



Ricerca di Sistema elettrico

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

M.G. Beghi, F. Di Fonzo, F. Garcia Ferré



SVILUPPO DI RICOPERTURE PER LA PROTEZIONE DI MATERIALI STRUTTURALI OPERANTI IN SISTEMI NUCLEARI REFRIGERATI A PIOMBO MEDIANTE TECNICHE DI ABLAZIONE LASER

M.G. Beghi - CIRTEN: CERSE-POLIMI, F. Di Fonzo, F. Garcia Ferré - IIS

Settembre 2015

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2014

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Sviluppo competenze scientifiche nel campo della sicurezza nucleare e collaborazione ai programmi internazionali per il nucleare di IV Generazione

Linea: Collaborazione internazionale per il nucleare di IV Generazione

Obiettivo: Materiali e fabbricazioni

Responsabile del Progetto: Mariano Tarantino, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione Sviluppo competenze scientifiche nel campo della sicurezza nucleare e collaborazione ai programmi internazionali per il nucleare di IV Generazione

Responsabile scientifico ENEA: Mariano Tarantino

Responsabile scientifico CIRTEN: Giuseppe Forasassi

Titolo

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

Ente emittente Istituto Italiano di Tecnologia – CNST@PolIMI (CIRTEN)

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
 Microstruttura dei materiali
 Corrosione

Sommario

Oggetto di questo task è il proseguimento dello sviluppo di rivestimenti di Al_2O_3 in grado di svolgere la funzione di barriera anticorrosiva nei sistemi nucleari a fissione di quarta generazione raffreddati a metalli liquidi pesanti, in particolare Pb o eutettico Pb-Bi. E' stato utilizzato sistematicamente il portacampioni – manipolatore che permette le deposizioni in geometria cilindrica, e sono state valutate in dettaglio sia le proprietà dei film depositi in questa geometria, sia l'utilità oppure no dell'introduzione di un buffer layer, che era stata proposta nel PAR 2013. Prove di corrosione condotte in piombo stagnante a $550^{\circ}C$ per 1000 ore in condizioni "dissolutive" hanno confermato, anche per i ricoprimenti depositi su campioni cilindrici, le buone proprietà protettive già verificate per i campioni piani. Inoltre dal punto di vista corrosivo non si osservano differenze tra i rivestimenti comprendenti oppure no il buffer layer. Prove di ciclaggio termico hanno mostrato che i campioni privi di buffer layer hanno una combinazione di proprietà di adesione, di differenza di coefficiente di dilatazione, e di tenacità del rivestimento tale da permettere al rivestimento stesso di superare questi cimenti. La presenza di un buffer layer invece peggiora le prestazioni, pertanto l'opzione del buffer layer non verrà ulteriormente considerata-

Note

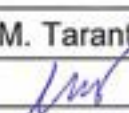
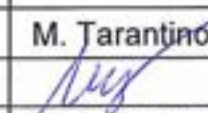
Riferimento CIRTEN: **CERSE-POLIMI RL 1503/2015**

Autori:

Marco G. Beghi (PolIMI)
 Fabio Di Fonzo, Francisco Garcia Ferré (IIT)

Copia n.

In carico a:

2			NOME			
			FIRMA			
1			NOME			
			FIRMA			
0	EMISSIONE	29/09/15	NOME	M. Tarantino		M. Tarantino
			FIRMA			
REV.	DESCRIZIONE	DATA		CONVALIDA	VISTO	APPROVAZIONE



CIRTEN

Consorzio Interuniversitario per la Ricerca Tecnologica Nucleare

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**

Marco G. Beghi (PoliMI)

Fabio Di Fonzo, Francisco Garcia Ferré (IIT)

CERSE-POLIMI RL 1503/2015

MILANO, Settembre 2015

Lavoro svolto in esecuzione dell'Attività LP2 B1 b
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	3
2. Campioni con geometria cilindrica	4
3. Prove di ciclaggio termico	7
4. Prove di corrosione	10
5. Conclusioni	12
6. Riferimenti bibliografici	13
7. Abbreviazioni e acronimi	14

Sommario

Oggetto di questo task è il proseguimento dello sviluppo di rivestimenti di Al_2O_3 in grado di svolgere la funzione di barriera anticorrosiva nei sistemi nucleari a fissione di quarta generazione raffreddati a metalli liquidi pesanti, in particolare Pb o eutettico Pb-Bi.

E' stato utilizzato sistematicamente il portacampioni – manipolatore che permette le deposizioni in geometria cilindrica, e sono state valutate in dettaglio sia le proprietà dei film depositi in questa geometria, sia l'utilità oppure no dell'introduzione di un buffer layer, che era stata proposta nel PAR 2013.

Prove di corrosione condotte in piombo stagnante a 550°C per 1000 ore in condizioni “dissolutive” hanno confermato, anche per i ricoprimenti depositi su campioni cilindrici, le buone proprietà protettive già verificate per i campioni piani. Inoltre dal punto di vista corrosivo non si osservano differenze tra i rivestimenti comprendenti oppure no il buffer layer.

Prove di ciclaggio termico hanno mostrato che i campioni privi di buffer layer hanno una combinazione di proprietà di adesione, di differenza di coefficiente di dilatazione, e di tenacità del rivestimento tale da permettere al rivestimento stesso di superare questi cimenti. La presenza di un buffer layer invece peggiora le prestazioni, pertanto l'opzione del buffer layer non verrà ulteriormente considerata-

1 Introduzione

Oggetto di questo task è il proseguimento dello sviluppo di un rivestimento di Al_2O_3 in grado di svolgere la funzione di barriera anticorrosiva nei sistemi nucleari a fissione di quarta generazione raffreddati a metalli liquidi pesanti, in particolare Pb o eutettico Pb-Bi. Le condizioni estreme in cui queste barriere devono operare (temperatura oltre i 600°C , danno da irraggiamento dell'ordine di 100 dpa, *creep* e *swelling* dei componenti rivestiti, ecc), rendono necessarie un'eccellente adesione e una ragionevole compatibilità termo-meccanica del rivestimento stesso con gli acciai sottostanti. Tale obiettivo è difficilmente raggiungibile attraverso l'utilizzo di tecniche industriali standard, quali la *Chemical Vapor Deposition* (CVD) o *Plasma Spray* (PS). Nell'ambito del PAR 2012 era stato mostrato che la deposizione per ablazione laser o PLD (*Pulsed Laser Deposition*) rappresenta una scelta promettente. Con il PAR 2013 lo sviluppo e la caratterizzazione di rivestimenti di Al_2O_3 depositi mediante PLD sono proseguiti, confermando le promettenti proprietà di questi rivestimenti.

Il presente report presenta le attività svolte, nell'ambito del presente PAR 2014, dal Politecnico di Milano (PoliMI), con la collaborazione di Istituto Italiano di Tecnologia (IIT) – CNST@PoliMI.

PoliMI ha coordinato la fabbricazione tramite PLD, e la caratterizzazione, di rivestimenti di Al_2O_3 , svolte principalmente presso IIT.

Con il PAR 2012 era stato progettato il portacampioni – manipolatore con il quale sarebbe stato possibile ricoprire campioni di geometria cilindrica; con il PAR 2013 il portacampioni è stato realizzato, e sono stati prodotti i primi campioni aventi geometria cilindrica. Con il presente PAR campioni cilindrici, destinati a diversi tipi di prove, sono stati prodotti in modo sistematico. In particolare, con questo tipo di geometria, le prove termo-meccaniche vengono condotte in condizioni di vincolo ben più gravose e rappresentative di quelle ottenibili con campioni a geometria di piattina.

Utilizzando detti campioni, ricoperti con Al_2O_3 , con e senza un buffer layer di FeCrSi, sono state effettuate prove di ciclaggio termico e prove di corrosione, in piombo stagnante a 550°C per 1000 h in condizioni “dissolutive”.

Sono inoltre stati prodotti i campioni cilindrici per le prove di corrosione in Pb presso ENEA; le prove in piombo stagnante sono state effettuate, quelle in piombo fluente sono state programmate.

Infine, sono stati prodotti i campioni, in geometria piana di ‘piattina’, destinati a essere irraggiati con ioni, al fine di approfondire l'analisi del comportamento sotto irraggiamento. Le prove di irraggiamento, e le analisi svolte sui campioni irraggiati, sono oggetto di un rapporto specifico.

2 Campioni con geometria cilindrica

Nell'ambito del PAR 2012 era stato progettato il portacampioni – manipolatore con il quale sarebbe stato possibile ricoprire campioni di geometria cilindrica. Con il PAR 2013 il portacampioni è stato realizzato, installato nella camera di deposizione, e collaudato, producendo i primi campioni aventi geometria cilindrica. Con il presente PAR l'attrezzatura per produrre campioni cilindrici è stata utilizzata in modo sistematico, producendo diversi tipi di campioni, Lo schema del portacampioni è riportato in Figura 1.

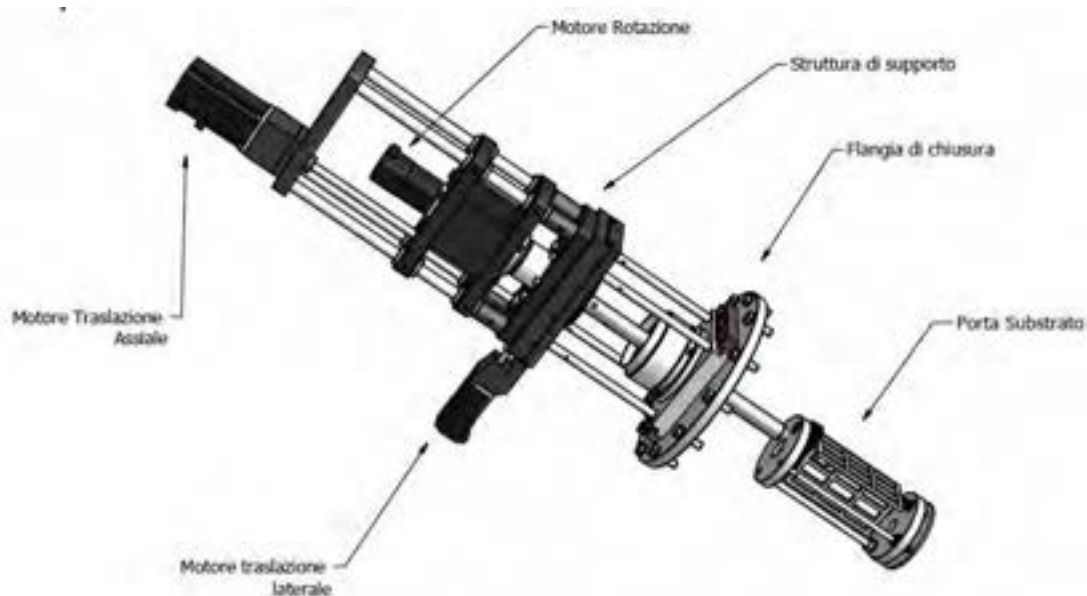


Figura 1. Schema del portacampioni – manipolatore per la deposizione su supporti cilindrici.

Il funzionamento dell'apparato di deposizione è illustrato in Figura 2. Il fascio laser (non rappresentato in figura) incide sul bersaglio ('Al₂O₃ target'), producendo la piuma di ablazione ('Al₂O₃ ablation plume'). Il bersaglio stesso, come in tutte le deposizioni effettuate nell'ambito dei presenti PAR, è tenuto costantemente in moto, sia rotatorio sia traslatorio, in modo che il fascio laser scandisca in modo uniforme la superficie del target. In questo modo il target stesso viene eroso in modo uniforme, senza la formazione di crateri, e viene così minimizzata la produzione di 'droplet', nano-goccioline allo stato liquido che causano difetti nel rivestimento.

Il portacampioni per i campioni cilindrici può alloggiare diversi campioni, che vengono ricoperti simultaneamente. Il castelletto portacampioni ruota, presentando ciclicamente i diversi campioni di fronte alla piuma di ablazione, e simultaneamente ognuno dei campioni ruota, presentando

ciclicamente alla piuma tutti i suoi lati. Simultaneamente, il castelletto stesso trasla in modo alternato, in modo da presentare alla piuma l'intera lunghezza dei campioni.

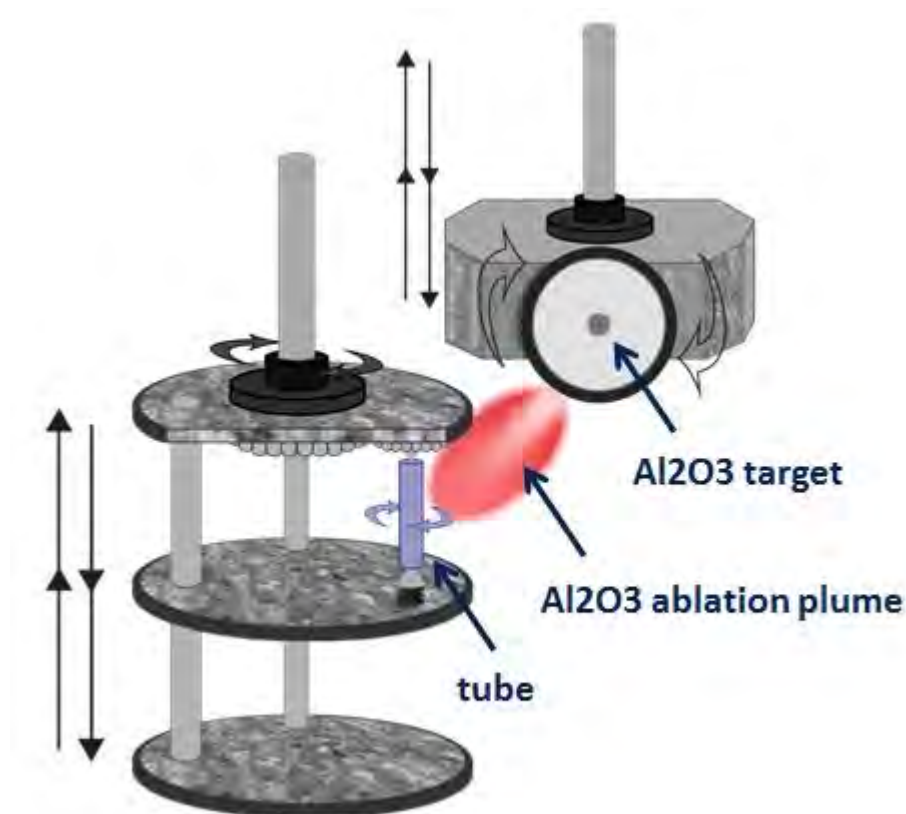


Figura 2. Illustrazione del funzionamento della deposizione su supporti cilindrici.

Con il presente PAR l'attrezzatura per produrre campioni cilindrici è stata utilizzata in modo sistematico, producendo diversi tipi di campioni. In particolare sono stati ricoperti cilindri di acciai austenitici AISI 316 e 1515Ti, con rivestimenti di allumina aventi spessori di 1, 5 e 10 μm . Per gli spessori di 5 e 10 μm i rivestimenti di allumina sono stati deposti senza interposizione di un buffer layer, i rivestimenti spessi 1 μm sono stati deposti sia senza buffer layer, sia previa deposizione di buffer layer aventi spessore di 200 oppure 400 nm. Per il buffer layer è stata adottata la lega Fe-Cr-Si 85,8-12,1-2,1 wt.%, anch'essa deposta mediante PLD.

L'osservazione al SEM dei campioni 'as deposited' mostra (Fig. 3) che anche sul substrato cilindrico si sono ottenuti rivestimenti densi e compatti, quali quelli ottenuti in precedenza su substrati piani. Inoltre, sui campioni cilindrici, gli spessori ottenuti sono risultati uniformi entro il 10%.

L'osservazione al SEM mostra anche una maggiore presenza di difetti nei campioni comprendenti il buffer layer. Poiché era già stato mostrato [1] che i rivestimenti di allumina deposti mediante PLD riproducono fedelmente la topografia del substrato, e poiché tutti i substrati erano stati preparati allo stesso modo, la maggiore presenza di difetti nei campioni comprendente il buffer layer va ricondotta al buffer layer stesso. In effetti, la PLD offre le sue prestazioni migliori nella deposizione di ossidi, mentre

nel caso di materiali più metallici, come la lega Fe-Cr-Si, i film depositi spesso presentano una maggiore quantità di difetti, dovuti ad esempio a una maggiore produzione di 'droplets'.

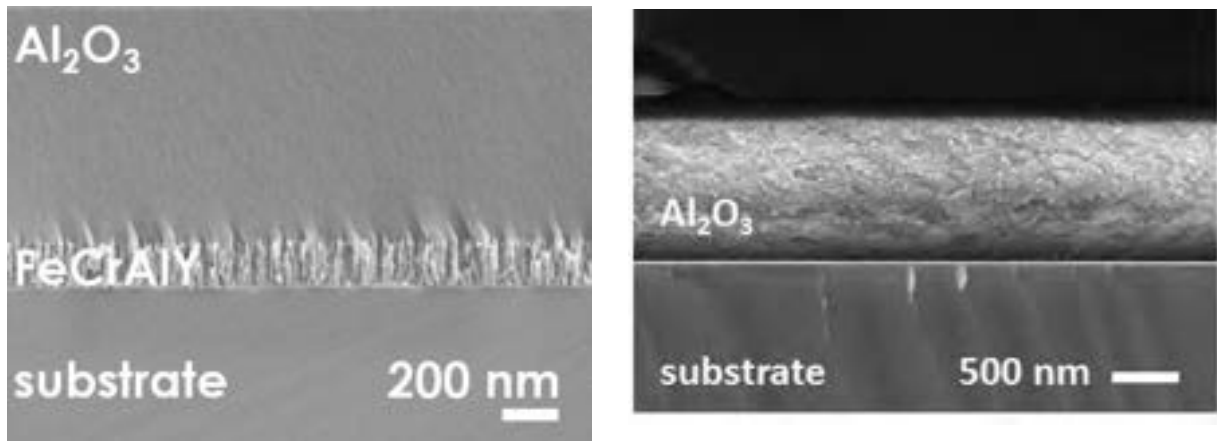


Figura 3. Cross sections di rivestimenti di allumina depositi mediante PLD. Sinistra: rivestimento depositato, nell'ambito del PAR 2013, su supporto piano, con interposizione di un buffer layer. Destra: rivestimento depositato, nell'ambito del PAR 2014, su supporto cilindrico, senza buffer layer

I campioni menzionati sono stati destinati a prove di ciclaggio termico e a prove di corrosione in piombo stagnante, che sono state svolte presso IIT. Altri campioni sono stati prodotti al fine di essere sottoposti a prove di corrosione presso ENEA (Fig. 4).



Figura 4. Campioni cilindrici, pieni e cavi, destinati a prove di corrosione.

3 Prove di ciclaggio termico

Diversi campioni, sia di 316L sia di 1515Ti, sono stati sottoposti a prove di ciclaggio termico, secondo il seguente profilo di temperatura (Fig. 5):

1. Riscaldamento da temperatura ambiente a 600 °C, attesa di 30 min;
2. Raffreddamento da 600 °C a 350 °C, attesa di 30 min;
3. Riscaldamento da 350 °C a 600 °C, attesa di 30 min;
4. Raffreddamento da 600 °C a da temperatura ambiente.

Per tutti i riscaldamenti e raffreddamenti sono state utilizzate le stesse velocità di variazione della temperatura: 4 °C/min tra temperatura ambiente e 500 °C , 6 °C/min tra da 500 °C a 600 °C. Ogni campione è stato sottoposto ad un numero di cicli compreso tra 10 e 20, e dopo l'ultimo ciclo è stato estratto e analizzato.

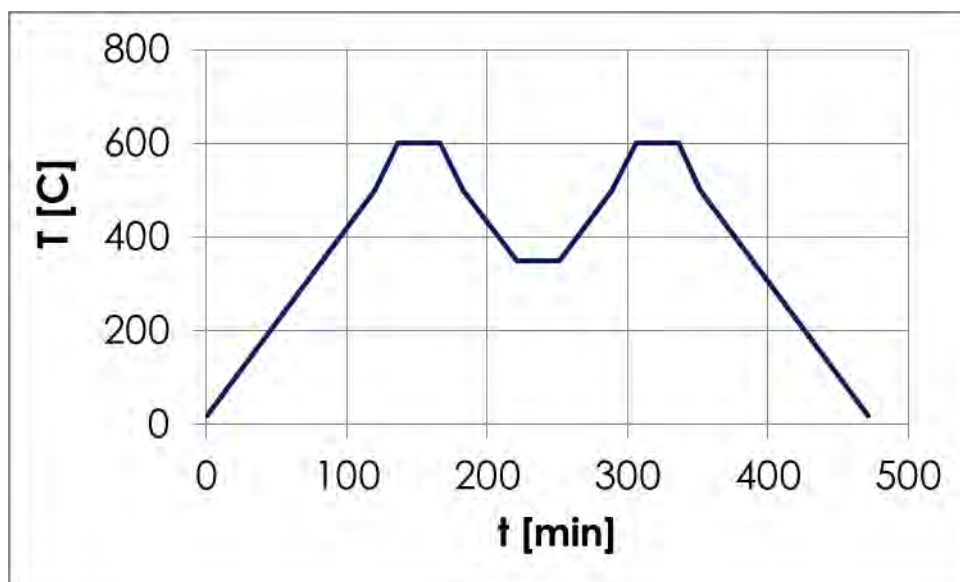


Figura 5. Profilo di temperatura utilizzato per le prove di ciclaggio termico.

La maggior parte dei campioni non ha subito danni in seguito al ciclaggio, ma alcuni si sono delaminati, uno in modo significativo. Tutti quelli privi di buffer layer sono rimasti perfettamente integri, non mostrando né delaminazioni né cricche, mentre tra quelli che comprendono il buffer layer alcuni sono rimasti integri, mentre altri hanno segni di delaminazione, e appunto uno ha subito una delaminazione significativa.

Figura 6 presenta tubi di acciaio 316L ricoperti, in particolare uno con il buffer layer pre-ciclaggio, quello con il buffer layer che in seguito al ciclaggio si è delaminato in modo catastrofico, e uno di quelli senza buffer layer che, come tutti quelli senza buffer layer, sono rimasti integri dopo il ciclaggio.



Figura 6. Tubi di acciaio 316L, ricoperti, pre- e post-ciclaggio termico

L'analisi al SEM del campione con il buffer layer, gravemente delaminato, mostra che il cedimento ha essenzialmente origine da difetti del buffer layer, del tipo di quelli che già erano stati osservati prima del ciclaggio.

Nel PAR 2013 era stata discussa l'introduzione del buffer layer. Le prime prove con i rivestimenti di allumina erano state condotte su campioni di acciaio ferritico-martensitico, in quel momento di maggior interesse. Spostandosi l'interesse verso acciai austenitici, il cui coefficiente di dilatazione termica è apprezzabilmente maggiore, sorgeva il timore che la maggior differenza di coefficiente di dilatazione tra substrato e film potesse pregiudicare l'adesione in caso di escursioni termiche. Era stato quindi deciso di introdurre il 'buffer layer', come già è fatto in altri contesti al fine di accomodare le differenze di dilatazione termica.

I risultati di queste prove di ciclaggio termico, particolarmente rappresentative perché condotte su campioni di geometria cilindrica, indicano, da un lato, che i rivestimenti privi di buffer layer hanno ben sopportato il ciclaggio termico. Evidentemente la combinazione di proprietà di adesione, differenza di coefficiente di dilatazione, e tenacità del rivestimento, è tale da permettere al rivestimento stesso di sopportare questi cimenti.

D'altro lato invece, il buffer layer, principalmente a causa dei difetti di deposizione a cui è maggiormente soggetto, non solo non migliora il comportamento, ma si rivela essere un punto di debolezza del rivestimento.

I rivestimenti di allumina depositi in assenza di buffer layer non sono totalmente privi di difetti (vedi Fig. 7), ma evidentemente questi difetti non risultano tali da pregiudicare l'integrità dei ricoprimenti. Inoltre le osservazioni pre- e post- ciclaggio mostrano difetti aventi caratteristiche pressoché identiche, cioè il ciclaggio non induce modificazioni o evoluzioni dei difetti. Questa osservazione è importante quanto la

precedente, perché porta a ritenere che anche un proseguimento del ciclaggio verso numeri di ciclo maggiori non comporterebbe cedimenti, a differenza di quanto ci si potrebbe aspettare qualora si osservasse un'evoluzione, indotta dal ciclaggio stesso, delle caratteristiche dei difetti.

Si conclude quindi di non considerare ulteriormente l'opzione del buffer layer.

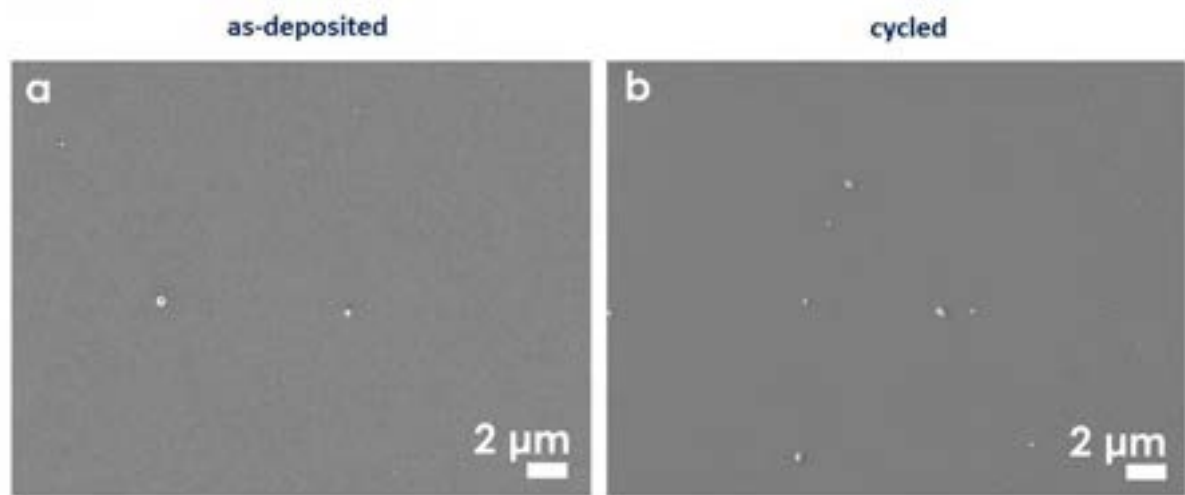


Figura 7. Immagini SEM di ricoprimenti di allumina, privi di buffer layer, pre- e post-ciclaggio termico. Sono visibili alcuni piccoli difetti, che appaiono avere caratteristiche simili, prima e dopo il-ciclaggio.

4 Prove di corrosione

Diversi campioni cilindrici di acciaio 1515Ti, con un rivestimento di allumina dello spessore di 1 μm , con e senza un buffer layer di 400 nm di spessore, sono stati sottoposti a prove di corrosione in piombo stagnante, a 550°C per 1000 ore. L'atmosfera al di sopra dei crogioli è stata controllata in modo tale che la prova avvenisse in condizioni 'dissolutive' rispetto alla magnetite, cioè, come si può verificare dal diagramma di Ellingham di Fig. 8, con un tenore di ossigeno insufficiente a garantire la stabilità dell'ossido di ferro. In altri termini, in un provino non ricoperto, con questo tenore di ossigeno non si formerebbe uno strato di ossido stabile tale da impedire l'attacco dissolutivo del piombo, e la corrosione procederebbe appunto in modo dissolutivo.

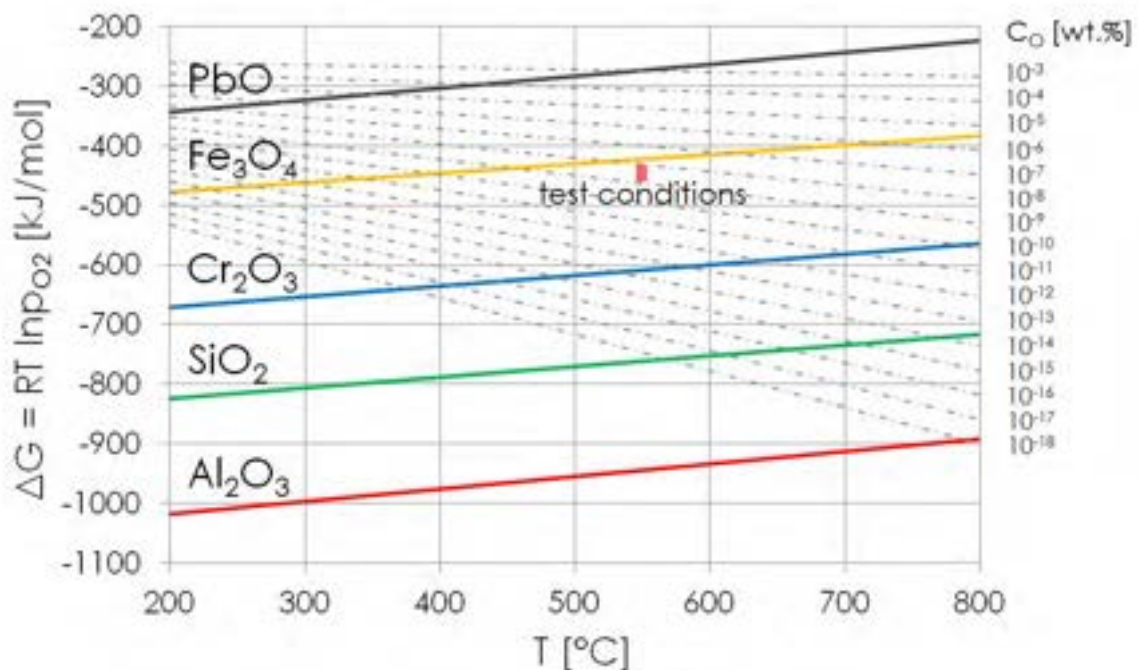


Figura 8. Diagramma di Ellingham, con l'indicazione delle condizioni in cui sono state svolte le prove di corrosione.

Al termine della prova i campioni sono stati analizzati. Da un punto di vista macroscopica la differenza evidente era la quantità di piombo rimasta adesa al campione: essa era significativa nei campioni con il buffer layer, ed insignificante nel caso dei campioni privi di buffer layer. Questa differenza indica una diversa bagnabilità da parte del piombo, anche se non è semplice correlare una diversa bagnabilità alla presenza di uno strato che non è a contatto col piombo, a meno eventualmente di droplets di grosse dimensioni nel buffer layer che non fossero ricoperti dallo strato di allumina soprastante).

Questa stessa differenza non dà invece indicazioni riguardo la corrosione, che è stata valutata mediante l'analisi al SEM di cross sections dei campioni (alcune sezioni rappresentative sono presentate in Figg. 9 e 10). In entrambe i casi non si presentano fenomeni corrosivi.

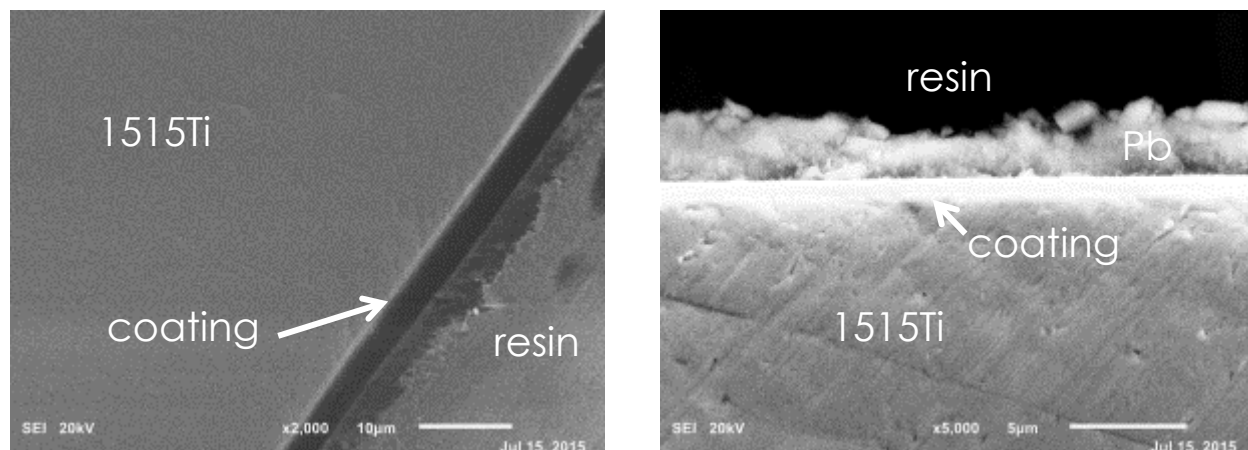


Figura 9. Cross sections di campioni privi del buffer layer, al termine della prova di corrosione.

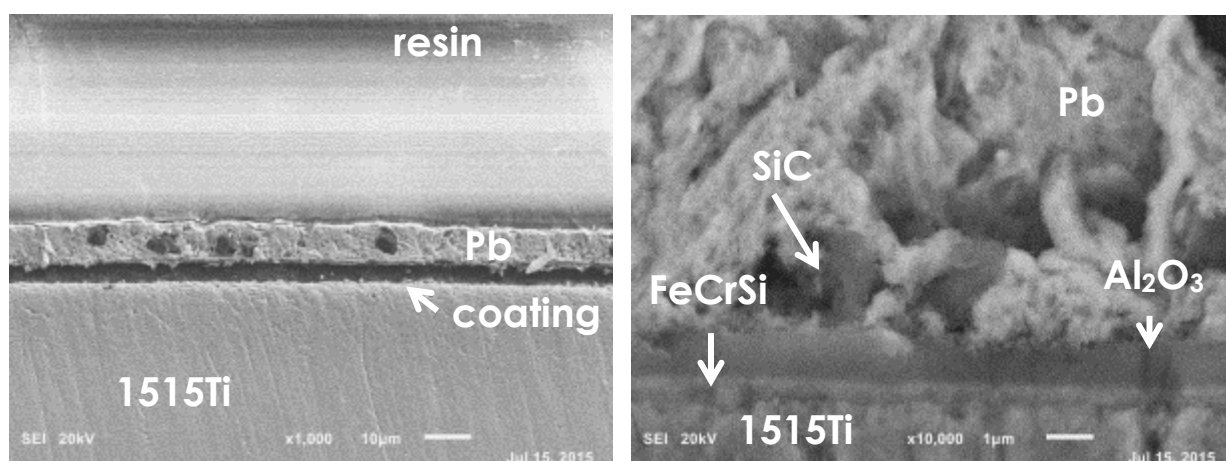


Figura 10. Cross sections di campioni ricoperti con un coating comprendente sia lo strato di allumina (Al_2O_3) sia il buffer layer (FeCrSi), al termine della prova di corrosione. Durante la preparazione dei campioni alcune particelle di SiC sono rimaste inglobate nel piombo rimasto adesivo al campione.

Viene quindi confermata la buona resistenza alla corrosione dei rivestimenti di allumina deposita mediante PLD. La deposizione su substrati piani e su substrati cilindrici avviene in condizioni non perfettamente identiche, ma il passaggio alla deposizione su campioni cilindrici non ha modificato le buone proprietà protettive già verificate per i campioni piani.

Dal punto di vista corrosivo non si osservano differenze tra i rivestimenti comprendenti oppure no il buffer layer.

5 Conclusioni

Con il presente PAR sono stati ottenuti alcuni risultati importanti. In primo luogo, il portacampioni – manipolatore che permette il ricoprimento di campioni di geometria cilindrica (progettato con il PAR 2012 e realizzato con il PAR 2013) è stata utilizzato in modo sistematico, producendo diversi tipi di campioni, che sono stati sottoposti a diverse prove, al fine di valutare le caratteristiche dei ricoprimenti depositi in questa geometria.

Con questo tipo di geometria le prove termo-meccaniche vengono condotte in condizioni di vincolo ben più gravose e rappresentative di quelle ottenibili con campioni a geometria di piattina. In vista di questo fatto, e del coefficiente di dilatazione degli acciai austenitici, maggiore di quello degli acciai ferritico-martensitici utilizzati in precedenza, nel PAR 2013 era stata proposta l'adozione di un buffer layer, destinato ad accomodare l'eventuale differenza di dilatazione tra il substrato e il ricoprimento. L'utilità del buffer layer è stata in particolare valutata.

In particolare, cilindri di 1515Ti, ricoperti con Al_2O_3 , con e senza un buffer layer di FeCrSi, sono stati sottoposti a prove di corrosione, in piombo stagnante a 550°C per 1000 ore in condizioni "dissolutive"; in entrambe i casi non si è osservata corrosione.

Vengono quindi confermate, anche per i ricoprimenti depositi su campioni cilindrici, le buone proprietà protettive già verificate per i campioni piani. Inoltre dal punto di vista corrosivo non si osservano differenze tra i rivestimenti comprendenti oppure no il buffer layer.

Cilindri, sia di 316L sia di 1515Ti, ricoperti con Al_2O_3 , con e senza un buffer layer di FeCrSi, sono stati sottoposti a prove di ciclaggio termico. Tutti i campioni privi di buffer layer hanno superato indenni la prova, mostrando che la loro combinazione di proprietà di adesione, di differenza di coefficiente di dilatazione, e di tenacità del rivestimento è tale da permettere al rivestimento stesso di superare questi cimenti. E' stato inoltre osservato che dopo il ciclaggio termico non si osserva un'evoluzione della modesta quantità di difetti presenti nei film, evoluzione che, qualora presente, porterebbe a presagire un futuro cedimento dei ricoprimenti.

Invece, alcuni dei campioni comprendenti il buffer layer hanno subito delaminazioni, anche significative, principalmente a causa dei difetti di deposizione a cui il buffer layer è maggiormente soggetto. Pertanto, il buffer layer non solo non migliora il comportamento dei rivestimenti, ma lo peggiora. Pertanto l'opzione del buffer layer non verrà ulteriormente considerata-

Da ultimo, sono stati prodotti i campioni cilindrici per le prove di corrosione in Pb presso ENEA, e campioni aventi geometria di piattina per le prove di irraggiamento, i cui risultati sono oggetto di uno specifico rapporto.

6 Riferimenti bibliografici

[1] F. García Ferré, E. Bertarelli, A. Chiodoni, D. Carnelli, D. Gastaldi, P. Vena, M.G. Beghi, F. Di Fonzo. *Acta Mater.* **61** (2013) 2662-2670.

7 Abbreviazioni ed acronimi

CNST: Center for Nano Science and Technology

CVD: Chemical Vapor Deposition

EDX: Energy-Dispersive X-ray spectroscopy

IIT: Istituto Italiano di Tecnologia

PLD: Pulsed Laser Deposition

PoliMi: Politecnico di Milano

PS: Plasma Spray

SEM: Scanning Electron Microscopy

TEM: Transmission Electron Microscopy

XRD: X-Ray Diffraction