

Titolo
PROVE DI CORROSIONE IN PIOMBO STAGNANTE E FLUENTE
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


Nell'ambito delle annualità dell'Accordo di Programma ENEA-MiSE, sono state eseguite prove di esposizione di acciai nudi e ricoperti in Pb fluente per studiare la corrosione su acciai strutturali per sistemi LFR e valutare l'idoneità di ricoprimenti protettivi per l'acciaio. Prove di esposizione in piombo fluente a circa 516°C, velocità 1.3 m/s, ossigeno disciolto 10^{-4} % in peso e per 200 ore erano state effettuate nell'impianto LECOR, a complemento di prove di esposizione eseguite in precedenza in condizioni simili per 1000 ore di esposizione. In attesa delle analisi metallografiche al SEM, nel presente report sono riportati i risultati delle analisi XRD eseguite su campioni esposti di 15Cr-25Ni (DS4) e acciaio T91 rivestito con TiN da tecnica PVD.

Note
Autori: S. Bassini¹
Contributi: A. Antonelli¹, L. Rapezzi¹

(1) ENEA


Copia n.
In carico a:

2			NOME			
			FIRMA			
1			NOME			
			FIRMA			
0	EMISSIONE	30/01/2019	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

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	ADPFISS – LP2 – 171	0	L	2	9


Sommario

Acronimi.....	3
1 Introduzione	4
2 Prove di corrosione in Pb fluente	5
2.1 Descrizione dell'impianto LECOR	5
2.2 Analisi XRD	6
3 Conclusioni	7
4 Bibliografia	8
Appendice: LECOR P&ID	9

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	ADPFISS – LP2 – 171	0	L	3	9

Acronimi

AdP	Accordo di Programma ENEA-MiSE
ADS	Accelerator Driven System
CSM	Centro Sviluppo Materiali (Roma)
DS4	Doppio Stabilizzato 4
ENEA	Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e lo sviluppo economico sostenibile
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
P&ID	Piping & Instrumentation Diagram
PVD	Physical Vapor Deposition
P	Pompa (impianto LECOR)
R	Refrigeratore o Scambiatore ad Aria (impianto LECOR)
S1	Serbatoio di Stoccaggio (impianto LECOR)
S2	Vaso di Espansione (impianto LECOR)
SEM	Scanning Electron Microscope
TS	Sezione di Prova (impianto LECOR)
XRD	X-Ray Diffraction

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	ADPFISS – LP2 – 171	0	L	4	9

1 Introduzione

Uno dei problemi principali nello sviluppo dei sistemi nucleari LFR (Lead-cooled Fast Reactor) e ADS (Accelerator Driven System) è la compatibilità delle strutture di acciaio con la lega liquida di piombo. Gli acciai convenzionali (ferritici/martensitici e inossidabili austenitici) a contatto con la lega liquida di piombo (piombo puro ed eutettico piombo-bismuto, LBE) sono sottoposti a fenomeni di degradazione dovuti sia alla dissoluzione nel piombo degli elementi chimici che li costituiscono (Ni, Cr, Fe) sia all'ossidazione [1-3].


La dissoluzione può essere minimizzata mediante il cosiddetto "ossigeno attivo" disciolto nel metallo liquido. Esso consiste in una sufficiente concentrazione di ossigeno nel piombo in grado di garantire la formazione di uno strato di ossido parzialmente protettivo (magnetite Fe_3O_4 e ossido spinello Fe-Cr, passivazione) sopra le strutture in acciaio tale da minimizzare l'effetto corrosivo.

La passivazione degli acciai in piombo ed LBE è però di fatto efficace contro la corrosione quando l'acciaio è esposto a temperature inferiori a 450-480°C. Al di sotto di questa temperatura si ha la formazione di un doppio strato di ossido (caso degli acciai ferritici/martensitici) o di un singolo strato di ossido (acciai austenitici) in grado di rallentare la diffusione delle specie ioniche e minimizzare la dissoluzione degli elementi chimici della matrice nel piombo. Al contrario, se l'acciaio è esposto al piombo liquido con temperature superiori a 450-480°C, l'ossido che viene a formarsi sull'acciaio perde le sue caratteristiche di protezione e l'acciaio è sottoposto a grave dissoluzione [1-3].

È da considerare inoltre l'effetto del piombo liquido fluente. La corrosione degli acciai in condizioni dinamiche è accelerata rispetto alle condizioni statiche a causa dell'effetto erosivo esercitato metallo liquido in movimento [4]. In queste condizioni sono assai frequenti fenomeni di danneggiamento o di parziale formazione dello strato di ossido (ad es. formazione del solo Fe-Cr spinello) cosicché il substrato di acciaio sottostante risulta meno protetto.

La dissoluzione ad alta temperatura e in condizioni di metallo liquido fluente è un punto critico in particolar modo nello sviluppo dei sistemi LFR e di ALFRED in quanto gli acciai di riferimento (austenitico 15-15Ti e 316L) sono esposti in piombo con velocità fino a 2 m/s e temperature fino a 550°C [5]. In queste condizioni, la protezione via passivazione non è efficace e metodi di protezioni via coating sono necessari per impedire il danneggiamento delle strutture [5].

Nell'ambito dell'Accordo di Programma ENEA-MiSE, si è iniziato a studiare il fenomeno corrosivo in piombo fluente per alcuni acciai e rivestimenti protettivi per i sistemi LFR. Pochi dati sono disponibili in letteratura sulla corrosione in piombo fluente, mentre un vasto set di dati è disponibile per l'LBE (quest'ultimo più aggressivo del Pb puro). A questo proposito, sono state effettuate prove di esposizione di acciai (nudi e ricoperti) in piombo fluente ad una temperatura compresa tra 516-550°C, velocità 1.3 m/s, tenore di ossigeno $\approx 10^{-4}$ % in peso e tempi di esposizione di 200 e 1000 ore sfruttando l'impianto a piombo fluente LECOR presso il C.R. Brasimone. Per lo studio sono stati considerati gli acciai inossidabili austenitici nudi 15-15Ti(Si) e 15Cr-25Ni (DS4) 20% cold-worked e acciai T91/15-15Ti rivestiti con PVD-TiN. I risultati inerenti le prove di esposizione a 1000 ore sono

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	ADPFISS – LP2 – 171	0	L	5	9

riportate in un precedente report [6] Nel presente report sono riportati invece i primi risultati inerenti le esposizione a 200 ore, che consistono in analisi XRD eseguite su campioni esposti di 15Cr-25Ni (DS4) e acciaio T91 rivestito con TiN da PVD (prodotto da CSM). Analisi SEM-EDS verranno eseguite a conferma dei risultati qui ottenuti.

2 Prove di corrosione in Pb fluente

2.1 Descrizione dell'impianto 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.

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-H₂ 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 m³/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 con entrambe le estremità coniche sono impilati verticalmente, tenuti in asse e separati l'uno dall'altro grazie a distanziali. 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).

2.2 Analisi XRD

L'analisi della fasi cristalline presenti sui campioni analizzati dopo esposizione in Pb fuso è stata effettuata mediante misure di diffrazione a raggi X (XRD, Philips X'Pert Pro), nelle seguenti condizioni: sorgente Cu-K α ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$), θ -2 θ scan, 2 θ 20-85°, time per step 2 s, step size 0.02.

Rivestimenti TiN su Acciaio T91

Figura 1 mostra lo spettro XRD del campione TiN su T91 esposto 200h a Pb fluente ad alto ossigeno.

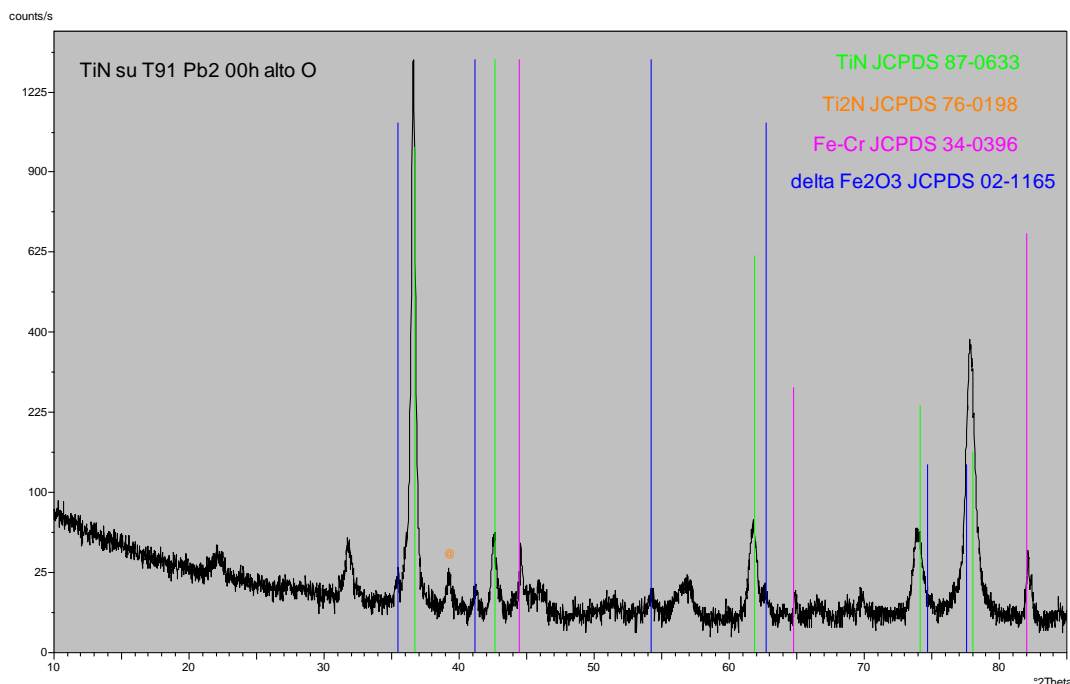


Figura 1: XRD pattern del campione TiN su T91 esposto 200h a Pb fluente ad alto ossigeno.

L'analisi delle fasi ha rilevato la presenza di TiN (JCPDS 87-0633), tracce di Ti₂N (76-0198) di cui è presente solo il picco principale (@), una fase Fe-Cr (JCPDS 34-0396) e la fase cristallina δ -Fe₂O₃ (JCPDS 02-1165) la cui presenza può essere

associata a fenomeni ossidativi avvenuti nel substrato, probabilmente in zone dove il rivestimento di TiN presentava cricche (da confermare con analisi SEM-EDS). Non sono stati indicizzati picchi a bassa intensità relativi agli angoli 2θ circa 22; 31.8; 46; 56.6 e 70.

Acciaio DS4 nudo

Figura 2 riporta il pattern di diffrazione dell'acciaio DS4 esposto 200h a Pb fluente ad alto ossigeno.

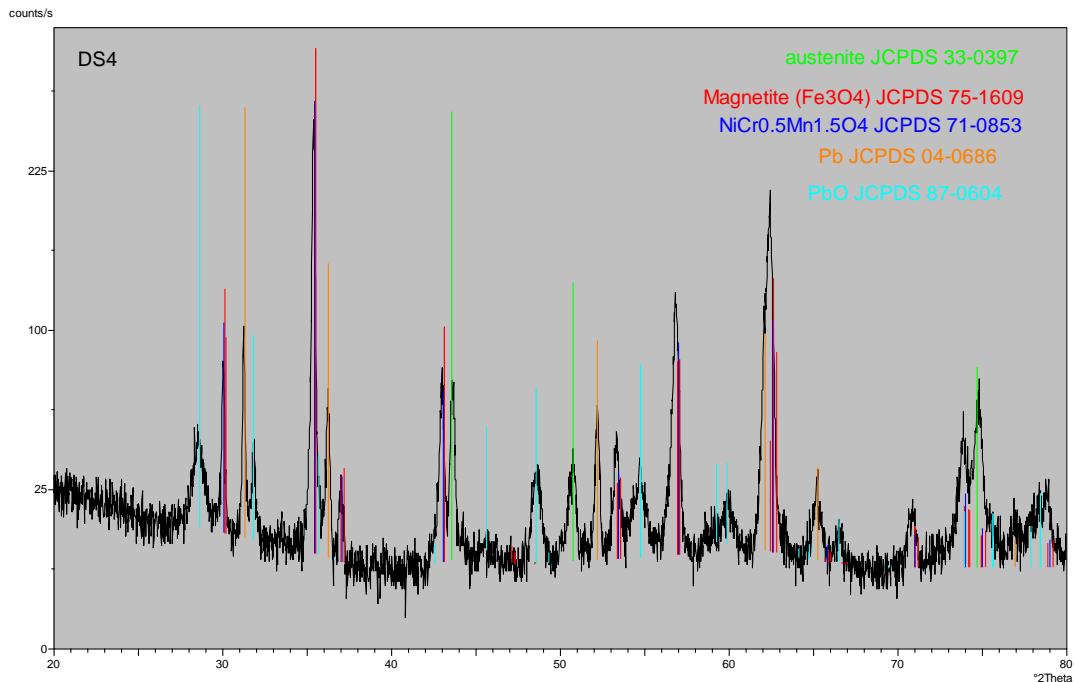



Figura 2: XRD pattern dell'acciaio DS4 esposto 200h a Pb fluente ad alto ossigeno.

L'analisi XRD ha rivelato le seguenti fasi cristalline: austenite (JCPDS 33-0397), magnetite e/o ossido di nichel-cromo-manganese $\text{NiCr}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (JCPDS 75-1609 e/o JCPDS 71-0853) la cui presenza è attribuibile a processi corrosivi(ossidativi dell'acciaio, Pb (JCPDS 04-0686) e PbO (JCPDS 87-0604).

3 Conclusioni

Nel corso delle ultime annualità dell'Accordo di Programma, sono state effettuate prove di esposizione di acciai nudi e ricoperti in Pb fluente per studiare la corrosione su acciai strutturali per sistemi LFR e valutare l'idoneità di ricoprimenti protettivi per l'acciaio. Prove di esposizione a 516°C, velocità del piombo 1.3 m/s, ossigeno disciolto circa 10^{-4} % in peso e per 200 ore sono state eseguite nell'impianto LECOR. In questo report sono illustrati i risultati dell'analisi XRD di campioni esposti di 15Cr-25Ni (DS4) e T91 ricoperto con PVD-TiN.

Il rivestimento in TiN su acciaio T91 mostra picchi a bassa intensità associabili ad una fase cristallina di ossido di ferro attribuibile a fenomeni di ossidazione. L'analisi SEM-EDS è attualmente in corso su questi campioni per verificare eventuali

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	ADPFISS – LP2 – 171	0	L	8	9

presenze di cricature nel film che possono aver portato a fenomeni di ossidazione del substrato. Il campione di acciaio DS4 nudo, dopo l'esposizione, presenta picchi relativi alla magnetite e/o all'ossido di nichel-cromo-manganese ($\text{NiCr}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$), indicativi del processo di ossidazione. Anche in questo caso, le analisi SEM-EDS daranno conferma del fenomeno ossidativo avvenuto.

4 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. Bassini, "Prove di corrosione in piombo stagnante e fluente", Accordo di Programma ENEA-MiSE, Report ADPFISS-LP2-149 (2017).

Appendice: LECOR P&ID

