

Titolo

Modellazione dei fenomeni di corrosione/dissoluzione da metallo liquido pesante

Descrittori

Tipologia del documento: Rapporto tecnico
Collocazione contrattuale: Accordo di programma ENEA-MSE su sicurezza nucleare e reattori di IV generazione
Argomenti trattati: Caratterizzazione dei Materiali
 Generation IV reactors
 Calcolo parallelo

Sommario

Il presente rapporto descrive l'attività svolta nel periodo Settembre 2013 - Settembre 2014 nell'ambito dell'azione LP2.B1 dell'accordo di programma ENEA-MISE 2014.

L'attività si inserisce nel contesto delle ricerche finalizzate a studiare il fenomeno della corrosione da metalli liquidi pesanti, con il fine di migliorare la resistenza dei materiali strutturali utilizzati in ambito nucleare. Il processo di corrosione da metalli liquidi viene caratterizzato tramite l'uso di tecniche numeriche di modellistica molecolare.


E' stato elaborato un modello numerico per la simulazione dei processi all'interfaccia tra un cristallo di ferro e il piombo liquido. Per la realizzazione di questa interfaccia è stato prodotto un modello di ferro e di piombo separatamente per poi unirli in modo opportuno affinché vincoli di stabilità numerica e affidabilità di fenomenologia fossero preservati.

Note

Autori: Simone Giusepponi, Massimo Celino, Massimo Emilio Angiolini

Copia n.
In carico a:

2			NOME			
			FIRMA			
1			NOME			
			FIRMA			
0	EMISSIONE	25/09/14	NOME	M. Angiolini	M. Tarantino	M. Tarantino
			FIRMA			
REV.	DESCRIZIONE	DATA		REDAZIONE	CONVALIDA	APPROVAZIONE

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	ADPFISS – LP2 – 065	0	L	2	20

INDICE

- 1. Introduzione**
- 2. Codice di calcolo**
- 3. Modello di ferro cristallino**
- 4. Modello di piombo liquido**
- 5. Costruzione dell'interfaccia Fe – l-Pb**
- 6. Prime simulazioni dell'interfaccia Fe – l-Pb in temperatura**
- 7. Caratterizzazione dell'interfaccia**
- 8. Conclusioni**

1. Introduzione

Uno dei problemi principali nello sviluppo dei reattori raffreddati a piombo è dovuto alla corrosione degli acciai. La corrosione, modificando la microstruttura, la composizione e la morfologia superficiale dell'acciaio ne altera le caratteristiche chimico-fisiche deteriorandone il comportamento meccanico.

I processi corrosivi da metallo liquido pesante hanno luogo attraverso due meccanismi. Da una parte lo strato di ossido che si forma per reazione con l'ossigeno disciolto nel fuso, non passiva la superficie dell'acciaio, non costituisce cioè una barriera alla diffusione delle specie coinvolte nel processo di ossidazione. Dall'altra si hanno processi di dissoluzione legati alla solubilità di ferro, cromo e nickel (in maniera più accentuata il nickel) nel Pb fuso.

Una strategia possibile per proteggere gli acciai dagli attacchi corrosivi, è quella di mantenere nel metallo liquido una concentrazione di sostanze passivanti, che rallentino la corrosione formando sulla superficie uno strato protettivo. Fra queste, l'ossigeno si è rivelato quello maggiormente promettente, infatti quando disciolto nel metallo fuso, in un determinato intervallo di concentrazione, reagisce con gli elementi principali dell'acciaio (Ferro e Cromo) formando uno strato protettivo di ossidi. A basse concentrazioni di ossigeno, al di sotto di 10^{-7} wt %, lo strato di ossido che si forma sull'acciaio non è sufficiente a fermare il passaggio in soluzione dei componenti della lega. A concentrazioni di ossigeno intorno ai 10^{-6} wt % e temperature relativamente basse, fino a circa 450°C, lo strato ossidato che si forma è sufficiente a proteggere l'acciaio con la formazione di una scaglia di ossido sottile ed aderente. Per concentrazioni di ossigeno maggiori, si osserva la crescita di spessi strati di ossido non adesi alla superficie del metallo e meccanicamente instabili che periodicamente si staccano lasciando la superficie del metallo esposta al piombo fuso ed a processi di dissoluzione.

Il controllo dell'ossigeno disciolto nel metallo (Active Oxygen Control) è la tecnica adottata per la protezione della corrosione degli acciai inossidabili nei reattori ad uso militare sviluppati in Unione Sovietica: mantenendo la concentrazione di ossigeno attorno ai valori intorno al 10^{-6} wt % si mantengono gli ossidi superficiali di ferro e cromo che limitano a valori trascurabili i tassi di dissoluzione dei componenti dell'acciaio.

Il controllo della concentrazione dell'ossigeno disciolto è di difficile applicazione a grandi reattori di potenza per usi civili perché implica il monitoraggio del contenuto di ossigeno ed il mantenimento a valori dati su volumi molto estesi con geometrie estremamente complicate. Inoltre la tecnica non è efficace per temperature superiori ai 500-550 °C, perché a queste temperature si è osservato un cambiamento nei meccanismi di corrosione che diviene più severa sia negli acciai martensitici che negli austenitici.

E' quindi necessario adottare delle misure aggiuntive per proteggere quelle parti del reattore come le camicie del combustibile, wrappers e spacers che lavorano a temperature superiori ai 500°C e che possono raggiungere temperature fino a 650°C. Una soluzione al problema viene tentata cercando di sviluppare rivestimenti passivanti, che formino cioè uno strato passivante sulla superficie esposta al metallo liquido. Sono quindi in fase di sviluppo trattamenti superficiali realizzati con le più svariate tecniche di deposizione (GESA, diffusion coating, PVD, Shockwave Powder Coating etc.) al fine di produrre ricoperture con proprietà ottimali dal punto di vista delle caratteristiche meccaniche, capacità di rigenerazione in caso di rottura e stabilità sotto irraggiamento neutronico.


Il disegno concettuale di reattori refrigerati al piombo fuso prevede per le regioni esterne al nocciolo temperature relativamente basse, per cui i processi di corrosione sono limitati e comunque controllabili impiegando materiali convenzionali.

Riveste quindi importanza, la comprensione dei meccanismi che stanno alla base dei processi di corrosione. Una comprensione accurata, a livello atomico, dei processi coinvolti nelle prime fasi della corrosione renderebbe possibile realizzare un design ottimale della superficie dell'acciaio in modo da prevenire l'insorgenza di fenomeni distruttivi.

In letteratura è possibile trovare un ampio spettro di prove sperimentali che descrivono il fenomeno della corrosione degli acciai in contatto con metalli liquidi pesanti. Tuttavia è ancora mancante una comprensione del fenomeno che permetta di sistematizzare i risultati sperimentali e suggerire processi di fabbricazione di nuovi acciai resistenti all'aggressione della corrosione. La tecnica numerica della modellistica molecolare permette di realizzare il design di un materiale tramite computer e di studiarne il comportamento meccanico ed elettronico nel tempo in funzione di parametri esterni come per esempio la temperatura o la concentrazione di droganti nel fuso. Inoltre l'approccio della simulazione, rende possibile fornire una interpretazione microscopica dei fenomeni osservati.

Quindi con lo scopo di capire i fenomeni corrosivi dell'acciaio dovuti alla presenza di piombo liquido, il primo obiettivo è la costruzione di un modello di interfaccia. Il modello di interfaccia deve essere realizzato per gradi inserendo nel modello un elemento alla volta e verificando di volta in volta le perturbazioni introdotte dal nuovo elemento. Visto che l'acciaio è composto principalmente da ferro, il primo modello di interfaccia deve essere ferro cristallino in presenza di piombo liquido. La caratterizzazione di questa prima interfaccia e la determinazione del suo comportamento in temperatura renderà possibile capire per differenza il ruolo giocato dagli altri elementi quando verranno aggiunti in un secondo momento.

Nel presente rapporto si riportano i risultati iniziali dello sviluppo di un modello di interfaccia cristallo di ferro – piombo. In particolare è stato prima realizzato un modello di ferro cristallino ed uno di piombo liquido. Quindi i due sistemi sono stati uniti in un solo modello numerico per la simulazione del comportamento all'interfaccia alla temperature di interesse e la visualizzazione della di interazione fra i due sistemi.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	ADPFISS – LP2 – 065	0	L	4	20

2. Codice di calcolo

La modellistica a livello atomico descritta in questo rapporto si basa sulla tecnica numerica della dinamica molecolare quantistica. Le simulazioni numeriche basate sulla tecnica della dinamica molecolare consistono nel descrivere un materiale fornendo la posizione di ogni singolo atomo e di fornire un potenziale di interazione di ogni atomo con tutti gli altri. La dinamica molecolare quindi muove ogni singolo atomo nel materiale risolvendo le sue equazioni del moto. Le equazioni del moto di ogni singolo atomo sono discretizzate e risolte nel tempo iterativamente con un passo temporale fissato. A causa della complessità delle forze di interazione tra gli atomi, spesso le equazioni del moto sono equazioni differenziali altamente non lineari con un numero di variabili molto alto (pari almeno a tre volte il numero di atomi). Per problemi di stabilità numerica il passo temporale difficilmente eccede il femtosecondo costringendo la simulazione a effettuare milioni di cicli temporali. Per questo motivo per realizzare una simulazione realistica di un materiale è necessario spesso ricorrere all'utilizzo di computer ad alte prestazioni paralleli come quello presente in ENEA. In particolare il modello che verrà descritto nel seguito e tutte le simulazioni fatte e in corso, sono state realizzate sul computer CRESCO disponibile nella infrastruttura di calcolo ENEA-GRID. Mediamente per la realizzazione di una singola simulazione del piombo liquido sono necessari almeno 300 processori per 15 giorni continuativi di utilizzo.

La risoluzione delle equazioni del moto si complica se l'interazione tra gli atomi viene descritta utilizzando un approccio quantistico in cui gli elettroni dei singoli atomi sono esplicitamente tenuti in considerazione. In questo caso non solo si deve risolvere il moto dei singoli atomi ma anche quello degli elettroni, almeno quelli di valenza.

A fronte di uno sforzo computazionale ragguardevole ci sono numerosi vantaggi nell'utilizzare la dinamica molecolare quantistica. Primo tra tutti, il potenziale di interazione tra gli atomi viene descritto in maniera ab-initio, ossia rendendo minimo il ricorso a parametri esterni determinati tramite fitting su dati sperimentali. In questo modo c'è una maggiore garanzia nell'affidabilità dei risultati delle simulazioni. In secondo luogo si ha accesso ad un maggior numero di proprietà fisiche, tra cui quelle di origine elettronica che altrimenti non sarebbero tenute in considerazione.

In questo rapporto le simulazioni di dinamica molecolare quantistica ab-initio, sono state impiegate per simulare in modo accurato e credibile l'interfaccia tra ferro cristallino e piombo liquido. Il codice utilizzato è il codice CPMD (Car-Parrinello Molecular Dynamics, www.cpmc.org) che implementa l'algoritmo di Car-Parrinello per la soluzione della struttura elettronica contemporaneamente con la dinamica degli atomi. E' stato scelto il codice CPMD perché in alcuni lavori precedenti dove sono stati studiati sistemi simili non omogenei in temperatura, ha dimostrato di essere accurato e allo stesso tempo efficiente su un grande numero di nodi di calcolo.

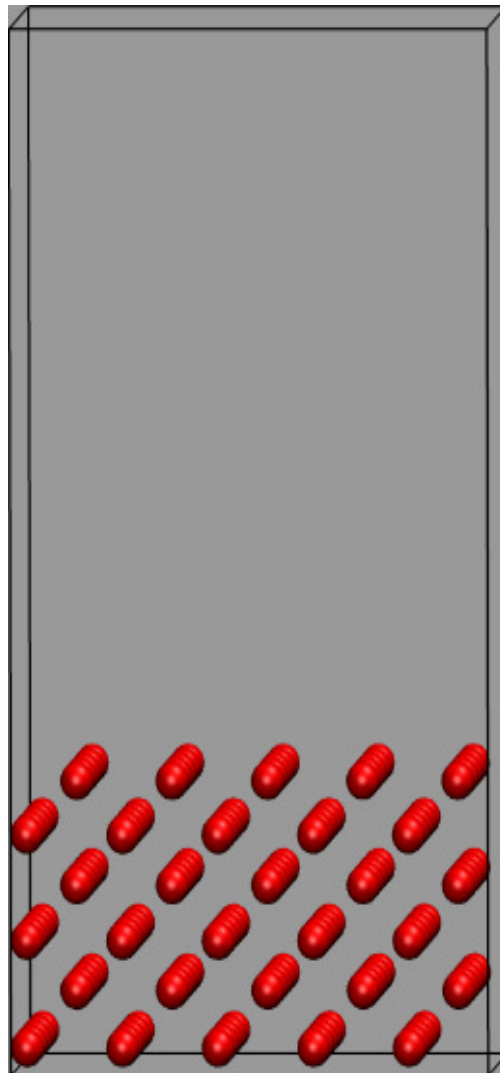


Figura 1: Configurazione iniziale dello slab di ferro nella cella di simulazione. Gli atomi di ferro sono indicati in rosso.

3. Modello di ferro cristallino

Per considerare il comportamento del piombo liquido su di una superficie di ferro abbiamo iniziato costruendo lo strato di ferro. Abbiamo costruito il sistema di ferro cristallino considerando $5 \times 5 \times 3$ celle nella simmetria BCC, per un totale di 150 atomi di ferro. Abbiamo inoltre considerato il ferro con cella convenzionale di lato $L = 2.885 \text{ \AA}$ (parametro reticolare del ferro a $T = 875 \text{ K}$), per cui le dimensioni complessive del sistema sono: $14.425 \text{ \AA} \times 14.425 \text{ \AA} \times 8.655 \text{ \AA}$ (si veda Figura 1). Tenendo conto che abbiamo lasciato uno spazio vuoto nella direzione z e avendo imposto condizioni periodiche al contorno possiamo così simulare uno strato di ferro infinitamente esteso nelle direzioni x e y e di altezza 8.655 \AA . Per il ferro si è scelto lo pseudopotenziale: Fe_MT_PBE_NLCC.psp fornito con il codice CPMD. Dopo il calcolo della densità elettronica del sistema (si vedano la Figura 2 e la Figura 3) e quindi

dell'energia totale del sistema, abbiamo fatto (parzialmente) rilassare il sistema effettuando 20 passi di ottimizzazione geometrica. Durante questo processo gli ultimi due strati di atomi sono stati tenuti fissi per simulare la presenza di un bulk cristallino infinito nella parte inferiore dello strato di ferro.

La configurazione finale del rilassamento ionico è stata utilizzata per iniziare la simulazioni di dinamica molecolare da primi principi secondo lo schema di Born-Oppenheimer (BOMD) a volume e temperatura costanti (NVT) utilizzando gli algoritmi di Nose-Hoover.

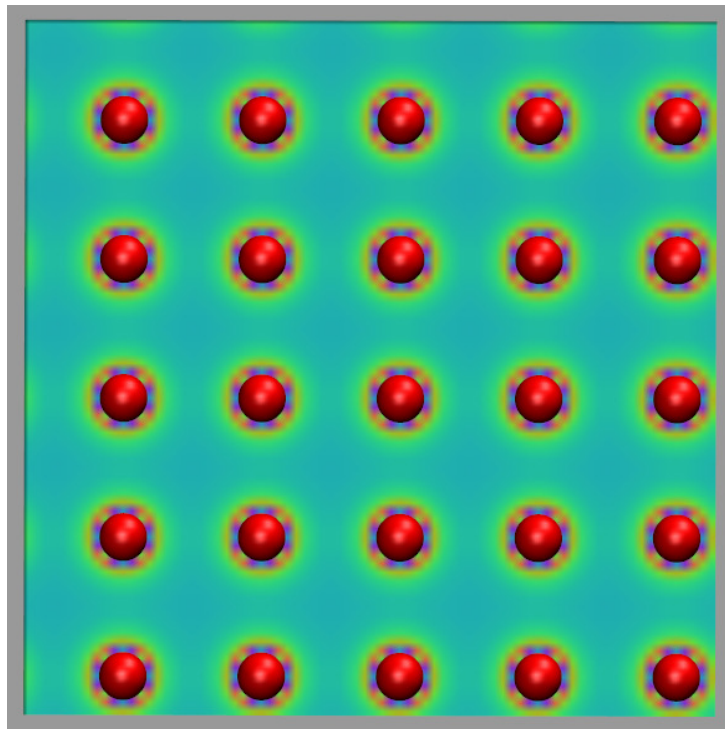


Figura 2: Sezione della densità elettronica sulla superficie dello strato di ferro all'inizio della simulazione.

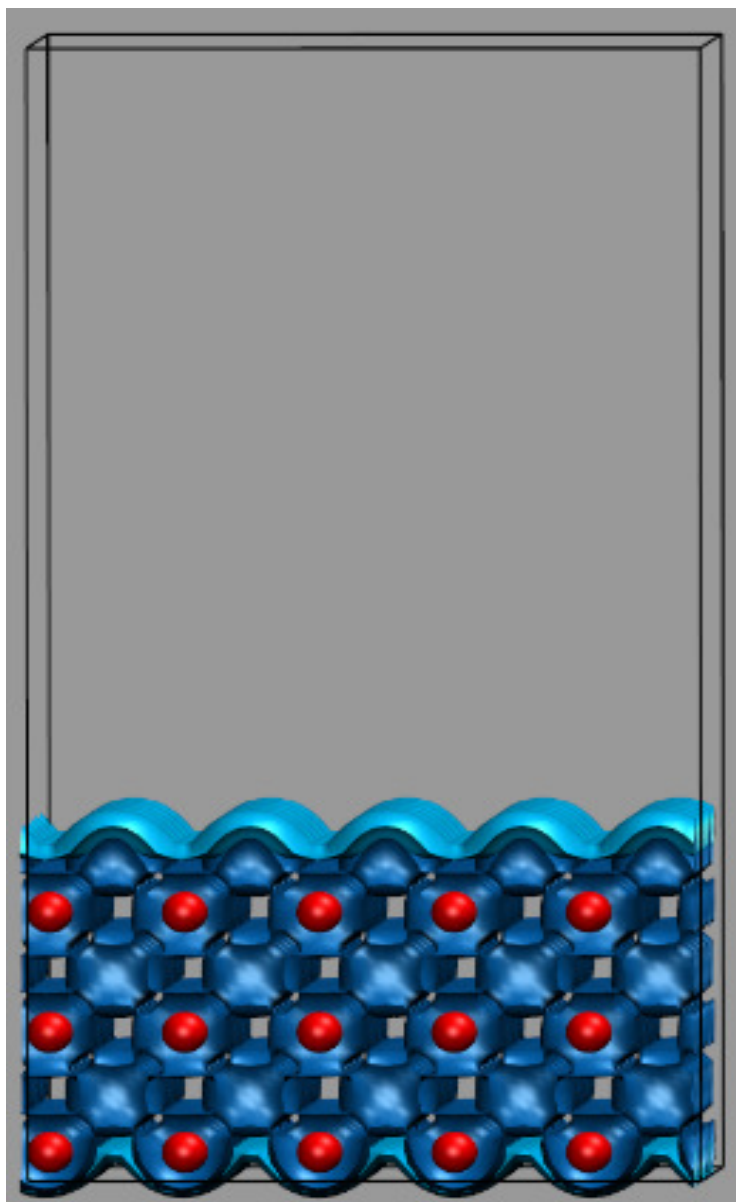


Figura 3: Densità elettronica dello slab di ferro all'inizio della simulazione.

La temperatura di simulazione è stata fissata a $T = 875$ K. Abbiamo fatto 20000 passi di dinamica con timestep $t_s = 10$ a.u. per un tempo totale di simulazione pari a circa 4.84 ps. Nelle Figure 3 e 4 sono riportate rispettivamente l'energia per atomo e la temperatura del sistema. Durante la simulazione gli atomi dei due strati di ferro in basso sono stati tenuti fermi per riprodurre il comportamento di un sistema bulk infinito.

Durante la simulazione si osserva un restringimento dello spessore dello strato di ferro così come previsto in generale per i metalli dell'ordine di circa 1 \AA . Nella Figura 6 è mostrato il sistema alla fine della simulazione di dinamica molecolare. In Figura 7 e in Figura 8 è mostrata la densità elettronica del sistema e la sua sezione sulla superficie libera.

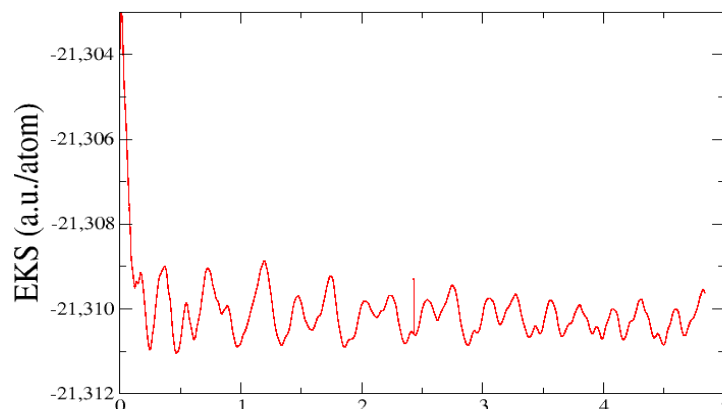


Figura 4: Andamento dell'energia per atomo (a.u./atom) durante le simulazioni di dinamica molecolare per il sistema in Figura 1.

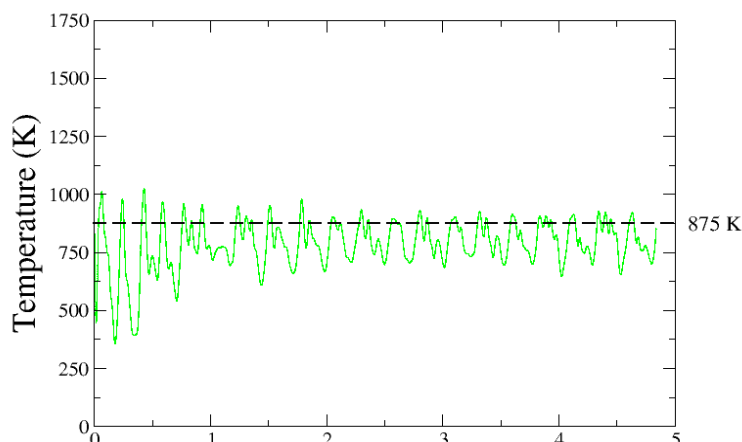


Figura 5: Andamento della temperatura (K) durante le simulazioni di dinamica molecolare per il sistema in Figura 1.

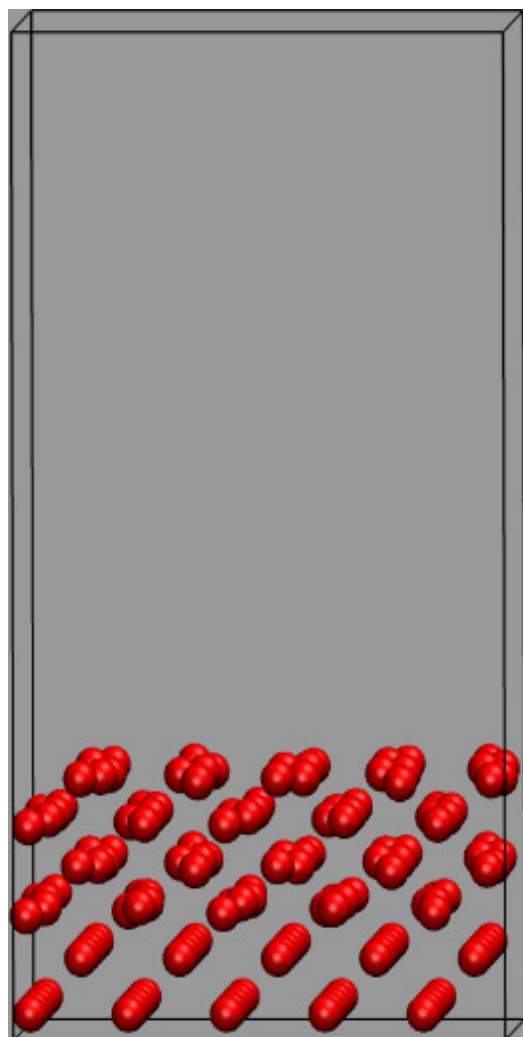


Figura 6: Configurazione finale dello strato di ferro nella cella di simulazione.

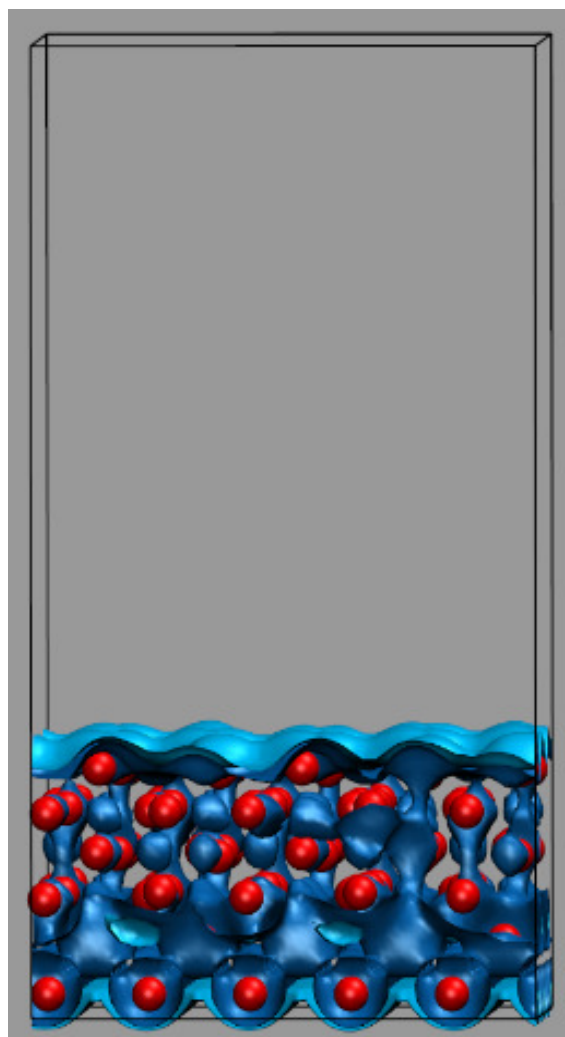


Figura 7: Densità elettronica dello strato di ferro alla fine della simulazione.

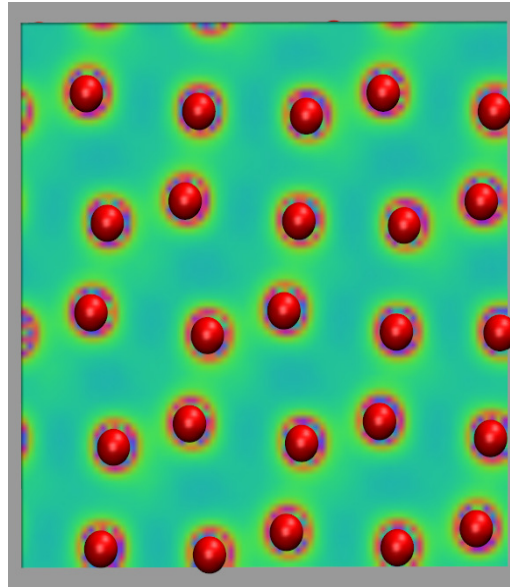


Figura 8: Sezione della densità elettronica sulla superficie dello strato di ferro alla fine della simulazione.

4. Modello di piombo liquido

Per simulare il piombo liquido abbiamo considerato 120 atomi di Piombo in una cella di simulazione di dimensioni tali da avere la densità del piombo alla temperatura di $T = 875$ K. Per calcolare la densità è stata utilizzata la seguente formula:

$$D = D_{T_f} - 13.174 * 10^{-4} (T - T_f)$$

dove $D_{T_f} = 10.678 \text{ g/cm}^3$ è la densità del piombo alla temperatura di fusione $T_f = 600.6$ K e T è la temperatura espressa in K. Per $T = 875$ K si ottiene una densità pari a $D = 10.317 \text{ g/cm}^3$. Tenendo conto che la massa atomica del piombo è 207.2 e che la base della cella di simulazione è $A = 14.425 \times 14.425 \text{ \AA}^2$ la cella di simulazione per il piombo liquido ha una altezza pari a 19.24 Å.

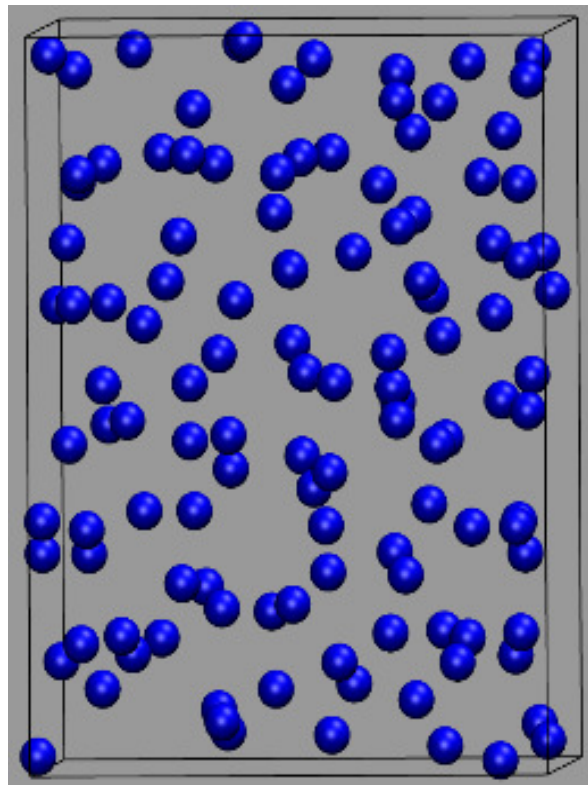


Figura 9: Configurazione iniziale del piombo liquido nella cella di simulazione.

Per le simulazioni di dinamica molecolare è stato utilizzato il seguente pseudopotenziale Pb_MT_PBE_NLCC.psp fornito con il codice CPMD. In Figura 9 è mostrata la configurazione degli atomi di piombo all'inizio della simulazione di dinamica molecolare da primi principi (BOMD) a volume e temperatura costanti (NVT). Sono stati fatti 20000 passi di dinamica a temperatura $T = 875$ K con timestep $t_s = 10$ a.u. per un tempo totale di simulazione pari a circa 4.84 ps. Nelle Figura 10 e Figura 11 sono riportate rispettivamente l'energia per atomo e la temperatura del sistema durante la dinamica. Infine in Figura 12 è mostrata la configurazione degli atomi di piombo alla fine della simulazione di dinamica molecolare.

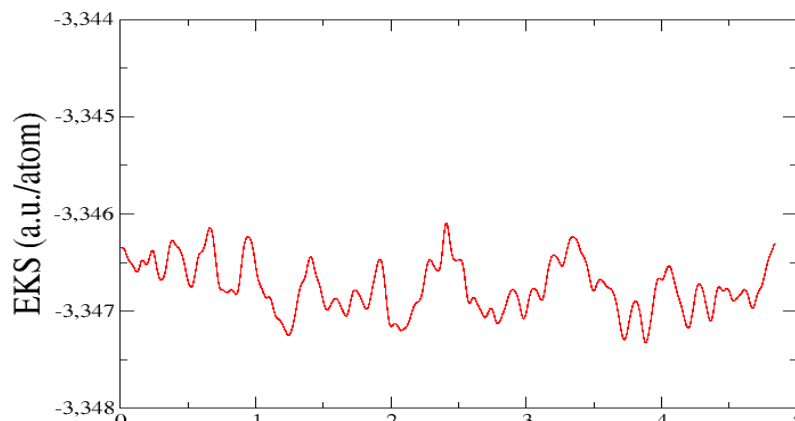


Figura 10: Andamento dell'energia per atomo (a.u./atom) durante le simulazioni di dinamica molecolare per il piombo liquido.

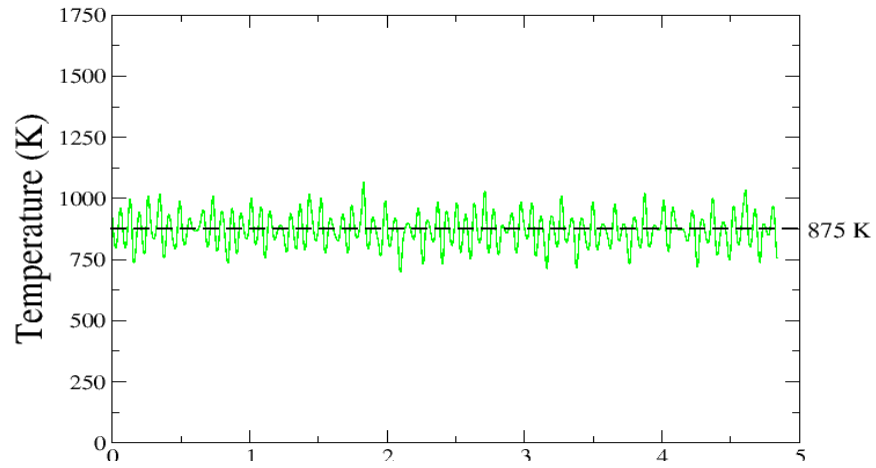


Figura 11: Andamento della temperatura (K) durante le simulazioni di dinamica molecolare per il piombo liquido.

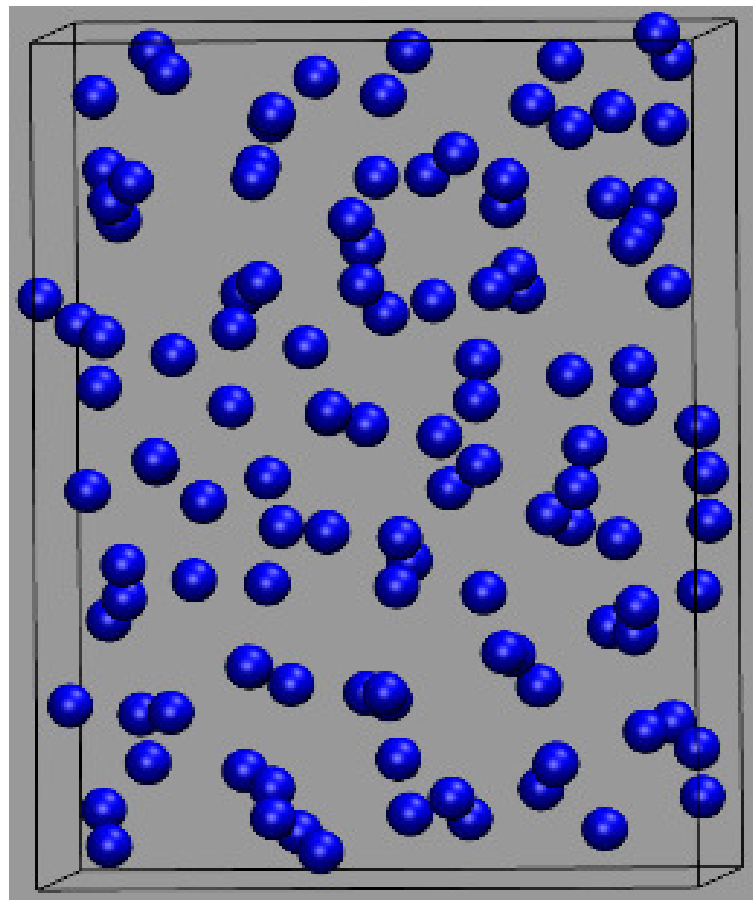


Figura 12: Configurazione finale del piombo liquido nella cella di simulazione.

5. Costruzione dell'interfaccia Fe – l-Pb

In questa sezione presentiamo i risultati ottenuti dall'analisi dell'interfaccia costituita dallo strato di ferro e dal piombo liquido. Abbiamo considerato lo strato di ferro con la superficie superiore rilassata, come descritto precedentemente e abbiamo messo sopra gli atomi di piombo nella configurazione mostrata nella sezione precedente. Abbiamo così ottenuto un sistema composto da 150 atomi di ferro e 120 atomi di piombo in modo da simulare un'interfaccia ferro solido - piombo liquido (si veda la Figura 13). Il sistema è contenuto in una cella di simulazione dalle seguenti dimensioni: $L_x = L_y = 14.425 \text{ \AA}$ e $L_z = 27.24 \text{ \AA}$. Del sistema in questa configurazione ne abbiamo calcolato la densità elettronica che ci ha permesso di calcolare le forze su ciascun atomo.

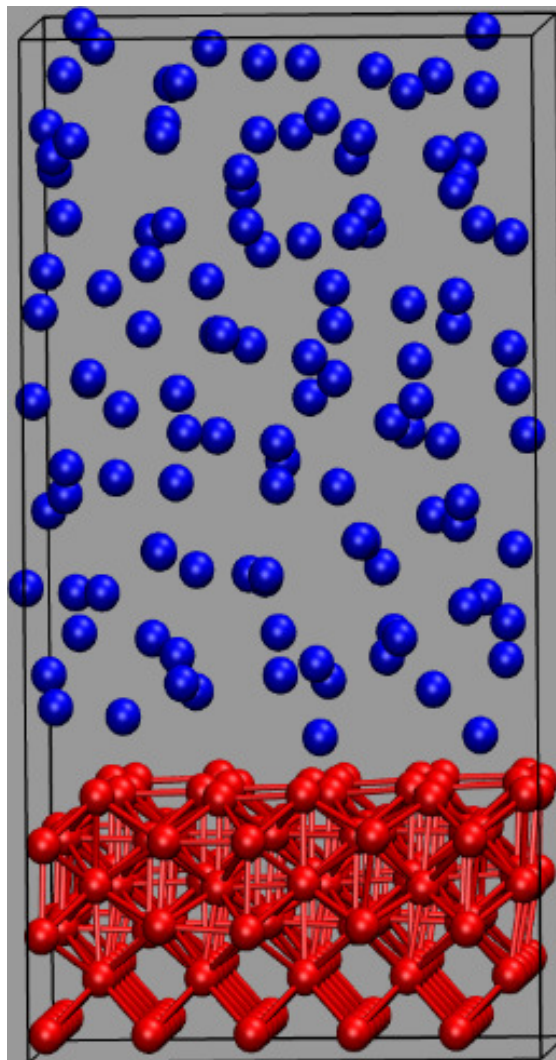


Figura 13: Interfaccia tra ferro solido e piombo liquido. Gli atomi di ferro sono indicati in rosso, quelli di piombo in blu.

6. Prime simulazioni dell'interfaccia Fe – l-Pb in temperatura

In una prima fase il sistema è stato fatto rilassare facendo alcuni passi di rilassamento ionico, in seguito è stata effettuata la simulazione di dinamica molecolare da primi principi (BOMD) a volume e temperatura costanti ($T = 875$ K). Quello che si osserva in questa prima fase di simulazione è che una parte degli atomi di piombo si dispongono in modo regolare sulla superficie di ferro in modo da continuare il reticolo BCC del ferro. Si crea così uno strato di atomi di piombo (atomi di colore verde nella figura 14) i quali occupano parzialmente le posizioni reticolari del reticolo BCC. L'occupazione è parziale in quanto le dimensioni degli atomi di piombo è maggiore di quella degli atomi di ferro. Dopo una prima fase nella quale il sistema è stato fatto equilibrare abbiamo effettuato 10^5 passi di dinamica con $t_s = 0.242$ fs ($t_s=10$ a.u.) per un totale di 24.2 ps di simulazione.

In Figura 14 è mostrata la configurazione del sistema all'inizio della simulazione, in Figura 19 è mostrata la configurazione del sistema alla fine della simulazione. Gli atomi di ferro sono in rosso, gli atomi di piombo in blu e quelli di piombo a ridosso della superficie di ferro sono in verde. Nelle Figure 15 e 16 sono riportate le densità elettroniche della configurazione iniziale.

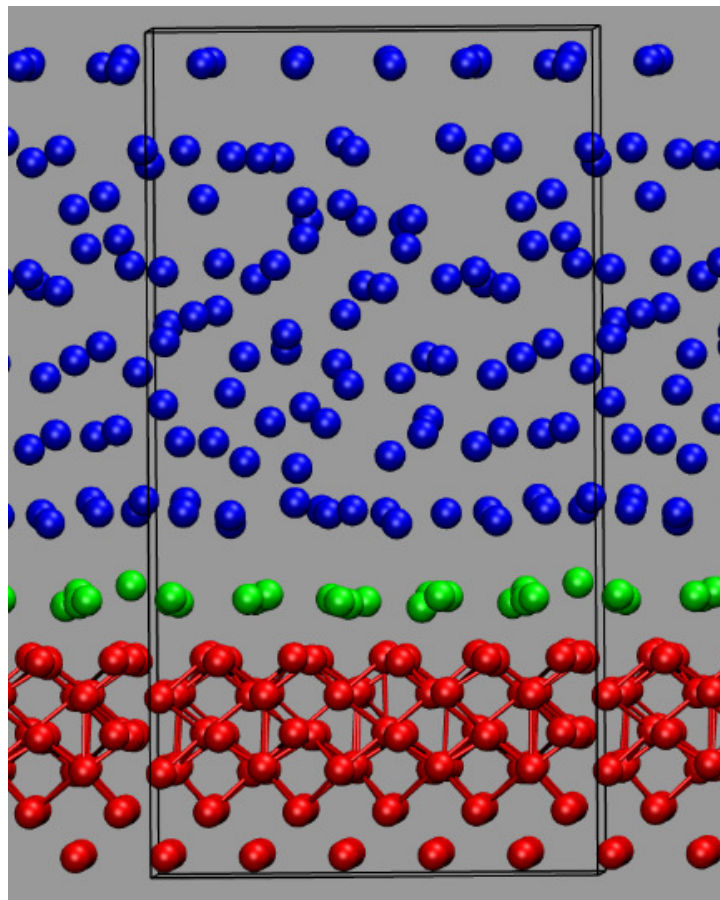


Figura 14: Configurazione del sistema Ferro-Piombo all'inizio della simulazione di dinamica molecolare. In verde gli atomi di Piombo in prossimità dell'interfaccia.

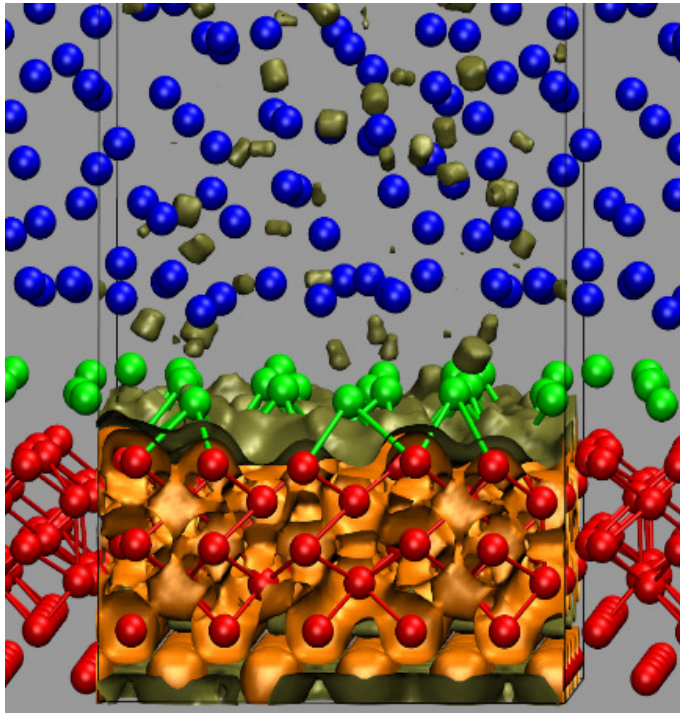


Figura 15: Densità elettronica per l'interfaccia nella configurazione iniziale per due valori di $n(r)$.

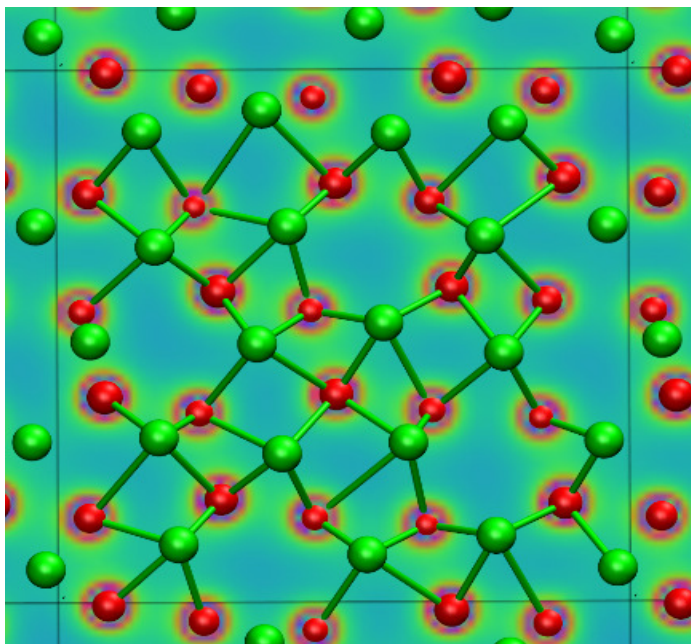


Figura 16: Densità elettronica in sezione in prossimità degli atomi di ferro sull'interfaccia.

Nella Figura 15 è mostrata la densità elettronica per l'interfaccia nella configurazione iniziale per due valori di $n(r)$. Nella figura seguente è mostrata la densità elettronica in sezione in prossimità degli atomi di ferro sull'interfaccia. Sono inoltre indicate le distanze tra gli atomi di ferro e quelli di piombo all'interfaccia. Dalla disposizione degli atomi che gli atomi di piombo si dispongono al centro di quattro atomi di ferro in modo da occupare parzialmente le posizioni reticolari BCC così da continuare il reticolo del ferro.

Nelle Figure 17 e 18 sono mostrati gli andamenti dell'energia totale divisa per il numero di atomi del sistema e della temperatura durante la dinamica molecolare.

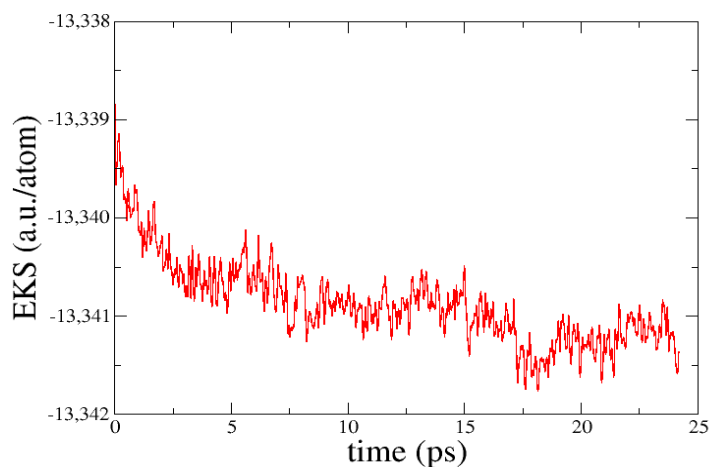


Figura 17: Andamento dell'energia per atomo (a.u./atom) durante la simulazione di dinamica molecolare per l'interfaccia ferro-piombo.

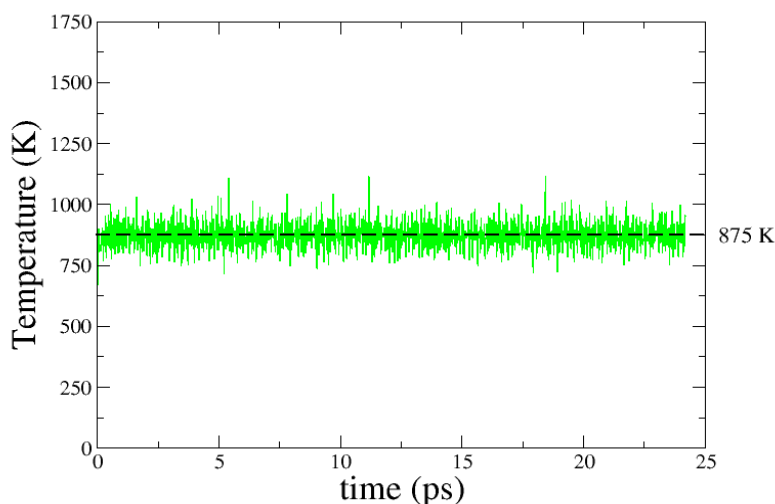


Figura 18: Andamento della temperatura (K) durante la simulazione di dinamica molecolare per l'interfaccia ferro-piombo.

La disposizione degli atomi di piombo in prossimità della superficie sembra essere una configurazione stabile infatti è un comportamento che si riscontra durante tutta la simulazione in temperatura. Questo è evidenziato nelle Figure 19, 20 e 21. Dalla Figura 19 che rappresenta il sistema alla fine della simulazione, si vede che gli atomi di piombo (di colore verde) che ricoprono la superficie del ferro rimangono “bloccati” in prossimità dell’interfaccia e creano uno strato di atomi che separa gli atomi di ferro (di colore rosso) dagli altri atomi di piombo (di colore blu) che invece si muovono. In Figura 20 è mostrata la densità elettronica della configurazione finale mentre in Figura 21 ne è mostrata la sezione in prossimità degli atomi di ferro sulla superficie libera dello slab di ferro. Da queste figure si osserva che gli atomi di piombo all’interfaccia continuano a posizionarsi nei siti reticolari bcc del ferro. Va osservato che il riempimento delle posizioni reticolari è parziale e ciò è dovuto alla differente dimensione dei due tipi di atomi. Per caratterizzare questo comportamento siamo andati ad analizzare la distribuzione delle distanze tra gli atomi in prossimità dell’interfaccia.

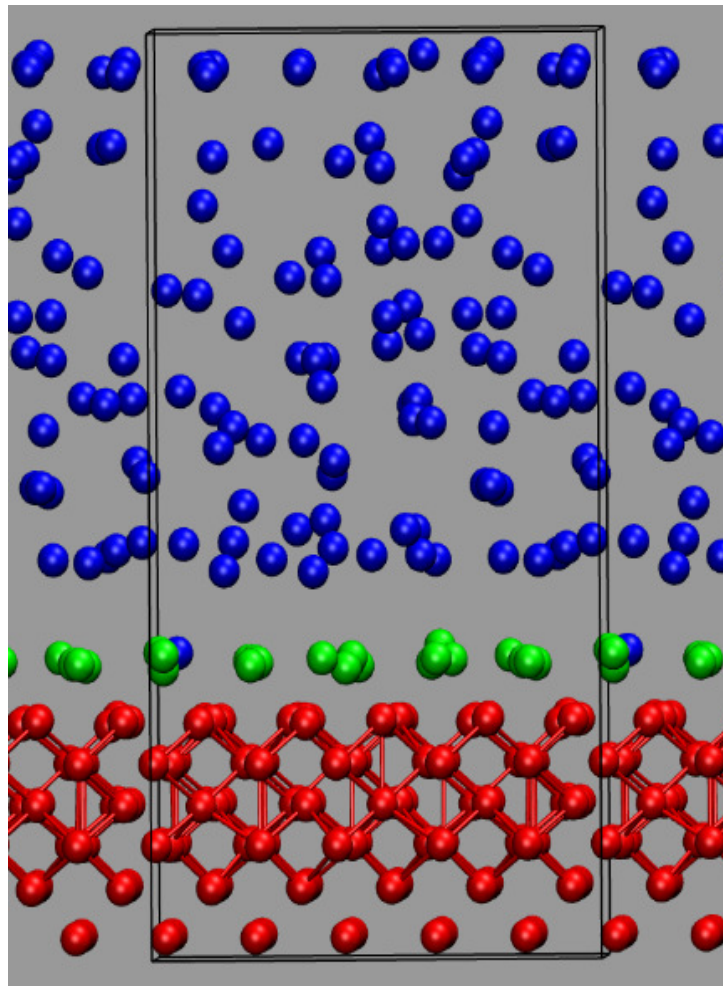


Figura 19: Configurazione del sistema ferro-piombo alla fine della simulazione di dinamica molecolare. In verde gli atomi di Piombo in prossimità dell’interfaccia.

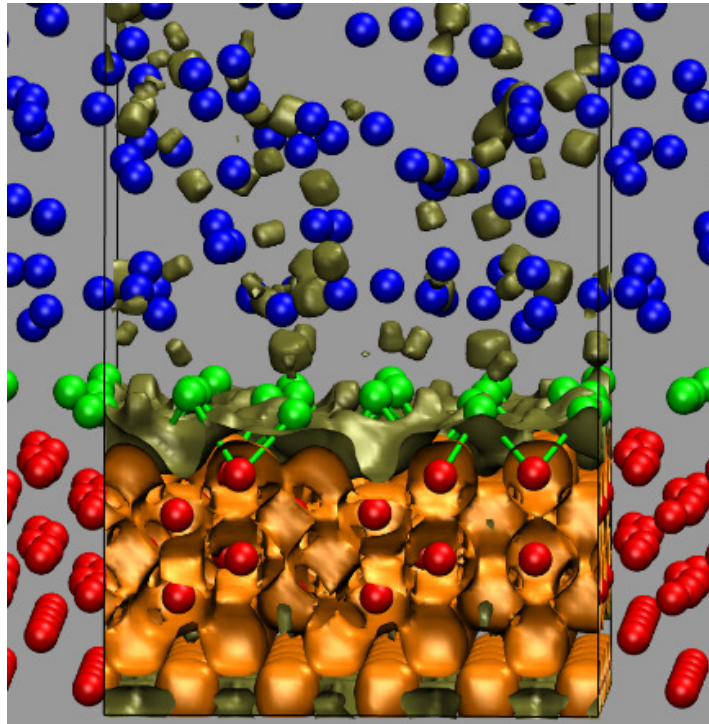


Figura 20: Densità elettronica per l'interfaccia nella configurazione finale per due valori di $n(r)$.

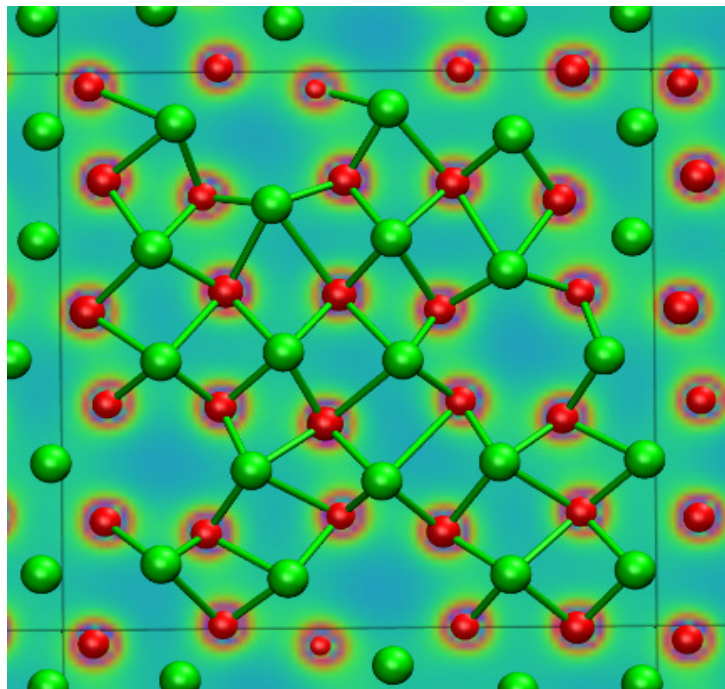


Figura 21: Densità elettronica in sezione in prossimità degli atomi di ferro sull'interfaccia.

7. Caratterizzazione dell'interfaccia

In Figura 22 sono mostrate le distribuzioni delle distanze tra gli atomi di ferro sulla superficie libera dello strato di ferro all'inizio (pannello a) e alla fine della simulazione (pannello b). Il valor medio della distribuzione è indicato dalla linea continua nera, vengono inoltre indicati i valori dei due picchi laterali. Nel reticolo BCC ciascun atomo di ferro ha sul piano xy 4 primi vicini a distanza pari al parametro reticolare che nel nostro caso è $a = 2.885 \text{ \AA}$ e coincide con il valor medio della distribuzione. Il primo picco, quello più pronunciato oscilla tra 2.5 e 2.6 \AA , mentre l'altro si trova a 3.35 \AA . Nei grafici seguenti di Figura 22 vengono considerate le distribuzioni delle distanze tra gli atomi di piombo (atomi di colore verde) sull'interfaccia all'inizio (pannello c) e alla fine della simulazione (pannello d). In questo caso il valor medio della distribuzione è circa 3.65 \AA all'inizio della simulazione per diminuire a circa 3.45 \AA alla fine. Dalle distribuzioni si osserva che ci sono due gruppi di atomi di piombo. Il gruppo di

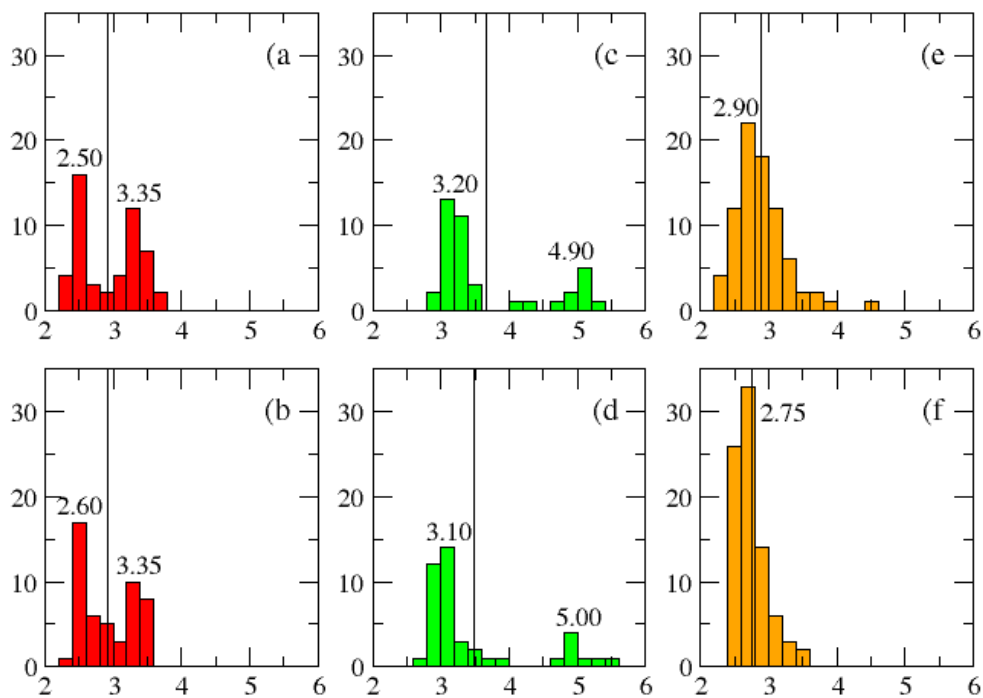



Figura 22: Distribuzione delle distanze tra gli atomi di ferro sulla superficie dello strato di ferro all'inizio (pannello a) e alla fine della simulazione (pannello b). Distribuzione delle distanze tra gli atomi di piombo in prossimità dell'interfaccia (atomi di colore verde nelle figure precedenti) all'inizio (pannello c) e alla fine della simulazione (pannello d). Distribuzione delle distanze tra gli atomi di ferro e gli atomi di piombo sull'interfaccia all'inizio (pannello e) e alla fine della simulazione (pannello f).

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	ADPFISS – LP2 – 065	0	L	20	20

atomi più numerosi ha una distanza di circa 3.10 – 3.20 Å, mentre l'altro gruppo, meno numeroso, ha distanza di circa 4.90 – 5.00 Å. Negli ultimi due pannelli della figura sono mostrate le distribuzioni della distanza tra atomi di ferro sulla superficie e atomi di piombo. Nella configurazione iniziale la distribuzione della distanza tra atomi di ferro e quelli di piombo (pannello e) ha valor medio 2.90 Å, mentre per quella relativa alla configurazione finale (pannello f) il valore medio è 2.75 Å.

8. Conclusioni

Nel presente rapporto sono riportate le fasi di costruzione e test di una interfaccia ferro cristallino-piombo liquido con il fine di studiare i meccanismi a livello atomico che determinano la corrosione della fase cristallina. La prima serie di simulazioni dell'interfaccia realizzate tramite la tecnica della dinamica molecolare quantistica secondo lo schema di Car-Parrinello evidenziano la struttura del piombo liquido all'interfaccia. In particolare si nota che gli atomi di piombo tendono di ricostruire il reticolo BCC del ferro ma si trovano in una situazione configurazionale sottoposta a stress. Infatti non tutti i siti BCC del ferro vengono ricoperti e gli atomi di piombo parzialmente coprono la superficie di ferro. Questo meccanismo messo in evidenza dinamicamente dalle simulazioni a $T=875$ K fanno supporre che vi sia uno stress indotto sulla superficie di ferro che potrebbe indurre modifiche nella posizione degli atomi di ferro superficiali. In termini energetici questo comportamento indotto dalla presenza del liquido di piombo potrebbe rendere meno stabile la superficie di ferro e quindi più facilmente prona ad essere modificata profondamente. Sono attualmente in corso simulazioni e caratterizzazioni numeriche per quantificare esattamente queste modifiche superficiali indotte dal metallo liquido con il fine di capirne il ruolo nel meccanismo generale della corrosione.