



Ricerca di Sistema elettrico

Prove di CREEP-RUPTURE su materiali strutturali ricoperti per applicazioni in sistemi refrigerati a metallo liquido pesante ed upgrade del sistema di monitoraggio e controllo dell'ossigeno

Antonino Coglitore, Alessandra Strafella

PROVE DI CREEP-RUPTURE SU MATERIALI STRUTTURALI RICOPERTI PER APPLICAZIONI IN SISTEMI REFRIGERATI A METALLO LIQUIDO PESANTE ED UPGRADE DEL SISTEMA DI MONITORAGGIO E CONTROLLO DELL'OSSIGENO

Antonino Coglitore, Alessandra Strafella (ENEA)

Settembre 2017

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2016

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: Sviluppo Materiali e Chimica del Refrigerante

Responsabile del Progetto: Mariano Tarantino, ENEA

Titolo

Prove di CREEP-RUPTURE su materiali strutturali ricoperti per applicazioni in sistemi refrigerati a metallo liquido pesante ed upgrade del sistema di monitoraggio e controllo dell'ossigeno

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

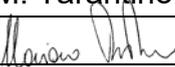
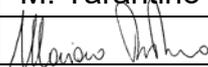
Sommario

In accordo con le attività svolte nel PAR2012 LP2 B1 dell' ADP ENEA-MSE nel PAR2013 LP2 B1 dell' ADP ENEA-MSE del PAR2014 LP2 B1 dell' ADP ENEA-MSE e del PAR2015 LP2 B1 dell' ADP ENEA-MSE, che avevano come obiettivo la caratterizzazione termomeccanica a lungo termine "CREEP-RUPTURE" di materiali strutturali convenzionali (acciai austenitici e acciai ferritici/martensitici) ricoperti a base di FeAl, FeCrAl e TiN simulando le condizioni operative tipiche del sistema LFR.

Sono state eseguite delle prove nelle seguenti condizioni del materiale di riferimento individuato nel ADP ENEA-MSE PAR2013 LP2.b1_h, T91:

- 550°C; 265MPa; in aria;
- 550°C; 250MPa; in aria;
- 550°C; 250MPa; in Pb;
- 550°C; 210MPa; in aria;
- 550°C; 210MPa; in Pb.

Note
Autori: A. Coglitore, A. Strafella
Copia n.
In carico a:

2			NOME			
			FIRMA			
1			NOME			
			FIRMA			
0	EMISSIONE		NOME	A. Coglitore	M. Tarantino	M. Tarantino
			FIRMA			
REV.	DESCRIZIONE	DATA		REDAZIONE	CONVALIDA	APPROVAZIONE

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	ADPFISS – LP2 – 146	0	L	2	19

LIST OF REVISIONS

Revision	Date	Scope of revision	Page
0	20/10/2016	First issue	19

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	ADPFISS – LP2 – 146	0	L	3	19

LIST OF CONTENTS

List of Revisions	2
List of abbreviations.....	4
1 Introduzione	5
2.1 Parametri di prova	7
2.2 Test di creep sul campione [277] PM58516	8
2.3 Test di creep sul campione [275] PM58412	9
2.4 Test di creep sul campione [273] PM58212	10
2.5 Test di creep sul campione [274] PM58312	11
2.6 Test di creep sul campione [276] PM58412	11
3 Risultati	13
3.1 Confronto prove in aria	13
3.2 Confronto prova in aria e prova in piombo a 210MPa	14
3.3 Confronto prova in aria e prova in piombo a 250MPa	15
4 Upgrade del sistema di. monitoraggio e controllo ossigeno	17
5 Conclusioni	18
List of references	19

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	ADPFISS – LP2 – 146	0	L	5	19

1 Introduzione

Nell'ambito del PAR2016, in accordo con i rapporti tecnici dal titolo “Messa a punto di prove meccaniche in piombo liquido stagnante per la caratterizzazione di materiali strutturali ricoperti per applicazioni nucleari” relativo al PAR2012 LP2 B1 dell’ ADP ENEA-MSE e “Prove di CREEP-RUPTURE su materiali strutturali ricoperti per applicazioni in sistemi refrigerati a metallo liquido pesante” relativo al PAR2013 LP2 B1, del PAR2014 LP2 B1 e del PAR2015 LP2 B1 dell’ ADP ENEA-MSE, che aveva come obiettivo di caratterizzare con prove termomeccaniche a lungo termine “CREEP-RUPTURE” materiali strutturali convenzionali (acciai austenitici e acciai ferritici/martensitici) ricoperti a base di FeAl, FeCrAl e TiN simulando le condizioni operative tipiche del sistema LFR, ENEA ha eseguito i test in aria ed in metallo liquido per verificare quanto limita la corrosione del piombo sui materiali presi come riferimento. Inoltre si è iniziata la progettazione di massima di una nuova facility per la conduzione di test in metallo liquido con il controllo della concentrazione di ossigeno. In particolar modo, nell’ambito del PAR2016 si è proceduto con la caratterizzazione del T91, iniziata nell’ambito del PAR2015 LP2 B1 dell’ ADP ENEA-MSE. In particolare sono state svolte le seguenti prove:

- 550°C; 265MPa; in aria;
- 550°C; 250MPa; in aria;
- 550°C; 250MPa; in Pb;
- 550°C; 210MPa; in aria;
- 550°C; 210MPa; in Pb.

Le curve risultanti sono state quindi elaborate e confrontate fra loro.

I test di creep sono stati eseguiti con lo strumento MAYER & SON T.C. 20 che ha le seguenti caratteristiche:

- Carico max applicabile: 20kN
- Tmax ≈ 1000 °C

Di seguito alcune foto che illustrano il posizionamento del campione nello strumento in aria (figura 1,2,3 e 4) e in piombo (figura 5 e 6).

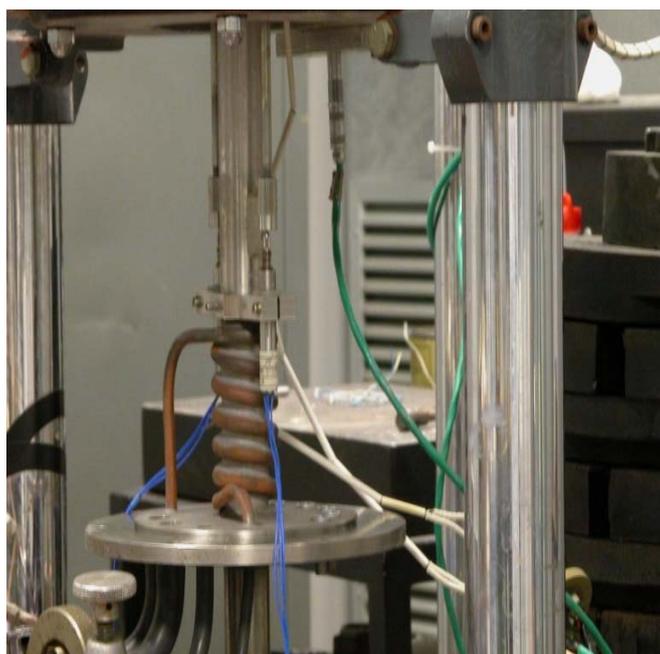
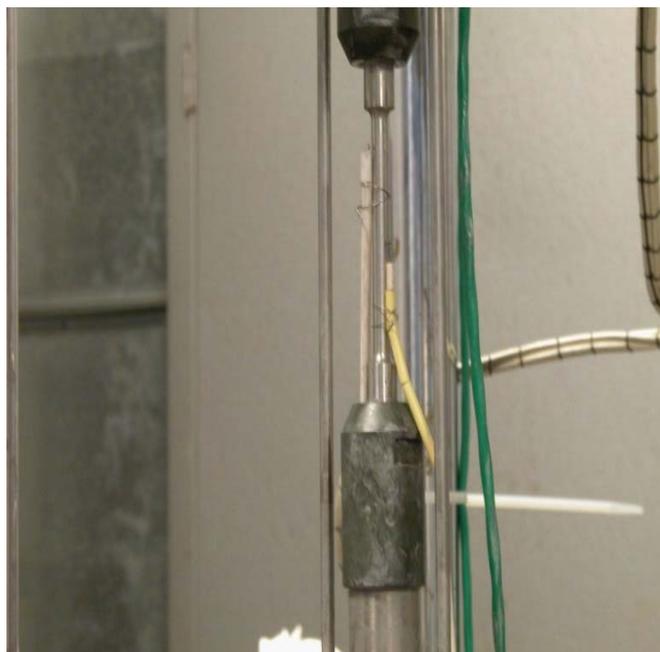
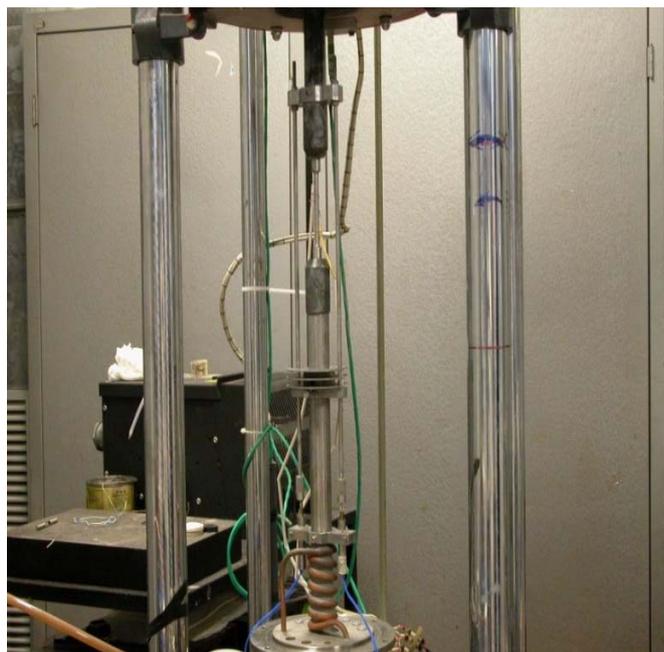


Figure 1, 2, 3 e 4: montaggio campioni in aria



Figure 5 e 6: montaggio campioni in Pb

2.1 Parametri di prova

I parametri principali per il test di creep sono la temperatura ed il carico. La temperatura scelta è 550° C, in accordo con quanto esposto nel rapporto tecnico ADPFISS – LP2 –066 relativo al PAR2013 dell' ADP ENEA-MSE.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	ADPFISS – LP2 – 146	0	L	8	19

Le prove a trazione sul materiale di riferimento, T91, hanno fornito informazioni utili per l'individuazione di opportuni carichi per il test di Creep. In particolare, si è scelto di adoperare carichi minori dello stress di snervamento ($\sigma_{sn} = 360\text{MPa}$, vedi Allegato A):

- 265MPa
- 250MPa
- 210MPa

Sono stati condotti anche test in piombo:

- 250MPa
- 210MPa

I risultati dei test sono riportati nei paragrafi successivi.

2.2 Test di creep sul campione [277] PM58516

La prova è attualmente in corso in quanto il campione non è giunto a rottura. La condizioni di prova sono:

- $T = 550^\circ\text{C}$
- $\sigma = 265\text{MPa}$
- Nome campione: [277] PM58516
- Ambiente di prova: Aria

La curva risultante è riportata nella figura seguente (figura 7).

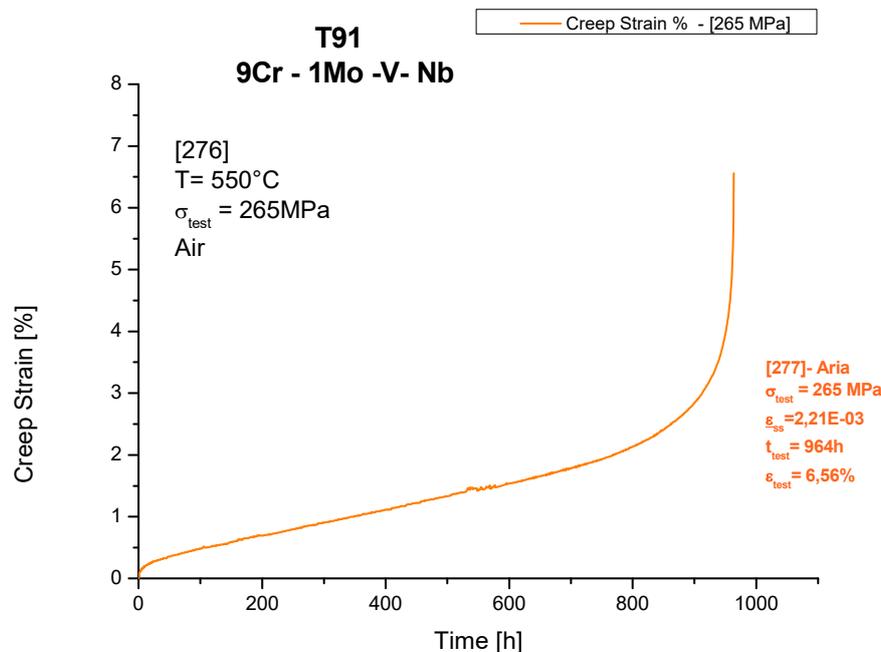


Figura 7: curva di creep relativa al campione [277] PM58516

Ipotizzando che si è giunti nel secondario, è stato quindi calcolato uno dei parametri più importanti del test di creep: la steady state creep rate (sscr), ossia la velocità di deformazione del creep secondario che è l'unica velocità costante nel tempo.

2.3 Test di creep sul campione [275] PM58412

Il test è iniziato nell'ambito del PAR2015 LP2 B1. Le condizioni di prova sono:

- $T = 550^{\circ}\text{C}$
- $\sigma = 250\text{MPa}$
- nome campione: [275] PM58412
- Ambiente di prova: Aria

La curva risultante è riportata nella figura seguente (figura 8).

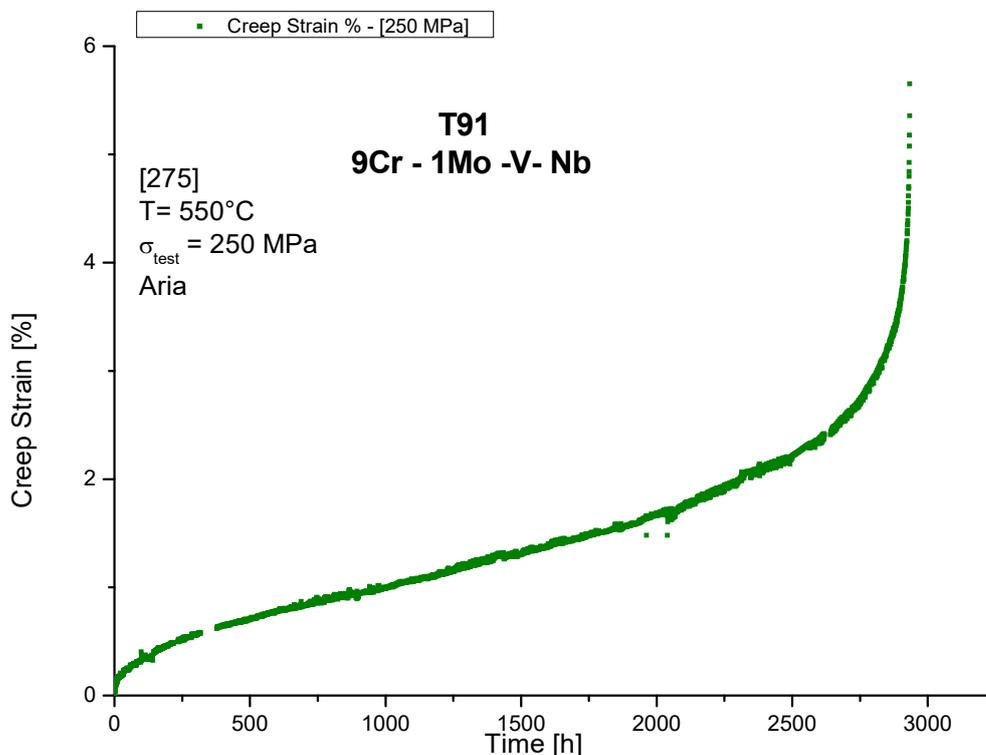


Figura 8: curva di creep relativa al campione [275] PM58412

Come risulta evidente dalla figura 8, visto che il campione è anche giunto a rottura, il secondario è ben definito e la sscr è stata quindi calcolata con un'elevata attendibilità, utilizzando il metodo del fit lineare nel secondario.

2.4 Test di creep sul campione [273] PM58212

La prova è attualmente in corso ed è stata iniziata nell'ambito del PAR2015 LP2 B1. Le condizioni di prova sono:

- T = 550°C
- $\sigma = 210\text{MPa}$
- Nome campione: [273] PM58212
- Ambiente di prova: Aria

La curva risultante è riportata nella figura seguente (figura9).

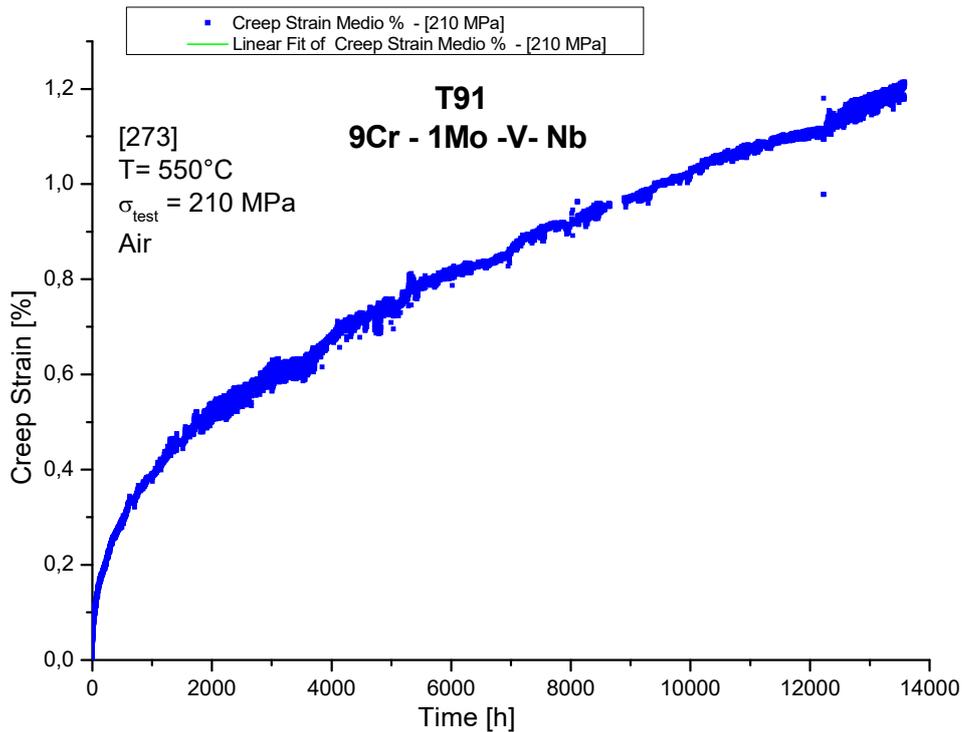


Figura 9: curva di creep relativa al campione [273] PM58212

Anche per questa prova è stata calcolata la sscr, mediante il metodo del fit lineare del secondario.

σ [MPa]	Sscr [%/h]	Metodologia calcolo
210	$5,20 \cdot 10^{-5}$	fit lineare

Tabella 1

È stato calcolato il valore della sscr (tabella 1), avendo un secondario ben definito.

2.5 Test di creep sul campione [274] PM58312

Al fine di simulare il comportamento del materiale in ambiente ostile, è stata effettuata una prova di creep in Pb in saturazione di ossigeno. Il carico applicato è stato 210MPa, analogo al campione [273] PM58212. Questo ha permesso di valutare la variazione delle proprietà a creep dovuta alla corrosione del Pb.

I parametri utilizzati per il test sono stati:

- $T = 550^{\circ}\text{C}$
- $\sigma = 210\text{MPa}$
- Nome campione: [274] PM58312
- Ambiente di prova: Piombo

Le curve risultanti dalla registrazione dei trasduttori (A e B) e la loro media sono riportate nella figura seguente (figura 10).

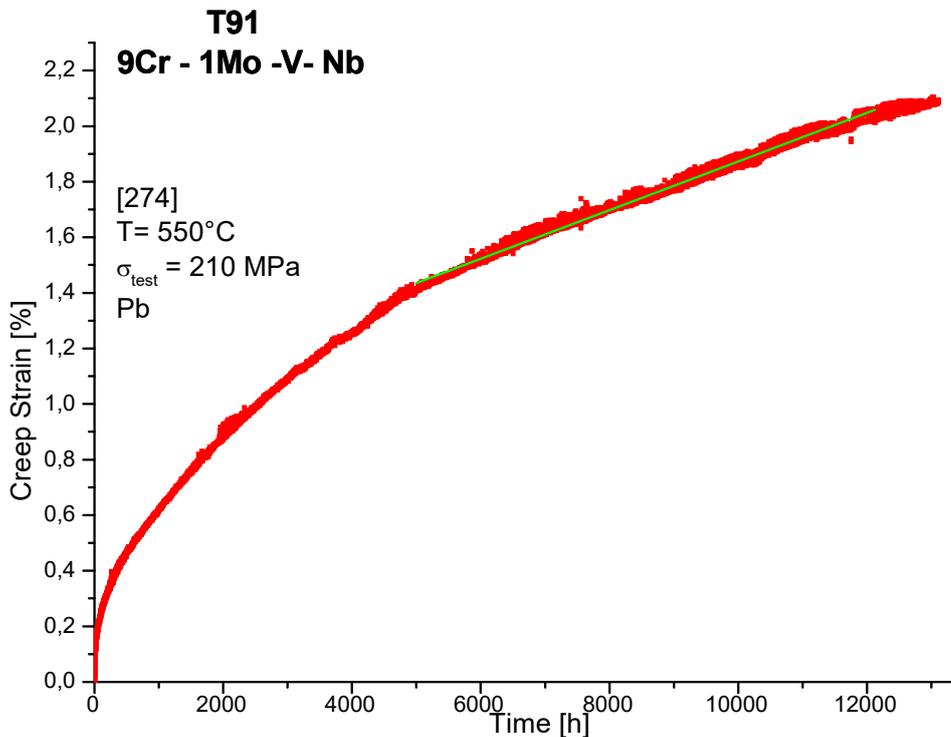


Figura 10: curva di creep relativa al campione [274] PM58312

2.6 Test di creep sul campione [276] PM58412

Come è stato fatto per il campione precedente, [274] PM58312, per simulare il comportamento del materiale in ambiente ostile, è stata effettuata una prova di creep in Pb in saturazione di ossigeno. Il carico applicato è di 250MPa, analogo al campione [275] PM PM58412.

In particolare le condizioni di prova sono:

- $T = 550^{\circ}\text{C}$
- $\sigma = 250\text{MPa}$
- nome campione: [276] PM58412
- Ambiente di prova: Pb

La curva risultante è riportata nella figura seguente (figura 11).

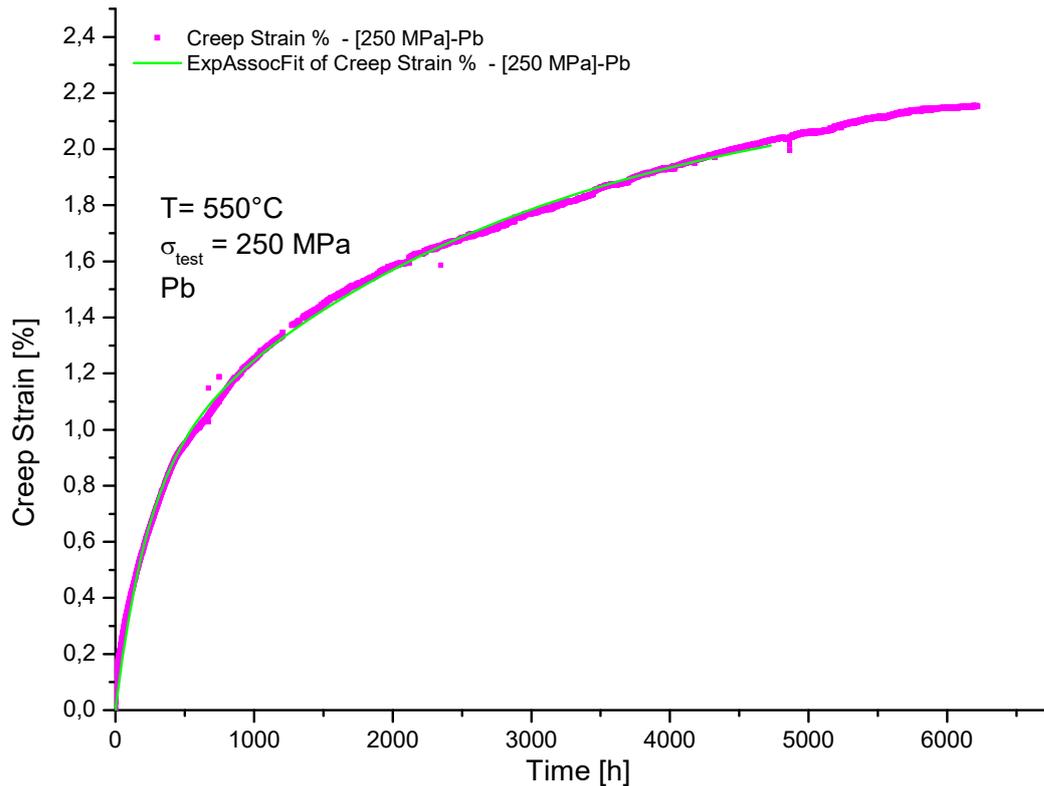


Figura 11: curva di creep relativa al campione [276] PM58412

3 Risultati

3.1 Confronto prove in aria

La figura 12 illustra tutte le curve ottenute per i test di Creep effettuati in aria tenuto conto anche del preliminare condotto nel PAR2015 LP2 B1.

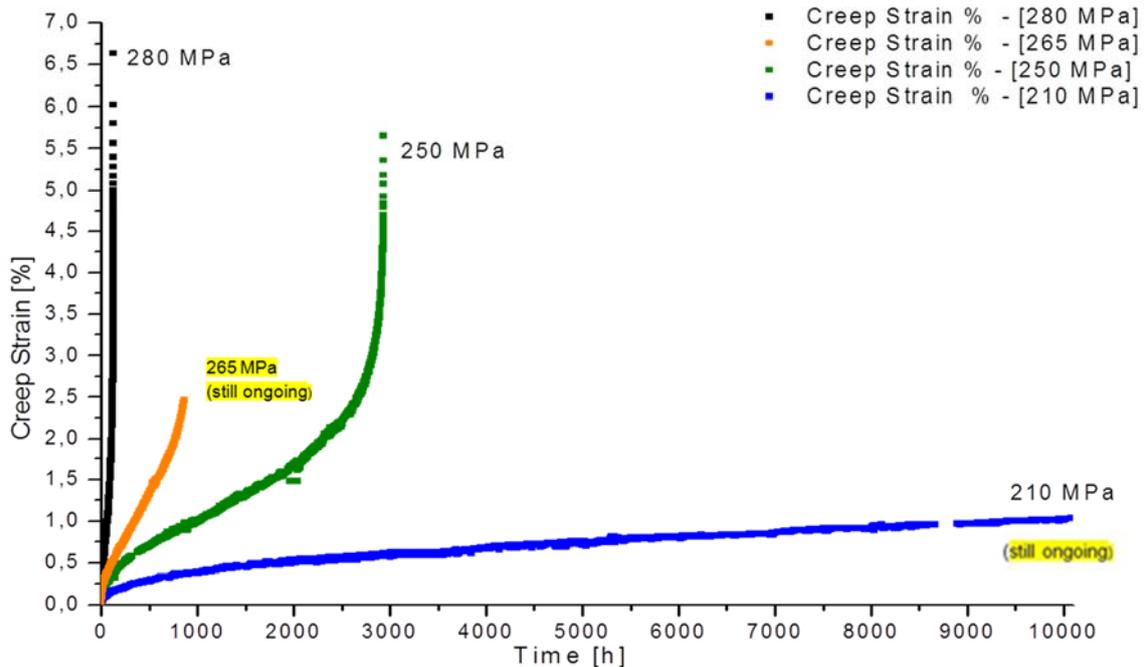


Figura 12: confronto curve di creep in aria

I risultati sono coerenti con le aspettative. Si può infatti notare come all'aumentare del carico aumentino le velocità di deformazione.

Si è riusciti a portare a rottura in tempi accettabili i campione sottoposto a 280MPa a 250 MPa.

Gli altri due test, pur non essendo arrivati a rottura in tempi compatibili con il presente rapporto tecnico, hanno fornito importanti informazioni sul secondario.

Il calcolo della steady state creep rate (sscr) è infatti coerente con le aspettative: molto lenta per sollecitazioni basse, aumenta all'aumentare del carico.

In figura 13, sono stati riportati i punti sperimentali della sscr e il relativo fit lineare, secondo la Norton, e coerente con le aspettative.

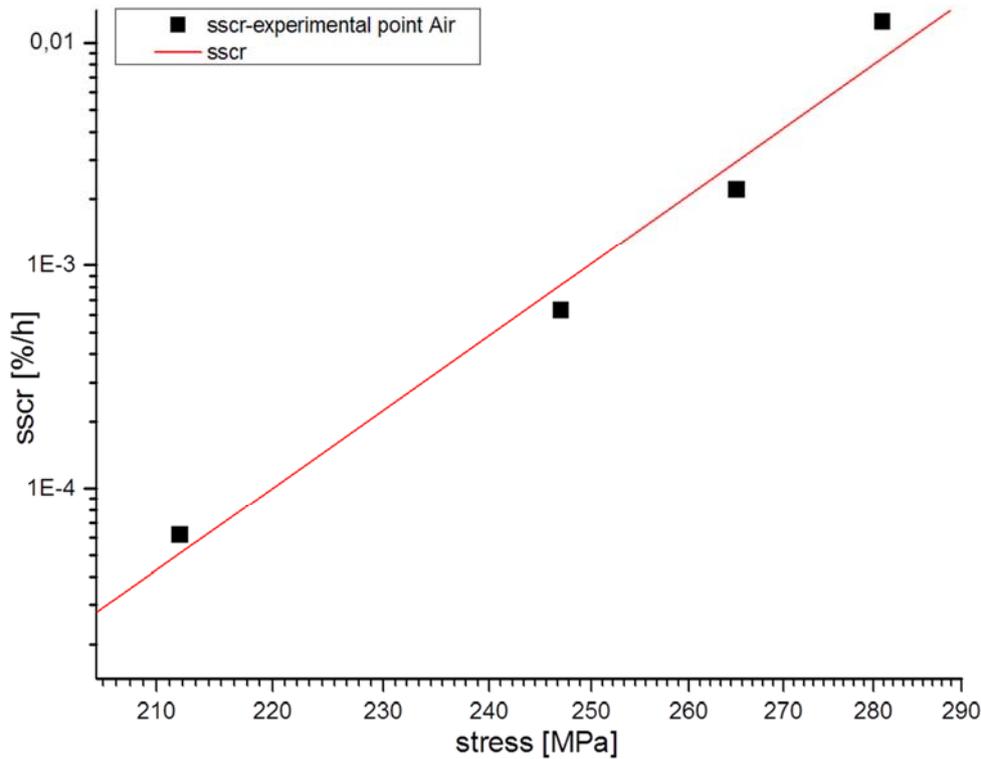


Figura 13: SSCR

Nella tabella 2 sono riportate le sscr relative alle prove in aria.

σ [MPa]	Sscr [%/h]
280	1,40*10 ⁻²
265	2,21*10 ⁻³
250	6,43*10 ⁻⁴
210	5,20*10 ⁻⁵

Tabella 2

L'attendibilità dei risultati ottenuti (tabella 2) è confermata da quanto trovato in letteratura per gli acciai al 9% Cr.

3.2 Confronto prova in aria e prova in piombo a 210MPa

La figura 14 illustra le curve ottenute per i test di Creep effettuati a 210MPa in ambienti diversi: aria e piombo.

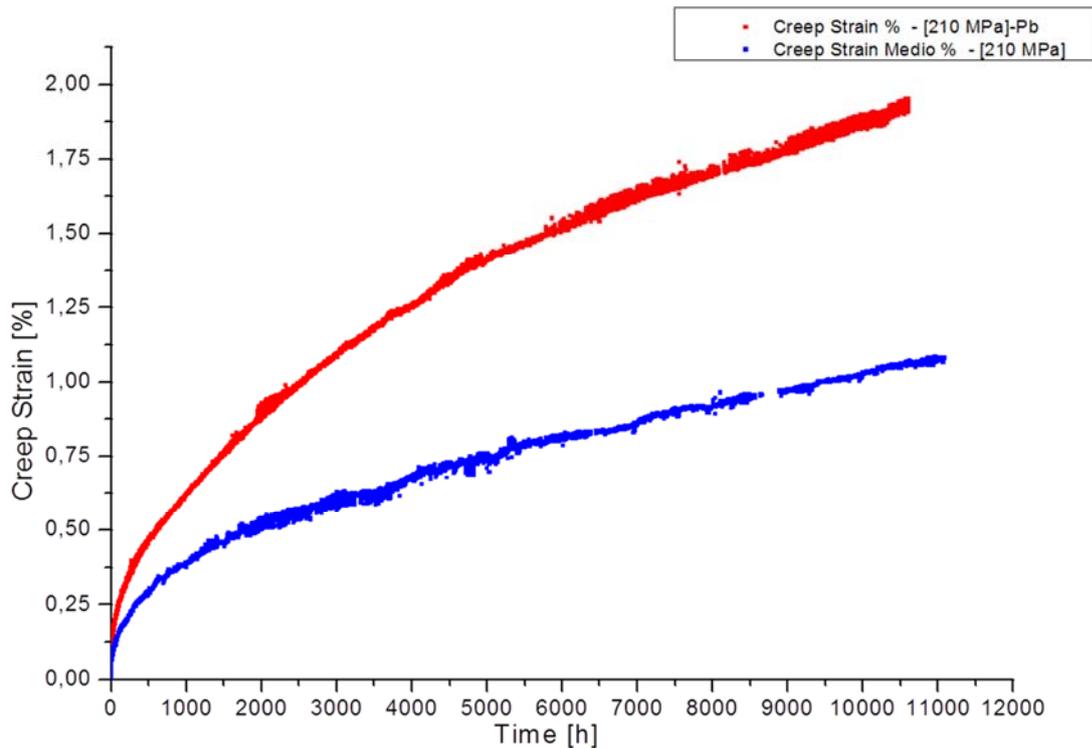


Figura 14: confronto curva di creep in aria e in piombo a 210MPa

Da una preliminare analisi, visto che i test sono attualmente in corso, si può ipotizzare che la corrosione a piombo induce un aumento del creep, come previsto. La seguente considerazione può essere fatta:

- la forma della curva di creep in piombo ed in aria è diversa: dopo la fase primaria, la curva di creep in piombo mostra un diverso passo lineare con una pendenza decrescente, fino a diventare costante a circa 5000 ore;
- ad oggi, la differenza di percentuale di creep tra la curva in aria ed in piombo è di circa 0,85.

Come evidenziato dalla figura 12, i risultati sono coerenti con le aspettative, in quanto per il test in Pb si ha un aumento della sscr quindi un decremento delle proprietà a creep.

La valutazione complessiva dell'effetto corrosivo del piombo sul T91 e la sua reale influenza sulle proprietà a creep verrà fatta a valle della campagna sperimentale, attualmente in corso.

3.3 Confronto prova in aria e prova in piombo a 250MPa

Per capire meglio l'effetto della corrosione del piombo, è necessario discutere la prova in piombo e aria a livelli di stress più elevati (250 MPa), come mostrato nella Figura 15, dove viene mostrato il confronto tra curva in aria e piombo a 250 MPa.

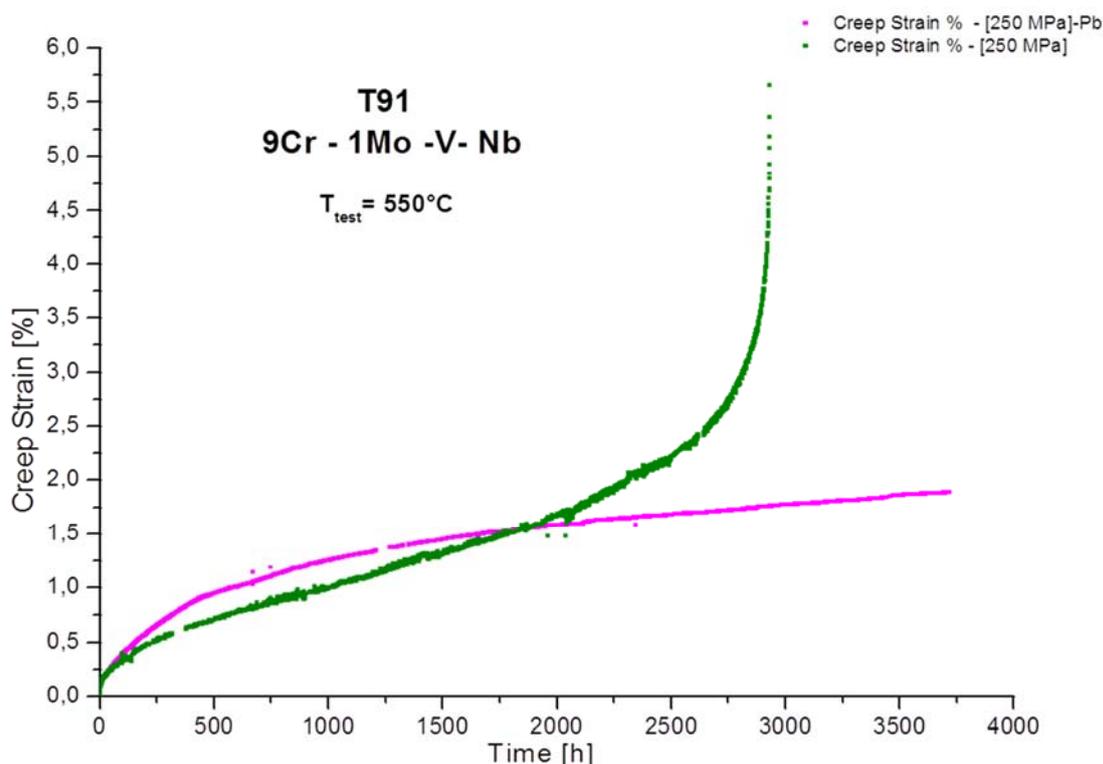


Figura 15: confronto curva di creep in aria e in piombo a 250MPa

Infatti, si può notare che fino a 1850 h, il campione in piombo ha una deformazione a creep superiore a quella in aria, come previsto. Può anche essere notato che la velocità di creep rallenta in maniera discontinua prima di raggiungere la stabilità. Pertanto, si può presumere che ci siano due meccanismi di creep in concorrenza: la corrosione a piombo con il conseguente effetto LME (Liquid Metal Embrittlement) cioè la perdita della duttilità materiale e la passivazione in acciaio con la formazione di uno strato di ossido protettivo.

Per un tempo superiore a 1850 ore, il campione in piombo è caratterizzato da un particolare comportamento creep: si può osservare una inversione di tendenza e questo supporta l'ipotesi dei due meccanismi concorrenti. Il creep misurato durante il test in piombo è inferiore a quello misurato nell'aria; la velocità di creep diminuisce con il tempo, diventa costante dopo un lungo periodo e il suo valore è inferiore a quello in aria.

Inoltre, la formazione dello strato di ossido sulla superficie dell'acciaio è cruciale, impedendo la dissoluzione degli elementi leganti nel metallo liquido, fino al suo cracking. Il danno dello strato di ossido induce un contatto diretto tra metallo liquido ed acciaio. Questa è la pre-condizione per la suscettibilità a LME.

Questi due meccanismi concorrenti hanno causato una diminuzione globale del valore sscr in piombo chiaramente evidente nel campione testato di 250 MPa (figura 15). Questa ipotesi potrà essere validata da ulteriori prove in piombo e da una metallografia e frattografia del campione in piombo dopo rottura.

4 Upgrade del sistema di monitoraggio e controllo ossigeno

Nell'ambito del PAR2016 si è iniziata la progettazione di una nuova facility di prova per effettuare dei test di CREEP-RUPTURE in Pb con il controllo della concentrazione di ossigeno. Questo è necessario in quanto negli LFR è richiesta una determinata concentrazione di ossigeno, quanto basta per la passivazione degli acciai che lo costituiscono, ma non troppo elevata, in modo tale da non formare degli ossidi di Pb.

Per determinare la concentrazione dell'ossigeno all'interno della nuova facility di prova verranno utilizzati dei sensori Pt-air (Platino-Aria). Il sensore ha una lunghezza di 250 mm ed è costituito da un tubo chiuso con una estremità di YPSZ con un diametro esterno e interno rispettivamente di 6 e 3 mm. Il cavo elettrico dell'elettrodo di riferimento è un filo di acciaio inossidabile 316Ti con una punta in platino a contatto con il fondo del tubo YPSZ.

La composizione elementare degli elettroliti solidi YPSZ e YTSZ è stata determinata da EDS e riportata in tabella 3.

Element (% wt.)	O	Al	Hf	Y	Zr
YPSZ	19.9	1.9	1.6	10.5	66.1
YTSZ	19.5	0.7	2.0	13.4	64.4

Tabella 3

L'utilizzo di miscele di gas commerciale Ar-3% H₂ 2(% vol.) non è sempre possibile in quanto molte volte risulta essere insufficiente la concentrazione dell'idrogeno. Per questo motivo il laboratorio necessita un sistema di miscelazione del gas tipo quello rappresentato in figura 16.

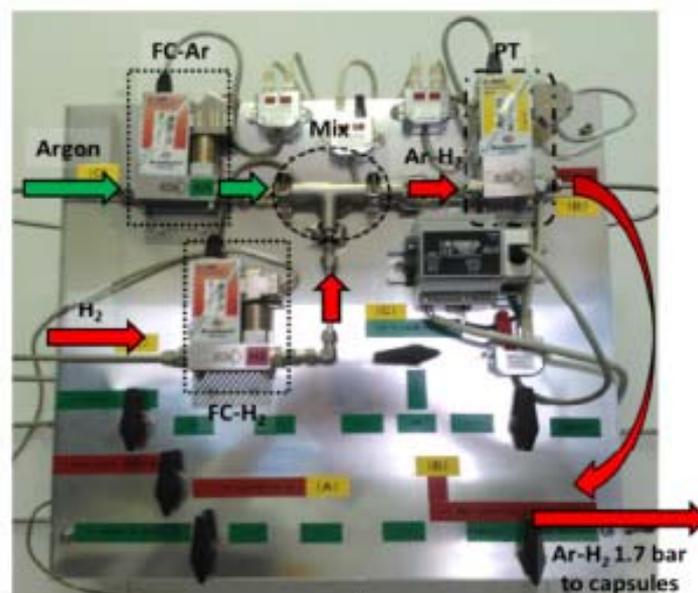


Figura 16: sistema tipo di miscelazione Ar/H₂

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	ADPFISS – LP2 – 146	0	L	18	19

5 Conclusioni

Nell'ambito del ADP ENEA-MSE PAR2016 LP2. sono state svolte le seguenti attività:

- test di CREEP in aria di un acciaio ferritico-martensitico T91 a differenti livello di carico (210, 250 e 265MPa);
- test di CREEP in piombo di un acciaio ferritico-martensitico T91 a 210 e 250MPa;
- confronto preliminare dei risultati ottenuti;
- determinazione preliminare dei parametri del secondario per i test in aria, in accordo con la legge di Norton;
- programmazione di un test di CREEP in piombo di un acciaio ferritico-martensitico T91 a 265MPa;
- programmazione di test di CREEP in piombo di un acciaio ferritico-martensitico T91 in controllo d'ossigeno.

Le curve ed i dati delle sscr ottenuti in aria risultano in linea con le aspettative.

Il proseguimento della campagna di prove prevede test in Pb, al fine di ottenere una analoga curva sscr-stress in ambiente ostile.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	ADPFISS – LP2 – 146	0	L	19	19

LIST OF REFERENCES

- [1] “Modello CDM impiegato nella previsione del comportamento a creep dell’acciaio ASTM P91” L. Esposito, L. Cipolla, A. Ruggiero -AIAS ANCONA 2006
- [2] New improved steel grades for the future nuclear energy production – P.Gimondo- congresso Vilnius 17 October 2013
- [3] bomet.fci.unibo.it/pal/Doc_6.PDF
- [4] PAR2013 LP2 B1 ADP ENEA-MSE “Prove di CREEP-RUPTURE su materiali strutturali ricoperti per applicazioni in sistemi refrigerati a metallo liquido pesante” ADPFISS – LP2 – 066
- [5] Atlas of creep and Stress-rupture curves – ASTM International-Howard E. Boyer
- [6] ASTM E139-11 Standard Test Methods for Conducting Creep, Creep-Rupture, and Stress-Rupture Tests of Metallic Materials
- [7] ASTM E8-13a Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials
- [8] NEA Expert Group on Heavy Liquid Metal Technologies, 2015. Handbook on Lead-bismuth Eutectic Alloy and Lead Properties, Materials Compatibility, Thermalhydraulics and Technologies- Nuclear Energy Agency Organisation For Economic Co-Operation And Development, 487-570
- [9] Kimura, K.; Kushima, H.; Abe, F.: Degradation behaviour of T91 steel during long term creep; Case histories on integrity and failures in industry
- [10] Jianu, A.; Müller, G.; Weisenburger, A.; Heinzl, A.; Fazio, C.; Markov, V.G.; Kashtanov, A.D.: Creep-to-rupture tests of T91 steel in flowing Pb–Bi eutectic melt at 550 °C; Journal of Nuclear Materials 394 (2009) 102–108- Elsevier