

Titolo

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

Ente emittente CIRTEN (IIT)

PAGINA DI GUARDIA

Descrittori

Tipologia del documento: **Rapporto Tecnico**

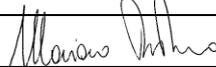
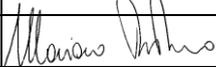
Collocazione contrattuale: Accordo di programma ENEA-MSE su sicurezza nucleare e reattori di IV generazione

Argomenti trattati: Generation IV reactors
 Caratterizzazione dei materiali
 Tecnologia dei Metalli Liquidi

Sommario

Oggetto di questo task è il proseguimento dello sviluppo e della caratterizzazione di rivestimenti di allumina (Al_2O_3), prodotti mediante ablazione laser e destinati a svolgere la funzione di barriera anticorrosiva nei sistemi nucleari a fissione di quarta generazione che utilizzano come termovettore metalli liquidi pesanti, in particolare Pb o l'eutettico Pb-Bi. Le prove di corrosione in piombo stagnante in condizioni "dissolutive" (550 °C per 4000 ore) hanno mostrato il permanere delle buone proprietà protettive dei rivestimenti di allumina. Particolari campioni in geometria piana sono stati irraggiati con ioni, fino a dosi anche molto elevate, mostrando una progressiva cristallizzazione dei rivestimenti di allumina. Inoltre alcuni campioni irraggiati sono stati sottoposti a prove di corrosione in piombo stagnante a 550 °C per 1000 ore, analoghe alle prove di 4000 ore cui sono stati sottoposti i campioni 'as deposited', ottenendo risultati analoghi ai primi e mostrando quindi che l'irraggiamento non pregiudica le buone proprietà protettive dei rivestimenti di allumina. Al fine di valutare gli sforzi all'interfaccia che determinano l'integrità dei rivestimenti, è stato realizzato, collaudato e validato un apparato per la misura degli sforzi residui e del coefficiente di dilatazione termica di film sottili supportati. L'apparato costituisce un'implementazione ottica dello storico metodo di Stoney basato sulla curvatura indotta in un sistema substrato/film dagli sforzi presenti nel film.

Note
Copia n.
In carico a:

2			NOME			
			FIRMA			
1			NOME			
			FIRMA			
0	EMISSIONE	18/12/17	NOME	M. Tarantino		M. Tarantino
			FIRMA			
REV.	DESCRIZIONE	DATA		CONVALIDA	VISTO	APPROVAZIONE



C I R T E N
Consorzio Interuniversitario per la Ricerca **T**ecnologica **N**ucleare
INTER-UNIVERSITY CONSORTIUM FOR NUCLEAR TECHNOLOGICAL RESEARCH

Politecnico di Milano - Dipartimento di Energia

Istituto Italiano di Tecnologia – CNST@PoliMI

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

Autori

Marco BEGHI (PoliMI)

Fabio DI FONZO, Francisco GARCIA FERRE', Matteo VANAZZI (IIT)

CERSE-POLIMI RL 110/2017

Lavoro svolto in esecuzione dell'Attività LP1. C2.2-3
AdP MSE-ENEA sulla Ricerca di Sistema Elettrico - Piano Annuale di Realizzazione 2016
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	3
1. Introduzione	4
2. Prove di corrosione	6
3. Prove di irraggiamento	9
4. Misura del coefficiente di dilatazione termica	13
5. Bibliografia	18



Sommario

Oggetto di questo task è il proseguimento dello sviluppo e della caratterizzazione di rivestimenti di allumina (Al_2O_3), prodotti mediante ablazione laser e destinati a svolgere la funzione di barriera anticorrosiva nei sistemi nucleari a fissione di quarta generazione che utilizzano come termovettore metalli liquidi pesanti, in particolare Pb o l'eutettico Pb-Bi.

Il porta-campioni–manipolatore che permette le deposizioni in geometria cilindrica è stato utilizzato per produrre campioni con i quali sono state realizzate prove di corrosione in piombo stagnante a 550 °C per 4000 ore in condizioni “dissolutive”; queste prove hanno mostrato il permanere, anche per questa durata, superiore a quelle dei test di 1000 e 2600 ore condotti in precedenza, delle buone proprietà protettive dei rivestimenti di allumina.

Sono stati altresì prodotti campioni in geometria piana (lastrina) adatti a essere irraggiati. Questi campioni sono stati irraggiati con ioni, fino a dosi anche molto elevate, al fine di approfondire l'analisi, già iniziata negli anni precedenti, dell'evoluzione della microstruttura dei rivestimenti di allumina. I rivestimenti, che hanno inizialmente una struttura prevalentemente amorfa, con germi nanocristallini, subiscono una progressiva cristallizzazione, indotta dall'irraggiamento, che determina un'evoluzione delle proprietà. Gli irraggiamenti sono stati condotti in condizioni il più possibile simili a quelli effettuati nel PAR 2014, ma con fasci ionici diversi, e hanno permesso di riscontrare alcune differenze nell'evoluzione della microstruttura, differenze appunto attribuibili alla diversità del tipo di ioni.

Inoltre alcuni campioni irraggiati sono stati sottoposti a prove di corrosione in piombo stagnante a 550 °C per 1000 ore, analoghe alle prove di 4000 ore cui sono stati sottoposti i campioni ‘as deposited’. Gli esiti di queste prove di corrosione sono analoghi a quelli dei campioni ‘as deposited’, mostrando quindi che l'irraggiamento non pregiudica le buone proprietà protettive dei rivestimenti di allumina.

L'integrità meccanica dei rivestimenti può venire meno a causa di sforzi che si accumulano all'interfaccia, a causa di sforzi residui dovuti al processo di deposizione, o a causa della differenza di dilatazione termica tra substrato e rivestimento. Entrambe i fenomeni dipendono in modo determinante dalle modalità di deposizione dei film, e possono essere caratterizzati solo mediante una misura diretta. A questo scopo, e a seguito dell'esito positivo di precedenti prove del principio di funzionamento, nel presente PAR è stato realizzato, collaudato e validato un apparato per la misura degli sforzi residui e del coefficiente di dilatazione termica di film sottili supportati. L'apparato costituisce un'implementazione ottica dello storico metodo di Stoney basato sulla curvatura indotta in un sistema substrato/film dagli sforzi presenti nel film. Grazie ad esso è iniziata la caratterizzazione, in termini di sforzi residui e del coefficiente di dilatazione termica, dei rivestimenti di allumina prodotti mediante ablazione laser.



1. Introduzione

Oggetto di questo task è il proseguimento dello sviluppo e della caratterizzazione di rivestimenti di allumina (Al_2O_3), prodotti mediante ablazione laser (Pulsed Laser Deposition, PLD) e destinati a svolgere la funzione di barriera anticorrosiva nei sistemi nucleari a fissione di quarta generazione che utilizzano come termovettore metalli liquidi pesanti, in particolare Pb o l'eutettico Pb- Bi.

Affinché queste barriere possano svolgere efficacemente le loro funzione protettiva nelle condizioni estreme a cui saranno sottoposte in reattore (temperatura anche oltre i 600 °C, danno da irraggiamento dell'ordine di 100 dpa, creep e swelling dei componenti rivestiti, ecc.), il mantenimento della loro integrità meccanica è cruciale. A sua volta, l'integrità meccanica richiede un'eccellente adesione agli acciai sottostanti, e una ragionevole compatibilità termo- meccanica con essi.

Tale obiettivo è difficilmente raggiungibile mediante tecniche industriali standard, quali la Chemical Vapor Deposition o il Plasma Spray. Nell'ambito del PAR 2012 era stato mostrato che i rivestimenti di allumina (Al_2O_3) depositi per ablazione laser (Pulsed Laser Deposition, PLD) hanno proprietà promettenti. Con il PAR 2013 lo sviluppo e la caratterizzazione di questi rivestimenti erano proseguiti, ottenendo conferma delle loro promettenti proprietà; era stato altresì realizzato il porta-campioni-manipolatore che permette le deposizioni in geometria cilindrica. Con il PAR 2014 era stato mostrato che i campioni aventi geometria cilindrica hanno la stessa resistenza alla corrosione già verificata per i campioni in geometria piana; inoltre era stata verificata la loro buona resistenza ai ciclaggi termici. Alcuni campioni erano stati prodotti con l'interposizione di un 'buffer layer' di FeCrAlY tra il substrato e il rivestimento, con l'obiettivo di accomodare le differenze di dilatazione; tuttavia i risultati delle prove avevano portato a scartare questa opzione.

Con il PAR 2015, utilizzando campioni ricoperti con Al_2O_3 senza un buffer layer di FeCrAlY, e aventi geometria cilindrica, che comporta, per le prove termo- meccaniche, condizioni di vincolo ben più gravose e rappresentative di quelle ottenibili con campioni aventi geometria di piattina, sono state effettuate prove di corrosione, in piombo stagnante a 550 °C per 1000 h e 2600 h in condizioni "dissolutive". Queste prove, di durata maggiore di quelle svolte in precedenza, hanno confermato, l'ottima resistenza dei rivestimenti di allumina alla corrosione in piombo. Sono state inoltre effettuate prove di deformazione in condizioni assimilabili ad un creep accelerato, che hanno mostrato che i rivestimenti sono in grado di accomodare deformazioni del substrato che rimangano entro certi limiti, e che, anche quando essi presentano criccate dovute a deformazioni più significative, essi rimangono tuttavia ben adesi. È stata inoltre approfondita l'analisi dei campioni che, nei PAR precedenti, erano stati irraggiati con ioni, arrivando a delineare l'evoluzione delle proprietà dei rivestimenti stessi, e l'evoluzione della loro microstruttura, evoluzione indotta dall'irraggiamento stesso. Sono stati infine prodotti i campioni, in geometria piana di 'piattina', destinati a ulteriori prove di irraggiamento con ioni.

Il presente report presenta le attività svolte, nell'ambito del PAR 2016, dal Politecnico di Milano (PoliMI), in collaborazione con l'Istituto Italiano di Tecnologia (IIT) –CNST@PoliMI. PoliMI ha coordinato la fabbricazione tramite PLD, e la caratterizzazione, di rivestimenti di Al_2O_3 , che sono state svolte principalmente presso IIT. In particolare, sono state effettuate prove di corrosione, in piombo stagnante a 550 °C e in condizioni "dissolutive", fino a 4000 h su campioni di geometria cilindrica 'as deposited', e fino a 1000 h su campioni di geometria piana precedentemente irraggiati. Altri campioni, aventi la geometria piana necessaria per l'irraggiamento con ioni, sono stati irraggiati



fino a dosi anche molto elevate. La loro analisi ha permesso di approfondire la comprensione dell'evoluzione, sotto irraggiamento, della microstruttura e delle proprietà dei rivestimenti di allumina. In particolare, sono state identificate alcune differenze nelle evoluzioni delle microstrutture, che possono essere attribuite ai diversi tipi di ioni impiegati.

Infine, dal momento che l'integrità meccanica dei rivestimenti può essere compromessa a causa di sforzi residui dovuti al processo di deposizione, o a causa della differenza di dilatazione termica tra substrato e rivestimento, è stato realizzato, collaudato e validato un apparato per la misura degli sforzi residui e del coefficiente di dilatazione termica di film sottili supportati. L'apparato costituisce un'implementazione ottica dello storico metodo di Stoney basato sulla curvatura indotta in un sistema substrato/film dagli sforzi presenti nel film. Grazie ad esso è iniziata la caratterizzazione, in termini di sforzi residui e del coefficiente di dilatazione termica, dei rivestimenti di allumina prodotti mediante ablazione laser.

2. Prove di corrosione

Sono state condotte ulteriori prove di corrosione, di durata maggiore rispetto a quelle realizzate nei PAR precedenti, su provini 'as deposited', e, per la prima volta, prove di corrosione su provini precedentemente irraggiati.

Tutte le prove sono state condotte su campioni di acciaio austenitico 1515Ti, in forma di cilindro (diametro 6 mm, lunghezza 5 cm) per le prove su rivestimenti non irraggiati, e in forma di piattina ($30 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$), come richiesto per l'effettuazione degli irraggiamenti con ioni, per i campioni irraggiati. Tutti i rivestimenti, di Al_2O_3 depositi mediante PLD, hanno spessore di circa $1 \mu\text{m}$.

Tutte le prove sono state effettuate nelle stesse condizioni già utilizzate per le prove effettuate nel PAR 2015: piombo stagnante a $550 \text{ }^\circ\text{C}$, con chimica del piombo controllata in modo da avere un tenore di ossigeno inferiore a $10^{-8} \text{ wt}\%$, che è tale da avere condizioni 'dissolutive', cioè un tenore di ossigeno insufficiente a garantire la stabilità della magnetite (Fe_3O_4). In queste condizioni l'acciaio non ricoperto si corroderebbe appunto per via dissolutiva e non ossidativa. Questo tenore di ossigeno viene raggiunto mediante una miscela Ar/H_2 , che viene flussata nelle capsule contenenti i crogiuoli, e viene fatta gorgogliare nel piombo fuso, per almeno 5 giorni prima che i campioni vengano immersi. I campioni che sono stati irraggiati prima di essere sottoposti alle prove di corrosione hanno subito l'irraggiamento presso la piattaforma JANNUS di Saclay. L'irraggiamento è stato progettato utilizzando il codice SRIM, codice di riferimento per gli irraggiamenti con ioni, utilizzato normalmente anche dagli operatori di JANNUS.

Sono stati utilizzati simultaneamente due fasci, ioni Au^{5+} da 12 MeV e ioni W^{8+} da 18 MeV, secondo un criterio analogo a quello utilizzato in precedenti irraggiamenti. Infatti questi fasci hanno profondità di impiantazione, approssimativamente, di $1.75 \mu\text{m}$ per gli ioni Au e $2.4 \mu\text{m}$ per gli ioni W, cioè, per entrambe i fasci, superiore allo spessore del film. In questo modo gli ioni, prevalentemente, attraversano il rivestimento ma si impiantano nel substrato, così che il rivestimento subisca il danneggiamento ma non gli effetti chimici dell'impiantazione.

L'area irraggiata è di circa 3 cm^2 , ed è utilizzata per irraggiare su 4 piattine; entrambe i fasci incidono a un angolo di 15° . Gli irraggiamenti sono effettuati a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ in vuoto (10^{-5} Pa), e sono condotti fino a una fluenza di $4.52 \times 10^{16} \text{ W}^{8+} \text{ cm}^{-2}$ e $1.2 \times 10^{17} \text{ Au}^{5+} \text{ cm}^{-2}$. A questa fluenza il danno primario nel rivestimento è di 150 dpa (displacements per atom), alla superficie interna del rivestimento; questo livello è anche superiore a quello previsto, a fine vita, per le guaine degli elementi di combustibile dei reattori a piombo. Nel substrato, ad una profondità di poco inferiore a quelle di impiantazione, viene raggiunto un livello massimo di 450 dpa.

L'irraggiamento modifica la superficie del campione, che inizialmente è piatta e liscia (Fig. 1a), con solo alcuni difetti sub-micrometrici (droplets dovuti alla deposizione), mentre, a causa dello sputtering causato dagli ioni, diventa rugosa (Fig. 1b).

Gli esiti delle prove di corrosione sono qui sintetizzati [1].

Per quanto riguarda i campioni cilindrici, non irraggiati, al termine delle 4000 h l'osservazione, sia macroscopica sia microscopica (Fig. 2), mostra l'integrità del rivestimento; anche le mappe EDS, ottenute sulla cross-section (Fig. 3) mostrano che è stato impedito il contatto tra il piombo e il metallo base; viene cioè confermata, anche per questa durata, maggiore rispetto a quelle precedentemente esplorate, l'efficacia protettiva dei rivestimenti di Al_2O_3 depositi mediante PLD.

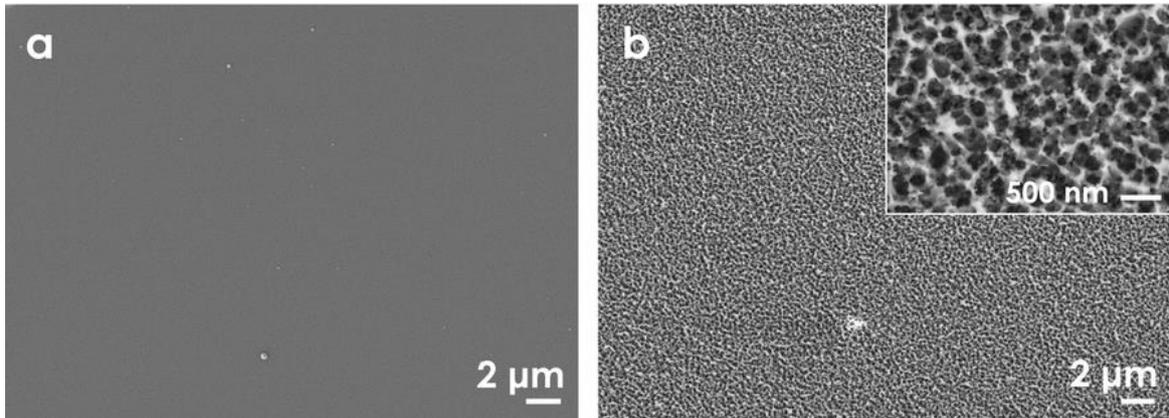


Fig. 1. Immagini SEM delle piattine di 1515Ti ricoperte con Al₂O₃, prima (a) e dopo (b) l'irraggiamento fino a 150 dpa a 600 °C. La superficie prima dell'irraggiamento è liscia, con pochi difetti sub-micrometrici (droplets); dopo l'irraggiamento essa diventa tormentata, a causa dello sputtering dovuto al pesante bombardamento ionico. Non si osservano cricche, né a ingrandimento basso né a ingrandimento elevato (mostrato nell'inset) (da [1]).

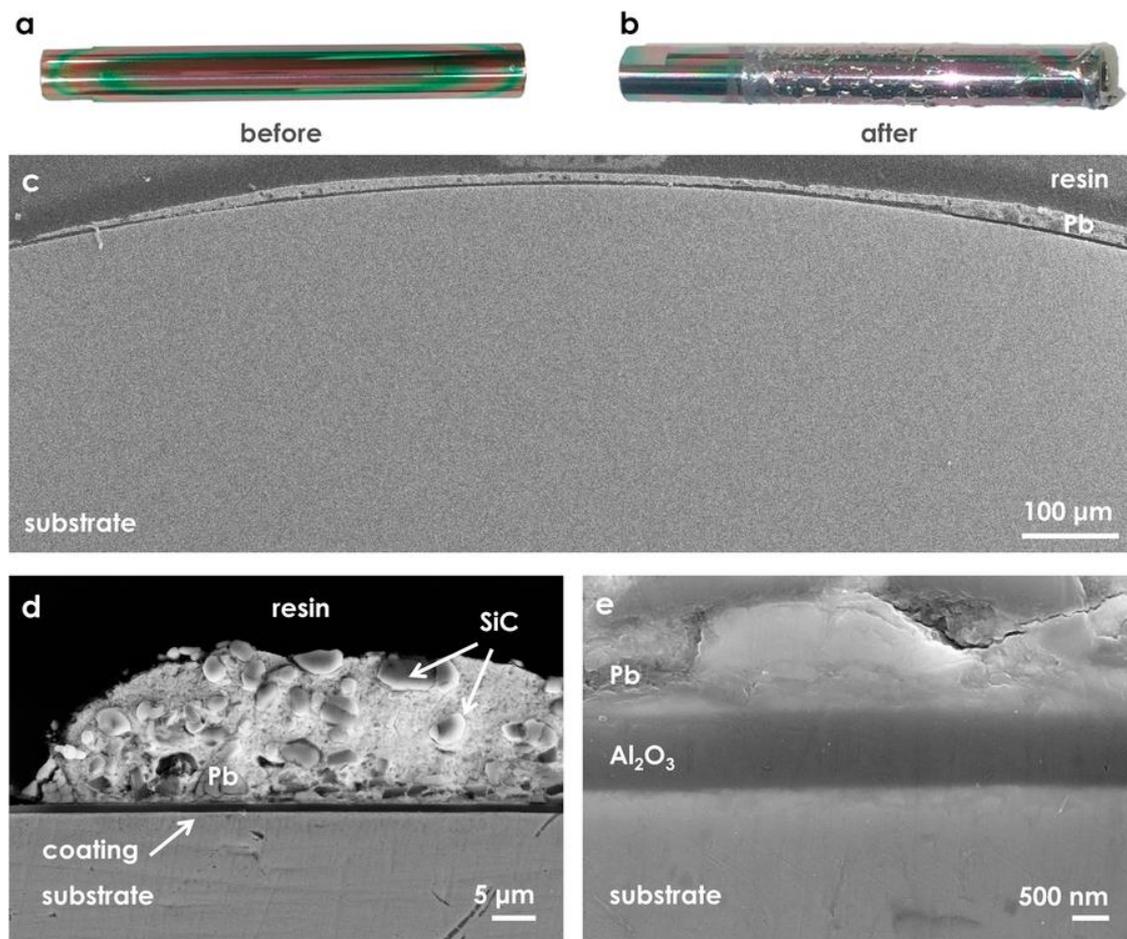


Fig. 2. Cilindri di 1515Ti, ricoperti con Al₂O₃, prima (a) e dopo (b) la prova di corrosione (piombo stagnante, 550 °C, 4000 h, 10⁻⁸ wt% O). Immagini SEM, a diversi ingrandimenti (c, d, e) dei campioni dopo la prova. Sono indicati il substrato di 1515Ti, il rivestimento di Al₂O₃, il piombo rimasto adesivo, le particelle di SiC rimaste nel piombo a seguito del taglio per la preparazione dei campioni (da [1]).

Per quanto riguarda i campioni piani, irraggiati, al termine delle 1000 h il rivestimento risulta integro; in particolare, l'osservazione microscopica (Fig. 4), permette di apprezzare che, anche nella parte irraggiata del campione, il rivestimento ha mantenuto la sua integrità, e ha impedito il contatto diretto tra il piombo e il substrato.

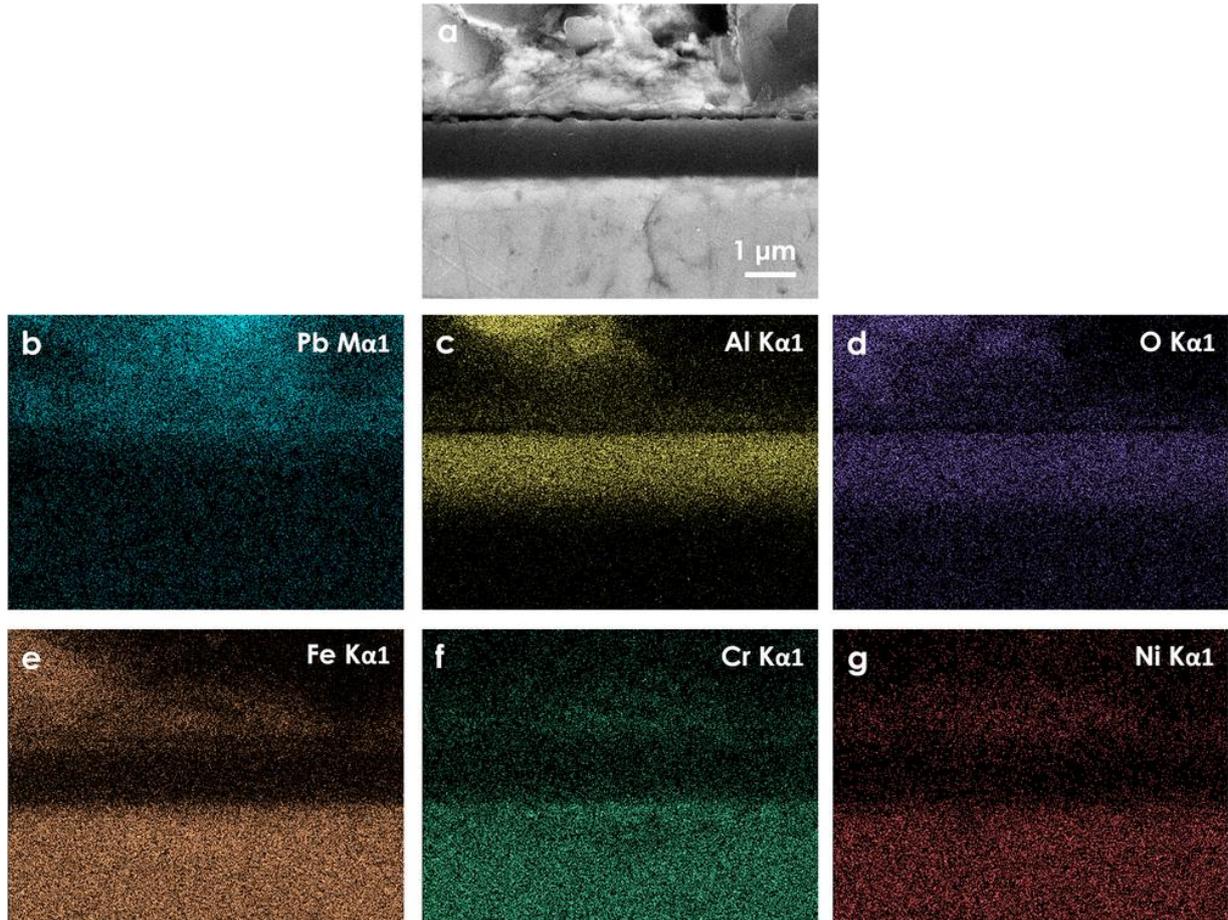


Fig. 3. Cilindri di 1515Ti, ricoperti con Al_2O_3 , dopo la prova di corrosione (vedi Fig. 2). Immagine SEM in cross-section (a), e mappe EDS per Pb (b), Al (c), O(d), Fe (e), Cr (f) e Ni (g) (da [1]).

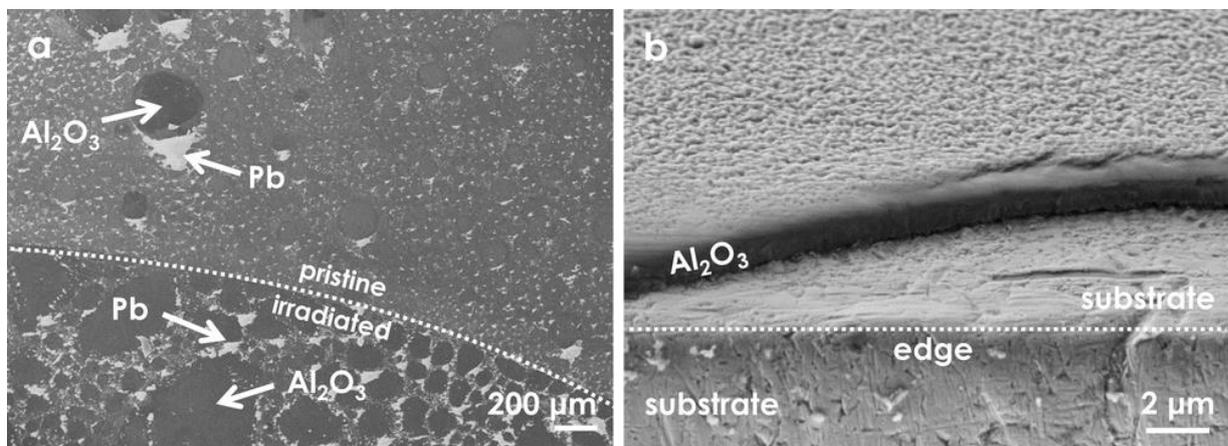


Fig. 4. Piattine di 1515Ti, ricoperte con Al_2O_3 , sottoposte a irraggiamento (vedi testo) e a successiva prova di corrosione (piombo stagnante, 550 °C, 1000 h, 10^{-8} wt% O). Immagini SEM della superficie, e della cross-section in vista obliqua (da [1]).

3. Prove di irraggiamento

Sono state condotte ulteriori prove di irraggiamento con ioni, allo scopo di approfondire ed estendere i risultati ottenuti nell'ambito dei PAR 2014 e 2015. Gli irraggiamenti sono stati effettuati presso la piattaforma JANNUS di Saclay [2], e sono stati progettati utilizzando il codice SRIM, codice di riferimento per gli irraggiamenti con ioni, utilizzato normalmente anche dagli operatori di JANNUS. Nell'ambito del PAR 2014 erano stati effettuati irraggiamenti, e l'analisi dei campioni irraggiati era stata approfondita nell'ambito del PAR 2015. Risulta dalla letteratura [3] che nel caso dei materiali ceramici isolanti, tra cui l'allumina, l'evoluzione della microstruttura sotto irraggiamento dipende in modo significativo dallo spettro della radiazione utilizzata. Al fine di esplorare questa dipendenza, si è scelto di effettuare irraggiamenti secondo modalità il più possibile simili a quelle utilizzate negli irraggiamenti del PAR 2014, ma con un diverso spettro di ioni.

Le condizioni utilizzate, identiche a quelle utilizzate nel PAR 2014, sono:

- irraggiamenti a 600 °C in vuoto (10^{-5} Pa);
- campioni in forma di piattina ($30 \times 10 \times 1$ mm³), di acciai austenitici (AISI316L e 1515Ti), con rivestimenti di Al₂O₃ depositi mediante PLD, aventi spessore di 1.3 µm;
- interposizione di un 'buffer layer' di FeCrAlY tra il substrato e il rivestimento: i risultati del PAR 2014 avevano mostrato che il 'buffer layer' costituiva un punto di debolezza rispetto alle caratteristiche termomeccaniche, e pertanto il 'buffer layer' non è più stato utilizzato nei campioni destinati a prove termomeccaniche e a prove di corrosione; tuttavia, per queste prove, il cui obiettivo era analizzare l'evoluzione della microstruttura, si è preferito porsi nelle condizioni il più simili possibile a quelle delle prove del 2014, con cui i risultati andranno confrontati;
- profondità di impiantazione degli ioni superiore allo spessore del film, in modo che gli ioni attraversino il rivestimento ma si impiantino nel substrato; in questo modo il rivestimento risente solo del danneggiamento, ma non degli effetti chimici dell'impiantazione;
- simulazione, il più efficace possibile, dell'irraggiamento da parte di neutroni.

La possibilità di simulare fedelmente, con irraggiamento ionico, l'irraggiamento mediante neutroni, è una questione tuttora aperta [4-6]. A questo scopo, uno dei parametri che risulta essere più importanti è il cosiddetto rapporto ENSP (Electronic to Nuclear Stopping Power) tra la quantità di energia che viene ceduta direttamente agli elettroni, e quella che invece è ceduta in collisioni dirette con altri nuclei. Solo quest'ultima causa gli spostamenti permanenti degli atomi dalle loro posizioni ('displacements'), generando le coppie di Frenkel (vacanza/interstiziale) che costituiscono il danno primario, misurato mediante i dpa (displacements per atom).

L'energia ceduta agli elettroni, invece, non causa direttamente 'displacements'; nel caso dei metalli essa causa essenzialmente un riscaldamento, perché gli elettroni eccitati rilassano cedendo la loro energia al reticolo. Questo riscaldamento avviene nella stessa regione in cui sono generati i 'displacements', pertanto influisce sul modo con cui evolvono i difetti primari (coppie di Frenkel). In un materiale in cui i legami sono ionici e/o covalenti, l'energia ceduta agli elettroni ha effetti più complessi, perché il rilassamento degli elettroni eccitati avviene non necessariamente verso gli stessi stati elettronici precedenti, e quindi può causare modificazioni locali dei legami chimici e della coordinazione tra gli atomi, contribuendo quindi maggiormente all'evoluzione della microstruttura.



I due contributi vengono solitamente indicati come 'displacive damage' (energia ceduta in collisioni dirette con altri nuclei) e 'ionization' (energia ceduta agli elettroni). Negli irraggiamenti con neutroni il rapporto ENSP è relativamente basso, anche se non nullo, perché ovviamente i neutroni non interagiscono con gli elettroni, ma gli atomi scalzati ('recoil atoms' o 'recoil ions'), muovendosi nei materiali come ioni, cedono energia appunto agli elettroni. Nei reattori a piombo di quarta generazione lo spettro neutronico previsto, e i materiali previsti, portano a un rapporto ENSP attorno a 4. Gli irraggiamenti con ioni leggeri inducono rapporti ENSP molto maggiori, anche superiori a 1000: gli irraggiamenti con ioni leggeri non costituiscono pertanto una buona simulazione del danno causato da neutroni. Ioni pesanti inducono invece rapporti ENSP più bassi, molto più vicini a quelli indotti dai neutroni. Tra i fasci ionici disponibili presso la piattaforma sperimentale utilizzata erano pertanto stati scelti, per gli irraggiamenti condotti nell'ambito del PAR 2014, fasci di ioni Au^{5+} da 12 MeV e ioni W^{8+} da 18 MeV, utilizzati simultaneamente. Al fine di investigare effetti dovuti a un diverso spettro di irraggiamento, pur mantenendo un basso rapporto ENSP, sono stati scelti per i presenti irraggiamenti fasci di ioni Ni^{2+} da 4 MeV.

I precedenti irraggiamenti, con ioni Au e W, erano stati condotti fino a livelli di danno primario, nel rivestimento ceramico, prossimi a 20 dpa ($1.20 \times 10^{16} \text{W}^{8+} \text{cm}^{-2} + 1.74 \times 10^{16} \text{Au}^{5+} \text{cm}^{-2}$), 40 dpa ($2.13 \times 10^{16} \text{W}^{8+} \text{cm}^{-2} + 2.76 \times 10^{16} \text{Au}^{5+} \text{cm}^{-2}$), e 150 dpa ($4.52 \times 10^{16} \text{W}^{8+} \text{cm}^{-2} + 1.2 \times 10^{17} \text{Au}^{5+} \text{cm}^{-2}$). I presenti irraggiamenti, con ioni Ni, sono stati condotti fino a livelli di danno primario di oltre 250 dpa ($9.20 \times 10^{17} \text{Ni}^{2+} \text{cm}^{-2}$) e 450 dpa ($1.68 \times 10^{18} \text{Ni}^{2+} \text{cm}^{-2}$). In entrambe i casi, livelli di danno ancora superiori sono raggiunti nel substrato, a profondità prossime a quelle in cui gli ioni vengono impiantati, dopo aver attraversato il rivestimento. I tassi di dose, valutati alla superficie interna del rivestimento, sono simili per i due gruppi di irraggiamenti: 1.8×10^{-3} dpa/s per Au+W, e 1.7×10^{-3} dpa/s per Ni.

Grazie alle collaborazioni attive con altri laboratori, i campioni irraggiati sono stati analizzati mediante diffrazione X (X-Ray Diffraction, XRD), microscopia elettronica in trasmissione (Transmission Electron Microscopy, TEM), e a scansione (Scanning-TEM, STEM), anche in modalità High-Angle Annular Dark Field (HAADF), e diffrazione elettronica (electron Diffraction Patterns, DPs). La pluralità di tecniche ha permesso di discriminare le diverse fasi di Al_2O_3 , numerose e difficilmente discriminabili mediante i soli spettri XRD. Le dimensioni medie di coerenza dei grani sono derivate mediante il metodo di Williamson-Hall, che tiene conto delle dimensioni sub-micrometriche dei grani e della presenza di campi di deformazione disomogenei.

Le analisi sono state condotte anche sulle parti dei campioni che non avevano subito irraggiamento, perché schermate dal supporto, ma avevano subito la stessa storia termica delle adiacenti parti irraggiate. Il confronto ha confermato le precedenti risultanze, secondo cui la progressiva cristallizzazione che si osserva è dovuta all'irraggiamento, e non è dovuta all'attivazione termica.

I risultati delle osservazioni sono presentati nelle Figg. 5-7 [7].

Fig. 5 mostra l'evoluzione della dimensione media dei grani, per la quale si registra un buon accordo tra le risultanze TEM e quelle XRD, con l'analisi di Williamson-Hall. La crescita è sub-lineare, sia per Au+W sia per Ni, con velocità sensibilmente superiore per Au+W. Il tipo di cristallizzazione è tuttavia diverso. Nell'irraggiamento con Au+W si osserva formazione di $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, con uno strato sottile di cristalli di $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ all'interfaccia tra il rivestimento e il buffer layer (Fig. 6). Nell'irraggiamento con Ni si osserva invece formazione di $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Fig. 7).

L'analisi, e l'interpretazione delle differenze nel processo di cristallizzazione indotta dall'irraggiamento sono in corso, anche alla luce delle differenze nella distribuzione dell'energia deposta dai fasci, che è mostrata in Fig. 8, e di osservazioni di altri autori [8]. Il meccanismo di cristallizzazione e di crescita sub-lineare del grano risulta coerente con l'osservazione della peculiare capacità, da parte di materiali ultra-nano cristallini, di accomodare il danno da radiazione [9-11].

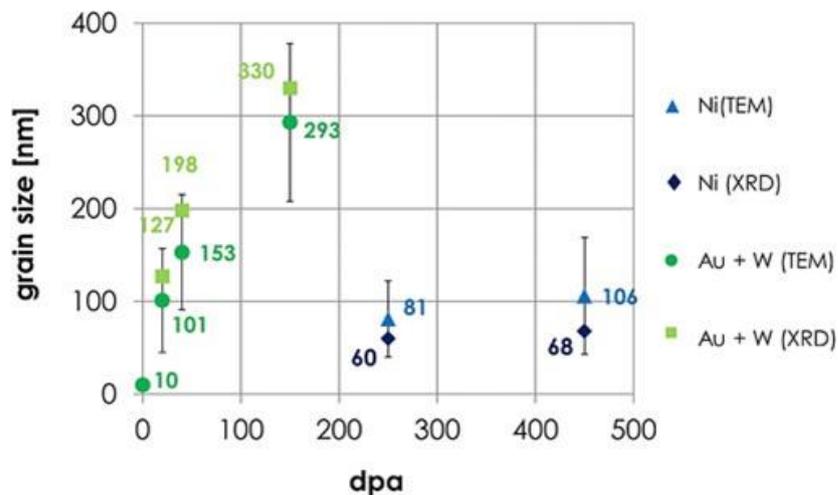


Fig. 5. Dimensione media del grano, in Al_2O_3 nanoceramica, valutata mediante TEM e mediante XRD con l'analisi di Williamson-Hall, in funzione del danno primario. Le due modalità di misura, completamente diverse, danno risultati in buon accordo; le barre d'errore si riferiscono alla misura TEM (da [7]).

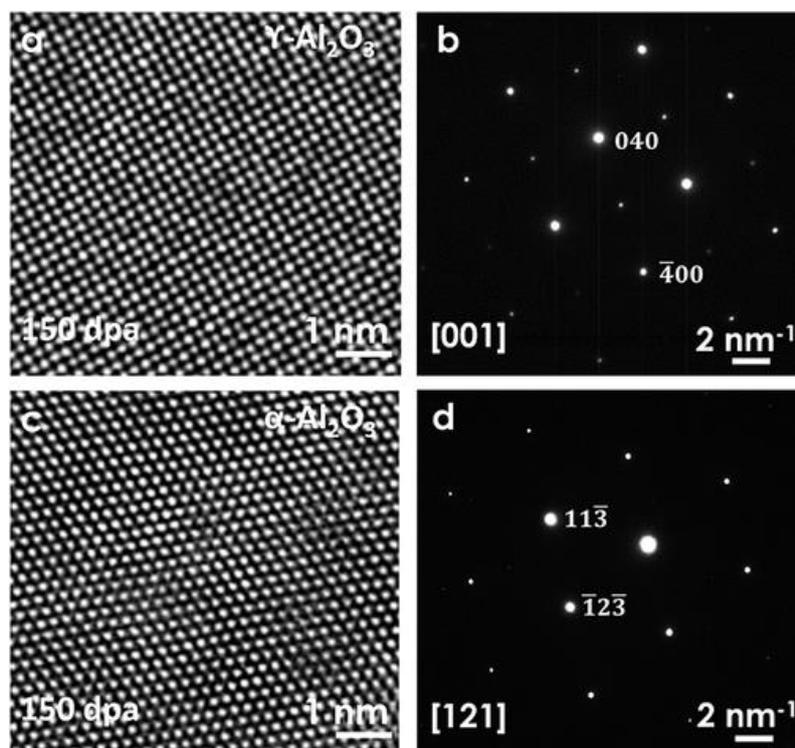


Fig. 6. Micrografie ad alta risoluzione (HR-TEM) e Diffraction patterns (DPs), per $\gamma-Al_2O_3$ osservata nella maggior parte dello spessore dei film irraggiati con Au+W (a,b) e per $\alpha-Al_2O_3$ osservata all'interfaccia tra il rivestimento e il buffer layer (c,d) (da [7]).

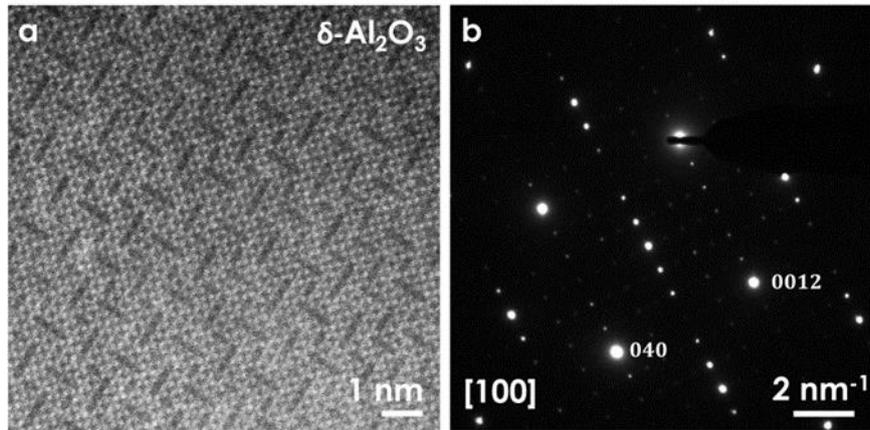


Fig. 7. Micrografia ad alta risoluzione (HAADF-STEM) e Diffraction Pattern (DP), per $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ osservata nei film irraggiati con Ni (da [7]).

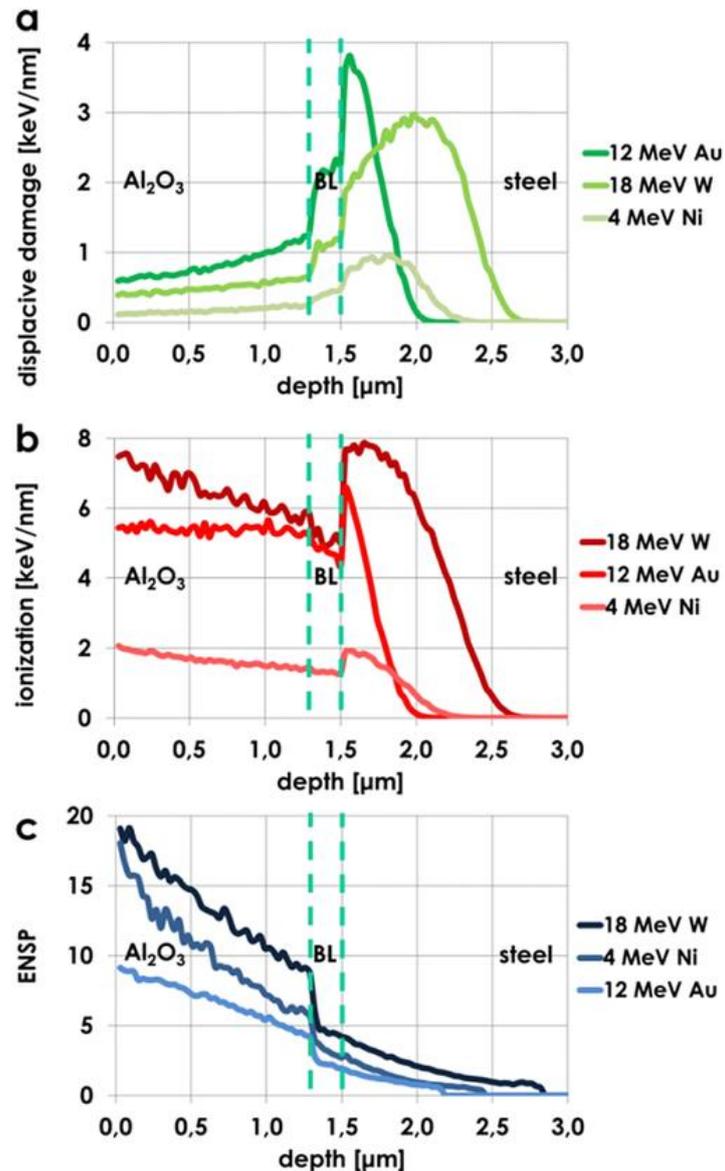


Fig. 8. Distribuzione nella profondità della deposizione di energia per collisioni dirette ('displacive damage') e verso gli elettroni ('ionization'), e loro rapporto (ENSP), per gli ioni Au, W, Ni. (da [7])

4. Misura del coefficiente di dilatazione termica

Nell'utilizzazione dei rivestimenti protettivi è ben noto che una delle possibili cause del venir meno dell'efficacia protettiva è la perdita dell'integrità meccanica, per criccatura o per delaminazione. Per entrambe i fenomeni una delle principali cause è la concentrazione di sforzi all'interfaccia substrato/film, a causa della presenza di sforzi residui o a causa di differenze di dilatazione termica. Per entrambe i fenomeni una predizione è pressoché impossibile, perché gli sforzi residui dipendono in modo determinante dalle modalità di deposizione dei film, e perché le proprietà dei film sono tipicamente diverse da quelle degli stessi materiali in forma massiva, e a loro volta dipendono dalle modalità di deposizione.

E' pertanto importante misurare il più accuratamente possibile gli sforzi residui e il coefficiente di dilatazione termica (Coefficient of Thermal Expansion, CTE) dei rivestimenti, o più in generale di film sottili supportati. A questo scopo, negli anni precedenti era stato progettato un apparato, e ne erano stati provati, con realizzazioni provvisorie, i principi di funzionamento. A seguito dell'esito positivo di queste esplorazioni, nel presente PAR l'apparato è stato realizzato, collaudato e validato. L'apparato costituisce un'implementazione ottica [12-16] dello storico metodo di Stoney [17,18], basato sulla curvatura indotta in una lastrina (sistema substrato/film) dalla differenza di dilatazione termica tra il substrato e il film, o da uno sforzo residuo presente nel film (Fig. 9). Il CTE del film viene ottenuto se sono noti il CTE del substrato, e i moduli elastici sia del substrato sia del film.

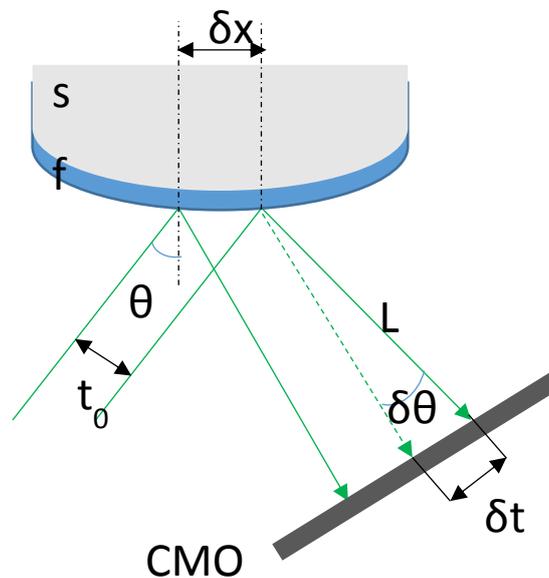


Fig. 9. Misura della curvatura del sistema substrato-film mediante la misura della deflessione indotta in fasci laser, inizialmente paralleli.

L'apparato è costituito da una camera a vuoto equipaggiata con un porta-campioni riscaldante, e con un sistema ottico, che da un lato guida sul campione un gruppo di fasci laser paralleli, e dall'altro misura, tramite un sensore CMOS, i fasci riflessi (Fig. 10). L'apparato è stato progettato per poter esplorare l'intervallo di temperature compreso tra 25 e 1000 °C. Il sistema ottico è stato ottimizzato, con l'utilizzazione di una lente nel braccio di misura, che consente un sistema più compatto, quindi

meno sensibile alle vibrazioni, e l'utilizzo di un sensore di dimensioni più contenute, senza perdita di sensibilità (Figg. 10, 11, 12).

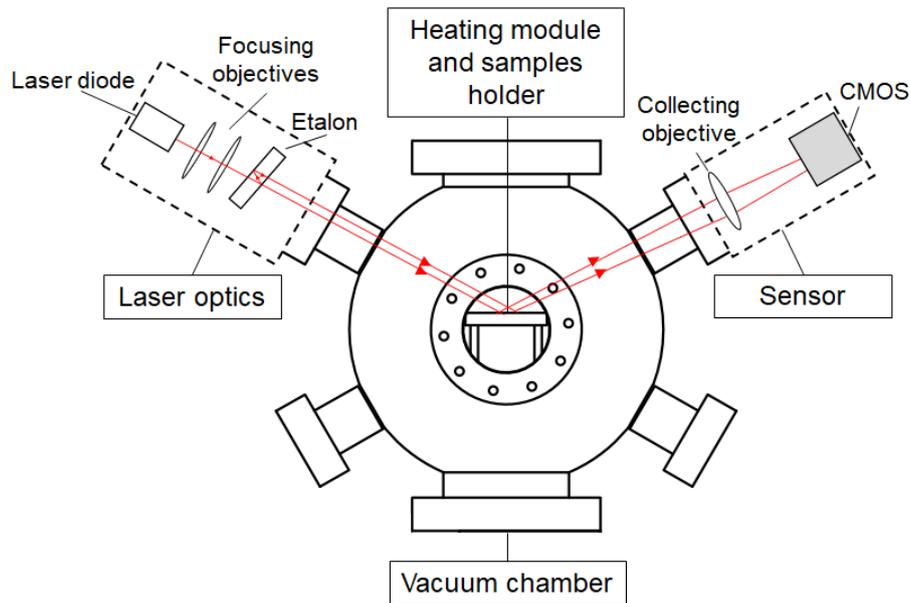


Fig. 10. Schema dell'apparato per la misura del coefficiente di dilatazione termica (da [19]).

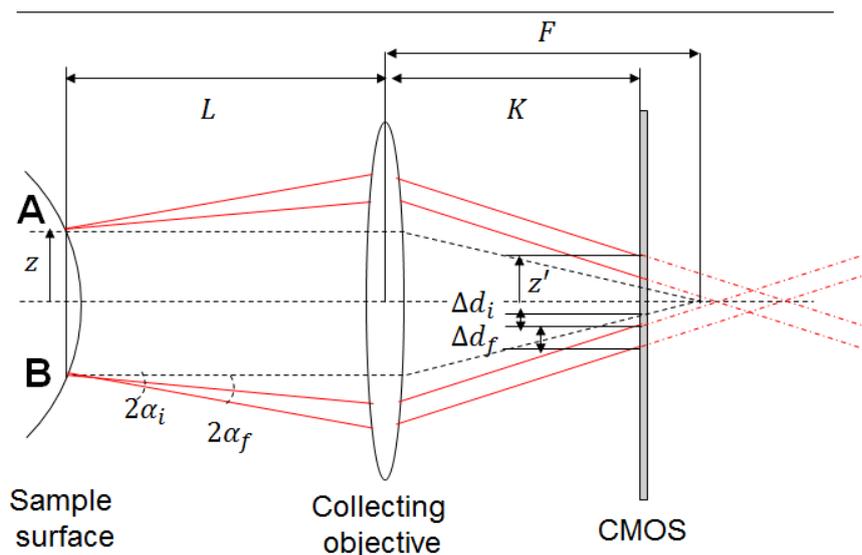


Fig. 11. Utilizzo di una lente nel braccio ottico di misura (da [19]).

L'apparato è stato collaudato, e le sue risultanze sono state validate, misurando il CTE di un film di argento, depositato per evaporazione, e verificando che il CTE ottenuto risultasse in buon accordo con dati reperiti in letteratura per film depositi in condizioni analoghe.

La sensibilità è stata poi verificata misurando film di tungsteno (W) depositi mediante ablazione laser (Pulsed Laser Ablation). La versatilità della tecnica PLD è stata sfruttata per ottenere, modulando i parametri di deposizione, film di diverse strutture, da nano-cristallina W (c-W) a ultra-nano-cristallina W (u-n-W) a simil-amorfa (a-W). Di questi film, di interesse anche per la zona del divertore di reattori a fusione, era già disponibile la caratterizzazione meccanica [20,21]. La misura del CTE ha permesso

di mettere in evidenza le differenze tra i diversi film, differenze che ben si correlano con le differenze di densità, di dimensione dei cristalliti e di modulo elastico.

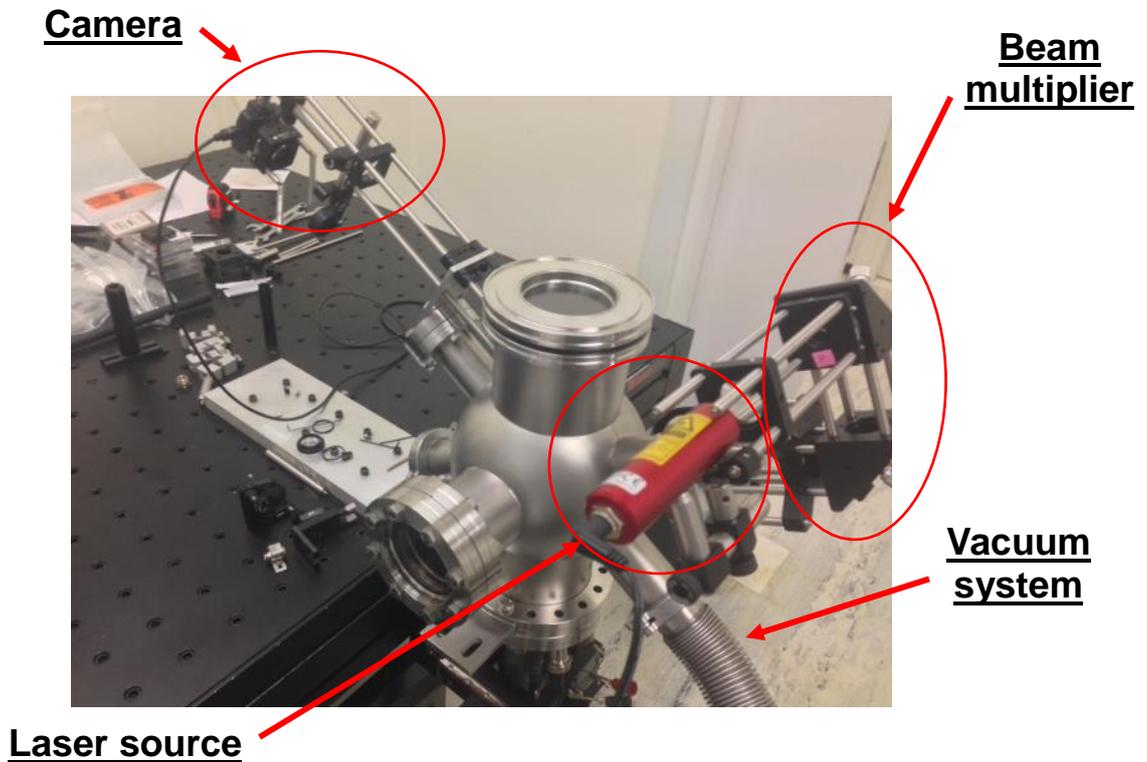


Fig. 12. Apparato per la misura del coefficiente di dilatazione termica.

In particolare, in Fig. 13 è presentata la correlazione tra il modulo di taglio, misurato mediante spettrometria Brillouin, e la massa volumica, misurata mediante micro-bilancia e osservazione delle cross-sections, che risulta approssimativamente lineare, e tra il modulo di taglio e la dimensione dei cristalliti, misurata mediante diffrazione X, che evidenzia il diverso comportamento nei tre regimi nano-cristallino, ultra-nano-cristallino e simil-amorfo. In Fig. 14 è presentata l'analoga correlazione

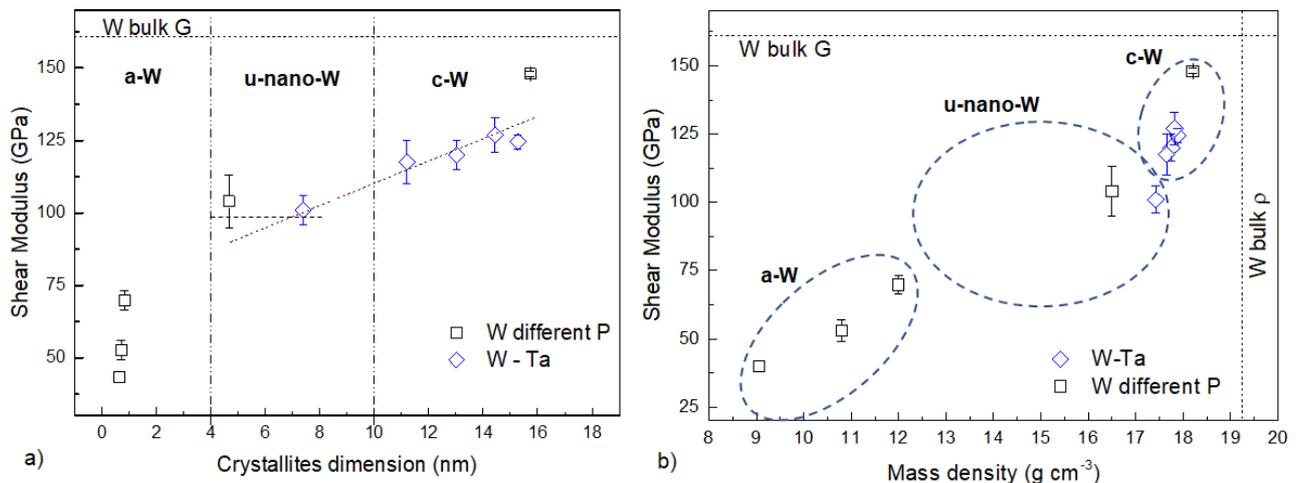


Fig. 13. Correlazione tra il modulo di taglio, dimensione dei cristalliti e massa volumica per film di tungstemo nano-cristallini W (c-W) ultra-nano-cristallini W (u-n-W) e simil-amorfi (a-W), di spessore sub-micrometrico (da [21]).

tra il coefficiente di dilatazione termica, misurato con il nuovo apparato, e la dimensione dei cristalliti e il modulo di taglio, di Fig.13.

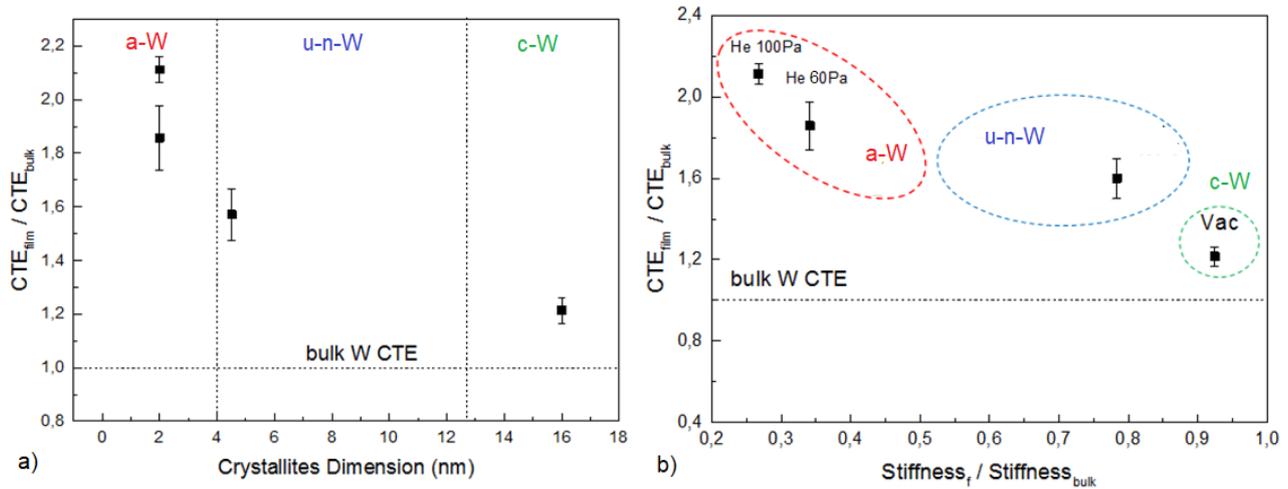


Fig. 14. Correlazione tra coefficiente di dilatazione termica, CTE, normalizzato al suo valore per il tungsteno bulk, la dimensione dei cristalliti, e il modulo di taglio, normalizzato al suo valore per il tungsteno bulk, per film di tungstemo nano-cristallini W (c-W) ultra-nano-cristallini W (u-n-W) e simil-amorfi (a-W), di spessore sub-micrometrico (da [19]).

In Fig. 15 è invece presentata la correlazione tra la massa volumica e lo sforzo residuo, misurato con il nuovo apparato, misurando la variazione di curvatura del substrato prima e dopo la deposizione del rivestimento. L'andamento è in completo accordo con quanto osservato da altri autori [22,23].

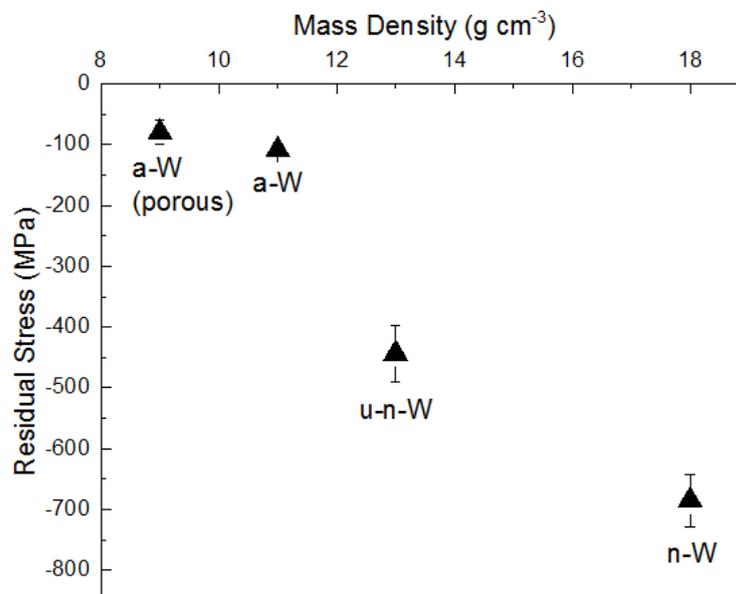


Fig. 15. Correlazione tra coefficiente di dilatazione termica, CTE, normalizzato al suo valore per il tungsteno bulk, la dimensione dei cristalliti, e il modulo di taglio, normalizzato al suo valore per il tungsteno bulk, per film di tungstemo nano-cristallini W (c-W) ultra-nano-cristallini W (u-n-W) e simil-amorfi (a-W), aventi spessori di circa 400 nm (da [19]).

Infatti, uno dei principali parametri utilizzabili nella PLD per modulare le proprietà del film depositato è la pressione di gas nella camera di deposizione. In condizioni di alto vuoto le speci ablate incidono sul substrato con elevata energia cinetica, che permette un significativo impaccamento: ne risultano film di elevata massa volumica, ed elevato sforzo residuo compressivo. Al crescere della pressione in camera di deposizione, le speci ablate perdono energia per collisione con le molecole del gas, e incidono sul substrato con minore energia. Ne risultano film con minore impaccamento, che hanno minore massa volumica e un minore sforzo residuo compressivo. Analogo andamento è osservabile per rivestimenti di allumina deposti mediante PLD, come mostrato in Fig. 16. In questo caso, al crescere della pressione residua, lo sforzo residuo compressivo non solo diminuisce, ma diventa anche tensile.

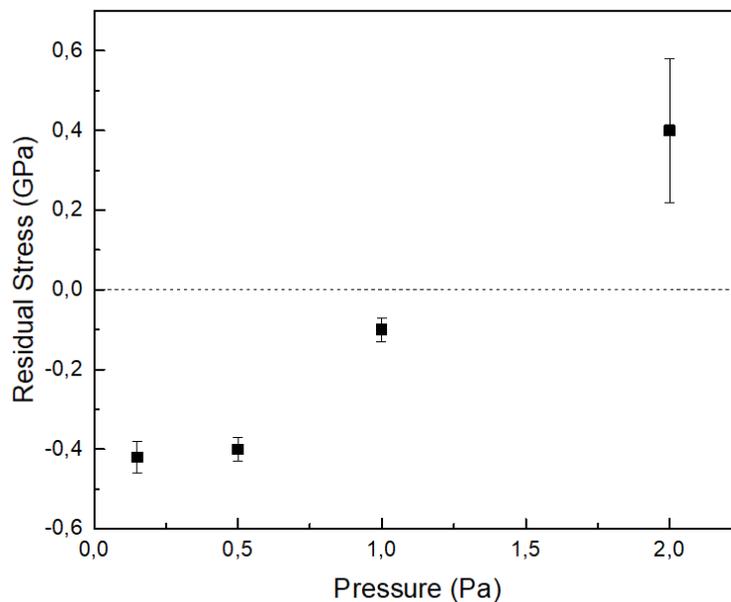


Fig. 16. Sforzo residuo in film di allumina, di spessore di circa un micrometro, deposti mediante PLD a diverse pressioni residue in camera di deposizione.

5. Bibliografia

1. F. Garcia Ferré, A. Mairov, D. Iadicicco, M. Vanazzi, S. Bassini, M. Utili, M. Tarantino, M. Bragaglia, F.R. Lamastra, F. Nanni, L. Ceseracciu, Y. Serruys, P. Trocellier, L. Beck, K. Sridharan, M.G. Beghi, F. Di Fonzo,
Corrosion and radiation resistant nanoceramic coatings for lead fast reactors,
Corros. Sci. **124** (2017) 80-93
2. L. Beck, Y. Serruys, S. Miro, P. Trocellier, E. Bordas, F. Lepretre, D. Brimbal, T. Loussouarn, H. Martin, S. Vaubailon, S. Pellegrino, D. Bachiller-Perea,
Ion irradiation and radiation effect characterization at the JANNUS-Saclay triple beam facility,
J. Mater. Res. **30** (2015) 1183-1194.
3. S.J. Zinkle,
Effect of irradiation spectrum on the microstructural evolution in ceramic insulators,
J. Nucl. Mater. **219** (1995) 113-127.
4. R.A. Youngman, T.E. Mitchell, F.W. Clinard Jr., G.F. Hurley,
High dose neutron irradiation damage in alpha alumina,
J. Mater. Res. **6** (1991) 2178-2187
5. T. Yano, K. Ichikawa, M. Akiyoshi, Y. Tachi,
Neutron irradiation damage in aluminum oxide and nitride ceramics up to a fluence of 4.2×10^{26} n/m²,
J. Nucl. Mater. **283-287** (2000) 947-951.
6. Y. Katano, T. Nakazawa, D. Yamaki, T. Aruga, K. Noda,
Damage structure evolution in Al₂O₃ irradiated with multiple ion beams of H, He and O after annealing,
J. Nucl. Mater. **258-263** (1998) 1842-1847
7. F. Garcia Ferré, A. Mairov, M. Vanazzi, Y. Serruys, F. Lepretre, L. Beck, L. Van Brutzel, A. Chartier, M.G. Beghi, K. Sridharan, F. Di Fonzo,
Extreme ion irradiation of oxide nanoceramics: Influence of the irradiation spectrum,
accettato per la pubblicazione in *Acta Materialia* (2017)
8. Y. Sina, M. Ishimaru, C.J. McHargue, E. Alves, K.E. Sickafus,
Ion beam induced epitaxial crystallization of α -Al₂O₃ at room temperature,
Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B **321** (2014) 8-13.
9. X.M. Bai, A.F. Voter, R.G. Hoagland, M. Nastasi, B.P. Uberuaga,
Efficient annealing of radiation damage near grain boundaries via interstitial emission,
Science **327** (2010) 1631-1634.
10. I.J. Beyerlein, A. Caro, M.J. Demkowicz, N.A. Mara, B.P. Uberuaga,
Radiation damage tolerant nanomaterials,
Mater. Today **16** (2013) 443-449.
11. B.P. Uberuaga, L.J. Vernon, E. Martinez, A.F. Voter,
The relationship between grain boundary structure, defect mobility, and grain boundary sink efficiency,
Sci. Rep. **5** (2015) 9095.



12. M. M. de Lima, Jr., R. G. Lacerda, J. Vilcarromero, and F. C. Marques, Coefficient of thermal expansion and elastic modulus of thin films, *J. Appl. Phys.* **86**, 4936 (1999).
13. R. Knepper and S. P. Bakera, Coefficient of thermal expansion and biaxial elastic modulus of β phase tantalum thin films, *Appl. Phys. Letter.* **90**, 181908 (2007)
14. R Huang, C A Taylor, S Himmelsbach, H Ceric and T Detzel, Apparatus for measuring local stress of metallic films, using an array of parallel laser beams during rapid thermal processing, *Meas. Sci. Technol.* **21** (2010) 055702 (9pp).
15. S. Dutta, A. Pandey, M. Singh and R. Pal, Estimation of boron diffusion induced residual stress in silicon by wafer curvature technique, *Mater. Lett.* **164** (2016), pp. 316-319.
16. S. Lei, J.H. Huang and H. Chen, Measurement of residual stress on TiN/Ti bilayer thin films using average X-ray strain combined with laser curvature and nanoindentation methods, *Mater. Chem. Phys.* **199** (2017), pp. 185-192.
17. G. Stoney,
The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis,
Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character **82**, no. 553 (1909), 172-75.
18. G.C.A.M. Janssen, M.M. Abdalla, F. van Keulen, B.R. Pujada, B. van Venrooy, Celebrating the 100th anniversary of the Stoney equation for film stress: Developments from polycrystalline steel strips to single crystal silicon wafers, *Thin Solid Films* **517** (2009) 1858-1867.
19. E. Besozzi, D. Dellasega, A. Pezzoli, A. Mantegazza, M. Passoni, M.G. Beghi, Coefficient of thermal expansion of nanostructured tungsten based coatings assessed by thermally induced substrate curvature method, accettato per la pubblicazione in *Materials & Design* (2017)
20. D. Dellasega, G. Merlo, C. Conti, C. E. Bottani, and M. Passoni, Nanostructured and amorphous-like tungsten films grown by pulsed laser deposition, *J. Appl. Phys.* **112**, 084328 (2012).
21. E. Besozzi, D. Dellasega, A. Pezzoli, C. Conti, M. Passoni, M.G. Beghi, Amorphous, ultra-nano- and nano-crystalline tungsten-based coatings grown by Pulsed Laser Deposition: mechanical characterization by Surface Brillouin Spectroscopy, *Materials & Design* **106**, (2016) 14-21.
22. T. Ganne, J. Crepin, S. Serror and A. Zaoui, Cracking behaviour of PVD tungsten coatings deposited on steel substrates, *Acta Mater.* **50** (2002) pp. 4149-4163.
23. C. Cibert, H. Hidalgo, C. Champeaux, P. Tristant, C. Tixier, J. Desmaison and A. Catherinot, Properties of alumin oxide thin films deposited by pulsed laser deposition and plasma enhanced chemical vapour deposition, *Thin Solid Films* **516** (2008) pp. 1290-1296.