

**Titolo**

**Caratterizzazione delle proprietà meccaniche e di corrosione in piombo liquido dell'acciaio doppio stabilizzato DS4**

**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  
 Tecnologia dei Metalli Liquidi

**Sommario**


Questo documento tratta le attività portate avanti nell'ambito del PAR 2016 riguardo alla caratterizzazione meccanica, a corrosione e sotto irraggiamento con ioni pesanti dell'acciaio austenitico doppio stabilizzato DS4.

**Note**

**Autori:** S. Bassini,<sup>1</sup> C. Cristalli,<sup>1</sup>  
**Contributi:** A. Antonelli<sup>1</sup>, I. Di Piazza<sup>1</sup>, L. Rapezzi<sup>1</sup>, S.Storai<sup>1</sup>, N.Bettocchi<sup>1</sup>, L.Masotti<sup>1</sup>, A.Ventura<sup>1</sup>  
 (1) ENEA


**Copia n.**
**In carico a:**

2			NOME			
			FIRMA			
1			NOME			
			FIRMA			
0	EMISSIONE	13/12/17	NOME	S. Bassini	M. Tarantino	M. Tarantino
			FIRMA	<i>S. Bassini</i>	<i>M. Tarantino</i>	<i>M. Tarantino</i>
REV.	DESCRIZIONE	DATA	REDAZIONE	CONVALIDA	APPROVAZIONE	

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	ADPFISS – LP2 – 147	0	L	2	18

## Sommario

Acronimi.....	3
1 Introduzione .....	3
2 Prove di corrosione in Piombo fluente.....	4
2.1 Descrizione dell’impianto a fluente LECOR.....	4
2.2 Condizioni sperimentali e Matrice di Prova.....	5
2.3 Risultati.....	6
3 Prove di Creep.....	7
4 Irraggiamento con Ioni pesanti .....	10
5 Conclusioni.....	11
5 Bibliografia .....	11
Appendice 1 : LECOR P&ID.....	13
Appendice 2 : HFI; DS4 Proposal.....	14


 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	ADPFISS – LP2 – 147	0	L	3	18

## Acronimi

AdP	Accordo di Programma ENEA-MiSE
CSM	Centro Sviluppo Materiali
DS4	Doppio Stabilizzato
EDS	Energy Dispersion Spectroscopy
EX	Economizzatore (impianto LECOR)
H	Riscaldatore (impianto LECOR)
LBE	Lead-Bismuth Eutectic
LECOR	LEad CORrosion (impianto a Piombo Fluente)
LFR	Lead-cooled Fast Reactor
LNL	Laboratori Nazionali di Legnaro
P	Pompa (impianto LECOR)
R	Refrigeratore o Scambiatore ad Aria (impianto LECOR)
RACHEL	Reaction and Advanced CHEmistry of Lead (laboratorio di chimica del piombo)
S1	Serbatoio di Stoccaggio (impianto LECOR)
S2	Vaso di Espansione (impianto LECOR)
FE-SEM	Field Emission - Scanning Electron Microscope
TS	Sezione di Prova (impianto LECOR)

## 1 Introduzione

Nell'ambito del PAR 2013 è stato fabbricato presso CSM un lingotto di acciaio speciale con composizione chimica dettata da ENEA e denominata DS4. I criteri e le scelte che hanno portato alla produzione di questa lega sono riportati nel rapporto conclusivo del 2014. Il lingotto prodotto è stato sottoposto ad un processo di laminazione piana a caldo fino ad uno spessore di 20 mm, trattamento termico di solubilizzazione, e successivamente laminazione a freddo fino ad uno spessore di 15 mm (20% di riduzione a freddo). Sui laminati (sia allo stato solubilizzato che incrudito) sono state eseguite analisi ottiche, prove di durezza e prove di trazione. Dalla caratterizzazione meccanica a trazione, eseguita nell'ambito del PAR 2015, si rileva consistente anisotropia delle proprietà tra i provini estratti nella direzione di laminazione e quelli estratti dal trasverso di lamiera. Le proprietà meccaniche della nuova colata (nel verso di laminazione) corrispondono a quelle del lotto prodotto negli anni '90. Il presente rapporto descrive le ultime fasi della ricerca relativamente alla caratterizzazione meccanica ancora in corso (creep), alle prove di corrosione e alla campagna di irraggiamento con ioni pesanti.

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	ADPFISS – LP2 – 147	0	L	4	18

## 2 Prove di corrosione in Piombo fluente

### 2.1 Descrizione dell'impianto a fluente LECOR

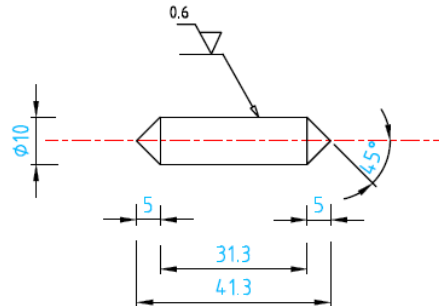
L'impianto LECOR è un circuito non isoterma a metallo liquido (700 litri di piombo circolante) con ramo caldo e ramo freddo disposti in conformazione a "8". Lo schema di funzionamento dell'impianto nella configurazione attuale è riportato nel P&ID in Appendice 1.

Il ramo caldo e il ramo freddo scambiano tra loro calore grazie scambiatore di recupero (economizzatore, EX) installato nel circuito primario. Sul ramo caldo sono installati la sezione di prova (TS) e la sezione di riscaldamento (H), mentre sul ramo freddo sono installati il serbatoio di stoccaggio (S1), il vaso di espansione (S2) contenente la pompa di circolazione (P) e lo scambiatore di calore ad aria o refrigeratore (R).

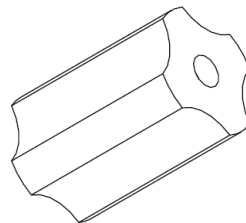
I principali componenti dell'impianto LECOR sono descritti di seguito:

- Serbatoio di stoccaggio (S1): è costruito in acciaio AISI 316L. Ha un volume di 700 litri e una temperatura di lavoro di 400°C. È dotato di un sistema di gorgogliamento del gas Ar-H<sub>2</sub> per la deossigenazione del piombo liquido.
- Vaso di espansione (S2) + pompa (P): il vaso è costruito in acciaio AISI 316L, ha un volume di 600 litri e una temperatura di lavoro di 450°C. È dotato di un sistema di gorgogliamento del gas per il controllo dell'ossigeno. La pompa è una pompa centrifuga verticale con girante sommersa in acciaio inox, portata di 4 m<sup>3</sup>/h e prevalenza pari a 5 bar.
- Economizzatore (EX): è costruito in acciaio ferritico 2 ¼ Cr-1Mo. La struttura è uno scambiatore di calore a fascio tubiero con rendimento termico di 250 kW. La temperatura del metallo liquido nel lato caldo è 550-400°C (in ingresso e in uscita rispettivamente), mentre è 350-500°C (in ingresso ed in uscita) nel lato secondario.
- Scambiatore di calore ad aria (R): è costruito in acciaio ferritico 2 ¼ Cr-1Mo. La struttura è del tipo fascio tubiero, con circolazione forzata di aria nel lato secondario. Ha un rendimento termico di 82.2 kW. Le temperature di ingresso e di uscita del metallo liquido sono 400°C e 350°C rispettivamente.
- Riscaldatore (H): è costruito in acciaio ferritico 2 ¼ Cr-1Mo. La struttura è del tipo tubo in tubo (diametro 6" e 4" rispettivamente) con rendimento termico di 82.2 kW. In condizioni nominali la temperatura di ingresso del metallo liquido è pari a 500°C mentre la temperatura di uscita è di 550°C.
- Sezione di prova (TS): è costituita da un ramo flangiato in acciaio ferritico 2 ¼ Cr-1Mo orientato verticalmente e contenente al suo interno quattro tubi aperti. All'interno dei tubi, campioni cilindrici (vedi dettaglio in Figura 1) sono impilati verticalmente, tenuti in asse e separati l'uno dall'altro grazie a distanziali (vedi disegno di Figura 2). Durante il funzionamento, il piombo liquido alla temperatura di 550°C scorre all'interno dei tubi dall'alto verso il basso lambendo lateralmente i campioni con una velocità pari a circa 1.3 m/s. A monte della sezione di prova è posizionato un sensore del tipo Pt-aria per il monitoraggio in continuo

dell'ossigeno disciolto nel piombo. In origine, la sezione di prova era costituita da tre rami flangiati posti in parallelo (TS1, TS2 e TS3).



**Figura 1: dettaglio dei provini per prove di corrosione in piombo fluente nell'impianto LECOR.**



**Figura 2: disegno generico dei distanziali per i provini LECOR.**

## 2.2 Condizioni sperimentali e Matrice di Prova

I campioni all'interno dell'impianto sono stati esposti in piombo a 550°C con velocità pari a circa 1.3 m/s per 1000 ore di prova. Il sensore di ossigeno posizionato a monte della sezione di prova ha rilevato una concentrazione di ossigeno disciolta compresa tra  $10^{-4}$  e  $10^{-5}$  % in peso. Le condizioni ossidanti nel piombo sono state ottenute grazie all'insufflaggio di Ar puro nel vaso di espansione. La Tabella 1 riporta per chiarezza la matrice di prova delle esposizioni nell'impianto a Pb fluente LECOR.

**Tabella 1: matrice di prova delle esposizioni nell'impianto a piombo fluente LECOR.**

Substrato	$T_{Pb}$ (°C)	$C_O$ (% in peso)	$v_{Pb}$ (m/s)	Tempo (h)
DS4	550	$10^{-4} - 10^{-5}$ (alto O)	1.3	1000

Al termine dell'esposizione nell'impianto, i campioni sono sottoposti ad analisi SEM-EDS per la caratterizzazione strutturale e chimica delle superfici. Le analisi sono effettuate col microscopio FE-SEM (mod. Leo 1530 Zeiss) presso il C.R. ENEA di

Casaccia. Nel paragrafo a seguire sono riportate le analisi dei provini di DS4 (n°4 provini).

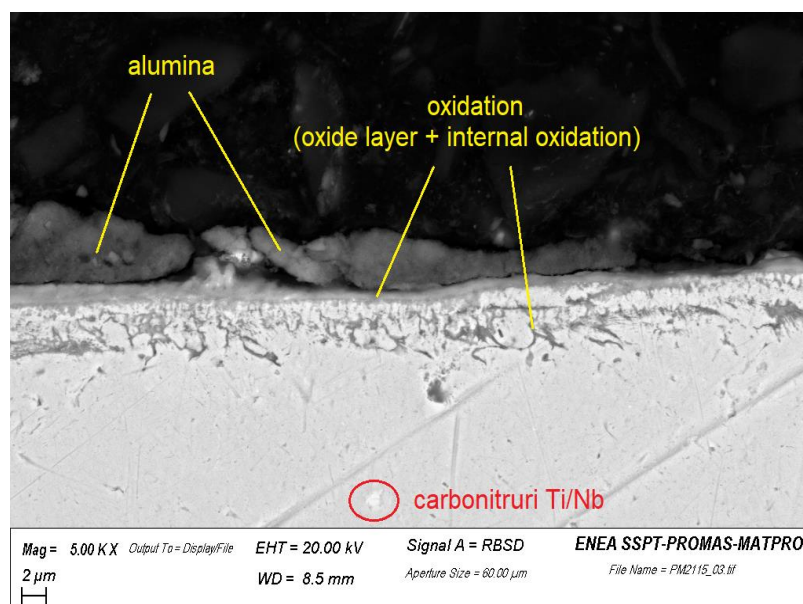
### 2.3 Risultati

Le immagini al FE-SEM di Figura 3 e Figura 4 mostrano la sezione trasversale dei provini DS4 rispettivamente a basso e alto ingrandimento dopo esposizione in piombo fluente a 550°C, velocità 1.3 m/s, alto tenore di ossigeno, durata 1000 ore.

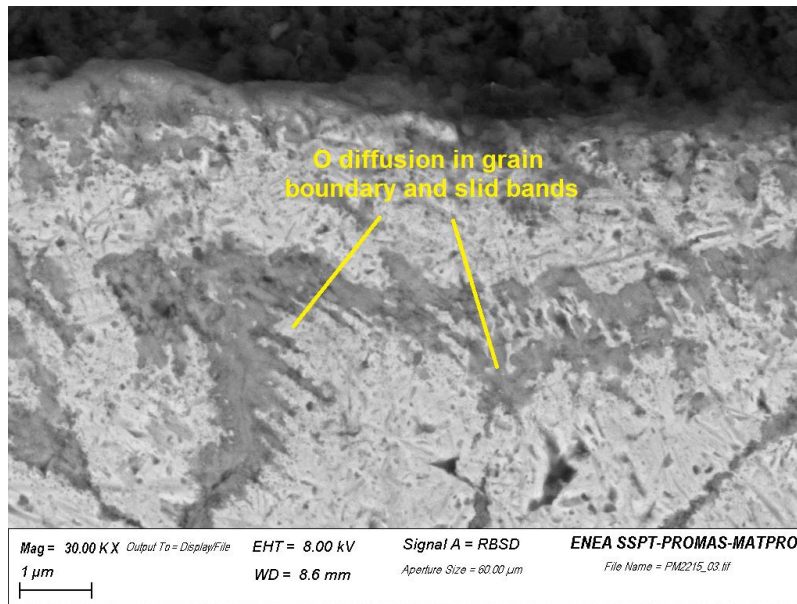
Si osserva solo degradazione per ossidazione senza nessun tipo di fenomeno dissolutivo (zone scure). Lo strato di ossido è spesso circa 4-5  $\mu\text{m}$  ed è costituito da un layer esterno di ossido vero (spessore  $\approx 1 \mu\text{m}$ ) e proprio e da un layer interno di interdiffusione dell'ossigeno. Molta alumina è presente sopra lo strato di ossido dell'acciaio, probabilmente dovuta alla fase di lucidatura del provino effettuata con sospensione di allumina.

Analizzando invece la Figura 3, è possibile vedere come la diffusione dell'ossigeno nella matrice dell'acciaio segua percorsi caratteristici. E' ragionevole pensare che la diffusione dell'ossigeno nella matrice avvenga preferenzialmente ai bordi del grano. Nel caso specifico di Figura 4, la diffusione dell'ossigeno potrebbe essere avvenuta anche lungo le bande di scorrimento, tenendo conto che si tratta di materiale incrudito fino al 20%.

Si osserva anche la presenza di globuli di carbonitruri di Ti/Nb. Infine, non è stato individuato piombo residuo sulla superficie del campione, probabilmente a seguito di drenaggio della sezione di prova dell'impianto a temperature elevate.



**Figura 3: immagine FE-SEM a basso ingrandimento di un campione DS4 esposto in piombo fluente a 550°C, velocità 1.3 m/s, alto tenore di ossigeno, durata 1000 ore.**



**Figura 4: immagine FE-SEM ad alto ingrandimento di un campione DS4 esposto in piombo fluente a 550°C, velocità 1.3 m/s, alto tenore di ossigeno, durata 1000 ore.**

### 3 PROVE DI CREEP

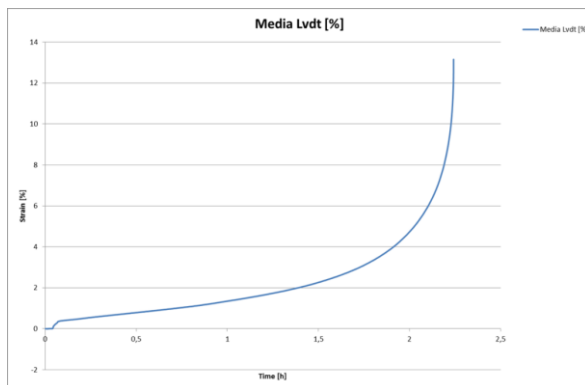
Si è provveduto alla fabbricazione di un lotto di 25 provini per eseguire una campagna di prove di creep. L'obiettivo è analizzare se le proprietà a creep del DS4 rilevate negli anni '80 sulle barre fabbricate nell'ambito dell'esperimento Supernova sono analoghe a quelle dei provini estratti dalla lamiera prodotta nel 2014. In altre parole si vuole confrontare, in termini di proprietà a creep, il processo di laminazione a caldo e a freddo utilizzato nel 2014 per produrre la lamiera con il processo di estrusione-trafilatura a caldo e martellatura a freddo impiegato negli anni '80 per ottenere le barre. Si prevede di eseguire le prove alle temperature 550 e 650 °C, per tempi fino a 8000 ore (v. matrice di prova, Tabella 2). Questa campagna sperimentale è stata interrotta nel 2016, dopo l'esecuzione delle prime due prove (Figura 5), per ragioni legate alla sicurezza dei forni originariamente installati sulle macchine obsolete trasferite dai laboratori di Casaccia a quelli di Brasimone.

**Tabella 2: matrice di prova Creep**

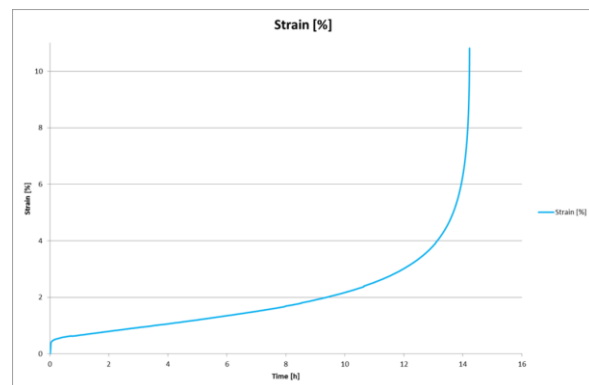
Series	Test Temperature (°C)	Applied Load (MPa)	N. of samples
1	550°C	400	2
2	550°C	430	2
3	550°C	460	2
4	550°C	490	2
5	550°C	520	2

6	550°C	550	2
7	550°C	580	2
8	650°C	250	2
9	650°C	300	2
10	650°C	320	2
11	650°C	340	2
12	650°C	350	2
13	650°C	390	2
14	650°C	415	2

a)



b)



**Figura 5: a) Prova 650°C – 415 Mpa (Yield Stress) / b) Prova 650°C – 390 Mpa**

In seguito alla sostituzione dei forni le macchine da creep sono recentemente ritornate operative e le figure seguenti (figg. 6-8) riportano le curve caratteristiche deformazione-tempo e le fotografie dei provini rotti nelle prove di creep eseguite nel 2017. L'ultimo grafico riporta il confronto, ancora parziale, tra le proprietà a creep del lotto anni 80 e quelle della lamiera prodotta nel 2014. Questi risultati preliminari, ottenuti eseguendo prove di creep a carichi alti e quindi relativamente brevi, rivelano una lieve disuniformità di comportamento fra le barre anni '80 e la lamiera 2014; ai carichi alti (durata delle prove intorno a 100 ore) il materiale 2014 sembra resistere di più a 550°C e meno a 650°C, se confrontato, a parità di carico applicato, con il lotto anni '80. Questi risultati preliminari sono comunque da considerarsi del tutto provvisori e devono essere confermati dalla campagna completa di prove di creep che si svolgerà secondo la matrice di prova sopra riportata nel corso della prossima annualità dell'Accordo di Programma.

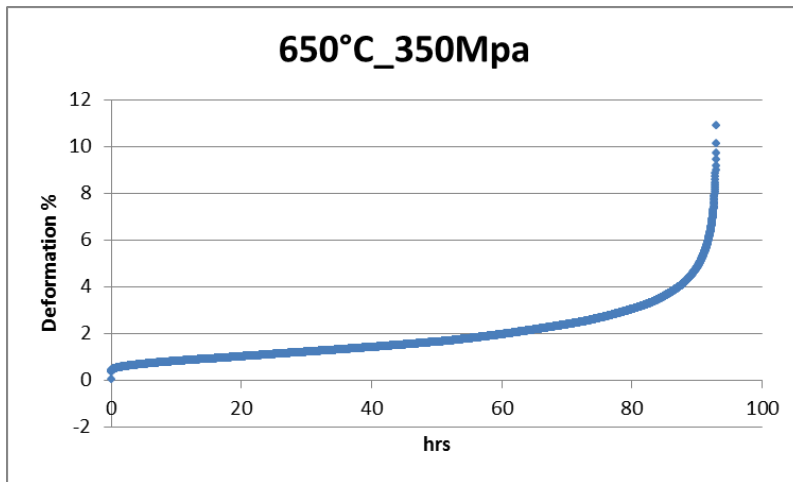


Figura 6: prova 650°C – 350 Mpa

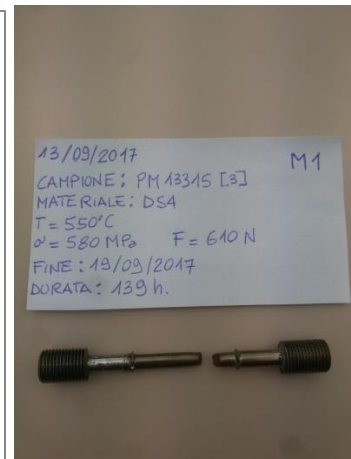
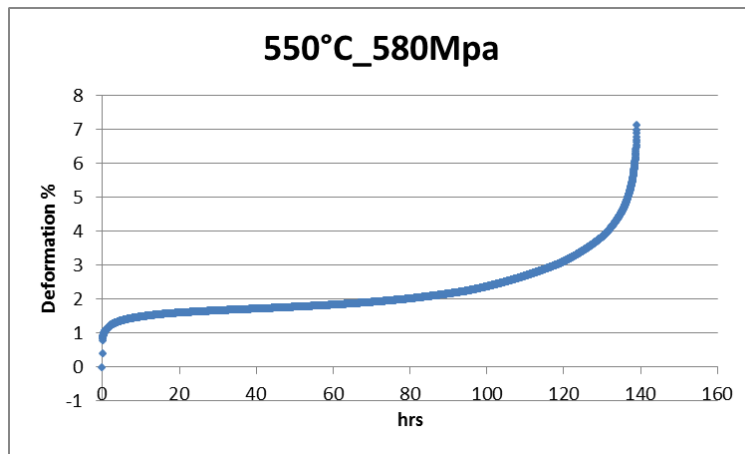


Figura 7: prova 550°C – 580 Mpa

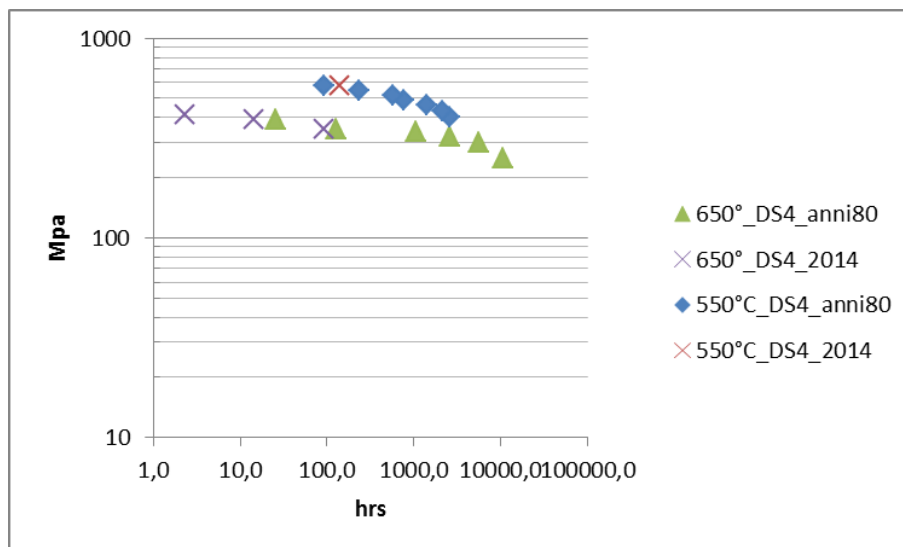


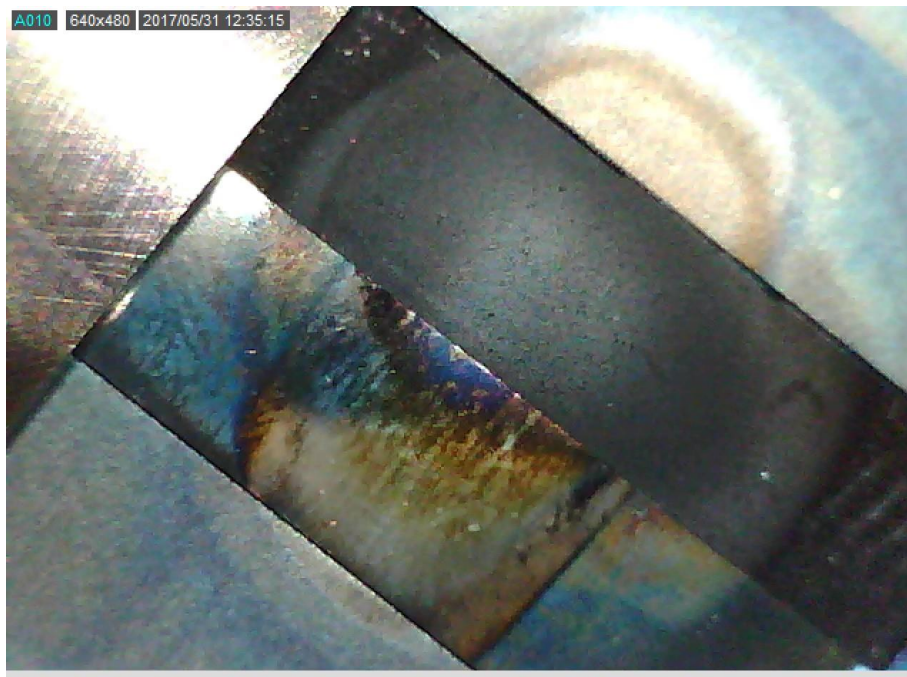
Figura 8: confronto (parziale) lotto anni '90 [1] – lotto 2014

## 4 IRRAGGIAMENTO CON IONI


Con i primi tre turni di irraggiamento eseguiti nel 2015 e 2016 presso LNL (Laboratori Nazionali di Legnaro) non è stato possibile raggiungere un danneggiamento pari a 100 dpa ma soltanto nell'ordine dei 60 dpa. Questo è dovuto al fatto che, per motivi tecnici, non è stato possibile mantenere la corrente del fascio al valore target di specifica di 1000 pnA ma la si è dovuta abbassare a 700 pnA. Di conseguenza il danneggiamento ottenuto con i primi tre turni è stato ridotto in proporzione.

Pertanto, in data 15/01/2016 è stata inoltrata una nuova Proposta a LNL (Laboratori Nazionali di Legnaro) atta ad ottenere due ulteriori turni di irraggiamento per raggiungere il valore obiettivo di 100 dpa con ioni pesanti (58 Ni, 110 MeV). La proposta (v. Allegato 1) è stata accettata e sono stati concessi 2 ulteriori turni di irraggiamento da due giorni l'uno; il campione di geometria 5x20x1,3 mm verrà quindi irraggiato per cinque sessioni per dieci giorni totali.

Il quarto turno di irraggiamento si è svolto in data 20-23 dicembre 2016. Il quinto ed ultimo turno, previsto originariamente in data 28-29 luglio 2017, non è stato eseguito a causa della rottura del laddertron dell'acceleratore TANDEM (LNL, INFN, Legnaro PD). E' stato quindi posticipato a data da destinarsi, non appena verrà ripristinato il guasto avvenuto sull'impianto. La figura seguente (Figura 9) riporta una fotografia del campione montato sulla sezione di prova, dopo i primi quattro turni di irraggiamento.



**Figura 9: campione per Ion Irradiation 1,3x5x20 mm<sup>3</sup> montato sulla sezione di prova irraggiato per quattro turni totali (80 dpa approx.)**


 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	ADPFISS – LP2 – 147	0	L	11	18

## 5 Conclusioni

Sono state effettuate prove di esposizione in piombo fluente per studiare la corrosione sull'acciaio DS4 proposto come materiale di guaina combustibile per sistemi LFR e valutare l'eventuale necessità di ricoprimenti protettivi per l'acciaio proposto. Prove di esposizione in piombo fluente a 550°C, velocità 1.3 m/s, ossigeno disciolto tra  $10^{-4}$  e  $10^{-5}$  % in peso e per 1000 ore sono state effettuate nell'impianto LECOR. I risultati ottenuti hanno indicato che, nelle prime 1000 ore di esposizione, il fenomeno degradativo prevalente è quello dell'ossidazione, con formazione di uno strato di ossido con spessore compreso tra 5 e 10  $\mu\text{m}$ . Nessun fenomeno dissolutivo è stato individuato per 1000 ore di esposizione. Ulteriori analisi su questi provini (ad es. EDS per la composizione chimica degli strati di corrosione) sono in corso e saranno disponibili nel prossimo report AdP. La campagna di caratterizzazione a creep, interrotta nel 2016 per ragioni legate alla sicurezza dei forni originariamente installati sulle macchine obsolete trasferite dai laboratori di Casaccia a quelli di Brasimone, è ripresa e si concluderà nel 2018. I risultati preliminari, ottenuti eseguendo prove di creep a carichi alti e quindi relativamente brevi (durata delle prove intorno a 100 ore), rivelano una lieve disuniformità di comportamento fra le barre anni '80 e la lamiera 2014; ai carichi alti il materiale 2014 sembra resistere di più a 550°C e meno a 650°C, se confrontato, a parità di carico applicato, con il lotto anni '80. Infine, per ciò che riguarda la campagna di irraggiamento con ioni pesanti (58 Ni, 110 MeV), presso LNL, i primi quattro turni si sono già svolti, ma il quinto ed ultimo turno, programmato inizialmente per luglio 2017, è stato posticipato al 2018 per un guasto sull'impianto (rottura del ladertron dell'acceleratore TANDEM).


## 6 Bibliografia

- [1] OECD/NEA, "Handbook on lead-bismuth eutectic alloy and lead properties, materials compatibility, thermal-hydraulics and technologies", (2015).
- [2] G. Muller, A. Heinzl, J. Konys, G. Schumacher, A. Weisenburger, F. Zimmermann, V. Engelko, A. Rusanov, V. Markov, "Behavior of steels in flowing liquid PbBi eutectic alloy at 420-600°C after 4000-7200h", J. Nucl. Mater. 335 (2004) 163-168.
- [3] C. Schroer, O. Wedemeyer, J. Novotny, A. Skrypnik, J. Konys, "Selective leaching of nickel and chromium from type 316 austenitic steel in oxygen-containing lead-bismuth eutectic (LBE)", Corros. Sci. 84 (2014) 113-124.
- [4] J. Zhang, N. Li, "Review of the studies on fundamental issues in LBE corrosion", J. Nucl. Mater. 373 (2008) 351-377.
- [5] S. Bassini, "Coolant Chemistry in ALFRED Demonstrator", FALCON Consortium private Document, Technical report LR-D-S-201 (2016).
- [6] S. De Vrieze, N. De Wispelaere, "15x15 Ti Production and Procurement", ENEA Technical Report RdS/2012/045.
- [7] C. Cristalli, "Double Stabilized Stainless Steels Procurement", ENEA Technical Report RdS/PAR2013/035.

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	ADPFISS – LP2 – 147	0	L	12	18

- [8] A. Bellucci, “Ricoprimenti per materiali strutturali per sistemi nucleari refrigerati a piombo”, ENEA Technical Report RdS/2012/043.
- [9] F. Nanni, I. Cacciotti, F. R. Lamastra, “Caratterizzazione di rivestimenti PVD di TiN, FeAl, FeCrAl su substrati metallici”, ENEA Technical Report RdS/2012/047.
- [10] S. Bassini, “Prove di corrosione su materiali strutturali ricoperti in piombo stagnante”, ENEA Technical Report ENEA RdS/2014/069.
- [11] Y. Kurata, “Corrosion behavior of cold-worked austenitic stainless steels in liquid lead-bismuth eutectic”, J. Nucl. Mater 448 (2014) 239-249.



 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	ADPFISS – LP2 – 147	0	L	14	18

## *Appendice 2 : HFI-DS4 Proposal*

### *HFI-DS4 Proposal:*

# *“Investigation of the effect of high fluence irradiation on the swelling and microstructural behavior of DS4 steel”*

Carlo Cristalli <sup>1</sup>, Luciano Pilloni <sup>2</sup>, Massimo Angiolini <sup>2\*</sup>

#### **\*Spokesperson**

<sup>1</sup> CR ENEA Brasimone, Camugnano (BO), Italy.,

<sup>2</sup> CR ENEA Casaccia, Anguillara Sabazia (Rome), Italy

#### *Abstract*

The qualification of the fuel cladding material is one of the most crucial issues in Lead Fast Reactors technology. Historically, the main limiting factor is related to cladding swelling, that is the increase of volume that takes place in materials subjected to intense neutron radiation and due to nucleation and growth of point defects aggregates. The swelling acceptability limit may range from 3% to 6%. At the beginning of the ‘80s, within an experimental program carried out at the Saclay Research Center, the electrons irradiations (1 MeV) have shown the effectiveness of the simultaneous presence of Ti and Nb on the swelling resistance of 316 and 15 Cr-15 Ni matrix. This experimental evidence lead CEA and ENEA to start the production and the characterization of the first Double Stabilized steels (DS). An optimization of the chemical composition lead to the realization of a 2nd generation based on 15 Cr-15 Ni and 15 Cr-25 Ni matrix. The microstructural and compositional features that are expected to control and limit the swelling ratio are the high Ni content, the secondary precipitation of Ti and Nb carbides and the cold working in the range of 20% in terms of section reduction ratio. After ion irradiation the evolution of the dislocations net and the irradiation induced precipitation will be studied.

#### *1. Scientific Motivation*

Among the open issues related to the LFR (Lead Fast Reactor) demonstration, the cladding material assessment is one of the most crucial question still under investigation. Data on performances of the candidate materials in high temperature lead and under irradiated conditions are not yet available. Some information may be obtained from the experience gained on materials like the austenitic steel 15-15 Ti, which has been proven suitable for Sodium environment. The qualification of the cladding material, the one which is meant to comply with the containment of the fuel pellets, is one of the most crucial issues in LFR technology. Historically, the main limiting factor is related to cladding swelling. The swelling acceptability limit may range from 3% to 6%.

At the beginning of the ‘80s, within an experimental program carried out at the Saclay Center, the under electrons irradiations (1 MeV ) have shown the effectiveness of the simultaneous presence of Ti and Nb on the swelling resistance of 316 and 15 Cr-15 Ni matrix. This experimental evidence lead CEA and ENEA to start the production and the characterization of the first Double Stabilized steels

(DS). This first generation was widely characterized showing the strong influence of some additional elements on the structural stability of an austenitic matrix. A very critical analysis of the results of the mechanical tests and the structural evolution lead to an optimization of the chemical composition.

A second generation of swelling resistant steels has then been realized based on 15 Cr-15 Ni and 15 Cr-25 Ni matrix. The second generation of DS steels was based on a 15Cr–15Ni matrix, with a complete revision of the chemical composition and on a new matrix 15Cr–25Ni ( DS3 15-15 Ti+Nb, DS4 15-25 Ti+Nb, DS5 15-25 Ti+Nb ) [Ref.1].

The irradiation results obtained in the framework of Supernova experience in terms of swelling resistance (fig. 1 [4]) appeared extremely promising. Up to 89 DPA (Displacement per Atom) the Double Stabilized alloys were subjected to very limited swelling, in comparison to other austenitic 15-15 steels. The swelling ratio of DS4, in particular, appeared the lowest. Examining the microstructure (fig. 2 [4]) we can appreciate the very limited formation of voids in Double Stabilized Steels with respect to 15-15.

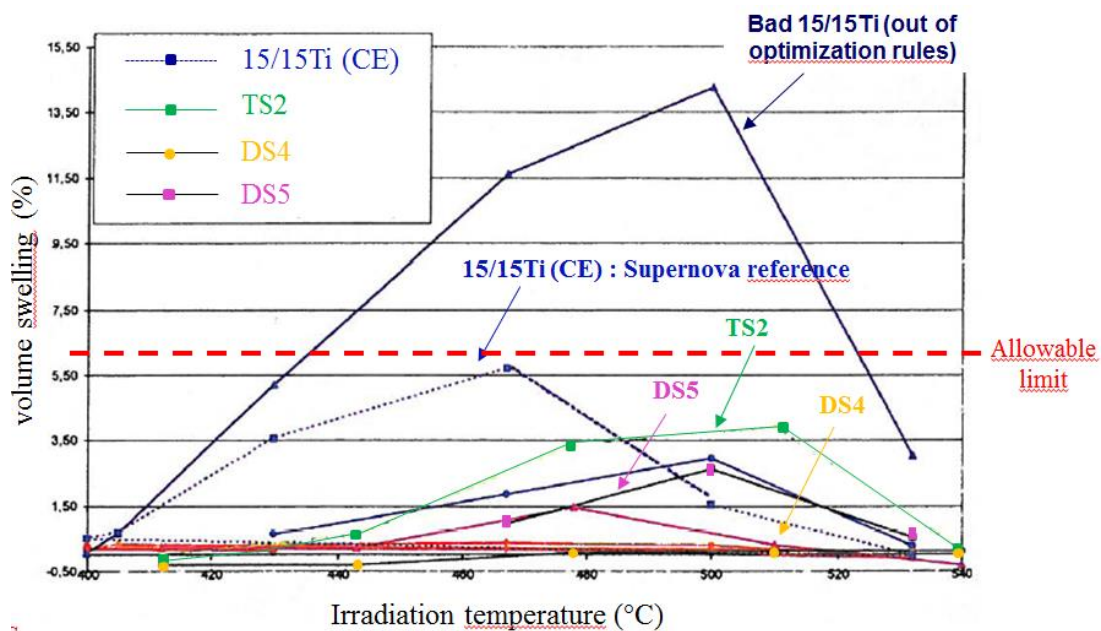


Fig. 1 Volume swelling as function of the Irradiation Temperature for several steels irradiated up to 89 dpa in Supernova experience [4]

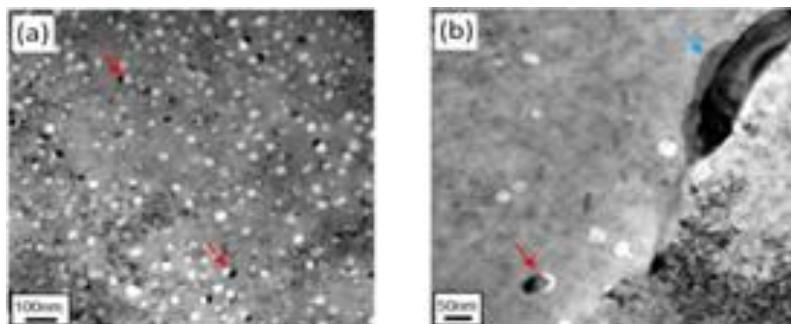


Fig. 2 Density of voids after irradiation; High in 15-15 Ti steel (a; left) Low in DS steels (b; right) [4]

## 2. Proposed Experiment

The proposed experiment is aimed at the investigation of the effects of ion irradiation on the microstructure of DS4 steel in terms of formation of vacancies clusters, voids swelling, segregation of atomic species. The irradiation with ions is commonly used to simulate neutrons irradiations since presents various advantages compared to neutrons irradiations, among the others, the possibility to carry out studies involving a wide range of experimental conditions, to induce an elevated displacement damage in short times and to avoid the activation of the samples. Also the variation in the irradiation fluence is expected to affect the previously listed phenomena, connected to the swelling behaviour.

The microstructural and compositional features that are expected to control and limit the swelling ratio are listed below:

- Ni content; as it results from some dated studies [2], a high content in Ni, namely in the range of 25%, is expected to limit the swelling (fig. 3)

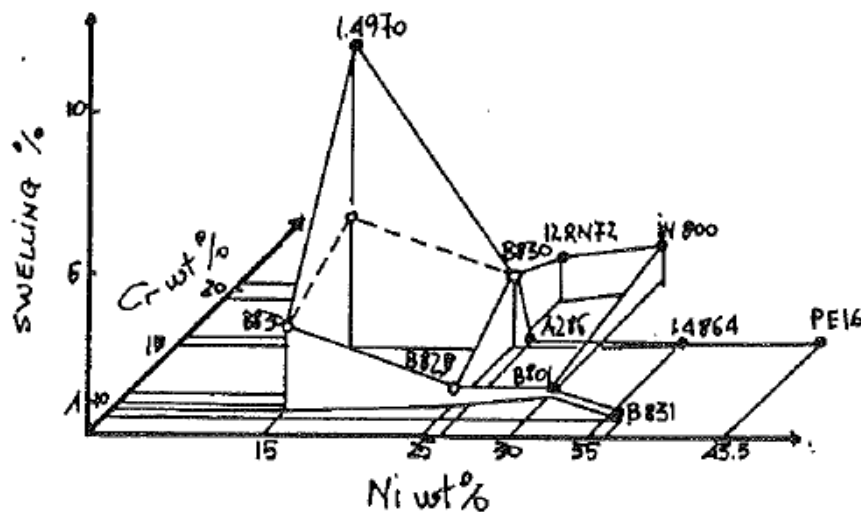


Fig. 3 Swelling ratio as function of Ni and Cr contents [2]

- Secondary carbide precipitation (TiC and NbC); A distinction is needed between the definitions of primary and secondary precipitation; the Primary precipitation is the one occurring during the annealing heat treatment of the steel. Low primary precipitation means sufficient "free" contents of Carbon, Ti and Nb in solid solution in order to allow a secondary (in service) beneficial precipitation. The Secondary, so-said "in-service", precipitation is the one occurring during the high temperature expositions inside the reactor. This sort of "in-service" precipitation is highly effective as movement inhibitor for linear defects. The precipitation of carbides doesn't only act on the creep resistance of the material; it also has positive effects on the stability under irradiation. Here's a graphical investigation of the first 90's about the dependence of swelling attitude on the primary precipitation and on the stabilization ratio for a 15Cr-15Ni matrix (fig. 4 [3]). As long as the primary precipitation is kept low the secondary (highly desirable) precipitation is fostered and the limited swelling attitude is a consequence. The coefficient used to define and manage the precipitation is the Stabilization Ratio:

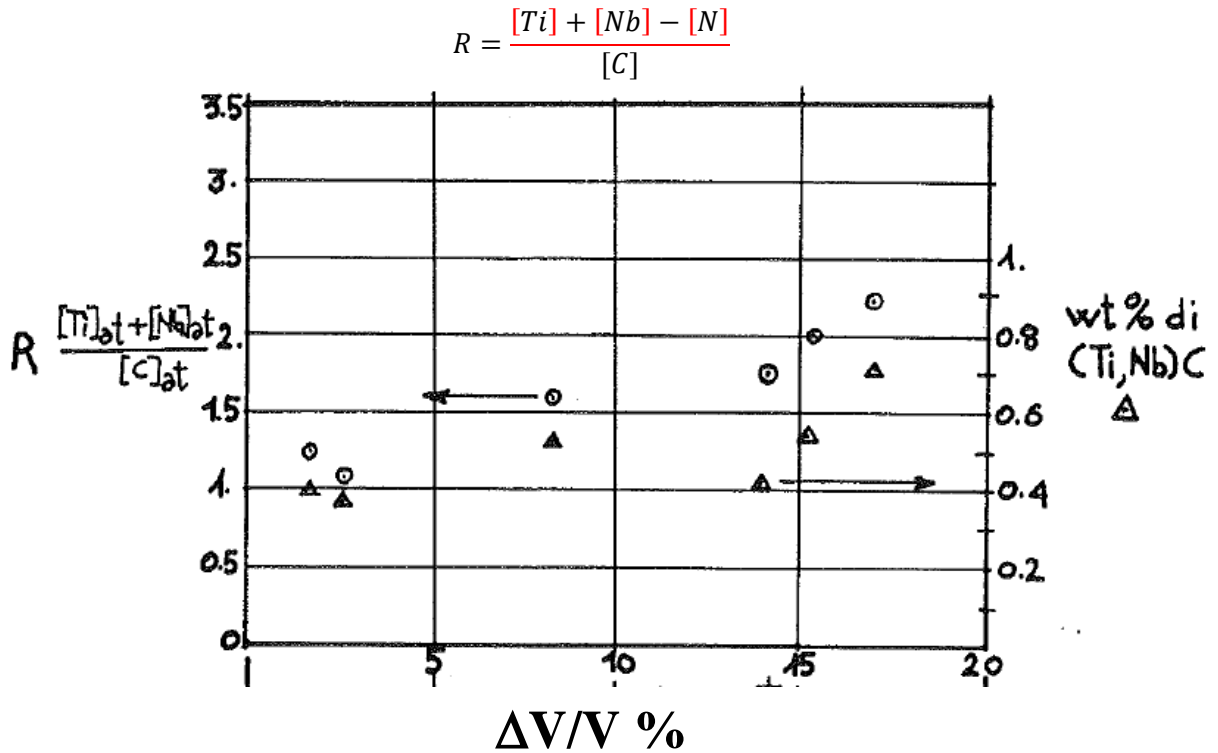



Fig. 4 Relation between stabilization ratio, weight percentage of primary precipitation and swelling attitude for a 15Cr-15Ni austenitic matrix irradiated at 450°C with an irradiation damage of 105 dpa [3]

The efforts carried out to obtain a lower primary precipitation by modifications of chemical composition lead to stabilization ratios of 1.38 for DS3 and 0.55 for the DS4 steel (the 2<sup>nd</sup> generation Double Stabilized Steels). With low stabilization ratios and a solution treatment at 1100°C it resulted possible to have a low primary precipitation, that means sufficient "free" contents of Carbon, Ti and Nb in solid solution in order to allow a secondary (in service) beneficial precipitation.

- Cold working; Even the cold working, in a range of 20% of section reduction, is thought to play a role in limiting the swelling of the alloy. The dislocations formed during the heavy plastic deformation, in fact, even after partial recovery due to the operation temperature, should act as "sinks" where the voids are going to be absorbed.

Therefore what we expect to investigate through SEM and TEM observations, after ion irradiation, is how the voids interact with the precipitates (TiC and NbC) and with the dislocations. After irradiation the evolution of the dislocations net and the irradiation induced precipitation will be studied. How do the voids recombine with the precipitates? Are the voids going to be annihilated by the expected high amount of secondary precipitation? Do the residual dislocations absorb the vacancies? These are the questions to which we expect to give an answer or, at least, a better understanding of the phenomena governing swelling behavior should be achieved.

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	ADPFISS – LP2 – 147	0	L	18	18

A series of samples will be manufactured in order to undergo ion irradiation; the geometry of the samples will be  $20 \times 10 \times 1,3 \text{ mm}^3$ .

We would require an irradiation up to 120 dpa at 550°C irradiation temperature. If not possible to reach 120 dpa a dose exceeding 80 dpa would be enough. The irradiation conditions should be determined in order to produce a wide damaged region along the ions direction.

After irradiation the samples will undergo a first optical “shape profile” check aimed at the detection of locally increased volume. Then, through the use of a numerical code (SRIM), the maximum damage zone will be identified, and, on this portion of the specimen, the TEM examinations will be performed. Pre and post-irradiation morphological and structural analyses will be performed by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM), while the mechanical performance pre and post-irradiation will be examined by Nanoindentation.

### *3. Beam time request*

The DS4 sample has already been irradiated in the previous 2015 sessions. The Intensity value initially requested was 1000 pA in order to achieve 100 dpa after 6 days irradiation. Nevertheless, during the experiment, it hasn't been possible to maintain this value but it has been necessary to lower the intensity down to 700 pA (average). With this intensity value the resulting estimated damage should be in the range of 60 dpa (approximate) after the first 3 sessions (6 days irradiation). Therefore it would be necessary to perform two additional shifts (4 days irradiation, corresponding roughly to 40 dpa) in order to achieve the desired total damage in the range of 100 dpa.

Beam: 110 MeV 58Ni beam continuous (Tandem 10 MV, one stripper, by selecting the more probable ion) and the Tandem transmission of 40% with 700 pA in FC2.

Beam focussed on the target (3-5 mm area)

Experimental setup TANDEM XTU-SIRAD with heated sample holder

Beamtime: 4 Days in order to achieve a dose up to 40 dpa

### *4. References*

- [1]. G. Filacchioni, U. de Angelis, D. Ferrara, L. Pilloni / Proceedings of the Conference: “Fast reactor core and fuel structural behavior”, B.N.E.S., London, 1990
- [2]. T. Boothby, T.M. Williams, D.R. Harries / Proceedings of the Conference: “Dimensional Stability and Mechanical behavior of irradiated metals and alloys”, B.N.E.S., Brighton, 1983
- [3]. L. Pilloni, Internal ENEA Report, restricted distribution, 1987
- [4]. M. Le Flem and oth., Meeting on ENEA CEA Cooperation in support to ASTRID – November 28, 2013