



Ricerca di Sistema elettrico

## Prove di corrosione in piombo stagnante e fluente

Serena Bassini

## PROVE DI CORROSIONE IN PIOMBO STAGNANTE E FLUENTE

Serena Bassini (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 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 dell'Accordo di Programma ENEA-MiSE, sono state effettuate prove di esposizione di acciai nudi e ricoperti in piombo 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 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 campioni utilizzati sono provini di acciai austenitici 15-15Ti(Si) e 15Cr-25Ni (DS4) e acciaio 15-15Ti(Si) rivestito con TiN e i risultati dell'esposizione dei provini di 15-15Ti(Si) e 15Cr-25Ni (DS4) sono illustrati nel presente report. Oltre alle prove in piombo fluente, sono state eseguite prove in piombo statico in diverse condizioni operative di rivestimenti (FeCrAl, FeCrAlY, AlTiN, TiN), acciai nudi e giunti saldati (15-15Ti e AISI316) all'interno di capsule sperimentali. In attesa dell'esito delle analisi metallografiche per queste prove, è presentata la sola matrice di prova delle esposizioni effettuate.

**Note**

**Autori:** S. Bassini<sup>1</sup>  
**Contributi:** A. Antonelli<sup>1</sup>, I. Di Piazza<sup>1</sup>, L. Rapezzi<sup>1</sup>  
 (1) ENEA


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

2			NOME			
			FIRMA			
1			NOME			
			FIRMA			
0	EMISSIONE	27/11/2017	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 – 149	0	L	2	16

## Sommario

Acronimi.....	3
1 Introduzione .....	4
2 Prove di corrosione in Piombo fluente.....	6
2.1 Descrizione dell'impianto a fluente LECOR.....	6
2.2 Materiali e Matrice di Prova .....	7
2.3 Risultati.....	9
3 Prove di corrosione in Piombo statico.....	12
3.1 Descrizione delle prove .....	12
3.2 Matrice di prova.....	13
4 Conclusioni .....	14
5 Bibliografia .....	15
Appendice: LECOR P&ID.....	16

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	ADPFISS – LP2 – 149	0	L	3	16

## Acronimi

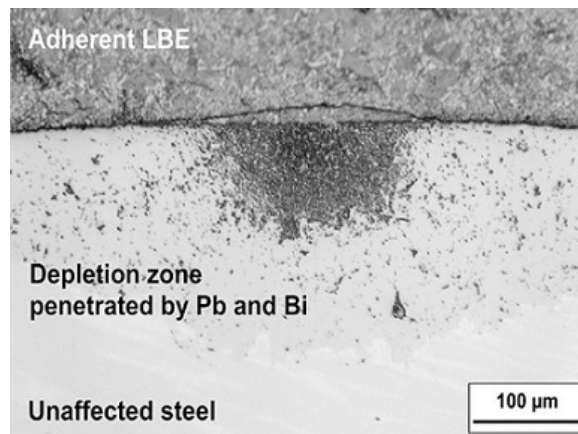
AdP	Accordo di Programma ENEA-MiSE
ADS	Accelerator Driven System
CSM	Centro Sviluppo Materiali
DS4	Doppio Stabilizzato
ENEA	Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e lo sviluppo economico sostenibile
EDS	Energy Dispersion Spectroscopy
EX	Economizzatore (impianto LECOR)
F/M	Ferritico Martensitico (acciaio)
H	Riscaldatore (impianto LECOR)
LBE	Lead-Bismuth Eutectic
LECOR	LEad CORrosion (impianto a oimbo Ffluente)
LFR	Lead-cooled Fast Reactor
PVD	Physical Vapor Deposition
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

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].

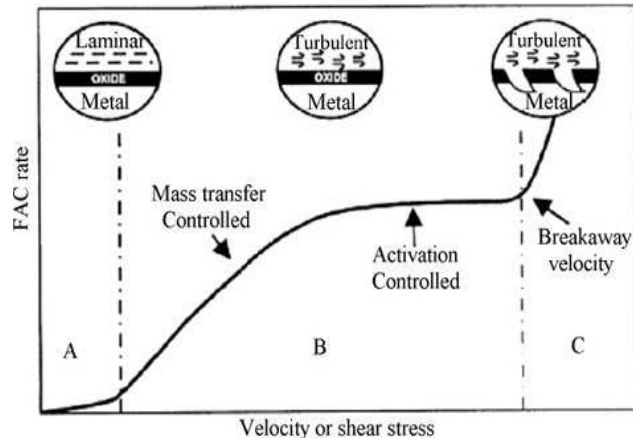
La dissoluzione può essere minimizzata mediante il cosiddetto "ossigeno attivo" disciolto nel metallo liquido. Esso consiste in una sufficiente concentrazione di ossigeno nel piombo in grado di garantire la formazione di uno strato di ossido parzialmente protettivo (magnetite  $Fe_3O_4$  e ossido spinello 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].



**Figura 1: AISI 316L dopo l'esposizione in LBE fluente per 7518 ore a 550°C e concentrazioni di ossigeno disciolto pari a  $10^{-6}$  % in peso. La zona nera corrisponde ad un attacco corrosivo caratterizzato da dissoluzione selettiva di Ni e Cr [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 (vedi Figura 2) [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.




**Figura 2: Influenza della velocità del metallo liquido sulla corrosione dell'acciaio (FAC, Flow-Accelerated Corrosion) [4].**

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 la lega LBE (quest'ultima più aggressiva del Pb puro). A questo proposito, sono state effettuate prove di esposizione di acciai (nudi e ricoperti) in piombo fluente a 550°C, velocità 1.3 m/s e tenore di ossigeno tra  $10^{-4}$  e  $10^{-5}$  % in peso sfruttando l'impianto a piombo fluente LECOR presso il C.R. Brasimone. Gli acciai inossidabili austenitici nudi 15-15Ti(Si) e 15Cr-25Ni (DS4) 20% cold-worked e l'acciaio 15-15Ti(Si) rivestito con TiN sono stati considerati per lo studio, e i risultati dell'esposizione a 1000 ore dei provini 15-15Ti(Si) e 15Cr-25Ni (DS4) non ricoperti sono illustrati a seguire.

Oltre alle prove di esposizione in piombo fluente, sono state eseguite svariate prove di esposizione in piombo statico di rivestimenti, acciaio nudo 15-15Ti e giunti saldati in acciaio tal quali ed alluminizzati all'interno di capsule sperimentali per prove in laboratorio. Le prove sono state effettuate a due diverse temperature (550°C e 450°C), diverse concentrazioni di ossigeno (da  $10^{-3}$  a  $10^{-8}$  % in peso) per 1500 ore. I rivestimenti esposti in piombo sono di tipo FeCrAl, FeCrAlY, AlTiN, TiN su substrati di AISI 316, 15-15Ti e T91 mentre i giunti saldati sono in acciaio AISI 316. In questo report è presentata la sola matrice di prova delle esposizioni effettuate in piombo statico. Poiché le analisi metallografiche sono in corso, i risultati delle esposizioni verranno descritti nel prossimo report AdP.

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	ADPFISS – LP2 – 149	0	L	6	16

## 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.

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).

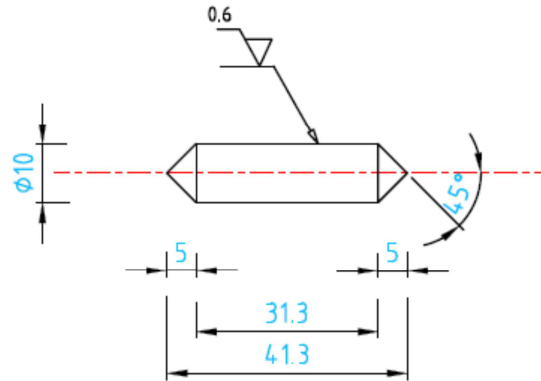
I principali componenti dell'impianto LECOR sono descritti di seguito:

- 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 3) sono impilati verticalmente, tenuti in asse e separati l'uno dall'altro grazie a distanziali (vedi disegno di Figura 4). 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

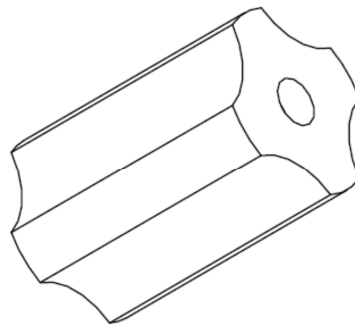


 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	ADPFISS – LP2 – 149	0	L	7	16

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 3: Dettaglio dei provini per prove di corrosione in piombo fluente nell'impianto LECOR.**



**Figura 4: Disegno generico dei distanziali per i provini LECOR.**

## 2.2 Materiali e Matrice di Prova

I materiali scelti per le prove nell'impianto LECOR sono gli acciai austenitici 15-15Ti(Si) e DS4 (15Cr-25Ni) 20% cold-worked e il ricoprimento di TiN depositato su substrato di 15-15Ti(Si). Gli acciai austenitici 15-15Ti(Si) e DS4 sono stati prodotti da OCAS (Belgio) e da CSM (Roma) rispettivamente. Le composizioni chimiche dei due acciai sono riportate in **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** e **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** Il ricoprimento di TiN è stato prodotto da CSM mediante tecnica arc-PVD (Physical Vapor Deposition) [8,9]. I campioni vergini ricoperti con TiN erano stati precedentemente esaminati al SEM per valutare la qualità del ricoprimento [10].

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 3 riporta per chiarezza la matrice di prova delle esposizioni nell'impianto a Pb fluente LECOR.

**Tabella 1: Composizione elementare (% in peso) dell'acciaio 15-15Ti(Si), piastra G108B2C [6].**

G108 (w%)	C	Mn	Si	P	S	Ti	Cr	Ni	B	Mo
Target	0.0900	1.5000	0.8500	0.0400		0.4000	14.5000	15.5000	0.0050	1.5000
Max	0.1000	2.0000	0.9000	0.0500	0.0150	0.5000	16.0000	16.0000	0.0080	1.7000
Min	0.0800	1.0000	0.7000	0.0300		0.3000	14.0000	14.0000	0.0030	1.3000
Realised	0.0941	1.5994	0.8657	0.0404	0.0046	0.4119	14.5700	15.3900	0.0063	1.5278

	Al	Nb	Cu	W	Sn	O	N	Zr	V	Ca	Co
Target	0.0100	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Max	0.0150	0.0200	0.0300	0.0300	0.0000		0.0150	0.0300	0.0300	0.0300	0.0300
Min	0.0050	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Realised	0.0108	0.0198	0.0261	0.0181	0.0061	0.0041	0.0051	0.0000	0.0127	0.0000	0.0091

**Tabella 2: Composizione elementare (% in peso) dell'acciaio DS4, campione 0195 [7].**

SIGLA CAMP.	BAL. Fe	% C	% S	% N	% P	% Mo	% Co	% Cr	% Si	% Ti
-0195-	BAL	0.041	0.0082	0.013	0.037	1.46	<0.01	14.8	0.88	0.17
MINIMO	BAL	0.0400	0	0	0.0350	1.20	0	14.0	0.80	0.100
MAXIMO	BAL	0.060	<0.015	<0.02	0.0450	1.80	<0.1	16.0	1.00	0.300

SIGLA CAMP.	% Mn	% Cu	% Nb	% B	% Al	% Zr	% W	% Ca	% Ta	% Ni
-0195-	1.48	0.06	0.20		0.013		<0.05			24.6
MINIMO	1.20	0	0.100	0	0	0	0	0	0	24.5
MAXIMO	1.80	<0.1	0.300	0	0.015	0.03	0.03	0.03	0.03	25.5

**Tabella 3: Matrice di prova delle esposizioni nell'impianto a piombo fluente LECOR.**

Substrato	Rivestimento	T <sub>Pb</sub> (°C)	Co (% in peso)	v <sub>Pb</sub> (m/s)	Tempo (h)
DS4	-	550	10 <sup>-4</sup> – 10 <sup>-5</sup> (alto O)	1.3	1000
15-15Ti(Si)	-	550	10 <sup>-4</sup> – 10 <sup>-5</sup> (alto O)	1.3	1000
15-15Ti(Si)	PVD-TiN	550	10 <sup>-4</sup> – 10 <sup>-5</sup> (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 soli provini nudi 15-15Ti(Si) e DS4 (n°4 provini per il primo e n°1 provino per il secondo), mentre le analisi dei provini 15-15Ti(Si) con ricoprimento TiN sono tuttora in corso e verranno presentate nel prossimo report AdP.

## 2.3 Risultati

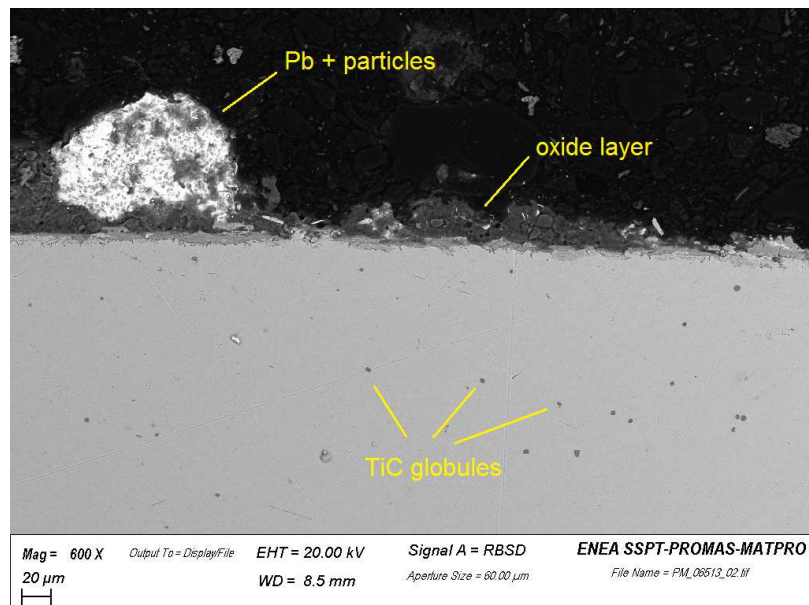
### Provini 15-15Ti(Si)

Le immagini al FE-SEM di Figura 5 e Figura 6 mostrano la sezione trasversale di un provino 15-15Ti(Si) 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.

Analizzando Figura 5 a basso ingrandimento, si osserva un fenomeno ossidativo su tutta la superficie del campione (layer scuro). Nessun fenomeno di dissoluzione preferenziale (tipicamente di Cr e Ni) è osservabile, probabilmente per la breve durata di esposizione e per l'elevato tenore di ossigeno disciolto [11]. Per prove a più lunga durata (>>1000 ore), è comunque atteso un fenomeno dissolutivo anche in condizioni di alto ossigeno disciolto.

Poco piombo residuo (in bianco) è rimasto adeso allo strato di ossido al termine della prova di esposizione e dopo il drenaggio della sezione di prova dell'impianto. È possibile notare piccole particelle scure all'interno del piombo, che potrebbero essere particelle di ossido staccatesi dallo strato di ossido dell'acciaio.

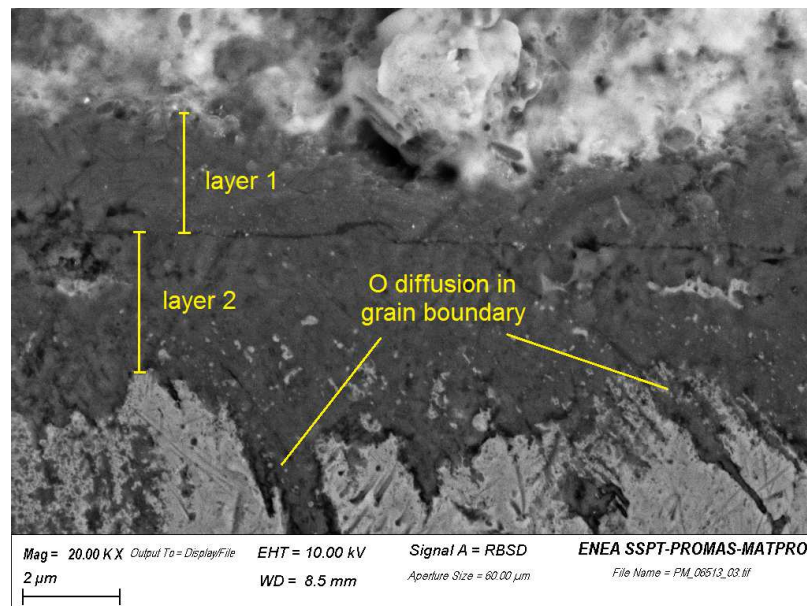
Si osserva anche la presenza di piccoli globuli scuri nella matrice, riconducibile al fenomeno di precipitazione dei carburi (probabilmente TiC) per esposizioni a 550°C dopo le 1000 ore.



**Figura 5: Immagine FE-SEM a basso ingrandimento di un campione 15-15Ti(Si) esposto in piombo fluente a 550°C, velocità 1.3 m/s, alto tenore di ossigeno, durata 1000 ore.**

La Figura 6 a più alto ingrandimento mostra invece nel dettaglio la morfologia dello strato di ossido formatosi sulla superficie. Lo strato di ossido, di spessore compreso tra 5 e 10 µm, è costituito da due layer separati e ben definiti da una linea di rottura localizzata al centro. La rottura dello strato di ossido è dovuta, con grande probabilità, a dilatazioni termiche verificatesi sul campione durante le fasi di raffreddamento/riscaldamento dell'impianto. Pur non essendo ancora disponibili le

analisi di composizione mediante EDS, è possibile fare una previsione sulla tipologia degli strati che compongono l'ossido. Il layer interno è probabilmente costituito da ossido di Fe arricchito in Cr (ossido spinello) mentre il layer esterno è costituito da solo ossido di Fe (magnetite,  $Fe_3O_4$ ), come è tipico per gli acciai esposti in piombo ad alta temperatura. Si può osservare anche come il fenomeno ossidativo presenti forme di ramificazione in direzione verticale. A questo proposito, è probabile che la diffusione dell'ossigeno nella matrice dell'acciaio avvenga preferenzialmente attraverso i bordi dei grani cristallino, zona dell'acciaio nel quale la diffusione dell'ossigeno è più favorita.



**Figura 6: Immagine FE-SEM ad alto ingrandimento di un campione 15-15Ti(Si) esposto in piombo fluente a 550°C, velocità 1.3 m/s, alto tenore di ossigeno, durata 1000 ore.**

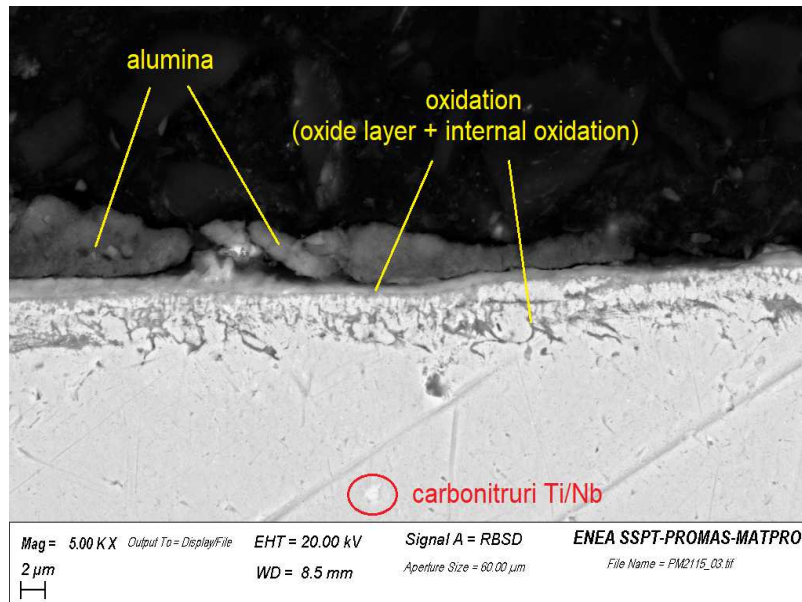
### Provini DS4

Le immagini al FE-SEM di *Figura 7* e *Figura 8* 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.

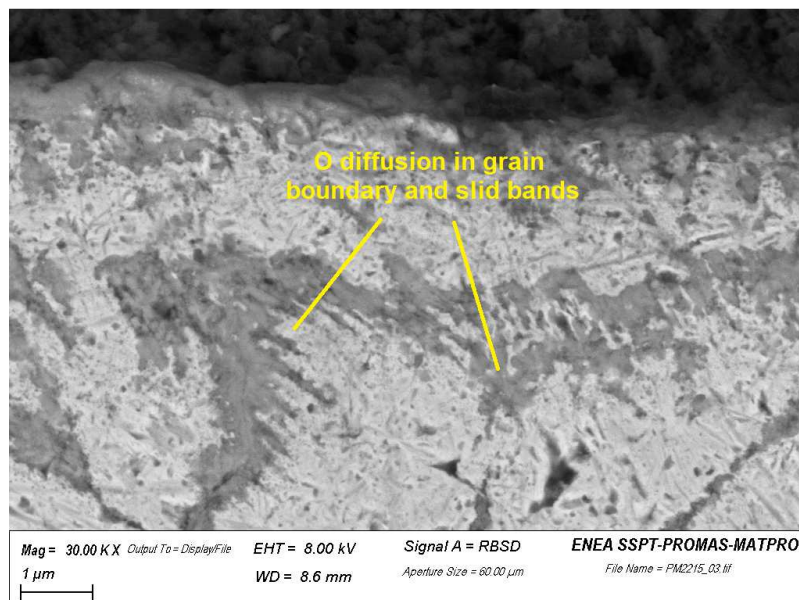
Analogamente al caso 15-15Ti(Si), si osserva solo degradazione per ossidazione senza nessun tipo di fenomeno dissolutivo (zone scure). Lo strato di ossido è spesso circa 4-5 µm ed è costituito da un layer esterno di ossido vero (spessore  $\approx 1$  µm) e proprio e da un layer interno di interdizione 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 8*, è possibile vedere come la diffusione dell'ossigeno nella matrice dell'acciaio segua percorsi caratteristici. Come nel caso del 15-15Ti(Si), è ragionevole pensare che la diffusione dell'ossigeno nella matrice avvenga preferenzialmente ai bordi del grano. Nel caso specifico di *Figura 8*, 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 7: 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 8: 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.**

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	ADPFISS – LP2 – 149	0	L	12	16

### 3 Prove di corrosione in Piombo statico

#### 3.1 Descrizione delle prove

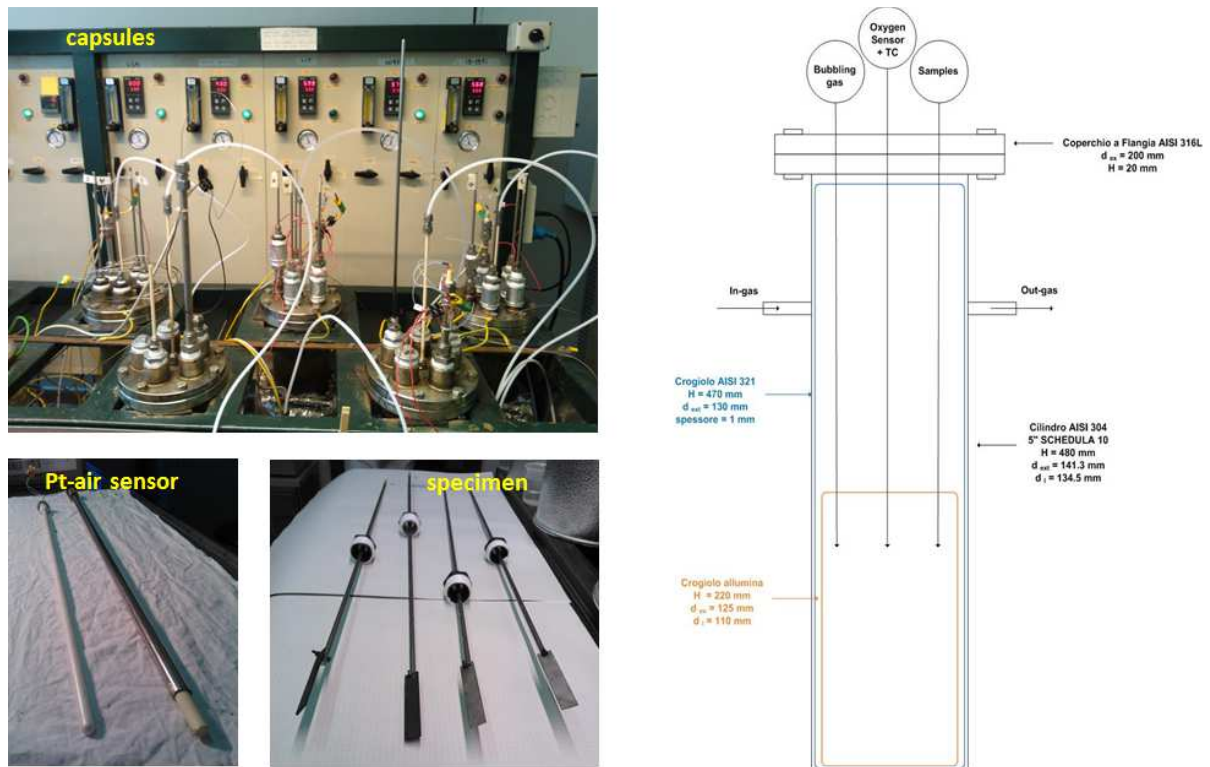
Le prove di corrosione in piombo statico di rivestimenti su substrati di acciaio sono state eseguite all'interno di capsule di acciaio nel laboratorio di chimica del piombo RACHEL presso il C.R. Brasimone.

La capsula di corrosione è costituita da un cilindro di acciaio AISI 304 (H= 500 mm) che è riscaldato sulla superficie esterna tramite un elemento riscaldante a spirale con potenza di 3 kW. L'isolamento termico del cilindro è ottenuto grazie lana minerale posizionata attorno al cilindro stesso. Un crogiolo di allumina (d=110 mm, H=220 mm) posizionato all'interno e sul fondo del cilindro serve da contenitore del piombo liquido (circa 5-6 Kg) ed evita il contatto tra il piombo liquido e la parete di acciaio del cilindro. Una volta introdotto il piombo solido dentro al crogiolo, l'elemento riscaldante lo porta prima a fusione e poi alla temperatura di prova. La flangia di copertura del cilindro è dotato di diverse penetrazioni che permettono l'inserimento in piombo dei seguenti componenti:

- n°4 campioni (cilindri o piattine), ciascuno appeso ad un'asta porta-provini;
- una termocoppia tipo K per il piombo liquido (inserita in un tubo chiuso ad una estremità in allumina);
- un tubo aperto di allumina per l'ingresso del gas di protezione (cover o bubbling);
- un sensore potenziometrico del tipo Pt-aria per il monitoraggio della concentrazione di ossigeno nel piombo durante la prova.

Un O-ring polimerico (in politetrafluoroetilene) è usato come guarnizione tra il cilindro d'acciaio e la flangia di copertura. Il sensore di ossigeno Pt-aria è costituito da un tubo in YPSZ (elettrolita solido, L = 700 mm) e un fodero in acciaio (AISI 316, tubo da ½"). Il fodero ha il compito di distribuire il calore lungo il tubo in ceramica e prevenire forti gradienti termici che possono portare alla rottura della ceramica. Il disegno e le immagini delle capsule, dei sensori di ossigeno Pt-aria e dei campioni con le aste di supporto sono mostrate in Figura 9.

Il gas di protezione è fornito alle capsule tramite una linea gas alimentata con miscela Ar-H<sub>2</sub> o argon puro. Sulla linea e a monte di ciascuna capsula è posto un flussimetro a bolla per il dosaggio indipendente del gas (circa 7 cc/min per capsula). La miscela Ar-H<sub>2</sub> è utilizzata per effettuare prove in piombo con bassa concentrazione di ossigeno disciolto ( $\approx 10^{-8}$  % in peso) mentre il solo argon è utilizzato per effettuare prove in saturazione di ossigeno (tra  $10^{-3}$  e  $10^{-4}$  % in peso). Poiché le miscele di gas con H<sub>2</sub>>3% non sono facilmente reperibili per motivi di sicurezza, la miscela Ar-H<sub>2</sub> è prodotta direttamente in laboratorio e alimentata a tutte le capsule tramite un sistema a gas dedicato. Nello specifico, la miscela è creata miscelando argon puro da bombola (purezza 99,9999%,) con H<sub>2</sub> puro (purezza 99,9999%) prodotto da generatore elettrolitico a bassa pressione (mod. H2PEM-100, Parker-Balston, 100 cc/min, 6,9 bar). Ciascuno dei due gas è quindi dosato da un regolatore di portata (mod. Bronkhorst) e inviato ad una camera di miscelazione. A valle della camera di miscelazione, è posizionato un trasduttore di pressione (mod. Bronkhorst) con set-point a 1,7 bar per mantenere la linea gas in pressione.



**Figura 9: Disegno e immagini delle capsule, dei sensori di ossigeno e dei campioni per prove di corrosione in piombo statico.**

Le prove di corrosione in piombo statico sono state eseguite in piombo con purezza nominale pari al 99,99%. Prima dell'immersione dei provini in piombo, il pelo libero del metallo liquido è stato rimosso ad una temperatura vicino al punto di fusione ( $\approx 350^\circ\text{C}$ ) allo scopo di ridurre al minimo le impurezze del piombo da lingotto. Una volta rimosse le impurezze, i provini e tutti i componenti sono stati immersi in piombo liquido e la temperatura portata al valore di prova. Al termine dell'esposizione, il piombo è stato raffreddato a circa  $350^\circ\text{C}$  per estrarre i campioni e i componenti. I parametri di esecuzione della prova e il segnale del sensore sono stati monitorati e acquisiti mediante un software su PC sviluppato da ENEA.

### 3.2 Matrice di prova

La matrice di prova relativa alle esposizioni in piombo statico è riportata in **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** Tutti i provini con rivestimento sono stati prodotti da CSM. Le prove prevedono esposizioni di breve durata (fino a 1500 ore) a due diverse temperature e diverso tenore di ossigeno disciolto in modo da valutare il comportamento dei provini in diverse condizioni operative.

Ad oggi, i provini corrosi sono stati preparati metallograficamente per analisi SEM-EDS e i risultati delle esposizioni saranno disponibili nel prossimo report AdP. Ulteriori prove di esposizioni sono in corso a completamento della matrice di prova qui presentata.

**Tabella 4: Matrice di prova delle esposizioni effettuate in piombo statico di provini nudi e rivestiti.**


Substrato	Rivestimento	T Pb (°C)	Co (% in peso)	Tempo (h)
15-15Ti(Si)	Pack Cementation FeCrAl	550	10 <sup>-3</sup> (alto O)	1500
F/M T91	Pack Cementation FeCrAl	550	10 <sup>-3</sup> (alto O)	1500
AISI 316	HVOF FeCrAlY	550	10 <sup>-8</sup> (basso O)	1500
AISI 316	HVOF FeCrAlY	550	10 <sup>-8</sup> (basso O)	1500
F/M T91	HVOF FeCrAlY	550	10 <sup>-3</sup> (alto O)	1500
AISI 316	PVD AlTiN PVD	450	10 <sup>-4</sup> (alto O)	1500
AISI 316	PVD AlTiN-mod Ta-1	450	10 <sup>-4</sup> (alto O)	1500
AISI 316	PVD AlTiN-mod Ta-2	450	10 <sup>-4</sup> (alto O)	1500
F/M T91	PVD TiN	480	10 <sup>-8</sup> (basso O)	1000
Giunto saldato 316	-	450	10 <sup>-4</sup> (alto O)	1500
Giunto saldato 316	-	550	10 <sup>-3</sup> (alto O)	1500
Giunto saldato 316	-	550	10 <sup>-8</sup> (basso O)	1500
Giunto saldato 316	alluminizzato	450	10 <sup>-4</sup> (alto O)	1500
Giunto saldato 316	alluminizzato	550	10 <sup>-3</sup> (alto O)	1500
Giunto saldato 316	alluminizzato	550	10 <sup>-8</sup> (basso O)	1500
15-15Ti(Si)	-	550	10 <sup>-8</sup> (basso O)	1000

## 4 Conclusioni

Sono state effettuate prove di esposizione di acciai nudi e ricoperti in piombo 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 550°C, velocità 1.3 m/s, ossigeno disciolto tra 10<sup>-4</sup> e 10<sup>-5</sup> % in peso e per 1000 ore sono state effettuate nell'impianto LECOR. In questo report sono illustrati i risultati dell'esposizione dei provini 15-15Ti(Si) e 15Cr-25Ni (DS4). I risultati ottenuti hanno indicato che, nelle prime 1000 ore di esposizione e per entrambe le tipologie di acciaio, il fenomeno degradativo prevalente è quello dell'ossidazione, con formazione di uno strato di ossido con spessore compreso tra 5 e 10 µm. 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) e le analisi su provini ricoperti con TiN (già esposti in piombo) sono in corso e saranno disponibili nel prossimo report AdP.

Oltre alle prove in piombo fluente, sono state eseguite prove in piombo statico in diverse condizioni operative di rivestimenti (FeCrAl, FeCrAlY, AlTiN, TiN), acciai nudi e giunti saldati (15-15Ti e AISI316) all'interno di capsule sperimentali per prove in



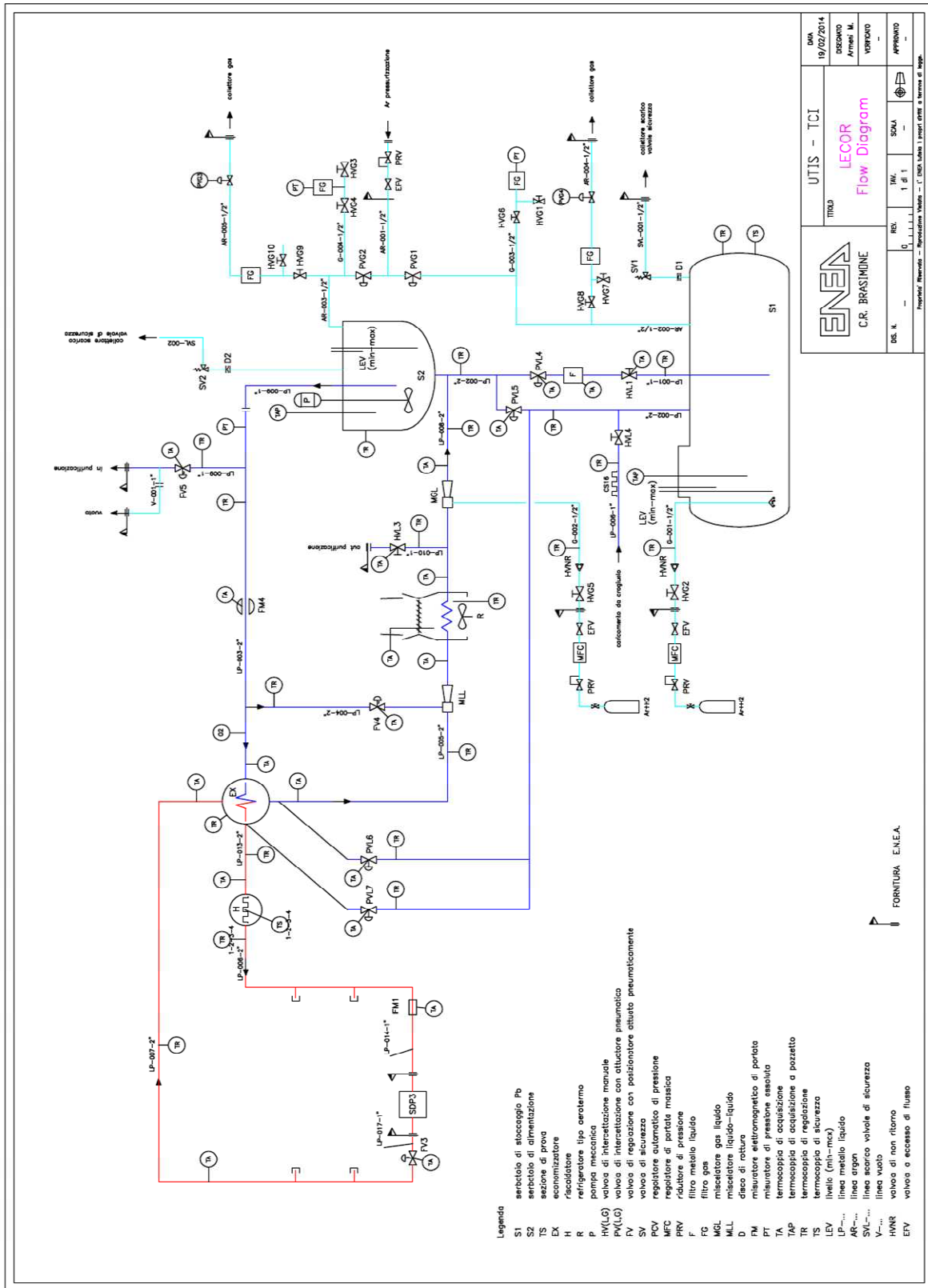
 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	ADPFISS – LP2 – 149	0	L	15	16

laboratorio. I risultati delle analisi delle suddette prove saranno anche essi disponibili nel prossimo report AdP.

## 5 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.
- [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.

Appendice: LECOR P&ID



ENEA		UTIS - TCI	
C.R. BRASIMONE		LECOR	
		Flow Diagram	
DIS. N.	0	REV.	1 di 1
SCALA		IMM.	
APPROVATO		VERIFICATO	
19/02/2014		DISCIPLINA	
Arretrati M.		VIBRATO	