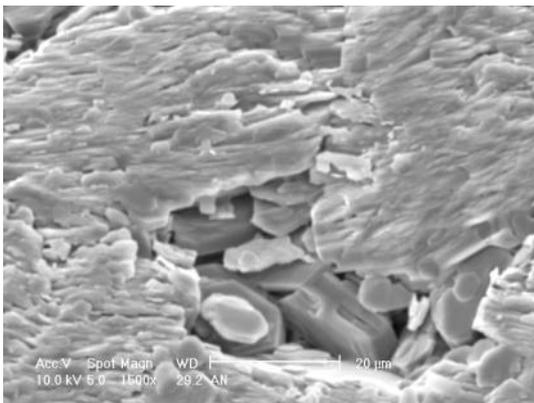


Fig. 7 – Particolare dei grani del campione A_N

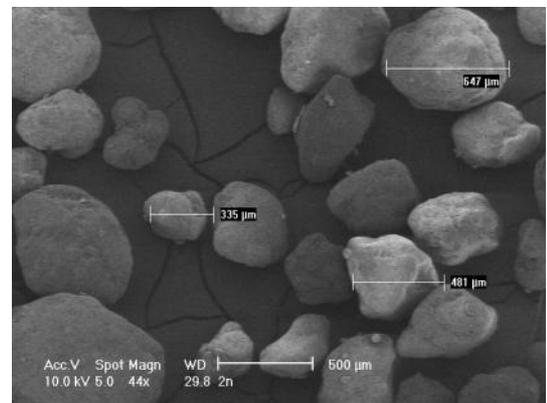
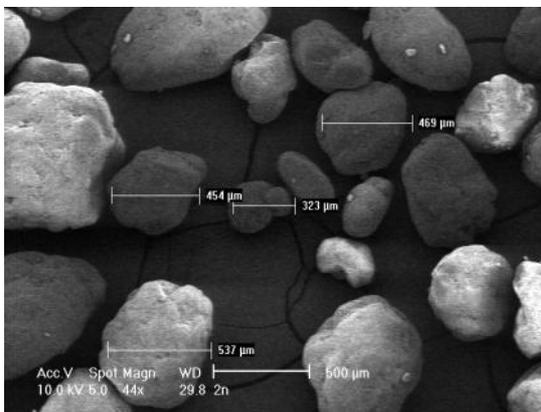


Fig. 8 – Analisi dimensionale dei grani del campione 2_N

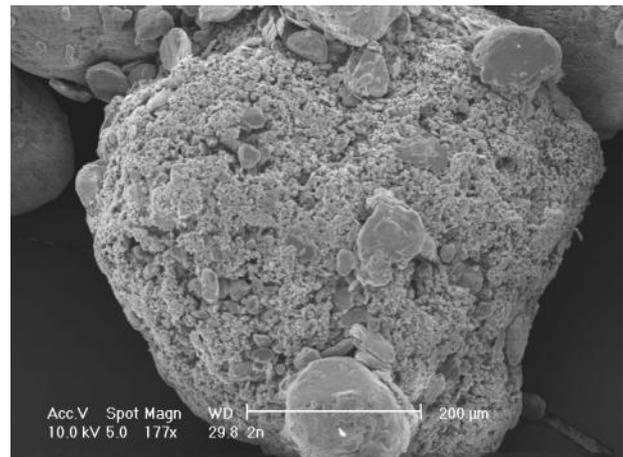
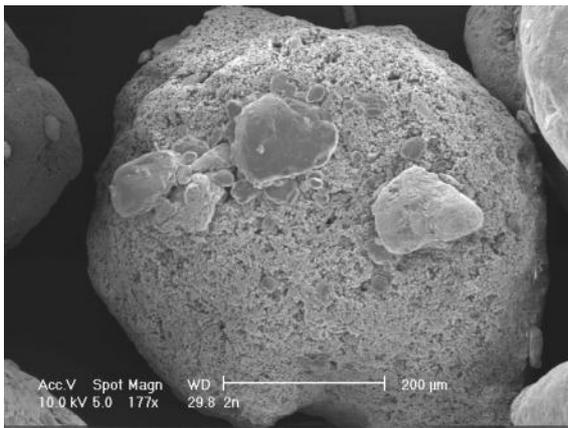


Fig. 9 – Particolare dei grani del campione 2_N

Commenti ai risultati

L'analisi dimensionale, basata sulla scelta di alcuni grani caratteristici, fornisce per entrambi i campioni, una dimensione media compresa fra i 450 μm e i 700 μm.

La successiva analisi con gli algoritmi da noi sviluppati fornisce un raggio medio $\langle R \rangle = 195 \mu\text{m}$ (e quindi dimensione di circa 400 μm) e $\sigma = 90 \mu\text{m}$ per A_n , mentre per 2_n si è ottenuto: $\langle R \rangle = 236 \mu\text{m}$ e $\sigma = 209 \mu\text{m}$.

CONFRONTO TRA I CAMPIONI B_N e I_N

Analogamente alla coppia A_N e 2_N , anche in questo caso tra i campioni gemelli non si sono riscontrate differenze evidenti per quel che riguarda le dimensioni dei grani.

Tuttavia, i grani della polvere di acido borico del campione 1_N mostrano una porosità più accentuata rispetto al campione B_N .

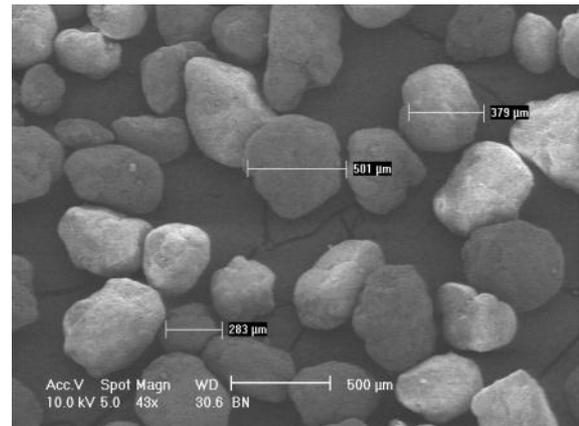
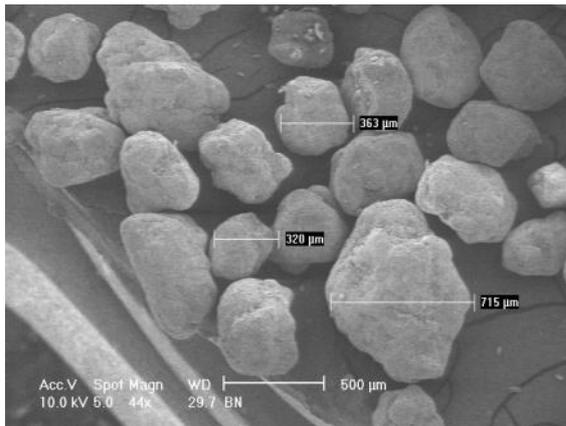


Fig. 10– Analisi dimensionale dei grani del **campione B_N**

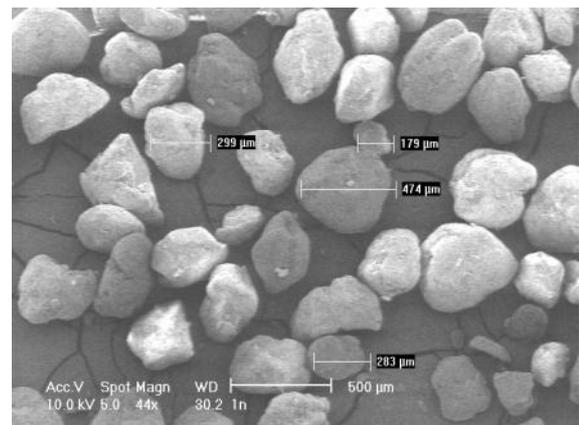
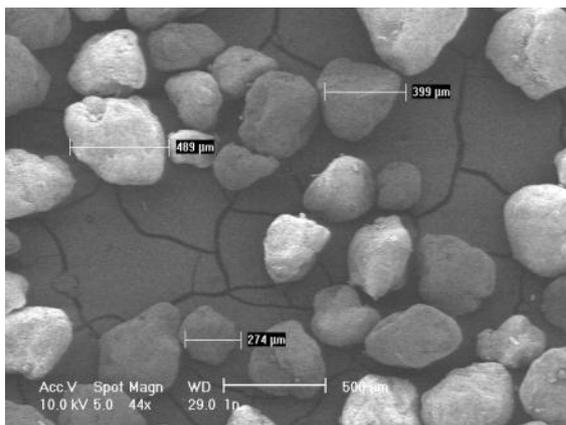


Fig. 11 – Analisi dimensionale dei grani del **campione I_N**

Commenti

Dall'analisi dimensionale si è ottenuto un valore per la dimensione media stimata da alcuni grani caratteristici, simile al precedente caso, cioè attorno ai 400- 500 μm .

Con i nostri algoritmi si ottiene $\langle R \rangle = 164 \mu m$ e $\sigma = 93 \mu m$ per B_n , mentre per 1_n si è ha: $\langle R \rangle = 195 \mu m$ e $\sigma = 97 \mu m$.

1.1.1 – Determinazione della distribuzione dimensionale dei raggi dei grani.

Su tutti e sei i campioni abbiamo condotto uno studio sulla distribuzione dimensionale dei grani, che dalla distribuzione di frequenza delle dimensioni ottenuta sperimentalmente su un numero non elevato di grani deduce una distribuzione di probabilità teorica che è particolarmente utile per la valutazione del raggio medio.

Si tratta di uno studio teorico/computazionale che fa uso dapprima di una metodologia di segmentazione delle immagini, elimina poi tutto ciò che rappresentava lo sfondo (nel nostro caso lo stab porta campione) e, in seguito, si avvale della tecnica di erosione in modo da separare ed evidenziare ogni singolo grano presente nell'immagine.

È una tecnica che abbiamo sperimentato nell'analisi delle immagini ottenute dalla tomografia ed è particolarmente adatta allo studio della porosità. Il tutto è stato da noi implementato facendo uso della piattaforma software MatLab.

Abbiamo preso in considerazione le immagini a basso ingrandimento di tutti e sei i campioni analizzati e da queste abbiamo estratto i corrispondenti istogrammi sperimentali di frequenza dei raggi. Da questi si è dedotta una curva teorica di distribuzione di probabilità, dalla quale si è valutato il raggio medio dei grani delle polveri di acido borico, al fine di evidenziarne variazioni, eventualmente da mettere in relazione con effetti dell'irraggiamento neutronico. Gli istogrammi di frequenza ottenuti sono mostrati nelle successive figure, insieme alle curve di probabilità teorica.

Dagli istogrammi sotto riportati e dalle osservazioni dei paragrafi precedenti si possono evidenziare le differenze tra i vari campioni.

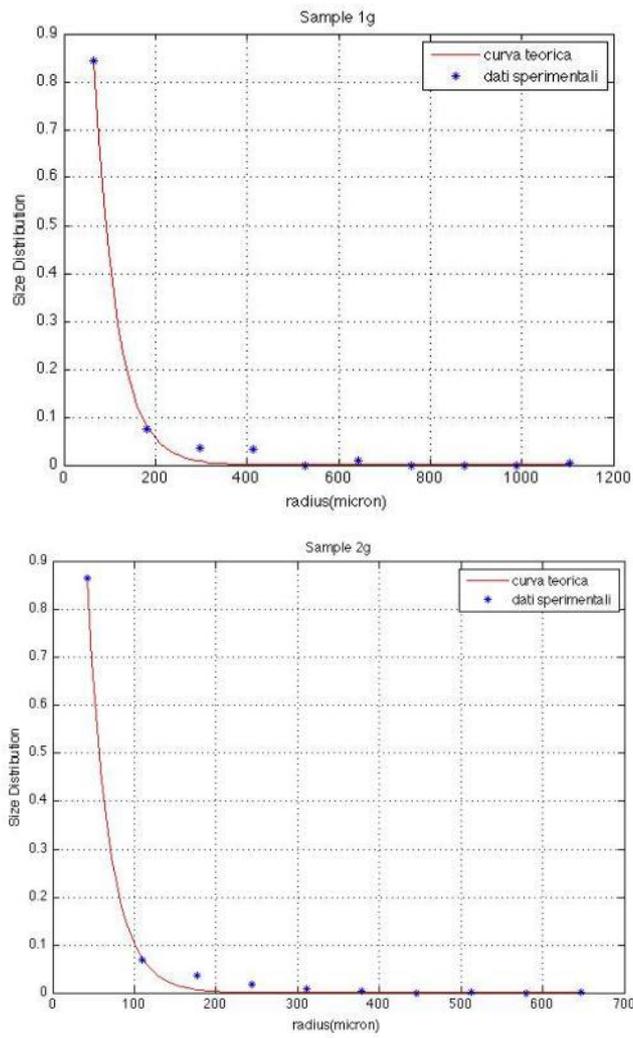


Fig. 12 – Istogramma per la distribuzione di probabilità dei raggi medi per i campioni 1_g e 2_g

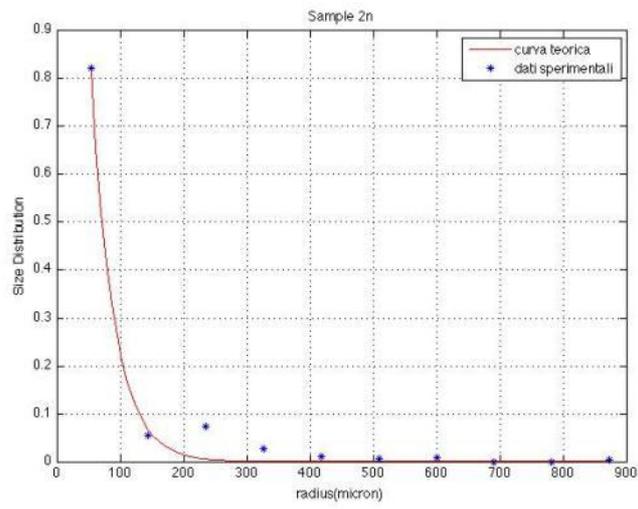
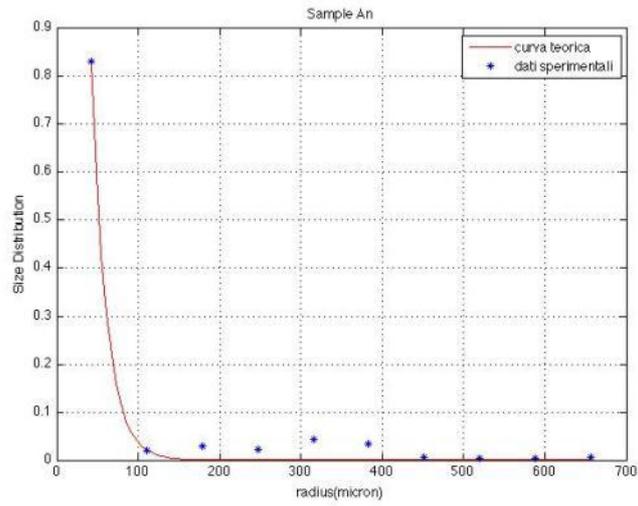


Fig. 13 – Istogramma per la distribuzione di probabilità dei raggi medi per i campioni A_N e 2_N

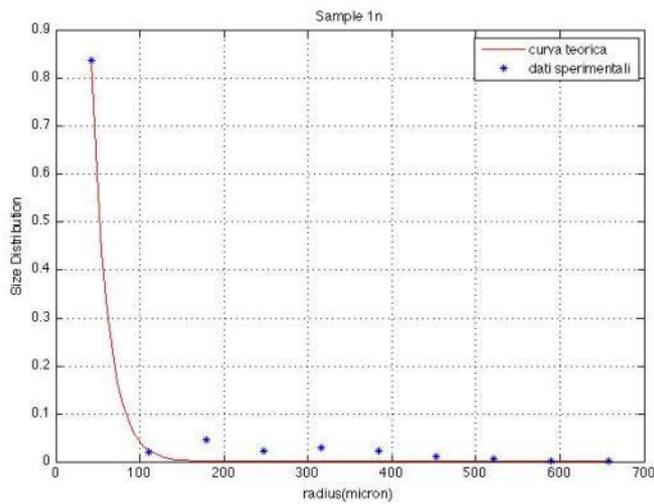
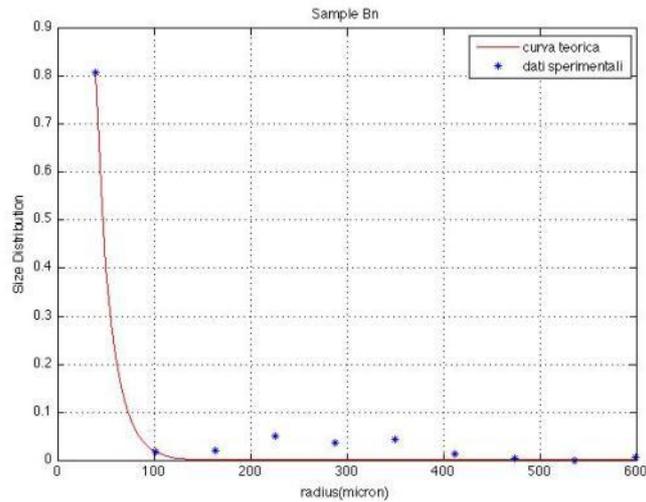


Fig. 14 – Istogramma per la distribuzione di probabilità dei raggi medi per i campioni B_N e I_N

Conclusioni

Dopo aver condotto questa serie di analisi mediante microscopia elettronica ci sono stati indicate quali fossero i campioni irraggiati. Delle 3 coppie:

Coppia N°1 $\mathbf{1}_G$ 2_G

Coppia N°2 \mathbf{A}_N 2_N

Coppia N°3 \mathbf{B}_N 1_N

solamente i primi ($\mathbf{1}_G$, \mathbf{A}_N , \mathbf{B}_N) erano stati irraggiati mentre i secondi costituivano un riferimento.

Nella prima coppia la differenza è apparsa evidente, come sopra discusso, ed il campione irraggiato è stato ben identificato nell' $\mathbf{1}_G$, mentre le altre due appaiono più omogenee.

Anche il criterio utilizzato per valutare un valor medio che si rifacesse ad una distribuzione teorica generale (criterio peraltro molto utile per l'analisi veloce di un gran numero d'immagini nei lavori di tomografia) non ha portato ad una chiara identificazione se non nel primo caso.

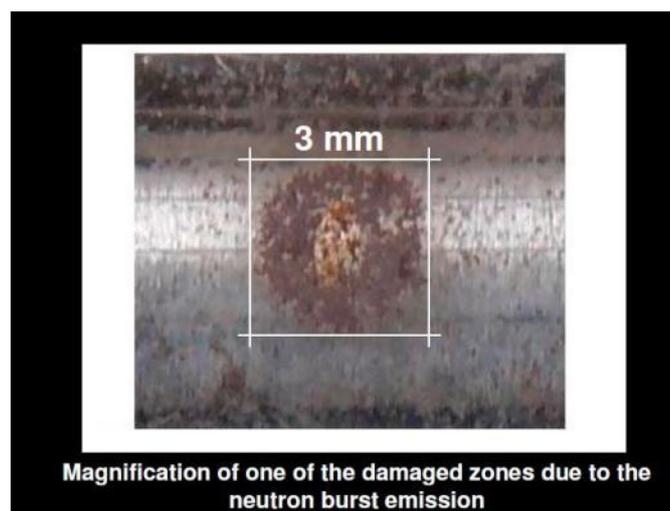
A posteriori, un criterio possibile potrebbe essere quello di eliminare la popolazione a piccoli raggi (minori di 100micron) e valutare le dimensioni della popolazione rimanente: come si può osservare nelle precedenti distribuzioni, i campioni non irraggiati hanno una ricca popolazione attorno ai 200 micron mentre gli altri ne hanno una attorno ai 350 micron. L'ultima coppia, tuttavia, mostra una debole differenza anche utilizzando questo ulteriore criterio.

1.2 - Misure di diffrazione da campioni in acciaio di forma cilindrica trattati con ultrasuoni.

Abbiamo eseguito prove di diffrazione a raggi- X su un cilindro in acciaio precedentemente trattato con ultrasuoni.

In seguito al trattamento, il campione presenta alcune zone di superficie fortemente danneggiate, caratterizzate da una colorazione più scura, di forma approssimativamente circolare e raggio di pochi millimetri.

Alcuni autori [¹, ², ³] suggeriscono che tali fenomeni fortemente localizzati (vedi fig.15) siano da attribuirsi ad emissione di burst di neutroni.



¹ F. Cardone, G. Lacidogna, A. Carpinteri - SEM 2009 Annual Conference & Exposition Albuquerque, Hyatt Regency Albuquerque, New Mexico USA, June 1 – 4, 2009

² A. Carpinteri, G. Lacidogna, F. Cardone - 15th Int. Conf. On Condensed Matter Nuclear Science (ICCF-15)- Rome (Italy) Oct 5-9, 2009

³ A.Carpinteri ESIS Newsletter 46, 18-23 (2010)

Fig. 15 – Fotografia di una zona danneggiata

Scopo delle misure era evidenziare differenze strutturali fra la zona danneggiata e zone visibilmente non alterate. In particolare queste ultime sono state scelte: una in una regione lontana da quella danneggiata, l'altra nella regione diametralmente opposta ad essa.

Si è scelta la diffrazione dei raggi X perché l'alto assorbimento di tale radiazione nei metalli permette di ottenere informazioni soprattutto relative alla zona superficiale, che nel nostro caso appariva come la più indicata per l'indagine: in tal modo si elimina il contributo della zona massiva non danneggiata, aumentando il rapporto segnale/rumore. In particolare, piccole variazioni della posizione dei picchi di diffrazione indicano una deformazione della micro struttura, che può essere collegata a deformazioni e sforzi residui locali della struttura; variazioni della loro intensità può essere collegate a variazioni della quantità di materiale presente nel volume di misura, variazioni di larghezza possono essere collegati a variazioni dello spessore dei grani che diffrangono; grandi variazioni della posizione e/o del numero di picchi sono da collegare con transizioni di fase grandi, variazioni di struttura o/e composizione.

Le indagini hanno mostrato variazioni dell'intensità dei picchi e variazioni nella posizione dei picchi, dalle quali si è calcolata la deformazione corrispondente.

1.2.1 - Materiali e Metodi

Le misure di diffrazione sono state eseguite facendo uso di un fascio di raggi-X caratterizzato da una lunghezza d'onda $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ (riga K-alfa del rame), frequenza $f = 1.95 \cdot 10^{18} \text{ Hz}$ ed energia degli elettroni accelerati $E = 80 \text{ KeV}$.

Per ottimizzare il tempo e la geometria di misura e considerando le dimensioni della zona danneggiata, si è scelto per il fascio incidente un diametro di 2mm. Per quanto riguarda l'angolo di diffrazione (2θ), sono stati identificati tre intervalli di misura. Il primo da 20° a 70° , il secondo intervallo, più esteso verso angoli maggiori, da 20° ad 85° , ed infine il terzo intervallo di misure da 25° a 50° . Per ogni intervallo considerato, è stato utilizzato un passo di scansione di 0.02° con 4 secondi di misura per ogni posizione. Nelle figure 16(a, b) sono mostrati i punti analizzati con i rispettivi parametri sperimentali.

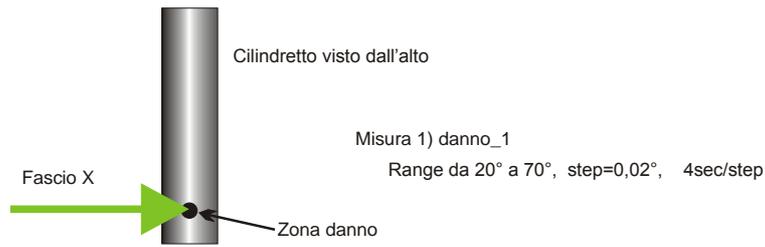


Fig. 16(a) – Geometria del campione e punto analizzato in corrispondenza del danneggiamento sulla sua superficie

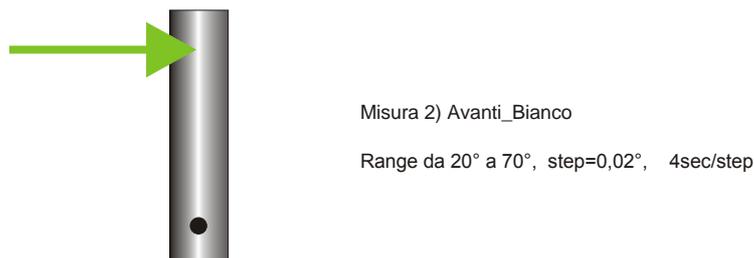


Fig. 16(b) – Geometria del campione e punto analizzato lontano dal punto danneggiato

Per ogni punto, la freccia verde nelle precedenti figure indica la direzione (proiettata sul piano del foglio) del fascio incidente di raggi-X. Nel caso del punto danneggiato è stata eseguita un'ulteriore misura con il campione ruotato di 90 gradi attorno alla direzione radiale (la corrispondente freccia verde apparirebbe parallela all'asse maggiore del cilindro). In ogni caso il vettore di scattering ha direzione radiale.

La rotazione di 90 gradi non ha prodotto modifiche notevoli nello spettro e quindi tali dati non sono stati ulteriormente elaborati e non vengono riportati nella presente relazione.

1.2.2 - Risultati

Le successive figure mostrano gli spettri di diffrazione relativi ai due punti analizzati. Nella prima serie, figure (17, 18) è mostrato un confronto tra gli spettri di diffrazione ottenuti nell'intervallo angolare 20°-70° per i due punti analizzati (avanti-bianco e danno_1) e il risultato della loro differenza. Nelle figure (19, 20), quelli registrati nel secondo intervallo 20°-85° e, infine, nelle figure (21, 21) quelli relativi all'intervallo 5°-50°.

Infine nella figura 23 è mostrato lo spettro di diffrazione ottenuto per il punto danneggiato lungo la seconda direzione, con componente parallela all'asse maggiore.

Risultati relativi all'intervallo angolare 2θ : $20^\circ - 70^\circ$

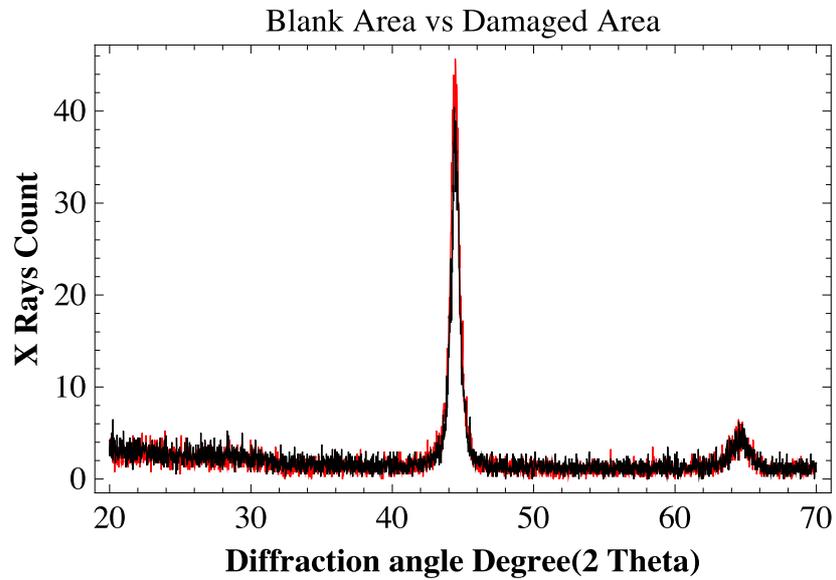


Fig. 17 – Sovrapposizione degli spettri di diffrazione. In rosso lo spettro relativo al punto avanti_bianco, in nero quello relativo al punto danno_1.

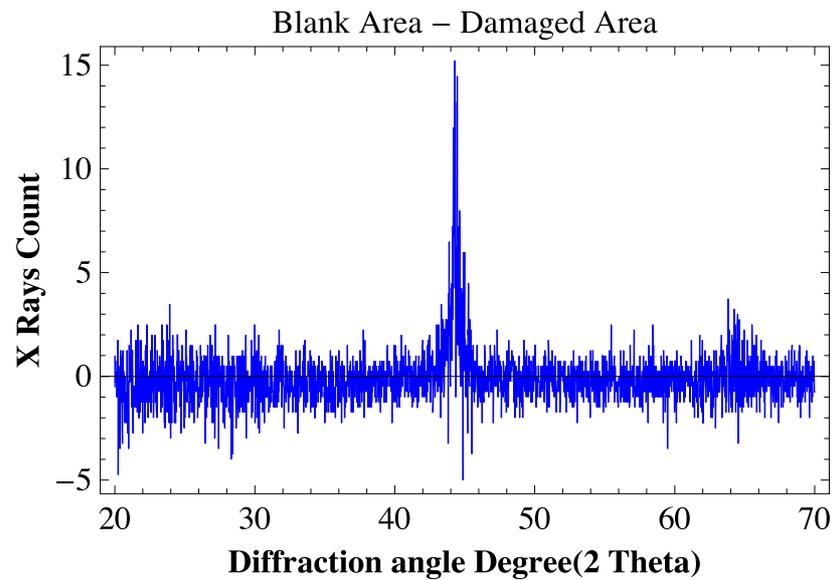


Fig. 18 – Differenza tra lo spettro ottenuto nel punto avanti_bianco con lo spettro per il punto danno_1.

Risultati relativi all'intervallo angolare 2θ : $20^\circ - 85^\circ$

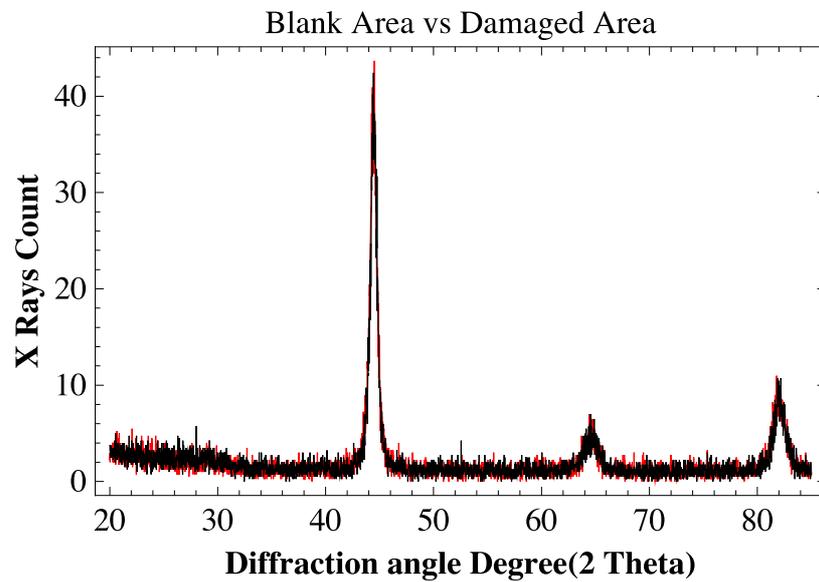


Fig. 19 – Sovrapposizione degli spettri di diffrazione. In rosso lo spettro relativo al punto avanti_bianco, in nero quello relativo al punto danno_1.

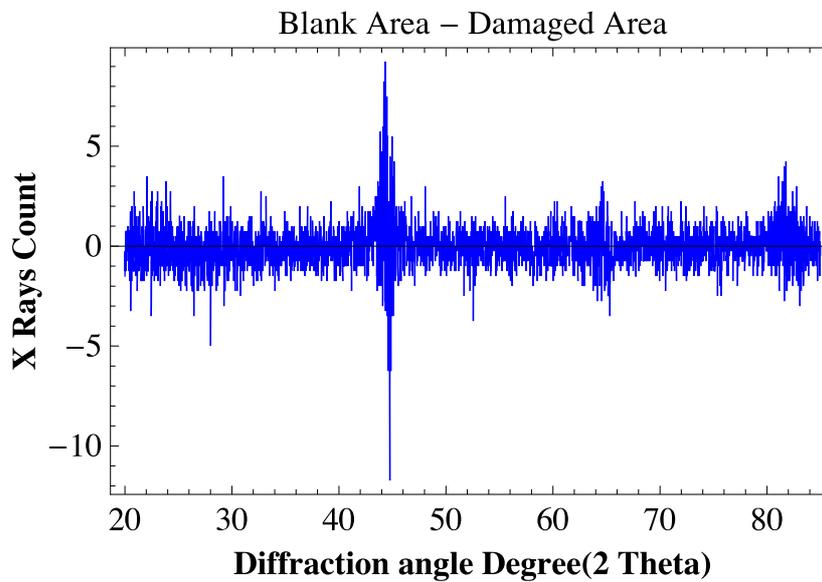


Fig. 20 – Differenza tra lo spettro ottenuto nel punto avanti_bianco con lo spettro per il punto danno_1.

Risultati relativi all'intervallo angolare 2θ : $25^\circ - 50^\circ$

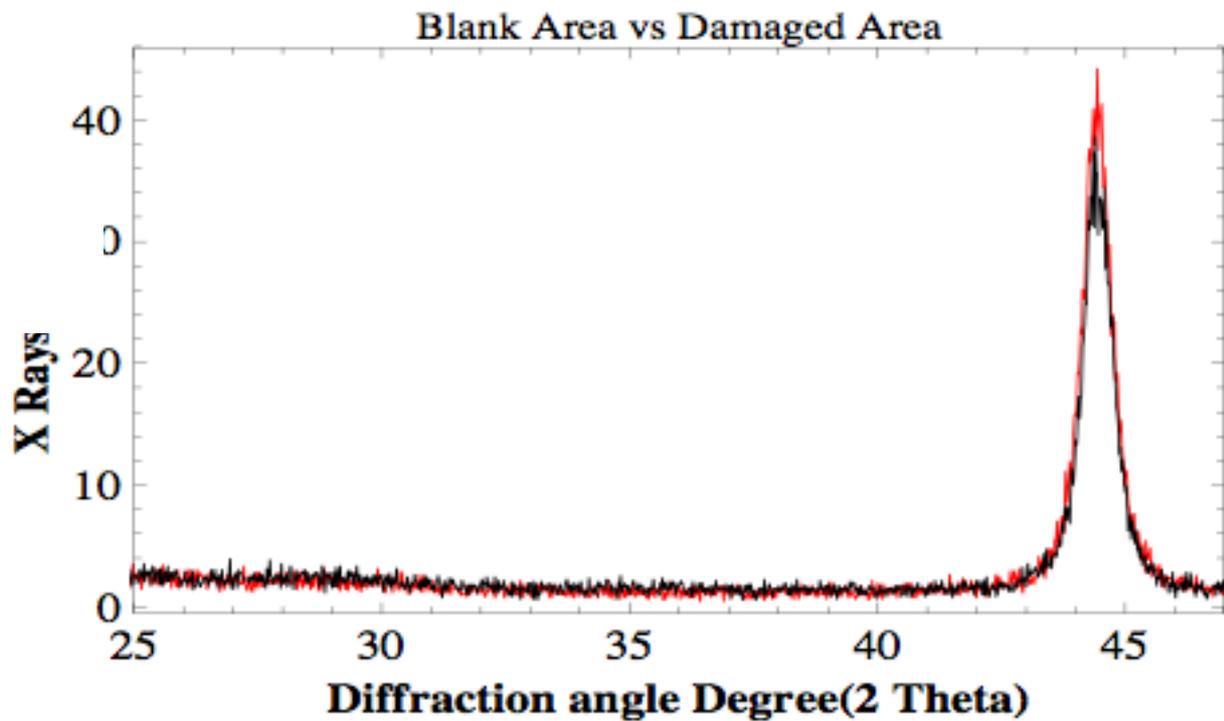


Fig. 21 – Sovrapposizione degli spettri di diffrazione. In rosso lo spettro relativo al punto avanti_bianco, in nero quello relativo al punto danno_1.

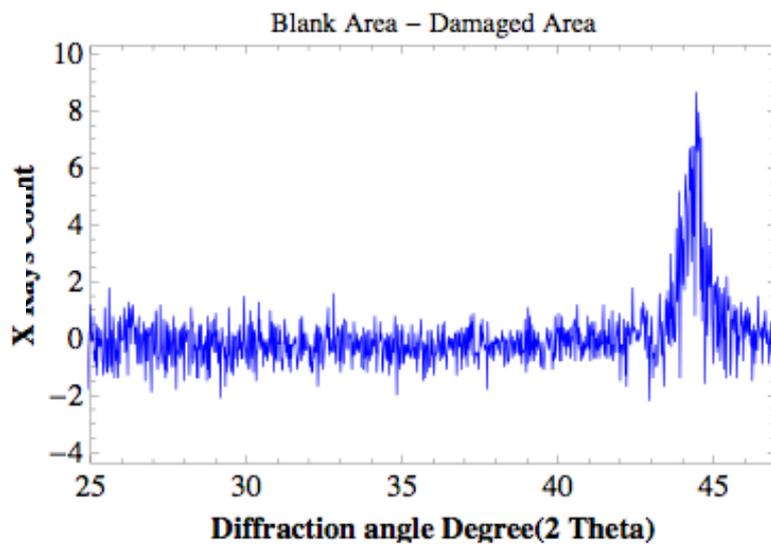
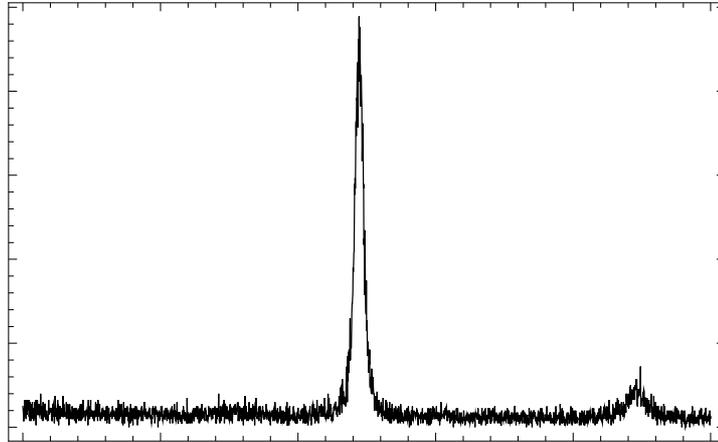


Fig. 22 – Differenza tra lo spettro ottenuto nel punto avanti_bianco con lo spettro per il punto danno_1.

Risultati relativi all'intervallo angolare $2\theta: 20^\circ - 70^\circ$ per la direzione di misura parallela all'asse maggiore del campione



()

Fig. 23 – Spettro di diffrazione relativo al punto danneggiato.

Commenti

I precedenti spettri mostrano, sia nella zona danneggiata che lontano da essa, i picchi di diffrazione caratteristici del ferro nei differenti intervalli angolari considerati.

Le differenze fra le intensità degli spettri (figure 18,20,22), ottenute con misure effettuate in tempi diversi su intervalli angolari diversi mostrano una diminuzione d'intensità nella zona danneggiata. Tale variazione, che potrebbe corrispondere a una diminuzione degli atomi di ferro, tuttavia può essere attribuita ad altre cause, prima fra le quali una variazione di geometria della superficie nella zona del danno.

Le differenze sono messe meglio in evidenza nelle figure 24 e 25, ottenute dall'interpolazione dei dati. Da esse si ricava anche una variazione della posizione del primo picco di diffrazione tra la zona danneggiata ($2\theta = 44.52^\circ \pm 0.02^\circ$) e quella non danneggiata ($2\theta = 44.48^\circ \pm 0.02^\circ$), variazione che potrebbe corrispondere ad una deformazione in compressione collegata al cambiamento di composizione.

Le differenze, tuttavia, rientrano al limite dell'intervallo d'errore. Esse non sono evidenti nel picco attorno agli 82° (fig.25) e in quello attorno ai 65° , che in entrambi i casi risulta posizionato in $2q = 64.65^\circ \pm 0.02^\circ$.

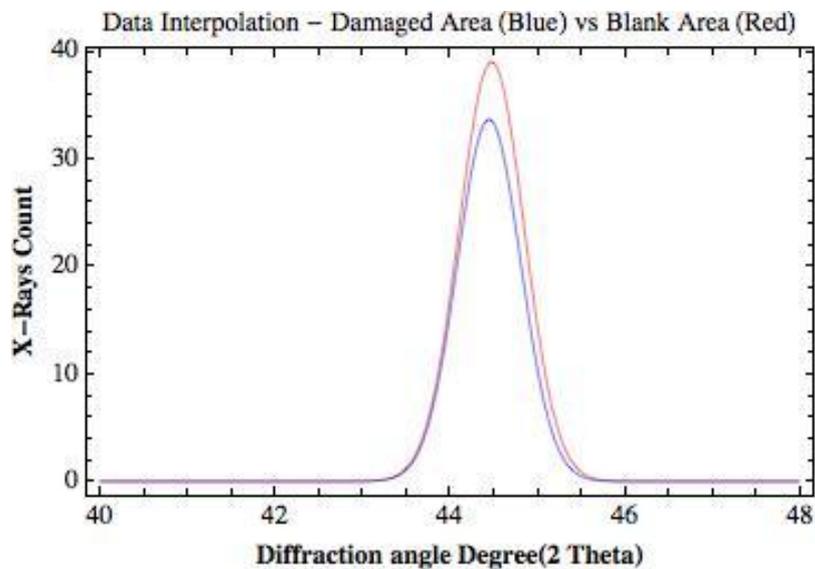


Fig. 24 – Confronto tra il risultato dell'interpolazione tra i picchi di diffrazione relativi al punto danneggiato e il punto intatto

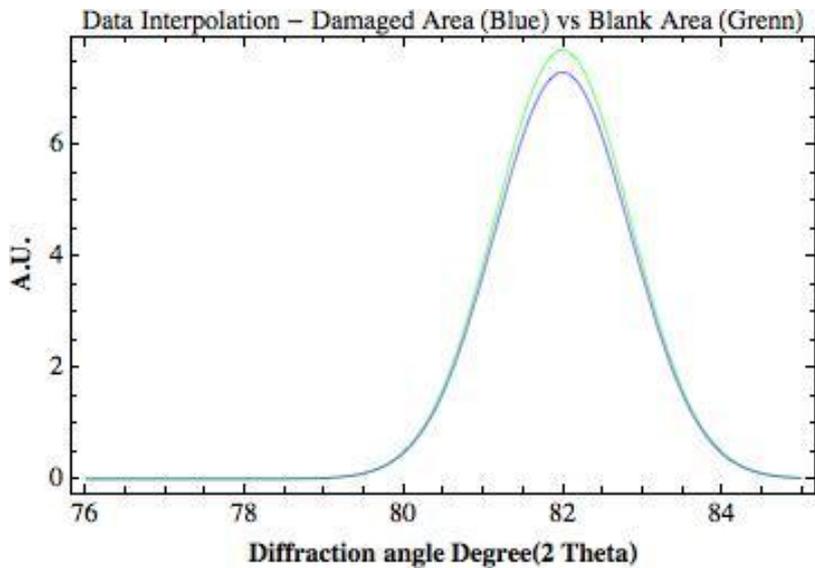


Fig. 25 – Confronto tra il risultato dell'interpolazione tra i picchi di diffrazione relativi al punto danneggiato e il punto intatto

1.3 - Risultati delle misure di diffrattometria con raggi – X su campioni estratti da cilindri in acciaio e in Ferro (α) trattati con ultrasuoni.

Sono qui descritti i risultati ottenuti mediante la diffrazione dei raggi-X da campioncini a forma di parallelepipedo estratti da cilindri in acciaio e in Ferro (α) trattati con ultrasuoni. Da campioni cilindrici in acciaio AISI o in Ferro-alfa trattati con ultrasuoni, si sono ricavati campioncini a forma di parallelepipedo, la cui altezza è perpendicolare all'asse del cilindro e corrisponde ad un diametro del cilindro stesso (vedi fig., 26). Le dimensioni dei campioncini sono 2mm x 2mm x 20 mm.

Da ciascun cilindro si è estratto un campioncino che contenesse su una delle due basi minori la zona scura danneggiata ed un secondo campioncino di riferimento lontano da zone apparentemente danneggiate.

Lo scopo del taglio è duplice: eliminare una parte massiva probabilmente non alterata, aumentando così, per qualsiasi tecnica d'indagine utilizzata, il rapporto fra segnale proveniente dalla zona danneggiata e rumore del resto del campione e, inoltre, verificare se all'interno del campione fossero evidenti altri tipi di danno, soprattutto al di sotto della zona danneggiata superficialmente.

Mediante la diffrazione dei raggi-X abbiamo studiato quattro campioncini del tipo descritto sopra: due estratti da un cilindro in acciaio e due da un cilindro in Ferro(α), entrambi in precedenza trattati con ultrasuoni. Scopo delle misure era evidenziare eventuali variazioni nello spettro di diffrazione, in termini di posizione, intensità e larghezza dei picchi ed eventualmente loro numero, tra la zona visibilmente danneggiata, la zona diametralmente opposta e il resto del campione.

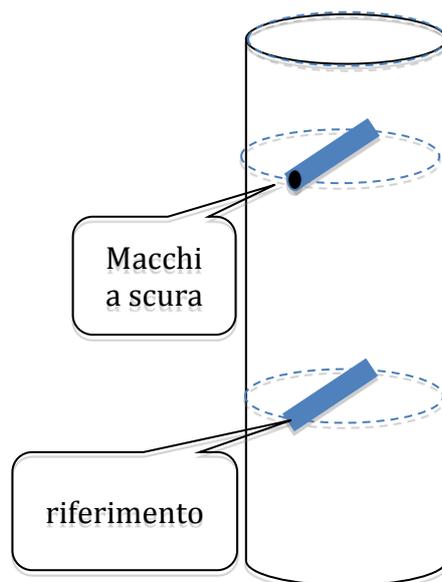


Fig. 26 – Geometria schematica dei campioncini estratti da ogni cilindro. Una delle basi minori contiene la zona danneggiata

1.3.1 – Metodo sperimentale

Per i campioncini si sono utilizzate condizioni sperimentali il più possibile corrispondenti a quelle utilizzate nello studio del cilindro di Acciaio riportato nell'Allegato B: sono stati investigati mediante diffrazione di raggi-X facendo uso di un fascio caratterizzato da una lunghezza d'onda $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, frequenza $f = 1.9510^{18} \text{ Hz}$ ed energia degli elettroni $E = 80 \text{ keV}$. Date la geometria del campione e le sue ridotte dimensioni, si è scelto per il fascio un diametro di 1mm.

Per quanto riguarda l'angolo di diffrazione (2θ), è stato identificato un intervallo di misura che fosse significativo per gli spettri dell'alluminio e il ferro. Facendo riferimento ai risultati di alcuni autori, infatti, in questi processi potrebbe diminuire la quantità di ferro ed aumentare quella di alluminio. In particolare è stato scelto un intervallo angolare da 20° a 80° . Il passo di scansione utilizzato è di 0.02° con 2 secondi di misura per ogni posizione. Per ogni campioncino contenente la zona danneggiata si è scelto un punto di misura in corrispondenza di tale zona (denominato *danno*) ed un altro punto esattamente nella parte opposta del campione (denominato *bianco*). In ogni misura il vettore di scattering era perpendicolare alla superficie considerata. Le figure 27 e 28 riportano gli spettri di diffrazione relativi ai due punti analizzati.

Nella figura (27) sono mostrati i risultati ottenuti nell'intervallo angolare 20° - 80° per i due punti analizzati (avanti-bianco e danno) nel campione in acciaio. Gli spettri sono sovrapposti in modo da vedere evidenziare anche visivamente le differenze riscontrate tra i due punti analizzati.

Nella Figura (28) è riportato un ingrandimento della figura (27) in corrispondenza del picco principale. Nelle figure (39,30) sono mostrati i risultati ottenuti per i due punti nel campione in Ferro (*a*) e l'ingrandimento della regione angolare in corrispondenza del picco di diffrazione.

Oltre al punto bianco, preso sul campioncino contenente la zona danneggiata si è cercato un ulteriore riferimento per il confronto, prendendo il corrispondente campioncino lontano dalla zona danneggiata. Si sono caratterizzati, perciò, altri due campioni: uno in acciaio e uno in Ferro (*a*). Su ognuno di questi campioncini è stato considerato un solo punto di misura (denominato *naturale* nelle figure).

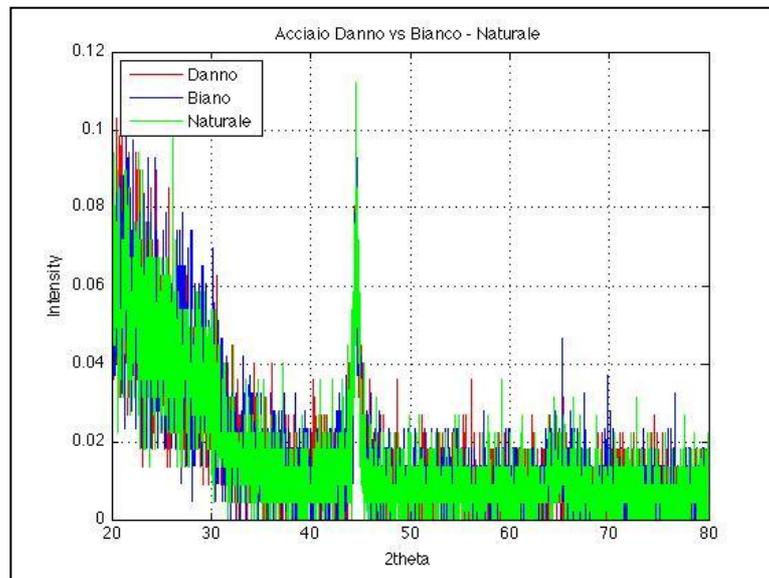


Fig. 27 – Confronto tra gli spettri ottenuti nei campioni d'acciaio analizzati. Sono stati sovrapposti i tre spettri rispettivamente del punto danno (rosso), il corrispondente punto "bianco" diametralmente opposto (blu) e il punto nel campioncino estratto lontano dal danno (verde).

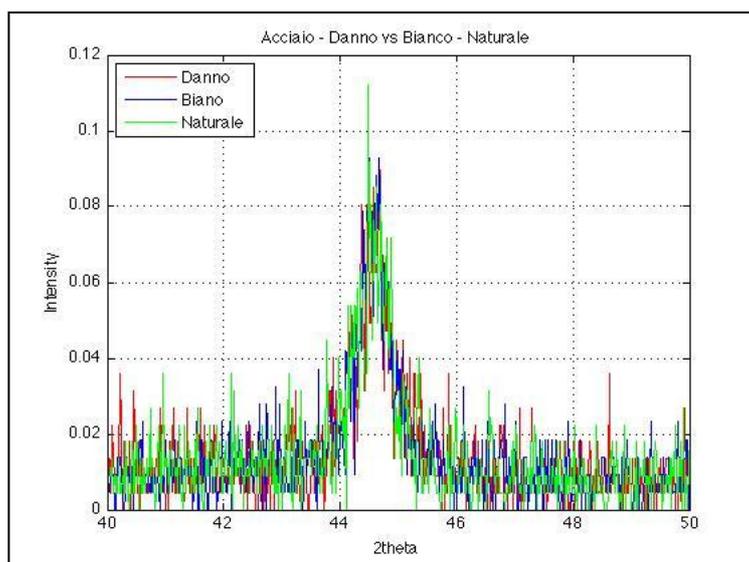


Fig. 28 – Regione dello spettro in corrispondenza del picco di diffrazione.

Le successive due figure (29-30) mostrano i risultati ottenuti per i campioni in Ferro (*a*). Dalle distanze interplanari (calcolate tramite la legge di Bragg) e considerando come valore di riferimento quello del punto "naturale" si è valutata la deformazione residua nei due campioni nel punto danneggiato dagli ultrasuoni e in quello "bianco". I risultati sono raggruppati nelle tabelle 2 e 3.

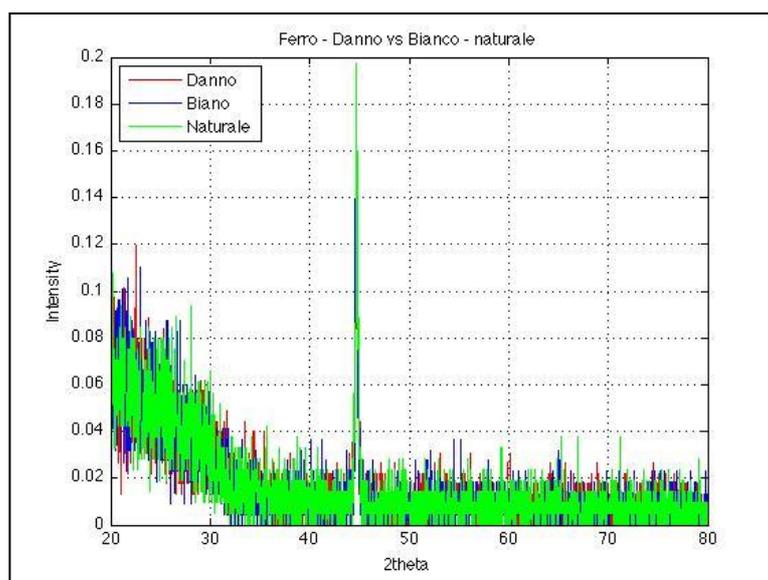


Fig. 29 – Confronto tra gli spettri ottenuti nei campioni di ferro-alfa analizzati. Sono stati sovrapposti i tre spettri rispettivamente del punto danno (rosso), il corrispondente punto "bianco" diametralmente opposto (blu) e il punto nel campioncino estratto lontano dal danno (verde).

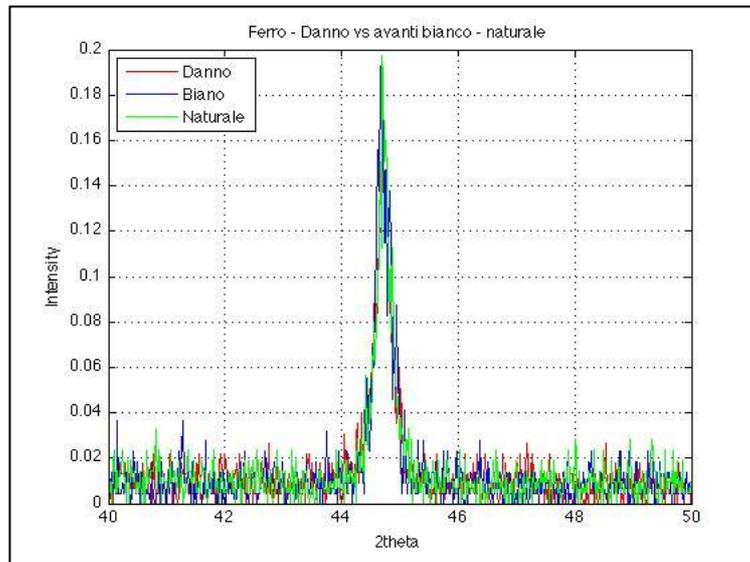


Fig. 30 – Regione dello spettro in corrispondenza del picco di diffrazione del ferro.

1.3.2 - Deformazioni residue.

Come sopra anticipato, facendo uso della legge di Bragg $\lambda = 2d \sin(\theta)$ (dove λ è la lunghezza d'onda del fascio di raggi-X, d è la distanza interplanare e θ è la metà dell'angolo di diffrazione 2θ), si sono determinate le distanze interplanari e da queste le deformazioni residue. Nel calcolo delle deformazioni si è assunto che il punto chiamato "naturale" corrispondesse ad una zona non deformata. La corrispondente distanza interplanare è stata perciò utilizzata come distanza di riferimento indeformata (d_0) nella relazione che definisce la deformazione $\square\square\square$ corrispondente ad una data distanza interplanare d :

$$e = (d - d_0) / d_0$$

Nella tabella 2 e 3, sono riportati i valori per le distanze interplanari ottenuti nei tre punti analizzati, nella tabella 4 e 5 sono mostrati i valori delle deformazioni calcolate nel modo detto.

Acciaio	2theta (°)	$\Delta 2\theta$ (°)	d (Å)	Δd (Å)
Occhio	44.573	0.021	2.03136	0.00091
Bianco	44.585	0.015	2.03083	0.00067
naturale	44.5639	0.0021	2.031756	9.0E-05

Tabella 2 – Valori delle distanze interplanari dei punti analizzati nei campioni in acciaio.

Fe	2theta (°)	$\Delta 2\theta$ (°)	d (Å)	Δd (Å)
occhio	44.7151	0.0033	2.02524	0.00014
avanti_b	44.713	0.010	2.02532	0.00045
naturale	44.7220	0.0074	2.02494	0.00032

Tabella 3 – Valori delle distanze interplanari dei punti analizzati nei campioni in Ferro(α).

Acciaio	Deformazione	Errore
Danno	-0.000197	3.9E-05
Bianco	-0.000457	2.9E-05

Tabella 4 – Valori delle deformazioni nei due punti, danno e bianco, del campione in acciaio trattato con ultrasuoni

Ferro	Deformazione	Errore
Danno	0.000147	0.6E-05
Bianco	0.000189	1.9E-05

Tabella 5 – Valori delle deformazioni nei due punti, danno e bianco, del campione in Ferro(α) trattato con ultrasuoni

1.4 - Osservazioni mediante FESEM, microscopia ottica binoculare e microscopia laser confocale su acido borico e sui campioni metallici.

Analisi morfologiche e chimiche delle polveri di acido borico e dei campioni metallici, sono state possibili facendo uso del microscopio ottico binoculare, della tecnica sperimentale del FESEM (Field Emission Secondary Electron Microscope) e del microscopio confocale (CSLM, Confocal Scanning Laser Microscopy).

Il microscopio binoculare permette l'acquisizione di immagini ad elevati ingrandimenti (fino a 100x). Il FESEM (Quanta 200 FEI) operante in condizioni di alto vuoto (5.0-6 mbar) con un voltaggio di accelerazione di 30kV ed una corrente di 264 μ A, oltre a fornire analisi morfologiche (topografica) della superficie esterna grazie agli elettroni secondari (SE, Secondary Electrons) permette, tramite il rilevatore di elettroni retrodiffusi (BSE imaging, Back Scattered Electrons imaging) provenienti da zone interne del campione (fino ad alcuni μ m di profondità), di ottenere immagini nelle quali l'intensità luminosa (brightness) è proporzionale al peso atomico medio della zona di provenienza, evidenziando quindi zone mediamente costituite da elementi leggeri (a bassa intensità luminosa) da zone ricche in elementi relativamente pesanti (ad elevata intensità luminosa). Inoltre, tale strumento è dotato di un sistema di rilevamento dei raggi X emessi dal campione (EDS, Energy Dispersive System) che permette l'acquisizione degli spettri dei picchi caratteristici degli elementi (anche leggeri; e.g. C e O) e fornisce analisi chimiche "semi-quantitative" di porzioni di materiale con diametri < 1 μ m. Il Software del FESEM è dotato di un metodo di correzione ZAF per la calibrazione dei picchi ma, l'assenza di materiali idonei (e.g. leghe e ossidi a Fe e C) da usare come standard di calibrazione, non ha permesso il suo utilizzo ed i dati quantitativi ottenuti (in At.%: percentuale atomica) sono il risultato della sola proporzione tra le aree dei picchi caratteristici di emissione dei raggi X, corretti per l'influenza dell'intensità relativa. L'analisi degli spettri EDS ha evidenziato che ad elevate quantità di Fe (> 96 At.%), il picco K α dell'ossigeno è fortemente influenzato dal vicino picco Fe L1. Per tale motivo nel calcolo della quantità di O si è applicata un'equazione empirica che tiene conto dell'O dovuto alla sovrapposizione del picco L1 del ferro.

Un'analisi micro-strutturale preliminare al microscopio confocale (CSLM, Confocal Scanning Laser Microscopy) è stata eseguita su un granulo di acido borico (campione BN) previo trattamento del granulo con una tintura fluorescente (i.e. rosso bengala) in soluzione alcolica.

Una serie di scansione laser attraverso il granulo hanno permesso di evidenziare la struttura interna del granulo (non fluorescente) attraverso l'analisi del picco di emissione in fluorescenza del rosso bengala, circostante ed all'interno del granulo.

1.4.1 – Analisi microscopiche sulle barre di acciaio

L'osservazione al microscopio ottico binoculare è stata esclusivamente eseguita per l'identificazione e caratterizzazione preliminare della superficie esterna delle barre di acciaio e di Fe- α . Tale osservazione ha permesso l'identificazione di zone caratterizzate da "bruciature" di reazione sulle superfici di entrambe le barre analizzate. Una foto rappresentativa di una zona di superficie della barra di acciaio caratterizzata da due bruciature attigue è riportata in Figura 31.

Il FESEM ha permesso di ottenere un'analisi preliminare delle caratteristiche morfologiche e chimiche delle zone esterne delle barre in presenza o assenza di ampie bruciature, ovvero evidenti per via ottica (d'ora in poi zone "alterate" ed "intatte", rispettivamente).

L'osservazione al FESEM in SE e BSE delle zone alterate sulle barre di acciaio e Fe- α ha evidenziato ampie zone di bruciatura (reazione e/o fusione parziale e congelamento) caratterizzate da microcrateri e superfici fratturate irregolari costituite da materiale composizionalmente disomogeneo a bassa intensità luminosa (i.e. basso peso atomico medio). È importante notare come le zone alterate dell'acciaio presentino bruciature con dimensioni maggiori (fino a 1 mm; Fig. 31) rispetto a quelle del Fe- α (0.5-0.6 mm; Fig. 32c).

L'osservazione al FESEM in SE e BSE delle zone intatte sulle barre di acciaio evidenzia elevata luminosità generale ed un basso grado di disomogeneità. Tuttavia zone di piccole dimensioni (< 10 μm) a bassa intensità luminosa, riconducibili a micro-bruciature o impurità, sono moderatamente diffuse (Fig. 32a).

Sulle zone del Fe- α che otticamente appaiono intatte, tali micro-bruciature (o micro-crateri) sono molto più diffuse ed evidenti al microscopio elettronico. L'elevato grado di disomogeneità si evidenzia nelle immagini ottenute dall'analisi in BSE che, oltre ai micro-crateri, mostrano micro e cripto zone irregolari a bassa intensità luminosa (Fig. 32b).

Il differente grado di disomogeneità generale delle superfici delle barre di acciaio e di Fe- α , è confermato, inoltre, dalle analisi chimiche EDS. Gli spettri EDS rappresentativi di punti analisi in zone scure e chiare in BSE sono riportati nelle Figure 33 e 34, rispettivamente per l'acciaio e per il Fe- α . Gli spettri EDS nelle zone alterate sull'acciaio evidenziano la comparsa di elementi (i.e. Cl, Ca, K, S, Mg, Na, Al, Cr e Cu; Fig. 33a) apparentemente non presenti nelle zone intatte (principalmente caratterizzate solo da Fe, Mn, C, Si e La; Fig. 33b).

Similmente, elementi presenti in entrambe le zone (scure e chiare) evidenziate in BSE sulla superficie del Fe- α (Fe, O e C), sono accompagnati dall'evidente presenza dei picchi caratteristici di Si, Al, Mg, K, Cl, Ca, Ti, Na, S, Cu (Fig. 34).

I risultati delle analisi “semi-quantitative” (SEM-EDS) eseguite sulla barra di acciaio sono riportati nelle tabelle 6 e 7, rispettivamente.

Le zone di acciaio intatte, principalmente costituite da ferro, sono caratterizzate da quantità apprezzabili (> 0.1 At.%) di Al, Si, S, K, Ca, La, Cr e Cu. Il carbonio è sempre inferiore a 0.3 At.%. Le zone alterate dell'acciaio sono caratterizzate da arricchimenti variabili quantitativamente significativi di C, O, Na, Si, S, Cl, K, Ca, Cr e Cu ed impoverimenti di Fe e Mn (Tabella 6).

L'analisi “semi-quantitativa” ha confermato l'elevato grado di disomogeneità della barra di Fe- α . Il Fe- α che otticamente appare intatto evidenzia quantità elevate e variabili di C (1.4-2.7 At.%), sorprendentemente superiori a quelle delle zone non alterate dell'acciaio. Inoltre le zone decisamente alterate nella barra di Fe- α mostrano arricchimenti significativi in C, O, Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K e Ca accompagnati da elevati impoverimenti di Fe (43.2-91.5 At.%; Tabella 7).

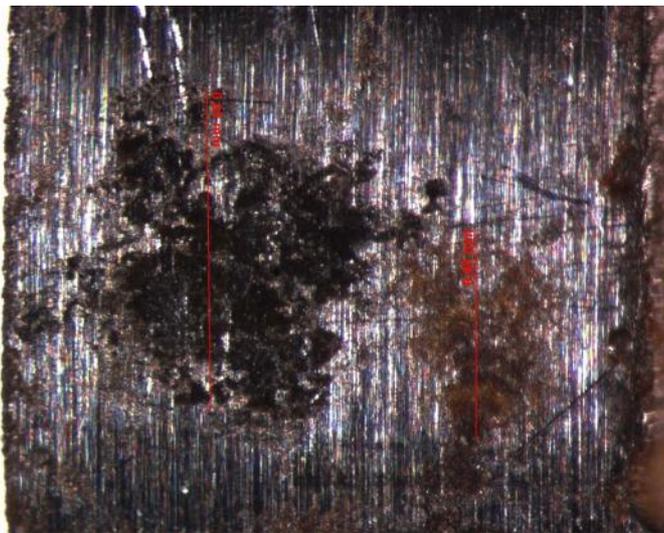


Figura 31. Immagine ottica della superficie di una barra di acciaio caratterizzata da due bruciature di reazione e solchi di tornitura (strie altamente riflettenti) del materiale originale. La foto riporta le dimensioni maggiori delle bruciature (0,99 mm per la bruciatura di sinistra; 0,65 mm a destra) misurate dal software di immagine annesso al microscopio ottico binoculare.

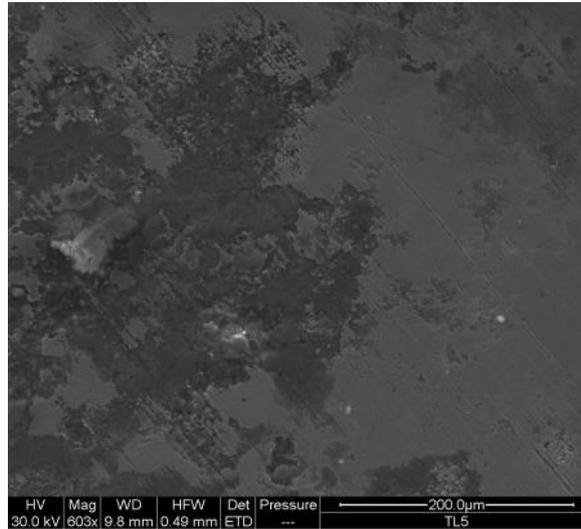


Figura 32 - Immagine panoramica in BSE della barra d'acciaio che evidenzia ampie zone di bruciatura a bassa intensità luminosa.

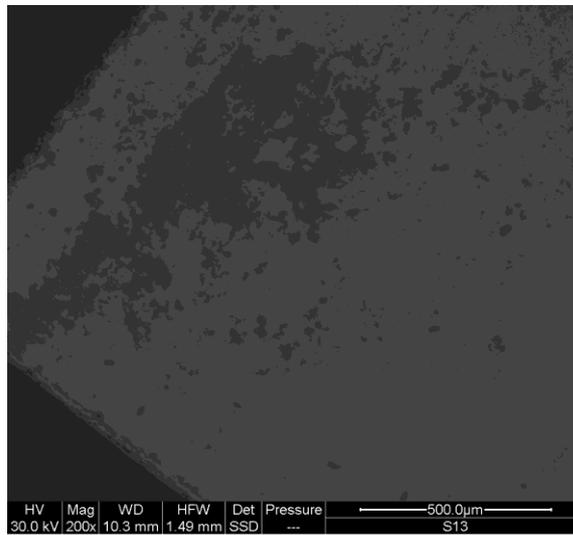


Figura 33(c). Immagine panoramica in SE della barra di Fe- α che evidenzia una ampia zona di bruciatura a bassa intensità luminosa.

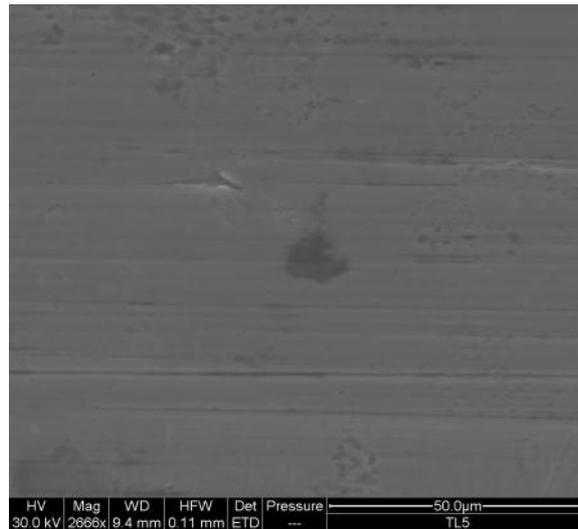


Figura 32a - Immagine BSE della barra di acciaio che evidenzia zone microscopiche (micro-bruciate o impurità) a bassa intensità luminosa.

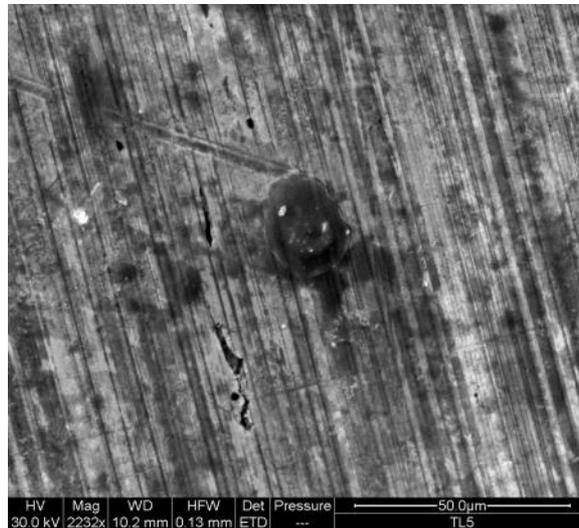


Figura 32b - Immagine BSE del Fe-α con elevata disomogeneità ed evidenti zone microscopiche (micro-bruciate/micro-crateri) a bassa intensità luminosa.

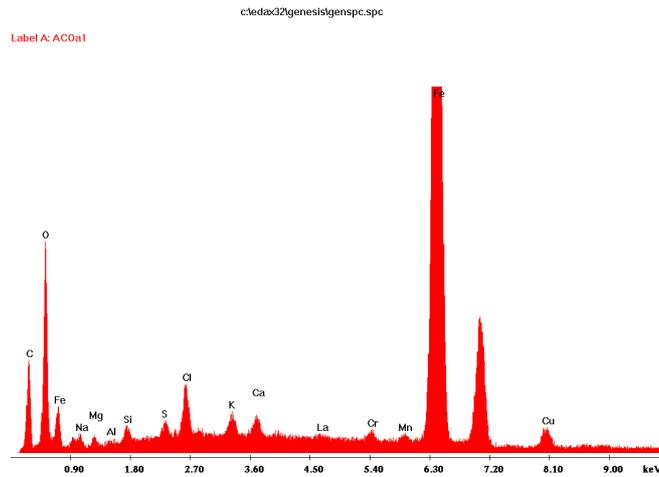
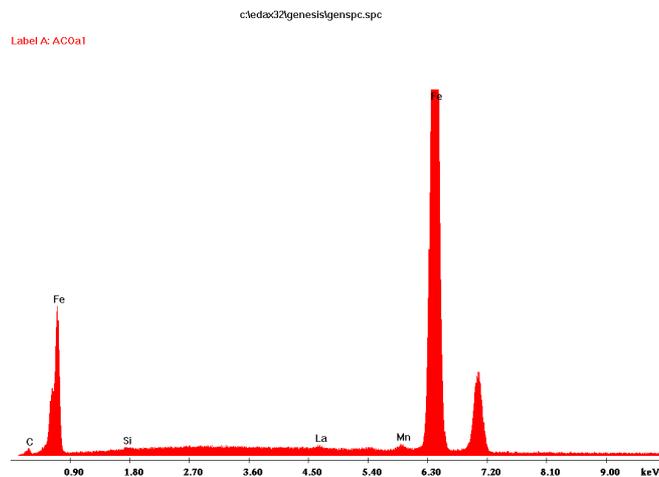


Figura 33. Spettri EDS di analisi chimica in punti analisi di zone ad (a) bassa intensità luminosa (alterate) e (b) alta intensità luminosa (intatte) sulla superficie delle barre di acciaio. La scala orizzontale e verticale è la stessa per entrambi gli spettri. (a) Spettro EDS di un punto analisi in una zona scura sulla superficie dell'acciaio (e.g. Fig. 2b).



(b) Spettro EDS di un punto analisi in una zona chiara (inalterata) sulla superficie dell'acciaio (e.g. Fig. 2a).

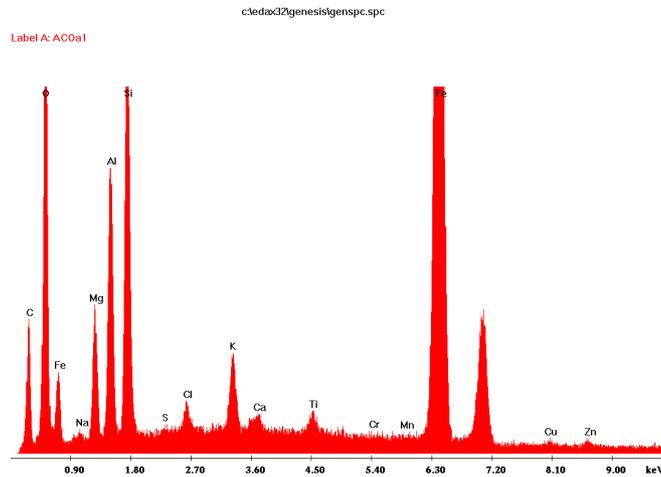
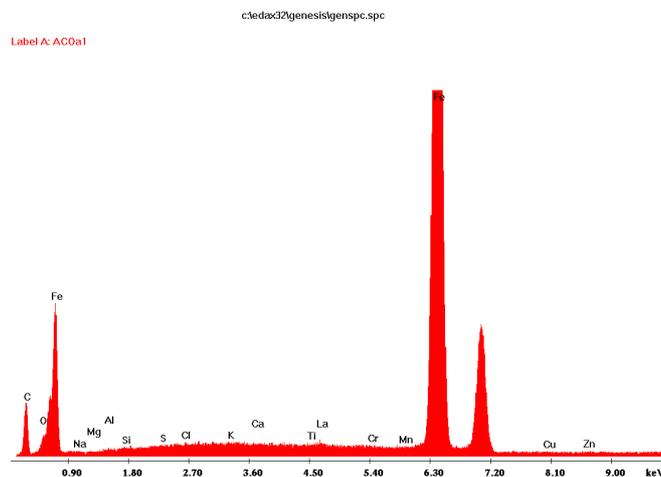


Figura 34. Spettri EDS di analisi chimica in punti analisi di zone ad (a) bassa intensità luminosa (decisamente alterate) e (b) alta intensità luminosa (poco alterate) sulla superficie delle barre di Fe- α . La scala orizzontale e verticale è la stessa per entrambi gli spettri. (a) Spettro EDS di un punto analisi in una zona scura sulla superficie dell'acciaio (e.g. Fig. 33).



(b) Spettro EDS di un punto analisi in una zona chiara (poco alterata o inalterata) sulla superficie del Fe- α (e.g. Fig. 3). Lo spettro riporta anche le posizioni di picchi caratteristici non evidenti.

Tabella 6. Analisi semi-quantitativi SEM-EDS (At.%) delle zone superficiali della barra di acciaio.

Spot	Micro-zone con acciaio intatto (At.%)							Micro-zone con acciaio alterato(At.%)									Min	Max	Av. (6)
	ACIi2	ACIi3	ACIi5	ACOIi2	ACOIi3	Av. (6)	σ (6)	ACOA1a	ACOA3	ACOA4	ACOA5	ACOA6	ACOA9	ACOA10	ACOA11	ACOA13			
C	0.26	0.20	0.20	0.16	0.22	0.21	0.03	1.17	0.66	0.97	0.61	1.05	2.16	1.96	3.96	3.03	0.61	3.96	1.68
O	bdl	0.01	bdl	0.00	bdl	0.01	-	6.23	8.38	8.82	9.89	9.81	4.77	3.20	4.04	5.58	3.20	9.89	6.87
Na	0.08	0.03	0.07	0.07	bdl	0.10	0.02	0.13	0.20	0.28	0.15	0.28	0.32	0.33	0.11	0.27	0.11	0.37	0.23
Mg	0.07	0.01	0.06	0.06	bdl	0.05	0.03	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.28	0.02	bdl	0.14	0.02	0.28	0.15
Al	0.18	bdl	0.16	0.15	0.05	0.14	0.06	0.07	0.19	0.17	0.14	0.27	0.15	0.20	0.13	0.28	0.07	0.28	0.18
Si	0.39	0.21	0.37	0.37	0.27	0.30	0.09	0.27	0.62	0.36	0.54	0.53	0.79	0.43	0.91	0.81	0.27	0.91	0.56
S	0.21	bdl	0.18	0.14	0.14	0.14	0.06	0.80	0.75	0.97	0.83	bdl	0.88	0.81	0.41	0.59	0.41	0.97	0.73
Cl	bdl	bdl	bdl	0.12	0.08	0.10	0.03	2.63	4.20	4.04	4.01	3.97	2.92	2.61	2.38	2.17	2.17	4.20	3.27
K	bdl	bdl	bdl	0.17	0.14	0.13	0.06	1.34	1.83	1.46	1.71	1.68	1.43	1.43	1.54	1.16	1.16	1.83	1.50
Ca	0.18	0.18	0.16	0.27	0.08	0.16	0.07	0.61	bdl	bdl	bdl	bdl	1.29	0.63	0.32	0.29	0.28	1.29	0.57
La	0.43	0.36	0.42	0.59	0.45	0.46	0.08	bdl	0.41	0.33	0.43	0.31	0.30	0.45	0.42	0.42	0.30	0.50	0.39
Cr	0.43	0.35	0.44	0.49	0.47	0.44	0.05	0.42	1.83	0.97	2.03	1.79	0.71	0.63	0.79	0.61	0.42	2.03	1.12
Mn	0.98	0.95	0.88	1.14	0.94	0.96	0.09	0.63	0.66	0.57	0.61	0.53	0.61	0.88	0.46	0.54	0.46	0.88	0.62
Fe	96.65	97.55	96.89	96.15	97.05	96.95	0.51	85.08	78.60	77.90	77.62	77.60	81.65	85.09	83.65	83.04	77.60	85.09	81.05
Cu	0.13	0.16	0.16	0.12	0.10	0.14	0.03	0.62	1.68	3.15	1.44	2.17	1.74	1.32	0.89	1.09	0.62	3.15	1.65

Bdl = below detection limit.

Tabella 7. Analisi semi-quantitativi SEM-EDS (At.%) delle zone superficiali della barra di Fe- α .

Spot	Micro-zone con Fe- α intatto o poco alterato (At.%)							Micro-zone con Fe- α alterato (At.%)									Min	Max	Av. (14)
	Feli1	Feli3	Feli4	Feli5	Feli7	Av. (7)	σ (7)	Fela2	Fela3	Fela5	FeOa1	FeOa3	FeOa5	FeOa7	FeOa8	FeOa9			
C	2.71	1.96	1.39	1.43	1.51	1.80	0.51	5.16	7.74	8.76	1.49	1.00	0.71	1.72	1.49	1.07	0.71	8.76	3.33
O	bdl	0.09	0.08	0.08	0.21	0.10	0.05	1.10	2.21	4.71	11.82	4.59	3.17	11.29	9.62	7.85	1.10	11.82	6.44
Na	bdl	0.04	0.03	0.01	0.04	0.02	0.01	1.31	1.62	1.98	0.17	0.05	0.05	0.08	0.08	0.03	0.03	1.98	0.50
Mg	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	-	-	0.14	0.17	bdl	0.09	bdl	bdl	3.73	0.07	bdl	0.07	3.73	0.92
Al	bdl	bdl	0.03	bdl	0.16	0.10	-	0.26	0.61	bdl	0.26	0.06	bdl	12.16	0.21	0.11	0.06	12.16	2.21
Si	0.10	0.07	0.09	bdl	0.42	0.15	0.15	0.31	0.30	0.65	0.66	0.63	0.23	18.77	0.48	0.27	0.23	18.77	3.64
S	0.07	0.10	0.18	bdl	bdl	0.13	0.06	0.41	0.36	0.82	0.34	0.30	0.24	0.05	0.66	0.26	0.00	0.82	0.35
Cl	0.06	0.14	0.25	0.03	0.09	0.11	0.08	2.90	2.68	3.31	1.68	3.22	1.85	0.83	2.07	1.24	0.83	3.31	2.10
K	0.10	0.18	0.25	0.16	0.15	0.17	0.05	3.07	2.77	3.81	0.60	0.53	0.49	4.77	1.89	0.92	0.49	4.77	1.92
Ca	0.18	0.28	0.15	0.14	0.09	0.16	0.06	0.65	0.54	15.70	0.21	0.39	0.27	0.82	0.70	0.29	0.21	15.70	1.99
Ti	0.23	0.29	0.12	0.14	0.09	0.17	0.07	0.23	0.14	bdl	0.14	0.23	0.20						
La	0.53	0.57	0.38	0.33	0.38	0.42	0.10	0.40	0.41	0.30	0.35	0.31	0.41	1.44	0.60	0.28	0.28	1.44	0.51
Cr	0.28	0.29	0.16	0.16	0.19	0.20	0.06	0.20	0.22	bdl	0.20	0.14	0.25	0.20	0.49	0.34	0.11	0.49	0.25
Mn	0.41	0.39	0.28	0.27	0.34	0.34	0.06	0.44	0.47	bdl	0.26	0.35	0.40	0.32	0.39	0.38	0.22	0.47	0.35
Fe	95.15	95.36	96.42	96.96	96.17	96.08	0.75	82.92	79.31	59.61	81.71	88.16	91.47	43.19	80.99	86.73	43.19	91.47	76.14
Cu	0.13	0.11	0.09	0.14	0.08	0.11	0.02	0.33	0.33	0.34	0.15	0.27	0.30	0.26	0.14	0.13	0.13	0.50	0.28
Zn	0.07	0.13	0.11	0.16	0.09	0.11	0.04	0.16	0.12	bdl	bdl	bdl	0.15	0.37	0.12	0.10	0.10	0.37	0.20

Bdl = below detection limit.

1.4.2 – Analisi dell'acido borico (H_3BO_3) sottoposta ad irraggiamento neutronico

L'analisi micro-strutturale preliminare al microscopio confocale (CSLM, Confocal Scanning Laser Microscopy) è stata eseguita su un granulo di acido borico (campione BN) previo trattamento del granulo con una tintura fluorescente (i.e. rosso bengala) in soluzione alcolica.

Una serie di scansione laser attraverso il granulo hanno permesso di evidenziare la struttura interna del granulo (non fluorescente) attraverso l'analisi del picco di emissione in fluorescenza del rosso bengala, circostante ed all'interno del granulo.

La Figura 35 riporta le sezioni di acquisizione più significative. Risulta evidente che il granulo (~400 μm di dimensione massima) è in realtà un aggregato di granuli di dimensioni inferiori. La coesione dei granuli è probabilmente avvenuta durante il riscaldamento in seguito all'irraggiamento neutronico.

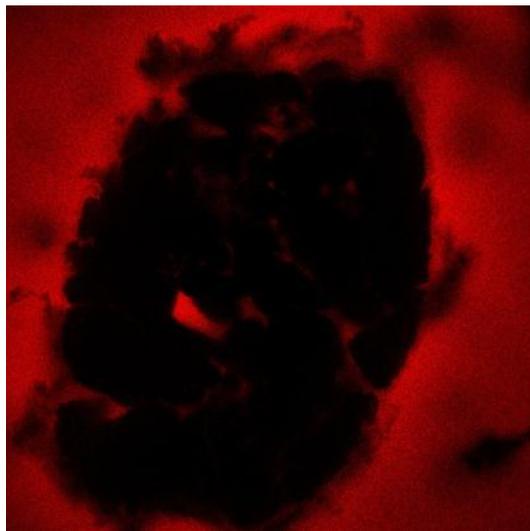


Figura 35(1). Serie rappresentativa di immagini al microscopio confocale di un granulo di acido borico (BN). La morfologia del granulo è evidenziata dalle zone nere mentre il colorante (rosso bengala) risulta rosso. Il lato delle immagini quadrate misura 390 μm in ogni immagine.

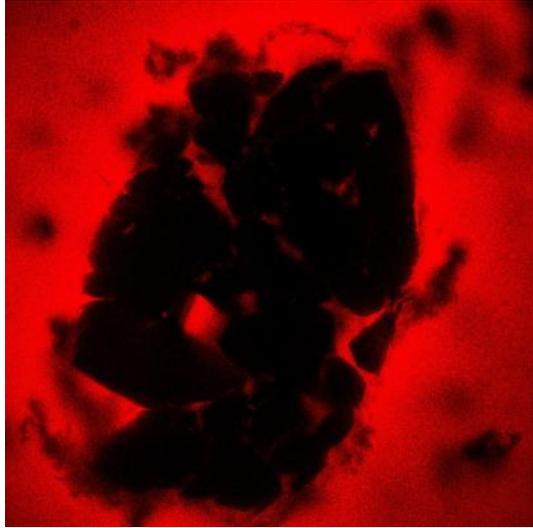


Figura 35.2

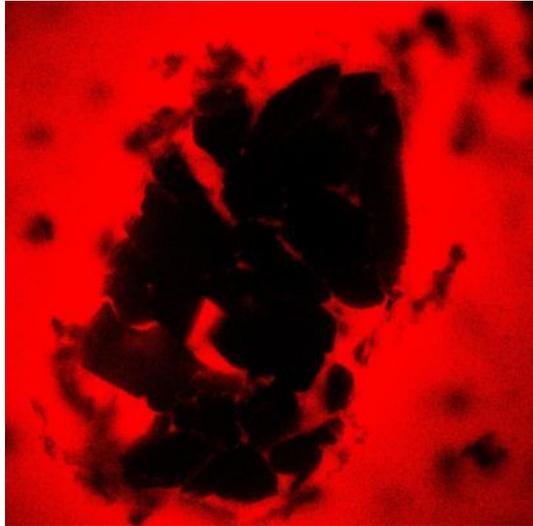


Figura 35.3

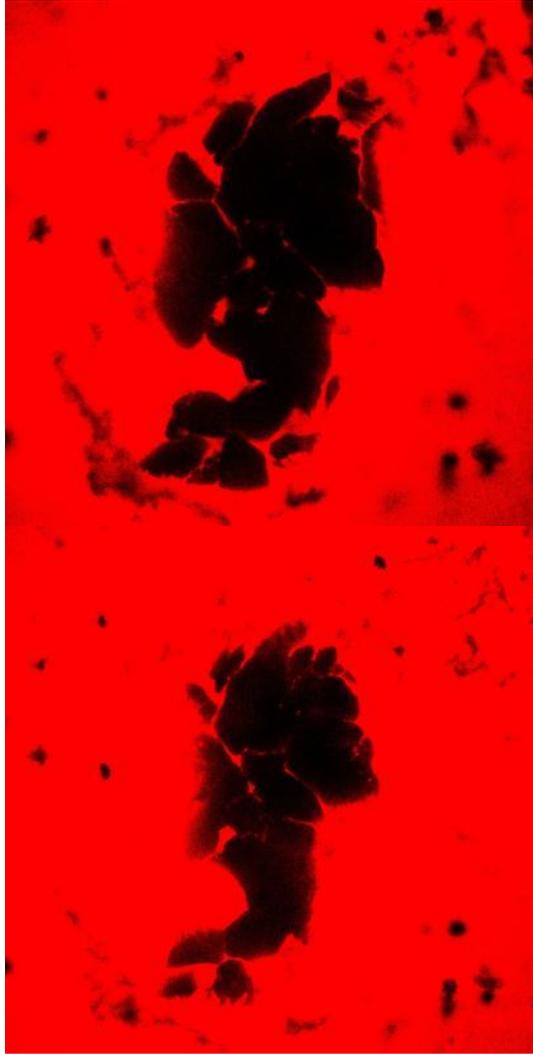


Figura 35.4-5

1.5 - Misure di diffrattometria con raggi X sui campioni di acido borico granulare.

L'attività relativa alle polveri di acido borico ha riguardato la caratterizzazione morfologica, strutturale e composizionale, prima e dopo irraggiamento neutronico, con l'obiettivo fondamentale di rivelarne eventuali variazioni.

Alcuni dei campioni a nostra disposizione costituivano un riferimento non trattato, altri erano stati sottoposti a irraggiamento neutronico, utilizzando una sorgente di Americio-241/Berillio, la dose equivalente media essendo di circa $100\mu\text{Sv}$.

Per evitare errori pregiudiziali, non ci è stata comunicata quale geometria o dose corrispondesse a ciascun campione. I nostri risultati perciò si riferiranno ai campioni senza indicazione del corrispondente trattamento. Tale abbinamento sarà effettuato in seguito.

A livello sperimentale sono stati analizzati sei campioni, raggruppati in tre coppie. Di ogni coppia, almeno un campione era stato irraggiato con neutroni e scopo dell'esperimento era evidenziare e quantificare le modifiche indotte dall'irraggiamento che le tecniche utilizzate erano in grado di rivelare. Si è scelta una tecnica di diffrazione poiché essa è in grado di fornire informazioni sulla microstruttura. In particolare, piccole variazioni della posizione dei picchi di diffrazione possono indicare una micro-deformazione, che a sua volta può essere collegata alla presenza di sforzi residui; variazioni della loro intensità può essere collegate a variazioni della quantità di materiale presente nel volume di misura, variazioni di larghezza possono essere collegati a variazioni dello spessore dei grani che diffrangono; grandi variazioni della posizione e/o del numero di picchi, sono da collegare con grandi variazioni di struttura, cambiamenti di fase e/o variazioni di composizione chimica.

1.5.1 - Materiali e Metodi

Come per le precedenti misure di diffrazione sui campioni metallici, questa nuova serie di campioni sono stati investigati mediante diffrazione di raggi-X facendo uso di un fascio caratterizzato da una lunghezza d'onda $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, frequenza $f = 1.9510^{18} \text{ Hz}$ ed energia degli elettroni $E = 80 \text{ KeV}$.

Abbiamo scelto un intervallo angolare di scansione del rivelatore (angolo 2θ) compreso fra 5° e 50° . In questo intervallo, infatti, sono presenti i principali e più intensi picchi di diffrazione dell'acido borico. In ogni scansione si è utilizzato un passo di 0.02° con 1 secondo di misura per ogni posizione. La polvere di acido borico veniva predisposta sul porta-campione in modo da presentare

una superficie piana (ottenuta eliminando con un vetrino la polvere in eccesso). La geometria dell'esperimento permetteva di realizzare un vettore di scattering sempre perpendicolare a tale superficie.

I risultati saranno presentati per coppie di campioni, così come ci sono state fornite, senza che noi sappiamo a cosa corrispondano, per il motivo sopraesposto.

Le coppie investigate sono: campioni 1_g e 2_g , campioni A_N e 2_N e campioni B_N e 1_N .

Nelle Figure (36-38) sono riportati gli spettri di ogni coppia sovrapposti (per favorire la visualizzazione di somiglianze ed eventuali variazioni). Nella figura (39) è mostrata la sovrapposizione degli spettri di tutti e sei i campioni.

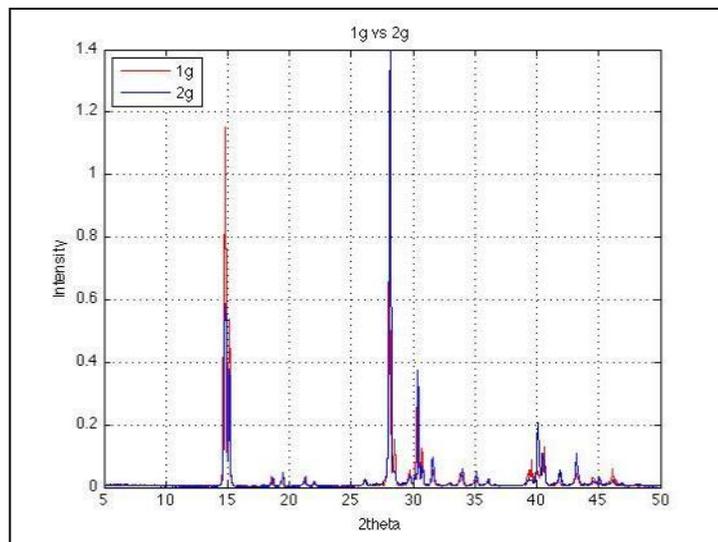


Fig. 36 – Confronto tra gli spettri ottenuti per il campione 1_g e 2_g

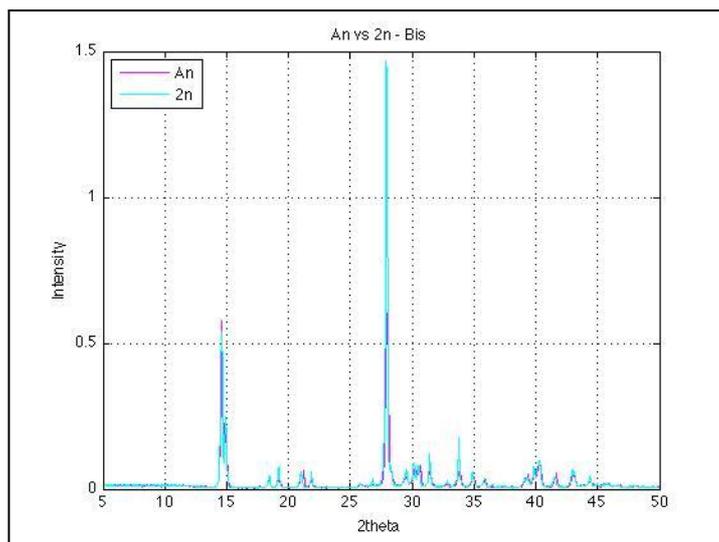


Fig. 37 – Confronto tra gli spettri ottenuti per il campione A_N e 2_N

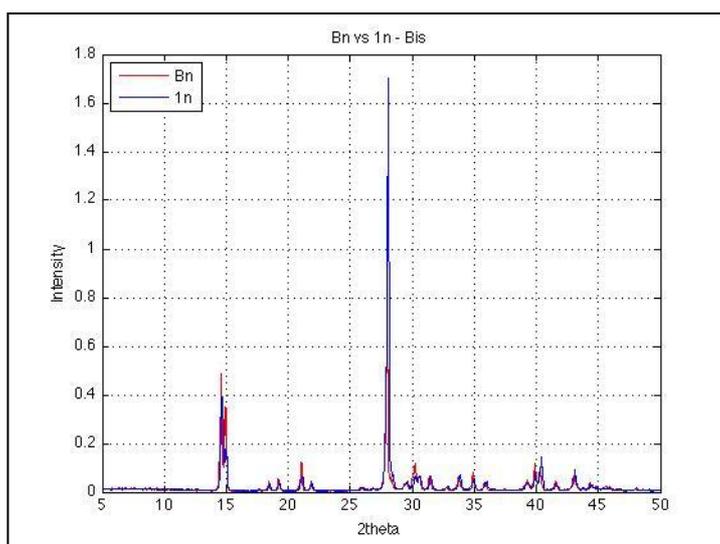


Fig. 38 – Confronto tra gli spettri ottenuti per il campione B_N e 1_N

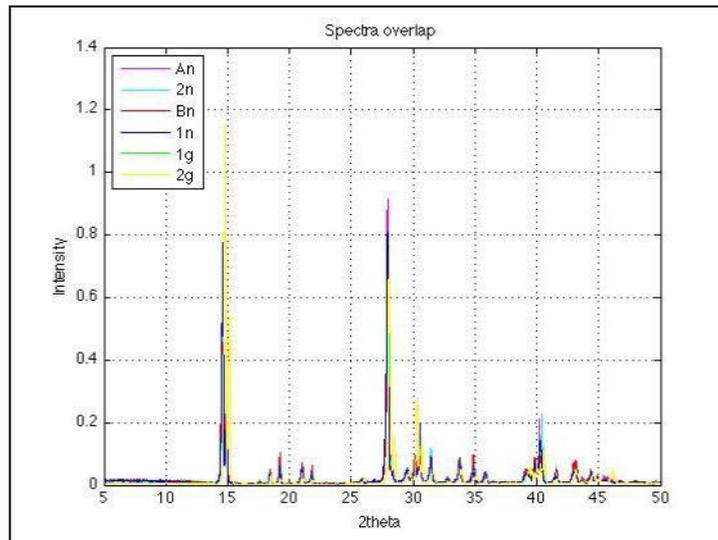


Fig.39 – Sovrapposizione degli spettri dei 6 campioni analizzati

Di particolare interesse è lo spettro del campione 2_g (giallo nella figura 39). Infatti, rispetto agli spettri degli altri campioni, presenta i picchi di diffrazione tutti spostati verso valori angolari (2θ) più alti. Proprio per questo campione, inoltre, si sono determinate tramite le osservazioni al SEM dimensioni medie dei grani molto più piccole rispetto a tutti gli altri campioni, non solo rispetto al suo gemello.

1.5.2 – Calcolo delle deformazioni

Dopo aver identificato (con gli indici di Miller) i picchi, si sono valutate le deformazioni relative, assumendo arbitrariamente uno dei due campioni come riferimento. I risultati sono mostrati nelle figure (40-42)

Le deformazioni sono state determinate in tutti i picchi presenti contemporaneamente nei due campioni gemelli. Non tutti i picchi identificati in un campione, infatti, sono presenti nel corrispondente gemello. Questa situazione è direttamente visibile nelle precedenti figure (36-39) e lo abbiamo attribuito a un orientamento non completamente isotropo dei grani nella polvere (piuttosto che a effetti dell'irraggiamento).

Le variazioni evidenziate potrebbero essere collegate all'effetto dell'irraggiamento. In particolare, oltre alla già indicata caratteristica del campione 2_g di avere picchi in posizioni angolari maggiori, cui corrispondono distanze minori e quindi deformazioni prevalentemente in compressione (fig.40), si può notare che le variazioni maggiori sono nella seconda coppia (fig.41); tali variazioni, tuttavia

non modificano eccessivamente la morfologia, come mostrata dalla microscopia elettronica. Una lettura più approfondita di questi ultimi risultati per il momento ci sembra azzardata.

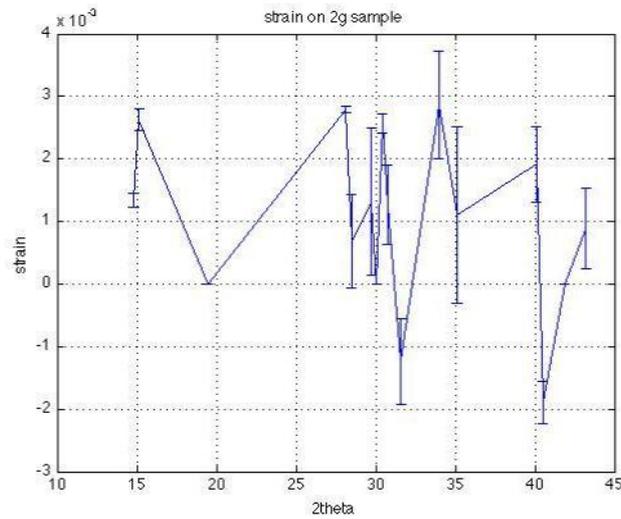


Fig.40 – Interpretazione dello spostamento dei picchi in termini di deformazione relativa del campione 1_g rispetto a 2_g .

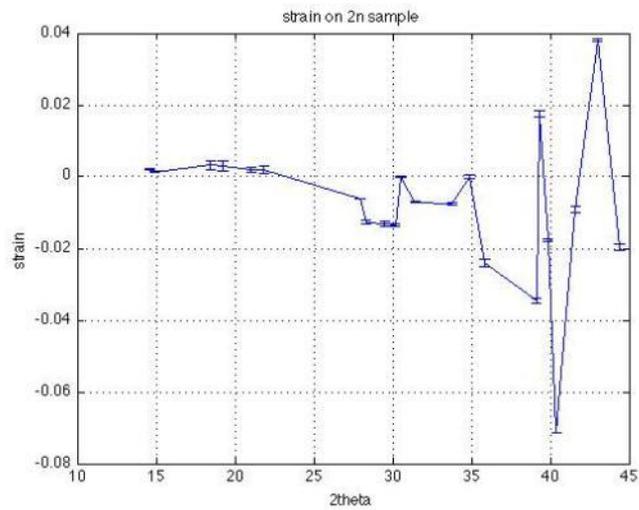


Fig.41 – Interpretazione dello spostamento dei picchi in termini di deformazione relativa del campione 2_N rispetto ad A_N .

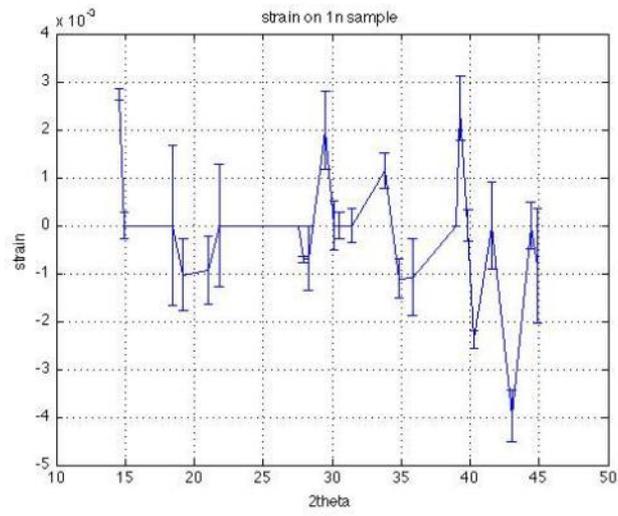


Fig.42 – Interpretazione dello spostamento dei picchi in termini di deformazione relativa del campione I_N rispetto a B_N .

Parte 2 – Prove distruttive



2.1 - Analisi delle zone interne di una barra di acciaio sottoposta ad ultrasuoni.

2.1.1 - Risultati e commenti

2.2 - Studi su materiali sottoposti a sforzo ciclico con velocità di compressione variabile.

2.2.1 – Risultati e commenti

2.3 - Studi su acido Borico irraggiato mediante sorgente neutronica

2.3.1 – Risultati e commenti

Per comprendere meglio la morfologia dei campioni a nostra disposizione, e le possibili modifiche subite dalle loro strutture dopo irraggiamento neutronico o trattamento mediante ultrasuoni, si sono eseguite una serie di misure distruttive sia basate su metodi microscopici sia su metodi spettroscopici. Tra questi, abbiamo fatto uso del microscopio elettronico a scansione con annessa micro-analisi EDS e della spettroscopia ad emissione. Queste due tecniche sono state applicate all'acido borico mentre, sui campioni metallici si sono eseguite solo misure di SEM. Come ultimo test sperimentale, abbiamo sviluppato un sistema di rivelazione mediante scintillatori a stato solido per verificare l'emissione di particelle alfa da parte di barre d'acciaio sottoposta a cicli di compressione e rilassamento. Qui di seguito riportiamo la Descrizione del lavoro con i Risultati ottenuti dalle differenti prove.

2.1 - Analisi delle zone interne di una barra di acciaio sottoposta ad ultrasuoni.

Le zone interne di una barra cilindrica di acciaio sottoposta ad ultrasuoni sono state analizzate tramite microscopio elettronico (FESEM, Field Emission Secondary Electron Microscope) dotato di analizzatore EDS dei raggi x emessi dal campione.

Dalla barra di acciaio sottoposta ad ultrasuoni sono stati ricavati, tramite taglio con elettroerosione a filo, due parallelepipedi (grossomodo regolari) di lunghezza corrispondente al diametro della barra (2 cm) e lato di 2 mm circa. Il primo parallelepipedo (campione I) è stato ottenuto in corrispondenza di una zona superficiale della barra apparentemente intatta mentre il secondo (campione O) è stato ottenuto in corrispondenza di un'evidente bruciatura sulla superficie della barra (come descritto nella relazione ENEA-UNIVPM PAR 2008/09). Un lato lungo di entrambi i parallelepipedi di acciaio è stato lucidato tramite carta abrasiva e paste diamantate a varia granulometria (9, 6, 3, 1 μm). La pulizia delle superfici così lucidate è stata eseguita tramite lavaggi sia in acqua sia in acetone, entrambi seguiti da una rapida asciugatura tramite aria compressa. Per evitare l'ossidazione, i campioni sono stati subito messi in un essiccatore, dove son rimasti fino a poche ore dal momento dell'analisi. Le superfici dei campioni I ed O così preparati (Fig. 43) sono state quindi sottoposte all'analisi micro-strutturale e chimica al FESEM.

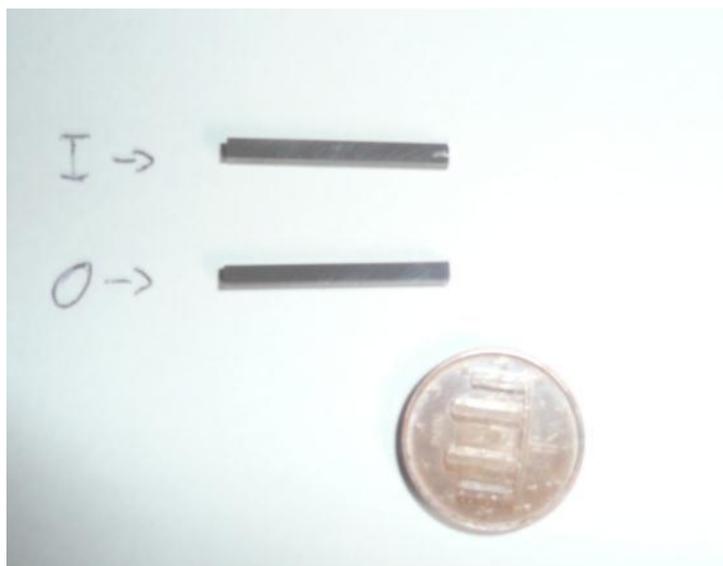


Figura 43. *Facce lucidate dei parallelepipedi di acciaio sottoposto ad analisi FESEM. La riga all'estremità destra del campione I è stata eseguita con una punta diamantata in modo da poter identificare i campioni durante l'analisi al FESEM. Il campione indicato dalla lettera I è quello senza segni e emissione mentre quello indicato dalla lettera O presenta un "occhio" sulla superficie più piccola.*

Le osservazioni al microscopio polarizzatore in luce riflessa e al FESEM a elettroni secondari (SE) e retrodiffusi (BSE) delle zone interne alle barre di acciaio hanno evidenziato un elevato numero di piccole cavità (diametro massimo 10-15 μm) irregolari (sub-tondeggianti) sulla superficie lucidata del campione O. Un numero particolarmente abbondante di queste cavità si ritrova in una zona interna larga alcuni millimetri verso l'esterno del parallelepipedo (Fig. 44a), dalla parte del (ma non attigua al) cratere di reazione in precedenza analizzato e visibile macroscopicamente sulla superficie della barra di reazione (vedi relazione ENEA-UNIVPM PAR 2008/09).

Ad elevati ingrandimenti tali cavità appaiono vuote con superficie interna irregolare (Fig. 44b) o caratterizzate da materiale interno a distribuzione caotica con morfologia nuvoliforme (Fig. 44c,d). Al contrario, la superficie del campione I è caratterizzata da un numero esiguo di cavità con dimensioni di alcuni micron.

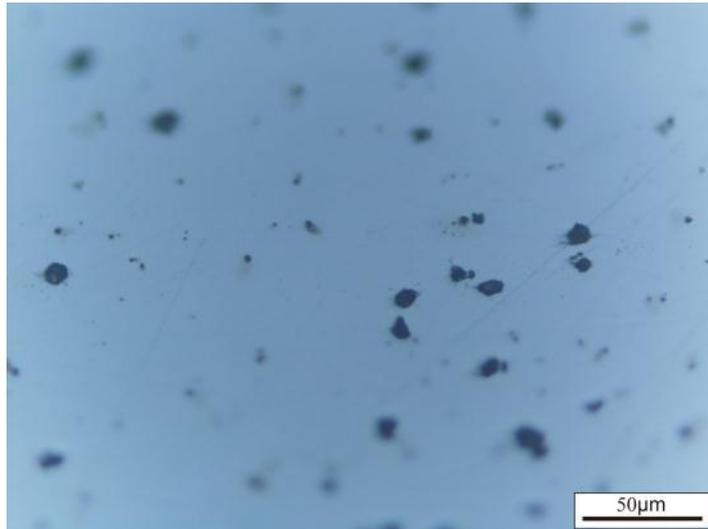


Figura 44 (a). Immagini al microscopio polarizzatore (a) e al FESEM in SE (b, c) che evidenziano la presenza e morfologia delle cavità all'interno della barra di acciaio (campione O) zone superficiali alterate (con evidenti bruciature di reazione) delle barre di acciaio e Fe- α (c).
 (a) La foto risulta sfuocata in quanto la superficie lucidata è leggermente inclinata rispetto al piatto perpendicolare all'obiettivo del microscopio.

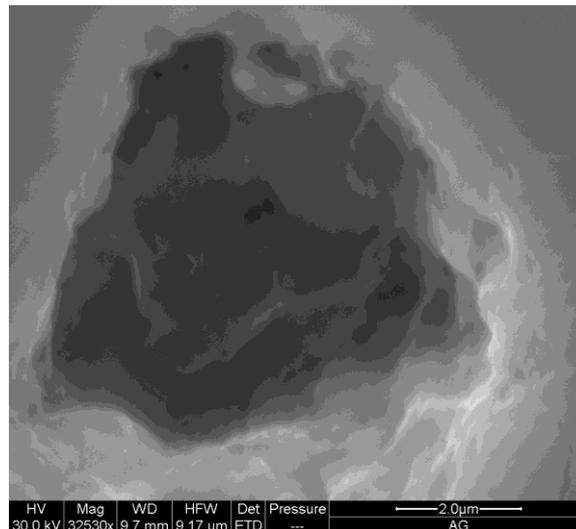


Figura 44 (b) - Morfologia di una cavità apparentemente vuota all'interno del campione O (immagine in SE).

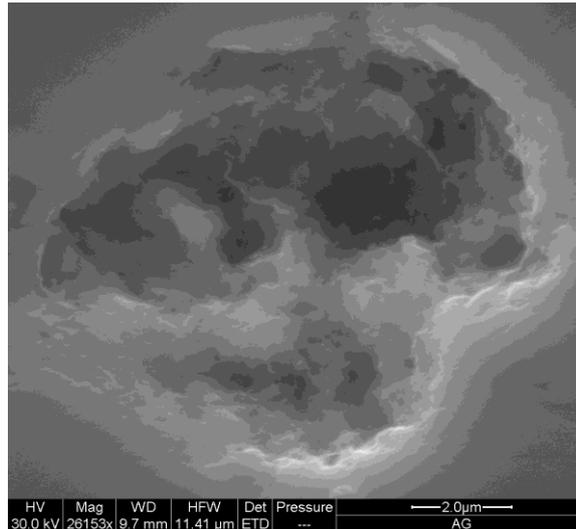


Figura 44 (c) Morfologia di una cavità all'interno del campione O caratterizzata da materiale interno nuvoliforme (immagine in SE).

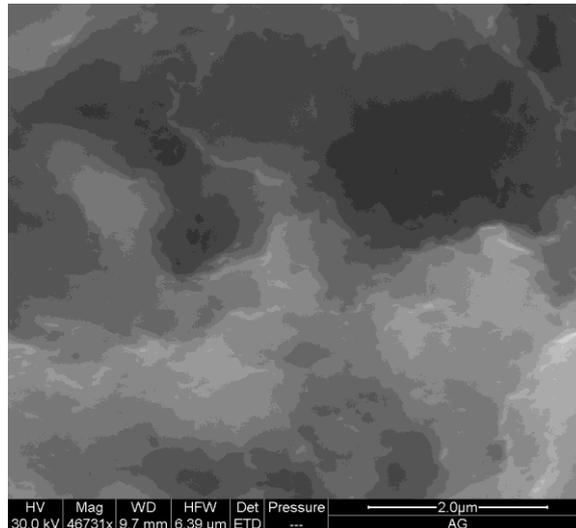


Figura 44 (d) Ingrandimento di una zona interna alla cavità in (c) (immagine in SE).

Le Fig. 45a e b mostrano rispettivamente spettri EDS rappresentativi ricavati nelle zone interne alle cavità del campione O e sulla superficie intatta e perfettamente lucida di I, ottenuti tramite il FESEM dell'Università di Urbino. Dal confronto dei due spettri si evince che mentre la superficie intatta di I presenta solamente gli elementi principali (carbonio e ferro) ed alcuni elementi che si ritrovano comunemente all'interno dell'acciaio (Si, La, Cr e Mn), nelle cavità di O sono presenti anche piccole, ma rilevabili, quantità di Na, Mg, Al, S, Cl, K, Ca e Cr. Inoltre nelle cavità si ha la comparsa di elevate quantità di ossigeno ed un aumento del contenuto di C (Fig. 45a). Altre analisi eseguite sempre all'interno delle cavità evidenziano quantità apprezzabili di Cu.

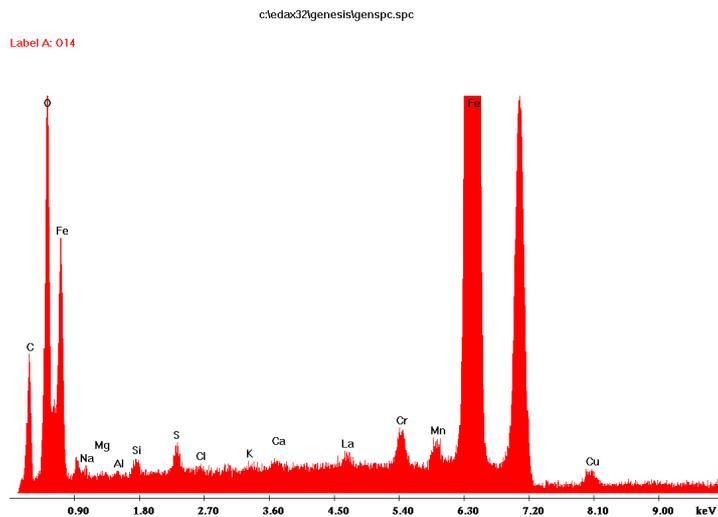


Figura 45. Spettri EDS rappresentativi eseguite sulla superficie lucidata dei campioni O (a) ed I (b). L'asse delle ordinate rappresenta i conteggi registrati durante le misure.
(a) Spettro EDS rappresentativo di un micro-zona all'interno delle cavità sulla superficie di O.

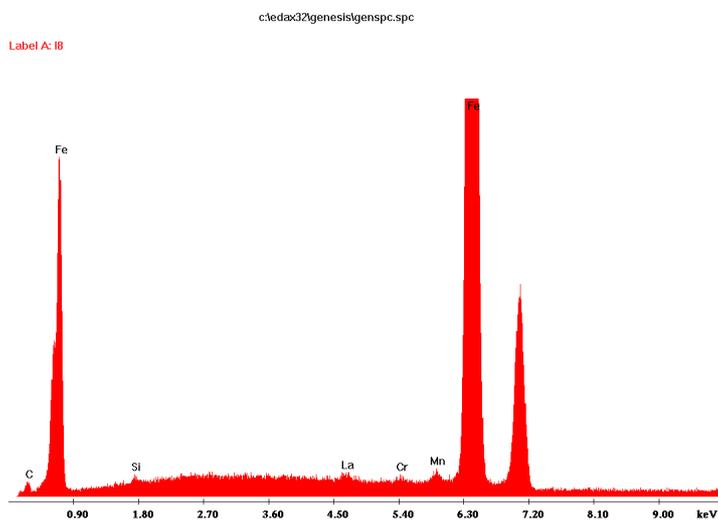


Figura 45 (b) Spettro EDS rappresentativo della superficie intatta del campione I. L'asse delle ordinate rappresenta i conteggi registrati durante le misure.

Le analisi in EDS semi-quantitative relative al campione I eseguite sulla superficie lucida priva di cavità e quelle ottenute all'interno delle cavità di O sono riportate in Tabella 8.

Questa tabella mostra come una diminuzione del ferro comporta spesso l'aumento del contenuto di C, Mn e Cr, oltre alla comparsa degli elementi suddetti. Inoltre il K sembra aumentare in modo grossomodo costante con la diminuzione del Fe. Tali correlazioni dovranno essere confermate analizzando un numero maggiore di cavità.

Tabella 8. Analisi semi-quantitativi FESEM-EDS (At.% e Wt.%) delle zone intatte (I) e nelle cavità (O) all'interno della barra di acciaio.

Spot	Acciaio intatto (At.%)											Micro-cavità nell'acciaio (At.%)													
	I7	I8	I9	I10	I11	I12	MIN	MAX	MEAN	σ	$\sigma\%$	O1	O2	O3	O4	O5	O6	O7	O8	O14	MIN	MAX	MEAN	σ	
	At %	At %	At %	At %	At %	At %	At %	At %	At %	At %	At %	At %	At %	At %	At %	At %	At %	At %	At %	At %	At %	At %	At %	At %	At %
C	0.35	0.26	0.31	0.24	0.22	0.24	0.22	0.35	0.27	0.05	18.8	0.77	2.02	1.46	2.68	3.68	4.15	1.96	8.32	1.17	0.77	8.32	2.91	2.31	
O													1.22	1.33	1.78	1.25	0.49	0.14	0.50	3.71	0.14	3.71	1.30	1.11	
Na																0.09	0.09	0.00	0.02	0.06	0.00	0.09	0.05	0.04	
Mg																0.05	0.07	0.03	0.04	0.00	0.00	0.07	0.04	0.02	
Al															0.25	0.17	0.54	0.16	0.07	0.04	0.03	0.54	0.18	0.18	
Si	0.29	0.25	0.25	0.32	0.24	0.30	0.24	0.32	0.27	0.03	11.8	0.50	0.58	0.68	0.59	1.67	0.50	0.41	0.23	0.28	0.23	1.67	0.60	0.43	
S																0.24	0.14	0.23	0.13	0.63	0.13	0.63	0.28	0.21	
Cl																0.18	0.05	0.15	0.18	0.20	0.05	0.20	0.15	0.06	
K																0.33	0.08	0.09	0.40	0.33	0.08	0.40	0.25	0.15	
Ca																0.27	0.20	0.25	0.54	0.51	0.20	0.54	0.35	0.16	
La	0.44	0.53	0.52	0.51	0.49	0.53	0.44	0.53	0.51	0.03	6.6	0.41	0.39	0.41	0.55	0.31	0.38	0.53	0.86	0.78	0.31	0.86	0.51	0.19	
Cr	0.49	0.40	0.48	0.54	0.43	0.48	0.40	0.54	0.47	0.05	10.5	0.49	0.53	0.49	0.71	0.58	0.70	0.95	0.98	1.58	0.49	1.58	0.78	0.35	
Mn	0.99	0.89	0.99	1.02	1.01	1.06	0.89	1.06	0.99	0.06	5.6	1.02	1.13	1.11	1.08	1.04	1.21	1.09	1.33	1.26	1.02	1.33	1.14	0.10	
Fe	97.44	97.66	97.45	97.38	97.60	97.40	97.38	97.66	97.49	0.12	0.1	96.80	94.12	94.27	92.43	89.79	91.79	94.11	86.43	88.90	86.43	96.80	92.07	3.22	
Cu																								0.57	
	Wt %	Wt %	Wt %	Wt %	Wt %	Wt %	Wt %	Wt %	Wt %	Wt %		Wt %	Wt %	Wt %	Wt %	Wt %	Wt %	Wt %	Wt %	Wt %	Wt %	Wt %	Wt %	Wt %	
C	0.08	0.06	0.07	0.05	0.05	0.05	0.05	0.08	0.06	0.01		0.17	0.44	0.32	0.60	0.83	0.93	0.43	1.91	0.26	0.17	1.91	0.65	0.53	
O													0.36	0.39	0.53	0.38	0.15	0.04	0.15	1.10	0.04	1.10	0.39	0.33	
Na																0.04	0.04	0.00	0.01	0.02	0.00	0.04	0.02	0.02	
Mg																0.02	0.03	0.01	0.02	0.00	0.00	0.03	0.02	0.01	
Al															0.12	0.09	0.27	0.08	0.04	0.02	0.02	0.27	0.09	0.09	
Si	0.14	0.13	0.12	0.16	0.12	0.15	0.12	0.16	0.14	0.02		0.25	0.30	0.35	0.30	0.88	0.26	0.21	0.12	0.14	0.12	0.88	0.31	0.23	
S																0.14	0.08	0.14	0.08	0.38	0.08	0.38	0.16	0.12	
Cl																0.12	0.04	0.10	0.12	0.13	0.04	0.13	0.10	0.04	
K																0.24	0.06	0.07	0.30	0.24	0.06	0.30	0.18	0.11	
Ca																0.20	0.15	0.18	0.41	0.38	0.15	0.41	0.26	0.12	
La	1.10	1.32	1.30	1.26	1.23	1.31	1.10	1.32	1.25	0.08		1.03	1.00	1.04	1.42	0.80	0.97	1.33	2.27	2.00	0.80	2.27	1.32	0.50	
Cr	0.46	0.37	0.45	0.50	0.40	0.44	0.37	0.50	0.44	0.05		0.46	0.51	0.47	0.68	0.57	0.68	0.90	0.98	1.52	0.46	1.52	0.75	0.34	
Mn	0.97	0.87	0.97	1.00	0.99	1.03	0.87	1.03	0.97	0.05		1.01	1.13	1.12	1.10	1.07	1.24	1.09	1.40	1.28	1.01	1.40	1.16	0.12	
Fe	97.25	97.25	97.10	97.02	97.22	97.01	97.01	97.25	97.14	0.11		97.08	96.25	96.19	95.29	94.43	95.31	95.49	92.21	91.87	91.87	97.08	94.90	1.79	
Cu																								0.66	

Tutti i totali delle analisi chiudono a 100. Gli spazi vuoti indicano che nessun picco è stato identificato per l'elemento considerato. Valori < 0.05 At % sono considerati al disotto del limite di rilevabilità. $\sigma\%$ indica la precisione in termini percentuali (i.e. $\sigma \times 100 / \text{MEAN}$) ricavata per gli elementi presenti nell'acciaio intatto.

2.1.1 - Risultati e commenti

Le osservazioni al microscopio polarizzatore in luce riflessa e al FESEM a elettroni secondari (SE) e retrodiffusi (BSE) delle zone interne alle barre di acciaio hanno evidenziato un elevato numero di piccole cavità (diametro massimo 10-15 μm) irregolari sulla superficie lucidata del campione con la presenza dell'occhio. In particolare, un certo numero di queste cavità si ritrova in una zone interna larga alcuni millimetri verso l'esterno del parallelepipedo (Fig. 45a). Ad elevati ingrandimenti tali cavità appaiono vuote con superficie interna irregolare (Fig. 45b) o caratterizzate da materiale

interno a distribuzione caotica con morfologia nuvoliforme (Fig. 45c,d). Al contrario, la superficie del campione I è caratterizzata da un numero esiguo di cavità con dimensioni di alcuni micron.

Dal confronto dei due spettri ottenuti dalle analisi EDS, si evince che mentre la superficie intatta di I presenta solamente gli elementi principali (carbonio e ferro) ed alcuni elementi che si ritrovano comunemente all'interno dell'acciaio (Si, La, Cr e Mn), nelle cavità di O sono presenti anche piccole, ma rilevabili, quantità di Na, Mg, Al, S, Cl, K, Ca e Cr. Inoltre nelle cavità si ha la comparsa di elevate quantità di ossigeno ed un aumento del contenuto di C (Fig. 45a). Altre analisi eseguite sempre all'interno delle cavità evidenziano quantità apprezzabili di Cu.

2.2 - Studi su materiali sottoposti a sforzo ciclico con velocità di compressione variabile.

Un'ulteriore attività sperimentale sui materiali metallici, riguarda delle prove di compressione su diversi campioni cilindrici in acciaio, con lo scopo di verificare l'eventuale emissione di particelle alfa, come sospettato possa accadere nel caso che avessero luogo delle reazioni ottenute mediante metodi innovativi, suggeriti da alcuni autori. Nello specifico, sono state analizzate barre cilindriche con diametro di 2cm o di 3cm e altezza 20 cm.

Allo scopo di compiere tali verifiche sono stati appositamente acquistati tre rivelatori di particelle alfa (scintillatori al solfuro di Zinco e Argento – Mod.43-65 della Ludlum) con la relativa elettronica di conteggio (Mod.4612 Data Acquisition System della Ludlum) e un rivelatore Geiger Miller per alfa-beta- gamma, dotato anche – in alternativa – di una sonda per neutroni (BF3).

Si sono organizzati ed eseguiti tre gruppi di misure:

- una prima prova è servita per determinare la curva di carico e ottenere il valore del carico di rottura. Da questa prova si sono ottenuti, come valori di massimo carico applicabili: 160KN per il campione con 2cm di diametro e 220KN per quello da 3cm di diametro. Durante queste prove è stato anche utilizzato un rivelatore di particelle alfa, beta e gamma diverso da quelli soprannominati. Un'immagine del set up sperimentale per questo test preliminare è riportata in figura 46.

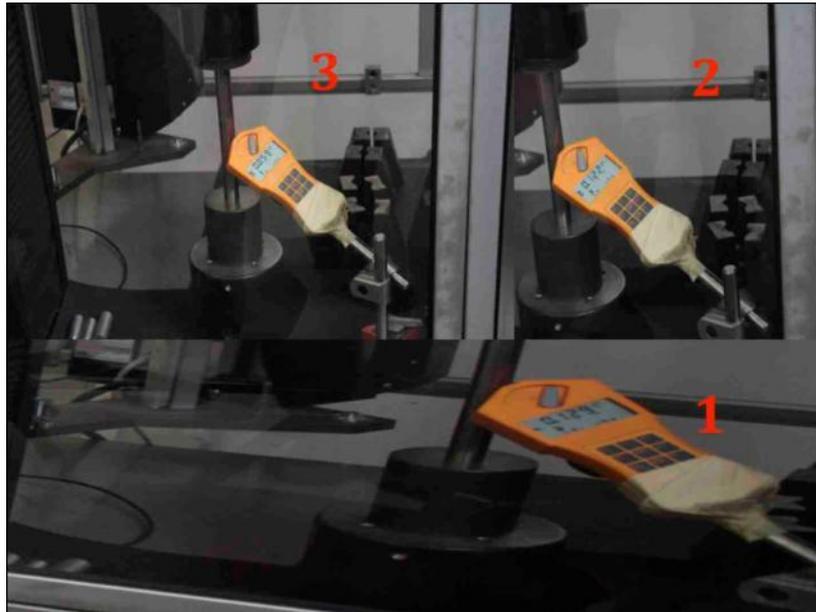


Figura 46 – Nelle tre immagini è mostrato il set-up sperimentale di prova utilizzato prima dell'acquisto e messa in opera dei rivelatori alfa a stato solido. Durante l'esecuzione dei primi test di compressione ciclica con rilascio rapido della tensione si è utilizzato un rivelatore di particelle alfa, beta e gamma.

- Nelle successive due prove di compressione si sono posti i **rivelatori alfa a stato solido a contatto col campione** mentre il contatore Geiger, utilizzato con la sonda dei neutroni, a poca distanza da esso.

Una disposizione dei tre scintillatori e della sonda attorno al campione è mostrata nella figura 47.

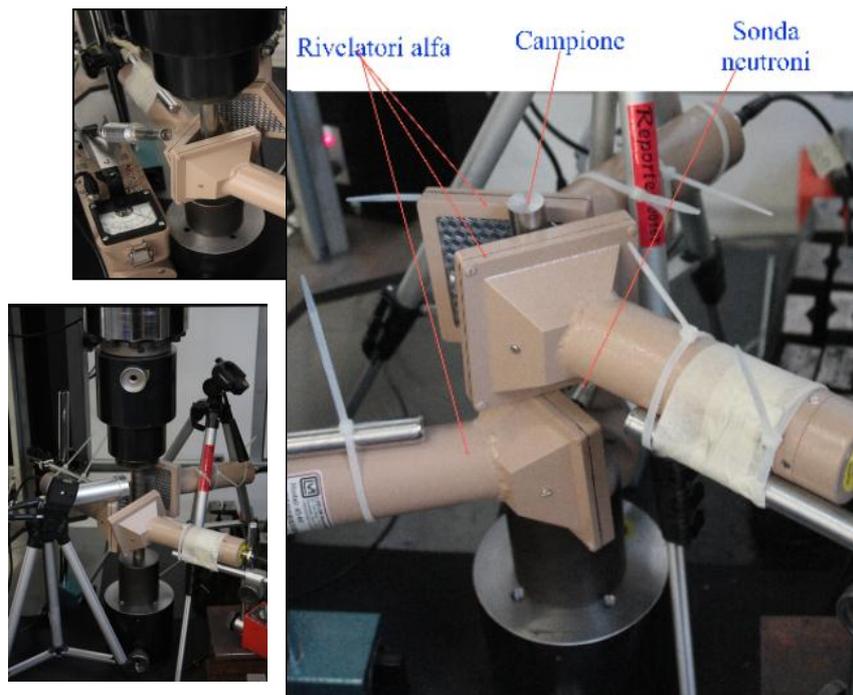


Figura 47 – Set up sperimentale utilizzato durante le prove di compressione. Nelle foto sono visibili i tre scintillatori a stato solido e la sonda per neutroni (che è collegata al rivelatore Geiger)

Nella successiva tabella è riportato un esempio di ciclo di carico per i campioni da 2cm di diametro e i tempi di rilassamento. Si sono impostati 8 cicli di carico-rilassamento. Le misure, tuttavia, sono state interrotte al sesto ciclo in quanto il campione ha iniziato a deformarsi (fig.48). Nella tabella i cicli di carico non eseguiti sono riportati in grassetto. Nella tabella, ai primi 6 cicli è associato un colore, corrispondenti a quelli della barra riportata sopra la figura 49.

N° Ciclo	Velocità di carico	Tempo di carico	Tempo di rilassamento
1	1µm/sec	3462 sec	10 sec
2	2µm/sec	898 sec	10 sec
3	3µm/sec	722 sec	10 sec
4	4µm/sec	442 sec	10 sec
5	5µm/sec	373 sec	10 sec
6	6µm/sec	225 sec	10 sec
7	7µm/sec	228 sec	10 sec
8	8µm/sec	153 sec	10 sec

Tab.9 – Elenco dei parametri utilizzati per i cicli di carico sul primo campione di acciaio del diametro di 2cm.



Figura 48 – Immagine del campione in acciaio di 2cm di diametro deformato dopo i primi 6 cicli di carico.

In totale sono stati considerati 5 campioni di acciaio AISI 304: 3 da 2cm di diametro e 2 da 3cm di diametro. Si è anche caratterizzato un campione di bronzo con dimensioni simili a quelli d'acciaio. Scopo del campione in bronzo era verificare eventuali differenze fra campioni ferrosi e campioni non contenenti ferro. Nei casi di sospetta reazione riportati in letteratura, infatti, la presenza del ferro sembra giocare una notevole importanza. Prima di iniziare i cicli di carico sul campione in bronzo, è stato determinato il valore del carico massimo prima della rottura. In questo caso abbiamo ottenuto 45KN. Anche per il bronzo sono stati impostati 8 cicli di carico-rilassamento.

Abbiamo valutato il contributo del rumore di fondo del laboratorio mediante il numero di conteggi ottenuti lasciando la strumentazione a rivelare segnali in assenza di campione e a pressa non funzionante, per un tempo noto e paragonabile al tempo di misura.

In una delle prove a compressione, i tre scintillatori funzionavano con valori di tensione d'alimentazione indicati dai certificati di calibrazione a nostra disposizione e definiti dalle prove eseguite dalla casa produttrice (Ludlum – Texas, USA).

In un'altra prova abbiamo modificato tali valori di potenziale, considerando la possibilità di rivelare particelle con energia diversa da quella utilizzata durante la taratura.

Le immagini che seguono si riferiscono alle misure effettuate con i rivelatori tarati secondo le indicazioni del produttore. In figura 49 è mostrato il segnale in uscita dall'elettronica di conteggio, che riporta in sequenza il segnale dei tre rivelatori alfa dopo ogni intervallo di conteggio della durata di un secondo. La figura 50 è ottenuta dalla prima elaborazione dei dati, che consiste nel raggruppare insieme i segnali provenienti da ciascun rivelatore. La barra colorata posta sopra la figura 49 rappresenta i tempi dei differenti cicli di carico eseguiti sul campione, come indicato nella tabella 10.

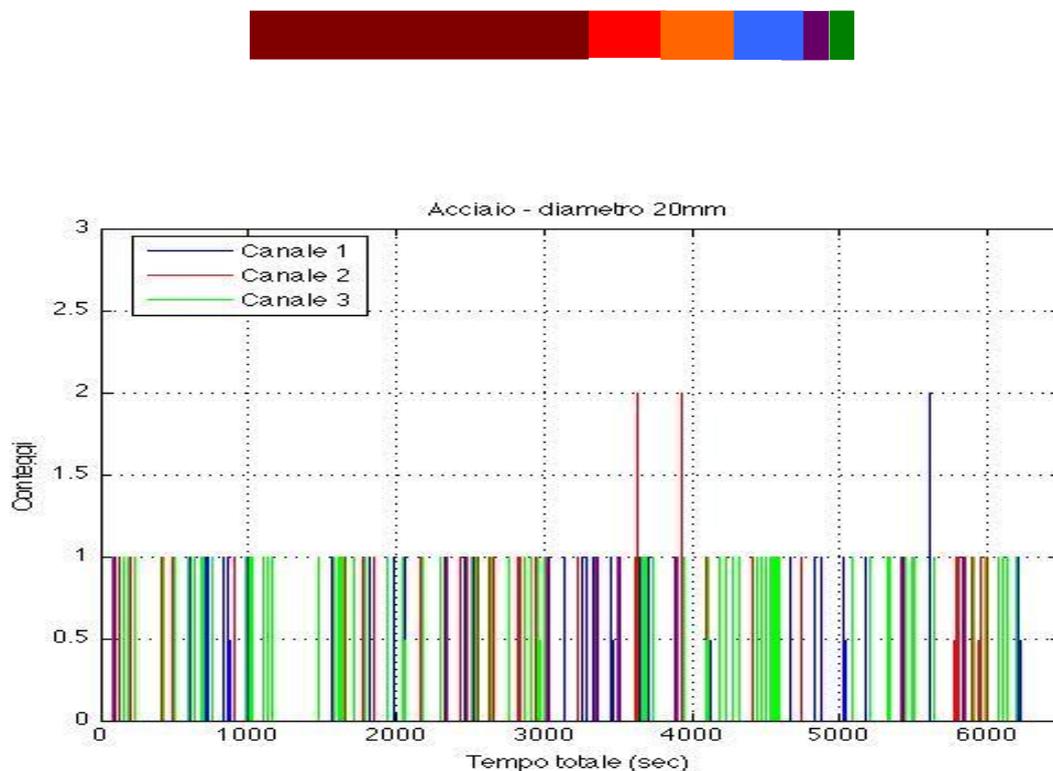


Figura 49 – Sovrapposizione dei segnali ottenuti dai tre scintillatori durante le prove su campione in acciaio 304 da 2cm di diametro. I segnali sono relativi a tutti i cicli di carico.

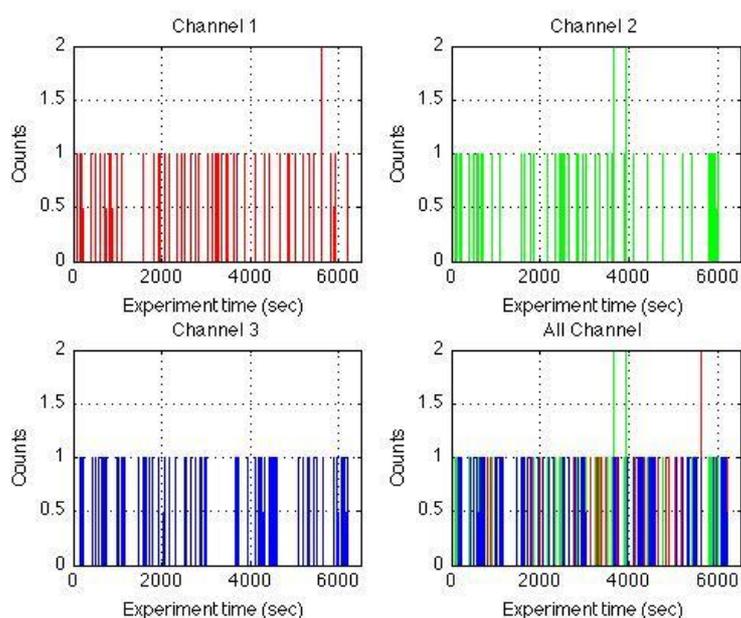


Figura 50 – Separazione dei segnali ottenuti dai tre canali durante i cicli del primo provino di AISI304 con diametro 2cm. La figura in basso a destra è la sovrapposizione dei tre segnali.

Nel caso del secondo campione in acciaio, i cicli eseguiti con i rispettivi tempi di carico e rilassamento sono riassunti nella tabella 10 qui di seguito. Vista la deformazione subita dal campione durante la prima prova, si è deciso di ridurre il numero di cicli a 5, raggiungendo una velocità di compressione di $5\mu\text{m}/\text{sec}$

N° Ciclo	Velocità di carico	Tempo di carico	Tempo di rilassamento
1	$1\mu\text{m}/\text{sec}$	3462 sec	10 sec
2	$2\mu\text{m}/\text{sec}$	898 sec	10 sec
3	$3\mu\text{m}/\text{sec}$	722 sec	10 sec
4	$4\mu\text{m}/\text{sec}$	442 sec	10 sec
5	$5\mu\text{m}/\text{sec}$	373 sec	10 sec

Tab. 10 – Elenco dei parametri utilizzati per i cicli di carico sul secondo campione di acciaio del diametro di 2cm

Le figure 51, 52, 53 e 54 riportano rispettivamente i risultati relativi a un secondo campione di AISI304 con diametro di 2cm, al fondo di laboratorio registrato in un tempo paragonabile a quello delle misure, al campione di bronzo, ad un campione di AISI304 con diametro di 3 cm.

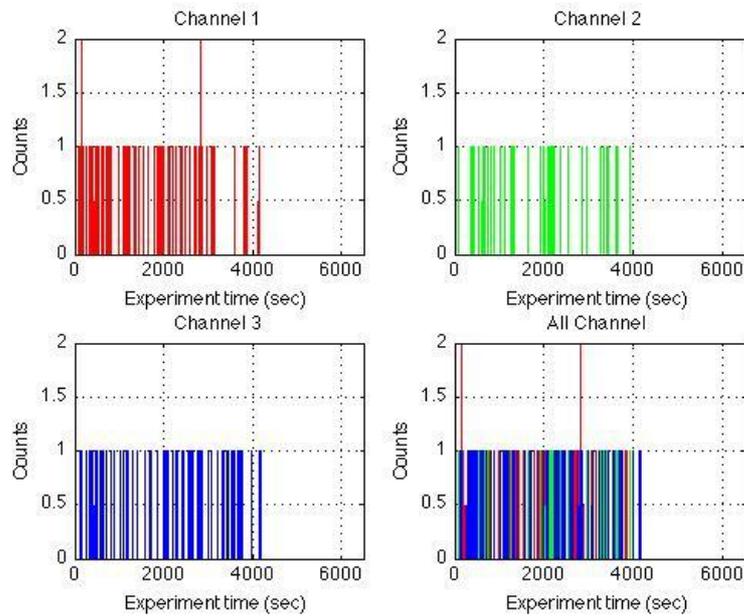


Figura 51 – Separazione dei segnali ottenuti dai tre canali per il secondo provino in acciaio AISI 304 con 2cm di diametro. La figura in basso a destra è la sovrapposizione dei tre segnali.

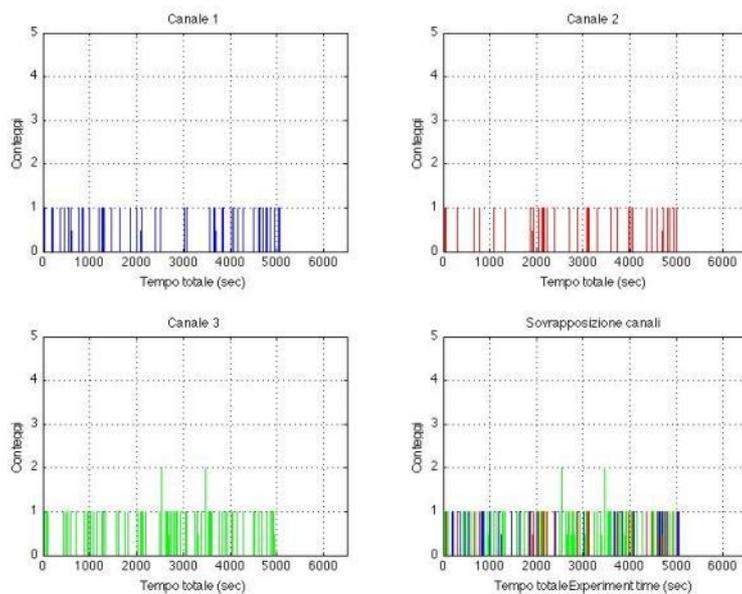


Figura 52 – Separazione dei segnali ottenuti dai tre canali durante la misura del fondo ambientale. La figura in basso a destra è la sovrapposizione dei tre segnali.

Nella tabella 11 sono invece riportati le velocità e i tempi dei cicli di carico eseguiti sul campione in bronzo.

N° Ciclo	Velocità di carico	Tempo di carico	Tempo di rilassamento
1	1µm/sec	884 sec	4 sec
2	2µm/sec	352 sec	4 sec
3	3µm/sec	210 sec	4 sec
4	4µm/sec	164 sec	4 sec
5	5µm/sec	127 sec	4 sec
6	6µm/sec	104 sec	4 sec
7	7µm/sec	90 sec	4 sec
8	8µm/sec	77 sec	4 sec

Tab.11 – Elenco dei parametri utilizzati per i cicli di carico sul campione in bronzo del diametro di 2cm

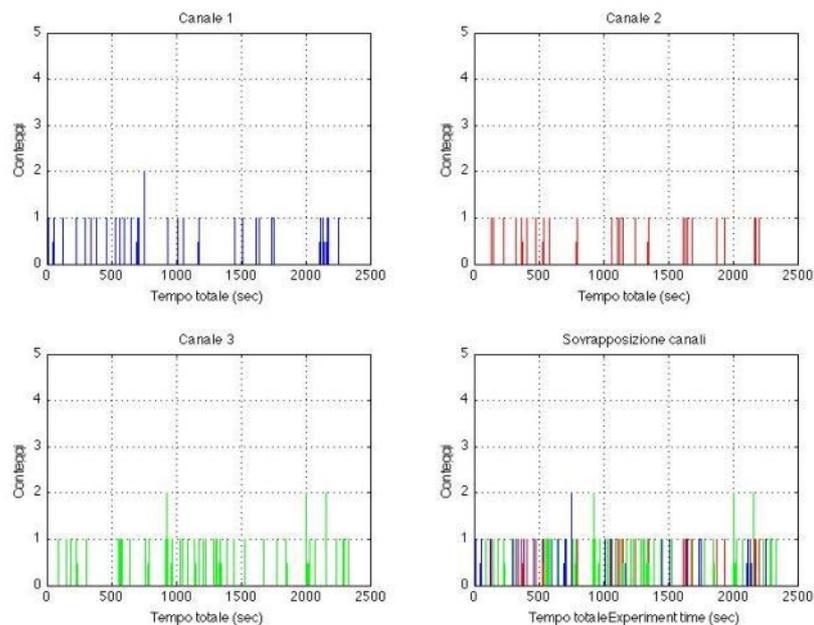


Figura 53 – Separazione dei segnali ottenuti dai tre canali durante i cicli del provino di bronzo. La figura in basso a destra è la sovrapposizione dei tre segnali.

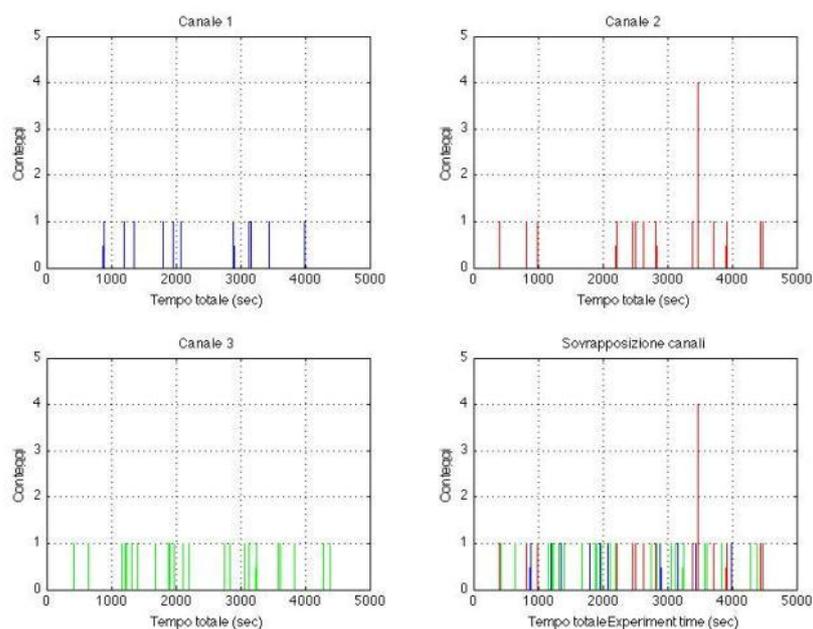


Figura 54– Separazione dei segnali ottenuti dai tre canali durante i cicli del provino di AISI304 con diametro 3cm. La figura in basso a destra è la sovrapposizione dei tre segnali.

Dai dati riportati nelle figure precedenti si è elaborata la seguente tabella, che riporta il numero di conteggi totali (N) e il tempo totale (T) di ogni sessione di misura (ciascuna comprendente più cicli di compressione e rilassamento nel caso dei campioni; solo tempo totale di conteggio a macchine spente e senza campione nel caso della misura del fondo), la deviazione standard $\sigma = \sqrt{N}$ e la larghezza 3σ , il numero di conteggi in 1000 secondi, con un errore valutato dal 3σ .

Provino	Conteggi totali N	σ \sqrt{N}	3σ $3*\sqrt{N}$	tempo totale T	(cont/s)*1000 (N/T)*1000	(3 σ)
acciaio2cm	194	13.9	41.8	4178	46 ± 10	
acciaio 2cm (2° Provino)	175	13.2	39.7	6236	28 ± 6	
bronzo	109	10.4	31.3	2344	47 ± 13	
fondo	152	12.3	37.0	5078	29.9 ± 7.3	
acciaio3cm	56	7.5	22.4	4547	12.3 ± 4.9	

2.2.1 - Risultati e commenti

La variabilità dei conteggi è così elevata che due campioni considerati gemelli (i due cilindri di acciaio AISI304 con stessa altezza e diametro) forniscono risultati non compatibili, anche considerando intervalli d'errore statistico corrispondenti al 3σ .

Da questi dati, perciò, sembra che non si possano ottenere informazioni utili per evidenziare differenze di comportamento collegate alla differenza fra i campioni.

Tuttavia, proprio il fatto che la differenza fra campioni gemelli sia al di fuori dell'errore statistico (considerato col 3σ) suggerisce che in uno sia accaduto qualcosa e nell'altro no. Sotto questa ipotesi, il primo campione di acciaio con diametro 2 cm e quello di bronzo possono considerarsi con un qualche effetto, mentre gli altri costituiscono casi senza effetto.

Per metterci nell'ipotesi peggiore, abbiamo anche considerato il caso in cui il campione di acciaio da 3cm (che potrebbe dar luogo ad assorbimenti o altri fenomeni non presi in considerazione), troppo favorevole alla nostra ipotesi, venga escluso. I risultati ottenuti sotto tali condizioni sono riassunti nella seguente tabella:

Provini	Conteggi totali	σ	3σ	tempo totale	(cont/s)*1000	(3 σ)
	N	\sqrt{N}	$3\sqrt{N}$	T	(N/T)*1000	
con effetto	303	17.4	52.2	6522	46 ± 8	
senza effetto	383	19.6	58.7	15861	24 ± 4	
escluso acciaio 3cm	327	18.1	54.2	11314	29 ± 5	

- Una diversa sessione di misura riguarda gli effetti della variazione di tensione in uno dei rivelatori, da 700V a 900V . Tale modifica costituisce un tentativo di rivelare particelle ad energia diversa da quella di calibrazione.

Nella successiva figura 55a sono mostrati i conteggi registrati durante l'intera prova di compressione-scarica eseguita per 5 cicli di carico (con velocità di deformazione in compressione di $1\mu\text{m}/\text{sec}$, $2\mu\text{m}/\text{sec}$, $3\mu\text{m}/\text{sec}$, $4\mu\text{m}/\text{sec}$ e $5\mu\text{m}/\text{sec}$). Nella tabella 12 sono mostrati i tempi di carico e

rilassamento caratteristici di questa prova. E' stato anche abbassato il valore del carico massimo raggiunto a 120KN.

N° Ciclo	Velocità di carico	Tempo di carico	Tempo di rilassamento
1	1µm/sec	3020 sec	30 sec
2	2µm/sec	720 sec	30 sec
3	3µm/sec	467 sec	30 sec
4	4µm/sec	345 sec	30 sec
5	5µm/sec	272 sec	30 sec

Tab.12 – Elenco dei parametri utilizzati per i cicli di carico sul campione in acciaio del diametro di 2cm. Seconda prova con calibrazione degli scintillatori modificata.

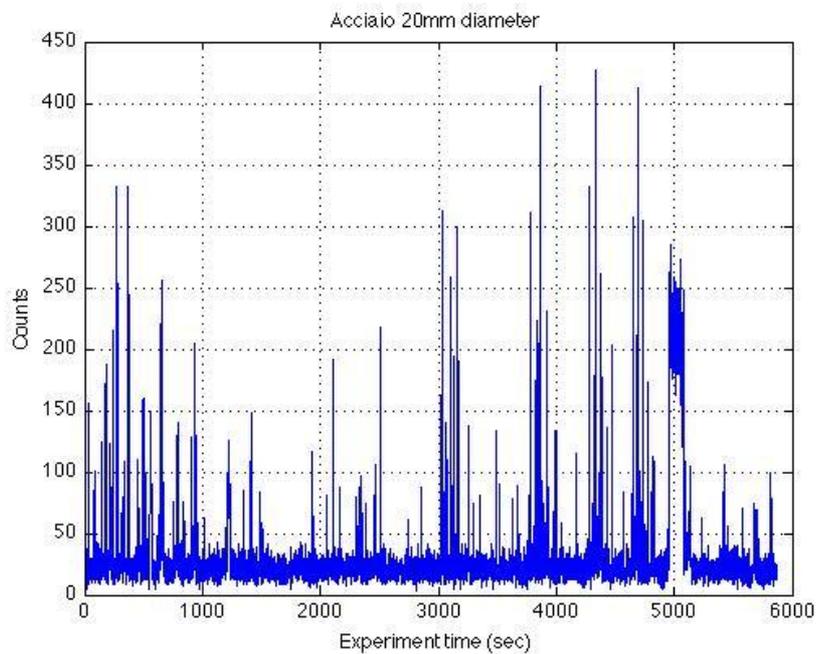


Figura 55 (a) - Segnale ottenuto durante tutti i cicli di compressione-scarica.

Le successive figure da 55b a 55g riportano gli andamenti relativi a ciascun ciclo separatamente.

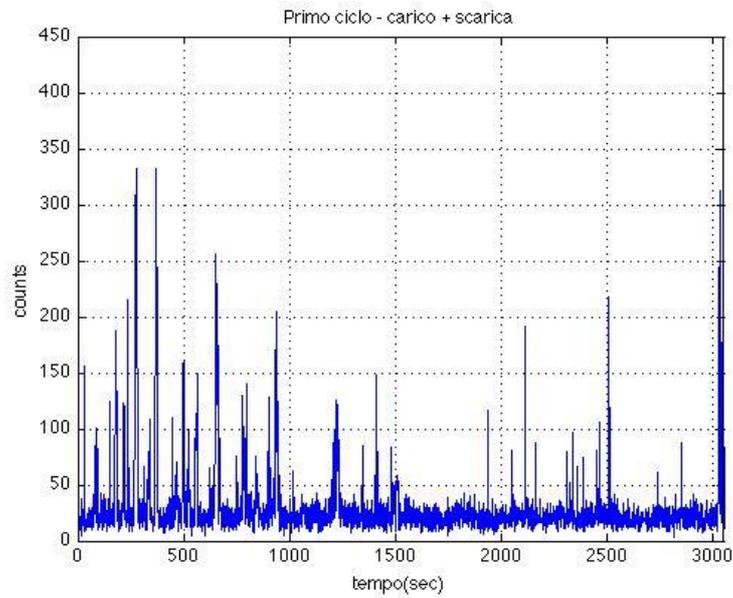


Figura 55(b) - Segnale ottenuto durante il primo ciclo da $1\mu\text{m}/\text{sec}$ di velocità di compressione e 30 sec di scarica.

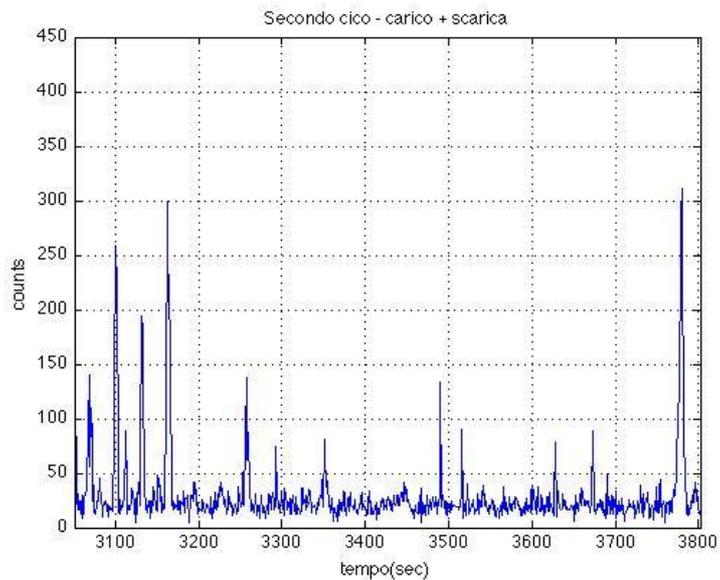


Figura 55(c) - Segnale ottenuto durante il secondo ciclo da $2\mu\text{m}/\text{sec}$ di velocità di compressione e 30 sec di scarica.

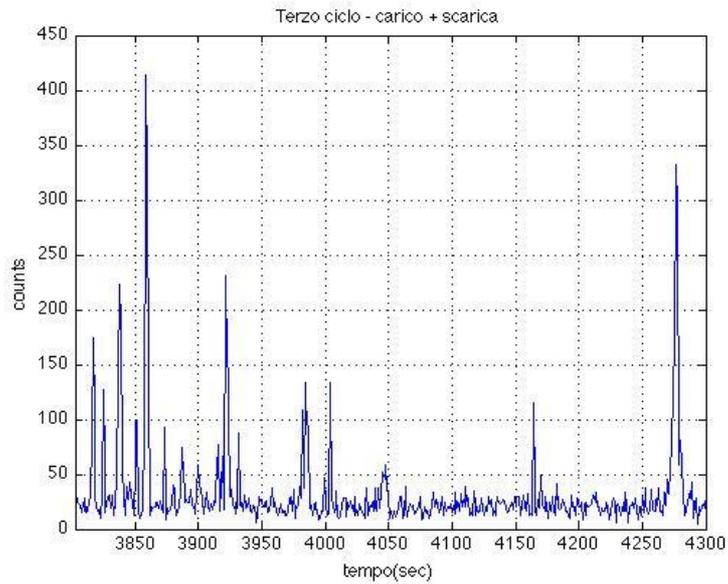


Figura 55(d) - Segnale ottenuto durante il terzo ciclo da $3\mu\text{m}/\text{sec}$ di velocità di compressione e 30 sec di scarica.

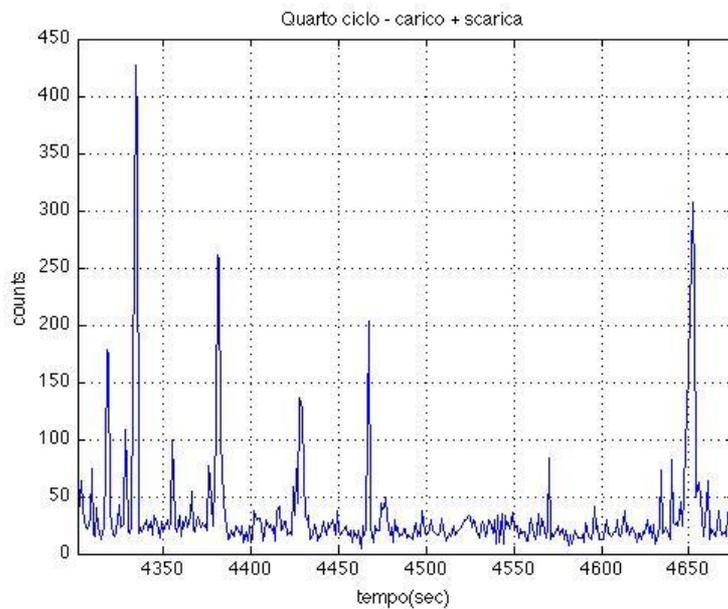


Figura 55(e) - Segnale ottenuto durante il quarto ciclo da $4\mu\text{m}/\text{sec}$ di velocità di compressione e 30 sec di scarica.

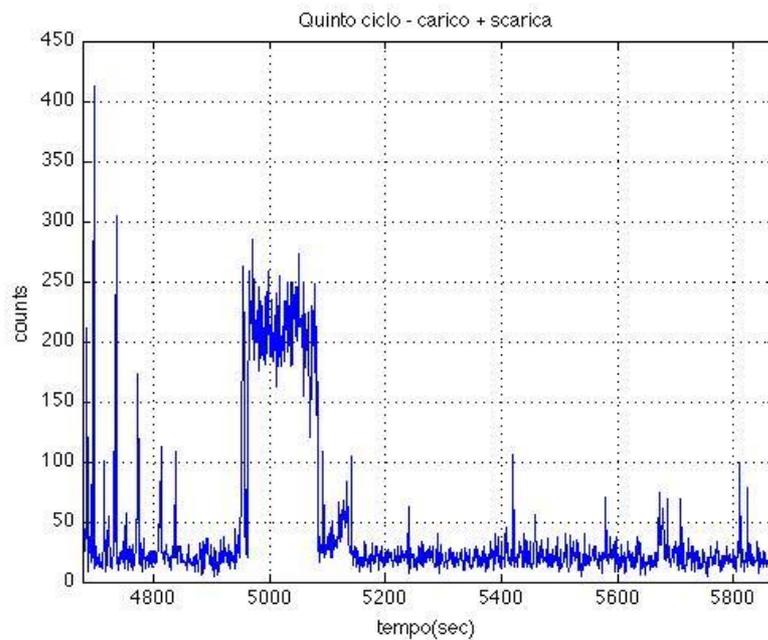


Figura 55(f) - Segnale ottenuto durante il quinto ciclo da 5 μ m/sec di velocità di compressione e 30 sec di scarica.

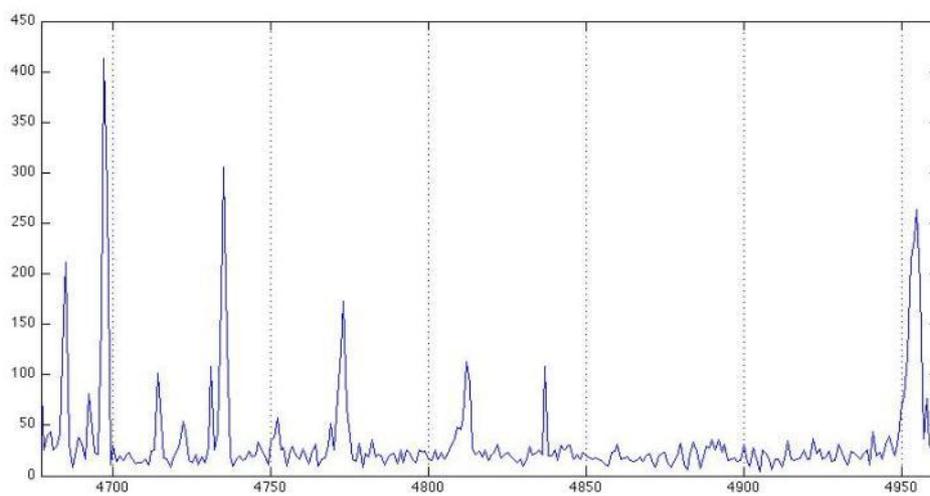


Figura 55(g) – Zoom del precedente grafico nella zona di carico e rilassamento del carico.

E' interessante notare il comportamento simile dei segnali registrati durante tutte le prove. In particolare, si nota un picco durante la fase di rilassamento, presente nella zona più a destra degli spettri successivi alla figura 55a.

Notevole è il lungo segnale ad alto conteggio che appare alla fine dell'ultimo ciclo; segnale che persiste anche senza la presenza del carico sul campione.

2.3 - Studi su acido Borico irraggiato mediante sorgente neutronica

Per quanto riguarda l'acido borico, sono state eseguite differenti prove con lo scopo di identificare possibili elementi creatisi in seguito all'interazione H_3BO_3 – neutroni. Una prima serie di analisi ha avuto come scopo la ricerca del litio nella sua forma metallica. A tal fine si sono utilizzate due tecniche sperimentali. Nel primo caso la ricerca del Litio è stata eseguita mediante microanalisi con la tecnica EDAX associata allo strumento SEM. In seguito, la ricerca del litio nella sua forma metallica è stata eseguita utilizzando lo spettrometro ad emissione ICP (Induced Coupled Plasma). Rispetto al valore dell'intensità dei picchi riferiti ai campioni di riferimento, calibrati per differenti quantità di Litio, quelle dei picchi che si riferiscono ai campioni misurati sono, in tutti i casi, sotto il *limite di quantizzazione* (LOQ). In entrambi i casi non si ha evidenza della presenza del Litio in concentrazione rivelabile. I risultati ottenuti da questa sessione sperimentale sono visibili nella successiva figura 57.

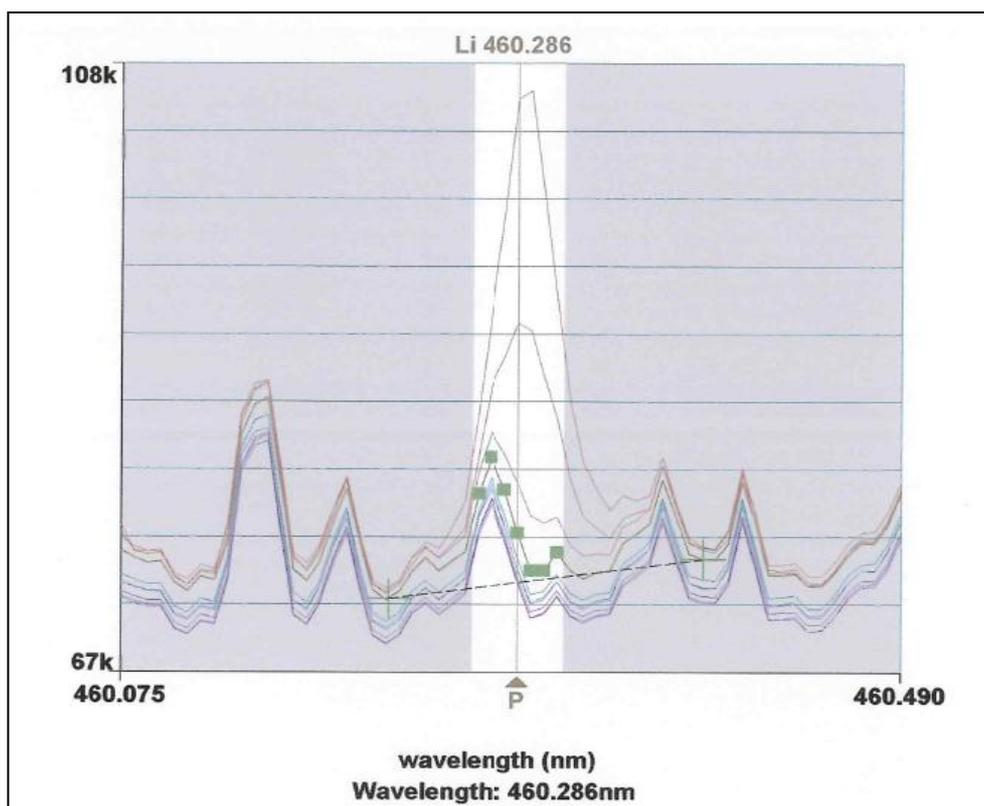


Figura 57 – Spettro di emissione ottenuto dallo spettrometro ICP. Le prime quattro curve, partendo dalla più intensa sono le curve di calibrazione rispettivamente: bianco, 0.1ppm, 0.5ppm e 1ppm. La curva con i marker verdi rappresenta il LOQ (Limit of quantization). L'asse delle ordinate rappresenta l'intensità vista come conteggi registrati

Vista l'assenza di Li in quantità superiori a 3 ppm nel granulato di acido borico sottoposto a irraggiamento neutronico, si è iniziato ad analizzare il granulato tramite il FESEM previa metallizzazione con oro, con lo scopo di poter identificare possibili elementi creati in seguito all'interazione H_3BO_3 – neutroni. Lo spettro ottenuto da queste misure è rappresentato nella successiva figura 58.

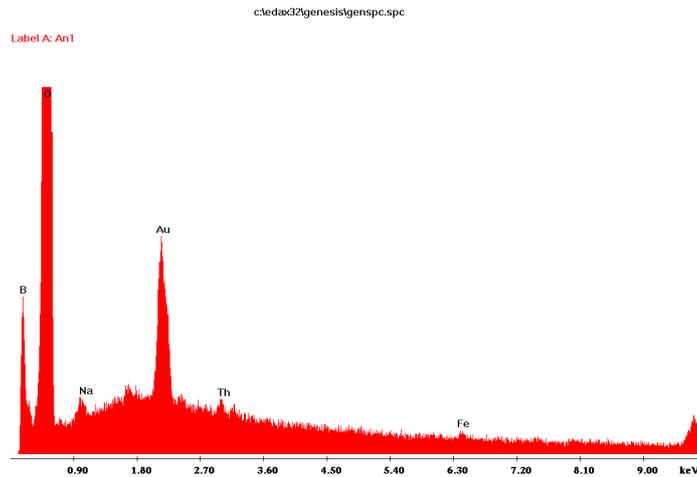


Figura 58 – Analisi FESEM di un campione di Acido borico irraggiato con neutroni. L’asse delle ordinate rappresenta i conteggi registrati durante le misure.

2.3.1 - Risultati e commenti

I granuli di H_3BO_3 del campione An hanno evidenziato sistematicamente piccoli picchi imputabili alla presenza di Na, Th e Fe, chiaramente visibili nello spettro EDS. Tuttavia la posizione del picco imputabile al Na è leggermente sfalsata rispetto al valore della sua $K\alpha$. Inoltre il picco del Th potrebbe essere imputabile anche ad Ag, vista la vicinanza dei loro picchi caratteristici e l’esigua altezza degli stessi picchi. Infine, un picco tra quelli di Na e Au non sembrano essere caratteristici di nessun elemento conosciuto.

Successive analisi saranno eseguite sia sui campioni sottoposti ad irraggiamento neutronico che quelli tale quale, in modo da poter confermare la presenza di tali elementi od imputarli a contaminazioni dovute alla metallizzazione a Au.

3. Conclusioni

3.1. Studio degli effetti dell'irraggiamento neutronico su materiali ad alta sezione di cattura neutronica

Riguardo agli effetti dell'irraggiamento neutronico sull'acido borico, materiale ad alta sezione di cattura neutronica, le analisi condotte hanno evidenziato la formazione di grani a maggiori dimensioni mediante aggregazione di granuli più piccoli. La coesione dei granuli è probabilmente avvenuta durante il riscaldamento in seguito all'irraggiamento neutronico.

Sulla superficie delle neoformazioni possono presentarsi grandi porosità che contengono al loro interno delle strutture di dimensione confrontabile ai grani del materiale non irraggiato.

La formazione di Litio in seguito ad irraggiamento non è stata rivelata, almeno per concentrazioni superiori a 3 ppm.

I granuli di H_3BO_3 di un campione irraggiato hanno evidenziato chiaramente visibili nello spettro EDS piccoli picchi imputabili alla presenza di Na, Th e Fe. Tuttavia la posizione del picco imputabile al Na è leggermente sfalsata rispetto al valore della sua $K\alpha$. Inoltre il picco del Th potrebbe essere imputabile anche ad Ag, vista la vicinanza dei loro picchi caratteristici e l'esigua altezza degli stessi picchi. Infine, un picco tra quelli di Na e Au non sembrano essere caratteristici di nessun elemento conosciuto.

3.2. Studi relativi a processi innovativi

Materiali ad alto contenuto di ferro, che altri hanno sottoposto a processi innovativi basati sul trattamento ultrasonico, mostrano evidenti segni di danno localizzato. I confronti da noi eseguiti con tecniche non distruttive hanno mostrato nella zona superficiale danneggiata la possibile comparsa di deformazioni, la presenza di ampie zone di bruciatura (reazione e/o fusione parziale e congelamento) caratterizzate da microcrateri e superfici fratturate irregolari, costituite da materiale composizionalmente disomogeneo a bassa intensità luminosa in BSE (corrispondente a basso peso atomico medio); nelle zone intatte, invece, si ha un'elevata luminosità generale ed un basso grado di disomogeneità.

Nelle zone danneggiate si è evidenziata la comparsa di elementi non rivelati nelle zone intatte (Cl, Ca, K, S, Mg, Na, Al, Cr e Cu in un materiale; Si, Al, Mg, K, Cl, Ca, Ti, Na, S, Cu nell'altro)

Le successive prove parzialmente distruttive hanno mostrato che anche al di sotto della zona superficiale danneggiata è presente un elevato numero di piccole cavità (diametro massimo 10-15 μm) irregolari (sub-tondeggianti). Ad elevati ingrandimenti tali cavità appaiono vuote con superficie interna irregolare o caratterizzate da materiale interno a distribuzione caotica con

morfologia nuvoliforme Al contrario, la zona sotto la superficie non danneggiata è caratterizzata da un numero esiguo di cavità con dimensioni di alcuni micron.

Nella zona sotto la superficie danneggiata si è osservata diminuzione del ferro e aumento del contenuto di C, Mn e Cr, oltre alla comparsa degli elementi stessi. Inoltre il K appare aumentare in modo costante con la diminuzione del Fe.

3.3 Allestimento di una stazione di prova

Si è provveduto all'acquisto dell'attrezzatura necessaria per allestire una sezione di prova, si sono identificati i protocolli sperimentali di base e si sono eseguite misure preliminari per le sperimentazioni necessarie alla misura.

A tal fine abbiamo acquistato tre rivelatori di particelle alfa (scintillatori al solfuro di Zinco e Argento – Mod.43-65 della Ludlum) con la relativa elettronica di conteggio (Mod.4612 Data Acquisition System della Ludlum) e un rivelatore Geiger Miller per alfa-beta- gamma, dotato anche – in alternativa – di una sonda per neutroni (BF3).

Abbiamo anche eseguito le prime misure di prova:

- Si sono determinate le caratteristiche della pressa e dei materiali, mediante la determinazione di curve di carico e scarico a diverse velocità di deformazione
- Si sono posizionati e provati i rivelatori alfa a stato solido e il contatore Geiger, utilizzato con la sonda dei neutroni.
- Si sono eseguite delle prime misure.