



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



*Ministero dello Sviluppo Economico*

## RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Studi di materiali per rivelatori neutronici: acido borico granulare in polvere prima e dopo l'irraggiamento neutronico, acciaio AISI 304 trattato con ultrasuoni

*G. Albertini*

STUDI DI MATERIALI PER RIVELATORI NEUTRONICI: ACIDO BORICO GRANULARE IN POLVERE  
PRIMA E DOPO L'IRRAGGIAMENTO NEUTRONICO, ACCIAIO AISI 304 TRATTATO CON  
ULTRASUONI

G. Albertini (Università Politecnica delle Marche)

Settembre 2011

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Governo, Gestione e sviluppo del sistema elettrico nazionale

Progetto: Nuovo nucleare da fissione: collaborazioni internazionali e sviluppo competenze in  
materia nucleare

Responsabile Progetto: Paride Meloni, ENEA



***Universita' Politecnica delle Marche***  
*Dip. di Scienze e Ingegneria della Materia, dell'Ambiente ed Urbanistica*  
*(SIMAU)*

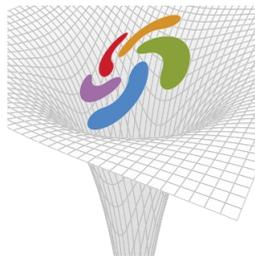
**Contratto ENEA/UNIVPM:**

***Sviluppo di procedure sperimentali innovative per  
test di materiali per irraggiamento da neutroni***

Accordo di programma ENEA-MSE: tema di ricerca  
“Nuovo nucleare da fissione”

**Relazione finale  
(comprensiva degli allegati A,B,C, D ed E)**

G. Albertini



**FIS.I.CO.**

## **Titolo del Progetto**

*Sviluppo di procedure sperimentali innovative per test di materiali per irraggiamento da neutroni!*

### **Argomento:**

**Caratterizzazione morfologica e strutturale di materiali per applicazioni neutroniche: l'acido borico granulare in polvere prima e dopo irraggiamento neutronico, Ferro( $\alpha$ ) e l'acciaio AISI 304 trattati con ultrasuoni.**

### **INTRODUZIONE**

Nell'ambito del progetto di ricerca in collaborazione con l'ENEA, dal titolo, "Sviluppo di procedure sperimentali innovative per test di materiali per irraggiamento da neutroni", sono state eseguite prove non distruttive con lo scopo di caratterizzare sia la morfologia che la struttura di materiali per rivelatori neutronici e per procedure sperimentali innovative.

A tal scopo sono state considerate due differenti tipologie di materiali:

- la prima riguarda materiali da utilizzare nella rivelazione dei neutroni. Nello specifico, è stato studiato l'acido borico granulare. Alcuni campioni erano stati in precedenza trattati con neutroni e scopo delle misure è verificare le eventuali modifiche composizionali, strutturali o morfologiche indotte dall'irraggiamento.
- il secondo tipo di materiali è costituito da campioni di Ferro-alfa e di Acciaio AISI304. Di tali campioni metallici a nostra disposizione, alcuni erano stati trattati in precedenza con ultrasuoni. Scopo delle misure è verificare eventuali modifiche della struttura, morfologia e/o composizione dei materiali.

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 effettuato 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.

## **A. 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/Berilio, la dose equivalente media essendo di circa 100 $\mu$ 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 effettuato 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. 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.

Dalle osservazioni al SEM è stato possibile evidenziare delle variazioni nelle dimensioni dei grani tra le polveri gemelle. In una coppia in particolare le variazioni sono più evidenti, dato che la dimensione media dei grani è risultata variare 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.

I risultati di queste sessioni sperimentali sono descritti e commentati negli allegati A ed E rispettivamente per le misure di SEM e di diffrazione.

## **B. 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 [<sup>1</sup>, <sup>2</sup>, <sup>3</sup>] suggeriscono che tali fenomeni fortemente localizzati (vedi fig.1) siano da attribuirsi ad emissione di burst di neutroni.

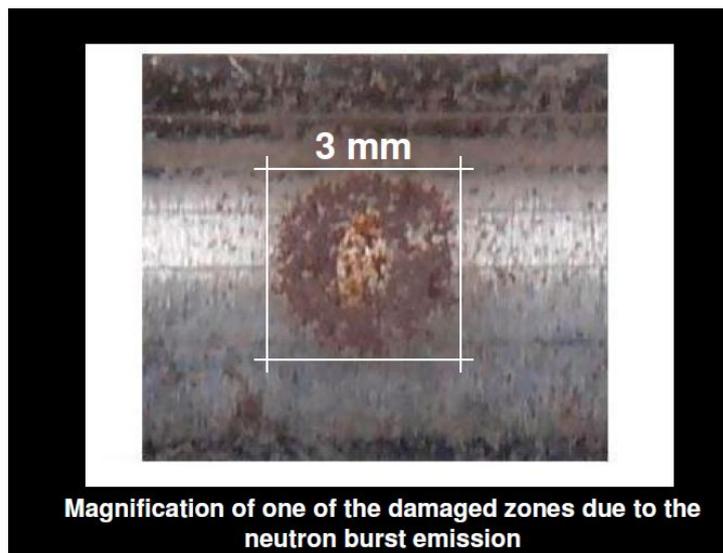


Fig. 1 – Fotografia di una zona danneggiata

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.

<sup>1</sup> F. Cardone, G. Lacidogna, A. Carpinteri “Piezonuclear neutrons emission from brittle compression failure” SEM 2009 Annual Conference & Exposition Albuquerque, Hyatt Regency Albuquerque, New Mexico USA, June 1 – 4, 2009

<sup>2</sup> A. Carpinteri, G. Lacidogna, F. Cardone” Piezonuclear Reactions in Inert Solids: Neutron Emissions from Brittle Fracture” 15th Int. Conf. On Condensed Matter Nuclear Science (ICCF-15)- Rome (Italy) Oct 5-9, 2009

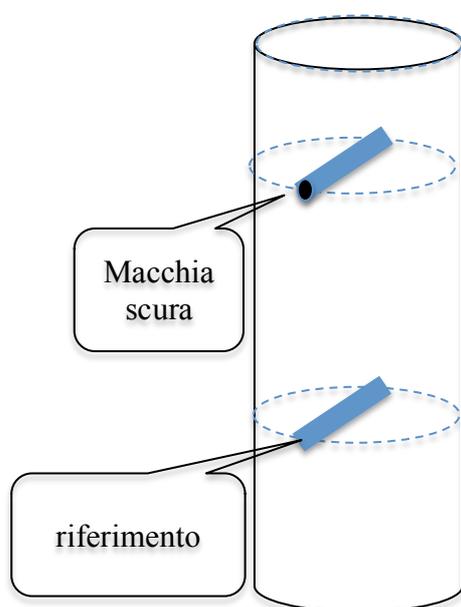
<sup>3</sup> A.Carpinteri ESIS Newsletter 46, 18-23 (2010)

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 ultime si è calcolata la deformazione corrispondente.

I risultati e i commenti su tali misure sono riportati nell'allegato B.

### C. Misure di diffrazione su campioni estratti da cilindri in acciaio e in Ferro( $\alpha$ ) trattati con ultrasuoni.



Da campioni cilindrici in acciaio AISI304 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,2).

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.

Fig.2. Geometria schematica dei campioncini estratti da ogni cilindro. Una delle basi minori contiene la zona danneggiata.

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( $\alpha$ ), 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.

I risultati sono illustrati e discussi nell'appendice C.

#### **D. 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  $\mu$ 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  $\mu$ 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 $\mu$ 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  $K\alpha$  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.

L'allegato D riporta i risultati ottenuti con tali tecniche, con le relative immagini.



***Universita' Politecnica delle Marche***  
*Dip. di Scienze e Ingegneria della Materia, dell'Ambiente ed Urbanistica*  
*(SIMAU)*

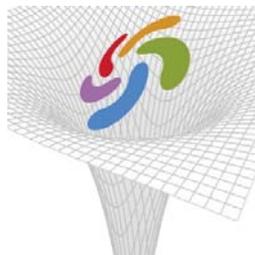
**Contratto ENEA/UNIVPM:**

*Sviluppo di procedure sperimentali innovative per  
test di materiali per irraggiamento da neutroni*

Accordo di programma ENEA-MSE: tema di ricerca  
"Nuovo nucleare da fissione"

**ALLEGATO A**  
**alla Relazione finale**

**Risultati delle osservazioni  
al microscopio elettronico a scansione**



**FIS.I.CO.**

## **Risultati delle osservazioni al microscopio elettronico a scansione**

Sono stati osservati al microscopio elettronico a scansione sei campioni di acido borico granulare, raggruppati in tre coppie.

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

Al fine di 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.

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.

La tabella 1 riporta il nome dei campioni e la loro suddivisione in coppie.

Coppia N°1	1 <sub>G</sub>	2 <sub>G</sub>
Coppia N°2	A <sub>N</sub>	2 <sub>N</sub>
Coppia N°3	B <sub>N</sub>	1 <sub>N</sub>

Tabella 1 – Elenco dei campioni analizzati

Qui di seguito sono riportate le immagini ottenute dal SEM a vari ingrandimenti. Su alcune immagini sono indicate le dimensioni dei grani

dell'acido borico. Tra tutte quelle ottenute sono mostrate solo quelle ritenute epiù significative.

### IMMAGINI CAMPIONE 2<sub>G</sub>

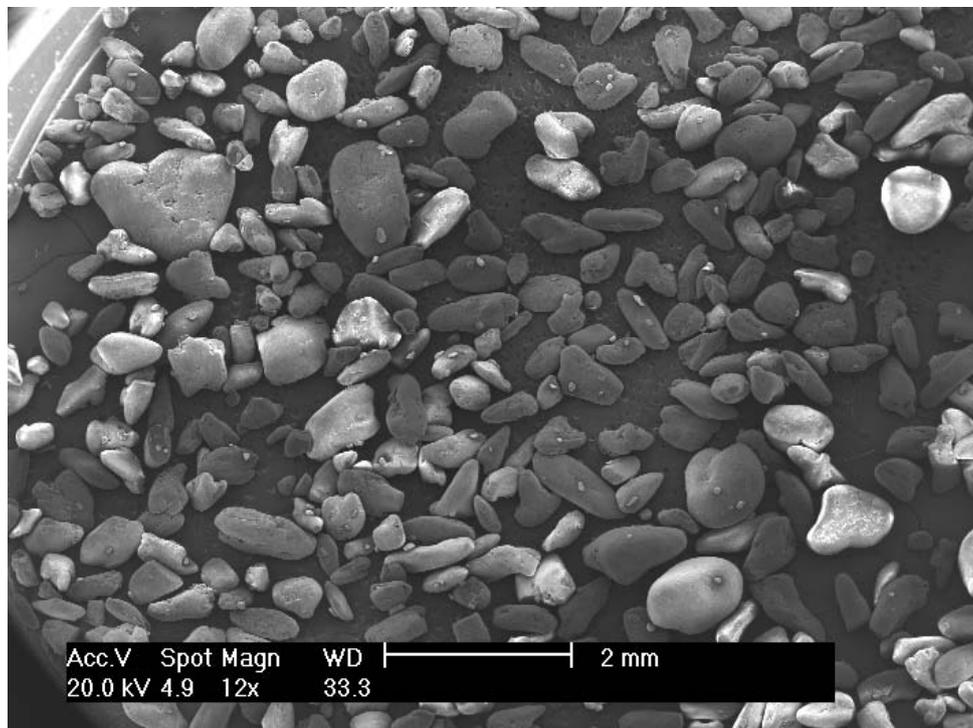


FIG. 1 – Immagine a basso ingrandimento de campione 2<sub>G</sub>



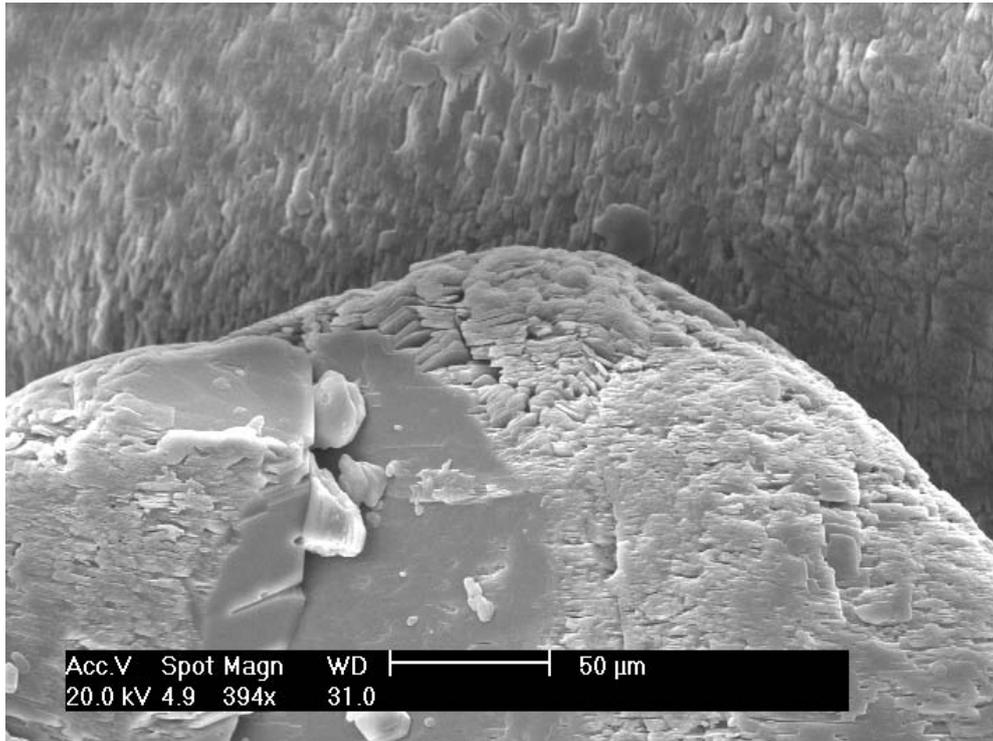


Fig. 3 – Particolare della struttura lamellare dei grani nel campione 2<sub>G</sub>.  
 FIG. 2 – Analisi dimensionale dei granelli di acido borico.

Le successive immagini del campione 2<sub>G</sub> mostrano tutte dei particolari presi da differenti grani. In tutte è osservabile una struttura lamellare.

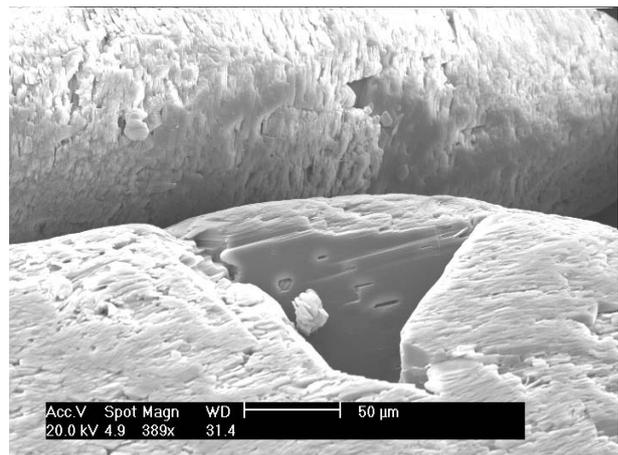
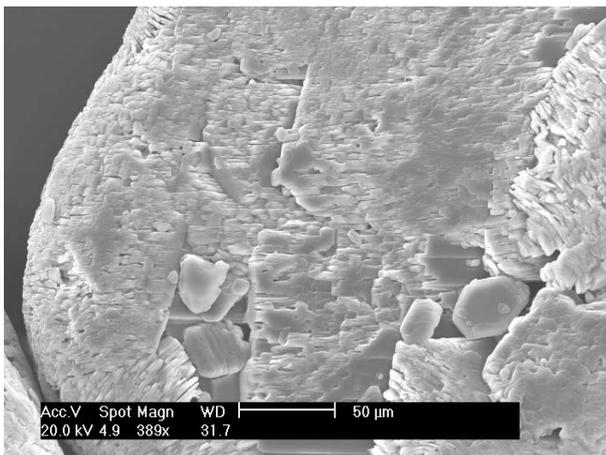


Fig. 4 – Particolare della struttura lamellare dei grani nel campione 2<sub>G</sub>.

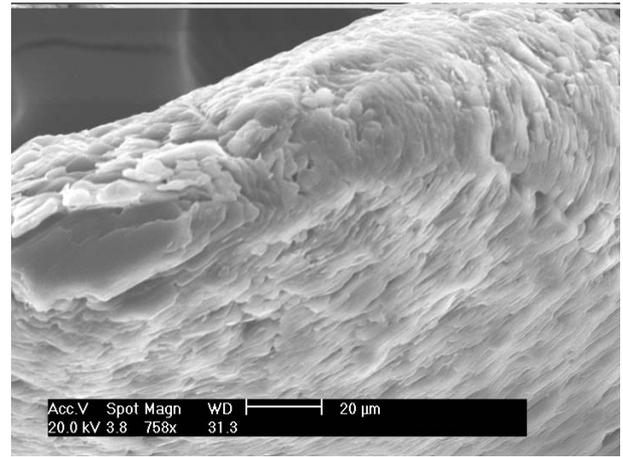
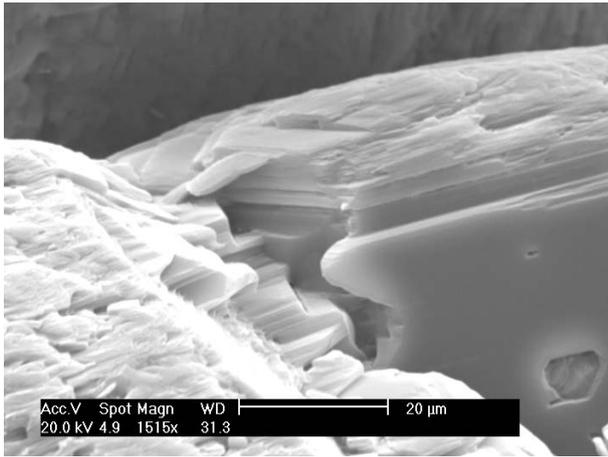


Fig. 5 – Particolare della struttura lamellare dei grani nel campione 2<sub>G</sub>.

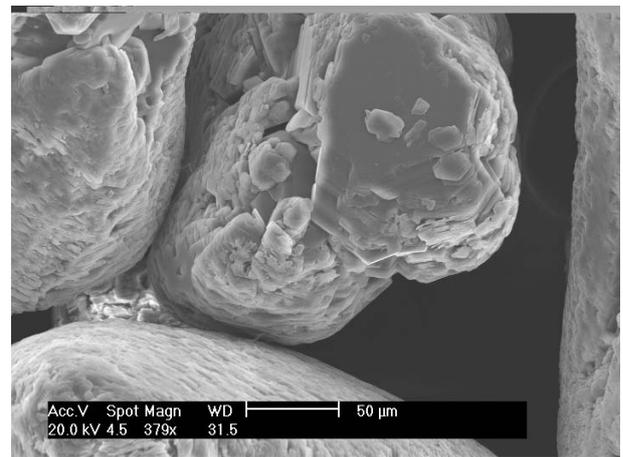
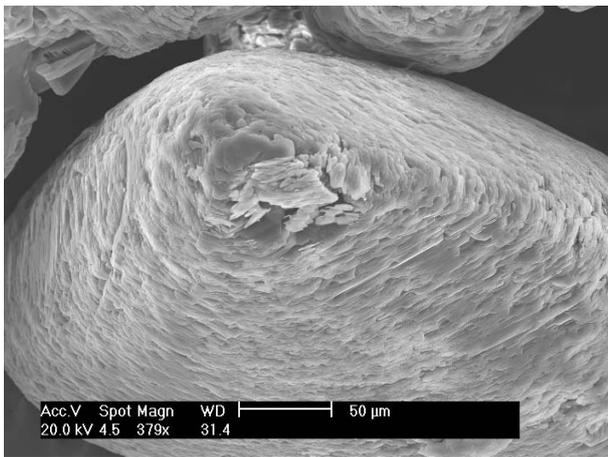


Fig. 6 – Particolare della struttura lamellare dei grani nel campione 2<sub>G</sub>.

## IMMAGINI CAMPIONE 1<sub>G</sub>

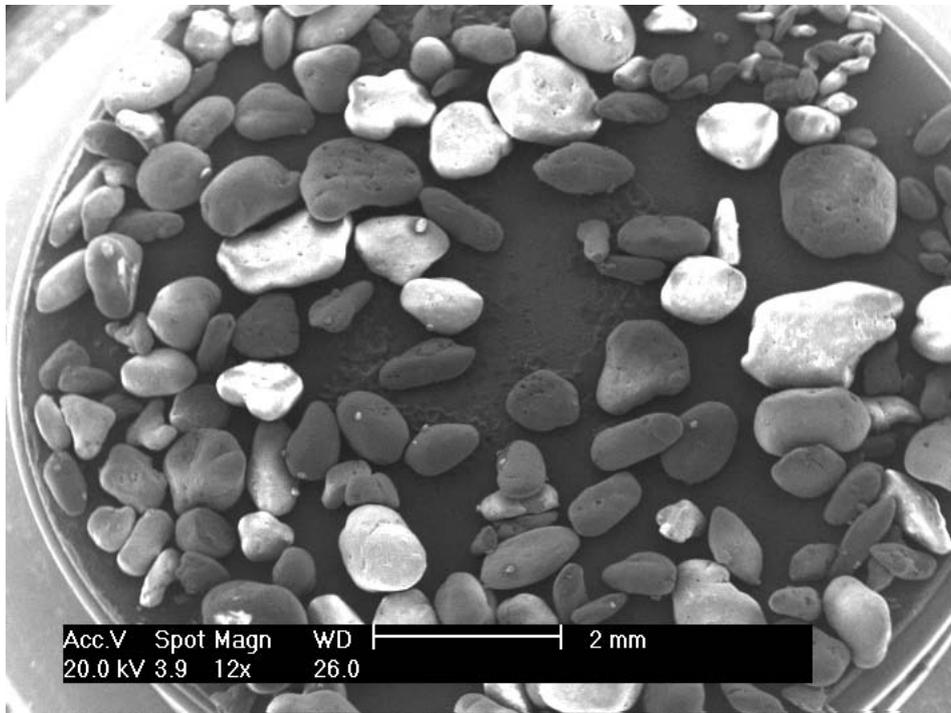


Fig. 7 – Immagine a basso ingrandimento del campione 1<sub>G</sub>. Dal confronto con la figura 1 si osservano le differenti dimensioni dei granelli.

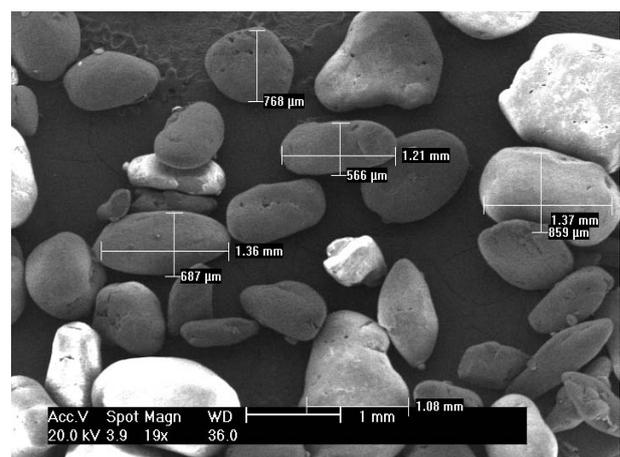
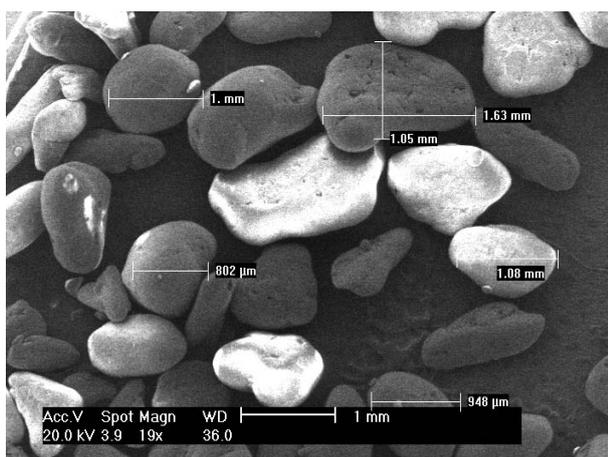


Fig. 8 – Analisi dimensionale dei granelli nel campione 1<sub>G</sub>

Nella figura 9 sono mostrati i grani che abbiamo considerato per ulteriori ingrandimenti, di cui riportiamo le immagini nelle figure 10 e 11.

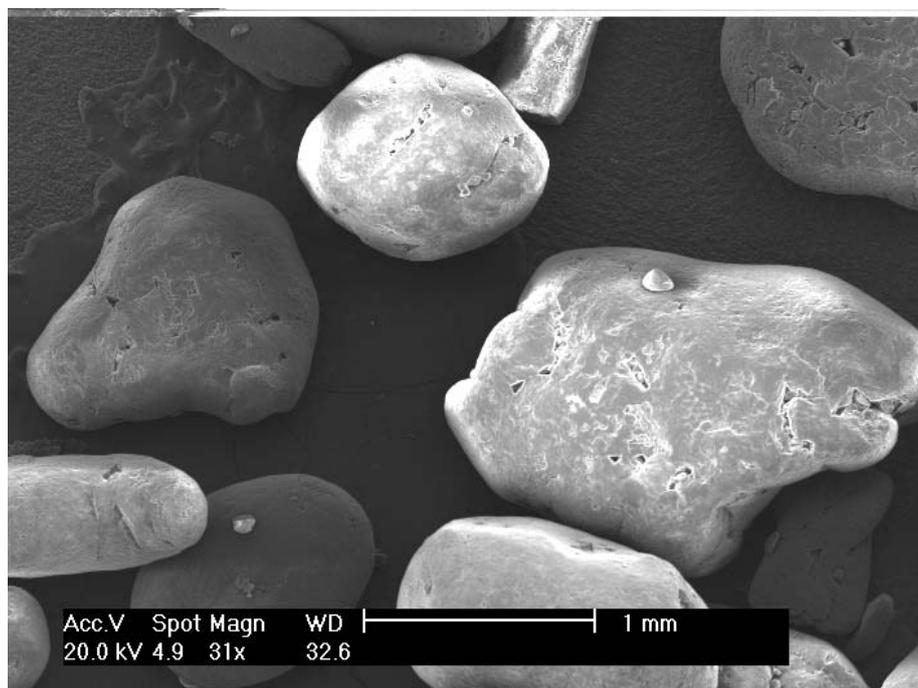


Fig. 9 – Ingrandimento dei due granelli considerati per controllare la struttura interna. Si tratta del granello scuro sulla sinistra e più chiaro sulla destra della figura.

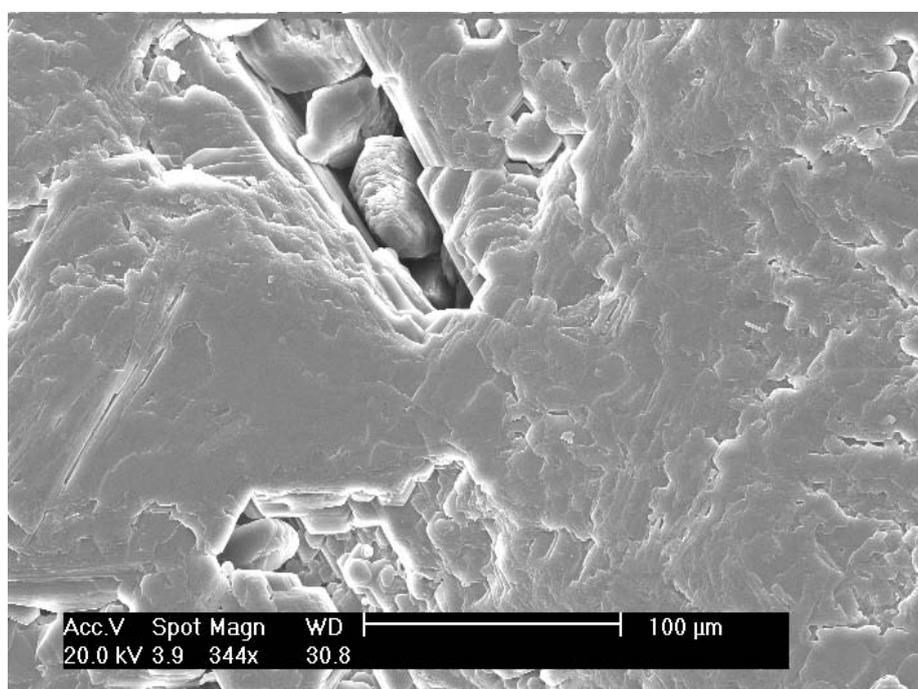


Fig. 10 – Particolare del granello più chiaro

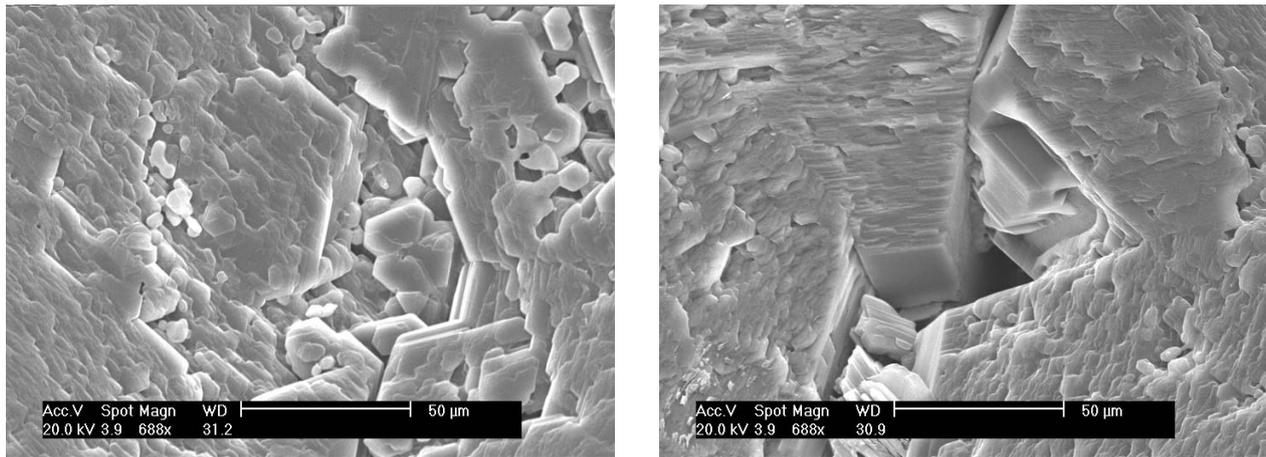


Fig. 11 – Particolare dei grani del campione  $1_G$

La figura 12 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.

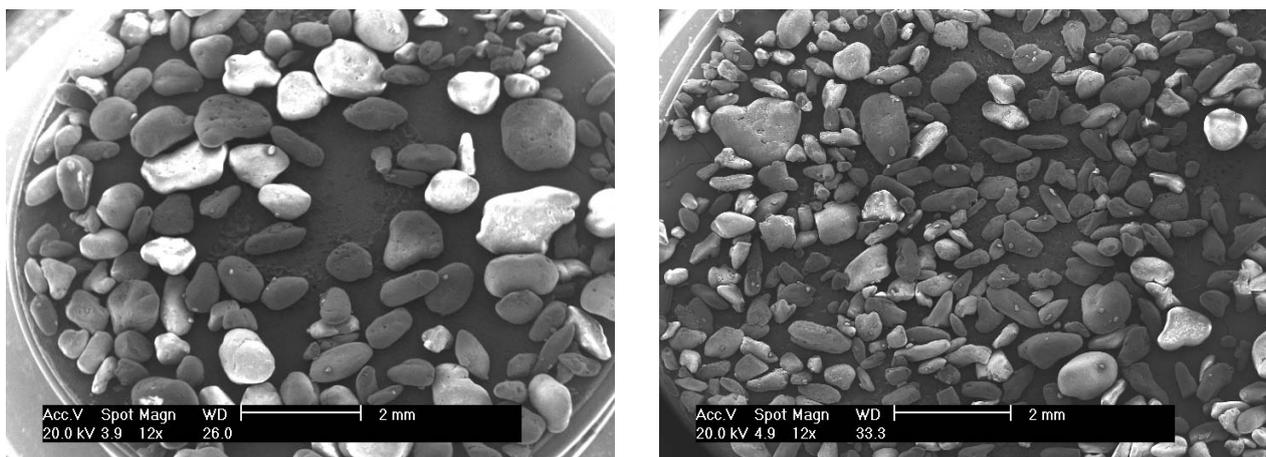


Fig. 12 – Confronto tra le immagini a basso ingrandimento dei campioni  $1_G$  (a sinistra) e  $2_G$  (destra).

Infatti 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<sub>G</sub> si ottiene:  $\langle R \rangle = 752 \mu\text{m}$  e  $\sigma = 302$ .

È interessante notare che, mentre i grani del campione 2<sub>G</sub> presentano una morfologia di superficie più regolare e stratificata, quelli del campione 1<sub>G</sub> sono caratterizzati da una notevole porosità, svelando al loro interno altre strutture. Queste strutture hanno dimensioni confrontabili con quelle dei grani del campione 2<sub>G</sub>.

Una spiegazione per tali differenze potrebbe essere che nel campione 1<sub>G</sub> 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<sub>N</sub> e 2<sub>N</sub>

Nelle figure da 13 a 19 sono riportate alcune immagini ottenute al SEM, partendo da quella a minore ingrandimento fino a quelle più particolareggiate. Rispetto agli altri due campioni precedentemente osservati, i campioni A<sub>N</sub> e 2<sub>N</sub>, come anche i successivi due, risultano molto più porosi e con dimensioni medie dei grani più grandi.

IMMAGINI del CAMPIONE A<sub>N</sub>

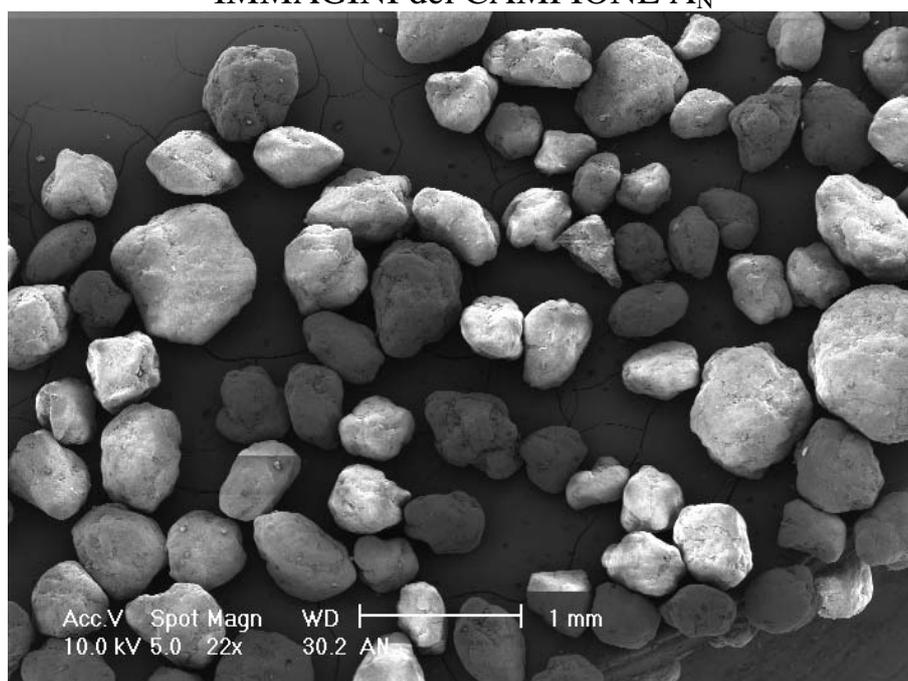


Fig. 13 – Immagine a basso ingrandimento del campione  $A_N$

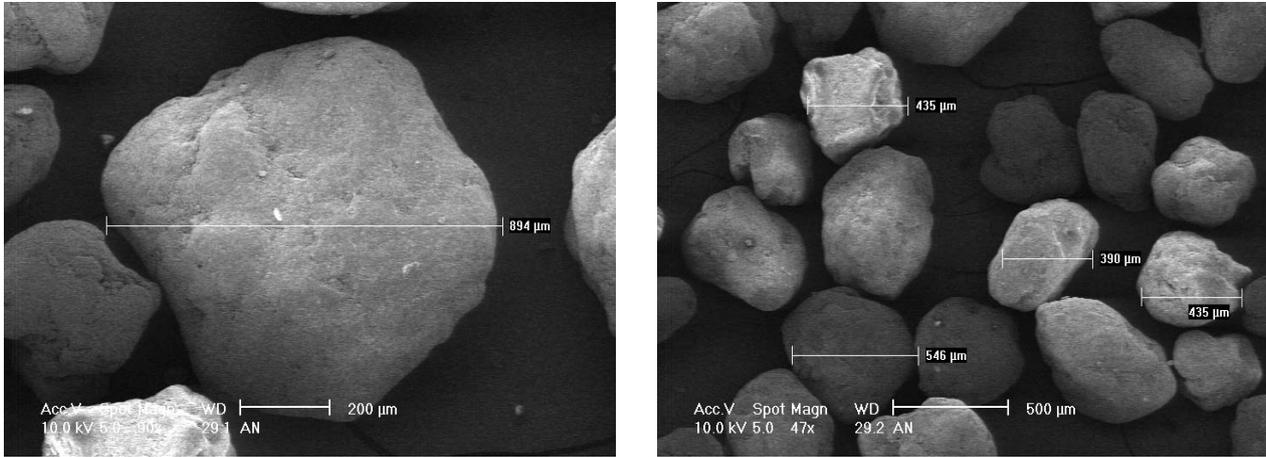


Fig. 14– Analisi dimensionale dei grani nel campione  $A_N$

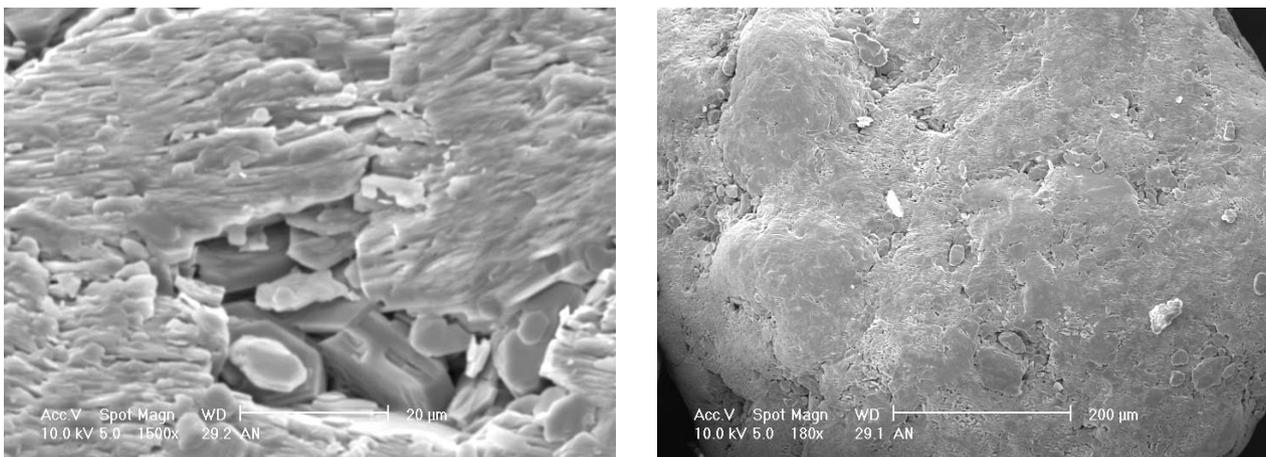


Fig. 15 – Particolare dei grani del campione  $A_N$

## IMMAGINI del CAMPIONE 2<sub>N</sub>

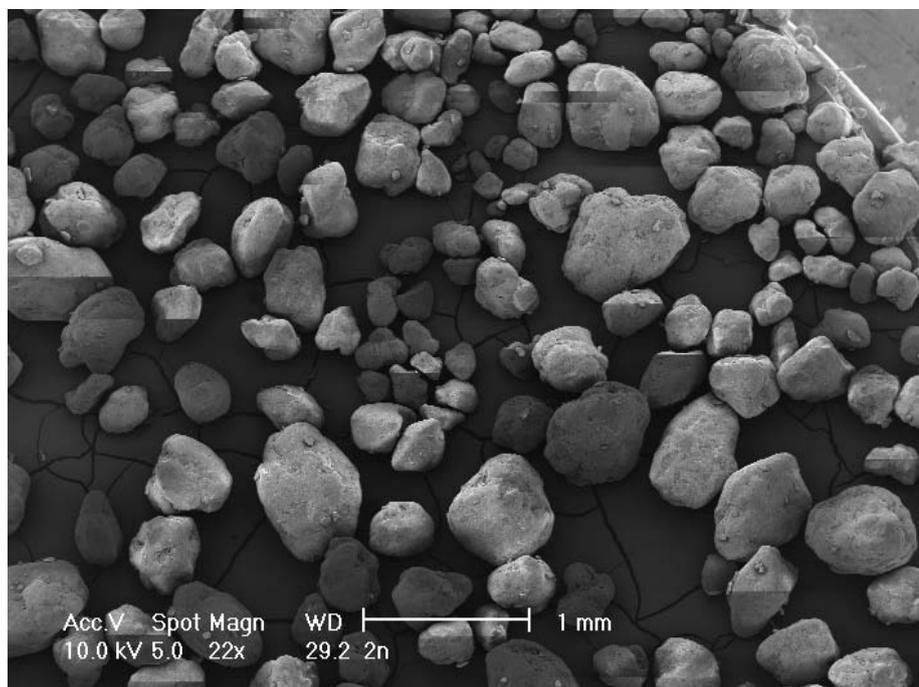


Fig. 16 – Immagine a basso ingrandimento del campione 2<sub>N</sub>

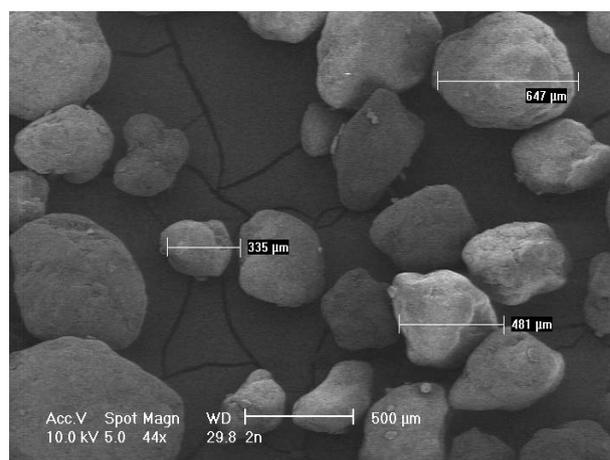
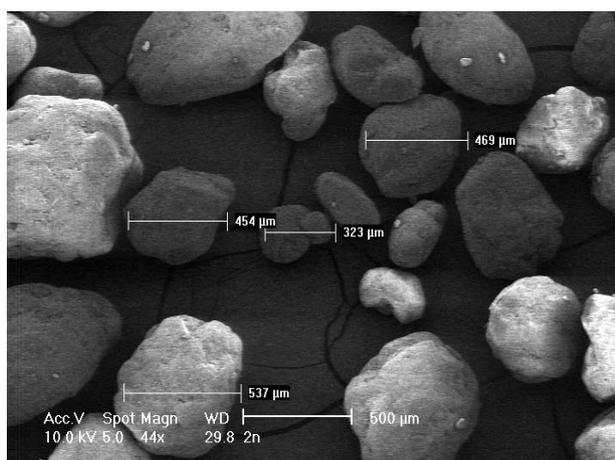


Fig. 17– Analisi dimensionale dei grani del campione 2<sub>N</sub>

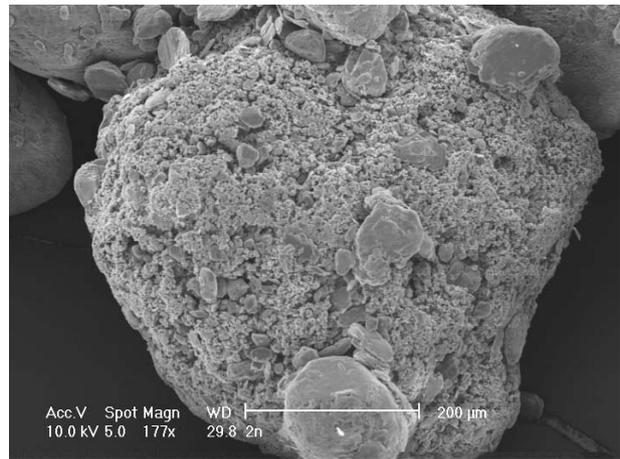
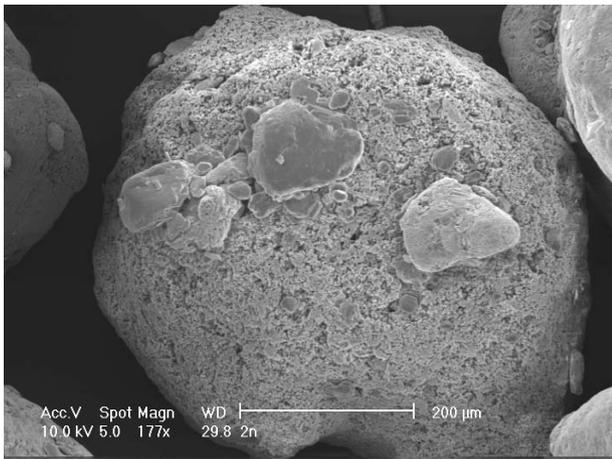


Fig. 18– Particolare dei grani del campione  $2_N$

Come già per i campioni  $1_g$  e  $2_g$ , l'ultima figura della coppia (figura 19) riporta un confronto fra immagini a basso ingrandimento.

Da queste appare che le dimensioni dei grani sono confrontabili nei due campioni e quindi non si evidenziano effetti attribuibili a diversità di dose assorbita.

L'analisi dimensionale, basata sulla scelta di alcuni grani caratteristici, fornisce per entrambi i campioni una dimensione media compresa fra i  $450 \mu\text{m}$  e i  $700 \mu\text{m}$ .

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  $400 \mu\text{m}$ ) e  $\sigma = 90 \mu\text{m}$  per  $A_n$ , mentre per  $2_n$  si è ottenuto:  $\langle R \rangle = 236 \mu\text{m}$  e  $\sigma = 209 \mu\text{m}$ .

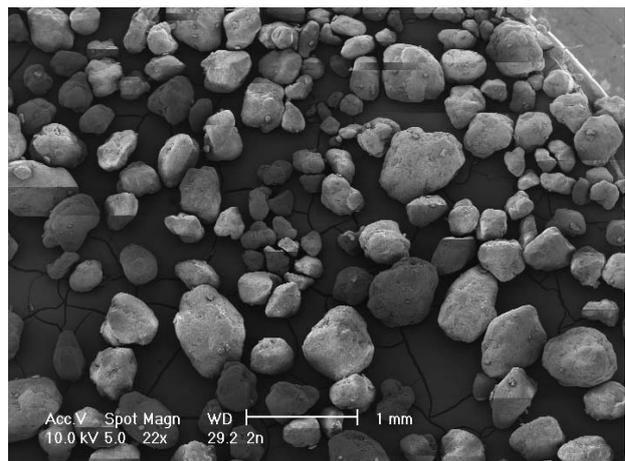
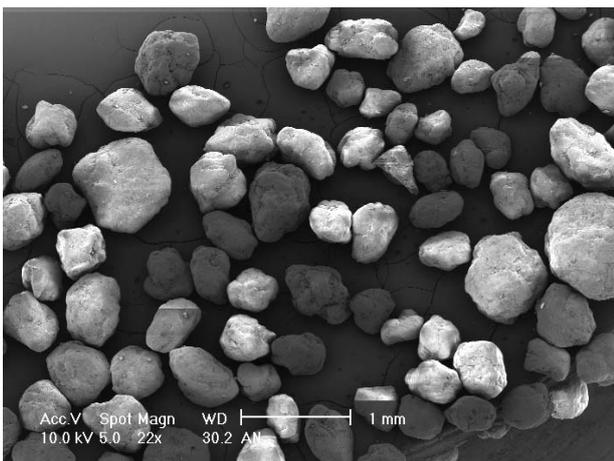


Fig. 19– Confronto tra le immagini a basso ingrandimento dei campioni  $A_N$  (a sinistra) e  $2_N$  (a destra)

## CONFRONTO TRA I CAMPIONI $B_N$ e $1_N$

Le figure da 20 a 25 si riferiscono all'ultima coppia di campioni:  $B_N$  e  $1_N$

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  $B_N$ .

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 $\mu m$ .

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  $\sigma = 97 \mu m$ .

## IMMAGINI DEL CAMPIONE $B_N$

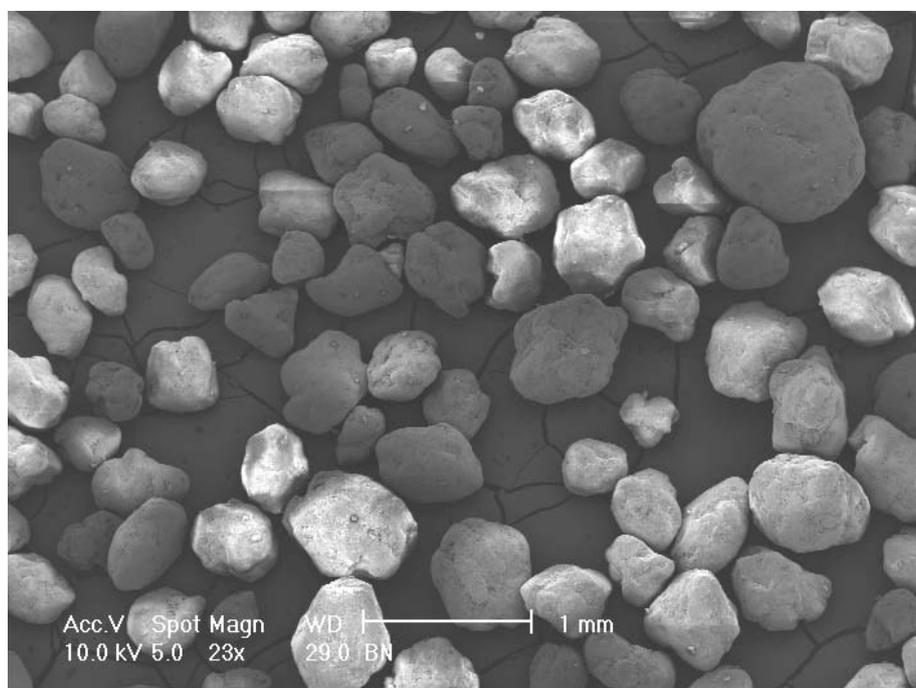


Fig. 20 – Immagine a basso ingrandimento del campione  $B_N$

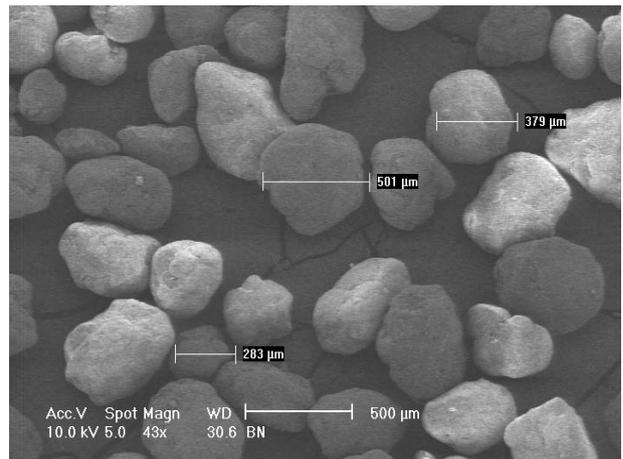
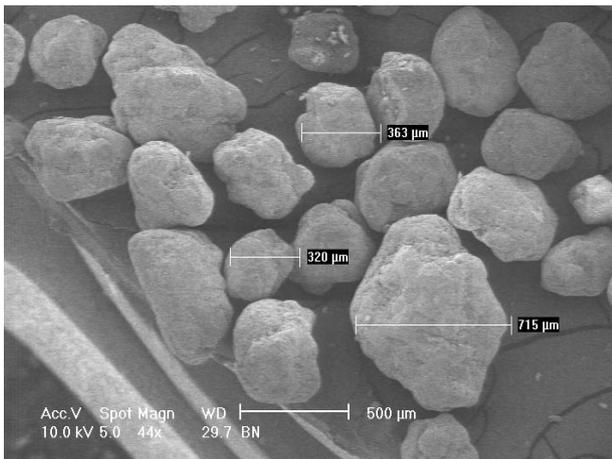


Fig. 21– Analisi dimensionale dei grani del campione B<sub>N</sub>

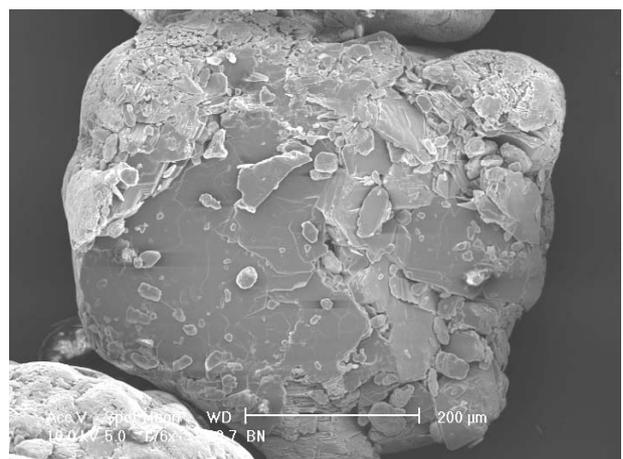
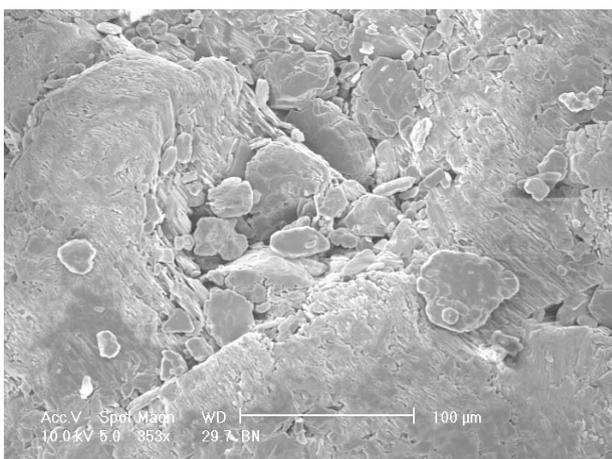


Fig. 22– Particolare dei grani del campione B<sub>N</sub>

## IMMAGINI DEL CAMPIONE 1<sub>N</sub>

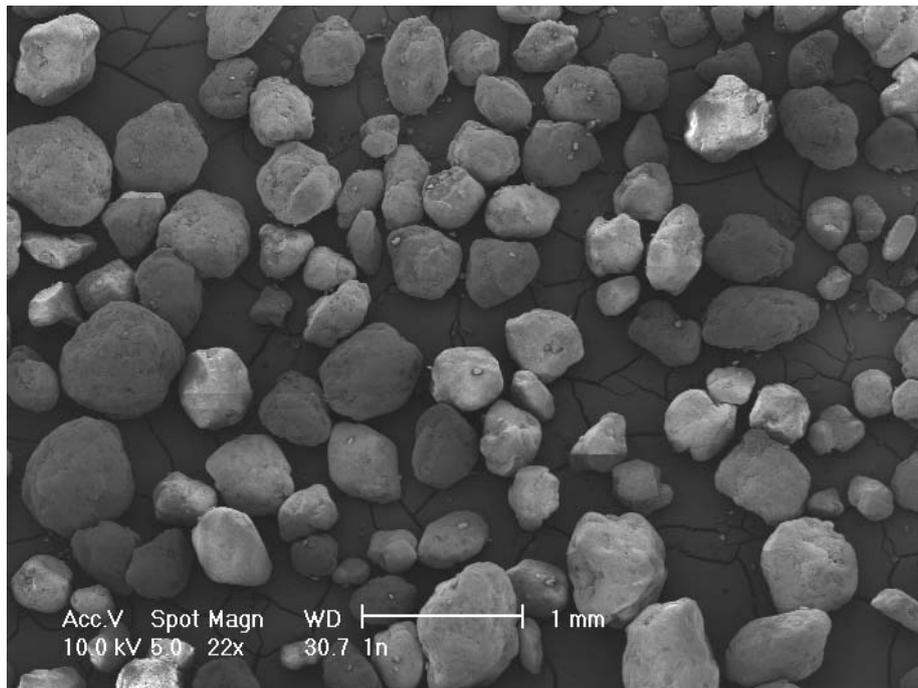


Fig. 23 – Immagine a basso ingrandimento del campione 1<sub>N</sub>

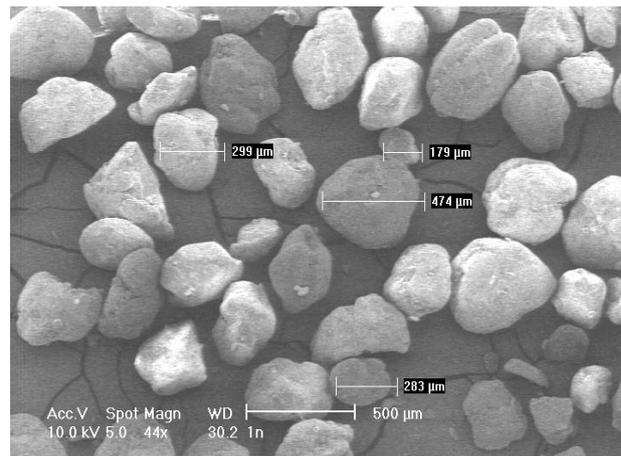
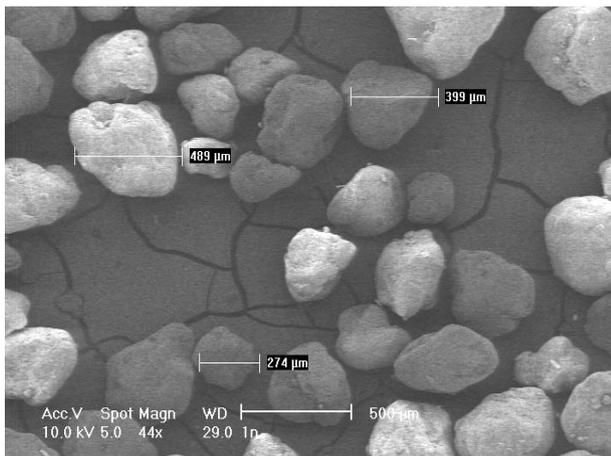


Fig. 24– Analisi dimensionale dei grani del campione 1<sub>N</sub>

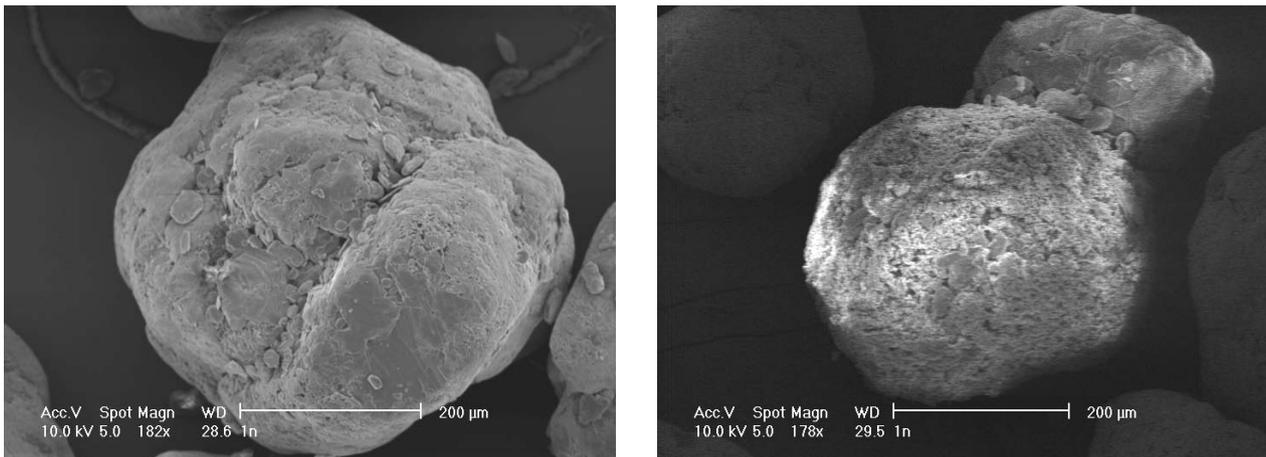


Fig. 25– Particolare dei grani del campione 1<sub>N</sub>

### **DETERMINAZIONE DELLA DISTRIBUZIONE DIMENSIONALE DEI RAGGI DEI GRANI.**

Su tutti e sei i campioni abbiamo condotto uno studio accurato 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.

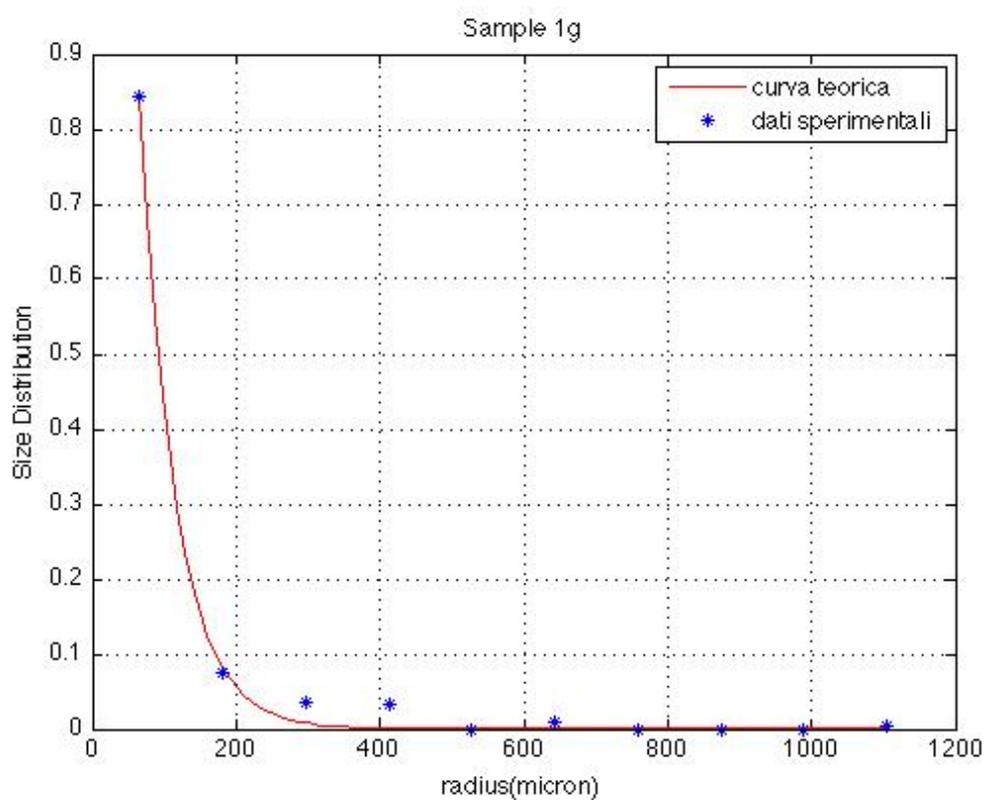
È una tecnica che abbiamo sperimentato nell'analisi delle immagini ottenute dalla tomografia ed è particolarmente adatta allo studio della porosità. Il tutto è stato da noi implementato facendo uso della piattaforma software MatLab.

Si sono prese 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.

- CAMPIONI  $1_g$  e  $2_g$



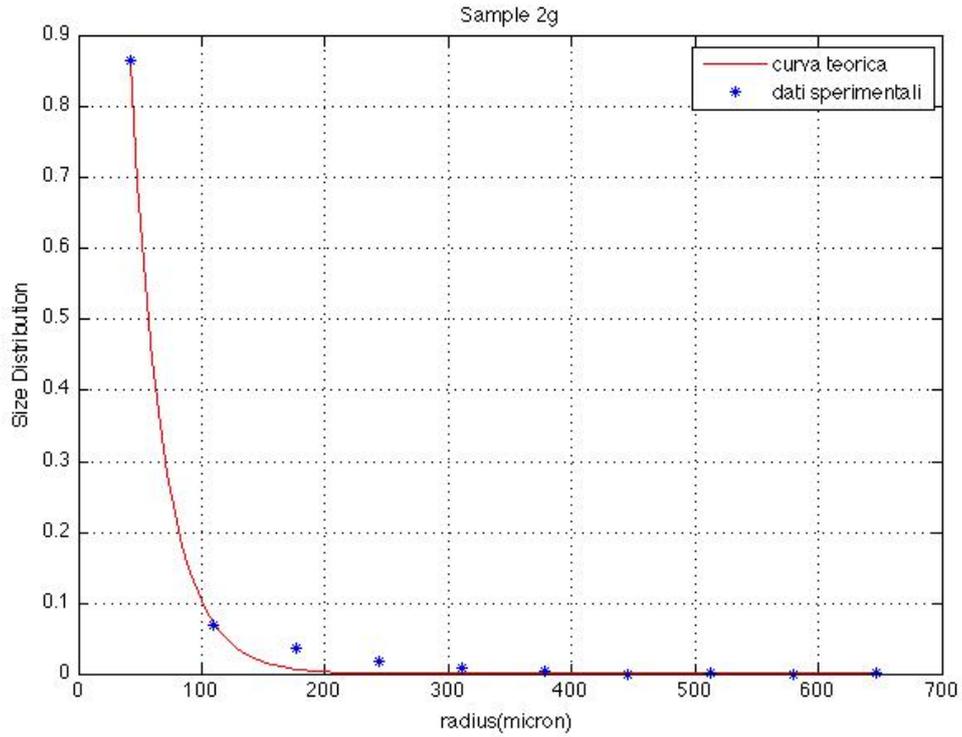
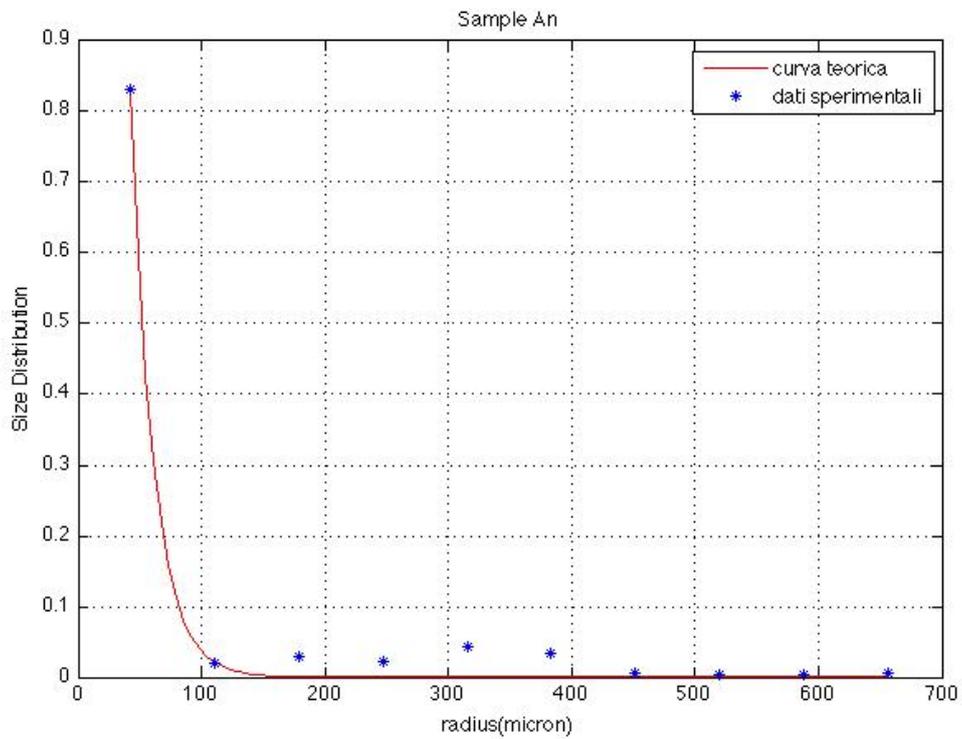


Fig. 26 – Istogramma per la distribuzione di probabilità dei raggi medi per i campioni  $1_g$  e  $2_g$

- CAMPIONI  $A_N$  e  $2_N$



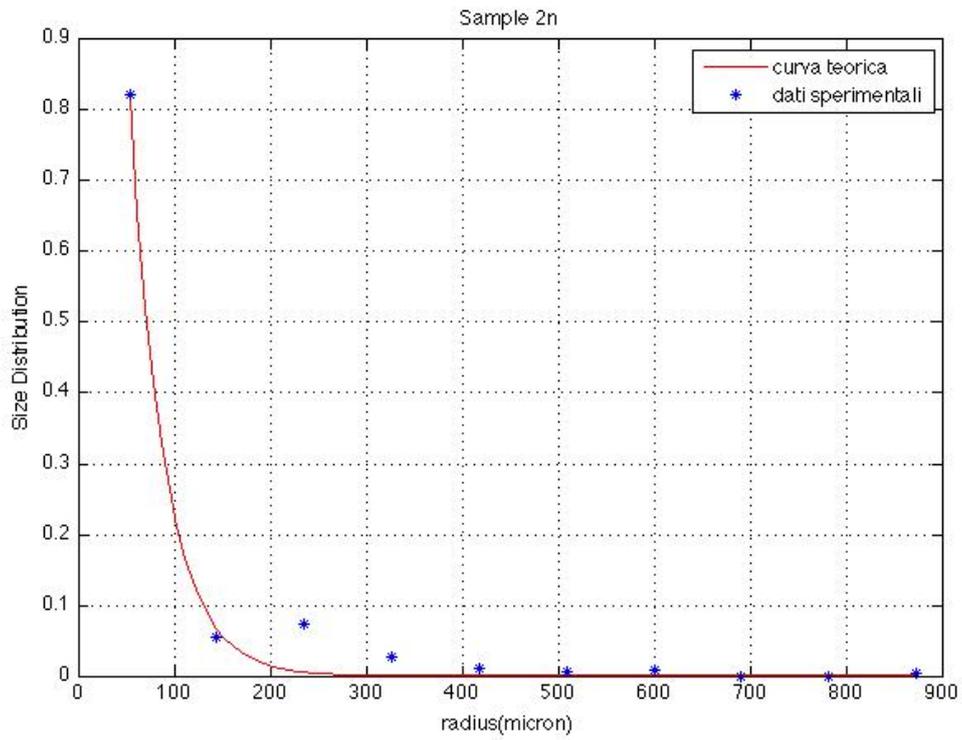
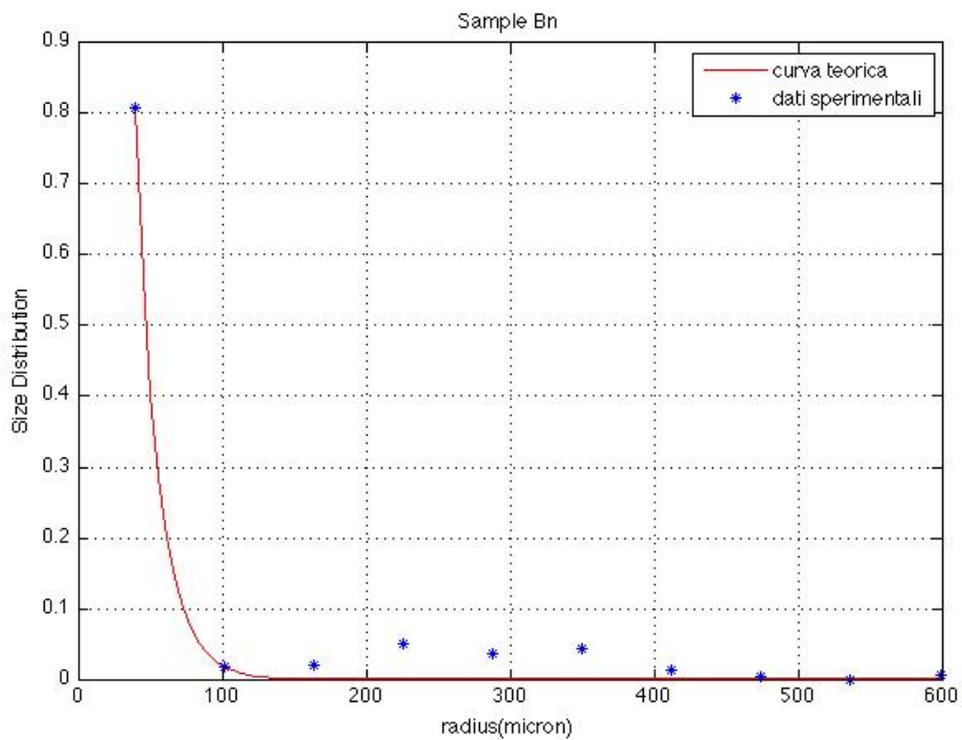


Fig. 27 – Istogramma per la distribuzione di probabilità dei raggi medi per i campioni  $A_N$  e  $2_N$

CAMPIONI  $B_N$  e  $1_N$



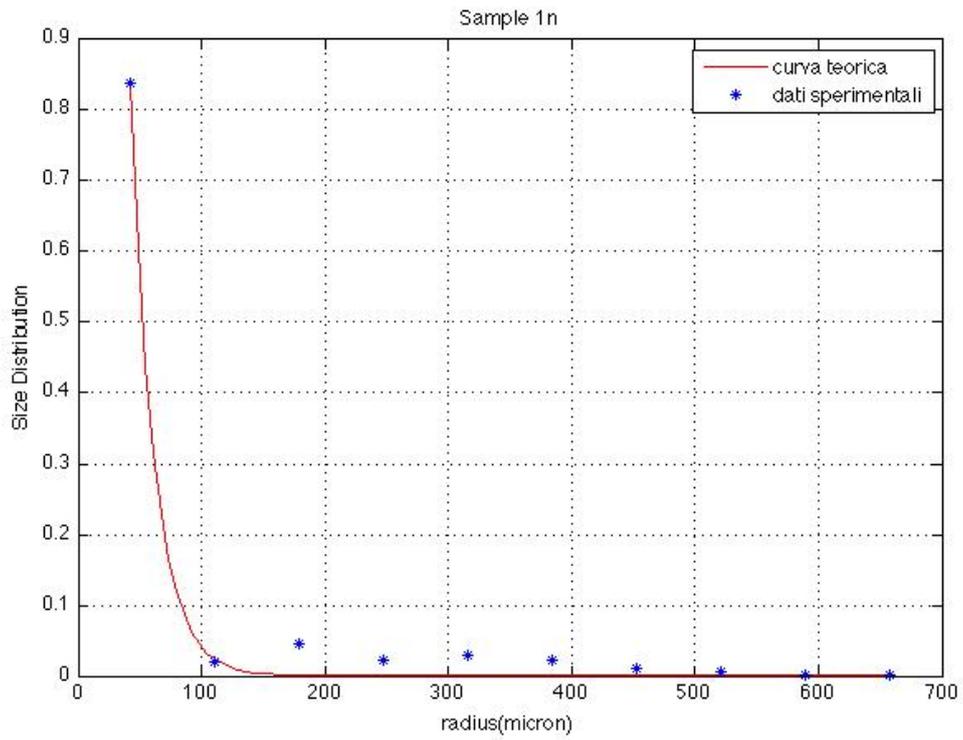


Fig. 28 – Istogramma per la distribuzione di probabilità dei raggi medi per i campioni  $B_N$  e  $1_N$



***Universita' Politecnica delle Marche***  
*Dip. di Scienze e Ingegneria della Materia, dell'Ambiente ed Urbanistica*  
*(SIMAU)*

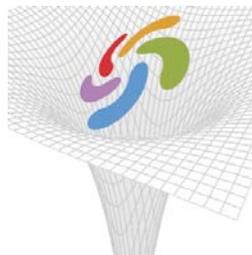
**Contratto ENEA/UNIVPM:**

*Sviluppo di procedure sperimentali innovative per test di materiali per irraggiamento da neutroni*

Accordo di programma ENEA-MSE: tema di ricerca  
"Nuovo nucleare da fissione"

**ALLEGATO B**  
**alla Relazione finale**

**Risultati delle misure di diffrattometria a raggi X su campioni cilindrici in acciaio trattati con ultrasuoni.**



**FIS.I.CO.**

## **Risultati delle misure di diffrattometria a raggi X su campioni cilindrici in acciaio trattati con ultrasuoni.**

\_\_\_\_ Sono qui presentate le misure di diffrazione X eseguite su un cilindro in acciaio AISI304 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 [<sup>1</sup>, <sup>2</sup>, <sup>3</sup>] riportano che la presenza di tali fenomeni fortemente localizzati (vedi figura 1) corrisponda anche ad una variazione composizionale del campione, come mostrato in fig.2.

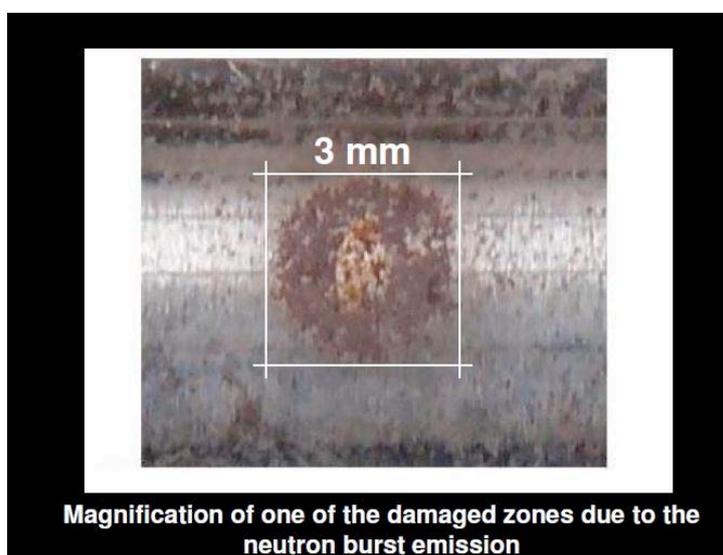


Fig. 1 – Esempio di zona danneggiata

---

<sup>1</sup> F. Cardone, G. Lacidogna, A. Carpinteri “Piezonuclear neutrons emission from brittle compression failure” SEM 2009 Annual Conference & Exposition Albuquerque, Hyatt Regency Albuquerque, New Mexico USA, June 1 – 4, 2009

<sup>2</sup> A. Carpinteri, G. Lacidogna, F. Cardone” Piezonuclear Reactions in Inert Solids: Neutron Emissions from Brittle Fracture” 15th Int. Conf. On Condensed Matter Nuclear Science (ICCF-15)- Rome (Italy) Oct 5-9, 2009

<sup>3</sup> A.Carpinteri ESIS Newsletter 46, 18-23 (2010)

Without Ultrasuonds			With Ultrasuonds		
Element		Weight %	Element		Weight %
• C	Carbon	2.37	• <u>C</u>	<u>Carbon</u>	<u>19.80</u> ←
			• <u>O</u>	<u>Oxigen</u>	<u>29.27</u> ←
			• Na	Sodium	1.20
			• Mg	Magnesium	0.19
			• Al	Aluminium	0.53
• Si	Silicon	0.21	• Si	Silicon	0.49
			• S	Sulfur	0.27
			• Cl	Chlorine	1.61
			• K	Potassium	0.54
• Mn	Manganese	0.66	• Ca	Calcium	0.68
• Fe	Iron	91.92	• Mn	Manganese	0.47
• W	Wolframium	0.53	• <u>Fe</u>	<u>Iron</u>	<u>44.45</u> ←
• Dy	Dysprosium	4.12	• W	Wolframium	0.50
• Cr	Chrome	0.18			

Fig. 2 – Lista degli elementi presenti in un campione prima e dopo del trattamento con ultrasuoni

Le misure di diffrazione, perciò, sono finalizzate ad evidenziare eventuali modifiche strutturali, da collegare al riportato cambiamento di composizione del campione.

### 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 un diametro di 2mm.

Per quanto riguarda l'angolo di diffrazione ( $2\theta$ ), sono stati identificati tre intervalli di misura. Il primo da  $20^\circ$  a  $70^\circ$ , il secondo intervallo, più esteso verso angoli maggiori, da  $20^\circ$  ad  $85^\circ$ , ed infine il terzo intervallo di misure da  $25^\circ$  a  $50^\circ$ . Per ogni intervallo considerato, è stato utilizzato un passo di scansione di  $0.02^\circ$  con 4 secondi di misura per ogni posizione. Nelle figure 3 e 4 sono mostrati i punti analizzati con i rispettivi parametri sperimentali

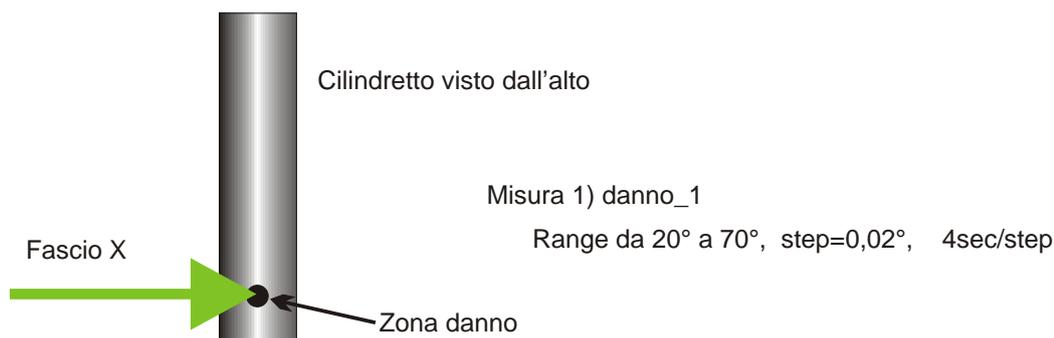


Fig. 3 – Geometria del campione e punto analizzato in corrispondenza del danneggiamento sulla sua superficie

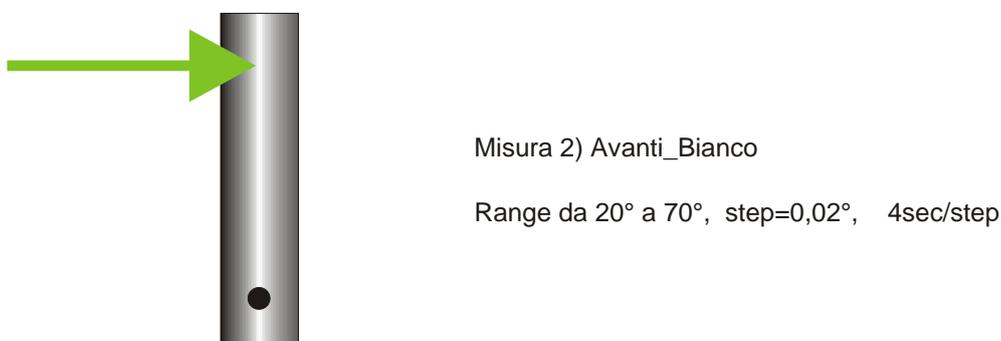


Fig. 4 – Geometria del campioni e punto analizzato lontano dal punto danneggiato

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.

## Risultati

Le successive figure mostrano gli spettri di diffrazione relativi ai due punti analizzati. Nella prima serie, figure (5, 6, 7, 8) sono mostrati gli spettri di diffrazione ottenuti nell'intervallo angolare 20°-70° per i due punti analizzati (avanti-bianco e danno\_1) ed un loro confronto. Nelle figure (9, 10, 11, 12),

quelli registrati nel secondo intervallo  $20^\circ$ - $85^\circ$  e, infine, nelle figure (13, 14, 15, 16) quelli relativi all'intervallo  $5^\circ$ - $50^\circ$ .

Infine nella figura 17 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  $2\theta$ :  $20^\circ - 70^\circ$

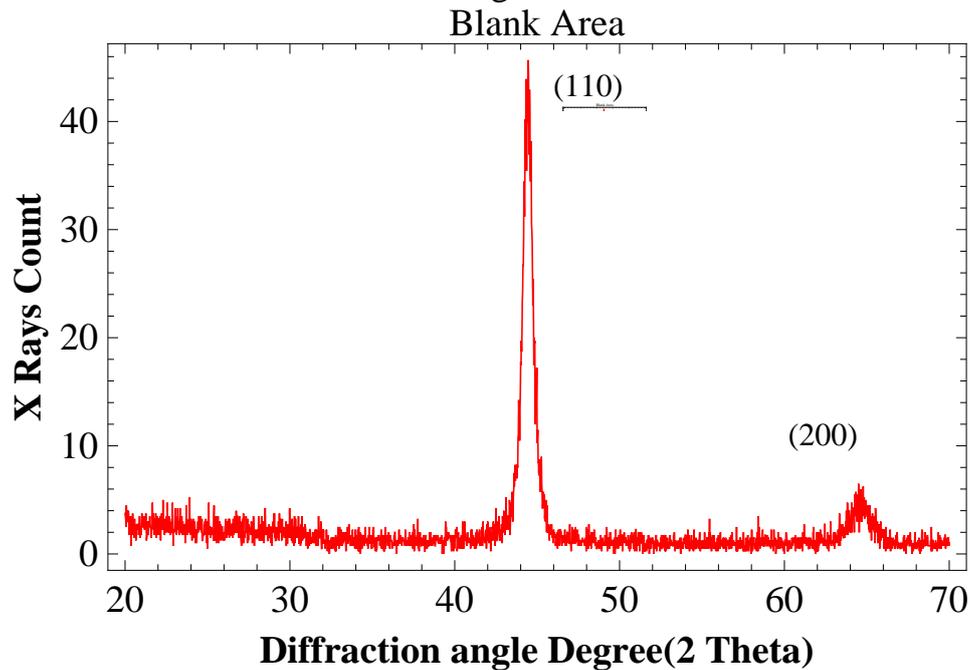


Fig. 5 – Spettro di diffrazione relative al punto Avanti-Bianco.

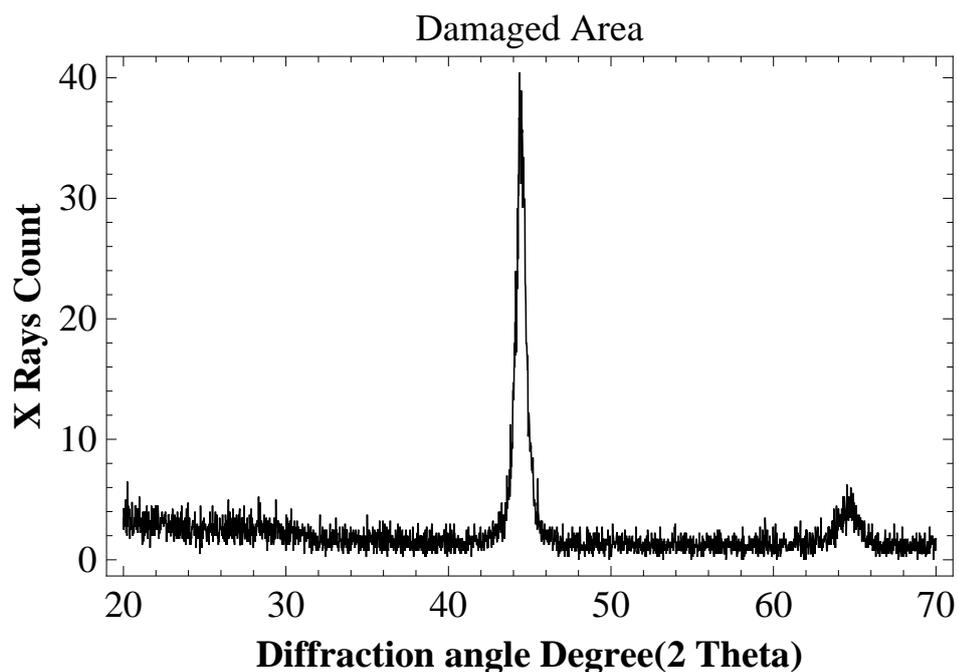


Fig. 6 – Spettro di diffrazione relativo al punto danneggiato.

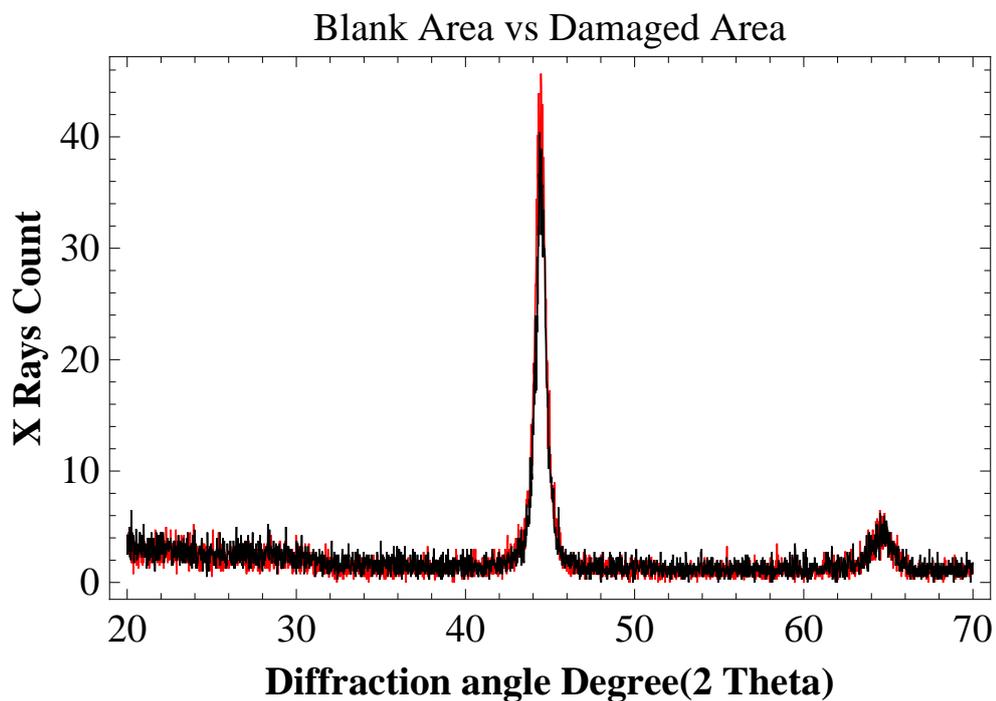


Fig. 7 – Sovrapposizione degli spettri di diffrazione. In rosso lo spettro relativo al punto avanti\_bianco, in nero quello relativo al punto danno\_1.

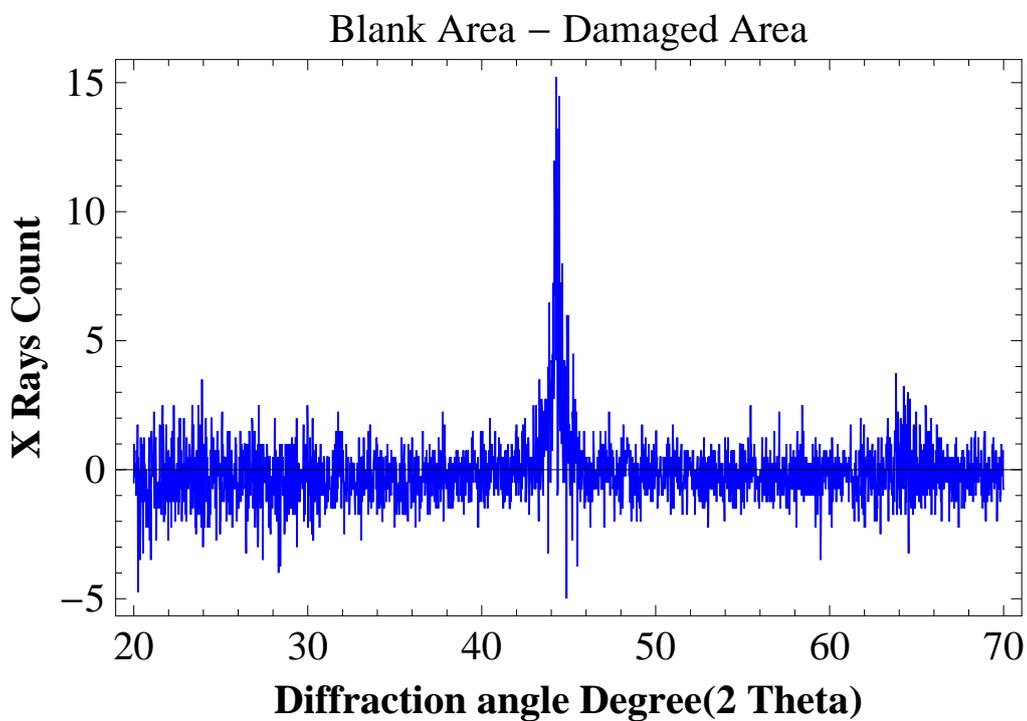


Fig. 8 – Differenza tra lo spettro ottenuto nel punto avanti\_bianco con lo spettro per il punto danno\_1.

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

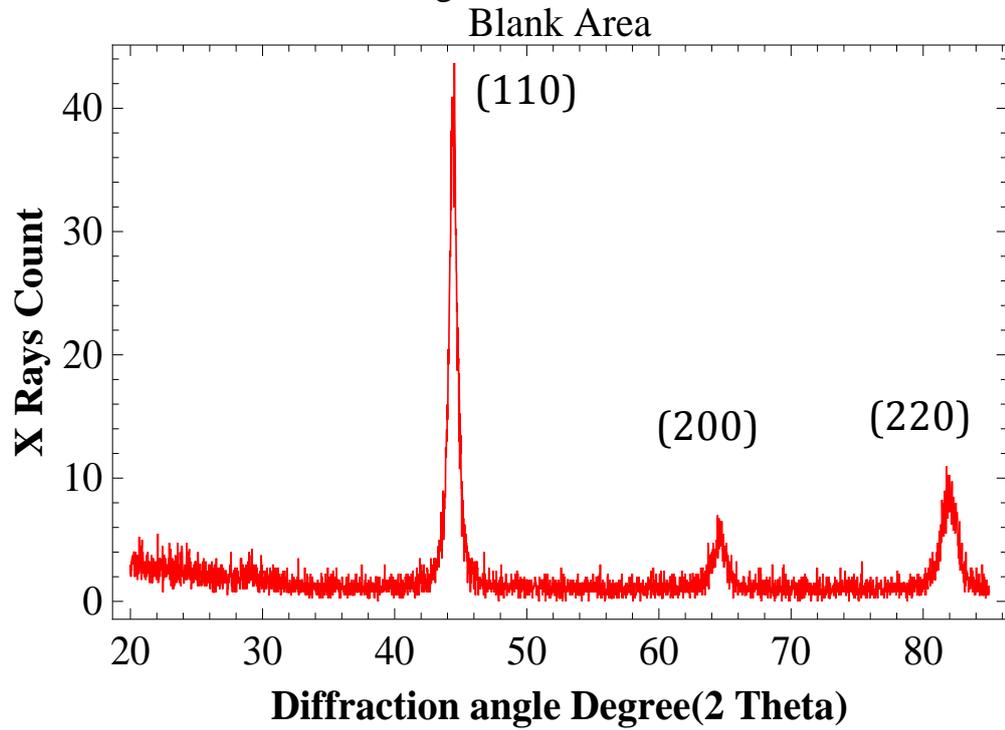


Fig. 9 – Spettro di diffrazione relativo al punto Avanti-Bianco.

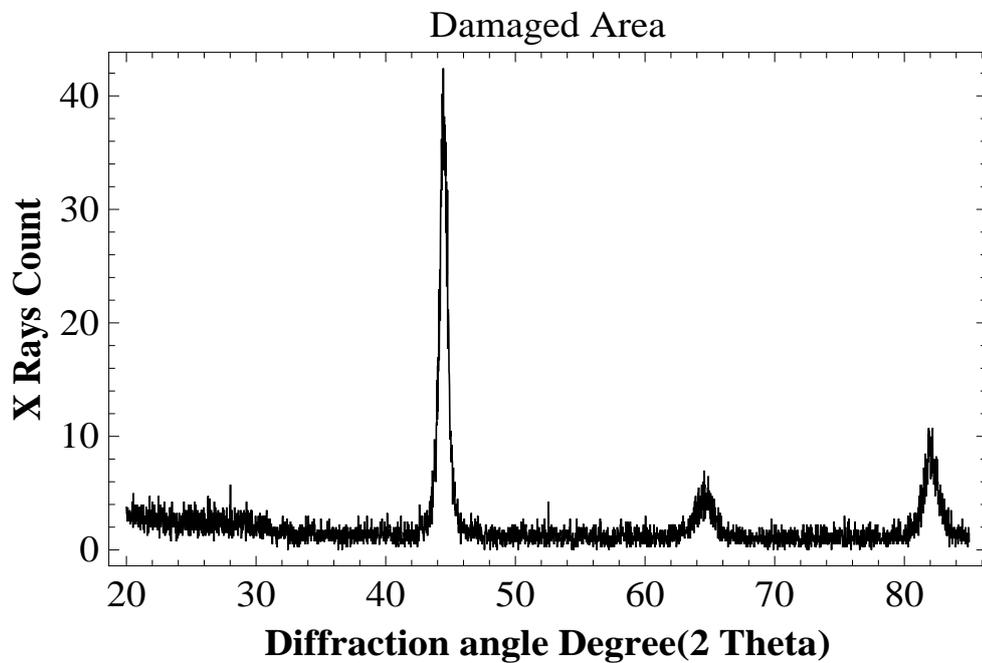


Fig. 10 – Spettro di diffrazione relativo al punto danneggiato.

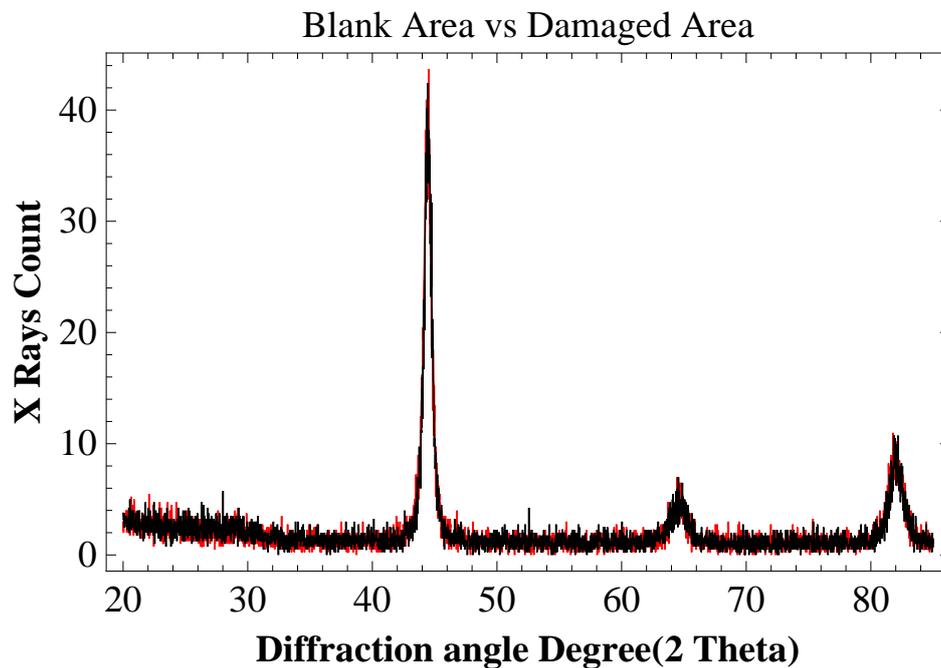


Fig. 11 – Sovrapposizione degli spettri di diffrazione. In rosso lo spettro relativo al punto avanti\_bianco, in nero quello relativo al punto danno\_1.

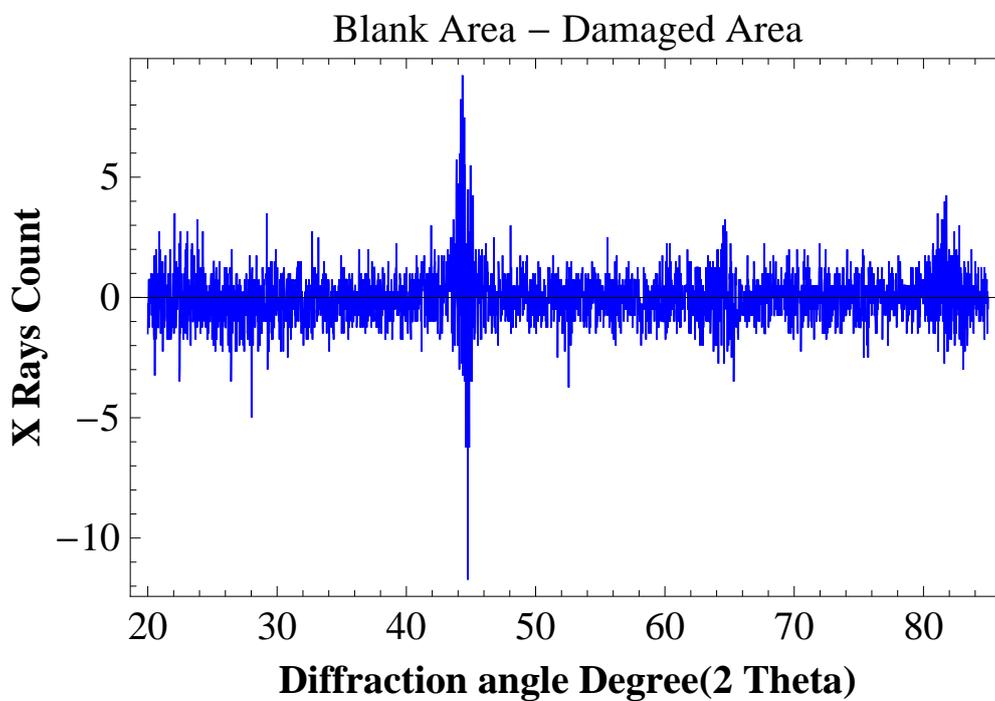


Fig. 12 – Differenza tra lo spettro ottenuto nel punto avanti\_bianco con lo spettro per il punto danno\_1.

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

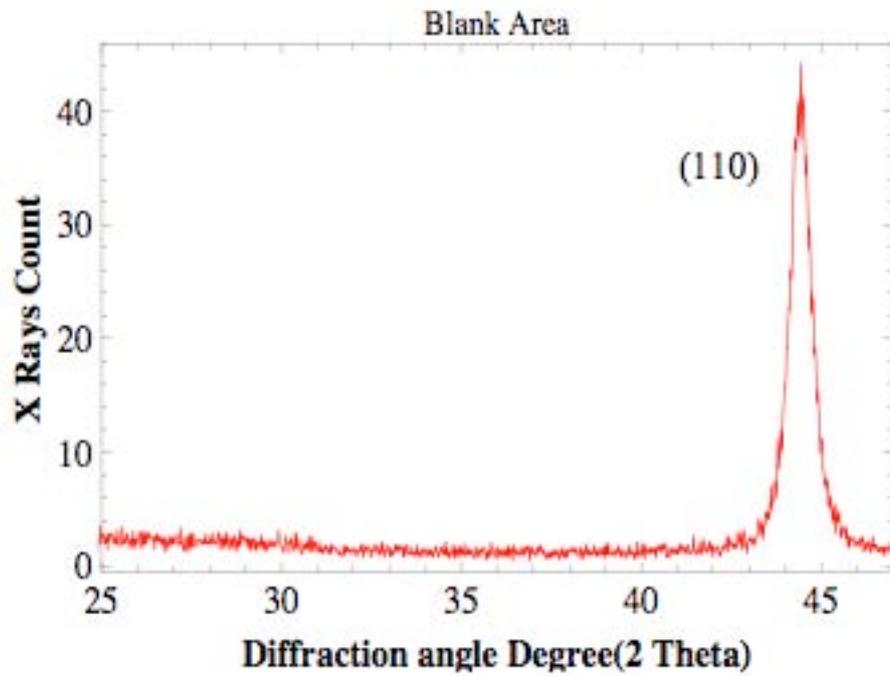


Fig. 13– Spettro di diffrazione relativo al punto Avanti-Bianco.

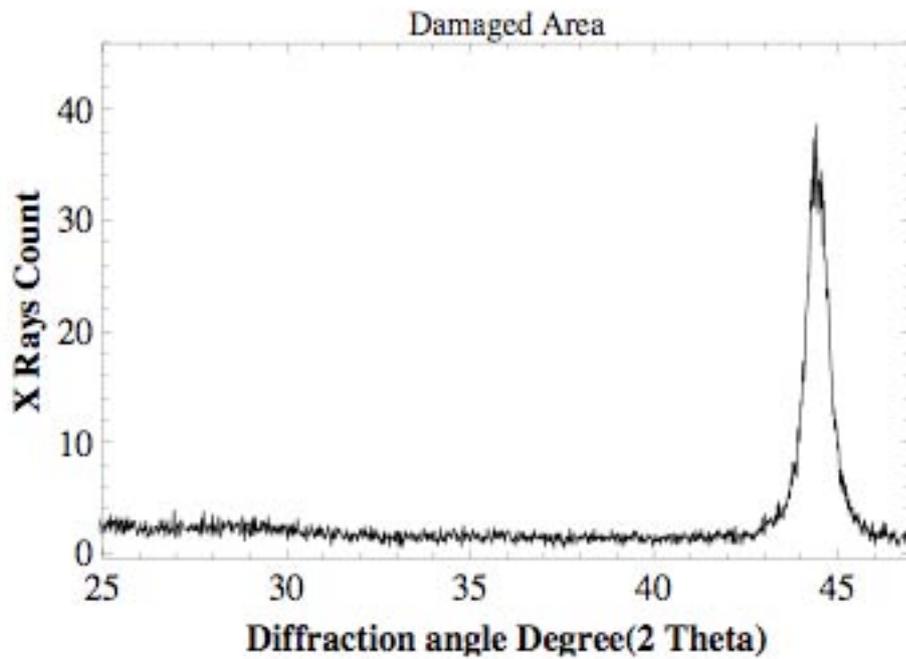


Fig. 14 – Spettro di diffrazione relativo al punto danneggiato

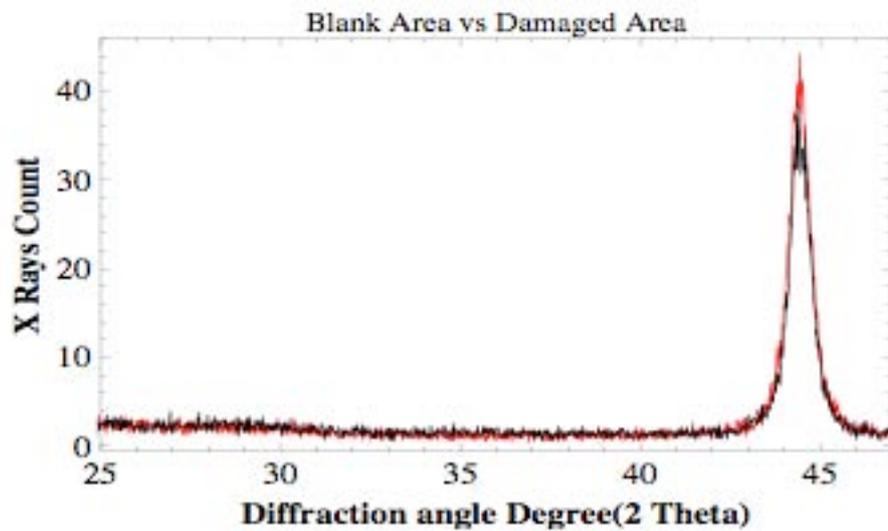


Fig. 15 – Sovrapposizione degli spettri di diffrazione. In rosso lo spettro relativo al punto avanti\_bianco, in nero quello relativo al punto danno\_1.

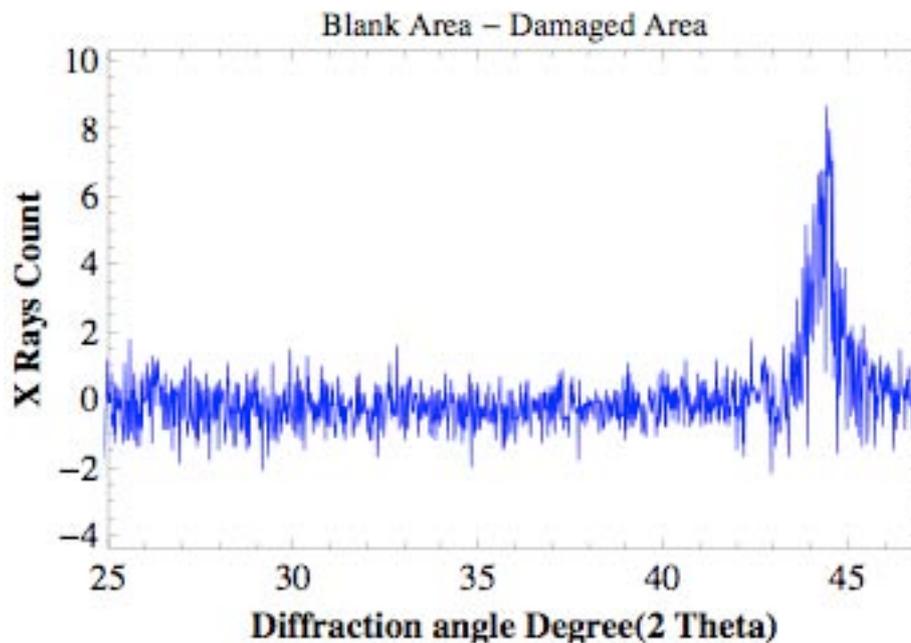


Fig. 16 – Differenza tra lo spettro ottenuto nel punto avanti\_bianco con lo spettro per il punto danno\_1.

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

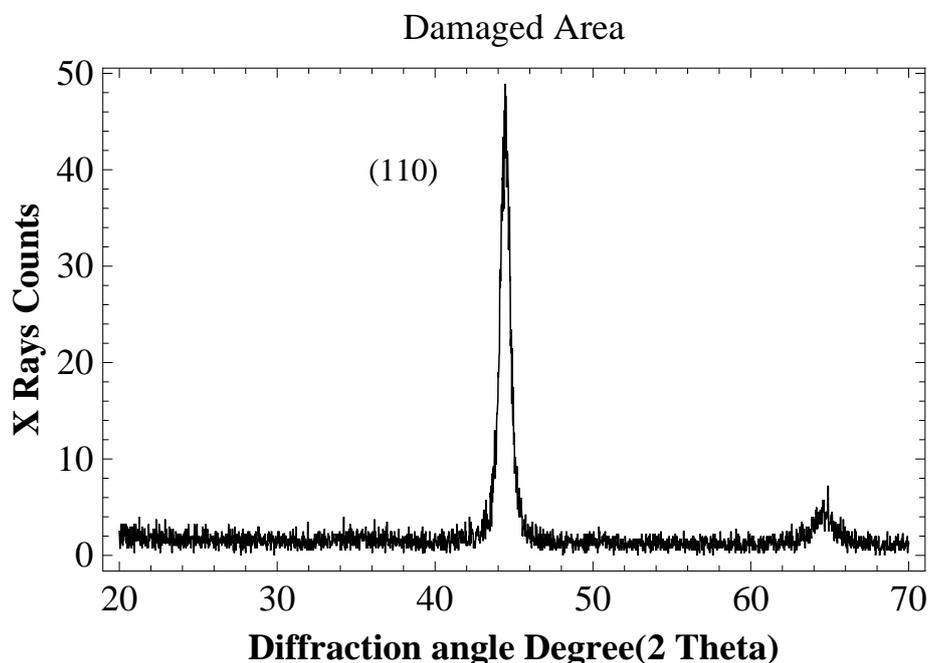


Fig. 17 – Spettro di diffrazione relativo al punto danneggiato.

### 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 8,12,16), 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 in accordo con i risultati di fig.2, 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 18 e 19, ottenute dall'interpolazione dei dati.

Da esse si ricava anche una variazione della posizione del picco di diffrazione (110) 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 (220) attorno agli  $82^\circ$  (fig.19) e nel (200) attorno ai  $65^\circ$ ; quest'ultimo in entrambi i casi risulta posizionato in  $2\theta = 64.65^\circ \pm 0.02^\circ$ .

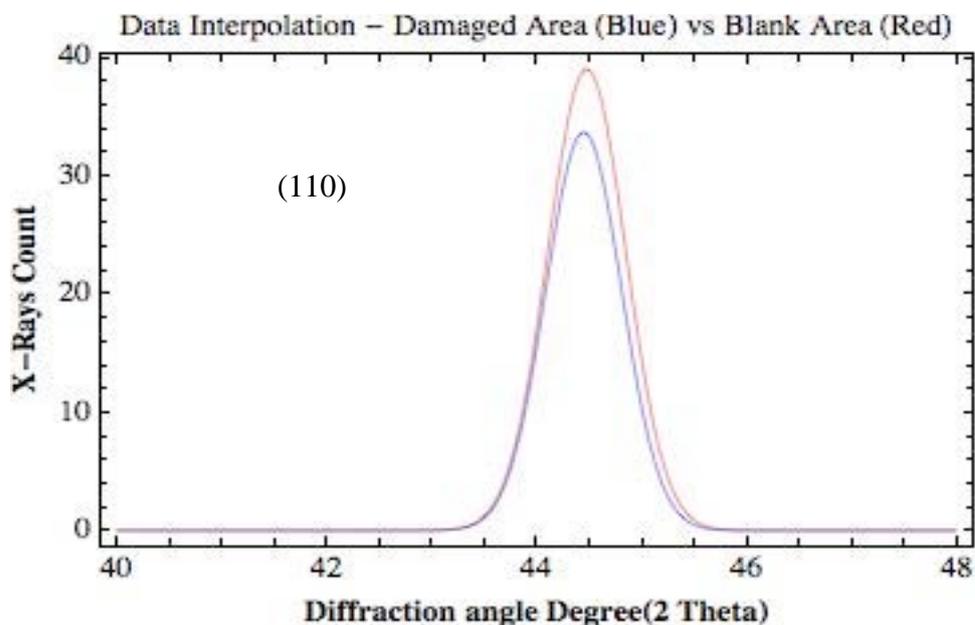


Fig. 18 – Confronto dei risultati dell'interpolazione sui picchi di diffrazione (110) dal punto danneggiato e dal punto lontano dalla zona danneggiata

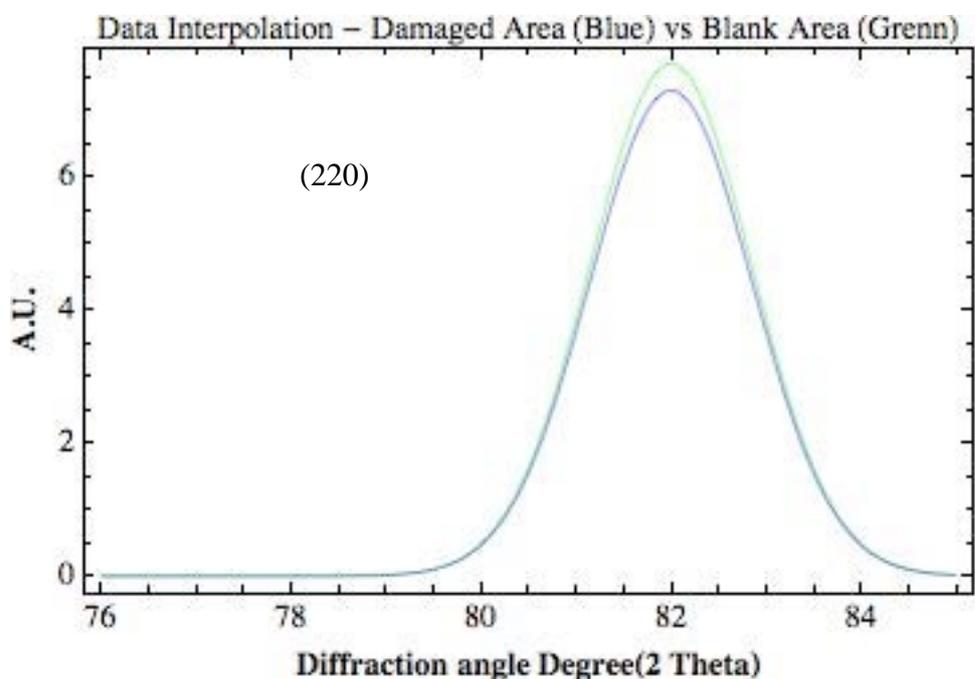


Fig. 19 – Confronto dei risultati dell'interpolazione effettuata sui picchi di diffrazione (220) relativi al punto danneggiato e al punto lontano dalla zona danneggiata



***Universita' Politecnica delle Marche***  
*Dip. di Scienze e Ingegneria della Materia, dell'Ambiente ed Urbanistica*  
*(SIMAU)*

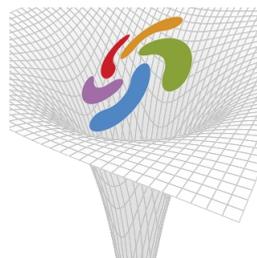
**Contratto ENEA/UNIVPM:**

*Sviluppo di procedure sperimentali innovative per  
test di materiali per irraggiamento da neutroni*

Accordo di programma ENEA-MSE: tema di ricerca  
"Nuovo nucleare da fissione"

**ALLEGATO C**  
**alla Relazione finale**

**Risultati delle misure di diffrattometria con raggi – X su  
campioni estratti da cilindri in acciaio e in Ferro ( $\alpha$ ) trattati  
con ultrasuoni.**

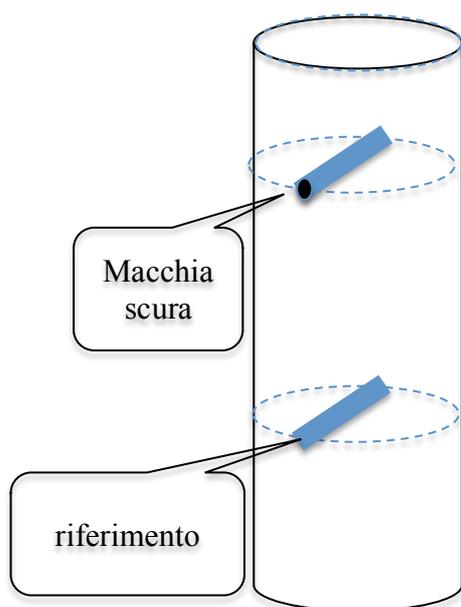


**FIS.I.CO.**

## Risultati delle misure di diffrattometria con raggi X su campioni estratti da cilindri in acciaio e in Ferro ( $\alpha$ ) 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 ( $\alpha$ ) trattati con ultrasuoni.

### Materiali e Metodi



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.1a).

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.

*Fig.1a. Geometria schematica dei campioncini estratti da ogni cilindro. Una delle basi minori contiene la zona danneggiata*

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( $\alpha$ ), 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.

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  $f = 1.95 \cdot 10^{18} \text{ Hz}$  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 ( $2\theta$ ), 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  $20^\circ$  a  $80^\circ$ . Il passo di scansione utilizzato è di  $0.02^\circ$  con 2 secondi di misura per ogni posizione. Nella figure (1b) è mostrata la geometria della misura.

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*).

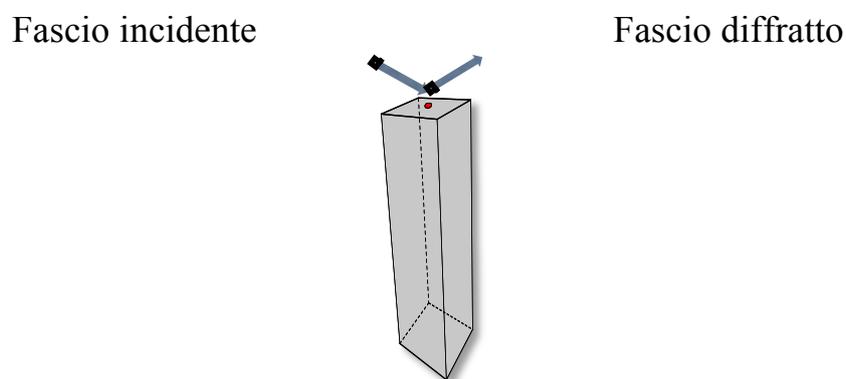


Fig. 1b – Geometria della misura per analizzare un punto in superficie (la zona danneggiata si trova su una delle due superfici di base minori)

In ogni misura il vettore di scattering era perpendicolare alla superficie considerata

Le figure 2 e 3 riportano gli spettri di diffrazione relativi ai due punti analizzati.

Nella figura (2) sono mostrati i risultati ottenuti nell'intervallo angolare  $20^\circ$ - $80^\circ$  per i due punti analizzati (avanti-bianco e danno) nel campione in acciaio. Gli spettri sono sovrapposti in modo da evidenziare

anche visivamente le differenze riscontrate tra i due punti analizzati.

Nella Figura (3) è riportato un ingrandimento della figura (2) in corrispondenza del picco principale. Nelle figure (4,5) sono mostrati i risultati ottenuti per i due punti nel campione in Ferro ( $\alpha$ ) 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( $\alpha$ ). Su ognuno di questi campioncini è stato considerato un solo punto di misura (denominato *naturale* nelle figure).

□

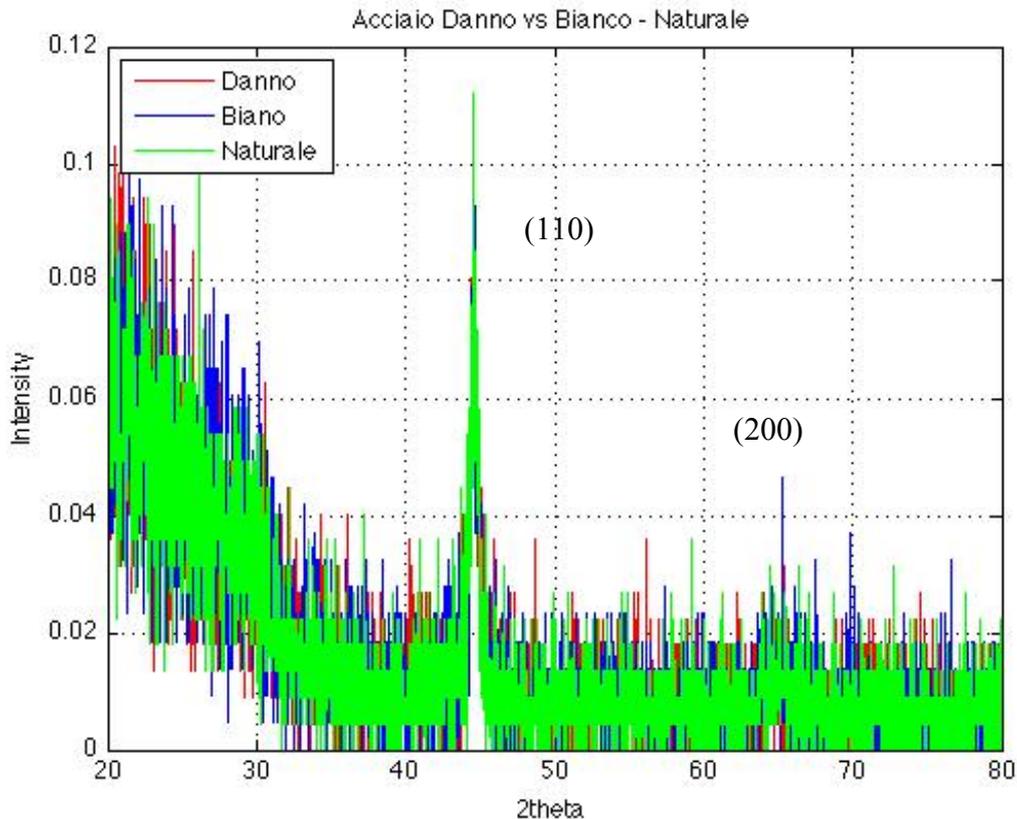


Fig. 2 – Confronto tra gli spettri ottenuti nei campioni d'acciaio analizzati. Sono stati sovrapposti i tre spettri rispettivamente del punto danno (rosso), il corrispondente punto "bianco" diametralmente opposto (blu) e il punto nel campioncino estratto lontano dal danno (verde).

□

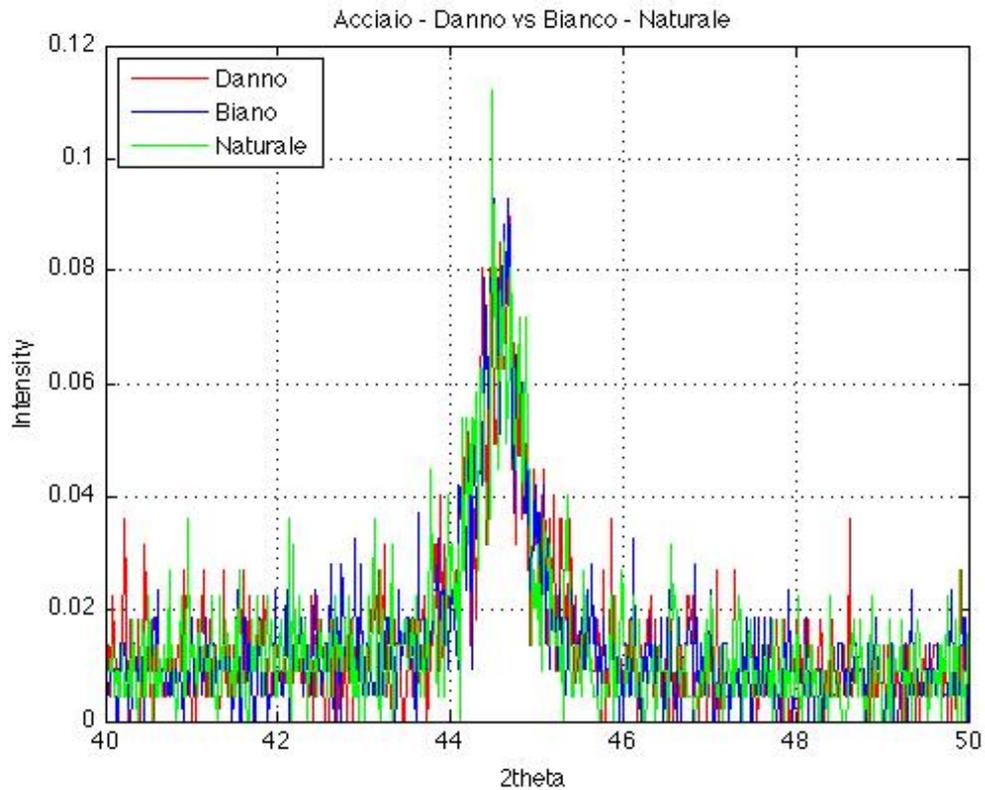


Fig. 3 – Regione dello spettro in corrispondenza del picco di diffrazione (110).

Le successive due figure (4-5) mostrano i risultati ottenuti per i campioni in Ferro ( $\alpha$ ).

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 1 e 2.

□

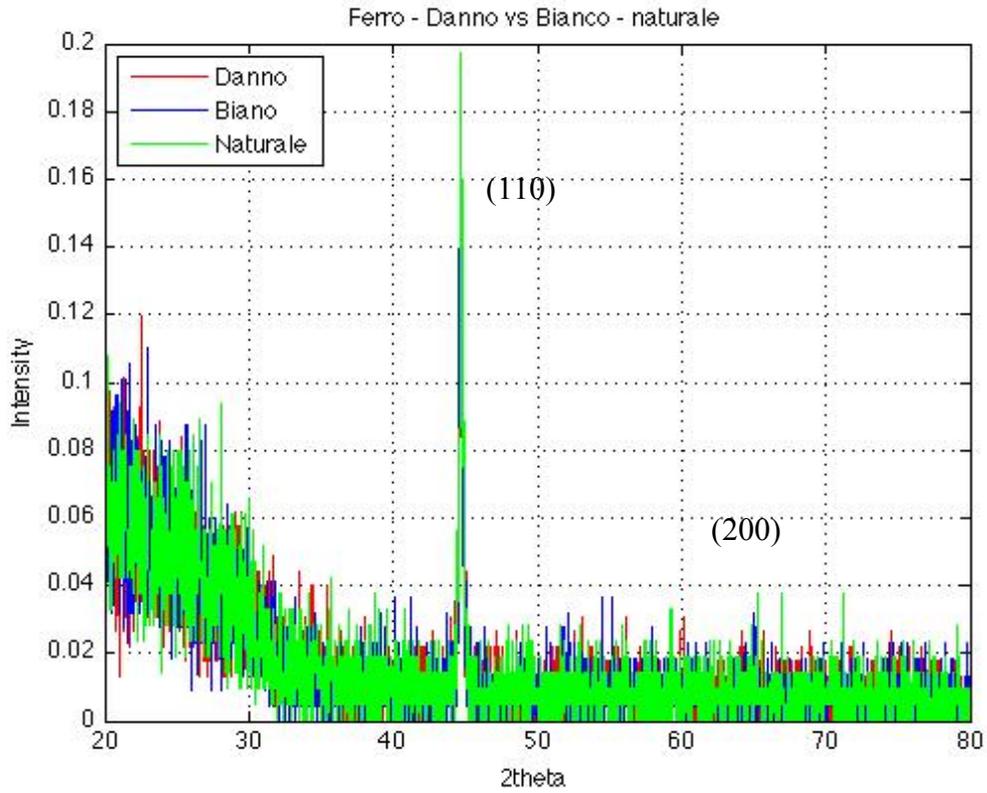


Fig. 4 – Confronto tra gli spettri ottenuti nei campioni di ferro-alfa analizzati. Sono stati sovrapposti i tre spettri rispettivamente del punto danno (rosso), il corrispondente punto “bianco” diametralmente opposto (blu) e il punto nel campioncino estratto lontano dal danno (verde).

□

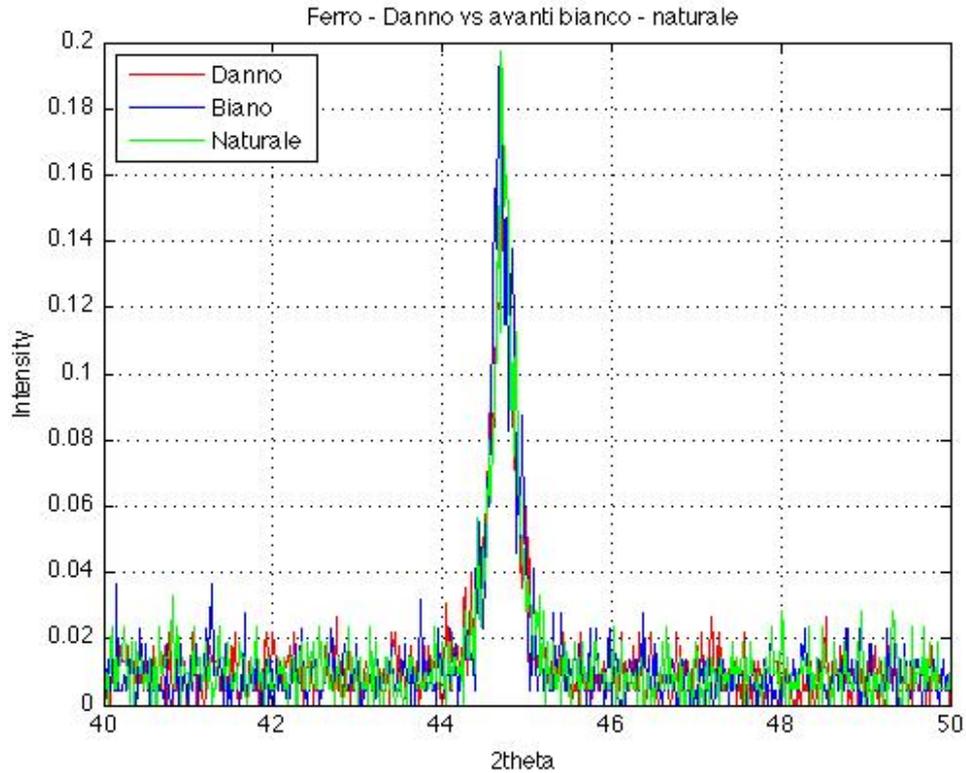


Fig. 3 – Regione dello spettro in corrispondenza del picco di diffrazione (110) del ferro.

Deformazioni residue.

Come sopra anticipato, facendo uso della legge di Bragg  $\lambda = 2d\sin\theta$  (dove  $\lambda$  è la lunghezza d'onda del fascio di raggi-X,  $d$  è la distanza interplanare e  $\theta$  è la metà dell'angolo di diffrazione  $2\theta$ ), 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  $\epsilon$  corrispondente ad una data distanza interplanare  $d$ :

$$\epsilon = (d - d_0)/d_0.$$

Nella tabella 1 e 2, sono riportati i valori per le distanze interplanari ottenuti nei tre punti analizzati, nella tabella 3 sono mostrati i valori delle deformazioni calcolate nel modo detto.

Acciaio	2theta	errore	d	errore
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 1 – Valori delle distanze interplanari dei punti analizzati nei campioni in acciaio.

Fe	2theta	errore	d	errore
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 2 – Valori delle distanze interplanari dei punti analizzati nei campioni in Ferro( $\alpha$ ).

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

Tabella 3 – 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 4 – Valori delle deformazioni nei due punti, danno e bianco, del campione in Ferro( $\alpha$ ) trattato con ultrasuoni



**Universita' Politecnica delle Marche**  
*Dip. di Scienze e Ingegneria della Materia, dell'Ambiente ed Urbanistica*  
(SIMAU)

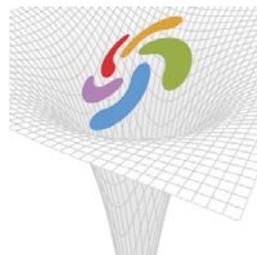
**Contratto ENEA/UNIVPM:**

*Sviluppo di procedure sperimentali innovative per test di materiali per irraggiamento da neutroni*

Accordo di programma ENEA-MSE: tema di ricerca  
"Nuovo nucleare da fissione"

**ALLEGATO D**  
**alla Relazione finale**

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



**FIS.I.CO.**

## ANALISI DELLE BARRE DI ACCIAIO E Fe- $\alpha$ SOTTOPOSTE AD ULTRASUONI

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- $\alpha$ . 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 1.

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- $\alpha$  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). E' importante notare come le zone alterate dell'acciaio presentino bruciature con dimensioni maggiori (fino a 1 mm; Fig. 1) rispetto a quelle del Fe- $\alpha$  (0.5-0.6 mm; Fig. 2c).

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  $\mu\text{m}$ ) a bassa intensità luminosa, riconducibili a micro-bruciature o impurità, sono moderatamente diffuse (Fig. 3a).

Sulle zone del Fe- $\alpha$  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 facilmente tramite l'analisi in BSE che, oltre ai micro-crateri, mostra micro e cripto zone irregolari a bassa intensità luminosa (Fig. 3b).

Il differente grado di disomogeneità generale delle superfici delle barre di acciaio e di Fe- $\alpha$ , è confermato dalle analisi chimiche EDS. Gli spettri EDS rappresentativi di punti analisi in zone scure e chiare in BSE sono riportati nelle Figure 4 e 5, rispettivamente per l'acciaio e per il Fe- $\alpha$ .

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. 4a) apparentemente non presenti nelle zone intatte (principalmente caratterizzate solo da Fe, Mn, C, Si e La; Fig. 4b).

Similmente, elementi presenti in entrambe le zone (scure e chiare) evidenziate in BSE sulla superficie del Fe- $\alpha$  (Fe, O e C), sono accompagnati dall'evidente presenza dei picchi caratteristici di Si, Al, Mg, K, Cl, Ca, Ti, Na, S, Cu (Fig. 5).

I risultati delle analisi "semi-quantitative" (SEM-EDS) eseguite sulla barra di acciaio sono riportati nelle tabelle 1 e 2, 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 1).

L'analisi "semi-quantitativa" ha confermato l'elevato grado di disomogeneità della barra di Fe- $\alpha$ . Il Fe- $\alpha$  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- $\alpha$  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 2).

### Note conclusive

Le analisi preliminari sulle barre di acciaio e Fe- $\alpha$  sottoposte ad ultrasuoni hanno evidenziato zone con evidenti fenomeni di fusione e rapido congelamento caratterizzate da materiale disomogeneo che mostra un generale impoverimento di Fe ed arricchimento in C, O ed altri elementi.

L'arricchimento di ossigeno è imputabile al fenomeno dell'ossidazione subita dal ferro tramite il contatto con l'aria mentre l'arricchimento in C potrebbe essere spiegato con la rimobilizzazione selettiva dell'elemento durante il processo di fusione. Tuttavia le elevate quantità medie di Cl e K nelle zone alterate dell'acciaio (3.3 e 1.5 At.%, rispettivamente) sono poco consistenti con un modello di rimobilizzazione e potrebbero essere spiegate attraverso un fenomeno di neoformazione degli elementi o contaminazione dall'ambiente esterno durante la fusione del materiale.

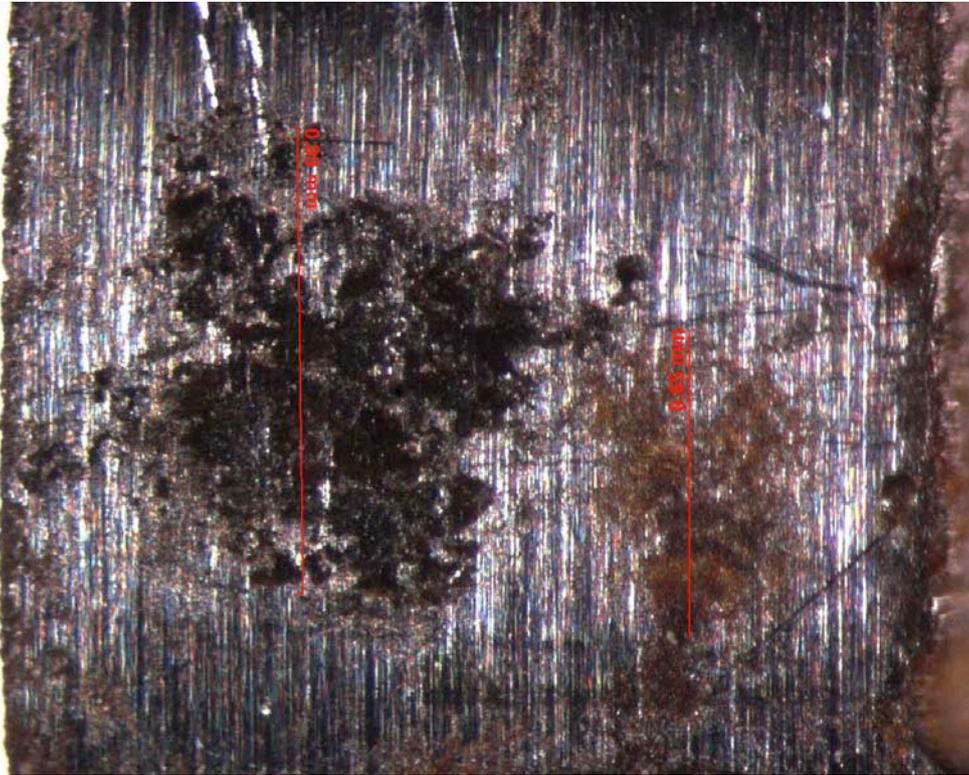


Figura 1. Immagine ottica della superficie di una barra di acciaio caratterizzata da due bruciature di reazione e solchi di tornitura (strie altamente riflettenti) del materiale originale. La foto riporta le dimensioni maggiori delle bruciature (0,99 mm per la bruciatura di sinistra; 0,65 mm a destra) misurate dal software di immagine annesso al microscopio ottico binoculare.

Figura 2. Immagini SE e BSE delle zone superficiali alterate (con evidenti bruciature di reazione) delle barre di acciaio (a e b) e Fe- $\alpha$  (c).

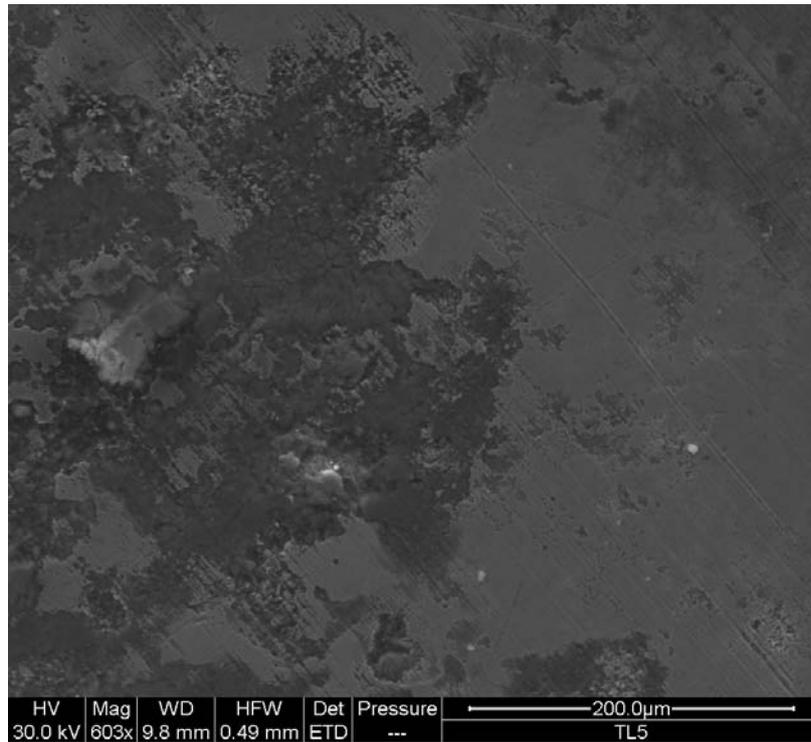


Figura 2(a). Immagine panoramica in BSE della barra d'acciaio che evidenzia ampie zone di bruciatura a bassa intensità luminosa.

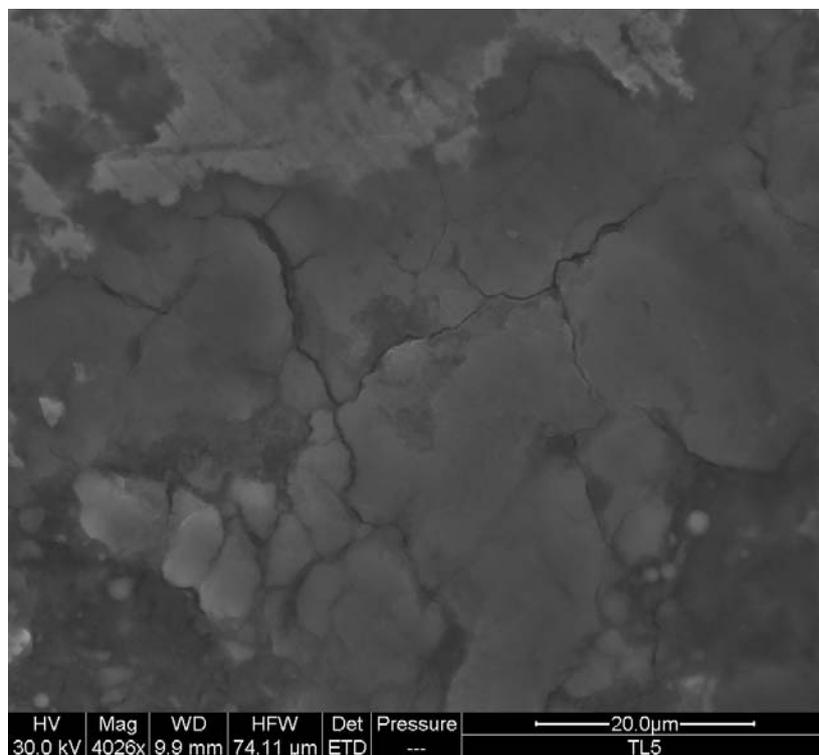


Figura 2(b). Particolare in (a).

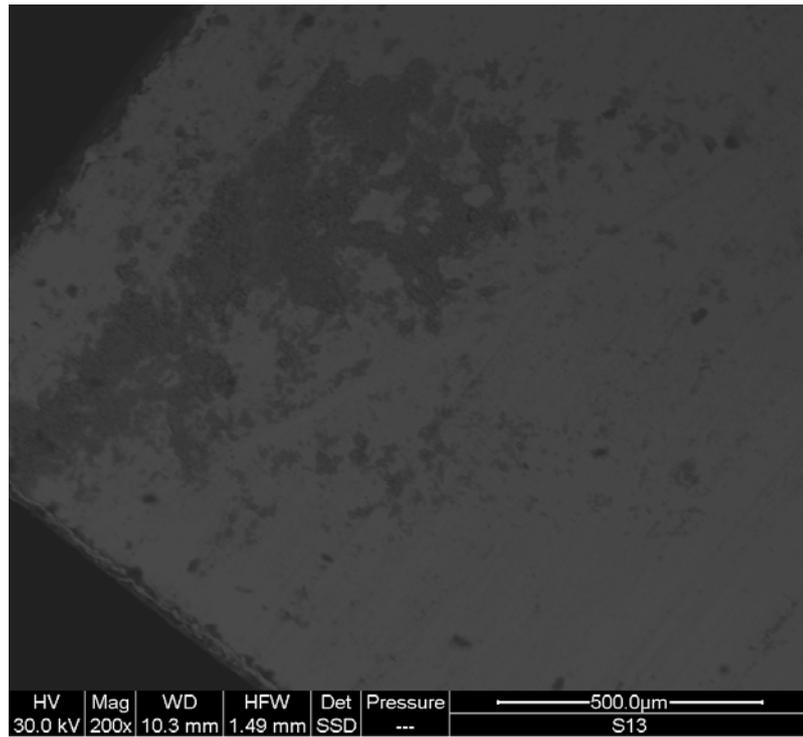


Figura 2(c). Immagine panoramica in SE della barra di Fe- $\alpha$  che evidenzia una ampia zona di bruciatura a bassa intensità luminosa.

Figura 3. Immagini SE e BSE delle zone superficiali intatte delle barre di acciaio (a) e Fe- $\alpha$  (b) che evidenziano micro-bruciature e/o impurità.

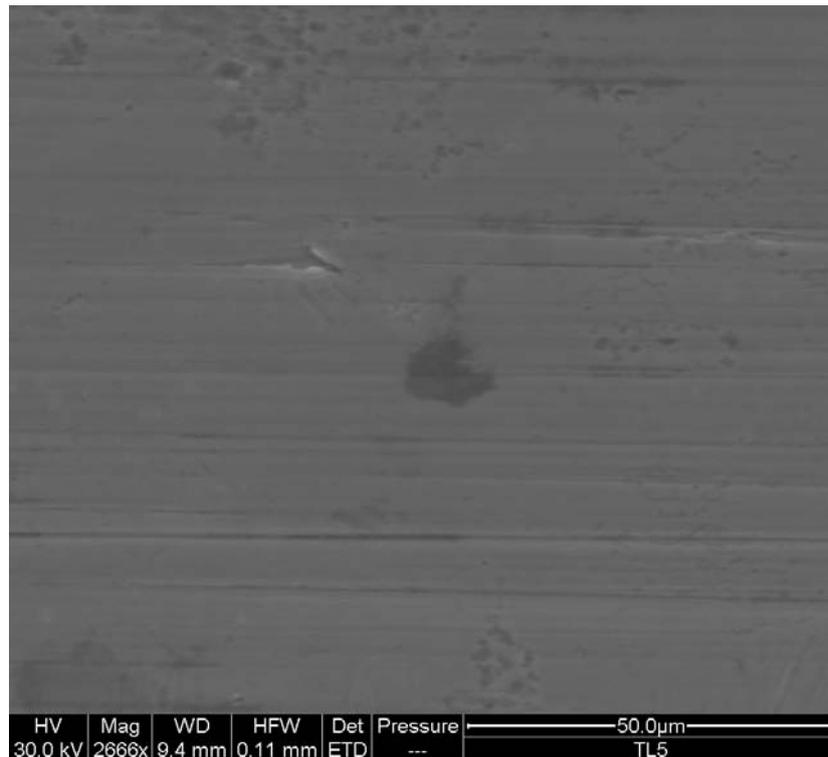


Figura 3a - Immagine BSE della barra di acciaio che evidenzia zone microscopiche (micro-bruciate o impurità) a bassa intensità luminosa.

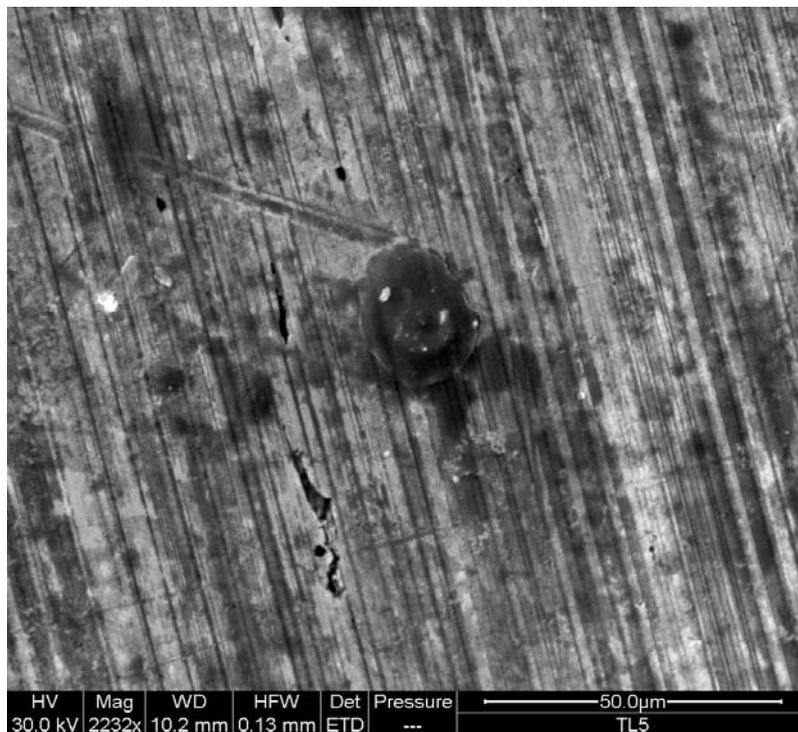
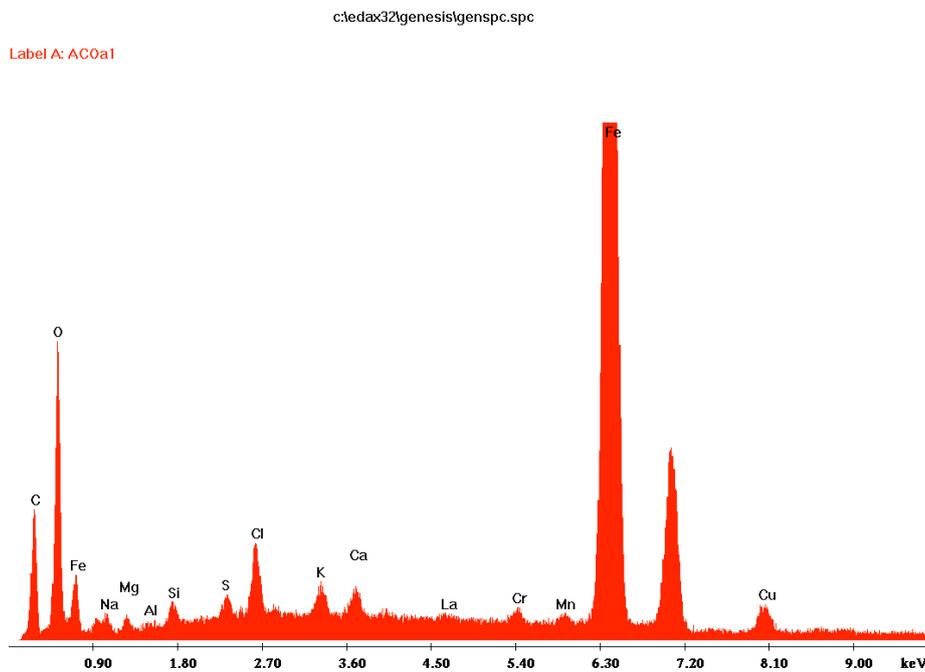
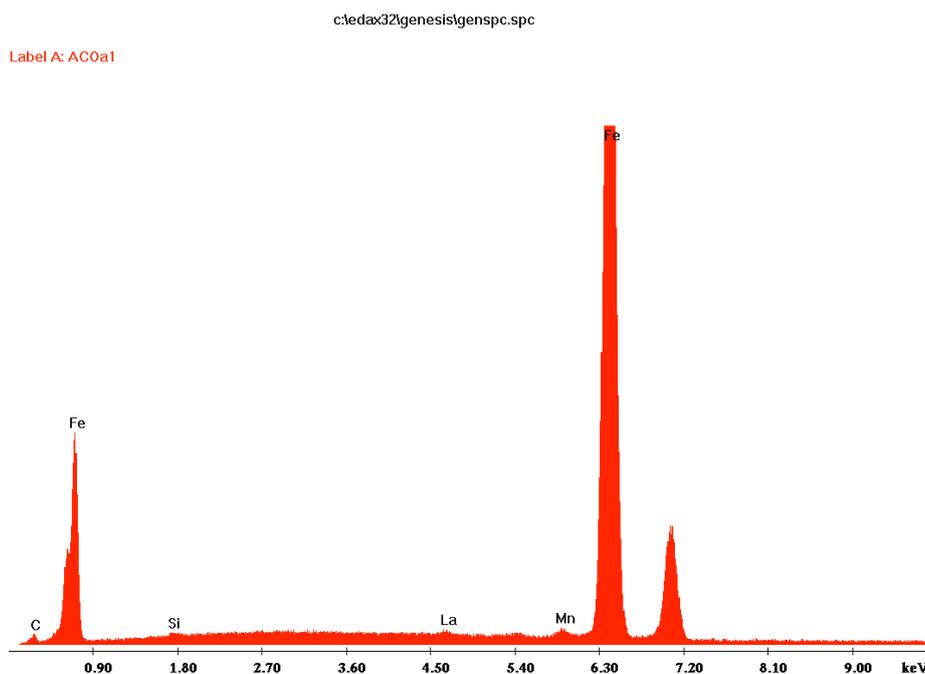


Figura 3b - Immagine BSE del Fe- $\alpha$  con elevata disomogeneità ed evidenti zone microscopiche (micro-bruciate/micro-crateri) a bassa intensità luminosa.

Figura 4. 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.

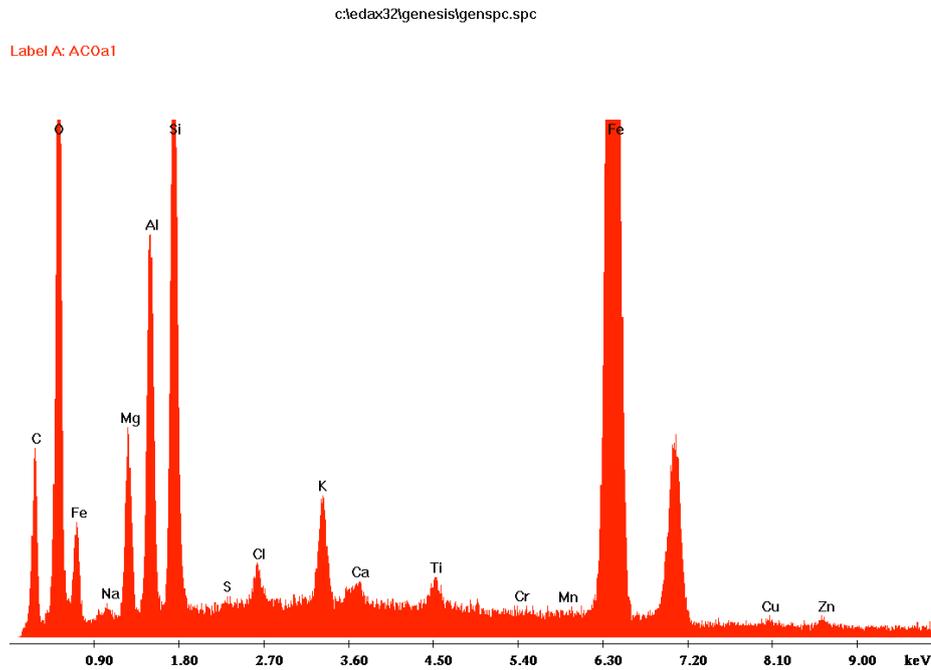


(a) Spettro EDS di un punto analisi in una zona scura sulla superficie dell'acciaio (e.g. Fig. 2b).



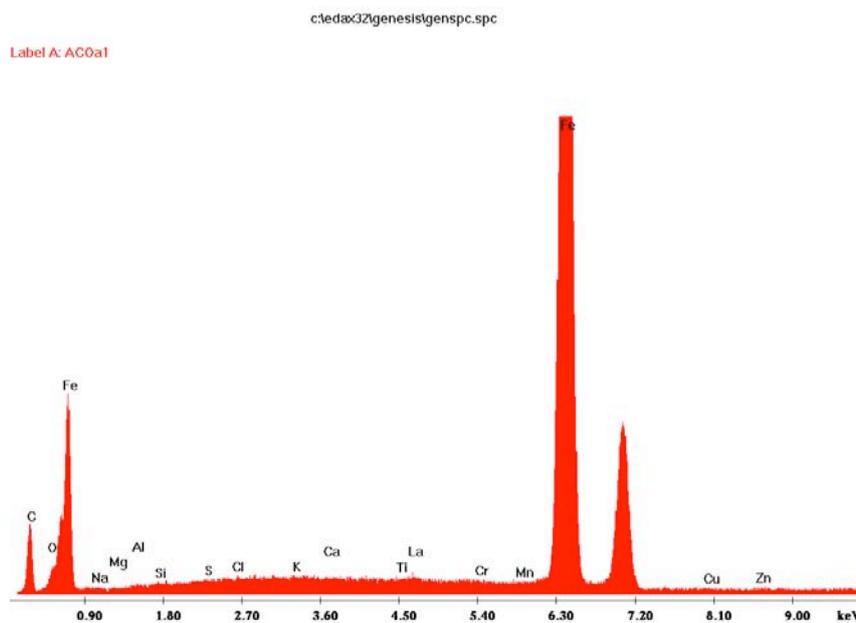
(b) Spettro EDS di un punto analisi in una zona chiara (inalterata) sulla superficie dell'acciaio (e.g. Fig. 2a).

Figura 5. 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-



(a) Spettro EDS di un punto analisi in una zona scura sulla superficie dell'acciaio (e.g. Fig. 3).

$\alpha$ . La scala orizzontale e verticale è la stessa per entrambi gli spettri.



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

Tabella 1. 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	ACOi2	ACOi3	Av. (6)	$\sigma$ (6)	ACO1a	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 2. Analisi semi-quantitativi SEM-EDS (At.%) delle zone superficiali della barra di Fe- $\alpha$ .

Spot	Micro-zone con Fe- $\alpha$ intatto o poco alterato (At.%)							Micro-zone con Fe- $\alpha$ alterato (At.%)									Min	Max	Av. (14)
	Feli1	Feli3	Feli4	Feli5	Feli7	Av. (7)	$\sigma$ (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.

## ANALISI DELL'ACIDO BORICO ( $H_3BO_3$ ) SOTTOPOSTO 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 6 riporta le sezioni di acquisizione più significative. Risulta evidente che il granulo (~400  $\mu m$  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.

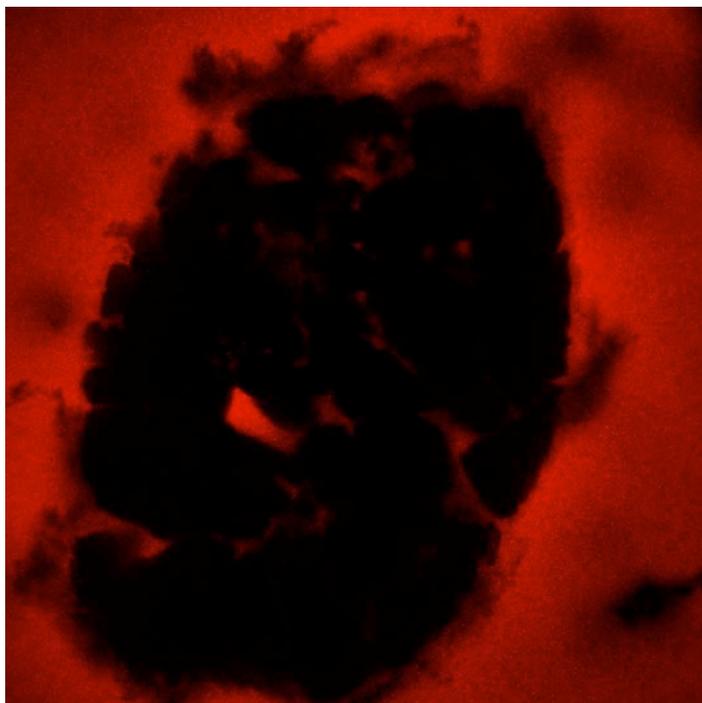


Figura 6(1). Serie rappresentativa di immagini al microscopio confocale di un granulo di acido borico (BN). La morfologia del granulo è evidenziata dalle zone nere mentre il colorante (rosso bengala) risulta rosso. Il lato delle immagini quadrate misura 390  $\mu m$  in ogni immagine.

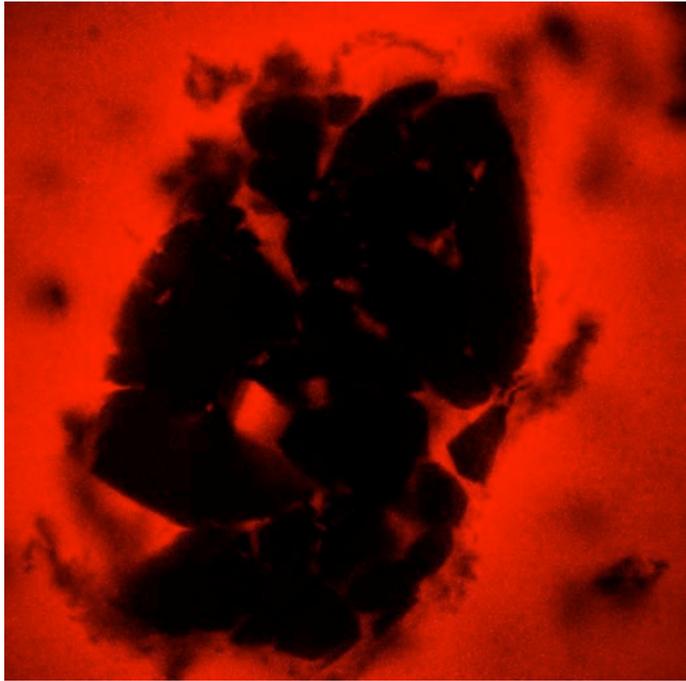


Figura 6.2

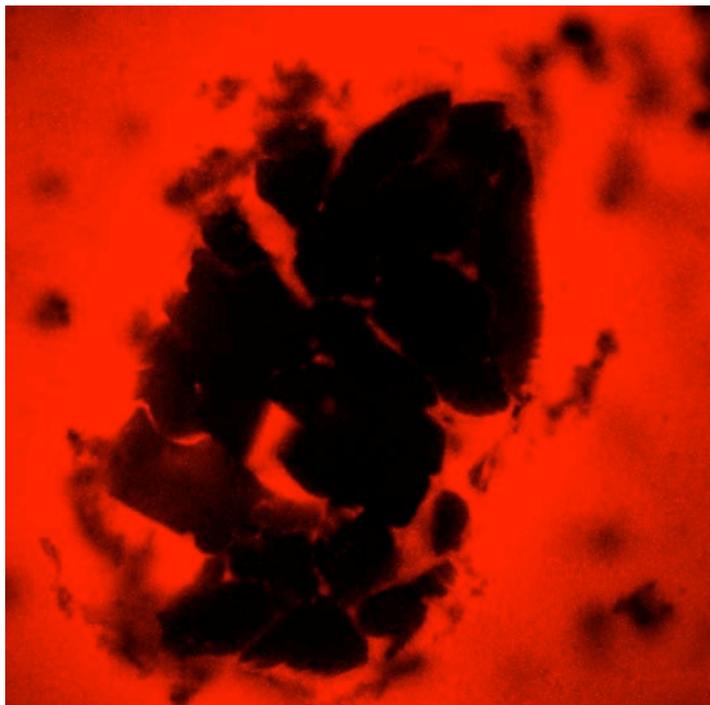


Figura 6.3

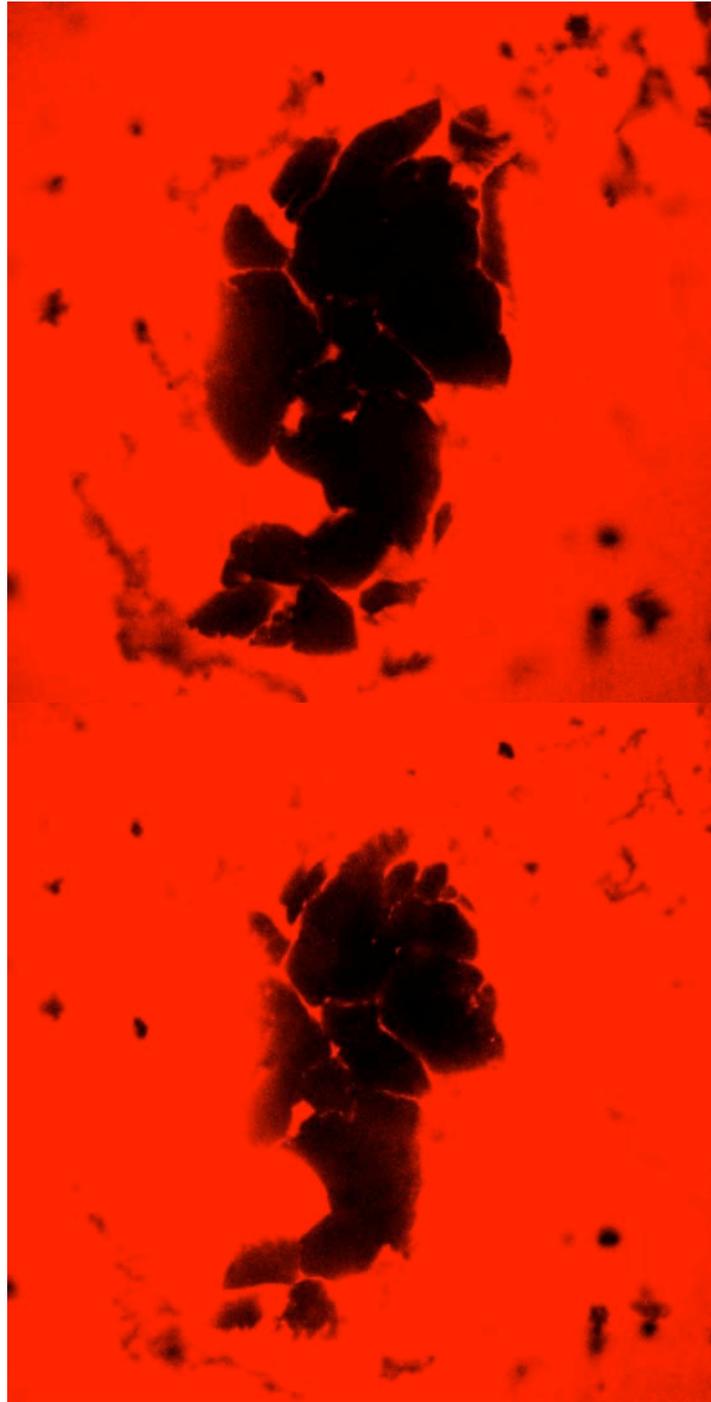


Figura 6.4-5



***Universita' Politecnica delle Marche***  
*Dip. di Scienze e Ingegneria della Materia, dell'Ambiente ed Urbanistica*  
*(SIMAU)*

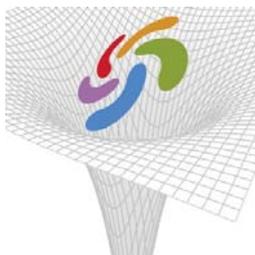
**Contratto ENEA/UNIVPM:**

*Sviluppo di procedure sperimentali innovative per  
test di materiali per irraggiamento da neutroni*

Accordo di programma ENEA-MSE: tema di ricerca  
"Nuovo nucleare da fissione"

**ALLEGATO E**  
**alla Relazione finale**

**Risultati delle misure di diffrattometria con raggi X  
sui campioni di acido borico granulare.**



**FIS.I.CO.**

## **Risultati delle misure di diffrazione 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 $\mu$ 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 microdeformazione, 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.

### **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  $f = 1.95 \cdot 10^{18} \text{ Hz}$  ed energia degli elettroni  $E = 80 \text{ KeV}$ .

Abbiamo scelto un intervallo angolare di scansione del rivelatore (angolo  $2\theta$ ) compreso fra  $5^\circ$  e  $50^\circ$ . 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  $0.02^\circ$  con 1 secondo di misura per ogni posizione.

La polvere di acido borico veniva predisposta sul portacampione 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  $1g$  e  $2g$ , campioni  $A_N$  e  $2_N$  e campioni  $B_N$  e  $1_N$ .

Nelle Figure (1-3) sono riportati gli spettri di ogni coppia sovrapposti (per favorire la visualizzazione di somiglianze ed eventuali variazioni). Nella figura (4) è mostrata la sovrapposizione degli spettri di tutti e sei i campioni.

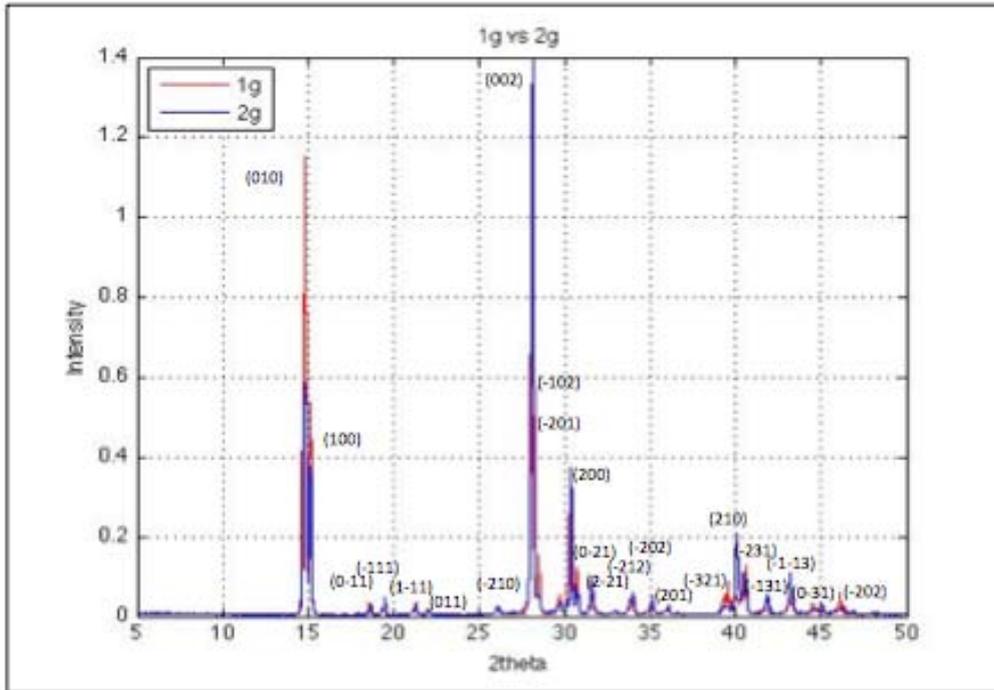


Fig. 1 – Confronto tra gli spettri ottenuti per il campione  $1_g$  e  $2_g$

□

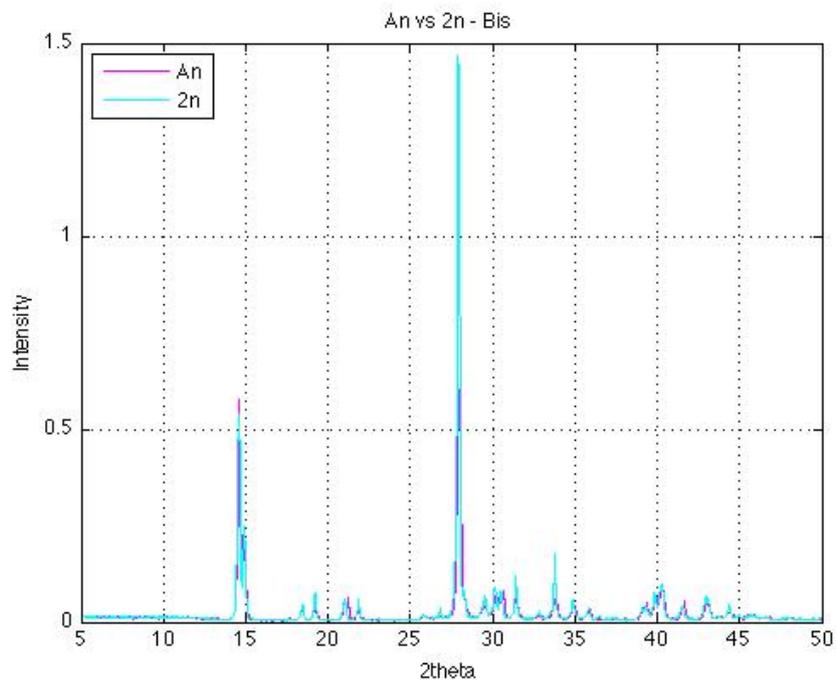


Fig. 2 – Confronto tra gli spettri ottenuti per il campione  $A_N$  e  $2_N$

□

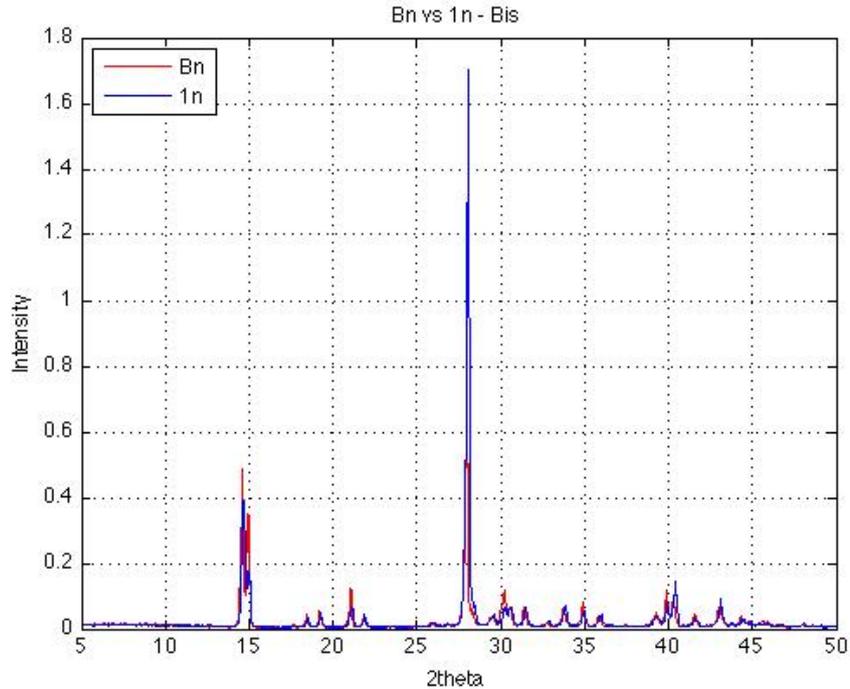


Fig. 3 – Confronto tra gli spettri ottenuti per il campione B<sub>N</sub> e 1<sub>N</sub>

□

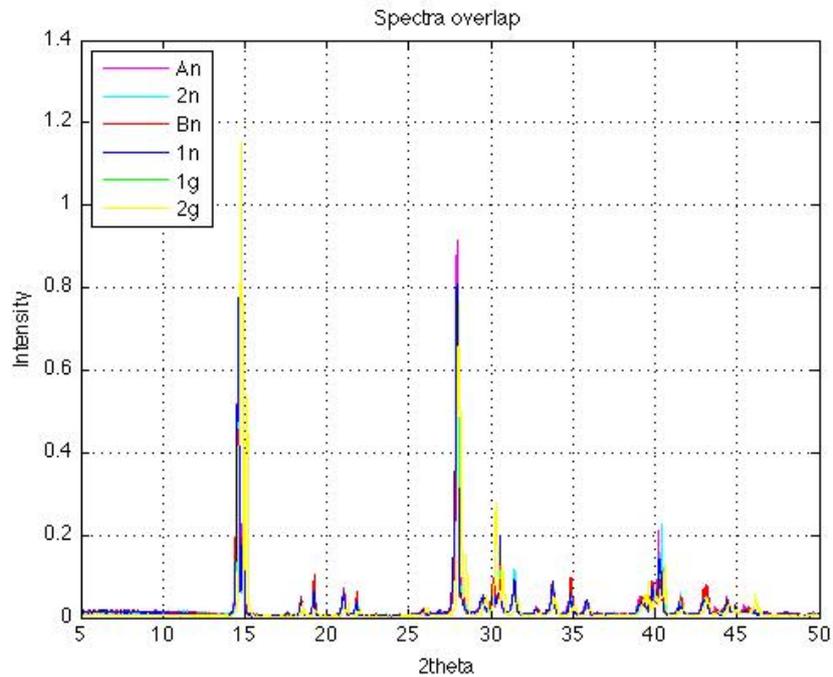


Fig.4 – Sovrapposizione degli spettri dei 6 campioni analizzati

Di particolare interesse è lo spettro del campione 2<sub>g</sub> (giallo nella figura 4). Infatti, rispetto agli spettri degli altri campioni, presenta i picchi di diffrazione tutti spostati verso valori angolari ( $2\theta$ ) 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.

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 (5-7)

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 (1-4) 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 2g di avere picchi in posizioni angolari maggiori, cui corrispondono distanze minori e quindi deformazioni prevalentemente in compressione (fig.5), si può notare che le variazioni maggiori sono nella seconda coppia (fig.6); tali variazioni, tuttavia non modificano eccessivamente la morfologia, come mostrata dalla microscopia elettronica (Allegato A). Una lettura più approfondita di questi ultimi risultati per il momento ci sembra azzardata.

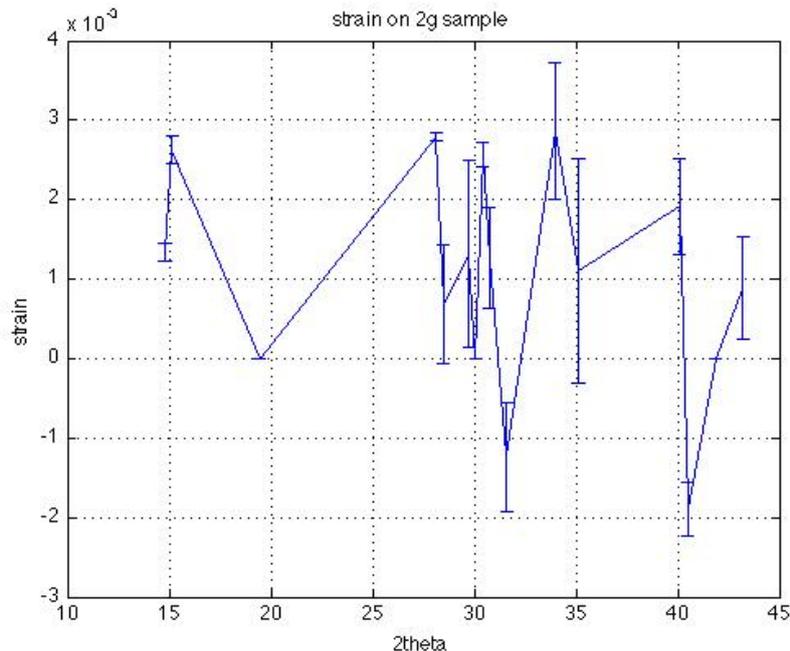


Fig.5 – Interpretazione dello spostamento dei picchi in termini di deformazione relativa del campione 1<sub>g</sub> rispetto a 2<sub>g</sub>.

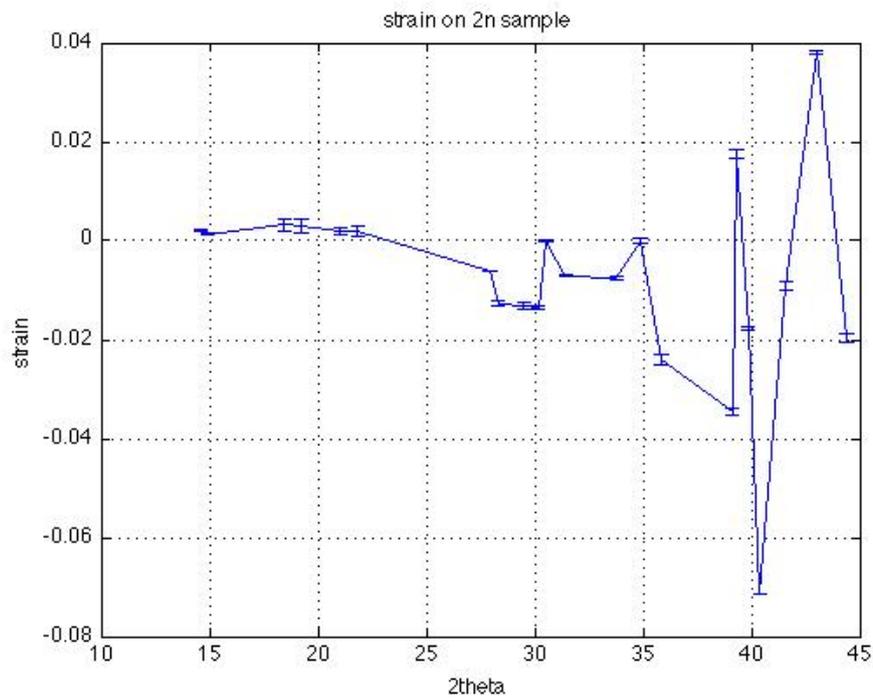


Fig.6 – Interpretazione dello spostamento dei picchi in termini di deformazione relativa del campione  $2N$  rispetto ad  $A_N$ .

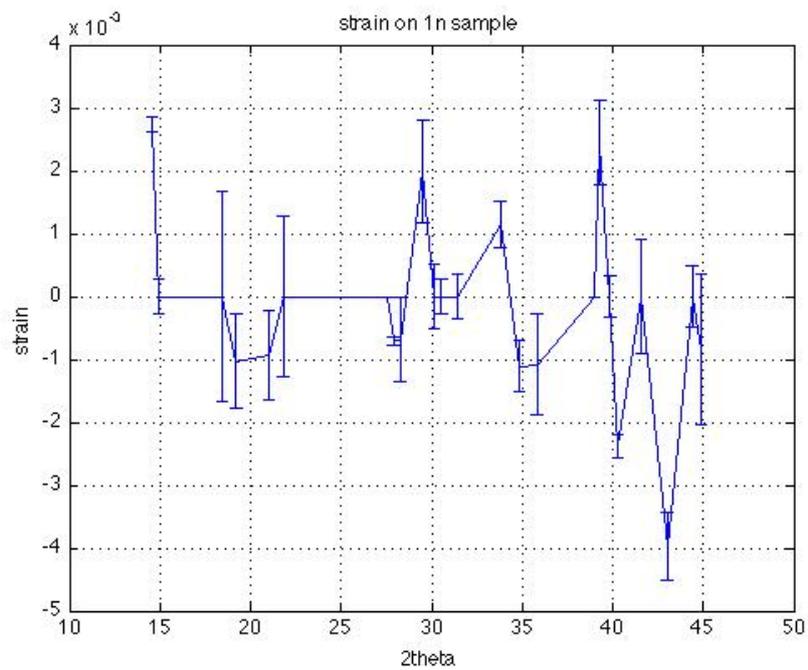


Fig.7 – Interpretazione dello spostamento dei picchi in termini di deformazione relativa del campione  $1N$  rispetto a  $B_N$ .