



Ricerca di Sistema elettrico

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

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



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

M. G. Beghi (CIRTEN-PoliMI), F. Di Fonzo, F. G. Ferré (IIT)
M. Angiolini (ENEA)

Settembre 2016

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2015

Area: Generazione di Energia Elettrica con Basse Emissioni di Carbonio

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

Linea: Collaborazione ai programmi internazionali per il nucleare di IV Generazione

Obiettivo: Materiali e fabbricazioni

Responsabile del Progetto: Mariano Tarantino, ENEA

Titolo

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

Descrittori

Tipologia del documento: **Rapporto Tecnico**
Collocazione contrattuale: Accordo di programma ENEA-MSE su sicurezza nucleare e reattori di IV generazione
Argomenti trattati: Tecnologie di Produzione dei Materiali
 Caratterizzazione dei materiali

Sommario

Oggetto di questo task è il proseguimento dello sviluppo e della caratterizzazione di rivestimenti di allumina (Al₂O₃), prodotti mediante ablazione laser e destinati a svolgere la funzione di barriera anticorrosiva nei sistemi nucleari a fissione di quarta generazione che utilizzano come termovettore metalli liquidi pesanti, in particolare Pb o l'eutettico Pb-Bi.

Il portacampioni – manipolatore che permette le deposizioni in geometria cilindrica è stato utilizzato sistematicamente per produrre campioni con i quali sono state realizzate prove di corrosione in Pb stagnante di durata maggiore rispetto a quelle condotte negli anni precedenti, e prove di deformazione in condizioni di creep accelerato.

Le prove di corrosione condotte in piombo stagnante a 550°C per 1000 e 2600 ore in condizioni “dissolutive” hanno mostrato il permanere, anche per queste durate, superiori a quelle dei test di 500 ore condotti in precedenza, delle buone proprietà protettive di rivestimenti di allumina.

Prove di deformazione, condotte su segmenti di tubo cilindrico ricoperto, e soggetti a pressioni interne tali da causare deformazioni in un regime di creep accelerato, hanno confermato la buona adesione dei rivestimenti, e hanno fornito indicazioni riguardo le condizioni che causano la loro cricatura.

Note

Autori:
Marco G. Beghi (PoliMI), Fabio Di Fonzo, Francisco Garcia Ferré (IIT)
M. Angiolini (ENEA)


Copia n.
In carico a:

2			NOME			
			FIRMA			
1			NOME			
			FIRMA			
0	EMISSIONE	26/09/16	NOME	M. Angiolini	M. Tarantino	M. Tarantino
			FIRMA	<i>M. Angiolini</i>	<i>M. Tarantino</i>	<i>M. Tarantino</i>
REV.	DESCRIZIONE	DATA	REDAZIONE	CONVALIDA	APPROVAZIONE	

Indice

Sommario	2
1. Introduzione	3
2. Prove di corrosione	4
3. Prove di deformazione accelerata	6
4. Conclusioni	12
5. Abbreviazioni e acronimi	13

Sommario

Oggetto di questo task è il proseguimento dello sviluppo e della caratterizzazione di rivestimenti di allumina (Al_2O_3), prodotti mediante ablazione laser e destinati a svolgere la funzione di barriera anticorrosiva nei sistemi nucleari a fissione di quarta generazione che utilizzano come termovettore metalli liquidi pesanti, in particolare Pb o l'eutettico Pb-Bi.

Il portacampioni – manipolatore che permette le deposizioni in geometria cilindrica è stato utilizzato sistematicamente per produrre campioni con i quali sono state realizzate prove di corrosione in Pb stagnante di durata maggiore rispetto a quelle condotte negli anni precedenti, e prove di deformazione in condizioni di creep accelerato.

Le prove di corrosione condotte in piombo stagnante a 550°C per 1000 e 2600 ore in condizioni “dissolutive” hanno mostrato il permanere, anche per queste durate, superiori a quelle dei test di 500 ore condotti in precedenza, delle buone proprietà protettive di rivestimenti di allumina.

Prove di deformazione, condotte su segmenti di tubo cilindrico ricoperto, e soggetti a pressioni interne tali da causare deformazioni in un regime di creep accelerato, hanno confermato la buona adesione dei rivestimenti, e hanno fornito indicazioni riguardo le condizioni che causano la loro cricatura.

1 Introduzione

Oggetto di questo task è il proseguimento dello sviluppo e della caratterizzazione di rivestimenti di allumina (Al_2O_3), prodotti mediante ablazione laser e destinati a svolgere la funzione di barriera anticorrosiva nei sistemi nucleari a fissione di quarta generazione che utilizzano come termovettore metalli liquidi pesanti, in particolare Pb o l'eutettico Pb-Bi.

Affinché queste barriere mantengano la loro integrità e la loro funzionalità nelle condizioni estreme a cui sono sottoposte (temperatura oltre i 600°C , danno da irraggiamento dell'ordine di 100 dpa, *creep* e *swelling* dei componenti rivestiti, ecc.), è necessario che esse abbiano un'eccellente adesione e una ragionevole compatibilità termo-meccanica con gli acciai sottostanti. Tale obiettivo è difficilmente raggiungibile attraverso l'utilizzo di tecniche industriali standard, quali la *Chemical Vapor Deposition* (CVD) o *Plasma Spray* (PS).

Nell'ambito del PAR 2012 era stato mostrato che la deposizione di rivestimenti di allumina (Al_2O_3) per ablazione laser o PLD (Pulsed Laser Deposition) rappresenta una scelta promettente. Con il PAR 2013 lo sviluppo e la caratterizzazione di rivestimenti di Al_2O_3 depositi mediante PLD sono proseguiti, confermando le promettenti proprietà di questi rivestimenti. Con il PAR 2014 era stato mostrato, utilizzando il portacampioni – manipolatore che permette le deposizioni in geometria cilindrica, realizzato nell'ambito del PAR 2013, che i campioni di questa geometria hanno la stessa resistenza alla corrosione già verificata per i campioni in geometria piana. Inoltre è stata verificata la loro buona resistenza ai ciclaggi termici.

Il presente report presenta le attività svolte, nell'ambito del presente PAR 2015, dal Politecnico di Milano (PoliMI), con la collaborazione di Istituto Italiano di Tecnologia (IIT) – CNST@PoliMI.

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

Le prove sono state condotte su campioni aventi geometria cilindrica, che comporta, per le prove termo-meccaniche, condizioni di vincolo ben più gravose e rappresentative di quelle ottenibili con campioni a geometria di piattina. In base ai risultati ottenuti nell'ambito del PAR 2014 è stata scartata l'opzione di introdurre un 'buffer layer' di FeCrSi tra il substrato e il rivestimento.

Utilizzando quindi detti campioni, ricoperti con Al_2O_3 e senza un buffer layer di FeCrSi, sono state effettuate prove di corrosione, in piombo stagnante a 550°C per 1000 h e 2600 h in condizioni "dissolutive", e prove di deformazione in condizioni assimilabili ad un creep accelerato.

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

2 Prove di corrosione

Diversi campioni cilindrici di acciaio 1515Ti, con un rivestimento di allumina dello spessore di 1 μm , senza alcun buffer layer, sono stati sottoposti a prove di corrosione in piombo stagnante, a 550°C per 1000 e 2600 ore. L'atmosfera al di sopra dei crogioli è stata controllata in modo tale che la prova avvenisse in condizioni 'dissolutive' rispetto alla magnetite, cioè, come si può verificare dal diagramma di Ellingham di Fig. 1, con un tenore di ossigeno insufficiente a garantire la stabilità dell'ossido di ferro. In altri termini, in un provino non ricoperto, con questo tenore di ossigeno non si formerebbe uno strato di ossido stabile tale da impedire l'attacco dissolutivo del piombo, e la corrosione procederebbe appunto in modo dissolutivo.

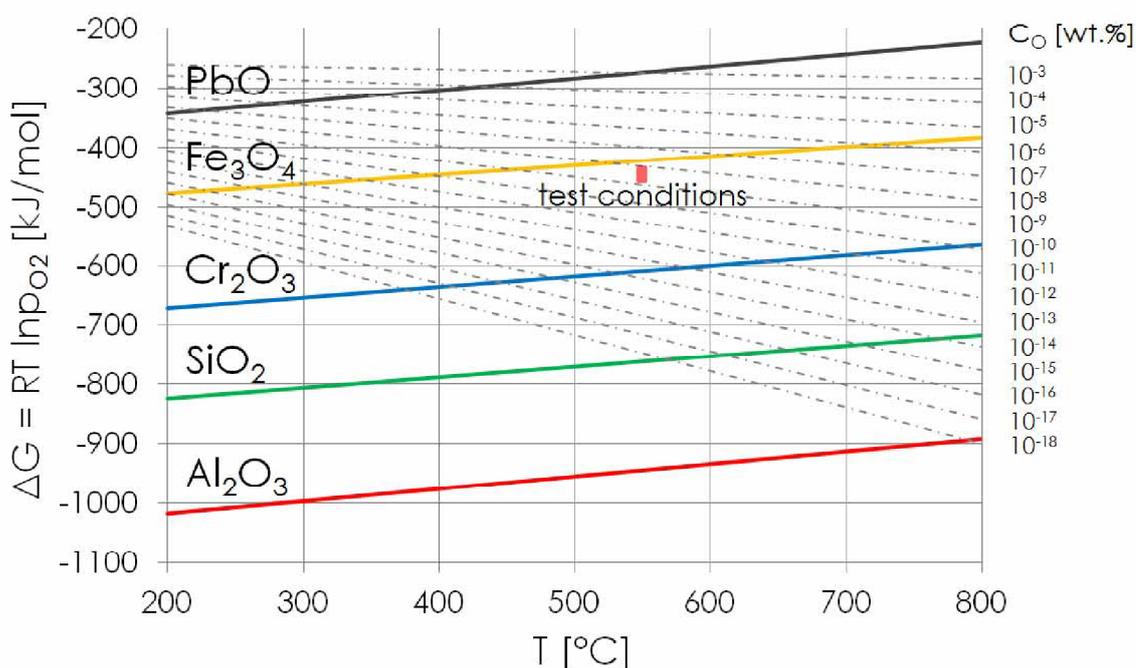


Figura 1. Diagramma di Ellingham, con l'indicazione delle condizioni in cui sono state svolte le prove di corrosione.

Al termine della prova i campioni sono stati analizzati. Da un punto di vista macroscopico non vi sono differenze apprezzabili rispetto ai campioni sottoposti a prove più brevi negli anni precedenti: all'atto dell'estrazione dei campioni solo piccole quantità di piombo rimangono adese ai campioni stessi, che mantengono un aspetto brillante. L'eventuale corrosione è stata valutata mediante l'analisi al SEM di cross sections dei campioni: alcune sezioni rappresentative sono presentate in Figg. 2 e 3. Non si osservano fenomeni corrosivi. Come già accaduto in altri casi, nelle cross section si possono osservare particelle di SiC: si tratta di un artefatto dovuto alla preparazione dei campioni, in particolare si tratta di particelle di abrasivo che sono rimaste inglobate nel sottile strato di piombo, ove esso è adeso.

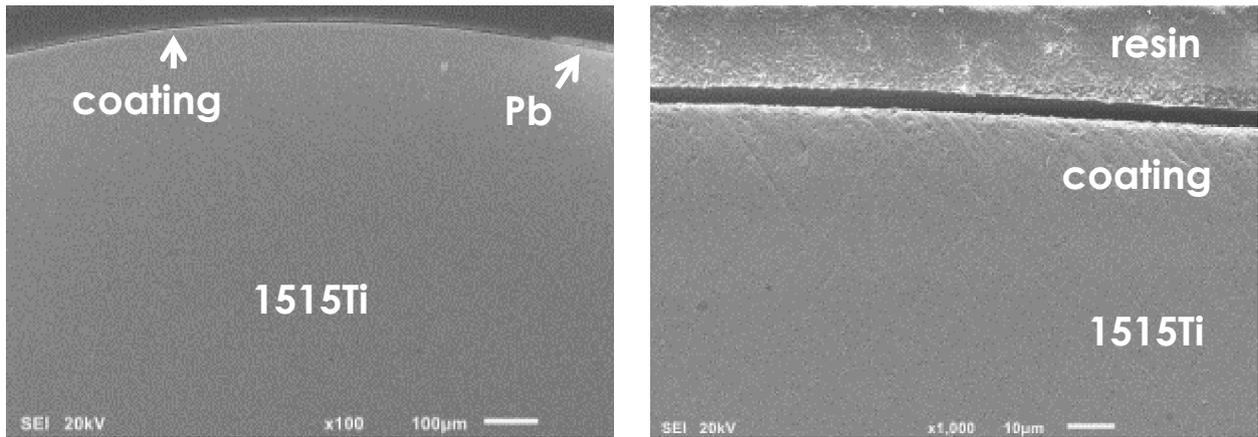


Figura 2. Cross sections dei campioni, al termine della prova di corrosione, a basso ingrandimento.

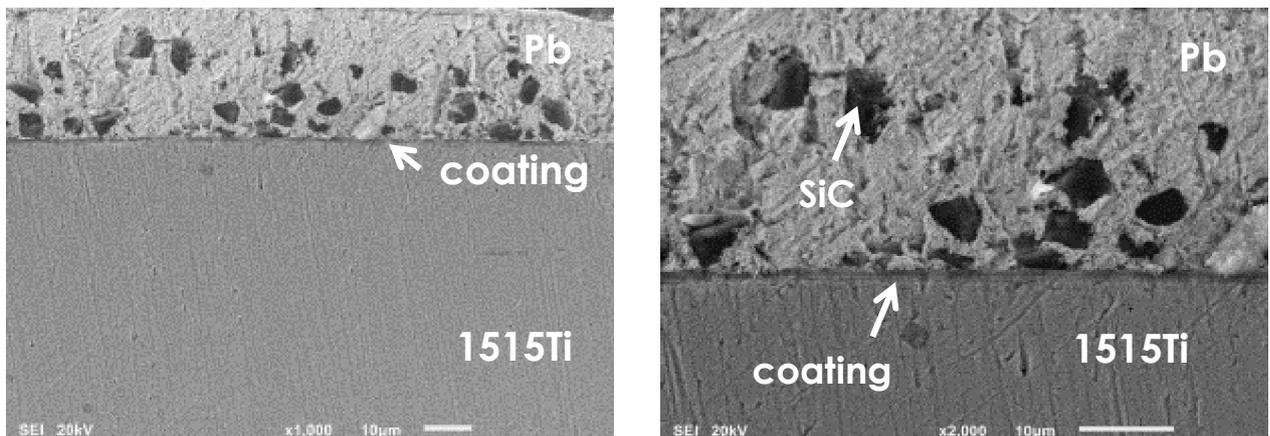


Figura 3. Cross sections dei campioni, al termine della prova di corrosione, a ingrandimento maggiore, in una regione in cui un film di piombo è rimasto adeso al campione; durante la preparazione dei campioni alcune particelle di SiC sono rimaste inglobate nel film di piombo.

Viene pertanto confermata, da queste prove di maggior durata, la buona resistenza alla corrosione dei rivestimenti di allumina deposta mediante PLD, in geometria cilindrica e senza l'interposizione di un 'buffer layer'.

3 Prove di deformazione accelerata

Una possibile causa di cedimento dei rivestimenti protettivi è rappresentata dalla deformazione del substrato: il rivestimento, ceramico, e meno capace di deformazione plastica rispetto al substrato metallico, può non essere in grado di seguire una deformazione plastica o di creep del substrato, e quindi può subire cricche e delaminazioni.

Il comportamento dei rivestimenti di allumina sotto deformazione plastica a temperatura ambiente è già stato esplorato con prove di piegatura in un precedente PAR, ottenendo risultati incoraggianti.

E' stata ora realizzata una prova semi-quantitativa, volta a una prima esplorazione del comportamento in condizioni di creep. La prova è stata realizzata come segue (vedi Fig. 4):

- ricopertura di tubi di AISI 316L, diametro 6 mm, con rivestimenti di allumina dello spessore di 1, 5 e 10 μm ;
- inserimento di una quantità calibrata di acqua, determinata in base alla pressione interna che si intende ottenere;
- riscaldamento, in aria, a 600 °C, alla velocità di 4 °C/min;
- mantenimento a 600 °C, in aria, per 4 ore
- raffreddamento;
- osservazione dello stato del coating..



Figura 4. Provini per le prove di deformazione accelerata.

Al fine di limitare la durata delle prove sono state utilizzate pressioni tali da indurre sforzi rilevanti, e velocità di deformazione elevate; le prove potrebbero quindi essere classificate come prove di creep accelerato. In particolare, su tubi del diametro di 6 mm, non molto diverso dal diametro previsto per gli elementi di combustibile dei reattori a piombo, la velocità di deformazione diametrale può essere stimata nell'ordine della decina di $\mu\text{m}/\text{h}$. I documenti disponibili indicano, per una permanenza in reattore di 5 anni, una velocità di deformazione diametrale dell'ordine di $10^{-3} \mu\text{m}/\text{h}$, cioè quattro ordini di grandezza inferiore a quella ottenuta nelle presenti prove.

Il test alla pressione più elevata si è concluso prematuramente in seguito all'esplosione del tubo. Questo conferma che gli sforzi indotti sono particolarmente rilevanti, tali da indurre velocità di deformazione relativamente elevate. Dal punto di vista del coating questa è una condizione di cemento particolarmente severa, non molto diversa da quella dovuta alla deformazione plastica, perché la deformazione, anche se avviene in temperatura, non consente a meccanismi di deformazione del tipo del creep, che potrebbero attivarsi anche nel coating, di fornire deformazioni apprezzabili, che potrebbero rilassare gli stati di sforzo indotti dalla deformazione del substrato.

Le condizioni di prova sono riassunte in Tabella 1.

Tabella 1: condizioni di prova nei 3 test A, B e C.

	test A	test B	test C
Pressione interna (Mpa)	≈ 50	≈ 60	≈ 80
Sforzo equivalente (Mpa)	225	315	360

Le osservazioni sui campioni a fine prova, e le indagini al SEM, sono presentate nelle Figure 5 – 9.

Test A: sforzo equivalente ≈ 225 Mpa, a 600 °C per 4 ore

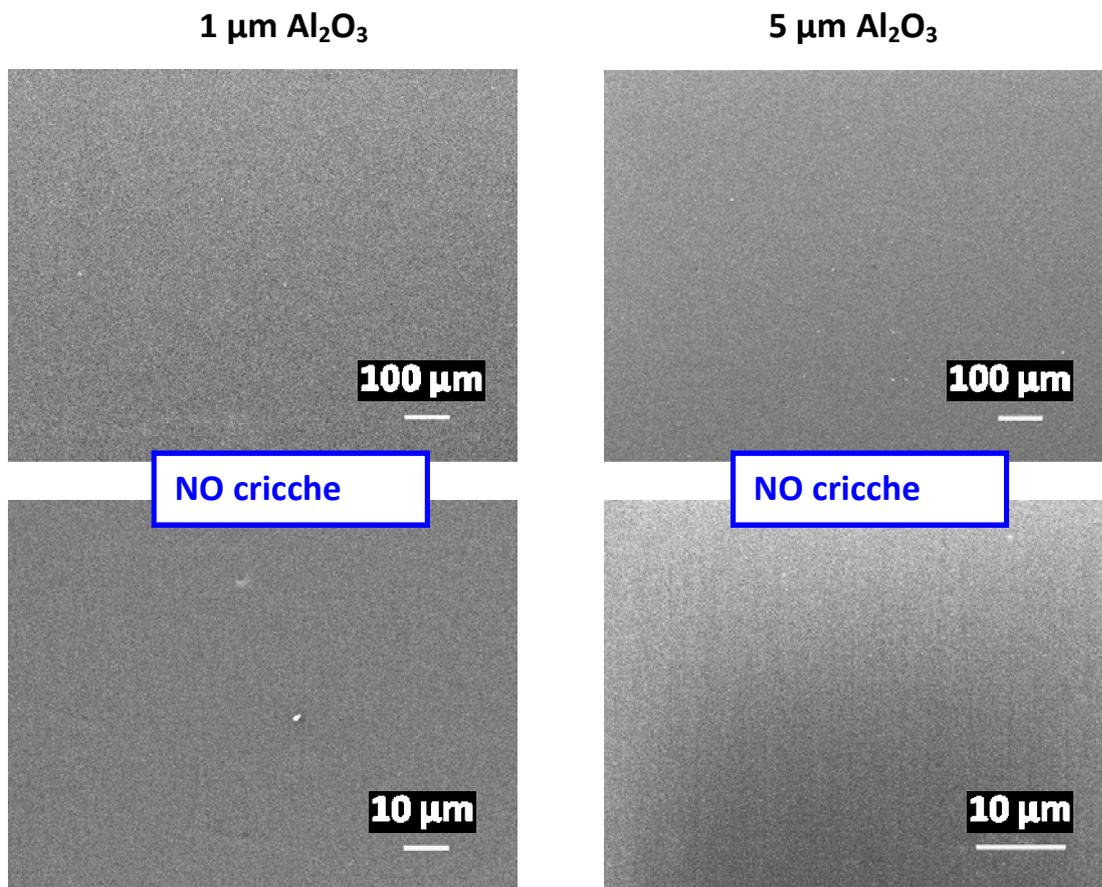


Figura 5. Immagini SEM dei rivestimenti aventi spessore di 1 μm e 5 μm , al termine del test A.

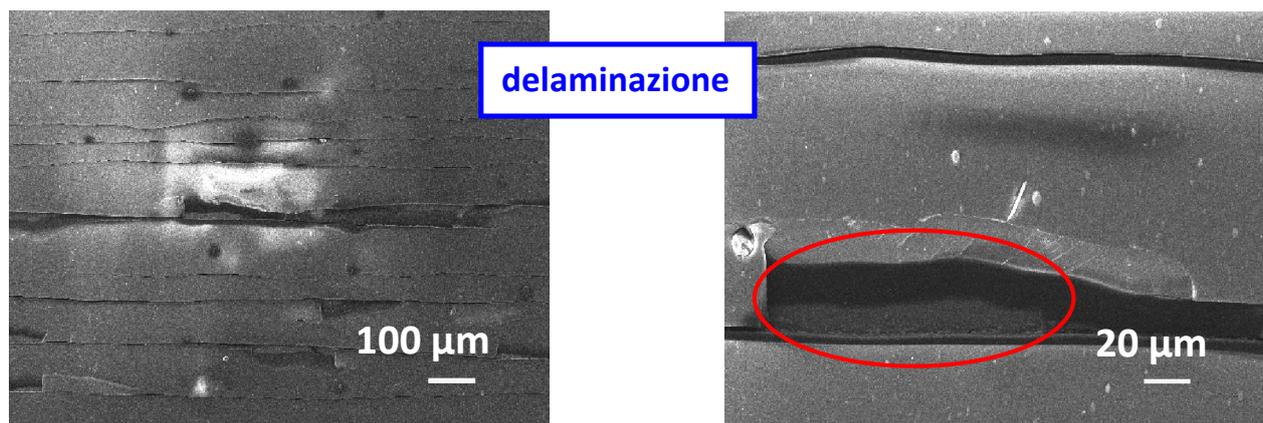


Figura 6. Immagini SEM del rivestimento avente spessore di 10 μm , al termine del test A.

Test B: sforzo equivalente ≈ 315 Mpa, a 600 °C per 4 ore

$1 \mu\text{m Al}_2\text{O}_3$

$5 \mu\text{m Al}_2\text{O}_3$

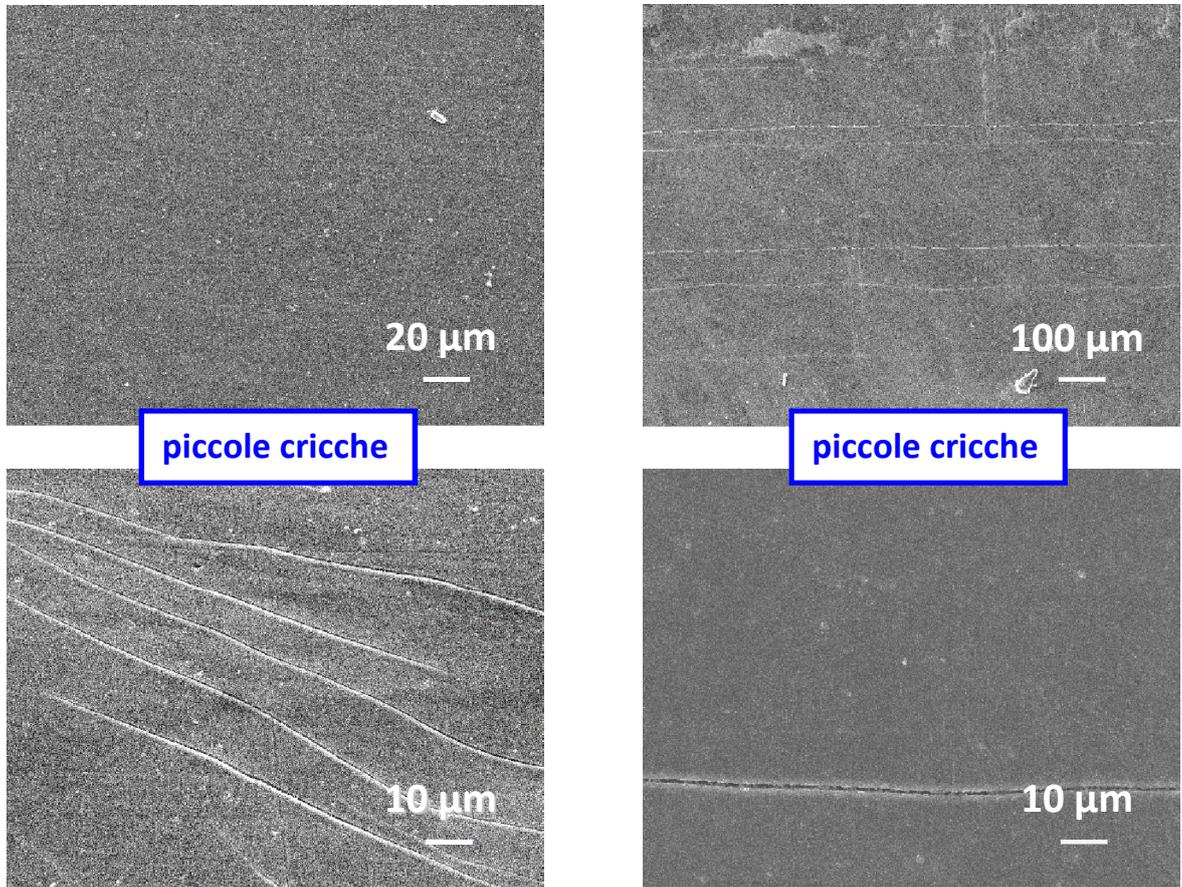


Figura 7. Immagini SEM dei rivestimenti aventi spessore di $1 \mu\text{m}$ e $5 \mu\text{m}$, al termine del test B.

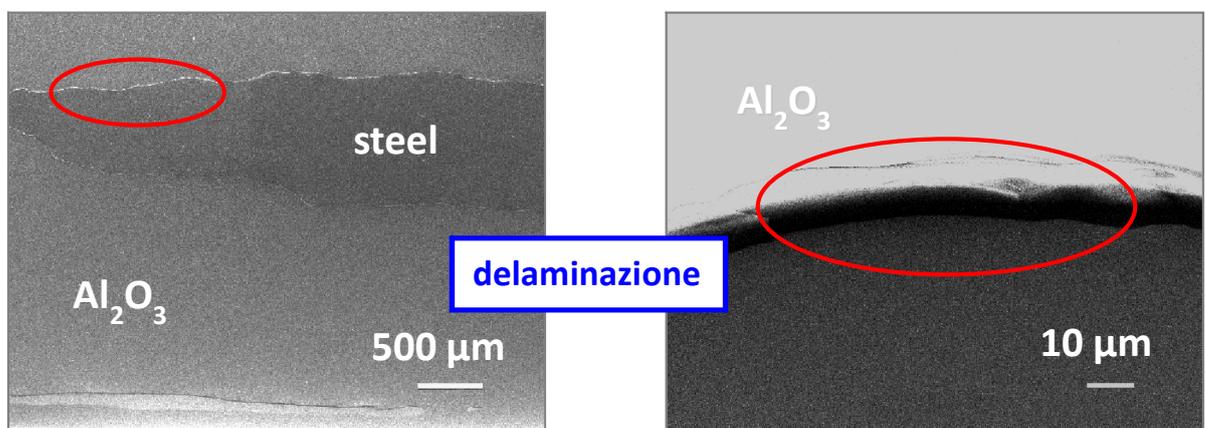
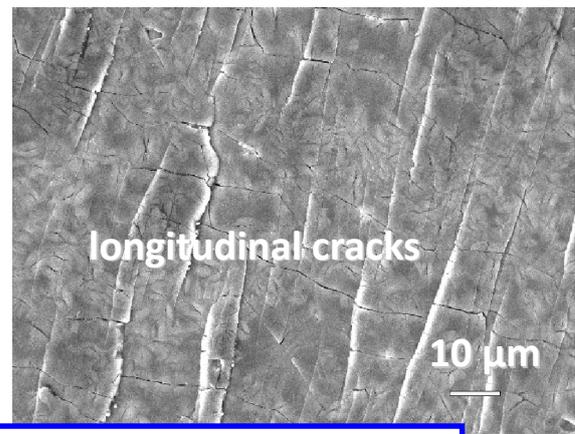
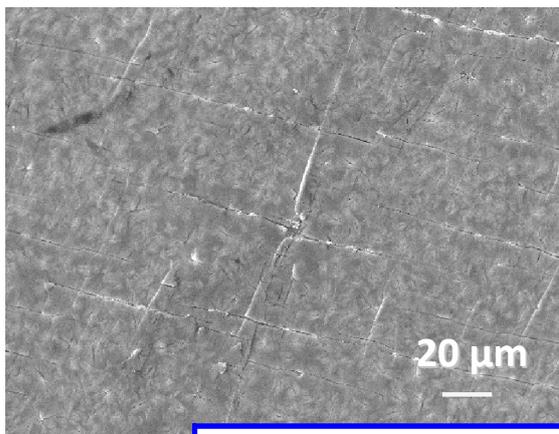


Figura 8. Immagini SEM del rivestimento avente spessore di $10 \mu\text{m}$, al termine del test B.

Test C: sforzo equivalente ≈ 360 Mpa, a 600 °C: esplosione prima di 4 ore



adesione mantenuta - la superficie rimane brillante

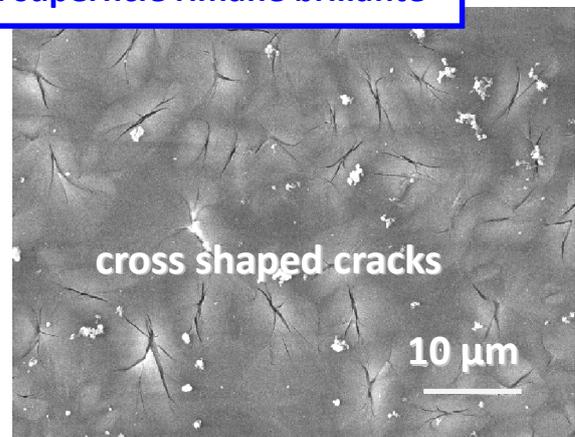
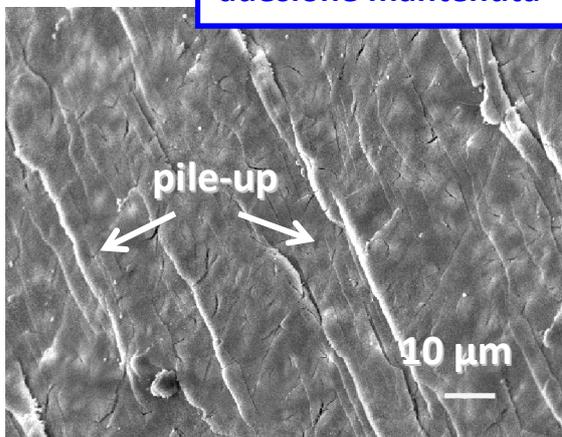


Figura 9. Immagini SEM del rivestimento avente spessore di 1 μm , al termine del test C.

Le osservazioni sui risultati delle prove possono essere sintetizzate come segue, per i 3 livelli di sforzo utilizzati:

- l'adesione e la continuità dei rivestimenti sono meglio preservate per i rivestimenti più sottili;
- per i rivestimenti aventi spessore di 1 μm e 5 μm non si osserva delaminazione, neanche dopo un evento severo come l'esplosione del tubo;
- per i rivestimenti aventi spessore di 1 μm e 5 μm si osservano nano-cricche (500 – 800 nm) localizzate per lo sforzo intermedio, mentre non si osservano difetti per il livello di sforzo più basso;
- per i rivestimenti aventi spessore di 10 μm si osservano cricche e delaminazione, anche per i due livelli di sforzo più bassi.

Si tratta di risultati positivi, perché da un lato confermano le buone proprietà di adesione, e dall'altro indicano, almeno per i rivestimenti di 1 μm e 5 μm , la capacità di seguire, senza danneggiarsi o riportando danni contenuti, deformazioni inelastiche significative dei substrati.

Nella valutazione di questi risultati occorre inoltre tenere presente che le prove sono state condotte a 600 °C, e, come già sottolineato, con velocità di deformazione molto superiori a quelle previste in reattore (circa 4 ordini di grandezza più elevate), e quindi tali da non permettere, nei rivestimenti, l'azione di meccanismi di deformazione per creep, che potrebbero attivarsi anche nei rivestimenti stessi, ma potrebbero indurre solo velocità di deformazione più basse. Una valutazione più significativa, e quantitativa, del comportamento dei rivestimenti richiederà prove a velocità di deformazione più realistiche, quindi di durata molto maggiore.

4 Conclusioni

Con il presente PAR sono stati ottenuti alcuni risultati importanti.

In primo luogo, utilizzando i campioni di geometria cilindrica (realizzati grazie al portacampioni – manipolatore sviluppato nei PAR precedenti) e depositando i rivestimenti senza l'interposizione di un buffer layer (come discusso con il PAR 2014), la resistenza alla corrosione in piombo stagnante a 550°C in condizioni "dissolutive", che era già stata verificata con prove di 500 ore, è stata verificata anche con prove di 1000 ore e di 2600 ore. In particolare, non sono stati osservati fenomeni di corrosione, né sono state osservate degradazioni o alterazione dei ricoprimenti, la cui eventuale presenza avrebbe potuto far temere l'approssimarsi di un inizio di cedimento.

In secondo luogo, sempre con i campioni di geometria cilindrica, che generano per le prove termo-meccaniche condizioni di vincolo ben più gravose e rappresentative di quelle ottenibili con campioni a geometria di piattina, sono state condotte prove esplorative di creep accelerato, con livelli di sforzo significativi, anche tali da provocare il completo cedimento dei campioni, e comunque tali da causare deformazioni dei substrati a velocità molto maggiori di quelle prevista in esercizio.

I risultati confermano le ottime proprietà di adesione dei rivestimenti, che rimangono in posizione, sia pur criccati, anche a seguito del completo cedimento dei campioni, e mostrano una certa capacità dei rivestimenti, in particolare per gli spessori più piccoli, di seguire, riportando danni modesti o addirittura nulli, deformazioni inelastiche apprezzabili dei substrati.

Una valutazione quantitativa di questa capacità, in particolare per i rivestimenti di maggiore spessore, che la presentano in minore misura, potrà giungere da prove di creep condotte a velocità di deformazione più realistiche.

5 Abbreviazioni ed acronimi

CNST: Center for Nano Science and Technology

CVD: Chemical Vapor Deposition

IIT: Istituto Italiano di Tecnologia

PLD: Pulsed Laser Deposition

PoliMi: Politecnico di Milano

PS: Plasma Spray

SEM: Scanning Electron Microscopy

XRD: X-Ray Diffraction