

POLITECNICO DI MILANO
SCUOLA DI INGEGNERIA DEI PROCESSI INDUSTRIALI



DIPARTIMENTO DI ENERGIA, Sez. INGEGNERIA NUCLEARE - CeSNEF

Tesi di Laurea Specialistica

SupertuBO (PVC-BO): Analisi delle proprietà e caratterizzazione radiologica

Relatore: Prof. Fabrizio CAMPI
Co-Relatore: Ing. Guido FRANZONI
Ing. Matteo CASAGRANDE

Candidato:
Giorgio RAMELLA
Matricola 755185

Anno Accademico 2011-2012

Non c'è più pazzo al mondo di chi crede d'aver ragione!
Luigi Pirandello

Indice

Introduzione	1
Il PVC Bi-Orientato	5
<i>SupertuBO</i>	5
<i>PVC</i>	6
<i>Diversi tipi di PVC</i>	8
<i>La Bi-Orientazione:</i>	17
La Produzione del SupertuBO	18
<i>Problematica del reverse della Bi-Orientazione</i>	24
<i>Proprietà Macroscopiche</i>	25
Interazioni PVC-radiazioni	27
<i>Cross-Linking e Degradazione</i>	28
Cross-linking	29
Degradation	31
<i>Ulteriori Fenomeni</i>	32
Produzione Gassosa	32
Ossidazione	33
<i>Effetti dovuti al LET</i>	34
Simulazioni Montecarlo	35
<i>Flair</i>	37
<i>Simulazioni</i>	37
Tubo con soluzione contaminata	38
Provini per Irraggiamenti	42
Irraggiamenti e risultati	45

<i>Gamma</i>	46
<i>Beta</i>	47
<i>Risultati</i>	48
Prove di trazione	49
Prove di resistenza all'urto	54
<i>Considerazioni</i>	56
Contaminazione Decontaminazione	59
<i>Contaminazione</i>	59
<i>Decontaminazione</i>	60
<i>Prove sperimentali</i>	60
Preparazione del sito	61
La soluzione contaminante	63
Il Geiger-Muller	64
Prova statica	66
Prove Dinamiche	71
Considerazioni e possibili applicazioni	75
<i>Criticità:</i>	76
<i>Possibili applicazioni</i>	77
<i>Sviluppi futuri</i>	81

Indice delle Figure

Figura 1: Il tubo in PVC Bi-Orientato di GDS SIRCI	5
Figura 2: Disposizione delle molecole polimeriche prima e dopo l'orientazione	9
Figura 3: Tubo verde (PVC-U tradizionale) Tubo bianco e Tubo blu (PVC Bi-Orientato)	14
Figura 4: Caso A struttura laminare PVC Bi-Orientato	15
Figura 5: Caso B struttura non laminare PVC-U	15
Figura 6: Guarnizione bloccate inserita nel bicchiere in fabbrica e sistema di tappi all'estremità del tubo	16
Figura 7: effetti della bi-orientazione	18
Figura 8: linea di estrusione delle tubazioni in	20
Figura 9: Layout Macchinario processo di Bi-Orientazione GDS-Sirci /Molecor	22
Figura 10: Macchina Sirci-Molecor per il SupertuBO	23
Figura 11: il fenomeno del reverse	24
Figura 12: Deformazione	26
Figura 13: Simbolo del progetto Fluka [20]	35
Figura 14: riproduzione di un tratto di tubo con soluzione contaminata	38
Figura 15: geometria del target di piombo e PVC per test con elettroni	42
Figura 16: Curve per la valutazione del range elettronico in funzione dell'energia	43
Figura 17: Fustellatrice	46
Figura 18: Provini "osso di cane" a seguito di irraggiamento Gamma	48
Figura 19: Dinamometro elettronico	49
Figura 20: Andamento degli sforzi	50
Figura 21: Andamento grafico della prova di trazione per provino non irraggiato	52
Figura 22: Andamento grafico della prova di trazione per provino irraggiato con 250 kGy	53
Figura 23: Andamento grafico della prova di trazione per provino irraggiato con 100 kGy	53

Figura 24: Pendolo di Charpy	54
Figura 25: Grafico di risposta in energia assorbita nella prova con il pendolo di Charpy	55
Figura 26: "vaschetta"	60
Figura 27: tronco di tubo per prove dinamiche	61
Figura 28: sito sperimentale	61
Figura 29: schema di funzionamento del contatore Geiger	64
Figura 30: Sonda GM per analisi superficiali interne	65
Figura 31: GM per prove statiche	65
Figura 32: vaschetta con soluzione contaminante	66
Figura 33: Posizioni di misura sulla vaschetta	67
Figura 34: Andamento della contaminazione dopo i trattamenti	69
Figura 35: Dispositivo per la rotazione	71
Figura 36: punti di misura sul tronco di tubo	72
Figura 37: Sistema di raccolta e controllo delle acque ipotizzato per il deposito nazionale dei rifiuti radioattivi[30]	78
Figura 38: impianto di gestione dei rifiuti liquidi Comecer	79

Indice delle Tabelle

Tabella 1: MRS, C, Design stress PVC Bi-Orientato, PVC-U e PVC-A	13
Tabella 2: Effetto della Temperatura sulla PFA	14
Tabella 3: Miscela percentuale per PVC	19
Tabella 4: Proprietà meccaniche PCV-O	25
Tabella 5: valori di G(X) espressi in Cross-links/100eV[13]	31
Tabella 6: produzione gassosa [molecole/100 eV][13]	33
Tabella 7: Dose da singolo decadimento del Cesio	41
Tabella 8: Valori medi sforzi (BETA)	50
Tabella 9: Valori medi degli sforzi (GAMMA)	50
Tabella 10: Risultati prove d'urto (gamma)	56
Tabella 11: Risultati prove d'urto (Beta)	56
Tabella 12: valori di fondo ambientale	62
Tabella 13: Composizione soluzione contaminante	63
Tabella 14: Cps post-contaminazione	68
Tabella 15: DF calcolato dopo tutto il processo di decontaminazione	70
Tabella 16: Cps post-decontaminazione	70
Tabella 17: Cps misurati nella zona 3 della vaschetta	70
Tabella 18: parametri di rotazione	71
Tabella 19: misurazioni post contaminazione	73
Tabella 20: misurazioni post decontaminazione	74
Tabella 21: DF per lo spezzone di tubo	74

Sommario

L'obiettivo di questa tesi è l'analisi e la sperimentazione nucleare sul prodotto Supertubo della GDS Sirici. Vengono riportate tutte le valutazioni preliminari sulle proprietà meccaniche del PVC Bi-Orientato al fine di presentarne le peculiarità e le caratteristiche. Questo tipo di materiale è agli inizi della sua diffusione industriale, l'azienda produttrice è pertanto interessata a vagliare ogni possibile ambito di applicazione; in questo contesto si inserisce il lavoro sperimentale descritto nei capitoli seguenti. Al fine di incrementare le conoscenze riguardo alle potenzialità di utilizzo del PVC-BO è stato intrapreso un lavoro di sperimentazione sugli effetti delle radiazioni ionizzanti (γ e β) che attraverso una serie di analisi computerizzate, eseguite con il simulatore montecarlo Fluka, e di test in laboratorio hanno portato ad inquadrare i valori di dose che alterano le proprietà native del materiale. Successivamente si sono analizzate i fattori di decontaminabilità della superficie interna del tubo a seguito di un esposizione a soluzioni radioattive rappresentative di liquidi da impianto nucleare. In ultimo, completato il percorso sperimentale, si presenta una valutazione complessiva del prodotto al fine di individuare una serie di soluzioni che si prestino all'applicazione del prodotto in esame.

Abstract

The main objective of this thesis is to analyze and experiment on the SupertuBO, a PVC Bi-Oriented pipe manufactured by GDS Sirici. In the following chapters are presented all the mechanical and chemical properties of this kind of material which is at the beginning of its industrial development and diffusion. GDS Sirici is interested in focusing on checking the possible fields of application in the nuclear industry. In order to verify the radiation (γ e β) interaction effects on the PVC, an experimental campaign of tests has been undertaken: here is presented the previous computer simulated analysis made with the montecarlo software Fluka; the results of the mechanical tests after the irradiation, and the dose limit value at which the material still maintains its properties; the contaminability/decontaminability of the pipe surface evaluations are presented in the next section, where the entire experimental apparatus used is also reported. In the last section of the work, upon completion of the experimental phase, a comprehensive resume of the SupertuBO peculiar and critical characteristics with the purpose of showing some possible applications for the product, are provided.

Introduzione

Nel contesto dell'industria nucleare i materiali che sono solitamente utilizzati devono subire numerosi test e verifiche che ne caratterizzino le proprietà. La complessità di un impianto in cui siano presenti processi che coinvolgono materiali nucleari è notevolmente superiore a quella di uno convenzionale.

La necessità di unire alle proprietà dei materiali convenzionali specifiche caratteristiche nucleari porta la ricerca dell'ingegneria dei materiali ad approfondire sempre più i comportamenti sotto sforzo di componenti che vedano flussi di radiazioni ionizzanti. E' infatti noto che, a seguito dell'esposizione a radiazioni, la struttura interna della materia subisce notevoli mutazioni che si ripercuotono sulle proprietà macroscopiche.

L'obiettivo della ricerca in questo campo è produrre componenti che mantengano la loro integrità nel tempo: l'interazione con la materia delle radiazioni comporta cambiamenti che a lungo andare infragiliscono la stessa.

Negli impianti di potenza inoltre è essenziale che i componenti utilizzati non influiscano negativamente sul bilancio neutronico, ovvero non sottraggano il “comburente” alla reazione di fissione. Ad esempio le guaine delle barre di combustibile nei reattori convenzionali sono un compromesso tecnologico tra le proprietà fisiche, quali la resistenza meccanica e la resistenza alle alte temperature, e quelle strettamente nucleari, coefficienti di assorbimento neutronico.

Trattandosi poi di un settore, quello nucleare, che è sottoposto a stringenti vincoli di sicurezza la possibilità di utilizzare materiali diversi si scontra con la necessità di assecondare le richieste delle Autorità di Sicurezza con l’economia dell’ impianto. Nel corso di decenni di esperienza in questo settore si è via via giunti a soluzioni che ad oggi rappresentano la migliore tecnologia disponibile.

SCOPO DEL LAVORO

L’obiettivo del mio lavoro di laurea è quello di verificare le caratteristiche e la risposta del PVC Bi-Orientato in un contesto nucleare. Questo materiale rappresenta un’innovazione nel panorama italiano ed europeo delle materie plastiche.

Mi focalizzerò per tanto su una prima valutazione qualitativa e quantitativa delle proprietà meccaniche post-irraggiamento: in che modo e quanto l’esposizione a radiazioni ionizzanti influisce sulle prestazioni del materiale. L’altro ambito di studio è rappresentato dalla possibilità di trattare componenti meccanici (tubazioni) realizzati in PVC Bi-Orientato dopo che abbiano interagito con sostanze radioattive.

I test sulla contaminabilità e decontaminabilità delle tubazioni in PVC Bi-Orientato sono volti a caratterizzare il grado di adesione dei contaminanti ed a valutare la bontà di possibili processi di decontaminazione.

Le prove sopra indicate rappresentano un punto di partenza essenziale per valutare la possibile idoneità all'impiego del PVC Bi-Orientato nell'industria nucleare. Sulla base dei risultati sperimentali sarà possibile inoltre valutare in quali applicazioni specifiche del settore tale materiale potrebbe essere effettivamente impiegato.

Nel corso delle ricerche, infatti, è stata rilevata la scarsa conoscenza ed il limitato impiego di materiali plastici in impianti della filiera nucleare. Numerose sono le ragioni che si sono frapposte nei decenni al loro utilizzo. Le motivazioni principali sono da ricercarsi nel contesto storico e scientifico in cui si è sviluppata l'ingegneria nucleare:

- Nel periodo dello sviluppo dell'industria nucleare (cioè' dagli anni 50-60 in poi) questi materiali non erano tecnologicamente maturi per poter essere presi in considerazione ed inoltre la stessa filiera dei reattori era ancora in una fase sperimentale.
- In generale, nel settore dell'impiantistica si tende a privilegiare l'impiego di materiali già conosciuti ed ampiamente sperimentati; nuovi materiali trovano applicazione quando si dimostra che effettivamente sono in grado di apportare vantaggi significativi rispetto ai materiali tradizionalmente impiegati.
- Le normative di sicurezza per gli impianti di potenza e quelli di tutta la filiera nucleare, impongono severi limiti nella scelta dei materiali; ASME III è infatti il punto di riferimento per quanto concerne la progettazione in questo campo. Affinché un materiale possa essere accettato deve superare un lungo iter di sperimentazione.

D'altra parte, negli ultimi anni, le tubazioni realizzate in materiale plastico hanno progressivamente sostituito, per ragioni di minor costo e maggiore facilità di posa e di manutenzione, miglior resistenza alla corrosione soprattutto se si pensa alle reti interrate, le tubazioni metalliche. Le applicazioni si estendono, in generale, ai sistemi in

Introduzione

cui si processano fluidi a bassa temperatura e pressione ed includono, tra l'altro, reti acqua antincendio, sistemi di raccolta di acque reflue, oleose e/o contaminate, sistemi di processo di fluidi anche corrosivi.

Sulla base di questa considerazione è pertanto lecito chiedersi se, in linea di principio, non sia possibile estendere l'impiego di materiali plastici, ed in particolare del PVC Bi-Orientato, oggetto di questo studio, anche al settore nucleare.

Il PVC Bi-Orientato

SupertuBO



Figura 1: Il tubo in PVC Bi-Orientato di GDS SIRCI

SupertuBO è il nome commerciale con cui si identifica la gamma di tubazione in PVC Bi-Orientato prodotte da GDS-Sirci. Questa azienda è il fornitore del materiale necessario per la realizzazione delle prove sperimentali effettuate nell'ambito della tesi.

PVC

La materia prima per la fabbricazione di queste condotte è il polimero termoplastico poli(Cloruro di vinile) $(-\text{CH}_2-\text{CHCl}-)_n$. Tale materiale viene prodotto attraverso il processo di polimerizzazione partendo dal monomero di vinilcloruro (o CVM). La produzione del monomero avviene utilizzando come risorsa naturale sale (57%) e petrolio (43%). Ad esempio l'elettrolisi dell'acqua salata produce il cloro che, fatto reagire con l'etilene ottenuto dal petrolio e successiva pirolisi del prodotto di reazione, produce il monomero utilizzato per la polimerizzazione [1].

Il processo di polimerizzazione del PVC è di tipo radicalica ed in funzione del tipo di processo è possibile distinguere: polimerizzazione per sospensione, per emulsione e polimerizzazioni in massa, tali processi si differenziano per alcune peculiarità.

Agendo sulle condizioni di processo, con la stessa tecnologia di polimerizzazione, è possibile fabbricare PVC avente proprietà fisiche e tecnologici differenti, legate alla distribuzione dei pesi molecolari e indice di polidispersione (M_w/M_n).

Un aspetto essenziale legato alla trasformazione del PVC è rappresentato dalla possibilità di additarlo con opportuni composti, modificando le proprietà tecnologiche e favorendo le condizioni di processing.

In particolare a causa delle reazioni secondarie che si originano durante il processo di polimerizzazione, gli atomi di cloro presenti sulle catene polimeriche possono sviluppare acido cloridrico a temperature ($\approx 100^\circ\text{C}$), inferiori a quelle utilizzate durante i processi di trasformazione ($\approx 210^\circ\text{C}$). Tale fenomeno viene chiamato degradazione termica [2].

Gli additivi maggiormente utilizzati nel processo di trasformazione del PVC sono [3]:

- **Sistemi stabilizzati:** sono dei composti che durante il processo di trasformazione innescano delle reazioni secondarie in grado di rallentare i processi di degradazione termica. Tali additivi sono sempre utilizzati nei processi di trasformazione del PVC.
- **Sistemi Lubrificanti:** sono dei composti di natura prevalentemente organica, che interagendo con la resina, possono ridurre gli sforzi di taglio durante il processo (riduzione della viscosità) e favorire il flusso del polimero attraverso i macchinari (teste di estrusione), evitando i fenomeni di adesione.
- **Plastificanti:** sono degli additivi in grado di modificare, abbassandola, la Tg (Temperatura di transizione vetrosa) della resina. Tali sistemi conferiscono al prodotto finito flessibilità ed elasticità anche a temperatura ambiente.
- **Pigmenti:** garantiscono al prodotto finito la colorazione richiesta.
- **Modificatori:** sono delle sostanze in grado di modificare le proprietà meccaniche del manufatto, soprattutto per quanto riguarda la resistenza all'impatto e la tenacità.
- **Cariche minerali :** sono utilizzati principalmente per ridurre i costi dei manufatti , ma possono offrire vantaggi tecnologici in funzione delle caratteristiche chimiche e fisiche .

Diversi tipi di PVC

Nei settori dell'impiantistica le tubazioni fabbricate in PVC rappresentano da sempre una soluzione tecnologica di grande interesse .

Come indicato in precedenza, l'aggiunta nella miscela iniziale diverse sostanze, offre la possibilità di ottenere manufatti con proprietà tecnologiche differenti.

La tipologia di tubazioni più conosciute è quella prodotta in **PVC-U**, dove per U (unplasticized) si intende non plasticizzato ($T_g \approx 83 \text{ °C}$). Tale materiale viene utilizzato per la fabbricazione di tubazioni in pressione e non in pressione, offrendo un connubio di proprietà interessanti (alto modulo elastico, semplicità di giunzione, inerzia chimica, bassa scabrezza idraulica) [N2].

Generalmente i tubi in PVC-U possono essere utilizzati fino a temperature di 60°C , con riduzione della temperatura limite ammissibile, in funzione dallo stato di stress e delle condizioni ambientali.

Nel caso in cui sia richiesta una elevata flessibilità al tubo, nella miscela vengono aggiunti dei plastificanti, in grado di abbassare la T_g del PVC fino ad essere prossima a quella ambiente. Tali additivi hanno degli effetti negativi sulle proprietà chimiche, meccaniche (diminuzione della resistenza a trazione) e di reazione al fuoco .

L'utilizzo estensivo delle tubazioni in PVC-U per applicazioni in pressione (UNI EN ISO 1452) ha comunque stimolato le attività di ricerca nel campo della Scienza ed Ingegneria dei Materiali, soprattutto per trovare soluzione ai problemi di fragilità, bassa resistenza agli urti alle basse temperature, che queste tubazioni hanno evidenziato in alcuni casi .

Ad esempio l'additivazione del PVC-U con modificatori (come ABS, CPE o acrilici) migliora la resistenza agli urti ed incrementa la tenacità del manufatto. Tale soluzione ha portato

allo sviluppo e alla commercializzazione delle tubazioni in **PVC-A**, soprattutto nei paesi anglosassoni (normativa di riferimento: *BS PAS 27 : 1999 "Unplasticized polyvinyl chloride alloy (PVC-A) pipes and bends for water under pressure"*).

Le tubazioni in **PVC Bi-Orientato** rappresentano una soluzione tecnologica differente dall'additivazione con modificatori, sviluppata sempre con l'intento di migliorare le caratteristiche delle tubazioni tradizionali in PVC-U.

Nei tubi in PVC Bi-Orientato l'incremento delle proprietà meccaniche è garantito dalla possibilità di orientare le catene polimeriche in determinate direzioni, durante il processo di fabbricazione. Nelle condotte in PVC-U o PVC-A, le catene polimeriche sono disposte in maniera del tutto casuale: la natura amorfa del PVC garantisce solamente l'omogeneità della materia.

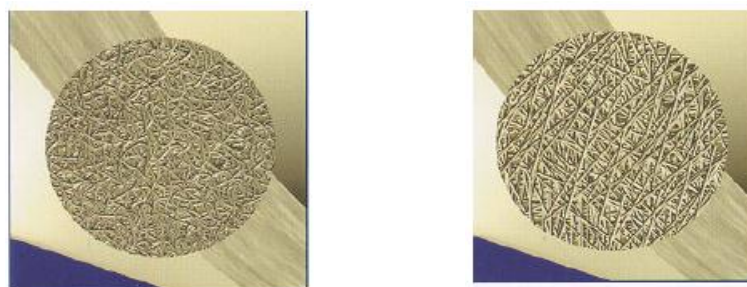


Figura 2: Disposizione delle molecole polimeriche prima e dopo l'orientazione

Nel PVC Bi-Orientato, invece, le catene sono stirate ed allineate nelle due direzioni (assiale e tangenziale) (figura 2) generando una struttura con una percentuale di cristallinità superiore al materiale non orientato. Si può affermare che tanto più le catene polimeriche sono allineate in una determinata direzione, tanto più le prestazioni meccaniche (ad esempio resistenza a trazione) saranno incrementate in quella direzione, rispetto al materiale non orientato. Essendo note le direzioni lungo le quali le condotte in pressioni sono maggiormente sollecitate (direzione tangenziale), con il processo di Bi-

Orientazione si ottiene un miglioramento delle proprietà meccaniche, compresa la resistenza allo scoppio.

Per questa ragione i tubi PVC Bi-Orientato sono modellabili come materiali ortotropi con preferenza di resistenza in direzione tangenziale.

Le normative di riferimento del PVC Bi-Orientato fornito da GDS-Sirci sono:

- *ISO 16422 :2006 "Pipes and joints made of oriented unplasticized polyvinylchloride (PVC-O) for the conveyance of water under pressure Specification »*
- *NF T54 948 2010 "Tubes en polychlorure de vinyle orienté biaxial (PVC-BO) et leurs assemblages".*

Un'altra interessante possibilità offerta del polimero PVC è rappresentata dai tubi in **PVC-C** (sulclorato). Per la fabbricazione di tali condotte, prima del processo di trasformazione, la materia prima PVC subisce un ulteriore processo in grado di incrementare la percentuale di atomi di cloro all'interno delle catene polimeriche. Tale processo permette di creare dei manufatti con $T_g \approx 120^\circ\text{C}$ e possibilità di utilizzo in applicazioni in pressione fino a 95°C , con riduzione della temperatura limite ammissibile in funzione dello stress applicato e delle condizioni ambientali. La produzione di manufatti in C-PVC presenta notevoli problematiche, imputabili alla maggiore presenza di atomi di cloro nelle catene rispetto al PVC-U, quindi ad una maggiore sensibilità ai fenomeni di degradazione termica ed una più elevata viscosità [1].

Il presente lavoro di tesi di laurea è focalizzato sulla valutazione preliminare di idoneità di impiego dei tubi PVC Bi-Orientato in ambiente nucleare .

L'interesse per questo tipo tubazioni deriva dal fatto che le condotte in PVC Bi-Orientato presentano una serie d'interessanti vantaggi, rispetto a quelle realizzate in PVC-U e PVC-A, ipotizzando il medesimo campo di impiego.

Si ritiene quindi opportuno introdurre, brevemente, i parametri grazie ai quali, in funzione del materiale scelto, vengono definiti la geometria (diametro e spessore minimo) e il campo di funzionamento delle tubazioni (Pressione di funzionamento e Temperatura di funzionamento).

La progettazione impiantistica con materiali polimerici richiede considerazioni approfondite sul comportamento a lungo termine dei materiali, soprattutto in funzione della temperatura. Per questa ragione, parallelamente allo sviluppo di nuovi materiali e tecnologie per migliorare le performance in esercizio, sono state promulgate normative, finalizzate a garantire il comportamento a lungo termine delle condotte in materiale polimerico, per trasporto di fluidi in pressione.

La procedura di classificazione dei materiali viene descritta all'interno delle normative ISO 12162 e EN 32162, dove sono riportati i relativi metodi statistici per l'extrapolazione dei risultati (Normativa ISO 9080).

L'attività di caratterizzazione secondo le suddette normative è indispensabile e permette di individuare opportuni parametri che definiscono la resistenza del materiale a lungo termine, grazie alla quale è possibile definire gli spessori minimi in grado di garantire il corretto funzionamento alla PN nominale, per un tempo superiore a 50 anni e temperatura di 20°C.

I parametri che vengono ricavati attraverso le curve di regressione sono:

- **Lower confidence limit of the predicted hydrostatic strength σ_{LPL} :** Rappresenta il valore di tensione tangenziale in MPa, caratteristico del materiale. Esso rappresenta il 97,5% del limite inferiore di confidenza per la pressione idrostatica a lungo termine a 20°C e per 50 anni.
- **Minimum required strength (MRS):** Rappresenta il minimo valore del limite inferiore di confidenza arrotondato al valore più vicino alla serie di Renard R.10 (ISO 3:1973) quando σ_{LPL} è inferiore a 10 MPa, oppure al valore più vicino alla serie dei valori Renard R.20 se $\sigma_{LPL} > 10$ MPa.
- **Overall service (design) coefficient (C):** E' il coefficiente di servizio (ex "safety factor"), superiore all'unità, ricavato dalla serie Renard 10 che tiene conto non solo delle caratteristiche del prodotto e della sua produzione ma anche delle reali condizioni operative della condotta.
- **Design stress:** Rappresenta la tensione massima ammissibile, ed è ottenuta dal rapporto tra MRS e C.

$$\sigma_s = \frac{MRS}{C}$$

In tabella 1 vengono riportati i valori minimi indicati nelle rispettive normative per i tubi in PVC Bi-Orientato, PVC-U e PVC-A con il medesimo campo di applicazione (trasporto di fluidi in pressione)

I dati riportati in tabella 1 evidenziano un vantaggio estremamente interessante dei tubi in PVC Bi-Orientato:

Tabella 1: MRS, C, Design stress PVC Bi-Orientato, PVC-U e PVC-A

MATERIALE/ PRODOTTO	NORMATIVA DI RIFERIMENTO	MRS [MPa]	C	DESIGN STRESS σ_s [MPa]
PVC BI-ORIENTATO	ISO 16422	45	$\geq 1,4$	32
PVC-U	UNI EN ISO 1452-2	25	≥ 2	12,5
PVC-A	BS PAS 27:1999	24,5	$\geq 1,4$	17,5

Introducendo la formula per il dimensionamento delle condotte in funzione del PN, indicata nelle normative:

$$PN = \frac{20 \cdot \sigma_s}{\left(\frac{d_e}{e_{\min}}\right) - 1}$$

dove:

PN = Pressione nominale

d_e = Diametro esterno

e_{\min} = Spessore minimo

σ_s = Design stress

si può evincere che i tubi in PVC Bi-Orientato offrono spessori minimi inferiori e quindi sezioni idrauliche superiori a parità di Diametro esterno e PN.

Una sezione idraulica maggiore a parità di prestazione (PN, scabrezza idraulica) garantisce minori perdite di carico a portata costante, minori velocità medie a parità di portata e conseguente minore sensibilità ai fenomeni di colpo d'ariete.

Questo vantaggio tecnologico non è influenzato dalla Temperatura di funzionamento dell'impianto, infatti il coefficiente di dereating della PFA (pressione di funzionamento ammissibile indicato in tabella 1) è il medesimo per le tre soluzioni riportate in tabella 2.

Il campo di funzionamento ammissibile è fino a 45 °C, la legge matematica che lega la PFA con PN di designazione della condotta è:

$$PFA = ft \times PN$$

MATERIALE/ PRODOTTO	NORMATIVA DI RIFERIMENTO	Temperatura [0-25] °C	Temperatura [25-35] °C	Temperatura [35-45] °C
PVC BI-ORIENTATO	ISO 16422	Ft=1	Ft=0,8	Ft=0,63
PVC-U	UNI EN ISO 1452	Ft=1	Ft=0,8	Ft=0,63
PVC-a	BS PAS 27:1999	Ft=1	Ft=0,8	Ft=0,63

Tabella 2: Effetto della Temperatura sulla PFA

Oltre al vantaggio derivante dalle maggiori sezioni idrauliche, i tubi in PVC Bi-Orientato rappresentano una proposta interessante in impiantistica, dove sia richiesta un'elevata affidabilità.

La capacità di resistere agli urti e alle incisioni accidentali dei tubi in PVC Bi-Orientato è intrinseca ed è legata alla struttura di parete che si origina dopo la Bi-Orientazione. Come evidenziato in figura 3, a seguito della Bi-Orientazione la struttura di parete assume una forma di tipo laminare, assente nei tubi in PVC-U e PVC-A.

Figura 3: Tubo verde (PVC-U tradizionale) Tubo bianco e Tubo blu (PVC Bi-Orientato)



Considerando l'approccio energetico per analizzare l'effetto delle cricche su una struttura laminare, si può constatare come l'insieme di strati laminari concentrici generi una situazione in cui la crescita della cricca in senso radiale richiede continuamente il passaggio attraverso strati concentrici, tale passaggio richiede una grande quantità di energia che quindi tende a smorzarsi. La cricca tende quindi a propagarsi solo nello strato contiguo dove è avvenuta l'incisione, non riuscendo però a propagarsi in senso radiale. Tale condizione fa sì che nel tempo non siano diminuita la sezione resistente del tubo e quindi non si alteri le caratteristiche prestazionali della condotta.

In figura 4 è riportato, qualitativamente l'effetto di un intaglio nel tempo su una struttura laminare, e su una struttura di parete non laminare [N4][8].

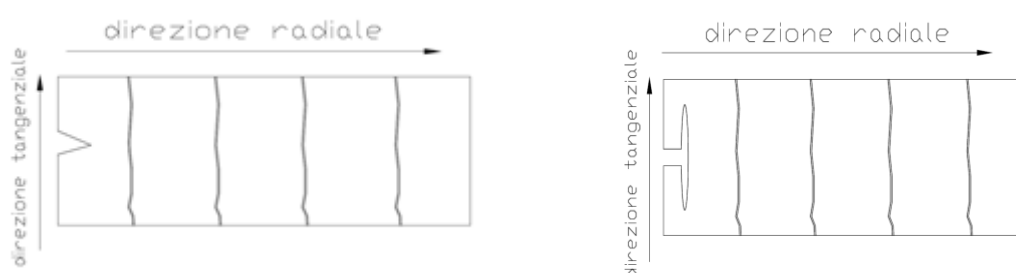


Figura 4: Caso A struttura laminare PVC Bi-Orientato

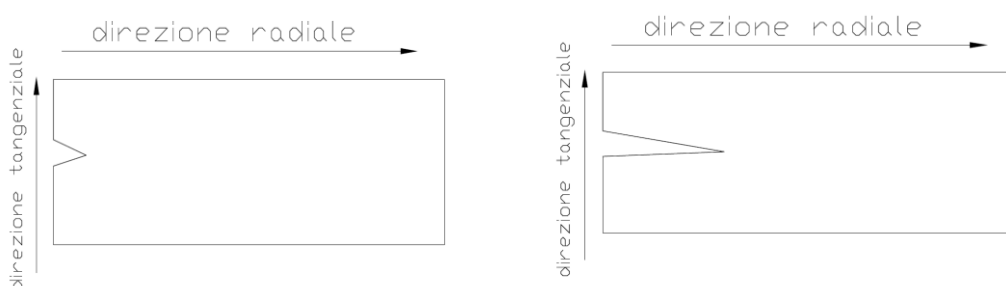


Figura 5: Caso B struttura non laminare PVC-U

Nel caso dei tubi in PVC-A, il miglioramento della resistenza all'impatto è dato dalla scelta del tipo di modificatori utilizzato (composizione chimica e dimensione). Questi sistemi migliorano la resistenza all'urto e alle cricche grazie all'interazione con la matrice.

Il sistema di giunzione del SupertuBO in PVC Bi-Orientato è a bicchiere – codolo con guarnizione elastomerica in EPDM pre-montata in fabbrica e dotata di anello in PP di rinforzo ad essa solidale. Tale soluzione garantisce che la guarnizione sia inamovibile, già montata in fabbrica, offrendo una soluzione tecnica in grado di garantire la perfetta tenuta idraulica. Ogni tubo viene fornito con tappi montati alle due estremità, al fine di evitare la possibilità di penetrazione di contaminanti o terreno durante la fase di stoccaggio e di messa in opera (figura 6).



Figura 6: Guarnizione bloccata inserita nel bicchiere in fabbrica e sistema di tappi all'estremità del tubo

Tale sistema di giunzione è utilizzato, in maniera equivalente, anche per le tubazioni in PVC-U e PVC-A [1][2].

La Bi-Orientazione:

Le prime sperimentazioni riferibili alla produzione di tubi in PVC Bi-Orientato risalgono all'inizio degli anni '70, stimolati dalla necessità di trovare una soluzione nei confronti dei principali limiti del PVC-U, ovvero comportamento fragile, resistenza all'urto critica soprattutto alle basse temperature. Le prime prove realizzate in ambito di ricerca della scienza dei materiali portarono all'orientazione delle molecole in direzione assiale; da queste prime esperimenti si poté intuire quanto avrebbe inciso un'orientazione combinata (assiale e circonferenziale). La ricerca brevettuale in ambito internazionale permette di evidenziare almeno 20 brevetti, che descrivono il processo di fabbricazione di tubazioni in PVC Bi-Orientato con layout differenti. Indipendentemente dal sistema scelto è possibile identificare tre fasi principali:

1. Produzione del tubo preforma con diametro inferiore e spessore superiore rispetto alle dimensioni finali del tubo in PVC Bi-Orientato che si vuole realizzare.
2. Processo di orientazione molecolare. Il tubo preforma viene condizionato e fatto espandere con una certa velocità fino a raggiungere la dimensione finale richiesta al tubo in PVC Bi-Orientato.
3. Formazione del Bicchiere e raffreddamento.

In letteratura si è soliti distinguere i processi di produzione di tubi in PVC Bi-Orientato in due famiglie: quelli in linea e quelli fuori linea (offline).

Nei processi in linea l'orientazione molecolare avviene a valle dell'estrusore utilizzato per realizzare la preforma, l'espansione viene realizzata grazie al passaggio forzato del tubo preforma contro un mandrino conico, posizionato a valle dell'estrusore. Per la natura del processo la fase di bicchieratura viene fatta dopo il processo di Bi-Orientazione.

Nei processi offline il tubo preforma viene condizionato e fatto espandere contro uno stampo attraverso l' applicazione di pressione interna . La natura del processo permette di configurare lo stampo con la forma del bicchiere, garantendo la fase di bicchieratura contestualmente al processo di Bi-Orientazione [5].

La presenza di almeno 20 brevetti internazionali riferibili al processo di fabbricazione di tubi in PVC Bi-Orientato evidenzia un grande interesse verso queste tubazioni, soprattutto per individuare le migliori soluzioni tecnologiche in grado di migliorare la produttiva, l'efficienza e l'affidabilità del processo. I tubi in PVC Bi-Orientato sono da sempre identificabili come una classe di prodotto di alta qualità, con una penetrazione sul mercato vincolata solo ai costi di fabbricazione.

La Produzione del SupertuBO

SuperutBO è il nome commerciale con cui si identifica la gamma di tubazione in PVC Bi-Orientato prodotte da GDS-Sirci. Questa azienda è il fornitore del materiale necessario per la realizzazione delle prove sperimentali effettuate nell'ambito della tesi.

SupertuBO è prodotto con il processo messo a punto e brevettato dalla società Spagnola Molecor Tecnologia. Dal punto di vista concettuale il sistema è classificabile come metodo offline, superando però i precedenti sistemi in termini di produttività, efficienza ed affidabilità del processo di Bi-Orientazione.

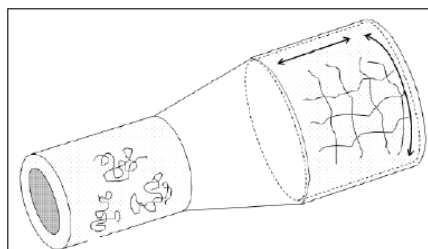


Figura 7: effetti della bi-orientazione

Prima fase del processo: Estrusione del tubo proforma

La prima fase del processo consiste nella fabbricazione del tubo preforma, tale condotta dovrà essere sottoposta al processo di orientazione molecolare. Il tubo preforma ha un diametro inferiore ed uno spessore maggiore rispetto al tubo in PVC Bi-Orientato che deve essere realizzato.

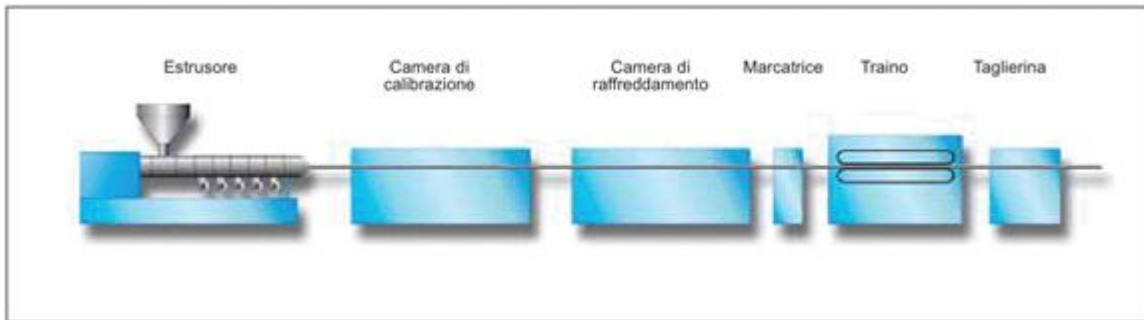
Il tubo preforma viene realizzato con la tecnologia dell' estrusione, utilizzata da oltre 50 anni per la produzione di tubi in PVC.

La linea di estrusione viene alimentata con una miscela costituita da PVC, sistema stabilizzante/lubrificante, carica minerale e colorante. Per favorire il corretto mixing degli elementi in ingresso all'estrusore, la miscela viene preparata all'interno di turbomiscelatori che favoriscono la miscelazione distributiva e dispersiva degli additivi. La temperatura operativa della turbomiscelazione è di circa 120 °C, dopo il raffreddamento il materiale viene inviato nella zona di alimentazione dell'estrusore attraverso un trasporto pneumatico. In tabella 3 è riportata la formulazione espressa in phr:

PVC	100
Stabilizzante	3
CaCO ₃	4
Colorante	2,5

Tabella 3: Miscela percentuale per PVC

Figura 8: linea di estrusione delle tubazioni in



Estrusore: L'estrusore è costituito da due elementi fondamentali: il cilindro e la coppia di vite. Il cilindro rappresenta l'involucro esterno dell'estrusore, sulla sua superficie esterna sono allocate delle resistenze elettriche in grado di condizionare il cilindro stesso alla temperatura di processing, nella superficie interna viene fatto fluire il materiale spinto dalla coppia di viti. La coppia di viti ha la funzione di far avanzare il materiale, favorire la corretta miscelazione distributiva/dispersiva degli additivi e permettere la corretta gelificazione (fusione) della resina. L'estrusore termina con la testa di estrusione che ha il compito di garantire il flusso del materiale attraverso una sezione che identifica spessore e diametro del tubo.

Camera di Calibrazione: ha il compito di garantire il rispetto del diametro esterno del tubo durante le fasi di raffreddamento. La calibrazione può essere interna (calibrazione a tampone) oppure esterna (sotto vuoto).

Camera di Raffreddamento: ha la funzione di garantire il raffreddamento omogeneo dell'estruso. Viene realizzata con acqua posta in contatto con la superficie esterna del tubo. La lunghezza della camera di raffreddamento è funzione dello spessore del tubo.

Marcatrice: ha il compito di riportare sulla condotta le informazioni tecniche e le normative di riferimento del prodotto.

Traino: ha la funzione di trascinare il materiale che fuoriesce dalla testa di estrusione lungo tutta la linea. Variazioni di velocità in questa fase possono compromettere il

prodotto inducendo zone con spessori minori (velocità eccessive) o zone con increspature (velocità ridotte).

Taglierina: ha il compito di tagliare le condotte alla lunghezza richiesta.

La produzione del PVC è molto pulita in quanto non produce polveri, né gas nocivi, scarso impatto acustico, non esiste pericolo di incendio essendo il PVC un materiale autoestinguente, il consumo energetico è molto basso: da 0,5 a 1 KW/kg di tubo [1]

Seconda fase del processo: Bi-Orientazione del tubo preforma:

Terminata l'estrusione, processo standard nell'industria del PVC, il tubo che verrà orientato ha una dimensioni molto diverse da quello che sarà poi il prodotto finale: la lunghezza è circa la stessa ma il diametro è la metà e lo spessore è doppio. In letteratura e nelle normative di riferimento si è solito introdurre dei coefficienti adimensionali che illustrano il rapporto tra le dimensioni del tubo preforma e del tubo in PVC Bi-Orientato.

Il coefficiente di orientazione assiale λ_a è indicato con l'espressione

$$\lambda_a = \frac{L1}{L2}$$

Dove

L1 = Lunghezza del tubo in PVC Bi-Orientato

L2 = Lunghezza del tubo preforma

Il coefficiente di orientazione tangenziale λ_t è ricavabile con la formula

$$\lambda_t = \frac{D_1 - e_1}{D_2 - e_2}$$

Dove

D₁ = Diametro esterno medio del tubo in PVC Bi-Orientato

e₁ = spessore medio del tubo in PVC Bi-Orientato

D₂ = Diametro esterno medio del tubo preforma

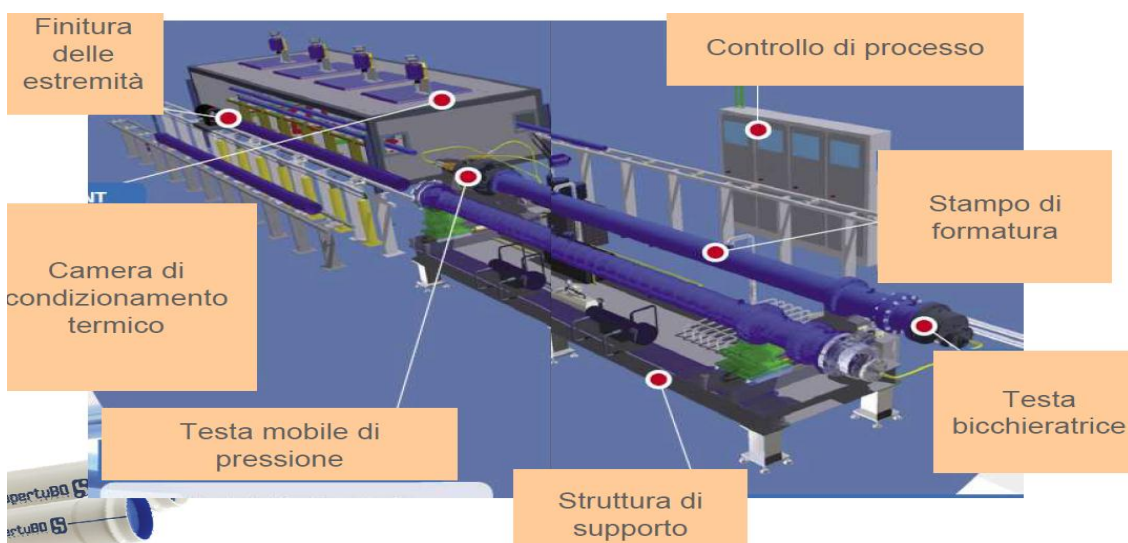
e₂ = spessore medio del tubo preforma

Per il Supertubo in PVC Bi-Orientato è assegnabile un coefficiente di orientazione assiale $\lambda_a \approx 1$ e un coefficiente di orientazione tangenziale $\lambda_t \approx 1,6$. Tale differenza tra i due coefficienti giustifica la natura ortotropa del manufatto, con maggiore incremento delle proprietà meccaniche (resistenza a trazione) in direzione tangenziale.

IN-LINE: il prodotto prima di essere marchiato e tagliato è sottoposto ad un'ulteriore espansione: sotto ben definite e attentamente controllate condizioni di temperatura e pressione. Proprio quest'espansione produce l'orientazione del PVC, conferendogli quelle caratteristiche meccaniche sopradescritte. Il punto critico di questo tipo di processo riguarda la lavorazione successiva per la realizzazione delle giunture: il calore necessario per la lavorazione del materiale porta ad un rilassamento delle molecole precedentemente stirate, inficiando perciò l'orientazione nelle zone terminali del tubo[2].

GDS-Sirci: Il processo di orientazione GDS-Sirci è classificabile all'interno dei sistemi offline, quindi il processo di orientazione molecolare avviene attraverso l'applicazione di pressione interna.

Figura 9: Layout Macchinario processo di Bi-Orientazione GDS-Sirci /Molecor



Il layout del macchinario è riportato in figura 9. Il tubo preforma viene inserito all'interno della camera di condizionamento termico, con il fine di garantire una temperatura di orientazione omogenea del tubo preforma (circa 100 °C). Nella camera di condizionamento possono essere inserite fino a 8 tubi preforma, la camera di condizionamento rappresenta quindi il volano dell' impianto. Una volta terminata la fase di condizionamento il tubo preforma viene trasportato all'interno dello stampo (Stampo di formatura) che ha le dimensioni del prodotto finale. Lo stampo viene chiuso sigillato; all'interno, tramite degli ugelli, viene iniettata aria compressa che comporta l'espansione del tubo fino al contatto con la parete dello stampo. La realizzazione del processo tramite gli stampi permette di realizzare il bicchiere contestualmente alla Bi-Orientazione (Testa Bicchieratrice). Una volta conclusa l'espansione viene ripristinata la pressione atmosferica e, nel contempo, raffreddato il tubo. Marchiato, rifinito, il tubo è pronto per l'utilizzo (Finitura dell'estremità)[4][5].



Figura 10: Macchina Sirci-Molecor per il SupertuBO

Problematica del reverse della Bi-Orientazione

Il processo di Bi-Orientazione molecolare permette di incrementare le caratteristiche meccaniche dei tubi in PVC Bi-Orientato, grazie alla possibilità di allineamento delle catene polimeriche in direzioni preferenziali (assiale e tangenziali).

Il problema del reverse dell'Orientazione Molecolare va però sottolineato e approfondito. Per reverse si intende il fenomeno a causa del quale un tubo in PVC Bi-Orientato ritorna alle dimensioni del tubo preforma, con conseguente perdita del miglioramento delle proprietà meccaniche ottenute grazie alla Bi-Orientazione.

Il riscaldamento del manufatto ad una temperatura prossima a quella della Bi-Orientazione ($\approx 100^{\circ}\text{C}$) genera il fenomeno del reverse. Provocando quindi il ripristino delle dimensioni pre-orientazione: lo spessore raddoppia mentre la larghezza è dimezzata.

Ad esempio tale fenomeno è critico per i processi di bicchieratura dei tubi in PVC Bi-Orientato, nel caso in cui tale fase avvenga a valle del processo di Bi-Orientazione .

In figura 11 viene riportato un provino per la trazione ricavato da un tubo in PVC Bi-Orientato e un provino riscaldato ad una temperatura superiore a 100°C [7][N4].

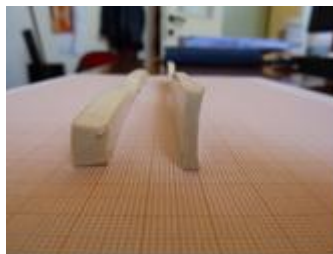


Figura 11: il fenomeno del reverse

Proprietà Macroscopiche

Queste condotte così realizzate presentano notevoli caratteristiche meccaniche che sono state riassunte nella tabella riportata di seguito.

Descrizione	SupertuBO		
Classe del Materiale			450
Resistenza minima richiesta	MSR	MPa	45
Modulo di elasticità	E	MPa	>4000
Resistenza a trazione assiale		MPa	>48
Resistenza a trazione tangenziale		MPa	>75
Densità	ρ	Kg/m ³	1,35 - 1,46
Temperatura Vicat	V*	°C	>80

Tabella 4: Proprietà meccaniche PCV-O

PROPRIETA' CHIMICHE

Il processo descritto nel paragrafo precedente, come sottolineato, è puramente meccanico e termico, non altera quindi quella che è la chimica del materiale. Le proprietà chimiche del PVC-BO rimangono pertanto quelle classiche del PVC-U. Occorre considerare che il SupertuBO in PVC Bi-Orientato è prodotto con stabilizzanti al Ca-Zn, senza l'utilizzo di composti chimici a base di piombo o altri metalli pesanti. Questo aspetto garantisce che i tubi siano perfettamente conformi ai disposti normativi che regolano i sistemi per il convogliamento dell'acqua ad uso potabile e dei liquidi alimentari. Le prove effettuate sul prodotto confermano la conformità al limite di migrazione globale fissato dal D.M. 174 del 06/04/04, regolamento concernente i materiali e gli oggetti che possono essere utilizzati negli impianti fissi di captazione, trattamento, adduzione e distribuzione delle acque destinate al consumo umano, quindi a maggior ragione in campo irriguo, la sicurezza dell'inerzia chimica di SupertuBO Bi-Orientato è garantita [6].

PROPRIETA' FISICHE

Il PVC-BO ha densità del tutto confrontabili con i PVC-U classici: circa $1,4 \text{ g/cm}^3$. Anche le proprietà termo-fisiche non variano rispetto al materiale non orientato: la conducibilità termica a 23° C è circa $0,16 \text{ W/mK}$ mentre il coefficiente di dilatazione termica lineare è circa $0,08 \text{ mm/mK}$.

L'orientazione molecolare nel PVC provoca inoltre un incremento netto delle proprietà di trazione del materiale: le prove sperimentali dimostrano come il valore di sforzo a snervamento aumenti sia nella direzione assiale (48 MPa) sia in quella tangenziale (75 MPa). La differenza tra i due valori è dovuta alla tipologia di lavorazione del processo Molecor: l'orientazione tramite "stampo" privilegia la direzione tangenziale, maggiormente sollecitata in condotte per il trasporto di fluidi in pressione.

L'elevato modulo elastico consente a questo materiale di subire deformazioni diametrali anche fino al 100% senza subire danneggiamenti strutturali. Se sottoposto a deformazione, recupera completamente la geometria originaria una volta rimossa la deformazione. Questa proprietà garantisce livelli di sicurezza elevati sia per la posa sia per il trasporto. [6]



Figura 12: Deformazione

Interazioni PVC-radiazioni

A partire dalle proprietà macroscopiche del materiale risultanti dal processo di bi-orientazione, già trattate in precedenza, ci si concentra in questa parte sulle modificazioni che possono subentrare per effetto dell'esposizione alle radiazioni ionizzanti.

Sono qui descritti i principali fenomeni fisici che intervengono nel materiale. Gli studi di chimica delle radiazioni evidenziano che i materiali polimerici, come il PVC, esposti a radiazioni ionizzanti subiscono modificazioni in quanto le radiazioni innescano dei processi che alterano la struttura delle catene polimeriche. I due principali processi che sono responsabili di tali cambiamenti sono il *cross-linking* e la degradazione. Essi sono in competizione tra loro: la prevalenza di uno dei due dipende dalla struttura del polimero che è sottoposto ad irraggiamento ed alle caratteristiche di quest'ultimo: struttura chimica, stato fisico e condizioni di irraggiamento. Esistono poi altri processi che si

instaurano nei materiali polimerici irraggiati: la produzione di gas (H_2 , CH_4 , CO), la formazione di vari tipi di legami doppi ed intramolecolari, l'ossidazione.

Cross-Linking e Degradazione

Il *Cross-linking* è stato, storicamente, il primo ad essere sfruttato su scala industriale per modificare le proprietà dei polimeri. Tutt'ora rappresenta una delle maggiori applicazioni di processi che coinvolgono radiazioni. In numerosi paesi (U.S.A., U.K., Cina, Francia, Italia: la Grace di Nerviano usa un acceleratore di elettroni per indurre *cross linking* nel film plastico prodotto) sono presenti impianti che sfruttano il processo del *cross-linking* indotto da esposizione a radiazioni ionizzanti per modificare opportunamente la struttura del materiale così da conferirgli le caratteristiche richieste. Le principali applicazioni si estendono ai settori di produzione del polietilene, dei cavi in polivinilcloruro, delle schiume di polietilene e dei materiali impiegati nei processi per la vulcanizzazione degli elastomeri.

Come la degradazione, il *cross-linking* è un processo di non-equilibrio che causa cambiamenti nella struttura microscopica del polimero, che si riflettono sulle proprietà macroscopiche. Questa reazione chimica si può sviluppare in due modalità differenti che prendono il nome di *cross-linking* (se è coinvolto un legame tetrafunzionale) e *end-linking* (se il legame è trifunzionale). Esso trasforma una molecola polimerica lineare in una molecola con una struttura spaziale più complessa, caratterizzata da legami tra le singole catene di partenza, con il risultato di aumentarne la massa molecolare in maniera significativa, ridurne la solubilità in solventi organici ed incrementarne le caratteristiche meccaniche.

Al contrario la degradazione si evidenzia nella riduzione della massa delle molecole ed ha effetti opposti sulle proprietà meccaniche del polimero.

Nel caso di polimeri la cui catena principale è formata da atomi di carbonio, si è osservata una legge empirica che discrimina quelli che subiscono *cross-linking* da quelli che vanno incontro a degradazione quando irraggiati. I primi hanno al massimo un radicale (R_1) che non sia idrogeno (H) sostituito da un gruppo diverso o altro tipo di atomo. Al contrario i polimeri che degradano hanno almeno 2 radicali (R_1 e R_2) non costituiti da idrogeno.

Eccezioni a questa regola sono comunque presenti: il poli(vinil-alcol) pur appartenendo alla prima specie subisce degradazione.

Questo tipo di considerazioni, è bene precisarlo, sono frutto di test in cui i polimeri sono stati irraggiati nel vuoto, alcuni di essi (polietilene) se sottoposto agli stessi test in atmosfere ricche di ossigeno ed in pressione possono mostrare degradazione da ossidazione.[13]

Cross-linking

Questo tipo di reazione fu studiata inizialmente su catene polimeriche di polietilene, per cui si hanno maggiori dettagli su questo materiale. Per altri tipi di materiali, il PVC di nostro interesse, valgono le stesse considerazioni generali. A seguito di irraggiamento il materiale diviene più flessibile, la solubilità in solventi organici diminuisce se le dosi a cui viene sottoposto sono comprese tra qualche decina di kGy ed il MGy. Inoltre la resistenza alla temperatura viene incrementata. Questo tipo di modificazioni sono quelle a cui siamo interessati per il PVC Bi-Orientato. Le prove di irraggiamento specifiche per i provini utilizzati per il presente studio sono mirate ad evidenziare le modificazioni nelle proprietà macroscopiche del materiale.

Nel caso di polimeri che subiscono *cross-linking* vengono formate diverse specie chimiche quali elettroni, ioni, stati eccitati e radicali non legati. Successivamente queste

si trasformano rispettivamente in radicali e prodotti stabili tramite ricombinazione. La presenza di elettroni spaiati su alcuni atomi di carbonio all'interno delle catene polimeriche comporta la possibilità di formazione di nuovi legami intermolecolari che sono la base del *cross-linking*. Le nuove molecole formatesi, sono composte da due o più catene originali legate in una struttura non più lineare ma che si articola tridimensionalmente nello spazio. In alcuni casi questo tipo di reazione si evolve a catena, originando molecole sempre più grandi.

Il fattore caratteristico del *cross-linking* è espresso da $G(X)$, esso esprime il numero di legami formati ogni 100 eV assorbiti nel materiale. Dato che ogni legame coinvolge due catene, $G(X)$ sarà la metà del numero di catene legate: $G(X) = 0,5 \times G(\text{catene legate})$.

La formazione di legami intermolecolari comporta l'aumento della massa molecolare media ed un incremento della viscosità del materiale. Quest'ultimo fenomeno è l'espressione macroscopica del *gelling* ovvero della diminuzione di solubilità dovuta all'irraggiamento. Oltre certe dosi, dette di *gel-point*, vi è la formazione di gel, diretta conseguenza della creazione di legami 3D tra le molecole. In corrispondenza del *gel-point*, valori tipici si attestano intorno a qualche decina di kGy, infatti vi è la presenza di un legame tra ogni macromolecola.

Di seguito riportiamo alcuni valori di letteratura del coefficiente $G(X)$ per i materiali plastici di maggior interesse:

PEAD	0,3 – 1,25
PVC	0,3
Polipropilene	0,3 – 1,25
Polistirene	0,02 – 0,05

Tabella 5: valori di G(X) espressi in Cross-links/100eV[13]

Da questa tabella risulta evidente subito come i valori di G(X) siano dipendenti soprattutto dalla struttura chimica del polimero. Dove è presente un anello aromatico l'energia delle radiazioni è dissipata con miglior efficienza: il Polistirene mostra infatti valori di G(X) 10 volte minori a quelli del PVC. Per alcuni polimeri inoltre è presente un *range* di valori; ciò è dovuto al differente comportamento del materiale in base al grado di cristallinità. Nelle regioni più amorfe il *cross-linking* è molto più probabile. In quelle zone vi è la presenza di numerose molecole che si intersecano, condizione favorevole all'instaurarsi di legami intermolecolari.

E' importante ricordare però che questi valori di G(X) sono riferiti a condizioni di irraggiamento standard. La presenza di ossigeno, la temperatura, la pressione, la dose complessiva ed il rateo possono modificarne il valore.

Degradation

Questa reazione consiste nella riduzione delle dimensioni delle molecole; si distingue però dal processo di polimerizzazione. Nella degradazione del polimero non vi è, se non in quantità trascurabili, produzione del monomero originale.

Essa predomina quando le catene di carbonio contengono atomi quaternari con 2 radicali che non siano Idrogeno. Questo tipo di configurazione comporta una debolezza dei legami C-C degli atomi quaternari di Carbonio il che favorisce la scissione. Questi atomi inoltre non permettono la migrazione del radicale lungo la catena polimerica.

Un tipico polimero che subisce degradazione è il poli(metil metacrilato).

Come nel caso del *cross-linking* anche per la degradazione è definita una resa di reazione $G(S)$ [scissioni/100 eV], nel caso del PMMA si ha un valore di $G(S)$ intorno ad 1,1 – 1,7 [13].

Ulteriori Fenomeni

Sebbene *cross-linking* e degradazione siano i principali processi causati da irraggiamenti esistono altre reazioni che occorrono quando polimeri vengono sottoposti a raggi ionizzanti: produzione di gas, isomerizzazione, ciclizzazione.

Produzione Gassosa

Prodotti gassosi vengono prodotti durante l'irraggiamento a causa della rottura dei legami tra la catena principale ed i radicali presenti. Tra questi spiccano H, CH₄, C₂H₄. Il Polietilene, materiale di riferimento per questo tipo di studi, è quello che ha la maggior produzione di Idrogeno.

Nel caso di nostro interesse, il PVC, ha come principale prodotto gassoso l'acido cloridrico (HCl) e la conseguente formazione di doppi legami in corrispondenza degli atomi di carbonio che hanno perso il radicale idrogeno. Di seguito (tabella 6) riportiamo alcuni valori delle rese di produzione gassose per materiali polimerici:

Polietilene	H ₂	3 – 3,7
PVC	HCl	2,74
	H ₂	0,15
	CH ₄	0,002
Polistirene	H ₂	0,022 – 0,026
	CH ₄	10 ⁻⁵

Tabella 6: produzione gassosa [molecole/100 eV][13]

Macroscopicamente queste modificazioni vengono evidenziate dalla colorazione mutata del materiale, esso assume colori intensi dal giallo al rosso, in funzione delle impurità presenti all'interno della matrice. In linea di principio, a dosi molto elevate, intorno ai 40 MGy, il materiale può risultare completamente privo di cloro.

Ossidazione

In molti casi l'ossigeno assume un ruolo fondamentale nei processi attivati dall'irraggiamento. L'ossidazione può essere indotta sia da ossigeno presente all'interno del materiale sia da ossigeno diffuso durante l'esposizione alle radiazioni. L'attivazione è spesso causata da un riscaldamento del target.

I prodotti sono principalmente radicali perossidi (RO₂·) e idroperossidi (RO₂H), i quali tendono a reagire a loro volta, dando il via a reazioni a catena. Il rateo di ossidazione dei diversi materiali dipende dalla concentrazione di ossigeno all'interno dei polimeri, valore a sua volta legato alla solubilità e permeabilità di quest'ultimo nei materiali di interesse. Altri fattori che modificano il rateo di reazione sono la riduzione dello spessore e l'aumento della porosità del materiale. L'ossigeno in questa configurazione è facilitato a permeare la matrice, film polimerici subiscono forti ossidazioni.

Effetti dovuti al LET

Quando materiali polimerici sono esposti a radiazioni ionizzanti, in installazioni nucleari e spaziali ad esempio, risulta interessante conoscere anche gli effetti che i diversi tipi di radiazione possono avere sul materiale. A tale scopo tutti i materiali possono essere caratterizzati attraverso il LET (Linear Energy Transfer), che è una misura dell'energia che la radiazione ionizzante cede per unità di percorso al materiale che sta attraversando; i polimeri vengono suddivisi in due gruppi:

- il primo comprende quelli che non manifestano dipendenze dei valori di $G(X)$ dal LET, ovvero quelli in cui la resa di reazione con la radiazione non è influenzata dall'energia rilasciata per unità di percorso;
- il secondo quelli che hanno valori di G dipendenti direttamente dal LET delle diverse particelle.

Il PVC ed il polietilene appartengono alla prima categoria. L'assenza di dipendenza da LET in questo tipo di polimero è attribuita alla migrazione degli eccitoni e dei radicali lungo la catena polimerica.

Il secondo gruppo, polimeri che mostrano dipendenza da LET, include il PMMA, policarbonati e nitrato di cellulosa. In tutti questi materiali la resa di degradazione è inversamente proporzionale al LET delle particelle incidenti [13].

Simulazioni Montecarlo

Come prima indagine è stata intrapresa una campagna di simulazioni computerizzate, atta a dare delle prime indicazioni sulle reazioni che la radiazione ionizzata ha interagendo con il PVC.



Figura 13: Simbolo del progetto Fluka [20]

Per realizzare la simulazione è stato utilizzato Fluka, un programma, realizzato dai ricercatori del CERN e del INFN, che implementa metodi di calcolo Montecarlo.

Il Metodo Monte Carlo fa parte della famiglia dei metodi statistici non parametrici. È utile per superare i problemi computazionali legati ai test esatti o nella ricerca della soluzione di un problema, rappresentandola quale parametro di un'ipotetica popolazione e nello stimare tale parametro tramite l'esame di un campione della popolazione ottenuto mediante sequenze di numeri casuali. Il metodo della simulazione

Montecarlo è una tecnica numerica per la trattazione di problemi che difficilmente possono essere risolti per via analitica. In generale questo metodo permette di generare eventi secondo distribuzioni di probabilità preventivamente note [20].

Il metodo è usato per trarre stime attraverso simulazioni. Si basa su un algoritmo che genera una serie di numeri casuali e tra loro non correlati, che seguono la distribuzione di probabilità che si suppone abbia il fenomeno da indagare. La non correlazione tra i casuali è assicurata da un test chi quadrato. La simulazione Monte Carlo calcola una serie di realizzazioni possibili del fenomeno in esame, con il peso proprio della probabilità di tale evenienza, cercando di esplorare in modo denso tutto lo spazio dei parametri del fenomeno. Una volta calcolato questo campione rappresentativo, la simulazione esegue delle 'misure' delle grandezze di interesse su tale campione. La simulazione Monte Carlo è ben eseguita se il valore medio di queste misure sulle realizzazioni del sistema converge al valore vero. Da un altro punto di vista le simulazioni Monte Carlo non sono altro che una tecnica numerica per calcolare integrali. L'algoritmo Monte Carlo è un metodo numerico che viene utilizzato per trovare le soluzioni di problemi matematici, multi-variabili e che non possono essere risolti con metodi elementari. L'efficienza di questo metodo aumenta rispetto agli altri metodi quando la complessità del problema cresce [21].

Fluka gestisce il trasporto delle particelle nella materia: grazie all'estrazione di un casuale viene individuato, di volta in volta, il tipo di interazione; il programma quindi registrata gli effetti, le variazioni di energia e di traiettoria della particella primaria e le nell'interazioni con il mezzo attraversato. Il processo continua fintanto che il flusso primario ha ancora possibilità di interagire, ovvero fino al trasferimento completo di energia al mezzo circostante.

La sequenza di interazioni sopra descritta viene ripetuta per tutte le particelle, una alla volta, in modo tale da avere, alla fine della simulazione, una popolazione

sufficientemente numerosa da permettere di costruire grandezze statisticamente rappresentative del problema; la precisione dei risultati aumenta all'aumentare del numero di simulazioni effettuate.

Flair

In questo contesto si è utilizzata la versione di Fluka aggiornata al 2011. Essa comprende nuove implementazioni che sono state sfruttate per realizzare la sorgente del primo set di simulazioni. Si è inoltre utilizzata l'interfaccia grafica creata per sistemi Linux (Fedora 16): Flair (FLuka Advanced IntRface) realizza l'interfaccia *user-friendly* utile all'utilizzo di Fluka in modo semplice ed intuitivo. Esso si interpone tra l'utente e il cuore del programma, visualizzando il file di input in maniera semplice ed ordinata, evitando comuni errori di compilazione del file stesso. Permette anche di mantenere sotto controllo lo sviluppo delle simulazioni. Il programma controlla in automatico la presenza di errori ed effettua il *debugging* e l'ottimizzazione delle geometrie. Gestisce inoltre l'inclusione delle routine personalizzate che possono essere utilizzate. In seguito il file è compilato e lanciato. Vengono monitorati i tempi necessari al completamento delle sequenze dei *run*. Al termine delle simulazioni l'output è reso disponibile dal visualizzatore integrato ed eventualmente sono possibili ulteriori analisi dei risultati, tramite il *data-merging and plotting* [22].

Simulazioni

Con Fluka è stato simulato il comportamento di radiazioni γ e β che interagiscono in modalità diverse con le pareti del tubo in PVC: il parametro su cui si è focalizzata l'attenzione è la dose rilasciata all'interno del materiale ed un'indicazione sull'estensione

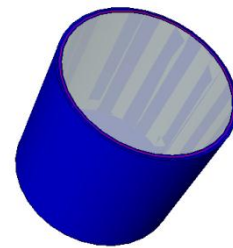
del *range* delle particelle primarie all'interno dello stesso, ovvero la distanza lineare media percorsa all'interno del materiale.

Queste simulazioni sono ottimizzate per prevedere le dosi rilasciate dalla radiazione incidente sul materiale, anticipando quelle che saranno le prove sperimentali descritte nel capitolo successivo. Le simulazioni sono servite per tracciare un primo percorso da seguire durante le campagne di irraggiamento.

Figura 14: riproduzione di un tratto di tubo con soluzione contaminata

Tubo con soluzione contaminata

Il test viene effettuato per stimare la dose assorbita dovuta al decadimento del Cs-137, preso a riferimento come radionuclide per rifiuti radioattivi.



Il tubo riprodotto per la simulazione (figura 14) ha un diametro di 11 cm con uno spessore di parete pari a 0,4 cm, la densità nominale utilizzata è di $1,46 \text{ g/cm}^3$.

All'interno è simulata la presenza di una soluzione acquosa contenente sorgenti omogeneamente distribuiti di raggi γ ed elettroni che hanno energia rispettivamente di 661 keV e 174 keV; quest'ultimo valore rappresenta l'energia media degli elettroni generati nel decadimento β del Cesio (*end point* a 512 keV). Le due sorgenti sono state gestite da due simulazioni distinte in modo tale da non rallentare eccessivamente i tempi di calcolo. Per ulteriore semplificazione si è utilizzata una formula empirica (di Flammersfield) per calcolare il *range* delle particelle Beta in acqua:

$$R_{\max} = 0,11 \cdot \left(\sqrt{1 + 22,4 \cdot E^2} - 1 \right)$$

dove E è l'energia di *end-point* del decadimento Beta (MeV) e il *range* (R_{\max}) è espresso in cm. Nel nostro caso, dove è stata usata l'energia media e non l'end point nella formula, il risultato è $R_{\max}=1,79$ mm. Con questo risultato si può ridurre la distribuzione di sorgenti simulate con Fluka e ipotizzare che siano tutte concentrate in prossimità della superficie del tubo ed aventi un'energia pari a quella media del decadimento del Cesio. Allo stesso modo si è operato al fine di avere un'indicazione della profondità di penetrazione degli elettroni nel PVC, utilizzando in prima analisi un'analogia formula empirica (di Katz-Penfold [23]):

$$R_{\max} \left[g / cm^2 \right] = 0,412 \cdot E_{\beta}^{1,265-0,0954 \ln(E_{\beta})}$$

dove E_{β} è pari a 174 keV. Inserendo la densità del PVC si ottiene un *range* di circa **0,2 mm**.

Il tubo, che ha un'altezza di 10 cm, è composto da 3 cilindri concentrici di spessore leggermente crescente: 0,11 cm il più interno, 0,12 cm i due più esterni, questa soluzione, non corrispondente alla geometria reale della tubazione, consente di individuare con maggiore accuratezza le zone in cui è rilasciata la gran parte dell'energia. Le superfici laterali tra i cilindri sono state utilizzate per controllare il flusso di particelle tra una zona e l'altra.

Il tronco di tubo contenente la soluzione è posizionato all'interno di un contenitore sferico vuoto così da simulare unicamente le interazioni tra le radiazioni e i soli materiali presenti nel caso reale, acqua e PVC. Come schermo limite, l'intero apparato è circondato da "*black-hole*" che permette di simulare le particelle che lasciano la sezione

di prova senza interagire con essa. La geometria è stata implementata grazie alla card standard GEOBEGIN; le regioni di spazio e i materiali corrispondenti sono anch'essi gestiti da card standard: MATERIAL; COMPOUND e ASSIGNA.

File di INPUT

La sorgente, simulata tramite la card BEAM e BEAMPOSE, è una *shell* cilindrica coincidente con il volume assegnato alla soluzione contaminante; la generazione delle particelle primarie è casuale all'interno del volume. La direzione di propagazione è isotropa nello spazio, secondo la fisica del decadimento. La struttura dello spazio di simulazione è stata, come descritto in precedenza, realizzata tramite le card che implementano la geometria Booleana di cui Fluka necessita per il calcolo. Lo *scoring* è realizzato tramite la card USRBDX: essa permette di rilevare il passaggio di determinate particelle (nel nostro caso elettroni e fotoni) attraverso una superficie di confine tra due regioni contigue suddividendo il conteggio in gruppi in base all'energia ed alla direzione spaziale. In questo caso è interessante conoscere quanti elettroni raggiungano il PVC dopo essere stati prodotti nella soluzione acquosa, con quale energia e quanto penetrino nel materiale.

L'energia rilasciata nelle diverse regioni è mostrata nel file di output (GeV/cm^3); da questo dato si riesce a risalire al valore della dose assorbita (espresso in Gy), valore necessario per effettuare le prove sperimentali.

Risultati

La simulazione svolta fornisce l'energia in eV depositata all'interno delle diverse zone costituenti la geometria sopra descritta; la card USRBDX analizza il flusso delle particelle Beta e Gamma attraverso le diverse superfici. Di seguito sono riportati i valori di dose rilasciata all'interno delle *shell* cilindriche del tubo sia per quanto riguarda la radiazione Beta sia per quella Gamma e la somma assorbita nella singola *shell*:

	Gamma	Beta	Dose (Gy)
Shell 1	3,44E-13	2,48E-13	5,92E-13
Shell 2	3,48E-13	1,82E-16	3,48E-13
Shell 3	3,18E-13	1,42E-16	3,18E-13

Tabella 7: Dose da singolo decadimento del Cesio

Come calcolato con la formula di Katz-Penfold, gli elettroni primari vengono rallentati entro la prima *shell* di PVC; il flusso attraverso la superficie di contatto con la *shell* più esterna risulta infatti nullo. La gran parte dell'energia delle particelle Beta viene inoltre rilasciata già all'interno della soluzione. I fotoni da 661 keV hanno invece *range* molto più estesi e interagiscono in tutto lo spessore della tubazione, rilasciando quindi energia in maniera più distribuita.

Provini per Irraggiamenti

Il secondo tipo di simulazione permette di valutare gli effetti dell'irraggiamento su provini di trazione. In queste sessioni sono state analizzate diverse soluzioni per sottoporre il materiale a forti campi di raggi β (elettroni da 10 MeV, come quelli prodotti dall'acceleratore di Bioster, vedi capitolo seguente).

La geometria è molto semplificata, in particolare è stata creata una piastrina di PVC da 10X10 cm con uno spessore pari a quello medio dei provini "osso di cane" (0,5 cm).

La sorgente è ricreata con un fascio monoenergetico (10 MeV) diretto contro il provino in direzione delle z positive e posizionato nel centro del sistema.

L'intero sistema, come per le simulazioni precedenti, è inserito in una sfera vuota circondata da "black-hole".

1. Test per conversione: in corrispondenza della superficie di impatto del fascio elettronico viene posizionato uno strato di Piombo ($11,36 \text{ g/cm}^3$) tale da frenare completamente le particelle primarie. Lo spessore necessario è stato definito attraverso il diagramma che esprime il *range* degli elettroni in funzione dell'energia degli stessi (Fig. 16); il risultato è circa **0,6 cm**. Questa configurazione è simulata per analizzare i prodotti delle interazioni degli elettroni primari con il piombo, che a loro volta interagiscono con il PVC. Infatti gli elettroni primari, caratterizzati da elevati valori di energia, produrrebbero danni localizzati eccessivi. In particolare i fotoni prodotti nel piombo vanno ad impattare sul PVC rilasciando una dose inferiore. Si cerca perciò di sottoporre a dosi elevate i provini ma con ratei minori di quelli che darebbero gli elettroni non schermati.

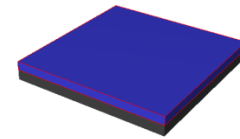


Figura 15: geometria del target di piombo e PVC per test con elettroni

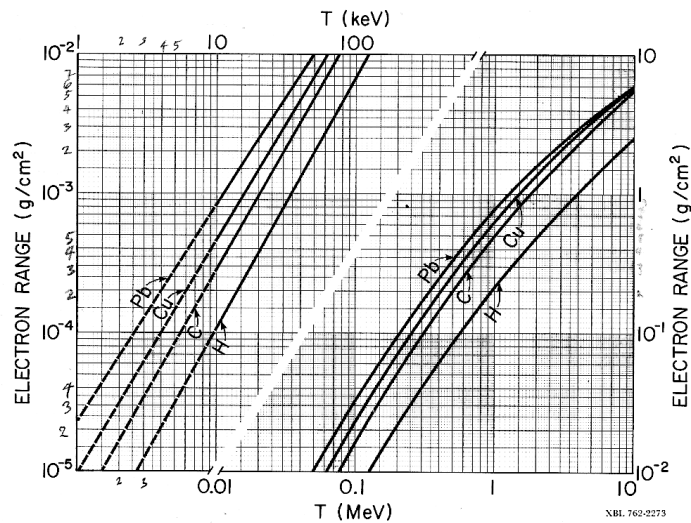


Figura 16: Curve per la valutazione del range elettronico in funzione dell'energia

2. Test di rallentamento: la seconda configurazione presenta uno strato di circa **5,7 cm** di polimetilmetacrilato (Plexiglass) che assolve la funzione di degradare in energia gli elettroni del fascio primario fino ad averne la maggior parte con energia paragonabile a quella del Cs-137. Questa soluzione è stata realizzata per cercare di riprodurre un'esposizione più realistica del materiale. Infatti, mediante l'interposizione di uno strato di PMMA tra il fascio incidente ed il bersaglio, gli elettroni sono rallentati così da ottenere una distribuzione energetica dei Beta incidenti sul PVC caratterizzata da un picco intorno ai 200 keV, cioè di energia comparabile al valore medio dell'energia dei beta emessi nel decadimento del cesio-137.

3. Test con fasci β e X: in ultimo sono state simulate le interazioni con il target di PVC di fasci elettronici da acceleratore (10 MeV) e fotonici originati dalla conversione con piombo.

Per quanto riguarda i test di irraggiamento dei provini da sottoporre alle prove di trazione, le simulazioni originano una statistica che permette di valutare il tempo di permanenza degli stessi nel campo di radiazioni prodotto dal fascio elettronico della BIOSTER.

Come nel caso dei precedenti *run*, i file di input utilizzano card standard di Fluka per la determinazione delle energie depositate e per ottenere informazioni sulle correnti di particelle tra le regioni di interesse.

NOTA: dai risultati ottenuti con queste ultime simulazioni al calcolatore sono emersi tempi di irraggiamento molto lunghi per raggiungere le dosi stabilite. Per tanto anche in considerazione della complessità dei test pratici e del loro costo da effettuarsi presso l'impianto di Bioster si è deciso di soprassedere alla messa in opera degli irraggiamenti con convertitore e degradatore.

Irraggiamenti e risultati

Lo studio del comportamento del PVC Bi-Orientato è stato effettuato precedente sulla base delle considerazioni esposte nel Capitolo precedente. In base ai dati di letteratura il PVC classico mostra i primi segni di modificazioni nella struttura quando assorbe dosi dell'ordine di qualche decina di kGy. Secondo le varie fonti consultate, a queste dosi si comincia ad evidenziare un cambiamento nella colorazione del materiale che corrisponde alle prime modificazioni all'interno della matrice [13][16].

Per dosi via via più elevate la radiazione innesca i processi, già descritti nel Cap 3, responsabili delle variazioni delle proprietà macroscopiche del materiale.

Da queste considerazioni si è scelta una serie di valori indicativi di diversi stati di cimento per radiazioni tali da coprire un ampio spettro di dose.



Figura 17: Fustellatrice

Le prove di irraggiamento sono state effettuate all'esterno della struttura del Politecnico, data la necessità di effettuare prove caratterizzate da tempi lunghi di irraggiamento e dosi elevate, non compatibili con le apparecchiature disponibili presso il Politecnico. La prima campagna di misura è stata effettuata presso la ditta Gammatom di Guanzate. Qui i provini "osso di cane" sono stati sottoposti a successive esposizioni in camera gamma fino al raggiungimento dei valori di dosi previsti. Altri provini sono stati invece sottoposti ad irraggiamento beta presso la ditta Bioster di Seriate.

I provini, realizzati dal laboratorio di misura di Sirci, sono stati ricavati direttamente da spezzoni di tubo di PVC Bi-Orientato, tramite fustellatura. Ogni provino è stato numerato, misurato in spessore e larghezza, così da permetterne il riconoscimento durante le prove meccaniche pre e post irraggiamento. Le prove meccaniche sono state effettuate presso i laboratori GDS Sirci di Bergamo, e consistono in prove di trazione, realizzate mediante un dinamometro, e prove per determinare il comportamento all'uro, mediante l'impiego di un pendolo di Charpy.

Le prove sono state effettuate a gruppi di 5 provini, in modo tale da avere una piccola statistica sui valori trovati.

Gamma

Le sessioni di irraggiamento gamma sono state portate a termine su quattro set di provini a forma "osso di cane", per un totale di 20 provini. La società Gammatom, che utilizza sorgenti di Co-60 per la sterilizzazione di componenti medicali, ha portato a termine i test con serie di irraggiamenti da 25kGy ciascuno. Questa dose è quella che

l'impianto riesce a rilasciare in una singola esposizione della durata di una notte. Gli impianti sono totalmente automatizzati ed il loro funzionamento è a lotti omogenei, il che garantisce uniformità nelle dosi assorbite.

I valori di dose raggiunti sono stati rispettivamente 50, 100, 250 e 500 kGy. Per raggiungere i due valori più alti di dose assorbita dal materiale, dato il rateo di dose rilasciata, il materiale ha dovuto essere esposto rispettivamente per 20 e 40 giorni [24].

Beta

In questo caso l'impianto utilizzato è equipaggiato con un acceleratore di elettroni da 10 MeV con 15 kW di potenza. L'impianto, solitamente utilizzato per la sterilizzazione di materiale medico, eroga un rateo di dose di circa 25 kGy ad ogni passaggio sotto il fascio elettronico: i componenti da irraggiare scorrono su di un nastro che li posiziona sotto il fascio elettronico; ogni passaggio corrisponde a qualche secondo di irraggiamento. Dato che le prove di irraggiamento alle dosi più elevate avrebbero richiesto un numero molto elevato di passaggi, le prove sperimentali che prevedevano l'utilizzo di lamine di piombo e di PMMA (come descritte in precedenza) non sono state effettuate [25].

Nella seconda campagna sperimentale i provini sono stati sottoposti a dosi (stabilite dalle simulazioni numeriche di irraggiamento gamma) corrispondenti ai valori per i quali sono attese modifiche delle proprietà del materiale: lo scopo di questa seconda campagna era infatti quello di evidenziare i diversi effetti sul materiale dei due tipi di radiazione e, in aggiunta, di raccogliere informazioni nella zona intermedia. Si è pertanto scelto di sottoporre a irraggiamento beta tre set di provini, anche per contenere i costi notevoli di questo tipo di prove. Il primo set è stato irraggiato con 50 kGy, il secondo con 75 kGy ed il terzo con 100 kGy. Diversamente dal caso degli irraggiamenti gamma, i

provini sono stati irraggiati in pochi giorni, condizionando, come vedremo, la degradazione del materiale.

Risultati

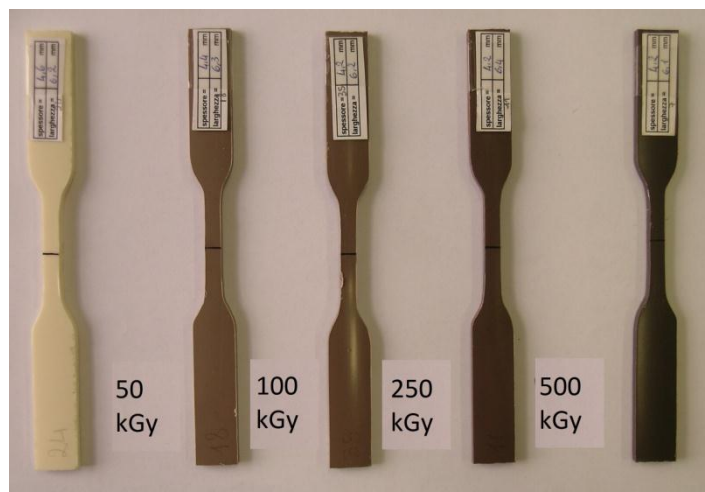


Figura 18: Provini "osso di cane" a seguito di irraggiamento Gamma

Le prove meccaniche sui provini irraggiati sono state svolte prima sui set di provini sottoposti ad irraggiamento gamma; in seguito, anche in base ai risultati di tali prove, sono stati scelti i provini, sottoposti ad irraggiamento beta, per i quali effettuare i test di trazione.

In prima analisi si è evidenziata una notevole corrispondenza tra le dosi assorbite e la colorazione assunta dal materiale. Come visibile nella Fig.18 la colorazione del materiale scura cambia al variare della dose ricevuta: in particolare, a partire dal bianco panna dei provini non irraggiati si passa ad un marrone sempre più intenso all'aumentare della dose, fino ad ottenere, per i provini sottoposti alle dosi più elevate, una colorazione marrone scuro tendente al nero.

Prove di trazione

I provini irraggiati sono stati inizialmente sottoposti a prove di trazione. Per fare questo, i provini sono stati tagliati, prima di essere sottoposti ad irraggiamento, nella forme e dimensioni adatte per effettuare le prove di trazione, secondo il metodo di prova riportato nella normativa **ISO 16422 :2006** “*Pipes and joints made of oriented unplasticized polyvinylchloride (PVC-O) for the conveyance of water under pressure Specification*”.

Le prove sono state effettuate nel laboratorio di misura della Società GDS Sirci. Il laboratorio è equipaggiato con un dinamometro elettronico controllato da un terminale (fig. 19) che gestisce le velocità di scorrimento della traversa, asse superiore a cui è fissata la parte superiore del provino, e calcola gli sforzi, grazie al valore di forza misurata da una cella di carico, e gli allungamenti del provino sottoposto alla prova. Secondo le norme tecniche utilizzate per questo tipo di materiale, durante il test la velocità della traversa superiore è fissata pari a 5mm/min.

Il terminale richiede in input anche le dimensioni iniziali del provino, misurate sulla sezione centrale della provetta, in corrispondenza della quale si concentrano gli sforzi. Per effettuare la prova, il provino viene inserito nelle apposite ganasce che ne bloccano gli estremi; la misura viene effettuata applicando una sollecitazione crescente fino a determinare la rottura del provino. Al termine della prova lo strumento fornisce informazioni sulle forze applicate (massima e a rottura) durante la prova; sono inoltre calcolati, gli sforzi a snervamento e visualizzato il grafico forza-allungamento.

Figura 19: Dinamometro elettronico



Le prove sono state effettuate, oltre che sui i provini irraggiati, anche su un set di provini non sottoposti a dose da radiazione, così da poter mettere in evidenza la relazione tra dose applicata e variazione delle proprietà meccaniche.

Di seguito sono riportate le medie degli sforzi a snervamento dei provini testati, in funzione della dose cui sono stati sottoposti:

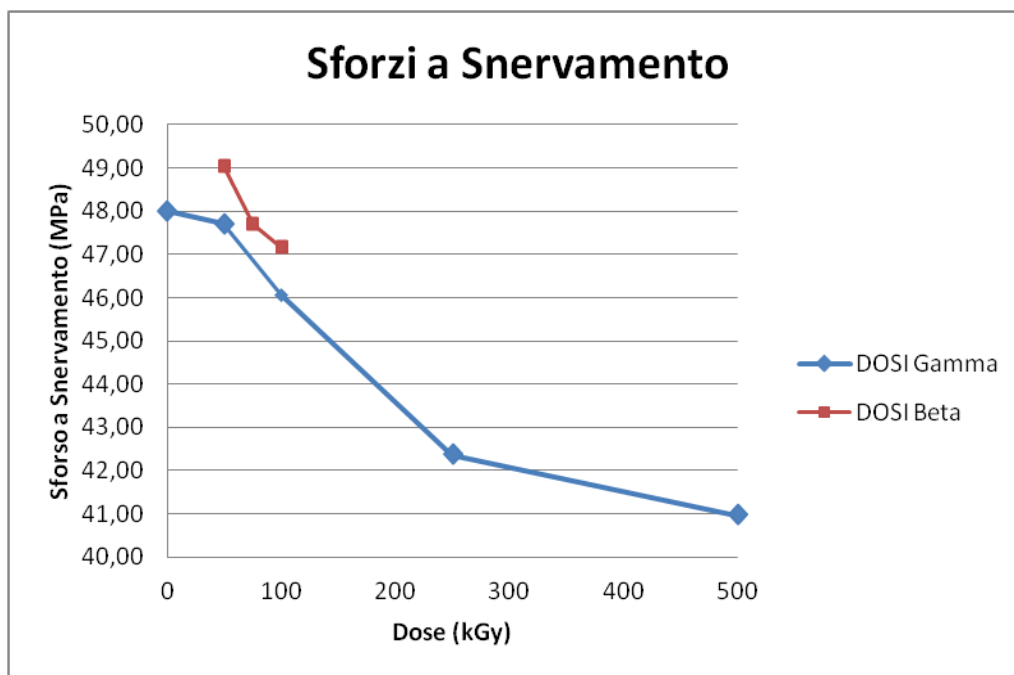


Figura 20: Andamento degli sforzi

DOSE (kGy)	SS (Mpa)
0	48,00
50	47,80
100	46,07
250	42,37
500	40,97

Tabella 9: Valori medi degli sforzi (GAMMA)

DOSE (kGy)	SS (Mpa)
50	49,03
75	47,70
100	47,16

Tabella 8: Valori medi sforzi (BETA)

I diagrammi (fig. 20) e le tabelle (8 e 9) riportate mostrano chiaramente una diminuzione dello sforzo corrispondente allo snervamento del materiale al crescere della dose assorbita. Per provini irraggiati con fotoni da Co-60, la diminuzione dello sforzo corrispondente allo snervamento del materiale si manifesta già a partire da 50 kGy, sebbene il drastico cambiamento nella risposta alla trazione si evidenzia a dosi molto superiori, dell'ordine di 250 kGy; a questi elevati valori di dose, le prove a trazione indicano che lo sforzo ammissibile è molto inferiore a quello nominale, e la rottura del provino, che avviene in brevissimo tempo, è di tipo "fragile". In particolare, il provino al termine della prova presenta una rottura netta nella sezione di strizione, e l'allungamento residuo è molto inferiore, non raggiungendo il 50% del corrispondente allungamento che si riscontra in un provino non precedentemente irraggiato, o irraggiato a basse dosi (inferiori a 50kGy).

E' bene segnalare che i provini che hanno assorbito 50 kGy (gamma) hanno comportamenti che si scostano di poco rispetto a quelli non irraggiati; la media degli sforzi di snervamento a questa dose si attesta su valori non molto distanti da quello nominale, e questa variazione è ritenuta accettabile dal punto di vista della progettazione: lo sforzo massimo ammissibile diminuisce di un 5% circa. Inoltre la prova di trazione porta ad allungamenti del tutto paragonabili a quelli dei provini non sottoposti ad irraggiamento, caratterizzati da una rottura "duttile" e da un incremento della lunghezza complessiva del provino che raggiunge anche il 150% della lunghezza originaria.

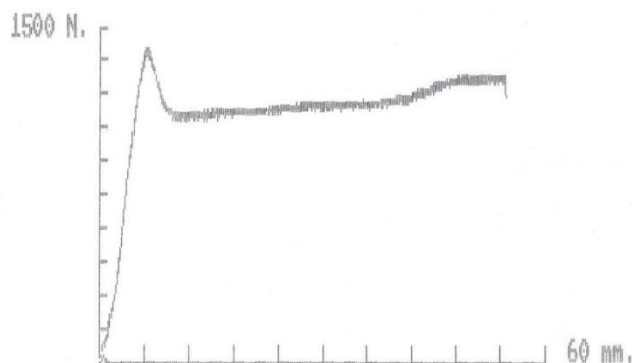
Gli sforzi di snervamento misurati nei provini che hanno assorbito dosi beta si posizionano invece su valori più elevati. Questa differenza nella risposta, a parità di dose, può essere spiegata dalla differente durata delle prove di irraggiamento beta: il rateo di dose (25 kGy ad ogni passaggio) infatti è notevolmente più elevato di quello dei test gamma; è plausibile assumere che la conseguente minore durata dell'esposizione

non consenta il completamento dei processi di modifica della struttura, ricombinazione, del materiale che sono innescati dalle radiazioni incidenti. Inoltre entra anche in gioco quell'incremento delle proprietà descritto nel Cap. 2, dovuto al *cross-linking*, e che era annullato nei provini trattati con raggi gamma. Bisogna inoltre sottolineare come queste dosi, così rilasciate, sono solo indicative di interesse sperimentale, in quanto nella normale interazione del materiale con radiazioni è impossibile raggiungere ratei così elevati: nelle applicazioni che potrebbero interessare questo prodotto non è possibile avere ratei di dosi equivalenti a quelli di un acceleratore di elettroni.

Di seguito vengono riportate a titolo di esempio i grafici restituiti dal dinamometro elettronico (provino non irraggiato e provini a 100 e 250 kGy) utilizzato per le prove di trazione. Dall'andamento della curva si può apprezzare il netto peggioramento delle caratteristiche meccaniche all'aumentare della dose assorbita, sia in termini di sforzi a snervamento sia nella deformazione:

Figura 21: Andamento grafico della prova di trazione per provino non irraggiato

GRESINTEX : TUBO NF BIORIENTATO	Data della prova.....:	02-13-2012	
Labo-BG...: DIAM 160 PN16	Forza massima applicata.....N.:	1402.8	
.....: N.1	Sforzo allo snervamento. N/mmq.:	48.1	
Velocità traversa.....mm/min.:	5.0	Forza applicata a rottura.....N.:	1187.0
Larghezza provino.....mm.:	6.2N/mmq.:	40.7
Spessore provino.....mm.:	4.7	Abbassamento.....%:	54.6
Diam.int medio provino.....mm.:	100.0	Posizione cursoreN.:	0.00
	mm.:	0.00



GRESINTEX : TUBO NF BIORIENTATO	Data della prova.....:	03-13-2012	
Labo-BG...:DIAM 160 PN16	Forza massima applicata.....N.:	1314.5	
.....:PROVETTA N.33	Sforzo allo snervamento..N/mm ² ..:	46.1	
Velocità traversa.....mm/min.:	5.0	Forza applicata a rottura...N.:	1245.9
Larghezza provino.....mm.:	6.2N/mm ² ..:	43.7
Spessore provino.....mm.:	4.6	Abbassamento.....%:	65.5
Diam.int medio provino.....mm.:	100.0	Posizione cursoreN.:	0.00
	mm.:	0.00

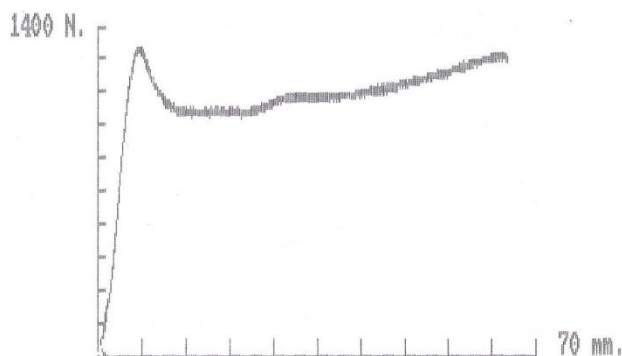
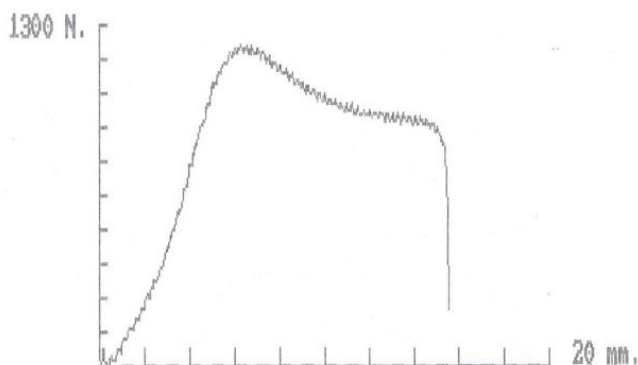


Figura 23: Andamento grafico della prova di trazione per provino irradiato con 100 kGy

Figura 22: Andamento grafico della prova di trazione per provino irradiato con 250 kGy

GRESINTEX : TUBO NF BIORIENTATO	Data della prova.....:	03-13-2012	
Labo-BG...:DIAM 160 PN16	Forza massima applicata.....N.:	1226.3	
.....:PROVETTA N.13	Sforzo allo snervamento..N/mm ² ..:	42.6	
Velocità traversa.....mm/min.:	5.0	Forza applicata a rottura...N.:	225.6
Larghezza provino.....mm.:	6.4N/mm ² ..:	7.8
Spessore provino.....mm.:	4.5	Abbassamento.....%:	15.6
Diam.int medio provino.....mm.:	100.0	Posizione cursoreN.:	0.00
	mm.:	0.00



Prove di resistenza all'urto

Come secondo test indicativo delle proprietà meccaniche del materiale si è scelto di sottoporre i provini ad una prova di resistenza agli urti. Questo tipo di prova è utile per conoscere quanta energia il materiale riesce ad assorbire in caso di urto con oggetti esterni e pertanto fornisce indicazioni sulla possibile integrità delle tubazioni realizzate in PVC in caso di urti.

Lo strumento utilizzato in questo caso è il classico pendolo di Charpy ottimizzato per la verifica Rotto/non-rotto e per la misurazione dell'assorbimento dei 15 J di energia posseduti dal pendolo stesso. La velocità di impatto del pendolo è di 3,8 m/s e l'indicatore misura quanta energia è stata assorbita dall'urto.

Anche in questo caso sono stati testati provini irraggiati e non irraggiati. Le prove sono state realizzate sempre presso il laboratorio di misura della Sirci, ad una temperatura costante di 23°C. Le prove hanno confermato quanto già emerso da quelle precedenti di trazione: Dosi da radiazioni fino ai 100 kGy comportano diminuzioni delle proprietà meccaniche ancora accettabili, al contrario per dosi maggiori il materiale non ha più capacità di assorbire l'energia coinvolta nell'urto. A dosi minori, sia Beta sia Gamma, il test non evidenzia comportamenti dipendenti dai kGy assorbiti, il materiale resiste all'urto con il pendolo senza rompersi.

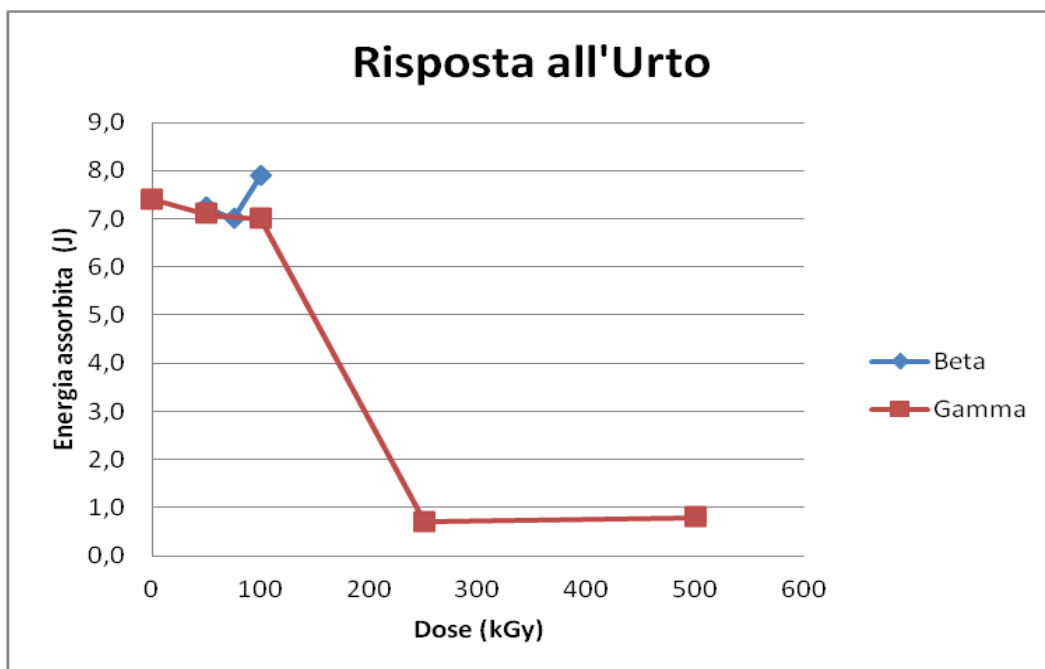


Figura 24: Pendolo di Charpy

Di seguito vengono riportate le energie misurate con il pendolo ed una indicazione sullo stato del provino al termine della prova. La terza colonna delle tabelle (10 e 11) riportate indica lo stato del provino a seguito dell'impatto con il pendolo di Charpy:

- NR (nessuna rottura): il provino assorbe l'energia indicata e al termine della prova risulta snervato nella sezione di impatto ma senza nessuna frattura.
- IR: (inizio rottura): il provino assorbe l'urto e la relativa energia ma sulla sezione di impatto si manifestano piccole fratture.
- RC: (rottura completa): il provino all'impatto con la massa del pendolo si frattura completamente con conseguente assorbimento di energia pressoché nullo.

Figura 25: Grafico di risposta in energia assorbita nella prova con il pendolo di Charpy



DOSE (kGy)	E ass (J)	Stato provino	DOSE (kGy)	E ass (J)	Stato provino
0	7,4	NR	50	7,3	IR
50	7,1	NR	75	7,0	IR
100	7	IR	100	7,9	IR
250	0,7	RC			
500	0,8	RC			

Tabella 10: Risultati prove d'urto (gamma)

Tabella 11: Risultati prove d'urto (Beta)

Dalle misurazioni con il pendolo di Charpy non emergono sostanziali differenze tra gli irraggiamenti Beta e Gamma: tuttavia la prova conferma che il materiale, quando assorbe dosi superiori a 100 kGy, si infragilisce; il materiale si presenta infatti “cotto” al suo interno, la plasticità viene completamente a mancare e la rottura è netta.

Considerazioni

Dalle prove meccaniche effettuate si evince che il PVC-Bi-Orientato in vista dell'utilizzo in condizioni di esposizione a radiazioni ionizzanti, deve essere mantenuto al di sotto di una dose assorbita che ha come valore massimo 100 kGy.

Inoltre, data la lunga durata di vita generalmente richiesta a componenti impiegati all'interno della filiera nucleare, in assenza di informazioni dirette relative all'effettivo comportamento del materiale sottoposto all'irraggiamento per lunghi periodi di tempo, si può ipotizzare, cautelativamente, un valore di riferimento di dose massima non superiore a 50 kGy. Per tale valore, infatti, il comportamento meccanico del materiale risulta pressoché identico a quello del materiale non irraggiato.

Nel caso il PVC-Bi-Orientato venga impiegato per realizzare tubazioni per il trasporto di liquidi radioattivi, posto che 50 kGy sia il valore di progetto della dose che può essere assorbita durante la vita utile, (30 anni di esercizio), è stata calcolata la concentrazione

massima ammissibile di radionuclidi che si suppone siano presenti all'interno della tubazione. Utilizzando i valori di dose per singolo decadimento calcolati nel precedente capitolo (tab. 7), risulta che la concentrazione di radionuclidi tale da comportare una dose complessiva di 50 kGy in 30 anni di esposizione continua, è pari a:

$$C_{\max} = 10^8 \text{ Bq/l}$$

Questo valore di concentrazione è bene sottolinearlo ancora, è frutto di ipotesi del tutto arbitrarie sulla vita utile dell'impianto e rappresenta il valore medio sull'intero arco temporale considerato: concentrazioni più elevate possono essere ammesse per periodi più brevi. Tale valore di concentrazione risulta comunque un valore alto per le applicazioni ipotizzabili (vedi capitolo successivo).

Particolarmente significativo diviene a questo punto il confronto tra gli effetti delle radiazioni ed il fenomeno del *reverse* descritto nel primo capitolo: in questo caso la radiazione ionizzante non va a modificare l'ordine delle catene polimeriche del materiale. I provini irraggiati non presentano quel rigonfiamento tipico della perdita dell'orientazione e mantengono pertanto le dimensioni originarie. La radiazione quindi altera sì le proprietà meccaniche, riducendone la resistenza, del materiale ma per la rottura di un numero sempre maggiore di legami chimici.

Contaminazione Decontaminazione

Contaminazione

Al fine di dare un profilo completo al materiale in ambito nucleare lo studio viene ora indirizzato alle conseguenze di un contatto diretto del PVC con soluzioni contaminate. Questo tipo di verifica è essenziale per capire quanto il materiale assorba le soluzioni e dunque quale sia il valore di contaminazione superficiale al termine del contatto.

La contaminazione è definita come la presenza di sostanze radioattive solide, liquide o gassose sulla superficie o all'interno del materiale. In genere, si esprime come quantità di radioattività per unità di superficie [Bq/cm^2] del materiale contaminato. Secondo le normative IAEA (manca riferimento bibliografico) una superficie viene considerata contaminata quando la radioattività superficiale è maggiore di $0,4 \text{ Bq}/\text{cm}^2$ per beta/gamma emettitori, superiore a $0,04 \text{ Bq}/\text{cm}^2$ per alfa emettitori [27].

Decontaminazione

In di presenza di contaminazione radioattiva di un materiale, è importante valutare i metodi e l'efficacia dei processi chimici, fisici o meccanici che possano essere impiegati per ridurre la presenza sulla superficie del materiale di radio emettitori al di sotto dei valori di soglia consentiti.

In questo caso il parametro che assume notevole rilievo pratico è il *decontamination factor*. Esso è definito come il rapporto tra la concentrazione iniziale su quella misurata alla fine del processo di decontaminazione:

$$DF = \frac{Mb}{Ma}$$

dove Mb e Ma sono rispettivamente la radioattività prima e dopo il processo di decontaminazione impiegato. Queste misure possono essere di dose o di attività, relative ad una determinata porzione di riferimento della superficie sottoposta al processo di decontaminazione. In questo tipo di misure è importante tenere conto del valore di conteggio del fondo ambientale [27].

Prove sperimentali

Figura 26: "vaschetta"



Al fine di valutare la risposta del materiale a questo tipo di applicazione, si è progettata una serie di test di laboratorio:

- una prima prova è stata effettuata su una sezione di tubo ottimizzata per l'ispezione superficiale ("vaschetta") (fig 26) con la quale si è analizzata la contaminabilità in una condizione di



Figura 27: tronco di tubo per prove dinamiche

staticità della soluzione.

- il secondo tipo di prova invece è stata pensata per studiare la contaminazione della superficie a seguito di contatto dinamico con la soluzione (simulando cioè quello che accadrebbe in una conduttura). Si è pertanto realizzato uno spezzone di tubo sigillato in una delle due basi e con un tappo a tenuta sull'altra base (fig. 27); questa configurazione permette infatti di introdurre la soluzione e richiudere il tubo.

Le foto sopra riportate mostrano i due tipi di provini utilizzati. E' bene notare che per la realizzazione Sirci ha dovuto utilizzare del PVC-U: solo le parti bianche sono effettivamente in PVC Bi-Orientato, al contrario quelle color mattone sono in classico PVC e sono state utilizzate per completare le geometrie necessarie allo scopo.

Preparazione del sito

Per poter trattare questo tipo di prove sperimentali, si è dovuto innanzitutto attrezzare appositamente uno spazio ubicato all'interno della sala del reattore nucleare del Dipartimento CeSNEF. L'edificio che ospita il reattore infatti

Figura 28: sito sperimentale



consente un buon isolamento dall'ambiente esterno, garantendo al tempo stesso la sicurezza dell'installazione e degli addetti. In particolare, per effettuare le prove di contaminazione è stata attrezzata un'area di lavoro ubicata al piano interrato dell'edificio.

Le porzioni di pavimento e pareti corrispondenti alla sezione di prova sono state rivestite con polietilene in fogli in modo da evitare possibili contaminazioni delle strutture in caso di sversamenti o schizzi accidentali. Per i rifiuti radioattivi prodotti, è stato predisposto un contenitore specifico per lo stoccaggio. Infine l'area è stata delimitata e sono stati affissi segnali di pericolo indicanti la presenza di sorgenti radioattive non sigillate (fig.28).

All'interno dell'edificio è presente un sistema di monitoraggio per il controllo del campo di radiazione gamma presente. Per accogliere quanto riguarda i test che sono effettuati, si è reso necessario conoscere il valore della radioattività ambientale di fondo. Una prima misura è stata effettuata durante la fase di preparazione del sito con l'utilizzo di un contatore Geiger Muller posto nei pressi dell'area in allestimento. La misura è durata 2 ore ed ha restituito un valore di rateo di conteggio medio di **0,66 cps**.

Successivamente sono state effettuate altre misure di fondo specifiche: per ogni tipo di misura da effettuare, si è monitorato il fondo ambientale nelle condizioni di geometria, materiali e strumentazione effettivamente impiegati durante la prova.

La tabella seguente mostra i valori del fondo riassunti:

Fondo	CPS	Dev.Std
Nudo	0,66	0,01
Vaschetta	0,65	0,01
Tubo	1,6	0,07

Tabella 12: valori di fondo ambientale

La differenza tra i valori di fondo è dovuta alla differente strumentazione utilizzata e alla disposizione della sonda tra le diverse prove effettuate.

La soluzione contaminante

La soluzione utilizzata per queste prove è stata messa a disposizione dal Politecnico di Milano e fa parte dei rifiuti radioattivi stoccati all'interno del deposito in sala reattore. Si tratta di una soluzione acquosa contenente Cesio-137, Stronzio-90 e Ittrio-90 e deriva dai lavaggi del circuito primario del reattore L54M, già smantellato. Al fine di determinare con precisione le concentrazioni di radionuclidi presenti nella soluzione, un campione è stato inviato alla sede ARPA di Milano, che ne ha confermato la composizione e ha quantificato le concentrazioni, come indicato nella seguente tabella:

	C (Bq/l)
Cs-137	2,00E+07
Sr-90	1,80E+07

Tabella 13: Composizione soluzione contaminante

La presenza dell'ittrio è stata confermata dalle analisi ma non è stata quantificata perché era di minore rilevanza. Questa soluzione contaminante rappresenta realisticamente un possibile rifiuto radioattivo e ricalca la situazione studiata nei capitoli precedenti in quanto possiede un'attività globale paragonabile a quella massima calcolata.

Il Geiger-Muller

Al fine di registrare gli effetti della contaminazione e della decontaminazione si è scelto come strumento di misura il contatore Geiger-Muller a finestra sottile.

Questo tipo di rivelatore a gas si presta per questo tipo di misure in quanto presenta un'efficienza molto alta per i beta che incidono sulla finestra, ma è piuttosto bassa per la radiazione gamma. Per le alfa è insensibile, ma nel nostro caso le radiazioni alfa sarebbero state comunque trascurabili (presenti solo quelle emesse dal radon e dai suoi figli). Inoltre è di semplice utilizzo ed affidabile.

Il contatore consiste essenzialmente in un tubo Geiger-Muller riempito con gas inerti (in questo caso Neon più un gas alogeno) con pressione inferiore a quella atmosferica. La superficie di rivelazione è costituita da un foglio di Mica dello spessore di 2,4cm (densità 2 mg/cm²) che ne garantisce la tenuta senza ostacolare il passaggio della radiazione ionizzante.

All'interno sono posizionati due elettrodi mantenuti ad una elevata differenza di potenziale ΔV operativa, intorno ai 500V. L'elevata differenza di potenziale tra gli elettrodi genera un intenso campo elettrico all'interno del cilindro tale da generare una scarica elettrica ogni volta che all'interno del volume di gas si forma una coppia ione-elettrone a seguito dell'interazione tra una molecola di gas e la radiazione ionizzante. Il contatore registra quindi l'avvenuta interazione tramite l'impulso elettrico originato e incrementa di un'unità il conteggio. Questo tipo di rivelatore non fornisce indicazioni circa l'energia della radiazione rivelata.

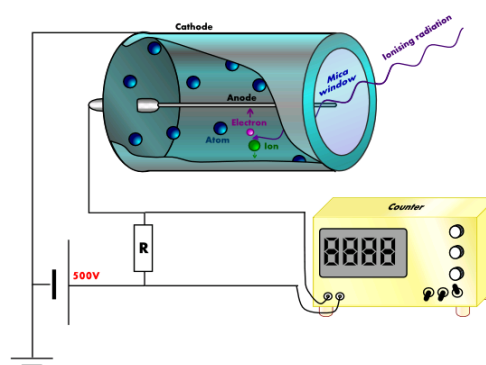


Figura 29: schema di funzionamento del contatore Geiger



Figura 31: GM per prove statiche

Per le prove effettuate durante la sperimentazione si è utilizzato uno strumento di questo genere (LND 72314) in due diverse configurazioni. Questa scelta è stata effettuata al fine di ottenere dei valori con misure riproducibili.

Il primo contatore GM utilizzato (fig. 30) è incapsulato in un contenitore con il fine di renderlo più resistente senza alterarne la capacità di rivelazione. Esso è particolarmente idoneo

per un utilizzo manuale perché permette di ispezionare le superfici in maniera rapida ed efficiente. Durante le prove questo contatore è stato fissato ad un treppiede dotato di braccio regolabile, in modo da poterlo fissare in maniera opportuna rispetto alla superficie da analizzare. Per le misure all'interno del tronco di tubo si è preferito realizzare una sonda apposita: un secondo GM (fig.31) è stato posizionato all'estremità inferiore di un supporto metallico che veniva inserito all'interno del tubo in PVC senza essere in contatto con le pareti, e opportunamente posizionato rispetto alle superfici da analizzare grazie all'ausilio di punti di riferimento precedentemente stabiliti [26].



Figura 30: Sonda GM per analisi superficiali interne

Prova statica

La prima prova di contaminabilità del materiale è consistita nella misura della quantità di radioattività depositata sulle pareti del tubo a seguito di una permanenza statica della soluzione a contatto con le pareti interne tubo dello stesso. La vaschetta mostrata in figura 26 è stata posizionata all'interno della zona adibita nella sala reattore all'interno di un ulteriore contenitore in acciaio inossidabile che ha il compito di garantire ulteriormente l'isolamento del pavimento. La soluzione contaminante è stata versata all'interno nella quantità di **200 ml**, così da ottenere una superficie bagnata sufficientemente estesa da permettere la misura di radioattività mediante il contatore GM precedentemente descritto (figura 32).



Figura 32: vaschetta con soluzione contaminante

La soluzione nella vaschetta veniva coperta con un foglio di polietilene per evitare il più possibile il fenomeno dell'evaporazione con il conseguente rischio di risospensione di prodotti radioattivi in atmosfera.

Il test è durato **90 ore**. Al termine di questo periodo, si è proceduto con la rimozione della soluzione, stoccata nuovamente in un contenitore apposito, e l'asciugatura ad aria

aperta della vaschetta per un totale di **75 ore**. L'asciugatura è particolarmente delicata in quanto si possono creare spot in cui la radioattività si concentra, per effetto della formazione di goccioline sulla superficie.

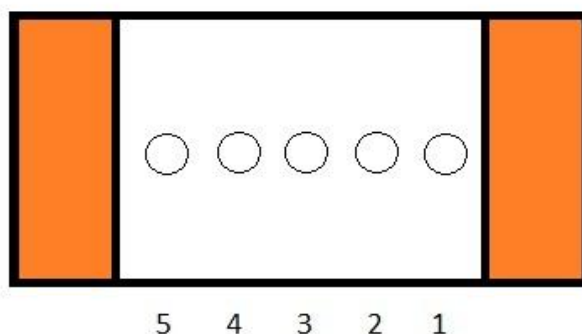


Figura 33: Posizioni di misura sulla vaschetta

Per la realizzazione del processo di misura si sono determinati dei particolari punti di riferimento sulla superficie della vaschetta. Questi, unitamente con i riferimenti spaziali, permettono di assicurare una riproducibilità delle misure.

A seguito della completa asciugatura della vaschetta si è proceduto con la misurazione della radioattività presente sulla superficie; facendo uso del primo tipo di sonda geiger presentata si sono analizzate le zone evidenziate in figura 33 e le giunture tra la sezione in PVC-BO e quella in PVC-U. In quelle zone infatti la concentrazione di radioattività è di molto superiore al resto della superficie in quanto presenta irregolarità anche piuttosto accentuate che hanno favorito il deposito dei contaminanti.

Le misurazioni nei diversi punti sono state mediate su un periodo temporale di 10 min in modo da ridurre significativamente le fluttuazioni statistiche dei conteggi .

Zona	CPS	Dev.Std
giuntura	89,26	0,39
1	23,06	0,20
2	13,13	0,15
3	10,97	0,14
4	11,72	0,14
5	14,36	0,16
giuntura	227,63	0,62

Tabella 14: Cps post-contaminazione

La tabella 14 evidenzia il grado di contaminazione, tramite i ratei di conteggio espressi in cps, misurati successivamente alla fase di asciugatura della vaschetta. I risultati mostrano che nelle due zone di giuntura i valori misurati sono di quasi un ordine di grandezza superiori a quelli delle altre zone, e questo fenomeno è legato alla irregolarità delle superfici sopra descritta.

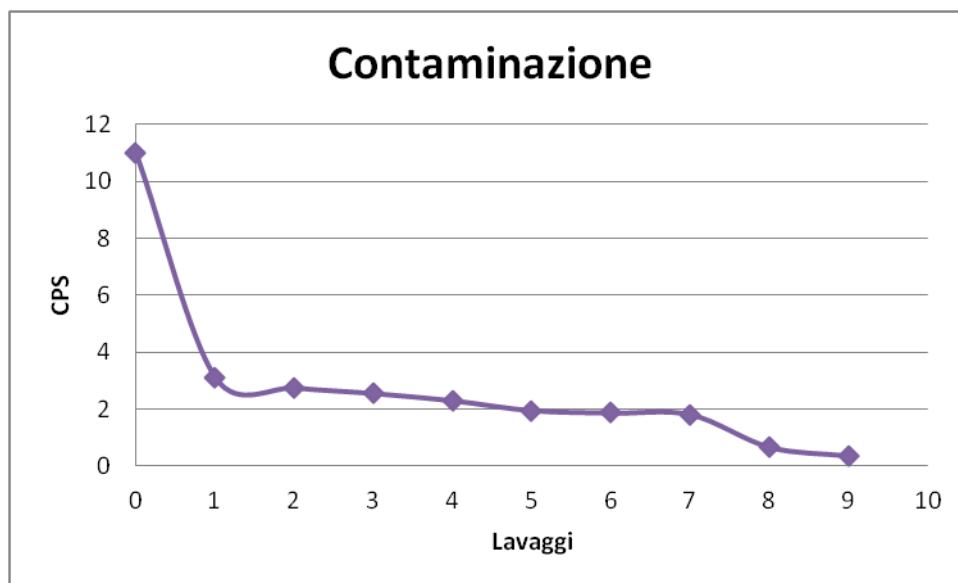
Le elevate concentrazioni di contaminanti in corrispondenza delle giunture influenzano le misure le zone limitrofe, ed in particolare nelle Zone 1 e 5. Per questa ragione ci si è focalizzati sui risultati delle misure relative alla sola zona centrale (Zona 3), che non risentono delle emissioni radioattive provenienti dalle giunture.

DECONTAMINAZIONE

Il passo successivo ha portato a lavorare direttamente sulle superfici della vaschetta con l'obiettivo di abbattere i valori di contaminazione. A tale scopo sono stati testati differenti metodi di decontaminazione, semplici ma, come evidenziato dai risultati, efficaci. Il primo metodo utilizzato consiste nello sfregamento meccanico della superficie contaminata, attuato manualmente, mediante l'utilizzo di uno speciale panno inumidito. Questo metodo è efficace in quanto permette di raschiare in maniera omogenea la superficie di interesse rimuovendo la contaminazione superficiale senza creare solchi in cui possa depositarsi materiale radioattivo. Il panno viene inumidito con acqua e sfregato energicamente sulla superficie in un unico gesto. Sono state effettuate 5 operazioni di sfregamento (punti dal 1 al 5 di figura.34.), seguite da un'operazione di sfregamento con il panno secco per rimuovere ed asciugare ogni traccia dei passaggi precedenti.

Il secondo metodo utilizzato è identica sostanzialmente identico al precedente, ma le operazioni di sfregatura sono state effettuate utilizzando carta assorbente, secca ed

Figura 34: Andamento della contaminazione dopo i trattamenti



inumidita, al fine di verificare la differenza con il precedente metodo. (punti 6 e 7 fig. 34)

Per concludere si sono effettuati due diversi tipi di lavaggi con acqua:

- È stato versato un volume di mezzo litro all'interno della vaschetta e successivamente rimosso dopo aver leggermente agitato
- La vaschetta è stata posta direttamente sotto acqua corrente.

I risultati delle azioni di decontaminazione sono riassunti nella tabelle sottostanti e rappresentati in figura 34. Si noti la netta riduzione di radioattività registrata in corrispondenza della zona 3 della vaschetta.

A seguito del trattamento con acqua corrente è stata misurata la contaminazione in tutti i punti già analizzati inizialmente, al fine di avere un profilo completo:

Zona 3	Iniziale	1	2	3	4	5	6	7	8	9
CPS	10,97	3,10	2,75	2,55	2,29	1,94	1,86	1,80	0,65	0,35
Dev.std	0,14	0,08	0,08	0,07	0,07	0,07	0,06	0,06	0,05	0,04

Tabella 17: Cps misurati nella zona 3 della vaschetta

	Totale
DF	31,60
Dev.Std	3,93

Tabella 15: DF calcolato dopo tutto il processo di decontaminazione

Tabella 16: Cps post-decontaminazione

Zona	CPS	Dev.Std
giuntura	8,65	0,11
1	1,02	0,05
2	0,58	0,05
3	0,35	0,04
4	0,42	0,04
5	0,93	0,05
giuntura	26,77	0,21

E' stato inoltre calcolato il *decontamination factor* per la parete della vaschetta a seguito di tutto il processo di decontaminazione.

Prove Dinamiche

Successivamente alle prove statiche precedentemente descritte è stata effettuata una simulazione di contaminazione della tubazione per effetto dello scorrimento al suo interno di una soluzione radioattiva. Per realizzare questa prova ci si è avvalsi di un motore elettrico adattato ad ospitare il tronco di tubo: sull'estremità dell'albero è stata montata un'apposita sede in acciaio dove è stato inserito il tubo. Il motore elettrico



Figura 35: Dispositivo per la rotazione

consente la rotazione del tronco di tubo intorno al proprio asse; un potenziometro consente di regolare la velocità di rotazione. L'intero apparato è fissato ad un pallet per garantire la stabilità; due ruote di supporto sono state installate per assecondare il movimento rotatorio e garantire la stabilità dell'asse di rotazione (figura 35).

La tabella 18 mostra i parametri di rotazione del tronco di tubo durante le prove dinamiche: la velocità di 0,35m/s è quella della parete interna del tubo stesso.

	rpm	m/s
Rotazione	60	0,35

Tabella 18: parametri di rotazione

In questo test è stata utilizzata la medesima soluzione di Cesio e Stronzio nella quantità di 250 ml, sufficienti per coprire la lunghezza del tubo.

La simulazione si è prolungata per **140 ore** di funzionamento del dispositivo di rotazione, al termine del quale, come per le prove in staticità, si è osservato un tempo di **circa 32 ore** di riposo per lasciar asciugare le pareti.

Terminato il periodo dedicato all'asciugatura, come nel caso delle prove statiche, si è proceduto alla misurazione dei valori di contaminazione superficiale delle pareti interne del tubo. Con l'inserimento della sonda GM descritta precedentemente, sono stati presi come riferimento per le misure 4 distinte zone equidistanti in sezione (vedi figura 36) e ubicate ad una distanza 30 cm dall'imbocco (circa metà altezza), avere così da ottenere un profilo medio della contaminazione.

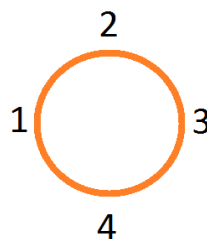


Figura 36: punti di misura sul tronco di tubo

Anche in questo caso la misura è stata effettuata per un tempo di 10 min; di seguito si riportano i conteggi per secondo nei vari punti.

Punti	Cps	Dev.Std
1	44,36	0,29
2	12,43	0,17
3	29,61	0,24
4	17,16	0,19

Tabella 19: misurazioni post contaminazione

I dati mostrano chiaramente una netta variabilità dovuta come si era già accennato alla rimozione della soluzione, che lascia strisce di gocce che asciugandosi depositano il contaminante in maniera concentrata.

Decontaminazione

Data la geometria e le dimensioni del tronco di tubo utilizzato per questo tipo di prova non si sono utilizzate le medesime tecniche di decontaminazione sfruttate nel caso precedente: la rimozione meccanica sarebbe risultata molto difficoltosa, con pericolo di contaminazione degli indumenti, e soprattutto non rappresentativa di una possibile operazione di decontaminazione applicabile in un caso reale.

Si è pertanto valutata l'efficacia della sola decontaminazione con flusso d'acqua, come per altro si farebbe in un sistema chiuso che viene decontaminato prima della sezionatura:

- In prima battuta si è sfruttata acqua (temperatura ambiente), circa 500 ml, inserita all'interno del tubo e agitata manualmente.(Lavaggio 1)
- In secondo luogo il tubo è stato posto sotto acqua corrente.(Lavaggio 2)

Questo tipo di decontaminazione rappresenta l'ipotesi più realistica per decontaminare tubazioni abbiano caratterizzate da livelli di contaminazione superficiale di questa natura.

Di seguito si riportano i valori di conteggio per secondo misurati a seguito dei test di decontaminabilità effettuati:

punti	Lavaggio			
	1	Dev.Std	2	Dev.Std
1	7,09	0,14	1,56	0,09
2	6,59	0,14	1,77	0,09
3	6,46	0,14	1,83	0,09
4	7,00	0,14	1,69	0,09

Tabella 20: misurazioni post decontaminazione

Come si può notare la differenza evidenziata nelle prime misure (tab. 19) viene eliminata dal passaggio con acqua, che omogeneizza la distribuzione dei contaminanti sulla superficie del tubo.

I residui radioattivi presenti sulla superficie interna del tubo sono ridotti in maniera drastica e la contaminazione residua non rappresenta un ostacolo. Il DF calcolato e riportato in tabella (21) è inferiore alla precedente valutazione statica, cioè dovuto al fatto che il processo è stato fermato al secondo lavaggio, sufficiente comunque a dimostrarne la fattibilità.

Tabella 21: DF per lo spezzone di tubo

	Finale
DF	16,18
Dev.Std	0,86

Considerazioni e possibili applicazioni

Al termine dello studio preliminare svolto e descritto nelle pagine precedenti, bisogna necessariamente riflettere su quelle che sono le risposte, nella loro complessità, del materiale al cemento dovuto ad applicazioni in cui il tubo sia in contatto diretto o indiretto con radiazioni ionizzanti.

Da quanto emerso nei capitoli precedenti si può tracciare un profilo di quali siano situazioni pratiche in cui il SupertuBO possa trovare la sua allocazione.

Innanzitutto vanno evidenziate quelle che sono le criticità del materiale che ne possano impedire la diffusione in qualche specifico ambito industriale e poi, sfruttando le applicazioni già comuni, arrivare ad un'ipotesi di espansione all'industria nucleare.

Va altresì sottolineato che le prove e le valutazioni all'interno della tesi siano necessariamente da integrare con studi successivi: in particolare i prossimi *step* dovrebbero andare a testare sezioni di tubo, sottoposti alle dosi da irraggiamento

indicate, per le prove di resistenza alla pressione interna anche su lunghi periodi di tempo, in considerazione della natura ortotropa del materiale e per valutare l'effetto delle radiazioni sui fenomeni di *creep*. Questo per completare il profilo nucleare del materiale qui riportato.

Criticità:

Il SupertuBO presenta proprietà meccaniche, descritte nel primo capitolo, ottime, soprattutto per quello che riguarda la resistenza agli urti ed il processo di frattura.

Per quanto riguarda il materiale PVC il vero punto debole risulta senza dubbio la temperatura di rammollimento che si attesta intorno ai 0°C e che quindi presi opportuni margini di sicurezza non permette di trattare fluidi (o ambienti) che superino i 50°C. Questa limitazione è di notevole rilevanza in quanto, non soltanto esclude numerose applicazioni in processi industriali, ma obbliga anche ad una verifica di possibili condizioni ambientali alterate: la tubazione non può essere impiegata in ambienti ad alto rischio di incendi, non tanto per la tossicità dei prodotti della combustione del PVC quanto sicuramente per la integrità del sistema.

Le caratteristiche chimiche del materiale ne permettono l'utilizzo anche in presenza di soluzioni corrosive, non è necessario quindi prevenire con protezioni catodiche. Questo semplifica notevolmente la gestione dell'impianto e ne garantisce la durata nel tempo.

Un altro punto debole del PVC Bi-Orientato è sicuramente rappresentato dalle connessioni tra le varie sezioni di tubo. Senza andare a discutere la bontà della tenuta a bicchiere, che si ritiene soddisfacente, la mancanza di un processo di biorientazione ottimizzato anche per raccordi obbliga ad utilizzare altri materiali, quali la ghisa sferoidale. Tale limitazione è di notevole impatto: l'interfacciarsi di due materiali diversi comporta sempre difficoltà nella manutenzione.

In questa tematica rientra anche la difficoltà di connettere in maniera definitiva anche sezioni di PVC-BO tra di loro. La saldatura è un processo ancora molto immaturo e l'incollaggio non assicura il mantenimento delle proprietà conferite tramite biorientazione.

Gli effetti di dosi da radiazione sul materiale, evidenziati nei capitoli precedenti dimostrano una discreta resistenza del materiale (trattandosi di termoplastica) e ne suggeriscono comunque una interazione non superiore a quella indicata di 50 kGy. E' importante sottolineare inoltre che ulteriori studi sono necessari per verificare i cambiamenti nel tempo: test su PVC-BO di qualche anno di vita potrebbero andare a dare indicazioni anche sull'influenza del tempo nell'interazione con la radiazione.

La decontaminabilità della tubazione, espressa dal fattore DF (tabella 15 - 21), risulta essere in linea con le altre tecniche di decontaminazione utilizzate per i materiali standard. In particolare per gli acciai si possono ottenere valori di DF anche superiori ma solo in casi molto favorevoli, nei quali la superficie del tubo risulta essere non intaccata da residui solidi e dalla corrosione, condizione che nel PVC-BO non è prevista.

Possibili applicazioni

Una volta considerati tutti i pregi e difetti del SupertuBO, ci si è focalizzati sulla ricerca dei applicazioni in cui si potessero sfruttare le sue proprietà nell'industria nucleare ed affini. A partire dall'impianto di potenza si sono vagliate tutte gli attuali tipi di impianti e le loro caratteristiche per esaminarne la compatibilità del prodotto.

In questa fase ci si è appoggiati ad esperti esterni per verificare la bontà delle ipotesi e per indirizzare la ricerca: in particolare Tecnimont, Ansaldo Nucleare, Sogin.

Quello che è emerso dall'analisi, considerate le criticità sopradescritte, è la prospettiva di utilizzare il SupertuBO in sistemi ausiliari:

- ✓ Impianti di convogliamento delle acque reflue e di scolo:
all'interno delle centrali nucleari e degli edifici annessi sono realizzati sistemi di gestione delle acque che fanno capo all'impianto di trattamento dei rifiuti liquidi. In particolare i depositi dei rifiuti sono dotati di un sistema di convogliamento delle acque reflue e di scolo, dove in condizioni di normale funzionamento non si dovrebbero registrare sostanze radioattive ma in caso di sversamenti e situazioni incidentali sono studiati per la gestione dei liquidi

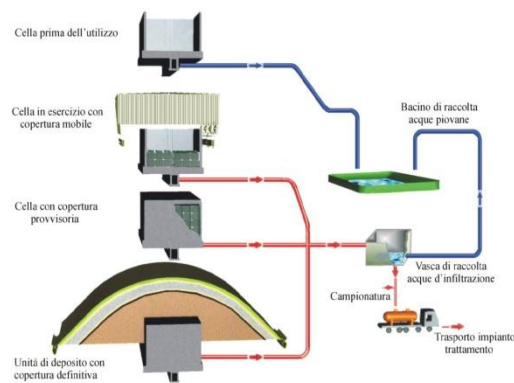
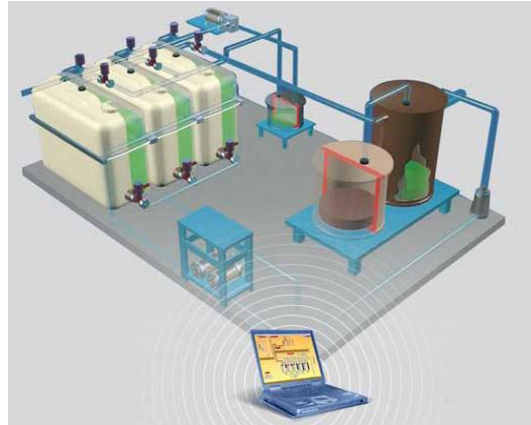


Figura 37: Sistema di raccolta e controllo delle acque ipotizzato per il deposito nazionale dei rifiuti radioattivi[30]

- ✓ Sistemi di gestione delle acque nere nei reparti di medicina Nucleare degli ospedali:
In analogia a quanto analizzato per gli impianti di trattamento dei rifiuti negli impianti industriali, così si è arrivati a considerare la gestione dei reflui organici radioattivi provenienti dai WC caldi dei reparti di medicina nucleare.

All'interno della struttura ospedaliera è infatti realizzato un sistema di depurazione interno che ha lo scopo di gestire, prima dello scarico definitivo nella rete fognaria, i liquidi contaminati. Ad oggi società come Comecer realizzano in toto questo tipo di applicazione utilizzando proprio materiali plastici. Il SupertuBO

Figura 38: impianto di gestione dei rifiuti liquidi Comecer



potrebbe essere sfruttato per realizzare le tubazioni che trasportano gli scarichi fino alle vasche di decantazione, sostituendo di fatto il PVC-U utilizzato nella scelta del materiale, proprio per le sue ottime caratteristiche meccaniche. Le altre tubazioni dell'impianto sono invece realizzate in PE (o HDPE) in quanto presentano vantaggi in termini di giunture tra le varie sezioni d'impianto e sono realizzati con diametri interni minori [31].

✓ Reti antiincendio:

All'interno degli impianti industriali, compresi quelli nucleari, una delle applicazioni più plausibili rimane, senza dubbio, il sistema antiincendio in pressione. Il SupertuBO si presta in maniera particolare per questo tipo di applicazione proprio per la caratteristica di lavorare in pressione. Anche in questo caso però vanno considerate alcune limitazioni, tra cui quelle ambientali (su tutte la pressione) che potrebbero impedirne l'utilizzo. Ansaldo Nucleare, ad esempio, ha valutato tra le varie soluzioni per il rifacimento della rete antiincendio dell'impianto Eurex di Saluggia anche il PVC-U per poi optare per HDPE per le sue migliori proprietà. Il SupertuBO potrebbe essere una soluzione molto competitiva all'HDPE in questo tipo di applicazioni.

✓ Impianti di dechlorazione dell'acqua:

Non propriamente nucleare, questo tipo di applicazione è stata inserita per le caratteristiche delle tubazioni utilizzate nel processo. Analizzando le caratteristiche del SupertuBO in ottica industriale, seguendo le indicazioni dell'Ing. Capponi (Tecnimont), si n'è verificata l'adeguatezza, in termini di pressioni e portata, per un impianto in fase di costruzione (progetto sviluppato da Tecnimont). Il Range di temperatura d'esercizio però dell'impianto è superiore a quello di design per PVC-BO, il materiale scelto per la realizzazione è infatti PVC-C, che come riportato nel primo capitolo ha le caratteristiche meccaniche inferiori ma permette di salire in temperatura.

✓ Sistemi di Decommissioning:

durante il delicato processo di smantellamento di impianti nucleari esistono numerose condizioni che potrebbero prestarsi all'utilizzo di tubazioni di questo genere. La modularità e la facilità di posa sono requisiti necessari per i vari sistemi atti a decontaminare le varie parti dell'impianto, le installazioni devono infatti adattarsi alle successive fasi del processo. I sistemi che vengono realizzati sono diversi: reti antincendio ad-hoc; sistemi per la decontaminazione dei componenti, per la decontaminazione in situ e per il drenaggio: questi ultimi prevedono il flusso di liquidi di trattamento acidi deboli, soluzioni potenzialmente contaminate; sistemi per l'approvvigionamento d'acqua sia per usi di processo sia per opere civili; fognature [32].

Sviluppi futuri

In relazione a quanto considerato precedentemente bisogna sottolineare il progetto di sviluppo ed innovazione portato avanti all'interno del reparto di materiali della GDS Sirci. Al fine di porre rimedio ai punti deboli del prodotto si stanno studiando metodi innovativi:

- Saldatura laser: Studio di fattibilità per valutare la possibilità di giunzione di tubi in PVC Bi-Orientato con un processo di saldatura al laser che garantisca l'efficienza della giunzione senza la perdita della Bi-Orientazione. Le giunzioni, realizzate per parziale sovrapposizione richiedono tubi/manicotti con differente livello di trasparenza al laser, al fine di garantire la corretta giunzione all'interfaccia.
- Studi e sperimentazioni per il fitting bi-orientato: vengono analizzati i metodi per ottenere l'orientazione molecolare anche in componenti curvi, snodi, che dovrebbero sostituire il fitting attuale in ghisa sferoidale.
- C-PVC orientato: analisi del possibile processo di bi-orientazione applicato ad un tubo preforma in C-PVC. Una soluzione di questo tipo permetterebbe di unire i vantaggi del PVC clorato, in particolare la più alta temperatura di design, alle proprietà meccaniche derivanti dall'orientazione delle molecole del polimero.
- Sistemi di giunzione antisfilamento: sviluppo di sistemi in grado di assicurare che la giunzione bicchiere codolo possa resistere alle spinte in direzione assiale, derivanti dalla messa in pressione della condotta o da cause esterne.

Bibliografia

Normative:

[N1] **BS PAS 27 : 1999** *“Unplasticized polyvinyl chloride alloy (PVC-A) pipes and bends for water under pressure”*).

[N2] **UNI EN ISO 16422 9080 : 2003** *Plastics piping systems for water supply and for buried and above-ground drainage and sewerage under pressure .Unplasticized poly(vinyl chloride) (PVC-U) Part 2: Pipes*

[N3] **ISO 9080 : 2003** *“Plastics piping and ducting systems -- Determination of the long-term hydrostatic strength of thermoplastics materials in pipe form by extrapolation*

[N4] **ISO 16422 :2006** *“Pipes and joints made of oriented unplasticized polyvinylchloride (PVC-O) for the conveyance of water under pressure Specification »*

[N5] **NF T54 948 2010** *“Tubes en polychlorure de vinyle orienté biaxial (PVC-BO) et leurs assemblages”*.

[N6]**ISO 6259-2:1997** : *“Thermoplastics pipes -- Determination of tensile properties -- Part 2: Pipes made of unplasticized poly(vinyl chloride) (PVC-U), chlorinated poly (vinyl chloride) (PVC-C) and high-impact poly (vinyl chloride) (PVC-HI) »*

Testi specifici:

Il PVC Bi-Orientato:

[1] C.E . Wilkes, J.W. Summers, C. A. Daniels, *PVC Handbook*, **pag 517-525**

[2] AA VV, *Enginnering with rigid PVC*, Luis Gomez , **pag 208-220**

- [3] G. Wypych, *PVC Degradation and Stabilization*, 2nd Edition, 2008, ChemTech Publishing Inc., ISBN 978-1-895198-39-3
- [4] *United States Patent Application Publication Pub.No US 2010/0194002 Pub.Date Aug 5 ,2010*
- [5] Catalogo Tecnico Molecor Tecnologia
<http://www.molecor.com/sites/default/files/TECH%202012%20%20EN.pdf>
- [6] Catalogo Tecnico SupertuBO Bioorientato
http://www.sirci.it/public/file/SIRCI/GDS/Manuali%20tecnici/tecnico-biorientato_luglio2011.pdf
- [7] J.C.Chauffoureaux, *Rheological functions and processing by extrusion and stretching of pvc biaxially oriented sheets*, Pergamon Press Ltd. 1981, GB
- [8] Catalogo Tecnico Molecor Tecnologia (TOM Pipe)
<http://www.molecor.com/sites/default/files/CatalogoTOMEN2012.pdf>
- [9] H.C. Kim, M. Gilbert, *Characterisation and properties of Oriented PVC fibres*, Polymer, Volume 45, Issue 21, 29 September 2004, Pages 7293-7301, Elsevier
- [10] D.J. Hitt, D. Miroshnychenko, *Model to predict the mechanical behavior of oriented PVC*, Plastics,Rubber and Composites, 2005
- [11] W.Y. Dong, D.Y. Ren, D.M. Wu, *Study of Oriented Polyvinyl Chloride Pipes by inner-pressing expansion*, , J. Wiley & sons, New York, 2008

Interazioni PVC-radiazioni:

- [12] A. Charlesby, *Atomic Radiation and Polymers*, Pergamon, Oxford, 1960
- [13] Robert J. Woods, Alexei K. Pikaev, *Applied radiation chemistry: radiation processing*, J. Wiley & sons, New York, 1994

- [14] Q. Wang, S. Nagy, *Improving γ -Radiation Stability of PVC*, Journal of vinyl & additive technology, 1999
- [15] E.Mendizabal, L.Cruz, C.F. Jasso, G. Burillo, V. Dakin, *Radiation Crosslinking of PVC*, Pergamon, 1994
- [16] F.J. Campbell, Radiation damage in organic materials, Radiat. Phys. Chem, Vol. 18 ,Issues 1-2, Pages 109-123, 1981
- [17] A. Chapiro, *Radiation Chemistry of Polymer Systems*, Interscience, London, 1962
- [18] James h. O'Donnel, David F. Sangster, *Principles of radiation chemistry*, London, Edward Arnold, 1970
- [19] G. Garcia-Castenada, R. Benavides, R.M. Uribe, *Crosslinking of rigid PVC by ionizing radiation to improve its thermal properties*, Elsevier, 2010

Simulazioni Montecarlo:

- [20] A. Ferrari, P.R. Sala, A. Fasso`, and J. Ranft, *FLUKA: a multi-particle transport code*, CERN-2005-10 (2005), INFN/TC_05/11, SLAC-R-773
- [21] L.Angelini, *Tecniche Montecarlo*, UniBa, 2012
- [22] <http://www.fluka.org/flair/doc.html>
- [23] L. Katz, A.S. Penfold, *Range-Energy Relations for Electrons and the Determination of Beta-Ray End-Point Energies by Absorption* Rev. Mod. Phys. 24, 28 (1952)

Irraggiamenti e risultati:

- [24] <http://www.gammatom.it/struttura.html>
- [25] http://www.bioster.com/bioster_servizi_sterilizzazione_beta.php

Contaminazione Decontaminazione:

[26] G. F. Knoll, *Radiation Detection and Measurement*, third edition, Wiley, 2000

[27] http://www-pub.iaea.org/mtcd/publications/pdf/pub1225_web.pdf

[28] IAEA, http://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/te_1022_web.pdf

Considerazioni e Possibili applicazioni:

[29] D. B. Rigby, *Evaluation of the Technical Basis for extended Dry storage, U.S. Nuclear waste technical Review Board*, 2010

[30] Brusa, Seminario: *La realizzazione del deposito nazionale per i rifiuti radioattivi*, Sogin, CR ENEA, 2010

[31] Prospetto d'impianto per reparti di medici nucleare, www.comecer.com

[32] Corrispondenza personale con Ing.Tripputi; Cumo, Tripputi, Spezia, *Nuclear Plants Decommissioning*, Università di Roma "La Sapienza".

Ringraziamenti

Prima di iniziare il duro compito di ringraziare tutti i protagonisti che hanno contribuito a questo risultato, voglio soffermarmi sull'esperienza maturata durante i mesi di lavoro alla Tesi: seguendo passo passo ogni fase del progetto ho potuto entrare in contatto con realtà esterne all'ambito universitario; ho potuto consultarmi con esperti nei diversi campi trattati ed esaminati nel corso del progetto; ho potuto visitare stabilimenti industriali all'avanguardia (GDS Sirci, Bioster, Gammatom), la centrale di Caorso e la sede ARPA di Milano. Un'esperienza unica che mi dato l'opportunità di iniziare a scoprire il mondo al di fuori delle mura amiche del Politecnico.

Per tutto questo devo ringraziare in primo luogo il mio Relatore, Prof. Fabrizio Campi, per l'assoluta ed incondizionata disponibilità, per aver lavorato fianco a me in tutte le fasi e soprattutto per la fiducia accordatami. Un sentito grazie va anche a tutti quelli che hanno collaborato a partire dai co-relatori Ing. Franzoni (Tecnimont), Ing. Casagrande (GDS Sirci) ai riferimenti in GDS Sirci: Ing. Claudio Minelli, gli addetti al laboratori di misura di Bergamo e Levate, all'Ing. Tripputi (Sogin); all'Ing. De Angelis di Ansaldo.

Un sentito ringraziamento va a tutti i Professori e a tutto il personale del CeSNEF, in particolare Prof. Alessandro Porta, Prof. Mario Mariani, Prof. Vincenzo Varoli. Ai miei compagni di corso e di vita in "acquario". Ai miei colleghi, il senior Mussardo e i Junior Brioschi & Shorts.

Per ultimo i lascio i ringraziamenti più sentiti, ai miei Genitori, a mia sorella e alla mia famiglia tutta: GRAZIE!

I miei amici...non me li sono dimenticati: vecchi e nuovi sono tutti da ringraziare a partire da "i Comunella" Nascar Pampa Richard-Gere "Il Capitano" "la Guapa" fino alla mia Alice e alle bavenesi.