

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 (PoliMI, 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

Sommario

Oggetto di questo task è il proseguimento dello sviluppo e della caratterizzazione di rivestimenti di allumina (Al₂O₃), 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. Dopo le diverse prove di corrosione, condotte, con esiti positivi, nell'ambito dei precedenti PAR in piombo stagnante, fino a 4000 ore a 550 °C in condizioni "dissolutive", erano state condotte prove in piombo fluente, presso l'impianto LECOR di ENEA-Brasimone, condotte per 200 ore, in condizioni di temperatura e di flusso simili a quelle previste per i reattori (520 °C e 1.3 m/s), e in condizioni "ossidative", mostrando (report relativo al PAR 2017) l'integrità dei rivestimenti dopo la prova.

Risultati analoghi sono stati ottenuti nell'ambito del PAR 2018 relativamente a più campioni e a diversi punti dei campioni stessi. Per le parti cilindriche, che costituiscono la parte principale dei campioni, i risultati sono completamente analoghi a quelli già presentati: i rivestimenti risultano integri, confermando le buone proprietà protettive dei rivestimenti di allumina.

Un ulteriore studio è stato realizzato per investigare ulteriormente le condizioni "ossidative". Ulteriori prove sono state condotte, in condizioni "ossidative" ancora più spinte di quelle presenti nelle prove presso l'impianto LECOR. Si tratta di prove in piombo stagnante, per 1000 ore a 550 °C. Le prime osservazioni, e le immagini 'top view' dei campioni dopo le prove non mostrano alcun segno di corrosione. Un'analisi più approfondita, mediante 'cross sections', verrà iniziata a breve.

Note
Copia n.
In carico a:

2			NOME			
			FIRMA			
1			NOME			
			FIRMA			
0	EMISSIONE	05/02/19	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, Matteo VANAZZI, Boris PALADINO (IIT)

RdS/PAR2018/015

CERSE-POLIMI RL 1005/2019



Indice

Sommario	3
1. Introduzione	4
2. Prove di corrosione in piombo fluente	6
3. Prove di corrosione in piombo stagnante	10
4. Bibliografia	17



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.

Dopo le diverse prove di corrosione, condotte, con esiti positivi, nell'ambito di PAR precedenti, in piombo stagnante, fino a 4000 ore a 550 °C in condizioni “dissolutive”, nell'ambito del PAR 2017 erano state condotte prove in piombo fluente, presso l'impianto LECOR di ENEA-Brasimone. Queste prove erano state condotte per 200 ore, in condizioni di temperatura e di flusso simili a quelle previste per i reattori (520 °C e 1.3 m/s), e in condizioni “ossidative”. Le prime analisi, presentate nel report relativo al PAR 2017, avevano mostrato l'integrità dei rivestimenti dopo la prova.

Nell'ambito del PAR 2018 le analisi di questi campioni sono state sviluppate e approfondite, relativamente a più campioni e a diversi punti dei campioni stessi. Per le parti cilindriche, che costituiscono la parte principale dei campioni, i risultati sono completamente analoghi a quelli già presentati: i rivestimenti risultano integri, confermando le buone proprietà protettive dei rivestimenti di allumina.

Queste prove sono state condotte in condizioni “ossidative”, mentre la maggior parte delle prove precedenti, che erano state in piombo stagnante, erano state condotte in condizioni “dissolutive” perché queste sono più gravose per il metallo nudo, in quanto non si forma ossido protettivo. Tuttavia non è ovvio che per il rivestimento ceramico le condizioni “dissolutive” siano più gravose di quelle “ossidative”. In particolare, una ricerca bibliografica ha messo in luce che, mentre l'allumina è stabile in presenza di piombo, in presenza di ossido di piombo (PbO) è possibile la formazione di composti ternari più complessi, costituiti appunto da Pb, Al e O. Le condizioni in reattore dovranno ovviamente essere tali da evitare una formazione massiccia di ossido di piombo, tuttavia in condizioni “ossidative” non si può escludere che tracce di ossido di piombo possano formarsi, offrendo i presupposti per un processo di corrosione del rivestimento di allumina.

Si è quindi ritenuto utile investigare ulteriormente le condizioni “ossidative”. A questo scopo sono state condotte ulteriori prove, in condizioni “ossidative” ancora più spinte di quelle presenti nelle prove presso l'impianto LECOR. Si tratta di prove in piombo stagnante, per 1000 ore a 550 °C. È stata iniziata l'analisi dei campioni al termine delle prove. Le prime osservazioni, e le immagini ‘top view’ non mostrano alcun segno di corrosione. Un'analisi più approfondita, mediante ‘cross sections’, verrà iniziata a breve.



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.

Come già sottolineato nei PAR precedenti, affinché queste barriere possano svolgere efficacemente la 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 depositi mediante PLD avevano proprietà promettenti, ed era stato quindi deciso di proseguire sistematicamente il loro sviluppo e la loro caratterizzazione. Con il PAR 2013 si era ottenuta conferma delle loro promettenti proprietà, ed 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.

Nel PAR 2015 sono stati utilizzati campioni ricoperti con allumina senza interposizione di un buffer layer, con 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 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, entro certi limiti, le deformazioni del substrato, e che, anche quando arrivano a presentare cricche, rimangono tuttavia ben adesi. Approfondendo l'analisi dei campioni che, nei PAR precedenti, erano stati irraggiati con ioni, era stata delineata l'evoluzione delle proprietà dei rivestimenti stessi, esito dell'evoluzione della microstruttura, indotta dall'irraggiamento.

Con il PAR 2016, ulteriori prove di corrosione, sempre in piombo stagnante a 550 °C e in condizioni "dissolutive", sono state condotte fino a 4000 h su campioni di geometria cilindrica 'as deposited', e fino a 1000 h su campioni di geometria piana precedentemente irraggiati, ottenendo nuove conferme dell'ottima resistenza dei rivestimenti di allumina. Altri campioni, aventi la geometria piana necessaria per l'irraggiamento con ioni, sono stati irraggiati fino a dosi anche molto elevate, permettendo di approfondire la comprensione dell'evoluzione, sotto irraggiamento, della microstruttura e delle proprietà dei rivestimenti. Infine, poiché 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 un apparato per la misura degli sforzi residui e del coefficiente di dilatazione termica di film sottili supportati. Grazie a questo apparato, che costituisce un'implementazione ottica dello storico metodo di Stoney basato sulla curvatura indotta in un sistema substrato/film dagli sforzi presenti nel film, è iniziata la caratterizzazione, in termini di sforzi residui e del coefficiente di dilatazione termica, dei rivestimenti prodotti mediante PLD.

Nell'ambito del PAR 2017 erano state effettuate, per la prima volta, prove di corrosione in piombo fluente, presso l'impianto LECOR di ENEA-Brasimone. Esse erano state condotte per 200 ore, in condizioni di temperatura e di flusso simili a quelle previste per i reattori, e in condizioni “ossidative”: 520°C +/- 15°C, velocità del piombo di 1.3 m/s, tenore di ossigeno nel piombo di circa 10⁻⁴ wt%. Le prime analisi sommarie, condotte al termine delle prove e presentate nel rapporto relativo al PAR 2017, avevano mostrato l'integrità dei rivestimenti.

Il presente report presenta le attività svolte, nell'ambito del PAR 2018, dal Politecnico di Milano (PoliMI), in collaborazione con l'Istituto Italiano di Tecnologia (IIT) –CNST@PoliMI. PoliMI ha collaborato alla fabbricazione tramite PLD di rivestimenti di Al₂O₃ e alle successive prove di corrosione, che sono state svolte principalmente presso IIT.

In primo luogo, le analisi dei campioni che erano stati sottoposti alle prove di corrosione in piombo fluente, sopra citate, sono state sviluppate e approfondite, relativamente a più campioni e a diversi punti dei campioni stessi. Per le parti cilindriche, che costituiscono la parte principale dei campioni, i risultati sono completamente analoghi a quelli già presentati: i rivestimenti risultano integri, confermando, anche per queste condizioni, le buone proprietà protettive dei rivestimenti di allumina.

Queste prove, in piombo fluente presso l'impianto LECOR, sono state condotte in condizioni “ossidative”. Le prove precedenti, che erano state in piombo stagnante, erano state condotte, per la maggior parte, in condizioni “dissolutive” perché queste sono più gravose per il metallo nudo, in quanto non si forma ossido protettivo. Tuttavia non è ovvio che per il rivestimento ceramico le condizioni “dissolutive” siano più gravose di quelle “ossidative”.

In particolare, una ricerca bibliografica ha messo in luce che, mentre l'allumina è stabile in presenza di piombo, in presenza di ossido di piombo (PbO) è possibile la formazione di composti ternari più complessi, costituiti appunto da Pb, Al e O. La formazione di PbO avviene a tenori di ossigeno superiori a quelli necessari per garantire la stabilità di ossidi come quelli di Fe e di Cr, e le condizioni in reattore dovranno ovviamente essere tali da evitare una formazione massiccia di ossido di piombo, tuttavia in condizioni “ossidative” non si può escludere che tracce di ossido di piombo possano formarsi, ad esempio in seguito a fluttuazioni della concentrazione di ossigeno. Se questo avvenisse, le tracce di ossido di piombo potrebbero offrire i presupposti per un processo di corrosione del rivestimento di allumina.

Pertanto, al fine di investigare questa possibilità, sono state in secondo luogo condotte ulteriori prove, in condizioni “ossidative” ancora più spinte di quelle presenti nelle prove presso l'impianto LECOR. Queste prove sono state condotte in piombo stagnante, per 1000 ore a 550 °C. Al termine delle prove è stata iniziata l'analisi dei campioni, finora mediante immagini ‘top view’. Un'analisi più approfondita, mediante ‘cross sections’, verrà iniziata a breve.



2. Prove di corrosione in piombo fluente

Nell’ambito del PAR 2017 erano state effettuate, per la prima volta, prove di corrosione in piombo fluente, presso l’impianto LECOR di ENEA-Brasimone. Esse erano state condotte su campioni di acciaio austenitico 1515Ti, in forma di cilindro (diametro 15 mm, lunghezza 5 cm) con punte coniche (vedi Fig. 1), ricoperti con rivestimenti di Al_2O_3 depositi mediante PLD, con spessori di circa 1, 5 e 10 μm . Le punte coniche erano state realizzate al fine di impegnarsi nelle piastre forate che costituivano il supporto per i campioni stessi.

Le prove erano state condotte per 200 ore, in condizioni di temperatura e di flusso simili a quelle previste per i reattori: temperature comprese tra 515 e 550 °C, velocità del piombo di 1.3 m/s. Le prove erano state effettuate in condizioni “ossidative”: tenore di ossigeno nel piombo di circa 10^{-4} wt%. Questo tenore di ossigeno è sufficiente a garantire la stabilità della magnetite (Fe_3O_4). È tuttavia noto che in piombo, a queste temperature e a temperature superiori, la capacità protettiva dell’ossido si riduce, e la stessa stabilità meccanica dell’ossido inizia a diminuire: in queste condizioni l’acciaio non ricoperto si corroderebbe appunto per via ossidativa.

Le prime analisi, presentate nel report relativo al PAR 2017, avevano mostrato l’integrità dei rivestimenti, per tutti gli spessori (vedi le Figg. 1 e 2, riprese dal report del PAR 2017). Le analisi più sistematiche, condotte sui campioni dei tre spessori, e in diversi punti di ognuno di essi, hanno confermato, per le parti cilindriche, l’integrità dei rivestimenti dopo la prova, come presentato nelle Figg. 3-5. Vengono così confermate le buone proprietà protettive dei rivestimenti di allumina.

Le prove in piombo fluente nell’impianto LECOR sono state condotte in condizioni “ossidative”. La maggior parte delle prove precedenti, che erano state in piombo stagnante, erano state invece condotte in condizioni “dissolutive” perché erano ritenute più gravose: le condizioni “dissolutive” sono certamente più gravose per il metallo nudo, in quanto non viene formato l’ossido protettivo. Tuttavia non si può escludere che per il rivestimento ceramico possano invece essere più gravose le condizioni “ossidative”, finora relativamente meno esplorate. Si è quindi deciso di procedere ad ulteriori indagini relativamente alle condizioni “ossidative”, indagini oggetto della prossima sezione.



Fig. 1. Campioni sottoposti a prova di corrosione in Pb fluente, prima e dopo la prova.

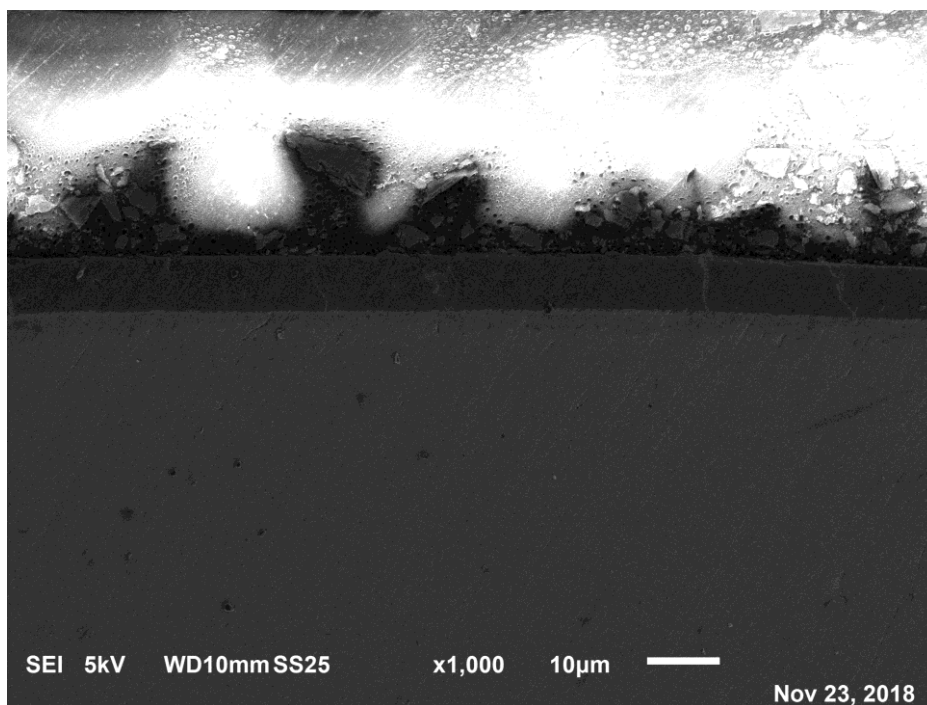


Fig. 2. Sezione trasversale di uno dei cilindri di 1515Ti ricoperti con Al_2O_3 , dopo la prova di corrosione in Pb fluente a circa 530 °C. Dal basso verso l'alto: il metallo base, il rivestimento di allumina, avente spessore di 5 μm , alcuni residui di Pb rimasti adesi al campione (di colore scuro), la resina in cui è stato inglobato il campione per la preparazione metallografica (di colore chiaro)..

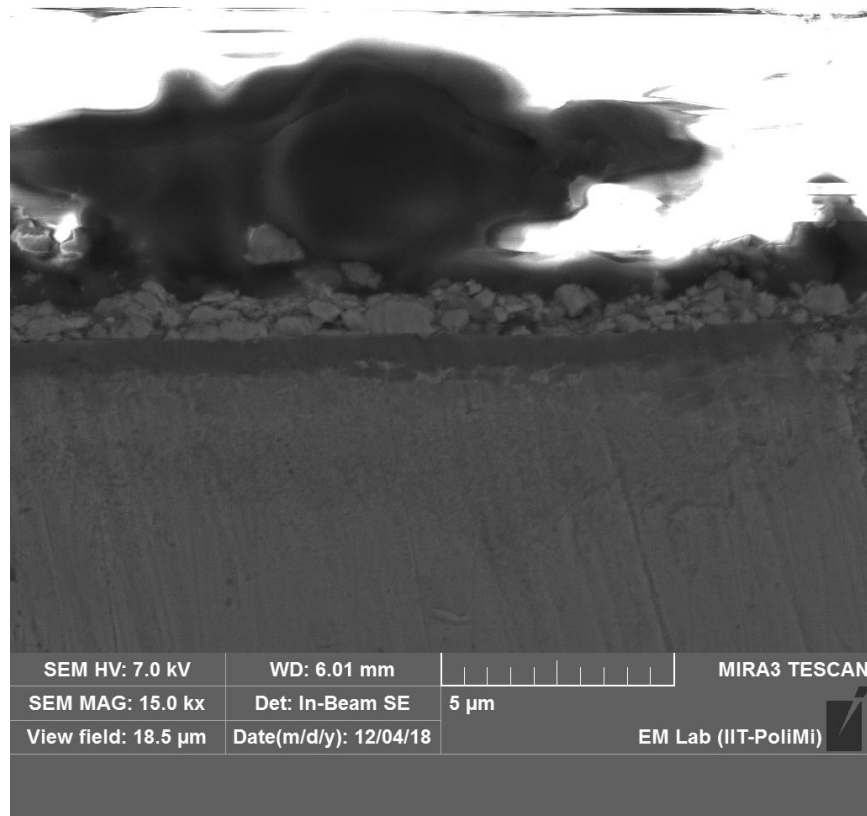


Fig. 3. Analogamente a Fig.2, sezione trasversale di uno dei cilindri di 1515Ti ricoperti con Al_2O_3 , avente spessore di $1\ \mu\text{m}$, dopo la prova di corrosione in Pb fluente a circa $530\ \text{°C}$.

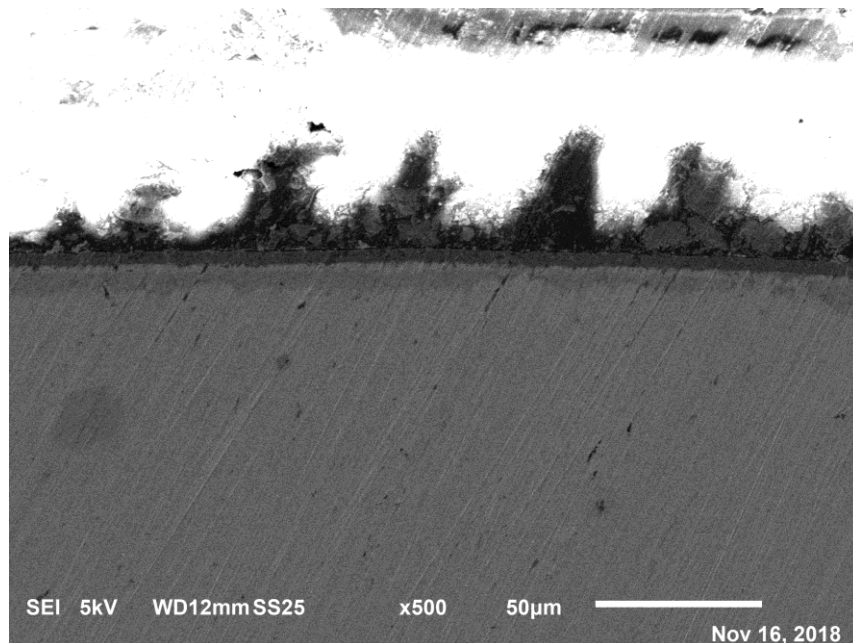


Fig. 4. Analogamente a Fig.2, sezione trasversale, in un punto diverso, di uno dei cilindri di 1515Ti ricoperti con Al_2O_3 , avente spessore di $5\ \mu\text{m}$, dopo la prova di corrosione in Pb fluente a circa $530\ \text{°C}$.

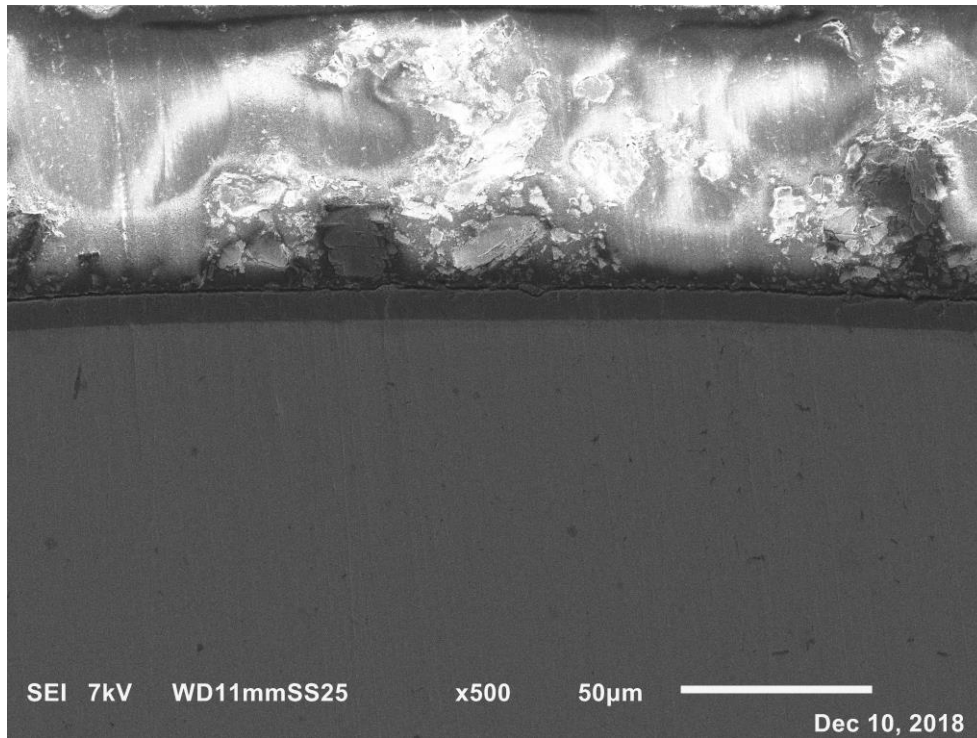


Fig. 5. Analogamente a Fig.2, sezione trasversale di uno dei cilindri di 1515Ti ricoperti con Al_2O_3 , avente spessore di $10\ \mu\text{m}$, dopo la prova di corrosione in Pb fluente a circa $530\ ^\circ\text{C}$.



3. Prove di corrosione in piombo stagnante

Tutte le prove condotte in precedenza sui campioni rivestiti con l'allumina erano state condotte in piombo stagnante, e per la maggior parte erano state scelte le condizioni "dissolutive", perché esse sono più gravose per il metallo nudo, in quanto non viene formato l'ossido protettivo. Le prove nell'impianto LECOR sono state invece condotte in condizioni "ossidative", che saranno molto più probabilmente presenti nei futuri reattori. Non è ovvio che le condizioni "dissolutive" siano le più gravose anche in presenza del rivestimento ceramico.

In particolare, una ricerca bibliografica ha permesso di appurare che, mentre l'allumina è stabile in presenza di piombo, in presenza di ossido di piombo (PbO) risulta possibile la formazione di composti ternari più complessi, costituiti appunto da Pb, Al e O [1]. Come risulta dal diagramma di Ellingham, la formazione di PbO avviene a tenori di ossigeno superiori a quelli necessari per garantire la stabilità di ossidi come quelli di Fe e di Cr. Le condizioni in reattore dovranno ovviamente essere tali da non raggiungere questi tenori di ossigeno, in modo da evitare una formazione massiccia di ossido di piombo, tuttavia in condizioni "ossidative" non si può escludere che tracce di ossido di piombo possano formarsi, ad esempio a causa di fluttuazioni della concentrazione di ossigeno.

I composti ternari sono meno resistenti dell'allumina, e la loro formazione costituirebbe quindi un processo di corrosione del rivestimento di allumina. Al fine di investigare più approfonditamente il comportamento dei rivestimenti di allumina in condizioni "ossidative", finora relativamente meno esplorate, si è deciso di procedere ad ulteriori indagini, in piombo stagnante. Sono state scelte, cautelativamente, condizioni "ossidative" ancora più spinte di quelle presenti nell'impianto LECOR: tenore di ossigeno nel piombo pari a circa 10^{-3} wt%, anziché circa 10^{-4} wt%, temperatura di 550 °C, prova della durata di 1000 ore.

Sono stati prodotti campioni cilindrici ricoperti, con spessori del ricoprimento di 1, 3 e 5 μm , e sfruttando due varianti leggermente diverse del processo di deposizione. In Fig. 6 l'immagine dei campioni da 1 μm , al termine della prova. A una prima ispezione visiva non risultano differenze osservabili tra i diversi spessori, né tra i campioni prodotti con le due varianti del processo di deposizione.

I campioni sono quindi stati tagliati e puliti con una soluzione di acido acetico, acqua ossigenata e etanolo (1:1:1), diluita 10 volte in acqua distillata. In questo trattamento, alla superficie si producono bolle, che lasciano una traccia in termini di zone circolari dalle quali il piombo è stato completamente rimosso, mentre sulla rimanente superficie rimangono tracce di piombo (vedi Figg. 9 - 12). Sono state finora condotte osservazioni 'top view' (Figg. 7-15). La Fig. 14 è relativa ad una zona adiacente a uno dei tagli effettuati. Essa mostra la compattezza ed integrità del rivestimento, un frammento del quale si è staccato durante l'operazione di taglio, scoprendo l'acciaio sottostante, che risulta lucente e integro. La stessa Figura permette di apprezzare la morfologia delle tracce di piombo rimaste sulla superficie, che sono osservabili anche nelle altre Figure.

Le indagini finora svolte non mostrano segni di corrosione, per nessuno degli spessori e nessuna delle due varianti del processo di deposizione. Analisi più approfondite, mediante 'cross sections', verranno iniziate prossimamente.

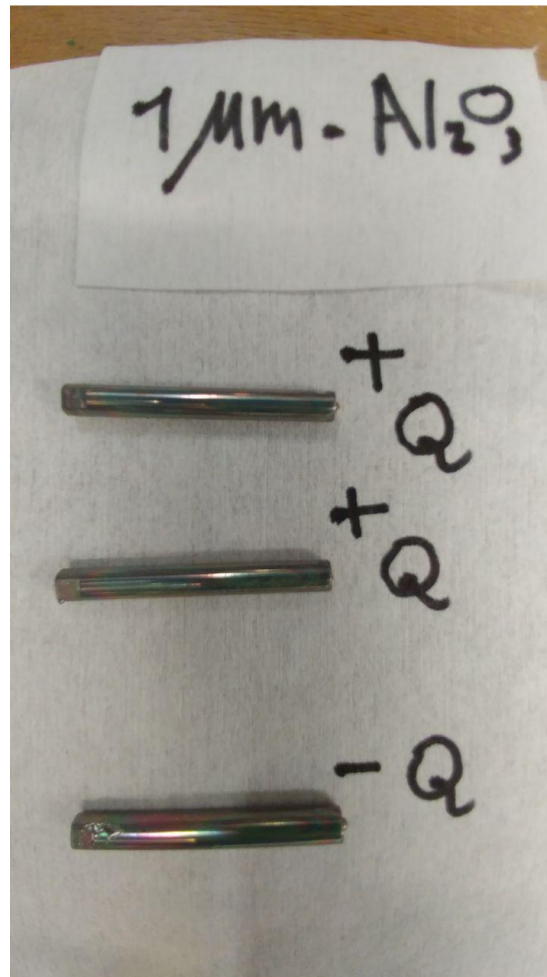


Fig. 6. Campioni cilindrici ricoperti con Al_2O_3 , avente spessore di $1 \mu\text{m}$, dopo la prova di corrosione in Pb stagnante a $550 \text{ }^\circ\text{C}$, per 1000 ore. Le sigle +Q e -Q si riferiscono alle due varianti del processo di deposizione, che non hanno portato ad apprezzabili differenze di comportamento durante le prove.

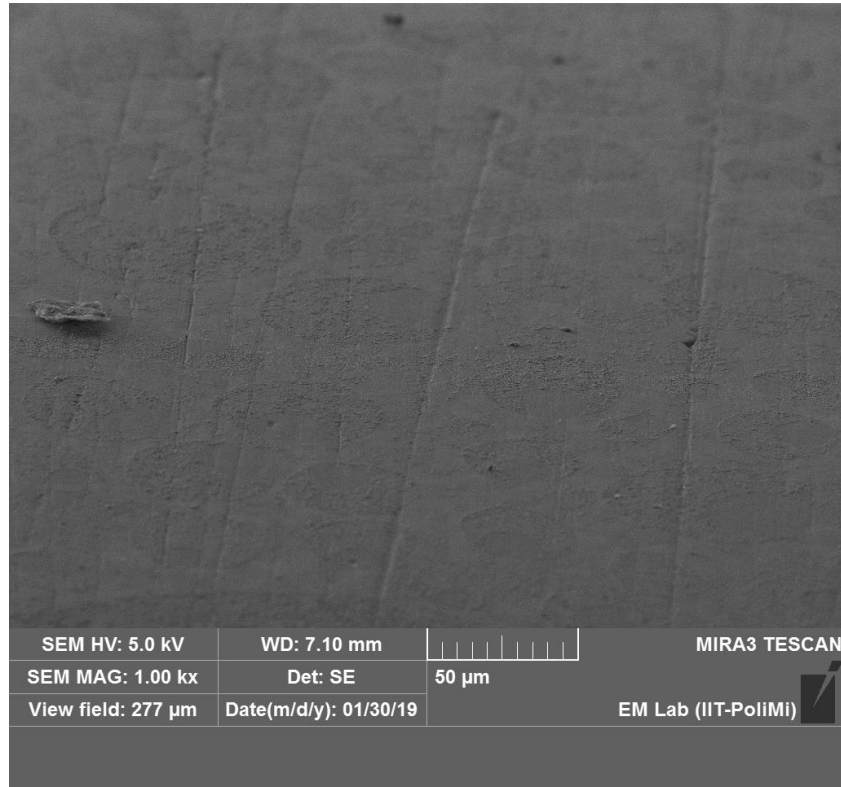


Fig. 7. Immagine 'top view' di uno dei campioni ricoperti con Al_2O_3 , avente spessore di $1 \mu\text{m}$, dopo la prova di corrosione.

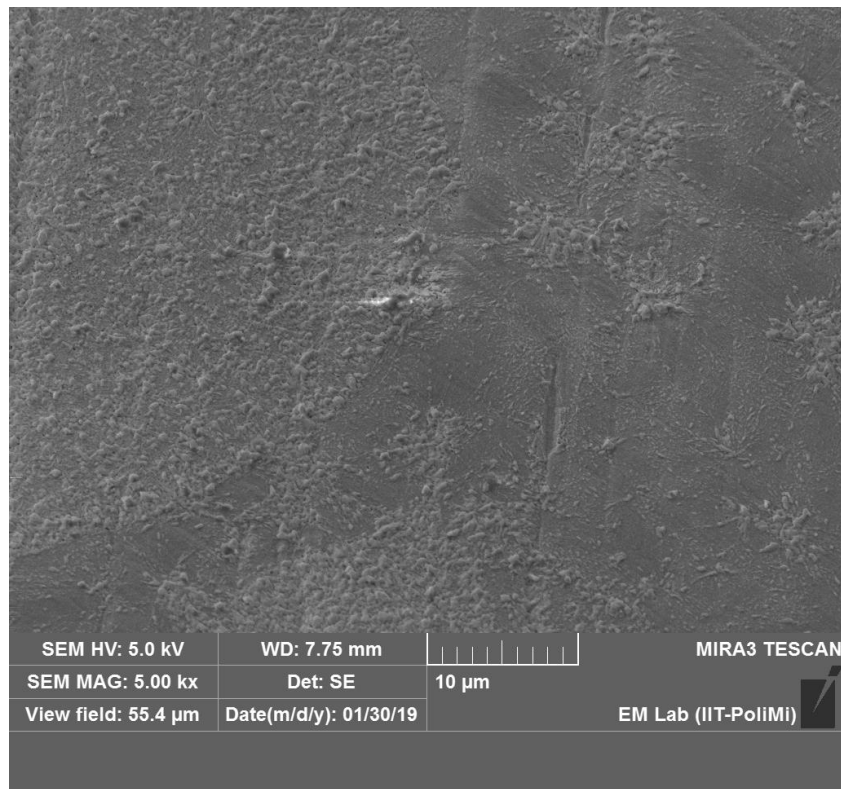


Fig. 8. Immagine 'top view', a ingrandimento maggiore, di uno dei campioni ricoperti con Al_2O_3 , avente spessore di $1 \mu\text{m}$; si possono osservare zone in cui la rimozione del Pb, dopo la prova di corrosione, è stata più o meno completa.

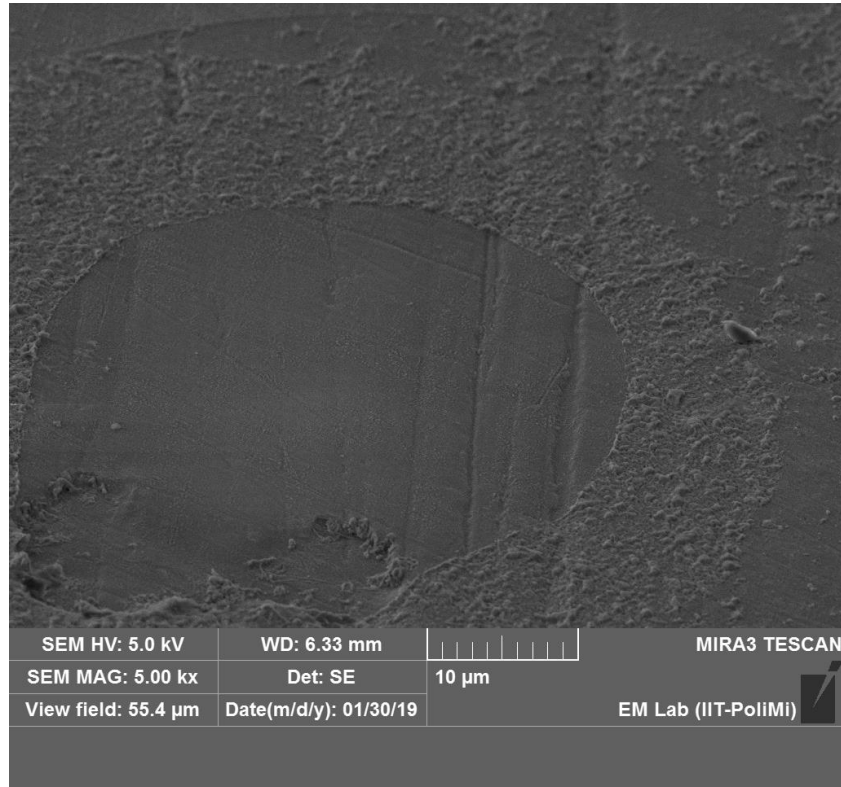


Fig. 9. Immagine 'top view' di un altro punto di un campione ricoperto con Al_2O_3 , avente spessore di 1 μm ; si può osservare la traccia di una bollicina in cui la rimozione del Pb è stata completa.

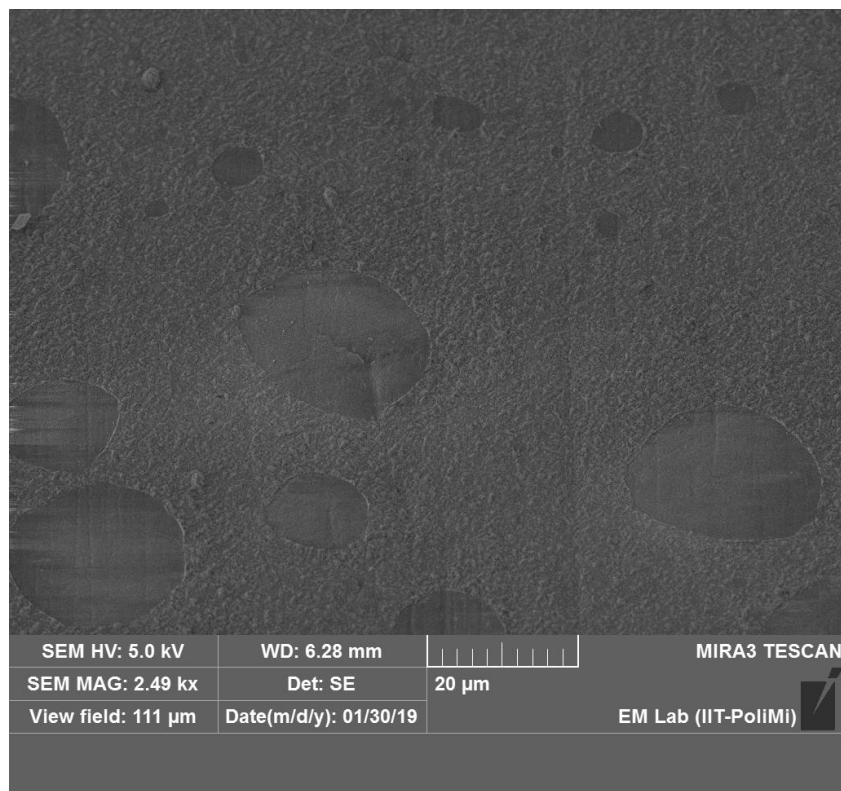


Fig. 10. Immagine 'top view' di uno dei campioni ricoperti con Al_2O_3 , di spessore di 3 μm , dopo la prova di corrosione; si possono osservare tracce di bollicine in cui la rimozione del Pb è completa.

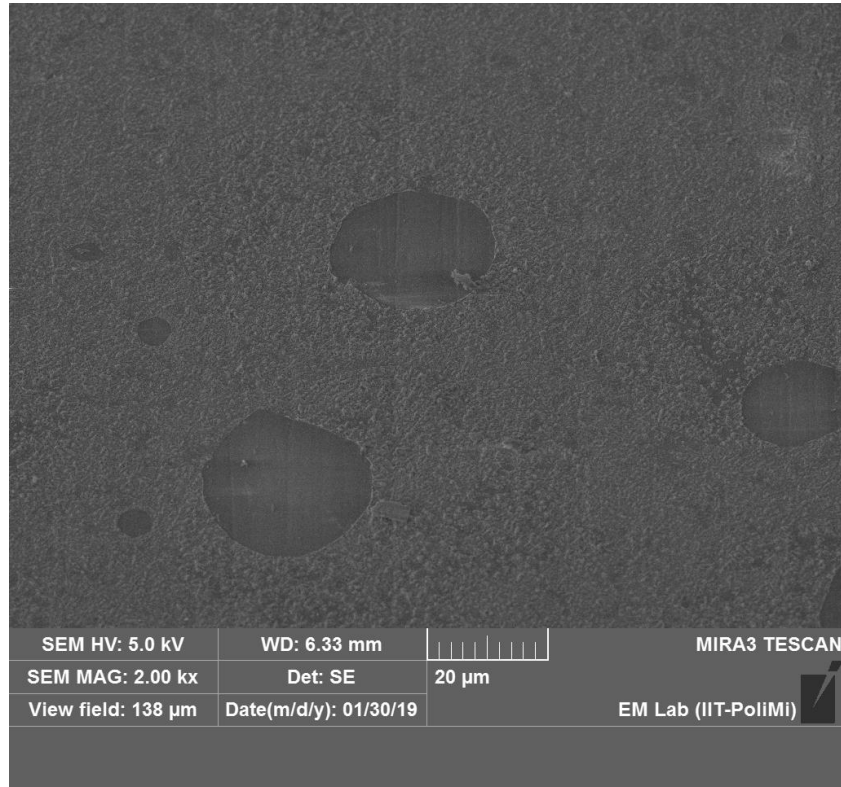


Fig. 11. Immagine 'top view' di un altro punto di un campione ricoperto con Al_2O_3 , avente spessore di 3 μm ; anche qui tracce di bollicine in cui la rimozione del Pb è stata completa.

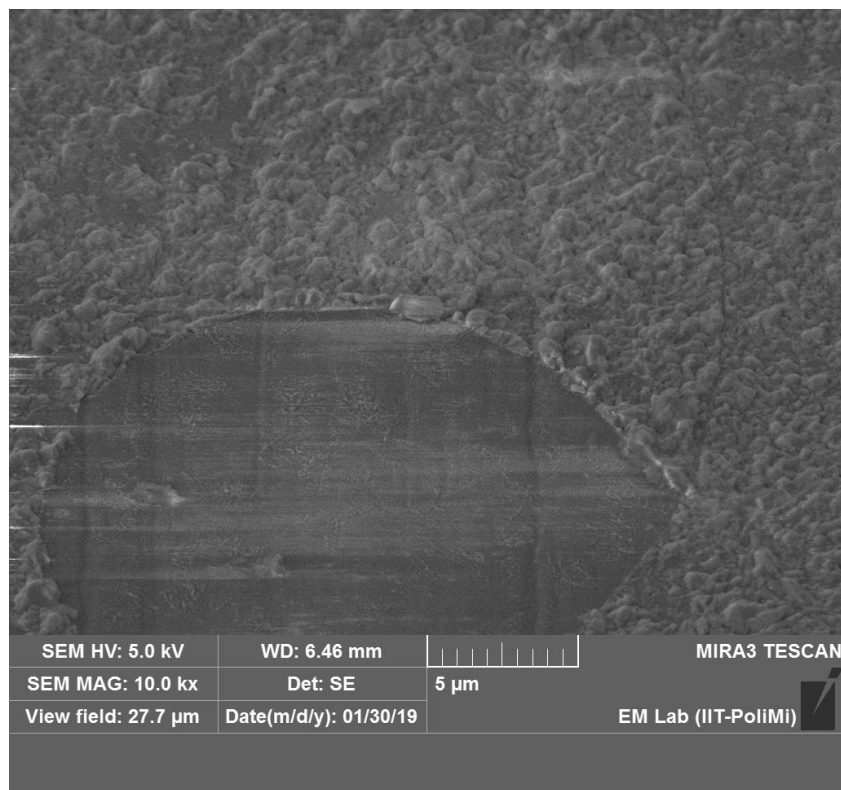


Fig. 12. Immagine 'top view', a ingrandimento maggiore, di uno dei campioni ricoperti con Al_2O_3 , avente spessore di 3 μm ; dettaglio di una zona in cui la rimozione del Pb è stata completa, e della morfologia del residuo di Pb circostante.

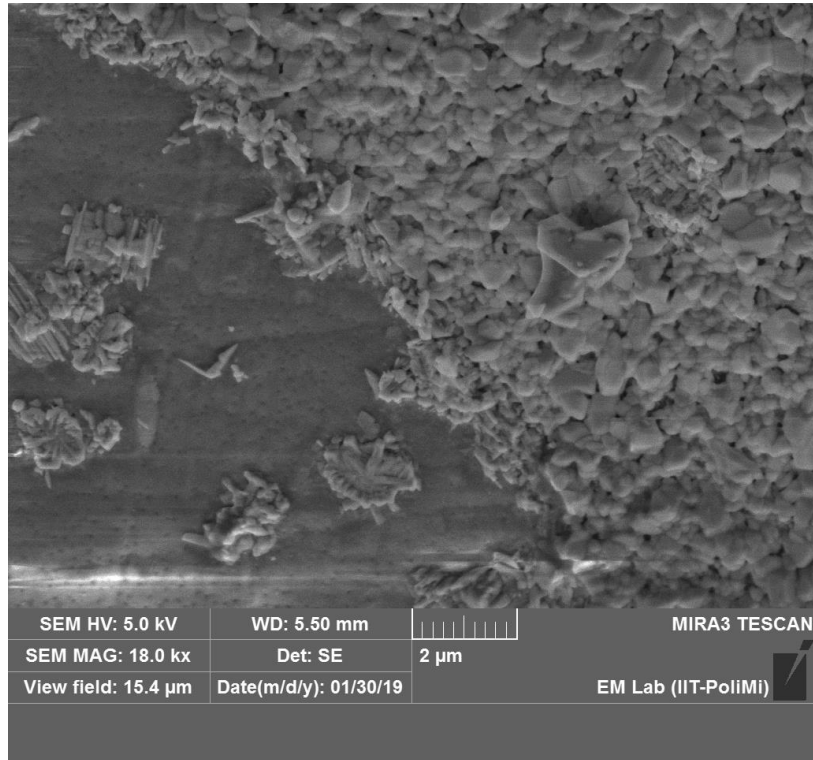


Fig. 13. Immagine ‘top view’ di uno dei campioni ricoperti con Al_2O_3 , avente spessore di 5 μm ; ulteriore dettaglio della morfologia del residuo di Pb.

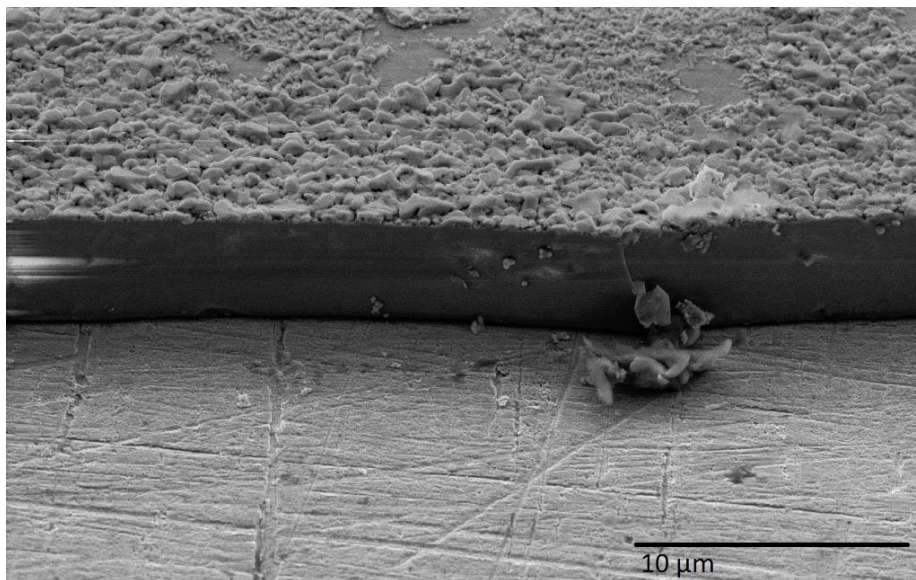


Fig. 14. Immagine di uno dei campioni ricoperti con Al_2O_3 , avente spessore di 5 μm , in prossimità di un taglio effettuato. Si osservano la morfologia del residuo di Pb, e la compattezza e integrità del rivestimento, un frammento del quale si è staccato durante il taglio, scoprendo l'acciaio sottostante. Quest'ultimo risulta lucente, perfettamente integro, con i segni della lavorazione che era stata effettuata prima della deposizione.

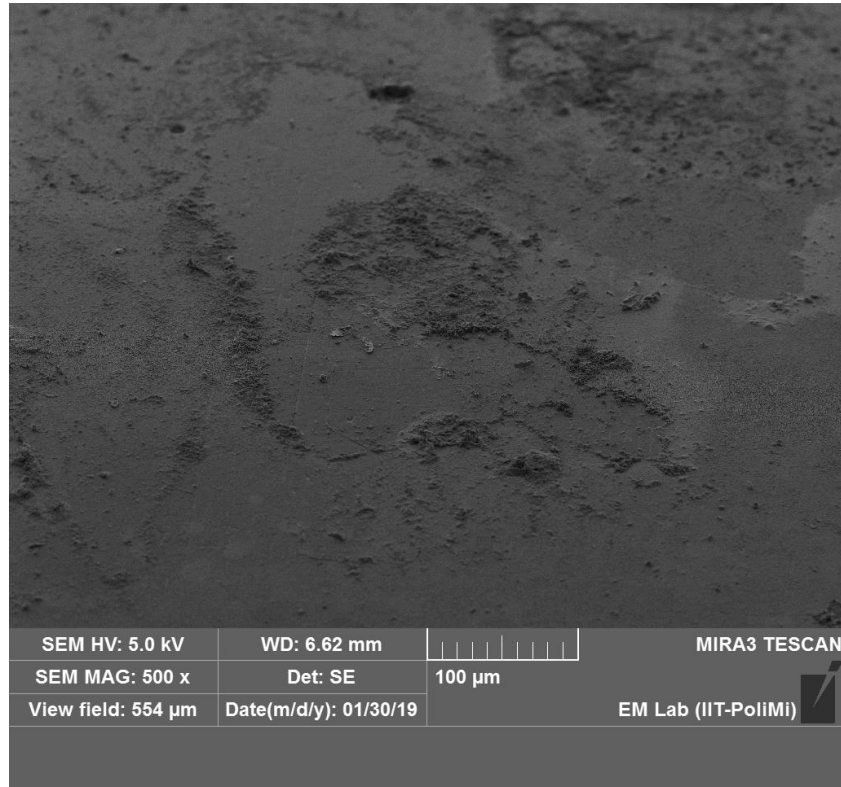


Fig. 15. Immagine ‘top view’, a ingrandimento minore, di uno dei campioni ricoperti con Al_2O_3 , avente spessore di $5 \mu m$; anche qui si possono osservare zone in cui la rimozione del Pb, dopo la prova di corrosione, è stata più o meno completa.



4. Bibliografia

La referenza [1] è citata nel testo, la [2], pur non strettamente attinente a quanto presentato nel presente rapporto, è riportata perché in essa è stato fatto largo uso dell'apparato per la misura del coefficiente di dilatazione termica sviluppato nel corso dei precedenti PAR, e il supporto da parte dei PAR stessi viene accreditato.

1. F. Oudich, N. David, M. Vilasi,
Phase equilibria investigations and thermodynamic modeling of the $\text{PbO-Al}_2\text{O}_3$ system,
Int. J. Mater. Res. **106** (2015) 832–840
2. E. Besozzi, D. Dellasega, V. Russo, C. Conti, M. Passoni, M.G. Beghi
Thermomechanical properties of amorphous metallic tungsten-oxygen and tungsten-oxide
coatings
accettato per la pubblicazione da Materials and Design (2018)