

Titolo

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

Descrittori

Tipologia del documento: Rapporto Tecnico

Collocazione contrattuale: Accordo di programma ENEA-MSE su sicurezza nucleare e reattori di IV generazione

Argomenti trattati:
 Generation IV reactors
 Caratterizzazione dei materiali
 Metallurgia
 Microstruttura dei materiali
 Corrosione,
 Effetti delle radiazioni sui materiali

Sommario

Il presente documento riporta sulle attività di caratterizzazione del comportamento sotto irraggiamento con ioni pesanti svolte nell'ambito dell'azione LP2.B1 dell'accordo di programma ENEA-MISE 2014-15. L'attività si inserisce nel contesto delle attività di ricerca e sviluppo sulle ricoperture per la protezione dalla corrosione da metallo liquido pesante per materiali strutturali utilizzati in ambito nucleare. Il rapporto è costituito da due parti. Il primo contributo ad opera del Politecnico di Milano riporta la caratterizzazione dei coating di allumina prodotti tramite Pulsed Laser Deposition (PLD) irraggiati durante la campagna sperimentale 2014-2015 presso la piattaforma sperimentale JANNUS dei centri di ricerca CEA di Saclay. Nel secondo contributo si riportano i risultati delle prove di irraggiamento con ioni pesanti di rivestimenti multistrato FeCrAl/Al₂O₃ PVD e di allumina PLD eseguiti presso la facility di irraggiamento SIRAD dei Laboratori Nazionali di Legnaro dell'Istituto Nazionale di Fisica Nucleare durante il 2014. Viene inoltre allegata la proposta di irraggiamento presentata a Dicembre 2014 presso la facility di irraggiamento SIRAD dei Laboratori Nazionali di Legnaro dell'Istituto Nazionale di Fisica Nucleare.

Note: Riferimento CIRTEN: RL 1504/2015
Autore:

M.G. Beghi (POLIMI), F. Garcia Ferré (IIT), F. Di Fonzo (IIT), F. Nanni (UNITV), F.R. Lamastra (UNITV), M. Bragaglia (UNITV), G. Forasassi (UNIFI), A. Bellucci (CSM), M.E. Angiolini (ENEA)

Copia n.
In carico a:

2			NOME			
			FIRMA			
1			NOME			
			FIRMA			
0	EMISSIONE	29/09/15	NOME	M. Angiolini	A. Del Nevo	M. Tarantino
			FIRMA			
REV.	DESCRIZIONE	DATA	REDAZIONE	CONVALIDA	APPROVAZIONE	



CIRTEN

Consorzio Interuniversitario per la Ricerca TEcnologica Nucleare

Politecnico di Milano – Dipartimento di Energia...

Istituto Italiano di Tecnologia – CNST@PoliMI

Università di Pisa

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

Marco G. Beghi (PoliMI)

Fabio Di Fonzo, Francisco Garcia Ferré (IIT)

Giuseppe Forasassi (UniPI)

CERSE-POLIMI-UNIPI RL 1504/2015

MILANO, Settembre 2015

Lavoro svolto in esecuzione dell'Attività LP2 B1 d
AdP MSE-ENEA sulla Ricerca di Sistema Elettrico - Piano Annuale di Realizzazione 2014
Progetto B.3.1 "Sviluppo competenze scientifiche nel campo della sicurezza nucleare e collaborazione ai
programmi internazionali per il nucleare di IV generazione"

Indice

Sommario	2
1. Introduzione	Errore. Il segnalibro non è definito.
2. <u>Progettazione ed esecuzione degli irraggiamenti</u>	<u>4</u>
3. <u>Osservazioni sui campioni irraggiati</u>	<u>7</u>
4. <u>Interpretazione delle proprietà dei campioni irraggiati</u>	<u>10</u>
5. <u>Conclusioni</u>	<u>12</u>
6. <u>Riferimenti bibliografici</u>	<u>13</u>
7. <u>Abbreviazioni ed acronimi</u>	<u>113</u>

Sommario

Obiettivo di questo task è l'approfondimento della caratterizzazione del comportamento sotto irraggiamento dei coating di allumina (Al_2O_3) prodotti tramite PLD. L'irraggiamento viene effettuato mediante ioni pesanti, i quali permettono di raggiungere un danno da irraggiamento elevato in tempi brevi, e senza attivare i campioni irraggiati.

Obiettivo degli irraggiamenti effettuati nell'ambito del PAR 2014 è stato raggiungere dosi molto elevate, dell'ordine delle centinaia di dpa, quali quelle che sono attese a fine vita per i componenti del core dei reattori raffreddati a piombo, e avere così le prime indicazioni riguardo il comportamento dei coating di allumina in condizioni così estreme.

Campioni di rivestimenti di allumina depositi mediante PLD sono pertanto stati sottoposti a irraggiamento con ioni, fino a dosi di 450 dpa, almeno pari, se non superiori, alle dosi previste a fine vita per i reattori di quarta generazione a piombo. Anche a dosi così elevate i rivestimenti non hanno mostrato significative cricature o delaminazioni, confermando l'interesse per questo tipo di rivestimenti.

L'analisi dei campioni irraggiati ha permesso di mettere a fuoco la progressiva evoluzione della loro microstruttura. La struttura iniziale è bifasica, con una matrice amorfa, predominante, entro cui sono dispersi nanocristalli ultra-fini. Con il procedere dell'irraggiamento il rivestimento cristallizza, dapprima incrementando la frazione cristallina senza un significativo aumento della dimensione dei grani, e successivamente con l'incremento della dimensione media dei grani. L'evoluzione della microstruttura permette di interpretare in modo coerente l'evoluzione delle proprietà meccaniche, che è monotona con la dose per quanto riguarda il modulo elastico, ma non è monotona per quanto riguarda altri parametri, come la durezza.

1 Introduzione

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

Questa piattaforma sperimentale è gestita dall'istituzione francese EMIR, la quale raduna diverse piattaforme sperimentali per l'irraggiamento di materiali con ioni pesanti. Ulteriori informazioni sono disponibili sul sito internet: <http://emir.in2p3.fr/>.

Gli irraggiamenti effettuati nell'ambito del PAR 2014 sono stati condotti fino a dosi molto elevate, dell'ordine delle centinaia di dpa, quali quelle che sono attese a fine vita per i componenti del core dei reattori raffreddati a piombo.

I campioni irraggiati sono stati caratterizzati mediante diverse tecniche; in particolare XRD, SEM, indentazione (in collaborazione con IIT, Genova) e TEM ex situ (in collaborazione con University of Wisconsin, Madison).

2 Progettazione ed esecuzione degli irraggiamenti

I criteri di progetto degli irraggiamenti sono già stati descritti in dettaglio nei rapporti PAR 2012 e PAR 2013. Lo strumento di calcolo utilizzato è il codice SRIM, normalmente utilizzato anche dal personale dei centri SRMP e CSNSM, presso cui sono stati condotti gli irraggiamenti.

Nella progettazione dell'irraggiamento con ioni, il criterio principale è quello di assicurare che esso sia il più possibile rappresentativo dell'irraggiamento con neutroni. Il parametro più significativo per valutare questa equivalenza è il cosiddetto rapporto ENSP (Electronic to Nuclear Stopping Power). Esso è il rapporto tra la quantità di energia che viene ceduta direttamente agli elettroni del materiale, e quella che invece è ceduta in collisioni dirette con altri nuclei. Quest'ultima causa gli spostamenti degli atomi dalle loro posizioni ('displacements'), generando il danno primario, misurato mediante i dpa (displacements per atom). L'energia ceduta agli elettroni, invece, non causa 'displacements', ma causa un riscaldamento, che è importante perché avviene localmente nella stessa regione in cui avvengono i 'displacements', e quindi influisce sul modo con cui evolvono gli atomi che sono stati scalzati dalle loro posizioni.

Nei reattori a piombo di quarta generazione lo spettro neutronico previsto, e i materiali previsti, permettono di stimare un valore del rapporto ENSP attorno a 4 [1]. L'irraggiamento con ioni leggeri genera rapporti ENSP molto maggiori, anche superiori a 1000: il danno da loro causato non sarebbe pertanto rappresentativo del tipo di danno che si avrebbe in reattore. Invece ioni pesanti permettono di ottenere valori anche inferiori a 20; inoltre, come sottolineato in [1], essi sono in grado di massimizzare il danno da irraggiamento per unità di percorso nei materiali ceramici isolanti.

Gli irraggiamenti condotti nell'ambito del PAR 2013 sono stati pertanto effettuati utilizzando simultaneamente ioni Au^{5+} da 12 MeV e ioni W^{7+} da 18 MeV, e conducendo gli irraggiamenti a 600°C in vuoto (10^{-3} Pa). Questa temperatura è rappresentativa di quella prevista per i reattori a piombo di quarta generazione.

Gli irraggiamenti condotti nell'ambito del presente PAR 2014 sono invece stati effettuati utilizzando ioni Ni^{2+} da 4 MeV, che danno un rapporto ENSP maggiore in prossimità della superficie esterna, e che hanno uno 'stopping power' (energia ceduta per unità di percorso) inferiore, come meglio analizzato nel seguito. Gli irraggiamenti sono stati condotti a 600°C.

I campioni utilizzati nei PAR 2013 e 2014 sono simili: substrato di acciaio, 'buffer layer', e ricopertura di allumina (Al_2O_3). I diversi fasci ionici impiegati sono stati scelti in modo tale da ottenere profili di impiantazione, calcolati utilizzando SRIM, simili: gli ioni essenzialmente attraversano l'allumina e il buffer layer, e si impiantano prevalentemente all'interfaccia tra buffer layer e substrato, o a profondità

maggiori. Si ottiene così il profilo di danno primario (dpa) mostrato in Fig. 2: gli ioni attraversano sia il coating di allumina sia il buffer layer, causando una distribuzione di danno che presenta solo un gradiente modesto, e si impiantano all'interfaccia tra buffer layer e acciaio, o al di là di essa. Si ha così, per il coating di allumina, un danneggiamento quasi uniforme nella profondità, e quasi esente da effetti di impiantazione, mentre si ha impiantazione, e una densità di danno elevatissima, nella regione più superficiale del substrato.

Sono state irradiate piattine, ricoperte, di acciaio austenitico 316L, utilizzando il supporto appositamente progettato e presentato nel rapporto PAR 2012, e già utilizzato per gli irraggiamenti condotti nell'ambito del PAR 2013 (Fig.1). Il supporto è in grado di alloggiare 4 piattine di 1,5 cm di larghezza, per 3 cm di lunghezza ed 1 mm di spessore. Le piattine di acciaio 316L sono state fornite da ENEA.

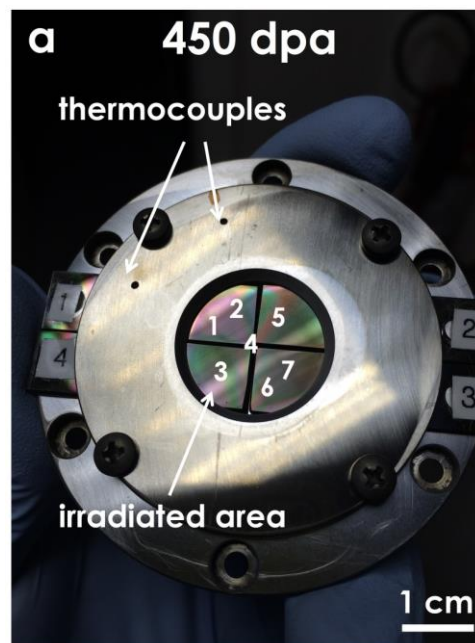


Figura 1. Supporto per le piattine sottoposte a irraggiamento.

Le piattine di AISI 316 sono state ricoperte con un coating di allumina (Al_2O_3) dello spessore di $1.5 \mu m$, previa deposizione di un buffer layer (BL) di lega FeCrAlY dello spessore di $0.2 \mu m$. I profili dei parametri di danno, calcolati mediante SRIM, sono presentati in Figura 2, e confrontati con quelli relativi agli irraggiamenti condotti nell'ambito del PAR 2013. Come risulta dalla Fig.2 i profili sono simili: Si, corretto. la perdita di energia verso gli elettroni (indicata in figura come 'ionization') declina lentamente nel coating di allumina, ha valori inferiori nel 'buffer layer', a causa della differente composizione, e quindi il picco finale nel substrato. La perdita di energia verso gli ioni (indicata in figura come 'displacive damage') invece aumenta lentamente coating, perché gli ioni perdono lentamente energia, e al

diminuire della loro energia la loro sezione d'urto di collisione aumenta, ha poca variazione nel 'buffer layer', e ha quindi il picco finale nel substrato.

Le differenze sono di natura numerica: in entrambe i casi il rapporto ENSP (Electronic to Nuclear Stopping Power) ha i valori massimi alla superficie, e poi diminuisce, ma negli irraggiamenti del PAR 2014 il valore massimo è 17.3, mentre in quelli del PAR 2013 era 13.4. Inoltre entrambe le perdite di energia, sia verso gli elettroni sia verso gli ioni, pur avendo profili simili, hanno valori più bassi nel caso degli ioni Ni^{2+} che, essendo più leggeri, danno luogo a cascate collisionali più piccole. Queste differenze consentiranno di interpretare alcune risultanze sperimentali.

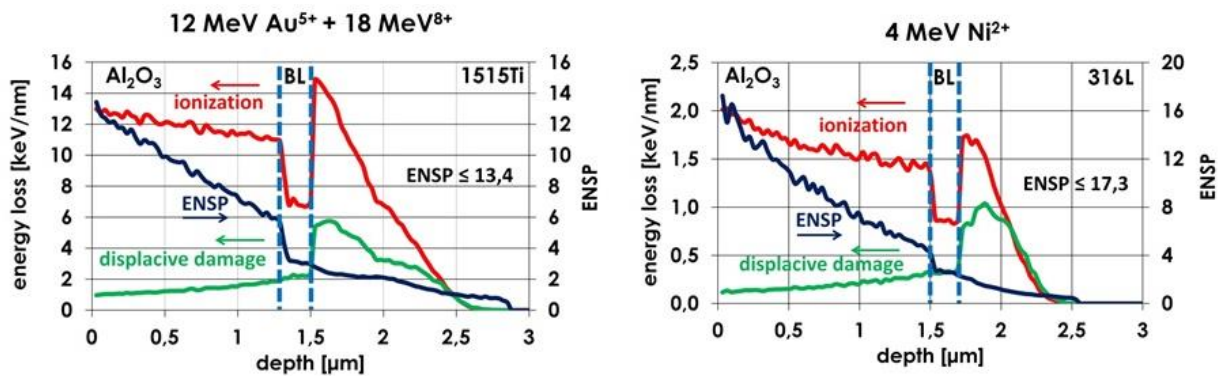


Figura 2. Profili di danno per gli irraggiamenti condotti nell'ambito del PAR 2013 (ioni Au^{5+} da 12 MeV e ioni W^{7+} da 18 MeV) e per quelli condotti nell'ambito del presente PAR 2014 (ioni Ni^{2+} da 4 MeV) (vedi la discussione nel testo).

3 Osservazioni sui campioni irraggiati

La prima osservazione, di natura macroscopica, è la constatazione che i coating, anche irraggiati fino a 450 dpa, non presentano significative criccate o delaminazioni.

Le osservazioni al TEM, e gli spettri XRD, mostrano un'evoluzione analoga a quella osservata per i campioni irraggiati nell'ambito del PAR 2013, e già presentata nel relativo rapporto. Era stata osservata una progressiva cristallizzazione, ed era stato mostrato che detta cristallizzazione era da attribuire all'irraggiamento [2-4], e non era dovuta alla temperatura durante l'irraggiamento.

Anche per i campioni irraggiati nell'ambito del PAR 2014 si osserva una progressiva cristallizzazione, con progressivo incremento della dimensione media dei grani. Questo è osservabile nelle immagini STEM (Fig.3, sinistra), e nelle figure di diffrazione (Diffraction Patterns, Fig.3, destra), che mostrano picchi cristallini via via più marcati.

Indicazioni coerenti vengono dagli spettri XRD: accanto agli ovvi picchi dovuti al substrato (316L), nei campioni irraggiati (e non in quelli non irraggiati) si osservano (Fig. 4) diversi picchi, sia pur deboli a

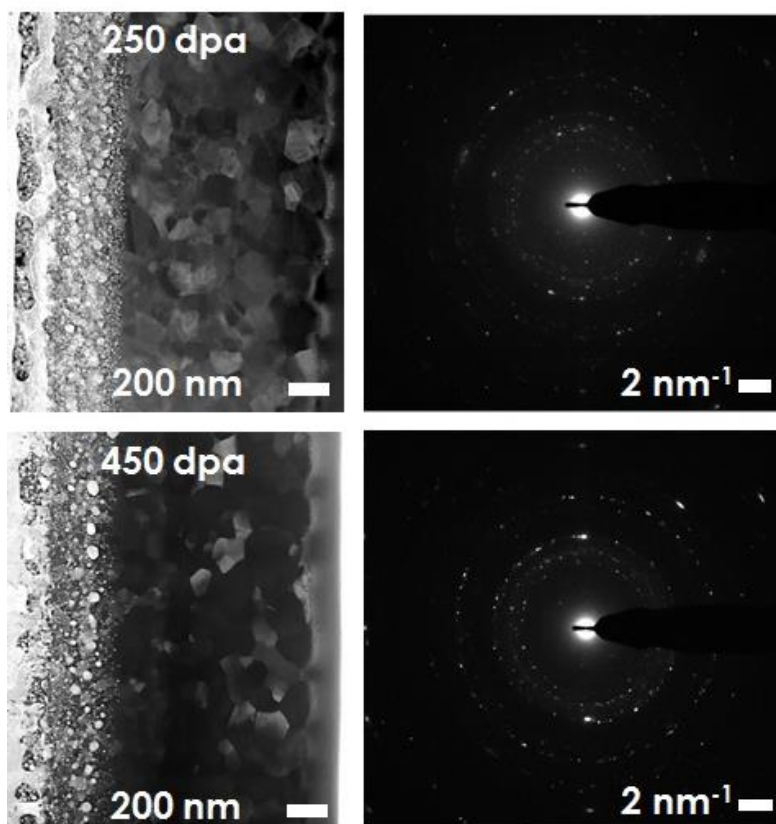


Figura 3. Immagini ottenute allo STEM (a sinistra) e relativi 'Diffraction Patterns' (a destra) per i campioni irraggiati fino a 250 e 450 dpa.

causa del limitato volume del coating, nonché della piccola dimensione dei grani, ma comunque coerenti con quelli visibili nei Diffraction Patterns, e corrispondenti alla serie γ dell'allumina, in particolare all'allumina fase δ (tetragonale).

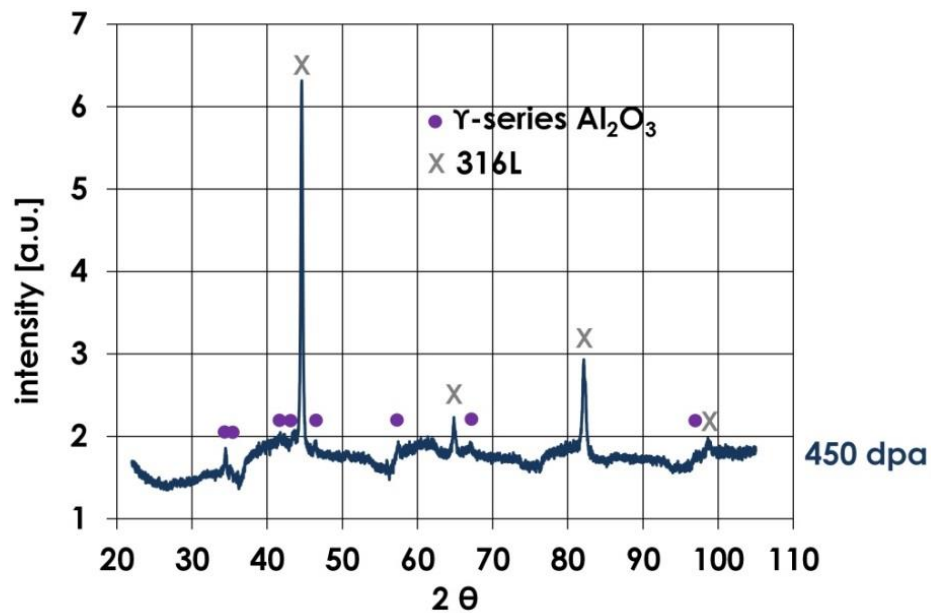


Figura 4. Spettro XRD per il campione irraggiato fino a 450 dpa.

Alcune osservazioni risultano poi dal confronto con i campioni irraggiati nell'ambito del PAR 2013, presentato in Fig. 5. Focalizzando l'attenzione sulla dimensione dei grani, in entrambe i casi essa risulta maggiore in prossimità della superficie. Questo fatto è perfettamente coerente con l'andamento del rapporto ENSP, che è maggiore in prossimità della superficie (vedi Fig.2). Inoltre, nei 2 campioni presentati le dimensioni dei grani sono molto simili, pur in presenza di dosi significativamente diverse, ed essendo ben noto (e osservato anche nel PAR 2013) che nella cristallizzazione indotta dall'irraggiamento la dimensione dei grano cresce con la dose. Questa osservazione può essere interpretata in termini di deposizione dell'energia da parte dei singoli ioni (vedi Fig.2). Gli ioni Ni^{2+} , più leggeri, danno luogo a cascate collisionali più piccole, meno efficaci nell'indurre cristallizzazione.

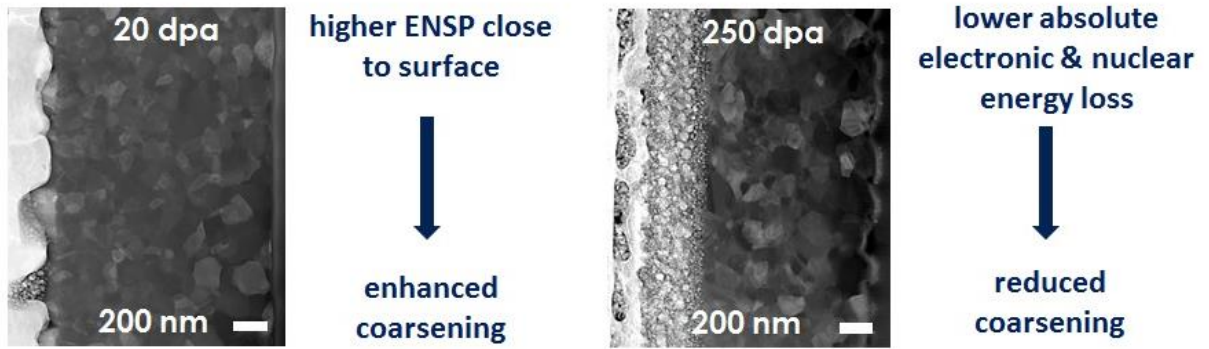


Figura 5. Immagini ottenute allo STEM per campioni irraggiati nel PAR 2013 (ioni Au^{5+} da 12 MeV e ioni W^{7+} da 18 MeV) fino a 20 dpa, e nel PAR 2014 (ioni Ni^{2+} da 4 MeV) fino a 250 dpa.

4 Interpretazione delle proprietà dei campioni irraggiati

I campioni irraggiati nell'ambito del PAR 2013, erano stati sottoposti a una dettagliata caratterizzazione delle proprietà meccaniche, mediante indentazione. Tale caratterizzazione è già presentata nel relativo rapporto, in termini dei moduli di indentazione E_{ind} , delle durezza di indentazione H , e del loro rapporto H/E . Quest'ultimo risulta di particolare interesse, poiché è un indice della resistenza all'usura del materiale, nonché un indice indiretto dalla sua resistenza a frattura.

È stato sviluppato un modello che permette di interpretare la peculiare evoluzione delle proprietà meccaniche (incremento del modulo elastico E , incremento e poi stabilizzazione e leggero decremento della durezza H) in termini di nucleazione di nanocristalli dall'amorfo, ed evoluzione della frazione cristallina e della dimensione dei nanograni. Il modello è presentato come quadro sinottico in Figura 6. Inizialmente il rivestimento di allumina, depositato mediante PLD, ha una struttura bifasica: esso è prevalentemente amorfo, con inclusioni nanocristalline ultra-fini disperse in modo omogeneo all'interno della matrice amorfa, e un volume cristallino piccolo. Il meccanismo di deformazione prevalente, al di là della deformazione plastica, è tipico degli amorfi: shear banding.

Irraggiato a una dose moderata (20 dpa nelle misure del PAR 2013) il rivestimento subisce una cristallizzazione diffusa, con la nucleazione di numerosi nano-cristalli, che sono ancora ultra fini, e non eliminano completamente la fase amorfa. La frazione di volume cristallina essendo aumentata, il modulo elastico è incrementato. Oltre la deformazione elastica, il meccanismo di deformazione di shear banding può ancora operare, nella fase amorfa ancora compresa tra i nanocristalli, ma le bande di scorrimento vengono continuamente deviate dai nanocristalli. Questa microstruttura è quella che ha il valore più alto del rapporto H/E , e la massima tenacità a frattura.

Al crescere della dose (40 dpa nelle misure del PAR 2013), la cristallizzazione procede, rendendo il rivestimento pienamente nanocristallino, con dimensioni dei nanocristalli ancora molto ridotte. La frazione di volume cristallina essendo ancora aumentata, il modulo elastico è ulteriormente incrementato. Oltre la deformazione elastica, il meccanismo di deformazione possibile è lo scorrimento dei bordi di grano. La deformabilità essendo diminuita, anche la tenacità a frattura tende a decrescere, anche se il rapporto H/E rimane vicino al suo valore massimo.

Al procedere dell'irraggiamento, la frazione cristallina, essendo ormai quasi completa, non può incrementare ulteriormente, e la cristallizzazione procede in termini di incremento della dimensione dei grani, anche se la crescita è sub-lineare rispetto alla dose. Con grani non più ultra-fini, il rivestimento tende a essere più simile a un ceramico classico. Essendo diminuito il peso dei bordi di grano, il modulo elastico ha un ulteriore piccolo incremento, mentre, essendo aumentata la dimensione dei grani, la

durezza ha un decremento, per un meccanismo del tipo Hall-Petch, e il rapporto H/E diminuisce, avvicinandosi a quello dei ceramici più classici.

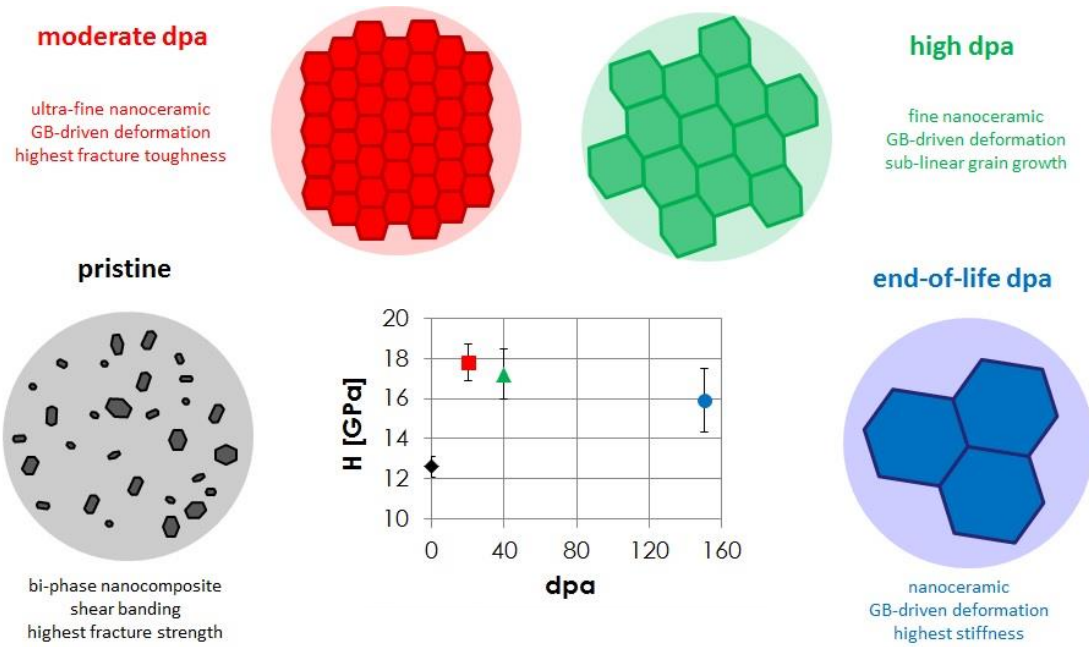


Figura 6. Quadro sinottico dell'evoluzione della microstruttura e delle proprietà dei rivestimenti di allumina sottoposti a irraggiamento.

5 Conclusioni

Campioni di rivestimenti di allumina (Al_2O_3) depositi mediante PLD sono stati sottoposti a irraggiamento con ioni, fino a dosi di 450 dpa, almeno pari, se non superiori, alle dose previste a fine vita per i reattori di quarta generazione a piombo. Anche a dosi così elevate i rivestimento non hanno mostrato significative cricature o delaminazioni, confermando l'interesse per questo tipo di rivestimenti.

L'analisi dei campioni irraggiati ha permesso di mettere a fuoco la progressiva evoluzione della loro microstruttura, che inizialmente è bifasica, con una matrice amorfa, predominante, entro cui sono dispersi nanocristalli ultra-fini, e che con il procedere dell'irraggiamento cristallizza, dapprima in termini di incremento della frazione cristallina, e successivamente in termini di incremento della dimensione media dei grani. L'evoluzione della microstruttura permette di interpretare in modo coerente l'evoluzione delle proprietà meccaniche, che è monotona con la dose per quanto riguarda il modulo elastico, ma non è monotona per quanto riguarda altri parametri, come la durezza.

6 Riferimenti bibliografici

[1] S.J. Zinkle,

J. Nucl. Mater. **219** (1995) 113-127.

[2] P.D. Edmondson, Y. Zhang, S. Moll, F. Namavar, W.J. Weber,

Irradiation effects on microstructure change in nanocrystalline ceria – Phase, lattice stress, grain size and boundaries

Acta Materialia **60** (2012) 5408–5416

[3] R. Nakamura, M. Ishimaru, H. Yasuda, and H. Nakajima

Atomic rearrangements in amorphous Al₂O₃ under electron-beam irradiation

J. Appl. Phys. **113** (2013) 064312

[4] J. Murray, K. Song, W. Huebner, M. O'Keefe

Electron beam induced crystallization of sputter deposited amorphous alumina thin films

Materials Letters **74** (2012) 12–15

7 Abbreviazioni ed acronimi

JANNUS: Joint Accelerators for Nano science and Nuclear Simulation

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

SRMP: Service de Recherches en Métallurgie Physique

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

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

dpa: displacement per atom

TEM: Transmission Electron Microscopy

XRD: X-Ray Diffraction

SEM: Scanning Electron Microscopy

ENSP: Electronic to Nuclear Stopping Power

SRIM: Stopping and Range of Ions in Matter

Report sulla caratterizzazione di materiali strutturali ricoperti per applicazioni nucleari

Autori:

F. Nanni, F.R. Lamastra, M. Bragaglia UNITV

G. Forasassi UNIPI

M. Angiolini ENEA

A. Bellucci C.S.M. S.p.A.

Sommario

1	Introduzione	3
2	Progettazione della campagna di irraggiamento	4
3	Analisi SEM/EDS e XRD su campioni sottoposti a irraggiamento con ioni pesanti	5
4	Conclusioni	14
5	Bibliografia.....	15
6	Allegati.....	16

1 Introduzione

Il presente documento riporta sulle attività di caratterizzazione del comportamento sotto irraggiamento con ioni pesanti di rivestimenti protettivi, svolte nell'ambito dell'azione LP2-B1 dell'accordo di programma ENEA-MISE 2014-15. L'attività si inserisce nel contesto delle attività di ricerca e sviluppo sulle ricoperture per la protezione dalla corrosione da metallo liquido pesante, per materiali strutturali utilizzati in ambito nucleare.

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

L'irraggiamento con ioni presenta infatti rispetto ai neutroni, numerosi vantaggi. Date le modalità con cui vengono prodotti, l'irraggiamento con fasci di neutroni non permette di condurre studi che coinvolgano una vasta gamma di condizioni sperimentali. Al contrario, l'irraggiamento con ioni offre una grande flessibilità e permette di variare con relativa facilità i parametri di irraggiamento, come energia degli impatti, difetti prodotti per impatto etc., cambiando massa ed energia dei proiettili, consentendo di simulare urti con neutroni con un vasto spettro di energie; un altro vantaggio è la possibilità di variare il flusso dei proiettili per indagare gli effetti di dose rate. Rispetto ai neutroni, l'irraggiamento con particelle pesanti ha l'ulteriore vantaggio di raggiungere un danno da spostamento elevato in tempi brevi consentendo di abbreviare il tempo di irraggiamento ed ottenere in ore o giorni lo stesso danno ottenibile in anni di irraggiamento in pila.

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

In questo ambito, sono state progettate esperienze di irraggiamento presso la facility di irraggiamento SIRAD dei Laboratori Nazionali di Legnaro (LNL) dell'Istituto Nazionale di Fisica Nucleare (INFN). Abbiamo presentato, nel corso del 2013, due progetti che sono stati entrambi valutati positivamente dalla commissione scientifica che ha attribuito quattro giorni di tempo macchina complessivi su due sessioni.

Una proposta dal titolo "Advanced Coatings under Extreme Irradiation Conditions" (acronimo ACEIC) ha riguardato l'irraggiamento di rivestimenti costituiti da un buffer FeCrAlY spesso 500 nm ed un riporto di allumina amorfa dispendo 8 microns prodotta per Pulsed Laser Deposition (PLD) realizzato dall'Istituto Italiano di Tecnologia IIT in collaborazione col Politecnico di Milano.

La seconda proposta dal titolo "Study of the effect of high fluence irradiation on the swelling and microstructural behavior of anti corrosion coatings for high temperature operation of steels in heavy liquid metals" (acronimo LP2-B1) ha riguardato l'irraggiamento di rivestimenti costituiti da un riporto a base FeCrAlY spesso 7 microns depositato per Arc-PVD ed un top layer spesso 1 micron di allumina prodotto per sputtering a radiofrequenza realizzato dal centro sviluppo materiali.

Gli irraggiamenti si sono tenuti nel Luglio e nel Dicembre 2014.

Entrambi i rivestimenti sono stati depositati su acciaio AISI 316.

Nel Dicembre 2014 è stata presentata un'altra proposta di irraggiamento dal titolo:

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

Anch'essa ha avuto valutazione positiva e le sono stati attribuiti quattro giorni di tempo macchina complessivi su due sessioni. Una si è tenuta nel Luglio 2015, l'altra si terrà nel Dicembre 2015. Il testo della proposta viene allegato alla fine del presente rapporto.

2 Progettazione della campagna di irraggiamento

La campagna di irraggiamenti è stata progettata impiegando lo strumento di simulazione numerica SRIM¹ che è un gruppo di programmi per il calcolo della diffusione degli ioni accelerati nella materia. Il codice SRIM^{3,4,5} utilizza un metodo di simulazione Monte Carlo e una trattazione quantomeccanica delle collisioni atomiche e permette il calcolo dei parametri come

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

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

Il calcolo della dose in DPA in funzione della profondità di penetrazione è stato fatto in accordo con la Standard Pratiche ASTM E521-96⁶.

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

Gli irraggiamenti sono stati eseguiti impiegando ioni ⁵⁸Ni con un'energia di 110 MeV.

L'energia degli ioni è stata scelta in modo da avere il danno da spostamento richiesto nella regione dell'interfaccia fra il rivestimento ed il substrato uno o due microns lontano dalla zona di impiantazione come mostrato nello schema in figura sotto.

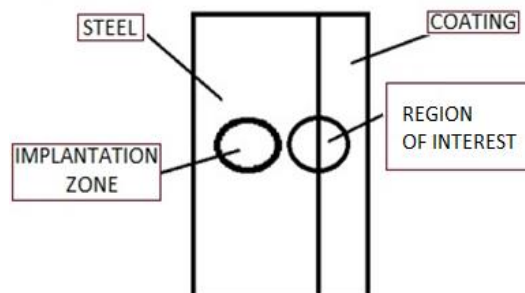


Fig. 1 schema degli esperimenti di irraggiamento.

Gli irraggiamenti sono stati fatti a temperatura ambiente ed a 550° C.

Tutte le prove sono state progettate per raggiungere una dose di 16 DPA nella regione di interesse.

La fluenza effettivamente raggiunta nelle due sessioni in un caso ci ha permesso di avvicinarci molto alla dose in progetto, in un altro, per via di problemi all'acceleratore è stata circa metà della dose in progetto.

Durante gli irraggiamenti eseguiti a temperatura ambiente si è raggiunta una dose di circa 15 DPA nella regione di interesse per una fluenza Φ di $1,5E16$ ioni per cm^2 (vedi figura sotto)

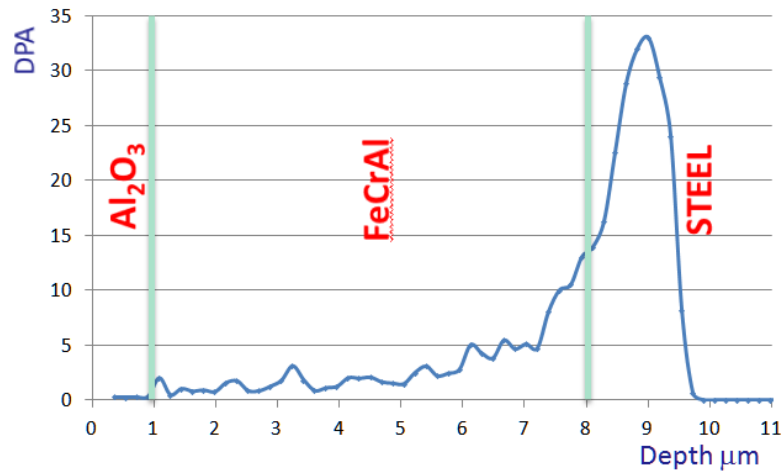


Fig.2 Dose DPA in funzione della profondità di penetrazione per gli irraggiamenti a temperatura ambiente.

Durante gli irraggiamenti eseguiti a 550°C si è raggiunta una dose di circa 8 DPA nella regione di interesse per una fluenza Φ di 7,2 E15 ioni per cm^2 (vedi figura sotto)

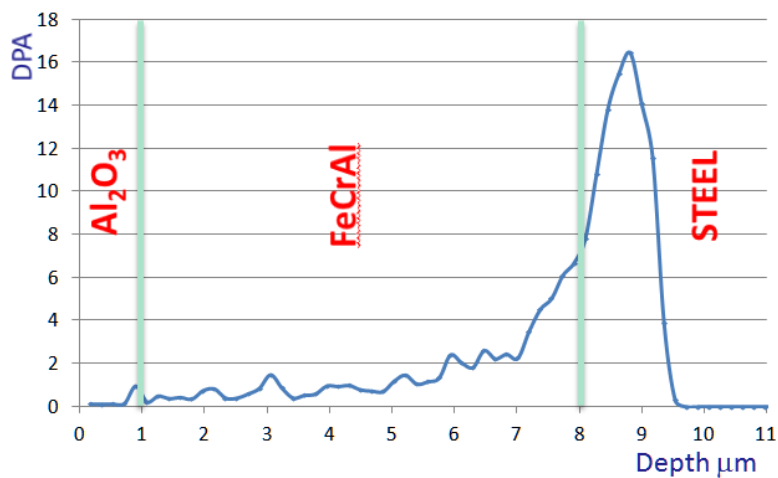


Fig.3 Dose DPA in funzione della profondità di penetrazione per gli irraggiamenti a 550°C.

3 Analisi SEM/EDS e XRD su campioni sottoposti a irraggiamento con ioni pesanti

I campioni analizzati sono stati i seguenti:

(a) 5 μm Al_2O_3 (PLD)/ 500 nm FeCrAlY/316 as-deposited;

- (b) 5 μm Al_2O_3 (PLD)/ 500 nm FeCrAlY/316 irradiato (15 DPA a RT);
- (c) 5 μm Al_2O_3 (PLD)/ 500 nm FeCrAlY/316 irradiato (8 DPA a 550°C);
- (d) Al_2O_3 (RF sputtering)/FeCrAl (arc-PVD)/ 316 as-deposited;
- (e) Al_2O_3 (RF sputtering)/FeCrAl (arc-PVD)/ 316 irradiato (15 DPA a RT);
- (f) Al_2O_3 (RF sputtering)/FeCrAl (arc-PVD)/ 316 irradiato (8 DPA a 550°C).

Nelle figure (4-6) sono riportate le micrografie SEM e analisi EDS della superficie del campione 5 μm Al_2O_3 (PLD)/ 500 nm FeCrAlY/316 irradiato a 15 DPA a RT.

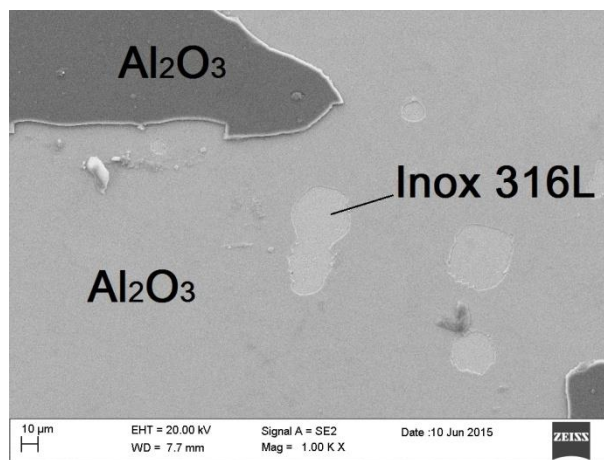
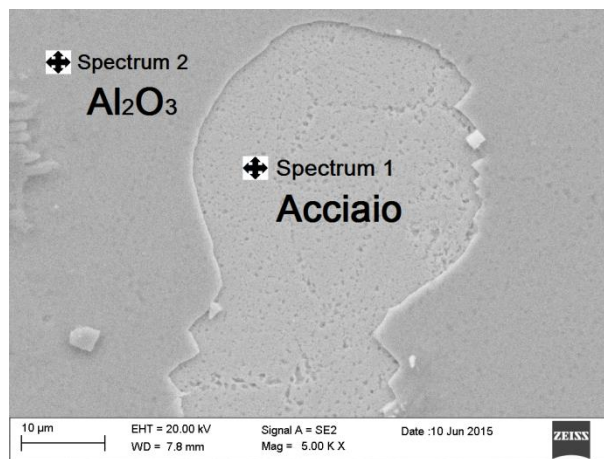


Fig. 4 Micrografia SEM della superficie del campione 5 μm Al_2O_3 / 500 nm FeCrAlY/ 316 dopo irraggiamento a 15 DPA a RT



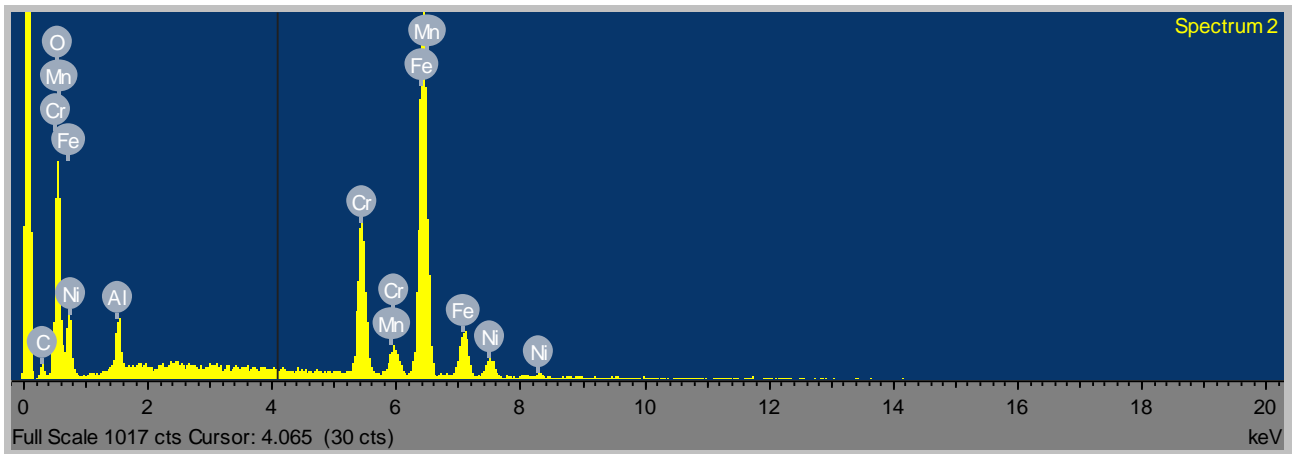
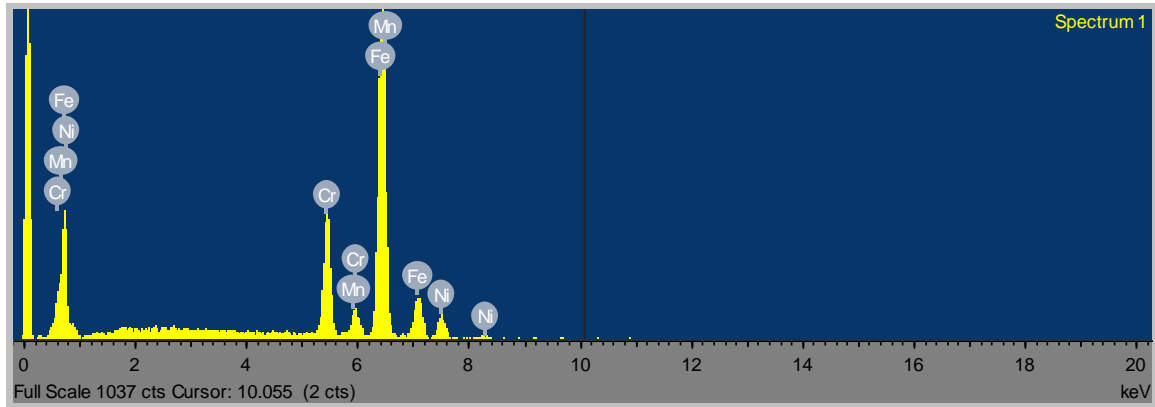
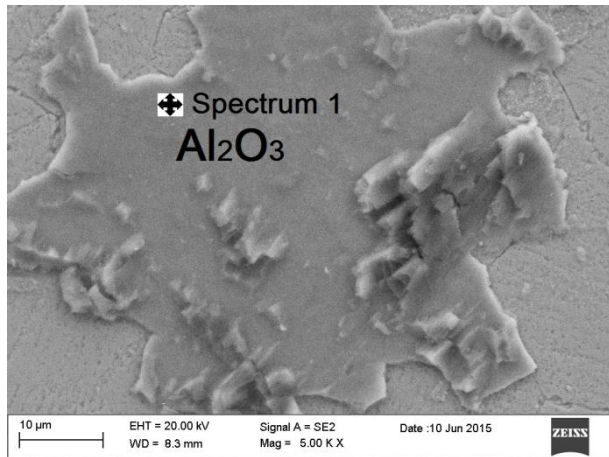
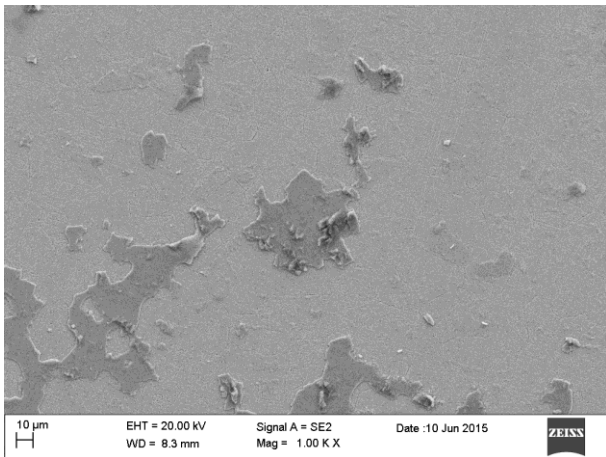


Fig. 5 Micrografia SEM e analisi EDS della superficie del campione 5 μm Al_2O_3 / 500 nm FeCrAlY/ 316 dopo irraggiamento a 15 DPA a RT



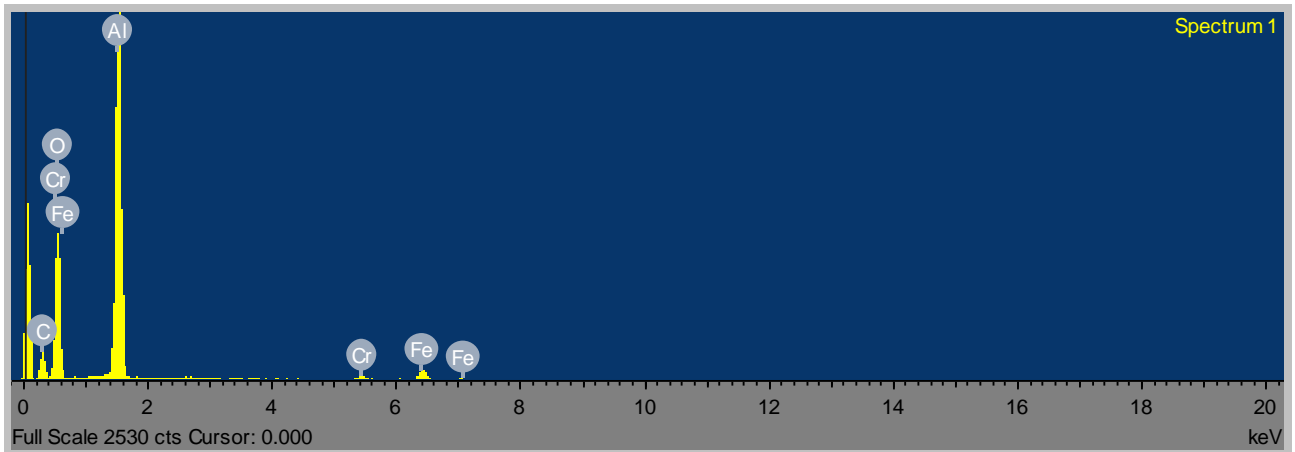


Fig. 6 Micrografie SEM e analisi EDS della superficie del campione 5 μm Al_2O_3 / 500 nm FeCrAlY / 316 dopo irraggiamento a 15 DPA a RT

Dalle caratterizzazioni SEM/EDS è risultato che in alcune zone di dimensioni di circa decine di micron, l'irraggiamento a RT causa la rimozione del rivestimento con esposizione del substrato. L'analisi EDS effettuata su queste regioni (Fig.4, spectrum 1) mostra solo i picchi caratteristici degli elementi dell'acciaio (Fe, Ni, Mn, Cr), non ha rilevato i segnali di Al e O.

Nelle figure (7-8) sono riportate le micrografie SEM e analisi EDS della superficie del campione 5 μm Al_2O_3 (PLD)/ 500 nm FeCrAlY /316 irraggiato a 8 DPA a 550°C.

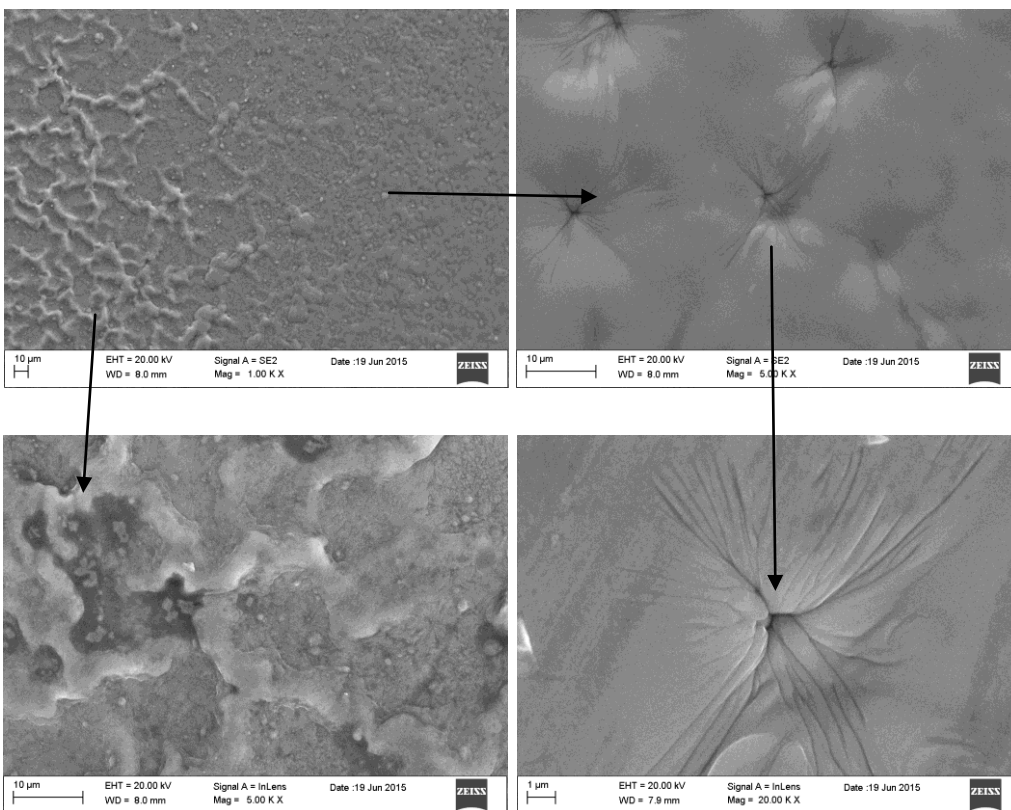
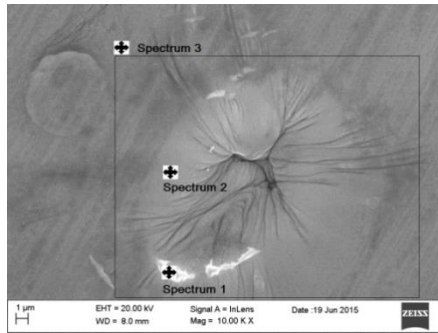
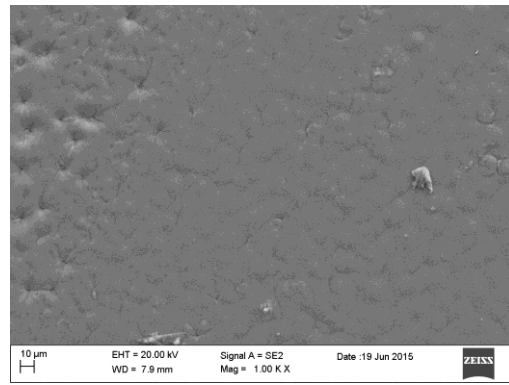
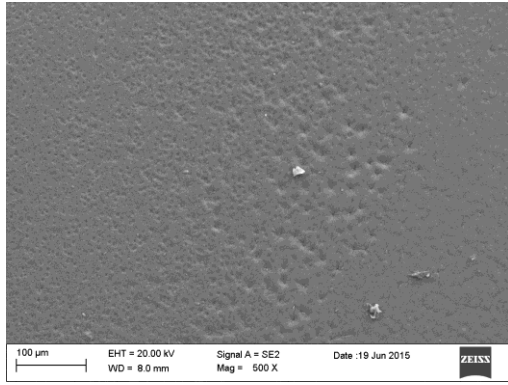


Fig. 7 Micrografie SEM della superficie del campione 5 μm Al_2O_3 / 500 nm FeCrAlY / 316 dopo irraggiamento a 8 DPA a 550°C



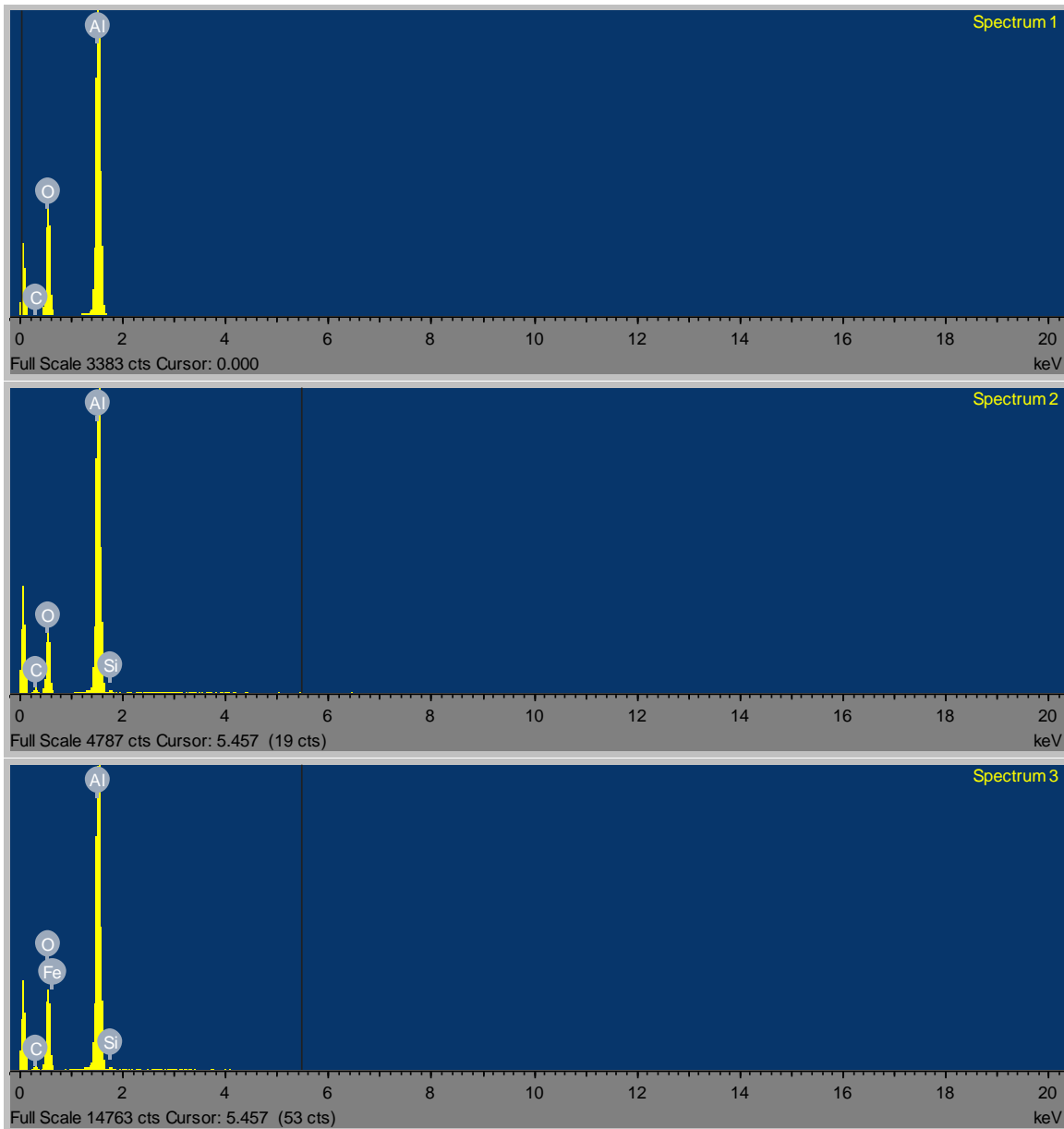


Fig. 8 Micrografie SEM e analisi EDS della superficie del campione 5 μm Al_2O_3 / 500 nm FeCrAlY / 316 dopo irraggiamento a 8 DPA a 550°C

A seguito dell'irraggiamento a 550°C non sono presenti zone in cui il rivestimento di allumina è stato rimosso, in tutte le analisi EDS effettuate sulla superficie i picchi principali rilevati sono quelli di Al e O (Fig. 8). La morfologia in alcune zone mostra i segni dell'irraggiamento (Fig. 7).

Sui campioni sottoposti ad irraggiamento e per riferimento sui campioni as-deposited sono state effettuate misure di diffrazione a raggi X per valutare l'effetto dell'irraggiamento sulle fasi cristalline. Gli spettri sono stati acquisiti utilizzando l'ottica delle polveri nelle seguenti condizioni: sorgente Cu-K α ($\lambda=1.54056$ Å), θ -2 θ scan, 2 θ 10-80°, time per step 2 s, step size 0.02°.

Nelle Figure(9-11) sono riportati gli spettri XRD dei campioni 5 μm Al_2O_3 / 500 nm FeCrAlY / 316, as deposited ed irraggiati.

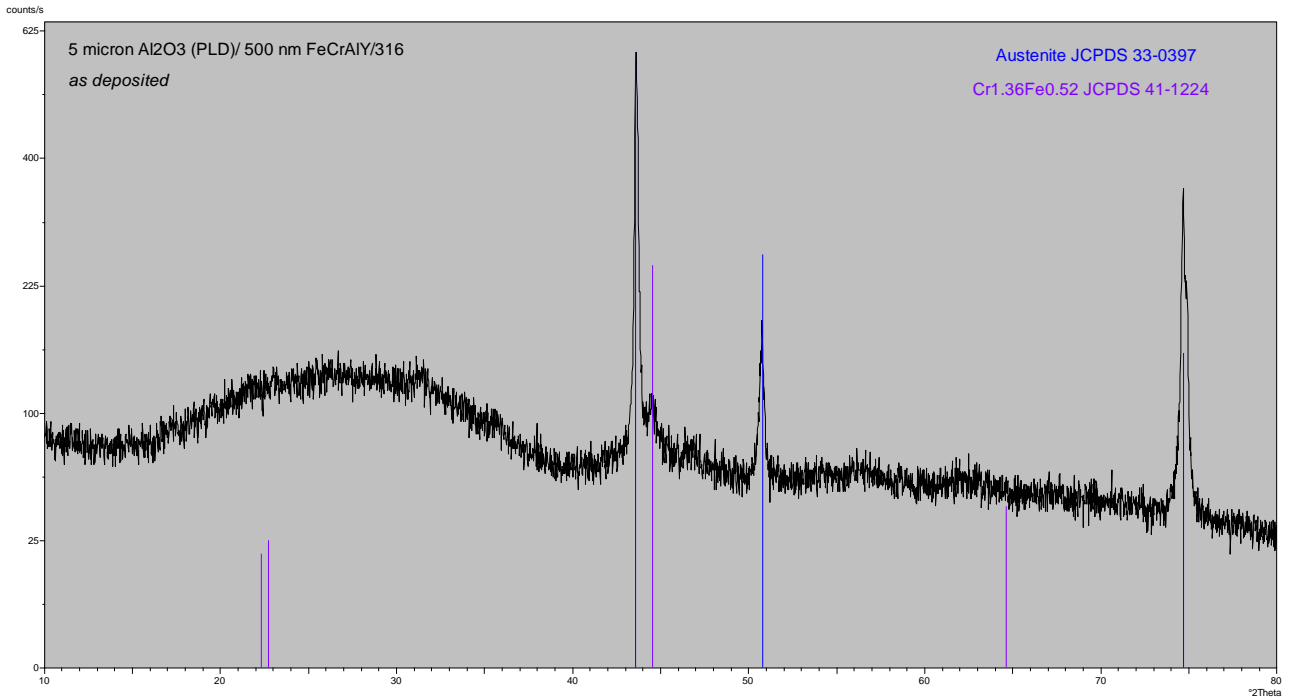


Fig. 9 Pattern di diffrazione di raggi X del campione 5 μ m Al₂O₃/ 500 nm FeCrAlY/ 316 as-deposited

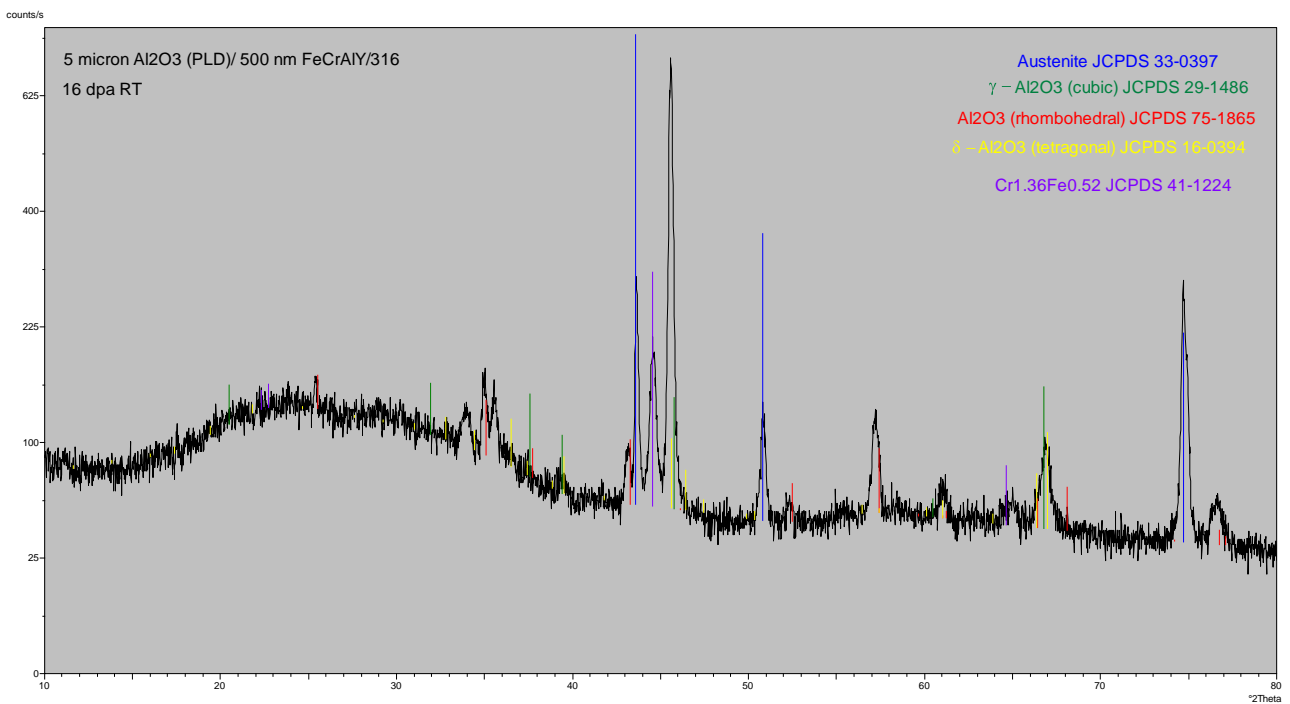


Fig. 10 Pattern di diffrazione di raggi X del campione 5 μ m Al₂O₃/ 500 nm FeCrAlY/ 316 dopo irraggiamento a 15 DPA a RT

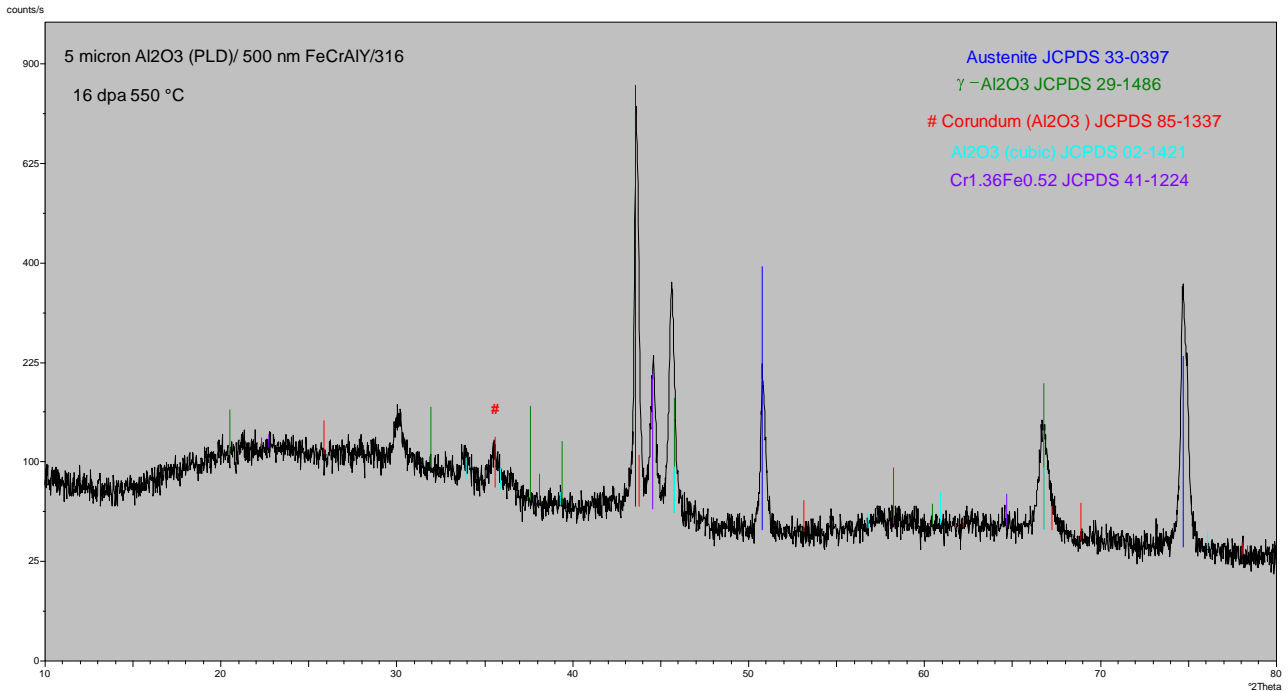


Fig. 11 Pattern di diffrazione di raggi X del campione 5 μm Al_2O_3 / 500 nm FeCrAlY/ 316 dopo irraggiamento a 8 DPA a 550°C

L'analisi XRD ha rilevato la presenza di diverse fasi cristalline nei rivestimenti PLD di allumina irraggiati (Fig. 10 e 11) non presenti nel rivestimento as-deposited (Fig. 9): Al_2O_3 (romboedrica), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (cubica) e $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (tetragonale) a seguito dell'irraggiamento a RT e Corindone (romboedrica), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (cubica), e Al_2O_3 (cubica) a seguito dell'irraggiamento a 550°C.

L'analisi XRD effettuata sui campioni irraggiati a 550°C e a RT ha rilevato inoltre un picco molto intenso a circa 2θ 46° non identificato nella procedura di search match e che non corrisponde a nessuna delle fasi cristalline costituite da Al e O; Fe e Cr; Fe e Al; Fe, Cr e Al, le cui schede JCPDS sono registrate nella database PCPDFWIN.

Nelle figure (12-14) sono riportate le micrografie SEM dei campioni Al_2O_3 (RF sputtering)/FeCrAl (arc-PVD)/ 316 as-deposited e sottoposti a irraggiamento, che mostrano come l'irraggiamento non modifica in modo significativo la microstruttura superficiale del rivestimento.

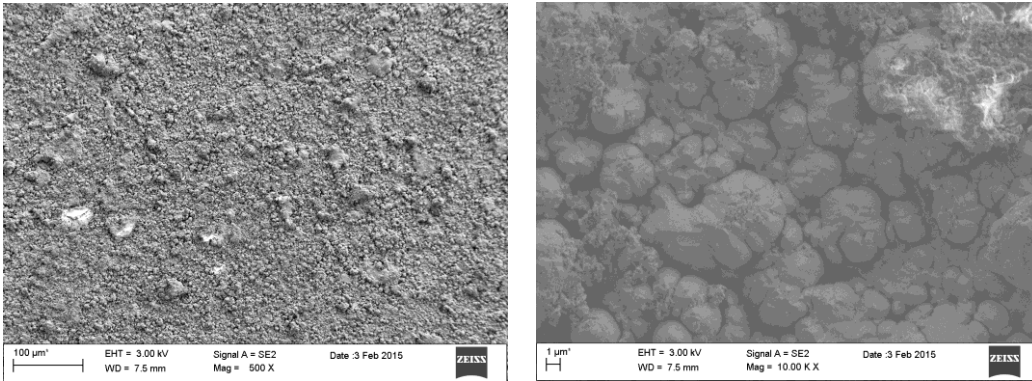


Fig. 12 Micrografie SEM della superficie del campione Al₂O₃(RF sputtering)/FeCrAl (arc-PVD)/316 as-deposited

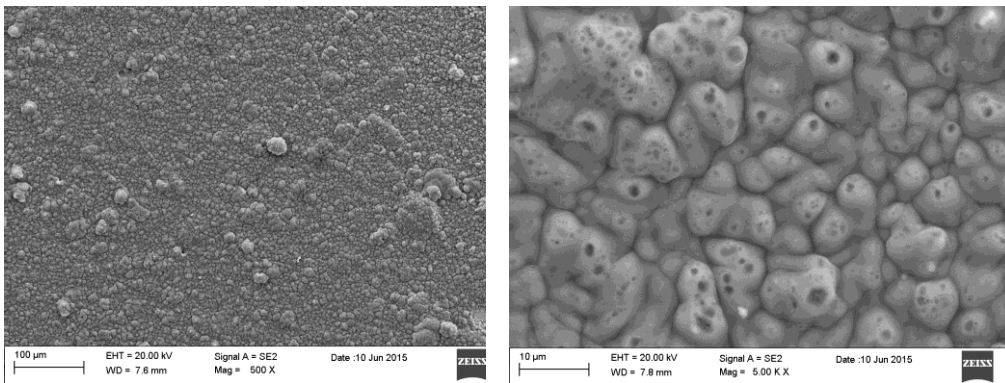


Fig. 13 Micrografie SEM della superficie del campione Al₂O₃(RF sputtering)/FeCrAl (arc-PVD)/316 dopo irraggiamento a 15 DPA a RT

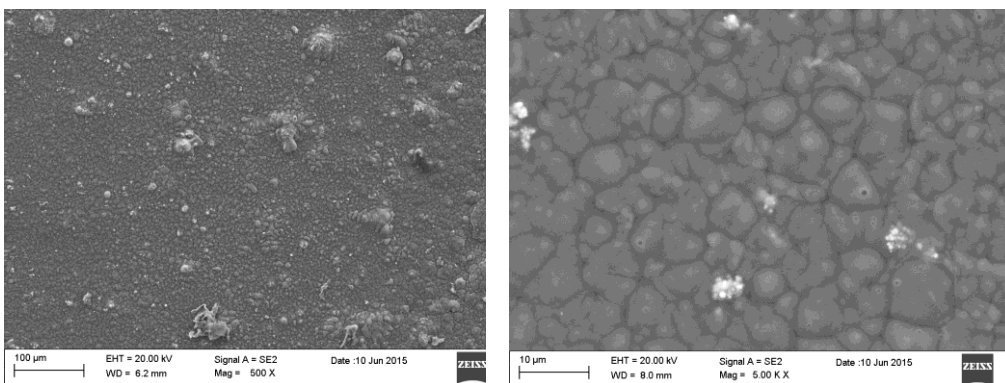


Fig. 14 Micrografie SEM della superficie del campione Al₂O₃(RF sputtering)/FeCrAl (arc-PVD)/316 dopo irraggiamento a 8 DPA a 550°C

In figura 15 sono riportati gli spettri XRD dei campioni Al₂O₃(RF sputtering)/FeCrAl (arc-PVD)/316, as deposited ed irraggiati.

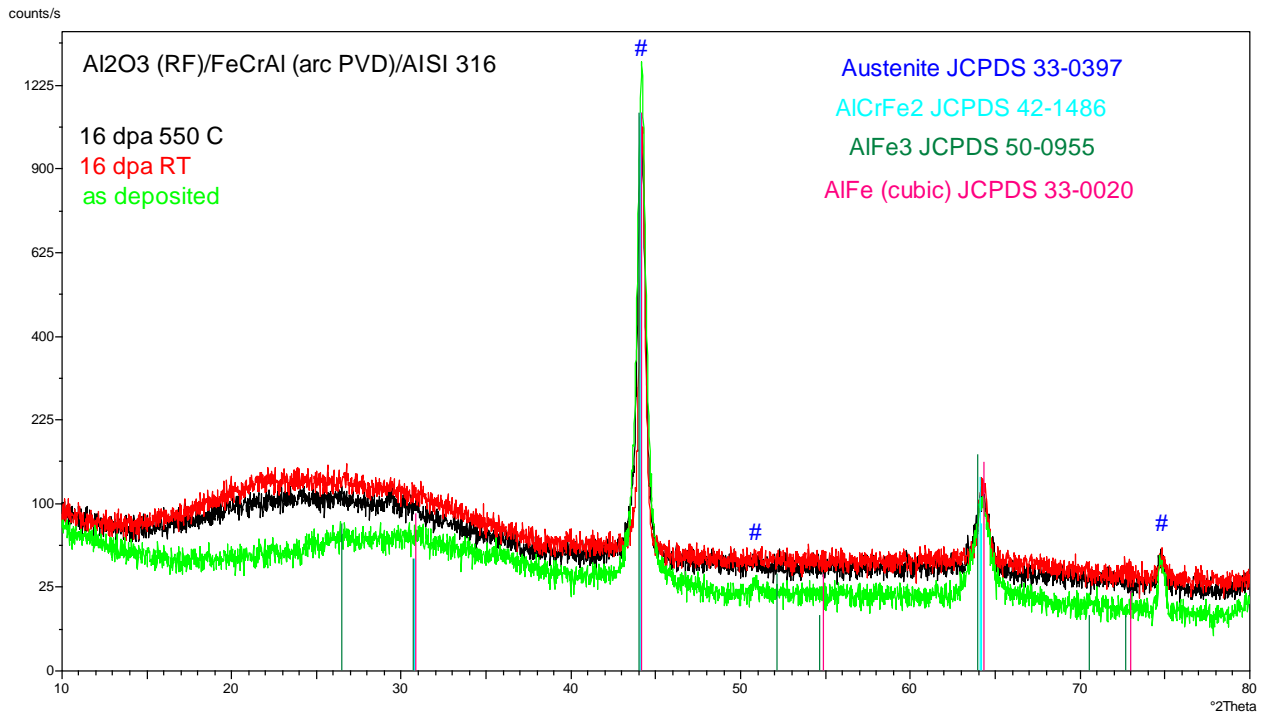


Fig. 15 Pattern di diffrazione di raggi X dei campioni (RF sputtering)/FeCrAl (arc-PVD)/ 316 as-deposited e sottoposti a irraggiamento

L'irraggiamento non ha influenza sulle fasi presenti nel campione as-deposited. In dettaglio l'allumina rimane amorfa e non subiscono variazioni le fasi cristalline attribuibili al FeCrAl identificate dalle schede JCPDS relative a AlCrFe₂, AlFe₃, AlFe.

4 Conclusioni

Sono state effettuate analisi SEM/EDS e XRD su campioni Al₂O₃ (PLD)/FeCrAlY/316 e Al₂O₃(RF)/ FeCrAl (arcPVD)/316 as-deposited e sottoposti a irraggiamento con ioni pesanti. Dalle caratterizzazioni SEM/EDS è risultato che nei campioni PLD l'irraggiamento a RT causa la rimozione del rivestimento con esposizione del substrato in acciaio in alcune zone di dimensioni di circa decine di micron invece a seguito dell'irraggiamento a 550°C non sono presenti zone in cui il rivestimento di allumina è stato rimosso. L'analisi XRD ha rilevato la presenza di diverse fasi cristalline nei rivestimenti PLD di allumina irraggiati non presenti nel rivestimento as-deposited: Al₂O₃ (romboedrica), γ -Al₂O₃ (cubica) e δ -Al₂O₃ (tetragonale) a seguito dell'irraggiamento a RT e Corindone (romboedrica), γ - Al₂O₃ (cubica), e Al₂O₃ (cubica) a seguito dell'irraggiamento a 550°C. Dalle analisi SEM/EDS e XRD condotte sui campioni Al₂O₃(RF)/ FeCrAl (arc PVD)/316 è risultato che l'irraggiamento non modifica in modo significativo la microstruttura superficiale del rivestimento di Al₂O₃ e che non ha influenza sulle fasi presenti nel campione as-deposited. In dettaglio l'allumina rimane amorfa e non subiscono variazioni le fasi cristalline attribuibili al FeCrAl identificate dalle schede JCPDS relative a AlCrFe₂, AlFe₃, AlFe.

5 Bibliografia

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

6 Allegati

LP2-B1C Proposal

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

LP2-B1C Proposal

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

Massimo Emilio Angiolini^{1*}, Alessandra Bellucci², Francesca Lamastra³, Francesca Nanni³,
Mariano Tarantino⁴

***Spokesperson**

¹ *ENEA Technical Unit for Fission Technologies, Rome Italy*

² *Centro Sviluppo Materiali S.p.A, Castel Romano, Rome, Italy*

³ *Faculty of Engineering University of Rome "Tor Vergata, Rome, Italy*

⁴ *ENEA Technical Unit of Experimental Engineering, Brasimone, Bologna, Italy*

I. Scientific motivation of the research

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

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

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

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

In contrast, coatings and surface treatments are promising as the method that adds only high corrosion resistance leaving unchanged the good mechanical and irradiation properties of the structural steels. This

approach has also the advantage of using materials with properties assessed and already codified in international regulations [4].

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

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

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

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

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

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

On the contrary ions irradiations offer the advantage of a great flexibility. The mass of the projectiles can be easily varied and by using light or heavy ions, the recoil spectrum can be modified in order to cover the

significant ranges of the neutron recoil spectrum. Another advantage is the ability to vary the ion energy over a broad range from 100 keV for surface damage performed in ion implanters up to several hundred MeV performed in high energy accelerators required to create a uniform displacement damage in the 4-10 μm coating thickness. Variation of the ion flux allow to investigate dose rate effects. Moreover, ion irradiation does not activate the materials and this fact allows the experimental conditions to be kept simple and avoids the use of hot cells. Finally to study the material properties under reactor conditions long irradiation times are required: the use of accelerated high energy ions offer the possibility to shorten the irradiation time to obtain the same displacement damage as measured in displacements per atom.

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

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

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

II. Proposed experiment

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

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

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

The previous irradiation performed in July 2014, which was the first of the campaign, allowed us to reach an irradiation fluence of 25 DPA on the samples which were irradiated at room temperature (RT) by a focused beam. For the first semester 2015 we propose to continue the experimental campaign started last year in order to obtain irradiation data at higher fluences up to 50 DPA which can be reached in 3 days by optimizing the Tandem-XTU accelerator transmission. The samples will be irradiated at RT (3 days to reach 50 DPA with a standard focused beam) and at 500°C (3 days to reach 50 DPA with a standard focused beam and the heated sample holder): the data from the irradiation at RT will be compared with the high

temperature irradiation data to establish the irradiation conditions which better approach the material degradation inside the nuclear reactor.

III. Beam time request

The 50 DPA dose can be reached in 3 day irradiation with a 110 MeV ^{58}Ni beam (Tandem accelerator operating at 10 MV with one stripper, by selecting the more probable ion) and the Tandem transmission of 40% with 1000 nA from the source: the feasibility of these conditions has been already proved in a standard test performed at the end of the irradiation beam experiment of July 2014.

We ask for a total of 6 day for the next semester:

- 3 days to irradiate samples with a focused beam up to 50 DPA at RT;
- 3 days to irradiate samples with a focused beam up to 50 DPA at 500°C by using also the heated sample holder.

(Preferred period: the end of the semester in July 2015)

Bibliography

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