



Ricerca di Sistema elettrico

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

M. Bragaglia, F.R. Lamastra, F. Nanni
M. Angiolini, S. Bassini

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

M. Bragaglia, F.R. Lamastra, F. Nanni (UNITV), M. Angiolini, S. Bassini (ENEA)

Gennaio 2019

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2018

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: Progettazione di sistema e analisi di sicurezza

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 diffusion coating

Descrittori

Tipologia del documento: Rapporto Tecnico
Collocazione contrattuale: Accordo di programma ENEA-MSE su sicurezza nucleare e reattori di IV generazione
Argomenti trattati: Generation IV reactors
 Caratterizzazione dei materiali
 Tecnologia dei Metalli Liquidi

Sommario


I trattamenti di alluminizzazione per pack cementation rientrano nella famiglia dei rivestimenti per diffusione che consistono in un arricchimento superficiale del materiale del substrato con elementi in grado di formare una scaglia protettiva di ossido, ovvero di Al, Cr e Si o di loro combinazioni su spessori dai 10 a 100 micron. Nel processo diffusivo, tali elementi si combinano con i costituenti della lega del substrato a formare una soluzione solida contenente livelli significativi degli elementi formatori della scaglia protettiva. I processi diffusivi permettono di rivestire componenti di forma complessa con dettagli fini. Il processo risulta, dopo opportuna ottimizzazione, in una variazione graduale della concentrazione dei vari elementi ed in corrispondenza una variazione graduale delle proprietà termomeccaniche. L'assenza di variazioni a gradino permette di avere un sistema rivestimento+substrato più resistente alle sollecitazioni termomeccaniche. Il presente documento riporta sulla caratterizzazione in piombo di rivestimenti allumina formers.

Note

Autori: M. Bragaglia, F.R. Lamastra, F. Nanni (UNITV), M. Angiolini, S. Bassini (ENEA)


Copia n.
In carico a:

2			NOME			
			FIRMA			
1			NOME			
			FIRMA			
0	EMISSIONE	29/01/2019	NOME	M. Angiolini	M. Tarantino	M. Tarantino
			FIRMA			
REV.	DESCRIZIONE	DATA		REDAZIONE	CONVALIDA	APPROVAZIONE

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	ADPFISS – LP2 – 169	0	L	2	33

1. Indice

1. Indice	2
2. Introduzione	3
3. I trattamenti di alluminizzazione.....	4
4. Caratterizzazione microstrutturale per microscopia ottica e SEM dei provini vergini.....	5
5. Caratterizzazione microstrutturale dei rivestimenti esposti 2000h in piombo fuso ad alta concentrazione di ossigeno	13
6. Caratterizzazione microstrutturale dei rivestimenti esposti 1000h in piombo fuso a bassa concentrazione di ossigeno	20
7. Caratterizzazioni per diffrazione di raggi X	27
8. Test di microdurezza	30
9. Conclusioni.....	31
10. Bibliografia	33

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	ADPFISS – LP2 – 169	0	L	3	33

2. Introduzione

La compatibilità degli acciai coi metalli liquidi pesanti (heavy liquid metals, HLM), quali il piombo e l'eutettico piombo bismuto, rappresenta il problema principale nello sviluppo di sistemi raffreddati con questi fluidi. I problemi di compatibilità riguardano diversi fenomeni di degrado, come:

- ✓ ossidazione non passivante con la crescita di spessi strati di ossido non protettivi ed instabili ed ossidazione interna;
- ✓ dissoluzione degli elementi costitutivi dell'acciaio (nichel, cromo e ferro mostrano un'elevata solubilità in piombo e anche maggiore nell'eutettico piombo bismuto);
- ✓ infragilimento del metallo liquido (negli acciai ferritici martensitici) una volta stabilito il contatto diretto fra metallo liquido e metallo.

Dove gli ultimi due sono diretta conseguenza del primo.

Varie contromisure possono essere adottate per prevenire o controllare i fenomeni di corrosione. Queste contromisure possono essere basate su approcci diversi, agendo ad esempio su:

- ✓ selezione del materiale (es. acciai al silicio EP823, AFA Steels, uso di rivestimenti, ...);
- ✓ progettazione della macchina che preveda operazioni a bassa temperatura, diminuzione della velocità dei fluidi per ridurre l'erosione etc;
- ✓ Controllo ambientale, vale a dire operazioni con il controllo della concentrazione di ossigeno, oppure l'uso di inibitori della corrosione.

Il controllo ambientale, vale a dire le operazioni a tenore di ossigeno controllato e condizioni di bassa temperatura per mantenere bassi livelli di ossidazione (Active Oxygen Control, AOC) si sono mostrati efficaci nel permettere la formazione ed il mantenimento di uno strato ossidato con buone qualità protettive ed autorigenerante sulla superficie degli acciai.

D'altra parte, è stato dimostrato che al di sopra delle temperature di circa 450 ~ 500°C, a seconda del materiale considerato e delle condizioni sperimentali, il controllo del contenuto di ossigeno disciolto nel fuso non è efficace e si osservano gravi attacchi di corrosione. Lo strato di ossido ricco di cromo sulla superficie dell'acciaio, che funge da barriera fisica per l'ulteriore ossidazione nella maggior parte degli ambienti, non è efficace in HLM ad alta temperatura.

Lo sviluppo di materiali massivi resistenti alla corrosione in HLM è un'opzione promettente nel lungo termine. Ad esempio le leghe allumina former sviluppate in anni recenti hanno mostrato buone prestazioni rispetto agli acciai convenzionali in HLM. Tuttavia, a breve termine, e considerando i tempi necessari per il licensing richiesto per l'uso specifico, la soluzione più praticabile sembra essere lo sviluppo di rivestimenti per materiali strutturali convenzionali che ha il potenziale vantaggio di

impiegare materiali strutturali con proprietà note e codificati dal riferimento standard e demandare la protezione dal metallo liquido a trattamenti superficiali.

Fra i componenti per cui sono previste operazioni al di sopra dei limiti sopra detti c'è il generatore di vapore, un componente soggetto ad importanti sollecitazioni termomeccaniche, creep, fatica termica e creep-fatica.

Precedenti sperimentazioni hanno mostrato la buona performance di rivestimenti su acciaio a base di materiali allumina formers come le leghe FeAl e FeCrAl.

I rivestimenti FeCrAl ottenuti per diffusion coatings presentano il vantaggio di realizzare naturalmente un trattamento con arricchimento superficiale ottenuto attraverso la diffusione ad alta temperatura delle specie atomiche in grado di passivare la superficie. Il processo risulta, dopo opportuna ottimizzazione, in una variazione graduale della concentrazione dei vari elementi ed in corrispondenza una variazione graduale delle proprietà termomeccaniche. L'assenza di variazioni a gradino permette di avere un sistema rivestimento+substrato più resistente alle sollecitazioni termomeccaniche rispetto ad un rivestimento per deposizione.

Per l'applicazione al generatore di vapore è stato quindi scelto il trattamento di alluminizzazione per diffusion coating per via delle eccellenti prestazioni sotto carico in presenza delle vibrazioni indotte dal flusso e per via della compatibilità del rivestimento con piombo liquido alla temperatura di funzionamento.

Il materiale scelto come substrato è stato l'acciaio austenitico 316L.

3. I trattamenti di alluminizzazione

I trattamenti di alluminizzazione rientrano nella famiglia dei rivestimenti per diffusione (diffusion coating) e consistono in un arricchimento superficiale di Al e Cr in grado di formare uno strato di ossido passivante reagendo con l'ossigeno con profondità da 10 micron fino a 100 micron. Nel processo diffusivo, tali elementi si combinano con i costituenti della lega del substrato a formare una soluzione solida contenente livelli significativi degli elementi formatori della scaglia protettiva. Oltre alla soluzione solida inevitabilmente dalla reazione con gli elementi della lega si formano delle fasi intermetalliche che infragiliscono il rivestimento ed impattano negativamente sulla sua performance. E' per questo necessario ottimizzare i parametri di deposizione al fine di limitarne la formazione.

I diffusion coating possono essere prodotti con diversi processi, il processo di pack cementation, la tecnologia slurry, il processo CVD (chemical vapour deposition); questi condividono gli stessi passaggi principali, ovvero:

- ✓ generazione dei vapori contenenti Al, Cr o Si, Al nel nostro caso
- ✓ trasporto dei vapori alla superficie del componente da rivestire
- ✓ reazione dei vapori con la lega del substrato e processo di diffusione all'interno del substrato.

La microstruttura, l'attività degli elementi "passivanti" Al, Cr o Si nel rivestimento e lo spessore del rivestimento dipendono sia dalla composizione della lega di cui è costituito il substrato, che dai parametri del processo di diffusione.

Questo tipo di trattamenti permette di rivestire componenti di forma complessa e dettagli complicati, difficili da trattare con le tecnologie di rivestimento convenzionali. Poiché per attivare i processi di diffusione richiedono l'esposizione ad alte temperature, questo tipo di trattamenti non può essere applicato a materiali le cui proprietà si deteriorano come ad es. gli acciai martensitici, a meno di mettere a punto protocolli che prevedano l'esposizione a temperature moderate; trattamenti post

deposizione potrebbero essere necessari per ripristinare le proprietà originarie del substrato quali la resistenza a creep ed a fatica. Nel processo pack cementation, la superficie dei componenti da trattare viene prima pulita per rimuovere ossidi e contaminanti e vengono opportunamente mascherate le aree del componente da proteggere. I componenti vengono quindi inseriti in una miscela (pack) posta all'interno di un reattore, sigillato o semisigillato, costituita dalla sorgente di Al, Cr o Si, da un sale attivatore, che per reazione con la sorgente genera vapori di Al, Cr o Si, da un eventuale riempitivo inerte (filler). Il reattore viene quindi posto all'interno di una fornace e riscaldato in atmosfera inerte. Nella variante above the pack, i componenti da rivestire sono posizionati sopra la miscela all'interno di un reattore. I vapori generati all'interno del pack raggiungono sia le superfici esterne che quelle interne dei componenti da rivestire, riuscendo a rivestire anche i passaggi interni. Il vantaggio di questa metodologia di processo, nota anche come gas phase process, e del tutto analoga a processi CVD è inoltre l'assenza di intrappolamento di particelle del pack. Nel processo slurry, la deposizione degli elementi formatori del film protettivo di ossido avviene attraverso la deposizione di uno slurry e successivo trattamento termico di diffusione.

Nel processo CVD, i vapori vengono prodotti in un reattore esterno attraverso la reazione fra gas alogenuri e la lega contenente Al, Cr o Si. I componenti da rivestire sono alloggiati in un reattore distinto, dove vengono convogliati i gas generati. Poiché i trattamenti di diffusione sono generalmente eseguiti a temperature inferiori ai 1000 °C, possono essere eseguiti in fornaci tradizionali, senza richiedere quindi grossi investimenti di capitale.

Il presente documento riporta sulle caratterizzazioni microstrutturali e per microindentazione di rivestimenti allumina formers FeCrAl su acciaio 316L. Le caratterizzazioni sono state eseguite prima e dopo l'esposizione al piombo fuso alle seguenti condizioni:

1000h concentrazione di ossigeno 10-8 %wt alla temperatura di 550°C

2000h concentrazione di ossigeno 10-3 %wt alla temperatura di 550°C

Le caratterizzazioni microstrutturali sono state eseguite con tecniche di microscopia ottica, SEM e diffrazione di raggi X nello stato as produced e dopo l'esposizione al piombo.

L'alluminizzazione dei campioni è stata eseguita dalla ditta Inglese Diffusion Alloys utilizzando una tecnologia proprietaria per la pack cementation.

4. Caratterizzazione microstrutturale per microscopia ottica e SEM dei provini vergini

I provini sono stati sezionati tramite troncatrice metallografica (Buehler isomet 4000) e successivamente inglobati a freddo in resina epossidica. Le pastiche ottenute sono state lappate con carte abrasive SiC a grana decrescente e lucidate con panni nappati e sospensioni diamantate da 9 e 3 micron. Sono state acquisite micrografie tramite microscopio metallografico rovesciato (Nikon Epiphot TME) corredato di camera per acquisizione delle immagini.

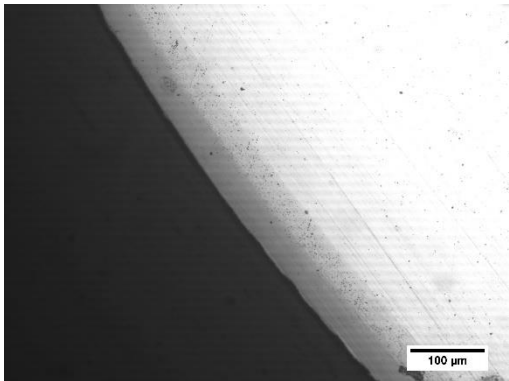


Fig. 1 Micrografia MO diffusion coating 200x

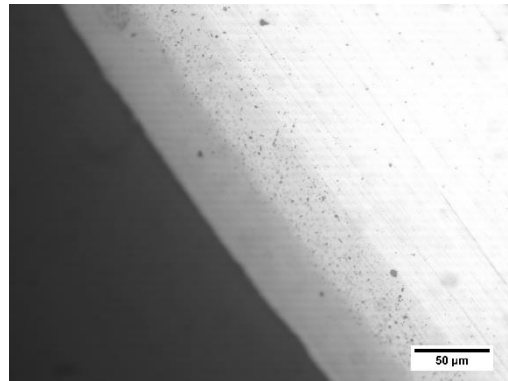


Fig.2 Micrografia MO diffusion coating 400x

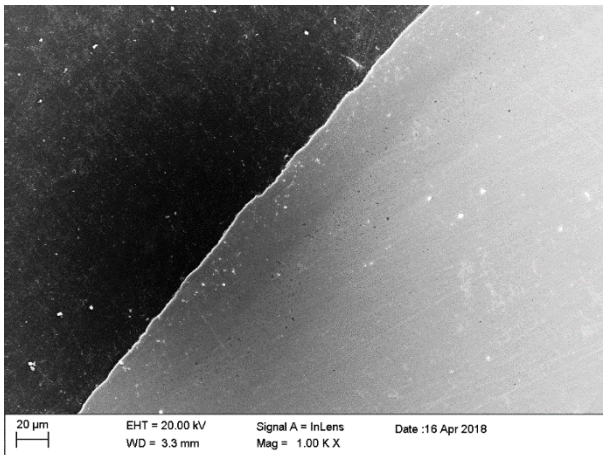


Fig. 3 Micrografia SEM diffusion coating

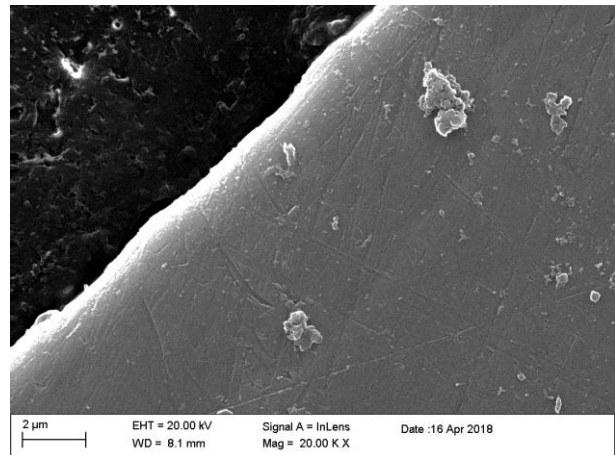


Fig.4 Micrografia SEM diffusion coating

Dalle analisi delle micrografie ottiche in Fig. 1 e 2 il diffusion coating risulta compatto, ha uno spessore uniforme ($\sim 80 \mu\text{m}$), ed è costituito da due differenti strati.

Lo strato più superficiale (outer layer, spessore $\sim 40 \mu\text{m}$) ha una maggiore omogeneità microstrutturale, quello più interno (inner layer, spessore $\sim 40 \mu\text{m}$) è caratterizzato dalla presenza di precipitati.

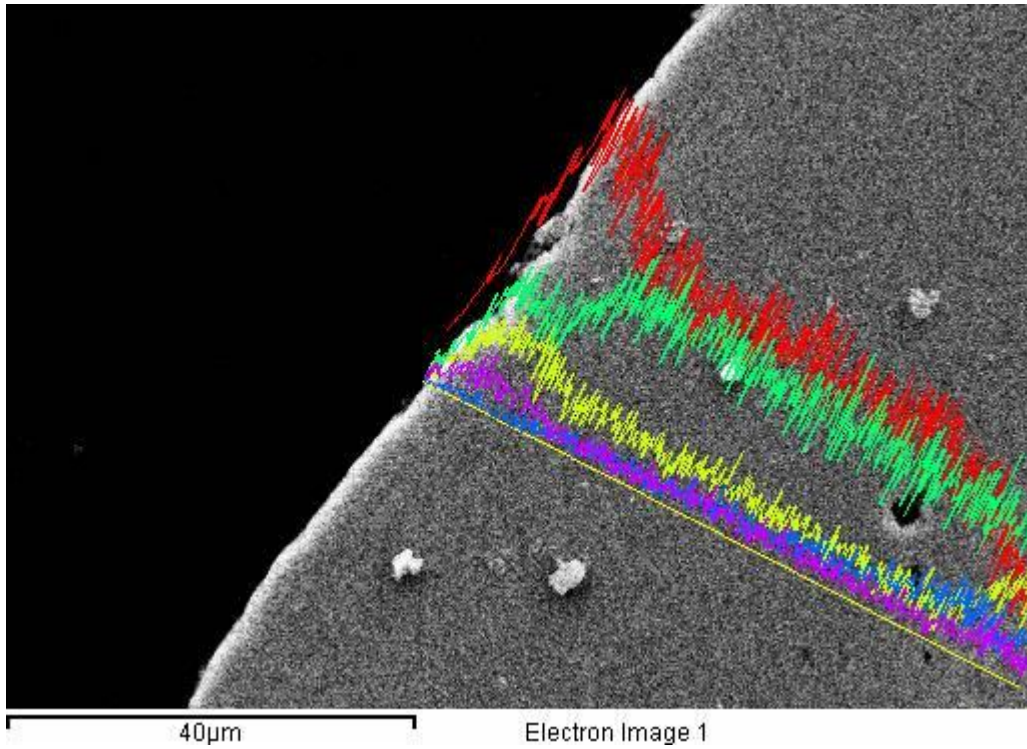


Fig.5 Analisi EDX di linea su diffusion coating

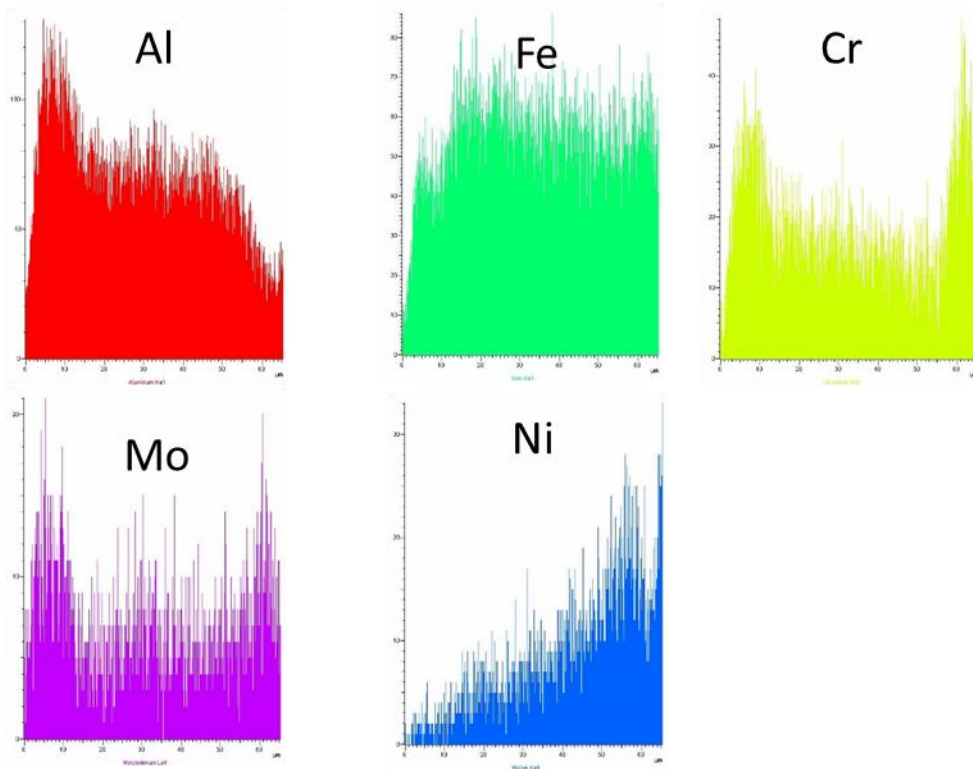


Fig.6 Andamento degli elementi di interesse lungo l'EDX di linea

L'analisi microstrutturale al microscopio a scansione elettronica (FEG-SEM, Leo Supra 35) ha confermato la buona compattezza del diffusion coating (Fig.3 e 4). Le analisi EDX di linea sono state effettuate sul campione per determinare il profilo di concentrazione degli elementi lungo lo spessore (Fig. 5 e 6). L'analisi SEM/EDS ha permesso di evidenziare, rispetto alla microscopia ottica, un ulteriore strato esterno (spessore ~ 3-5 μm) molto ricco in alluminio e cromo, oltre all' outer layer di 40 μm , ricco in Al, Fe, Cr e all' inner layer di 40 micron nel quale gli elementi maggiormente presenti sono Fe, Cr, Ni, Al.

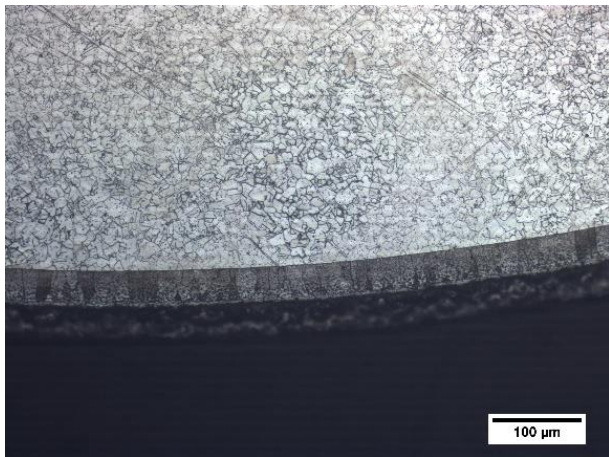


Fig.7 Micrografia MO diffusion coating dopo etching 200X

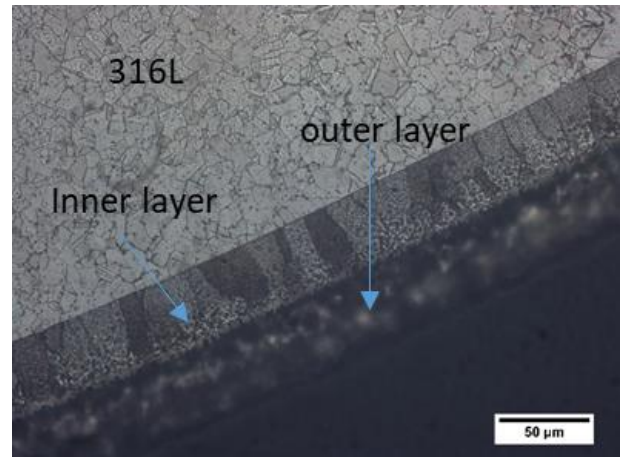


Fig.8 Micrografia MO diffusion coating dopo etching 400X

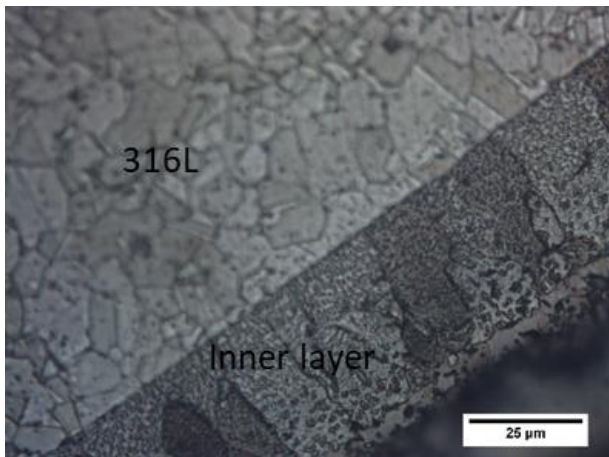


Fig.9 Micrografia MO diffusion coating dopo etching 1000X

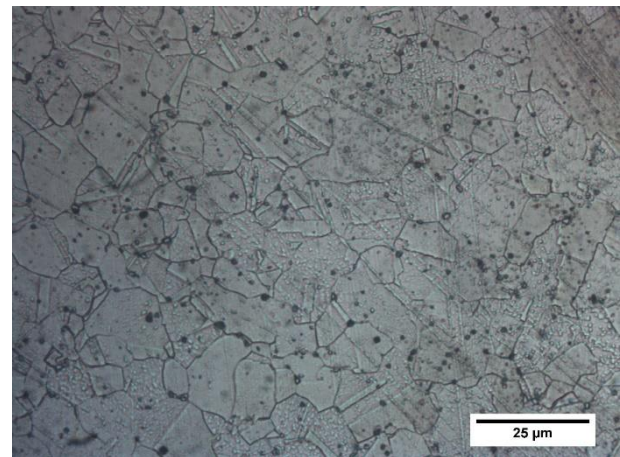


Fig.10 Micrografia MO substrato AISI 316L dopo etching

I provini sono stati successivamente sottoposti ad etching chimico con acqua regia per evidenziare la microstruttura del diffusion coating e del substrato in acciaio. Come si può osservare nelle micrografie ottiche Fig. 7-10 l'inner layer dopo attacco chimico mostra una microstruttura a grani cristallini in cui si nota la presenza di precipitati, per l'outer layer non è stata riscontrata la presenza di grana cristallina

probabilmente perché risponde in modo diverso all’attacco chimico. Infine il substrato mostra la microstruttura austenitica caratteristica degli acciai AISI 316L, si nota la presenza di geminati. Per il substrato in acciaio è stato valutato il grain size number ASTM pari a 10 e successivamente il diametro medio del grano che risulta essere di 7 μm .

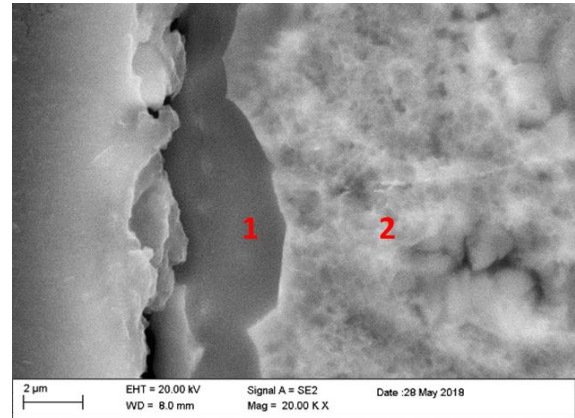
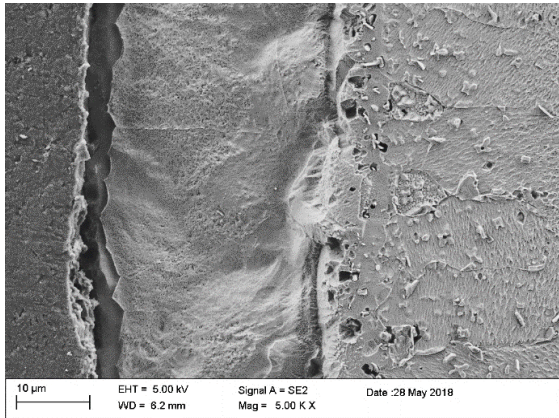
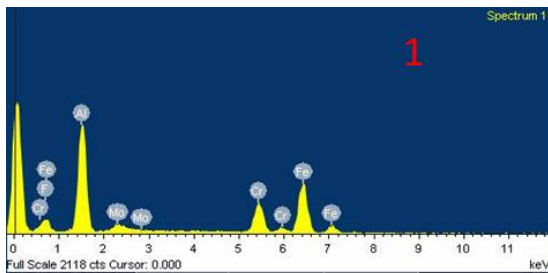


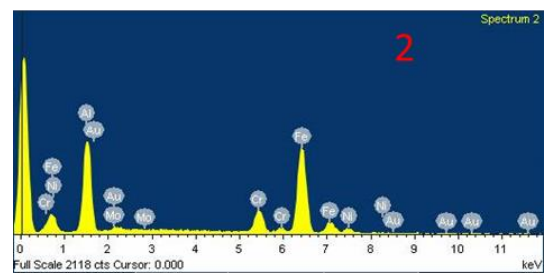
Fig. 11 Micrografia SEM diffusion coating

Fig.12 Micrografia SEM strato sottile più superficiale e outer layer

I provini attaccati chimicamente sono stati sottoposti ad analisi SEM/EDS (Fig. 11-15). In Fig. 12 è possibile osservare lo strato esterno di ~3-5 μm in cui l'elemento presente in maggior quantità è l'alluminio (vedi spettro EDS 1 e composizione elementare riportati in Fig.13a) e l'outer layer in cui le percentuali atomiche di Fe e Al sono comparabili (vedi spettro EDS 2 e composizione elementare in figura 13b).



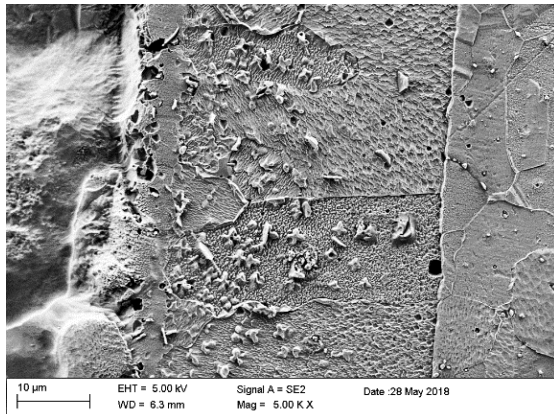
Element	Weight%	Atomic%
Al K	25.27	52.27
Cr K	11.37	12.21
Fe K	29.03	29.02
Mo L	2.14	1.24



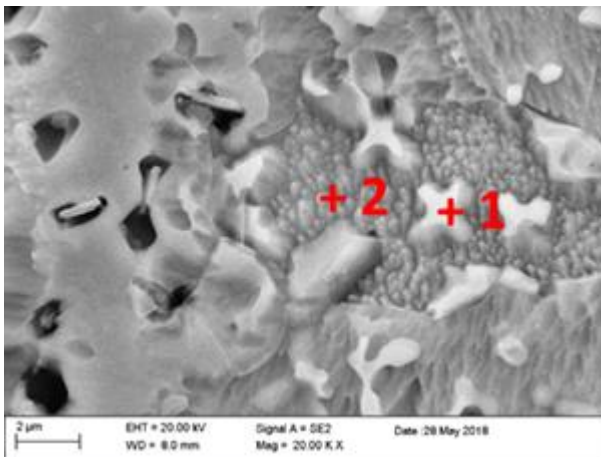
Element	Weight%	Atomic%
Al K	18.89	44.99
Cr K	6.52	8.06
Fe K	37.62	43.29
Ni K	2.79	3.05
Mo L	0.23	0.15

Fig.13 (a) Spettro EDS e composizione elementare del punto 1 di Fig. 12

Fig.13 (b) Spettro EDS e composizione elementare del punto 2 di Fig. 12



Element	Weight%	Atomic%
Al K	24.66	49.85
Cr K	4.34	4.55
Mn K	1.27	1.26
Fe K	17.14	16.74
Ni K	29.37	27.28
Mo L	0.56	0.32



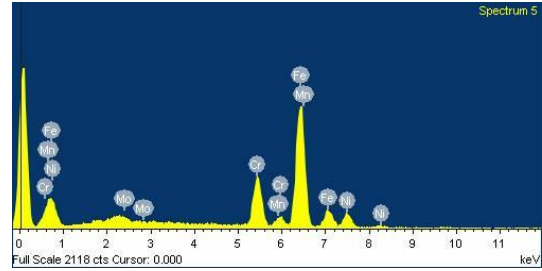
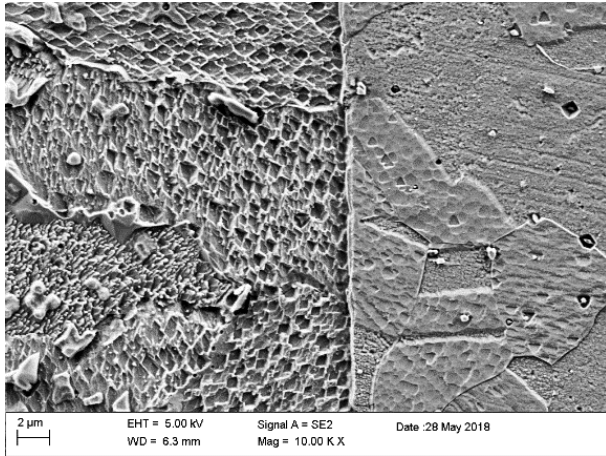
Element	Weight%	Atomic%
Al K	2.27	5.57
Cr K	16.04	20.43
Fe K	51.19	60.68
Ni K	2.81	3.17
Mo L	1.26	0.87

Fig.14 Micrografia SEM inner layer (in alto).
Micrografia SEM ad alto ingrandimento di un particolare dell'inner layer (in basso)

Fig.15 Composizioni elementari nel punto 1 (tabella in alto) e nel punto 2 (tabella in basso)

L'inner layer nella zona limitrofa all' outer layer è costituito da una matrice FeCr (Vedi Fig. 15 e composizione elementare del punto 2) in cui sono presenti precipitati NiAl, dalla forma a rosetta (Vedi Fig. 15 e composizione elementare del punto 1).

I risultati dell'analisi SEM/EDS del substrato sono riportati in Fig. 16 e 17. L'analisi EDS ha rilevato concentrazioni di Cromo, Nickel e Molibdeno caratteristiche dell'acciaio AISI 316L.



Element	Weight%	Atomic%
Cr K	12.17	18.82
Mn K	1.07	1.57
Fe K	46.96	67.61
Ni K	8.35	11.44
Mo L	0.69	0.57

Fig. 16 Micrografia SEM interfaccia substrato diffusion coating

Fig.17 Spettro EDS e composizione elementare del substrato 316L

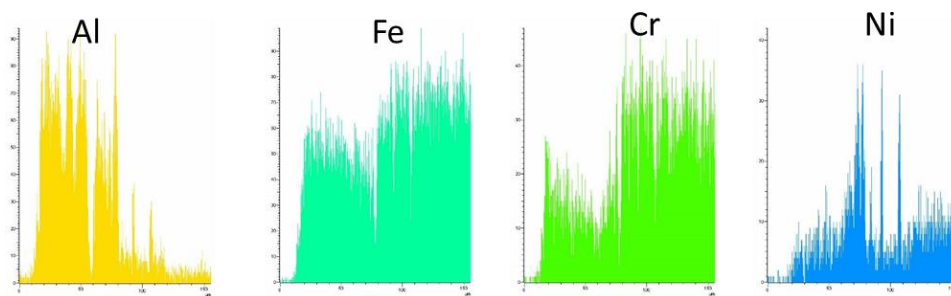
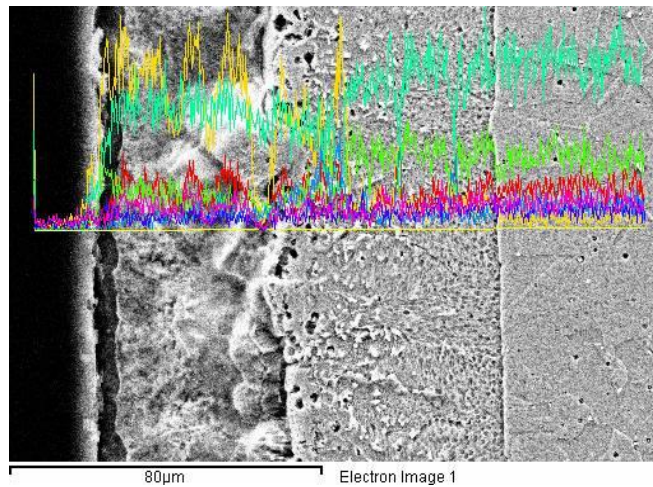


Fig.18 EDX di linea su provino diffusion coating dopo etching

L'analisi EDS di linea effettuata lungo lo spessore del provino (Fig. 18) e le mappe EDS (Fig.19) confermano quanto detto in precedenza sulla composizione elementare dei 3 diversi strati del diffusion coating.

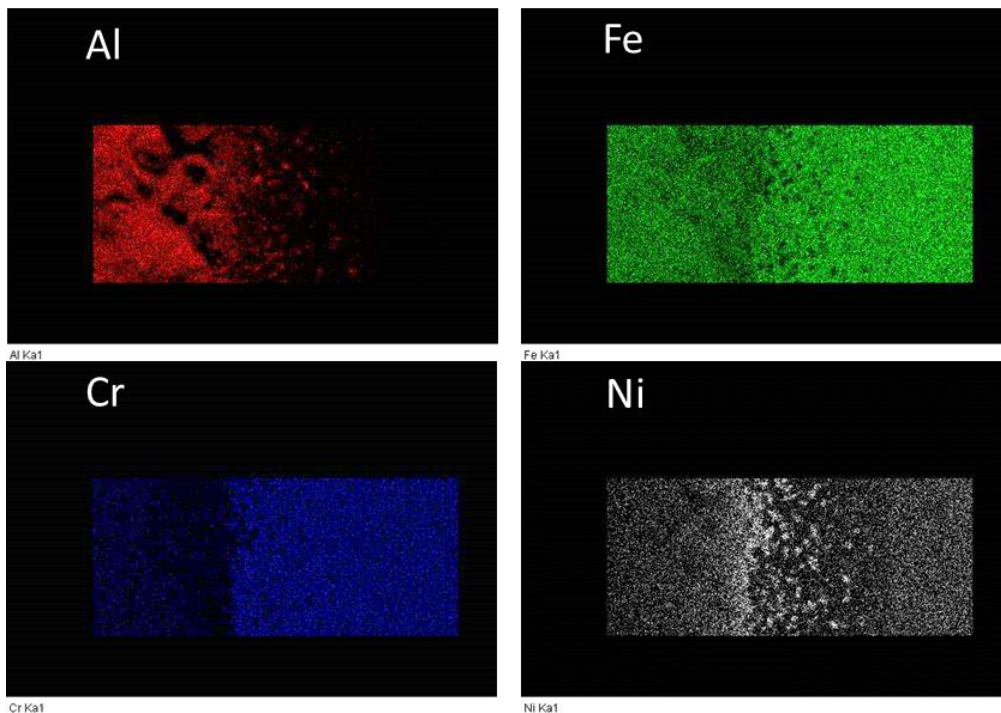
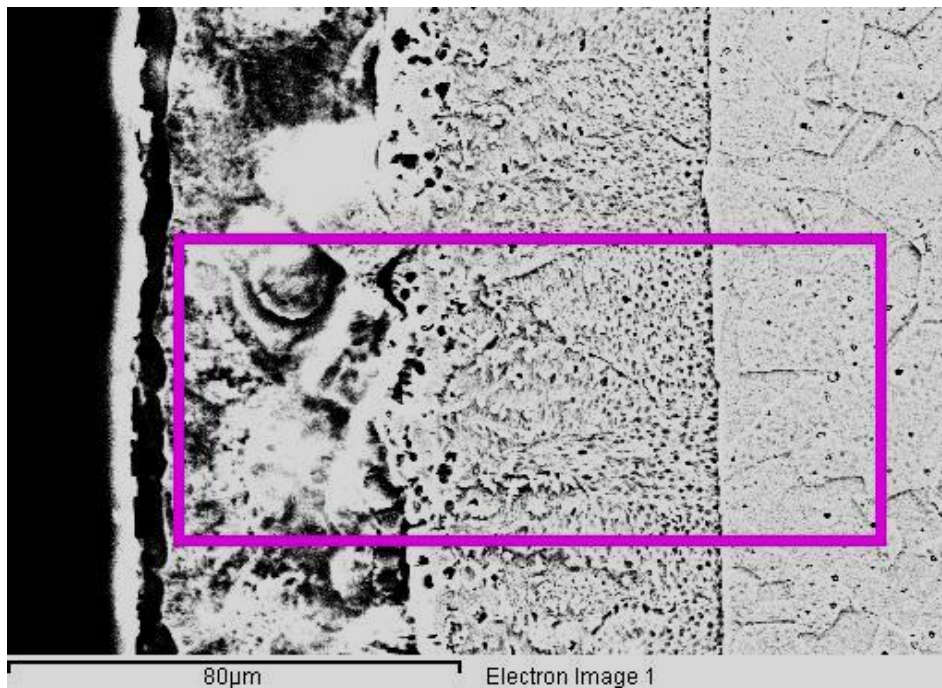


Fig. 19 Mappe EDX su diffusion coating dopo etching

E' importante notare che l'ossido nativo di alluminio sebbene presente non è evidenziato dalle analisi SEM per via del suo spessore, tipicamente nel range degli angstrom e per via dell'attacco con acqua regia.

5. Caratterizzazione microstrutturale dei rivestimenti esposti 2000h in piombo fuso ad alta concentrazione di ossigeno

I provini sono stati esposti per 2000 h in Pb fuso ad alta concentrazione di ossigeno (10^{-3} %wt) alla temperatura di 550°C.

I provini sono stati preparati metallograficamente (sezionati, lappati e lucidati) seguendo la stessa procedura adottata per il provino non esposto al piombo fuso.

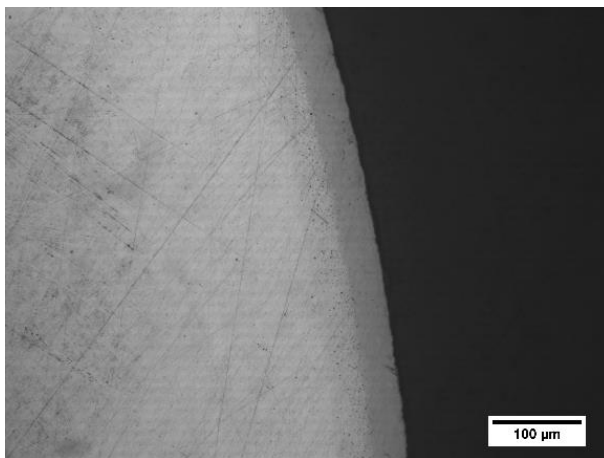


Fig. 20 Micrografia MO diffusion coating dopo esposizione a Pb fuso 100X

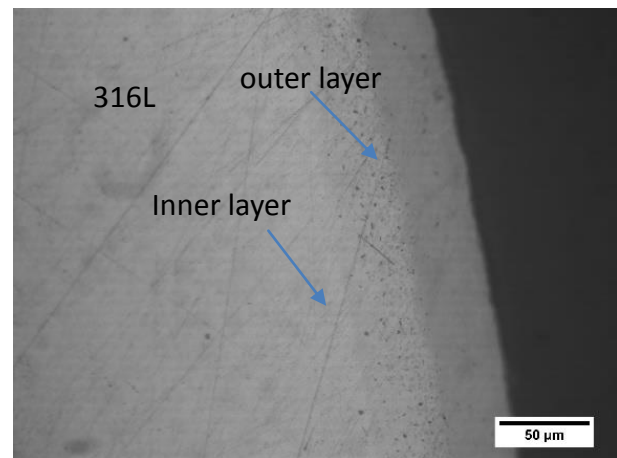


Fig. 21 Micrografia MO diffusion coating dopo esposizione a Pb fuso 400X

Dalle micrografie acquisite al microscopio ottico riportate in Fig. 20 e 21 è possibile osservare che il diffusion coating non ha subito significative variazioni a seguito dell'immersione in Pb fuso: il coating appare ancora ben aderito al substrato, molto compatto e costituito da un inner layer e un outer layer per i quali lo spessore e la microstruttura sono rimasti pressoché invariati a seguito dell'esposizione. L'analisi SEM/EDS hanno confermato l'integrità del coating dopo la permanenza in piombo fuso (Fig.22). Sempre in Fig. 22 è possibile osservare i 3 strati che costituiscono il diffusion coating esposto in Pb fuso, analogamente a quanto riscontrato nel campione prima dell'esposizione:

- 1) Strato esterno di 2-3 µm
- 2) Outer layer \cong 40 µm
- 3) Inner layer \cong 40 µm

Sono stati inoltre individuati dei residui di piombo ed ossido di piombo come suggerito dall'analisi EDX puntuale riportata in Fig. 23, che non sembrano interessare il rivestimento. Infatti eseguendo l'EDX su un punto del layer esterno vicino alla scaglia di piombo/ossido di piombo (Fig. 24), la concentrazione di piombo cala drasticamente e il quantitativo rilevato lascia pensare che sia dovuto più a segnali derivanti dalla zona della scaglia di piombo per fluorescenza o investita dagli elettroni secondari. L'analisi SEM non ha rilevato la formazione di una scaglia di ossido di alluminio, sebbene sia presente nell'EDX puntuale il segnale dell'ossigeno (Fig. 24) imputabile a fluorescenza dall'ossido di piombo. Come detto sopra lo strato nativo di alumina sebbene presente non è evidenziato dalle analisi SEM in queste condizioni per via dello spessore, tipicamente nel range degli angstrom alle temperature di esposizione e per via dell'attacco con acqua regia. E' comunque evidente dal confronto coi dati di corrosione per l'acciaio 316L nelle stesse condizioni che lo strato passivo è presente ed offre protezione al substrato di acciaio.

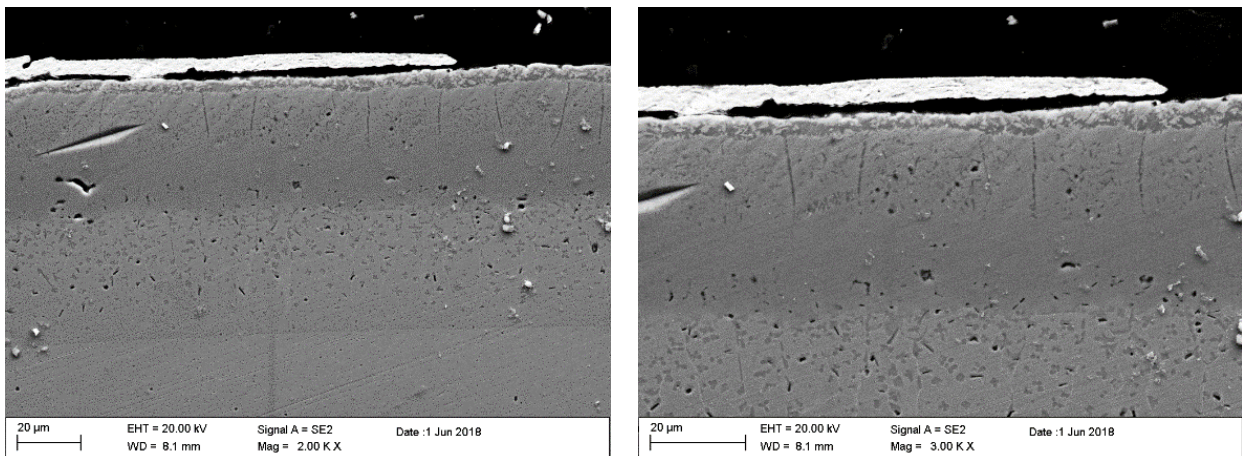
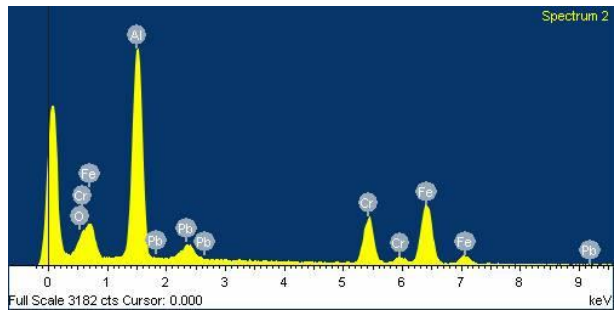
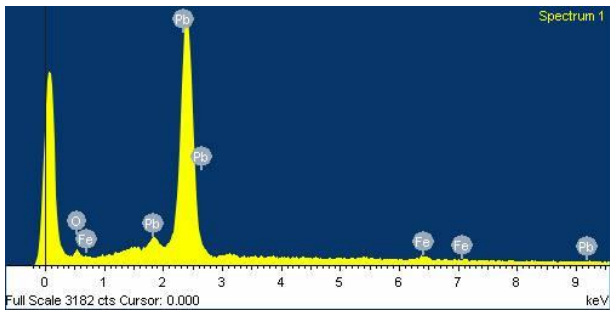
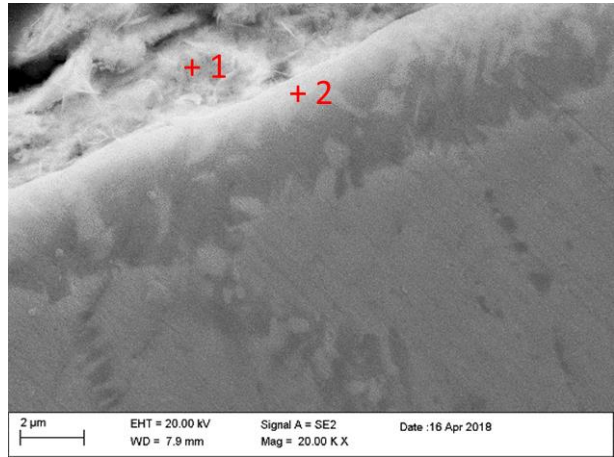
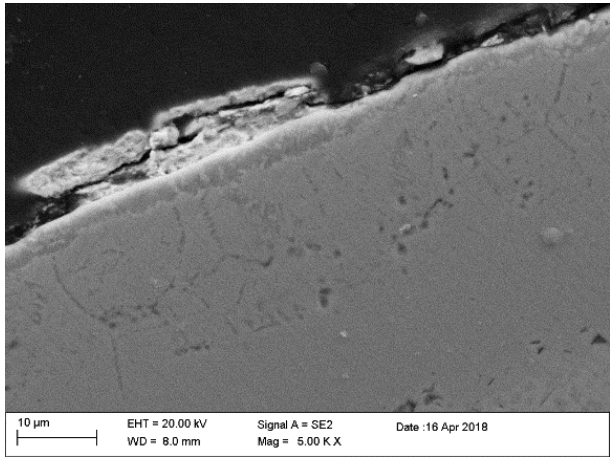


Fig. 22 Micrografie SEM diffusion coating e scaglia di piombo

Le concentrazioni di Al, Fe e Cr nel layer esterno (Fig. 24) sono confrontabili con quelle prima dell'esposizione (vedi Fig. 13a) ad indicare che non c'è stata dissoluzione. I provini sono stati sottoposti ad etching chimico con una soluzione di acqua regia per evidenziare la microstruttura del coating e del substrato, come riportato nelle micrografie in figura 25, 26 e 27. Il diffusion coating non ha subito variazioni significative delle caratteristiche microstrutturali a seguito del bagno in Pb fuso, nel substrato AISI 316L è ancora possibile riscontrare la presenza di grani austenitici (Fig. 28), i cui bordi di grano risultano più smussati rispetto a quanto osservato nel provino non corrosivo in Pb fuso.



Element	Weight%	Atomic %
O K	5.63	53.21
Fe K	1.19	3.23
Pb M	59.66	43.56

Element	Weight%	Atomic%
O K	4.06	10.87
Al K	34.81	55.23
Cr K	14.66	12.07
Fe K	27.25	20.90
Pb M	4.50	0.93

Fig. 23 Micrografia SEM diffusion coating e scaglia di piombo, spettro EDX 1

Fig. 24 Micrografia SEM diffusion coating layer esterno e scaglia di piombo, spettro EDX 2

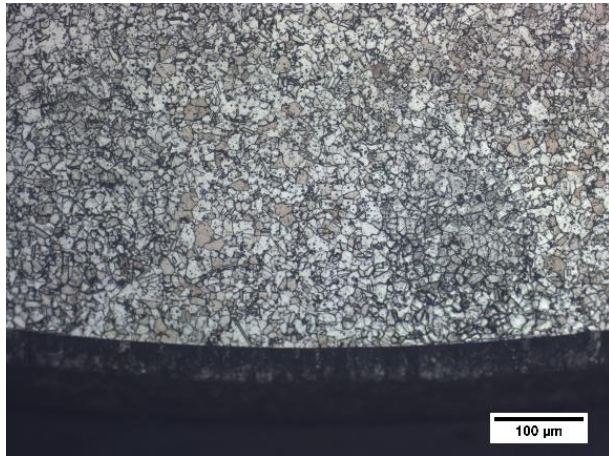


Fig. 25 Micrografia MO 200X provino esposto in Pb fuso

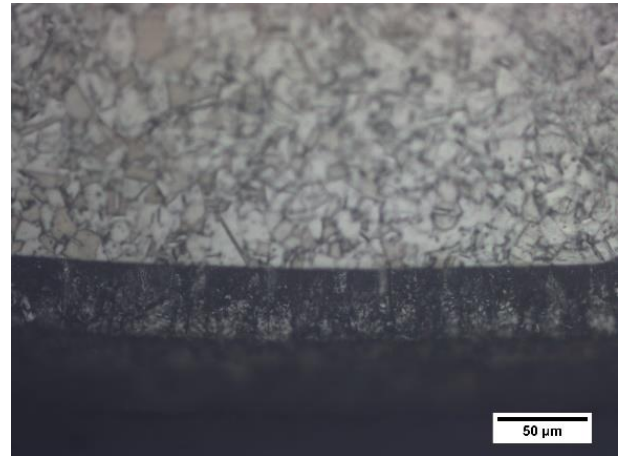


Fig. 26 Micrografia MO 400X provino esposto in Pb fuso

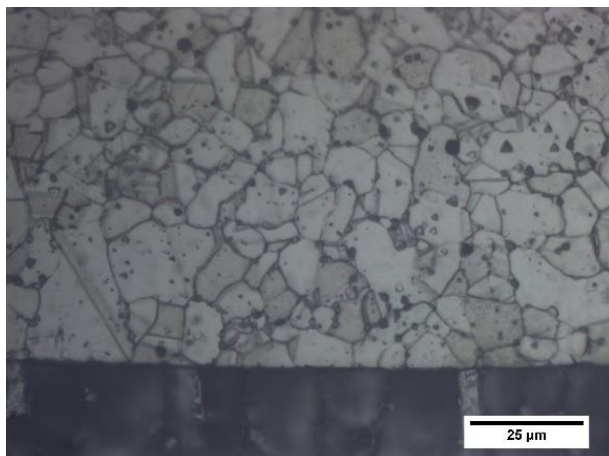


Fig. 27 Micrografia MO 400X provino esposto in Pb fuso

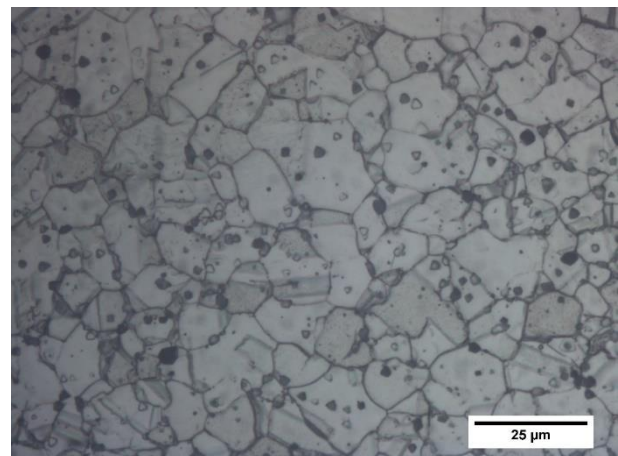


Fig. 28 Micrografia MO 400X substrato AISI 316L post esposizione Pb fuso

L'analisi SEM dei provini ha confermato l'assenza di modifiche microstrutturali nel diffusion coating a seguito dell'immersione in Pb (Fig. 29).

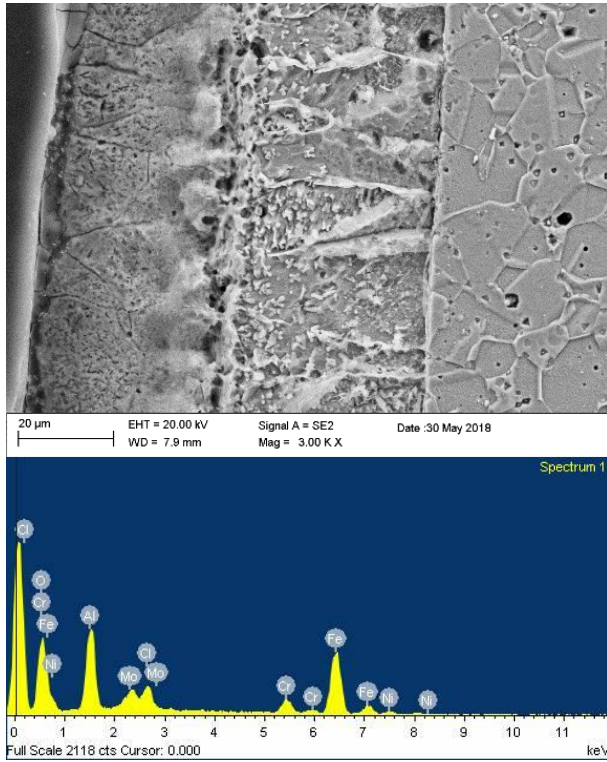


Fig. 29 Micrografia SEM diffusion coating dopo etching e spettro EDX 1

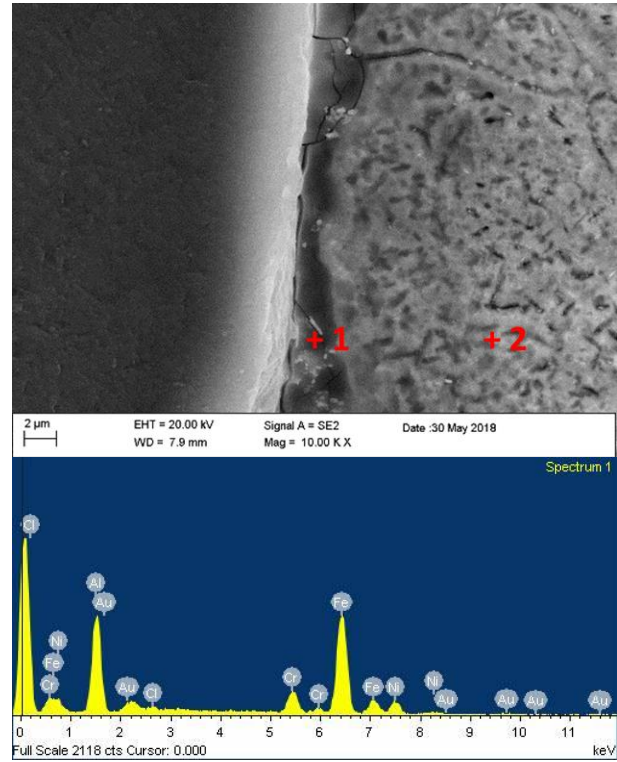


Fig. 30 Micrografia SEM layer esterno dopo etching e spettro EDX 2

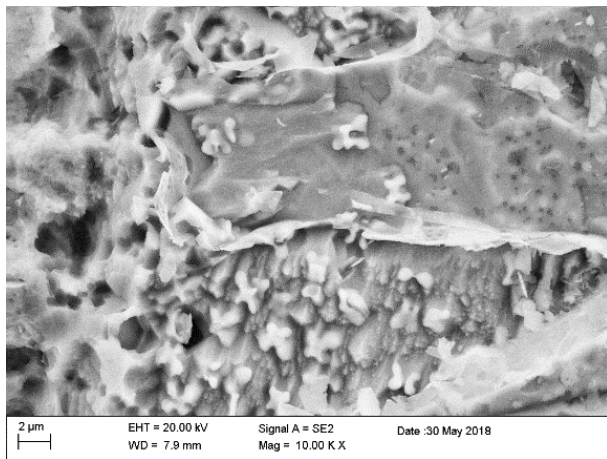


Fig. 31 Micrografia SEM diffusion coating inner layer precipitati ricchi in Ni

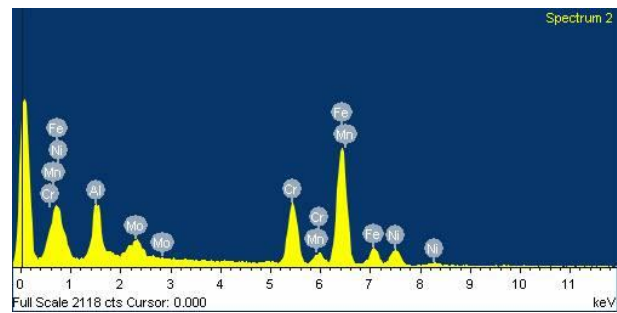


Fig. 32 Spettro EDX matrice inner layer ricca in Fe Cr e Al.

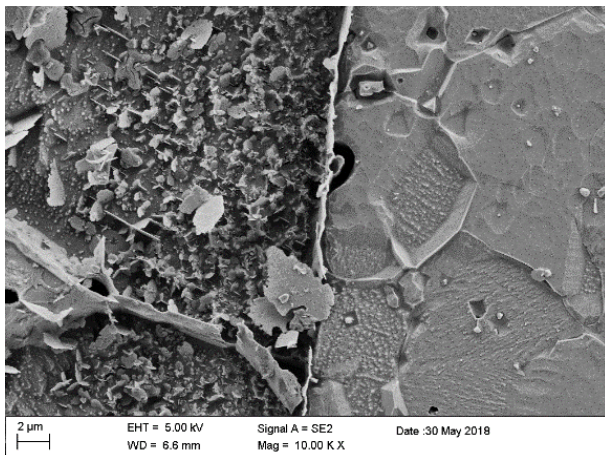


Fig.33 Micrografia SEM interfaccia inner layer substrato 316L post esposizione Pb

Element	Weight%	Atomic%
Cr K	95.30	18.39
Mn K	8.63	1.58
Fe K	374.50	67.30
Ni K	61.65	10.54
Mo L	9.72	1.02

Fig.34 tabella composizione AISI 316L dopo esposizione in Pb fuso

Gli strati che costituiscono il diffusion coating non hanno subito variazioni in termini di spessore:

- 1) Layer esterno di 3-4 μm
- 2) Outer layer 35-40 μm
- 3) Inner layer 35-40 μm

In particolare il layer esterno (Fig. 30) risulta ancora molto ricco in alluminio, l'outer layer (Fig.29 e 30) risulta ricco di alluminio e ferro mentre l'inner layer (Fig.31) presenta una matrice ricca in ferro cromo e alluminio (Fig.32) dove sono presenti i precipitati con forma a rosetta ricchi di nickel e alluminio. Anche la composizione chimica dell'acciaio sottostante in Fig. 33 e 34 resta invariata dopo le prove in piombo fuso: il tenore di cromo è del 18%, quello di Nickel del 10% e si riscontra la presenza di molibdeno che tipicamente conferisce maggiore resistenza alla corrosione formando carburi al posto del cromo.

L'analisi EDX di linea (Fig.35 e 36) conferma quanto detto in precedenza ed esclude la presenza di piombo all'interno del diffusion coating e nel bulk.

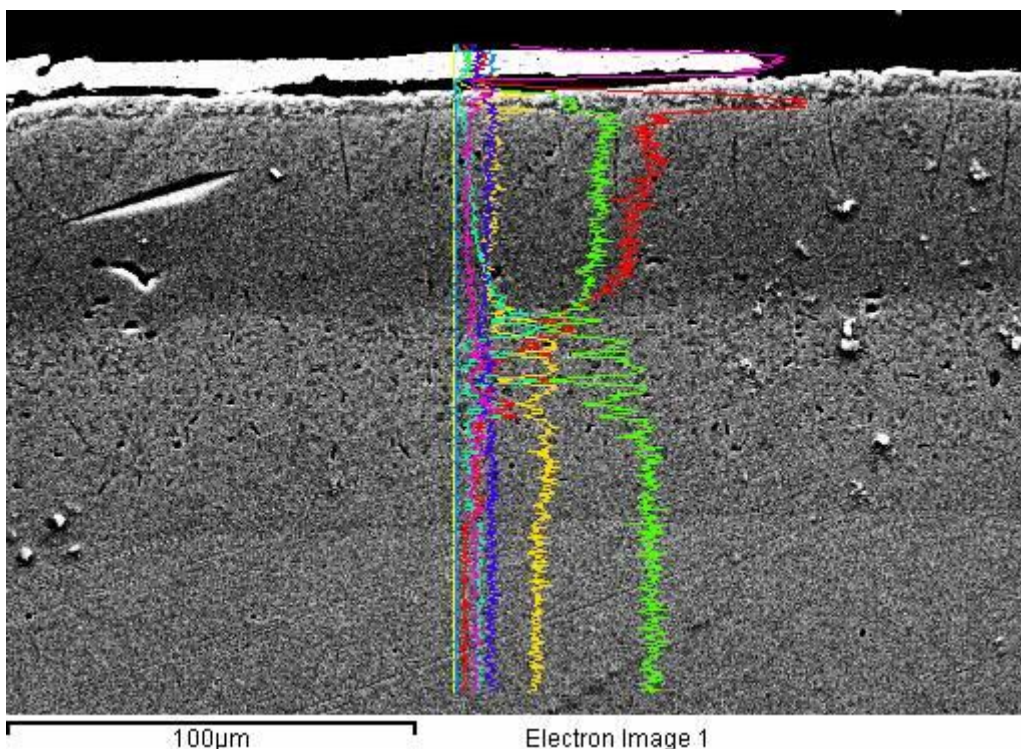


Fig. 35 EDX di linea sul provino esposto in Pb fuso dopo etching chimico

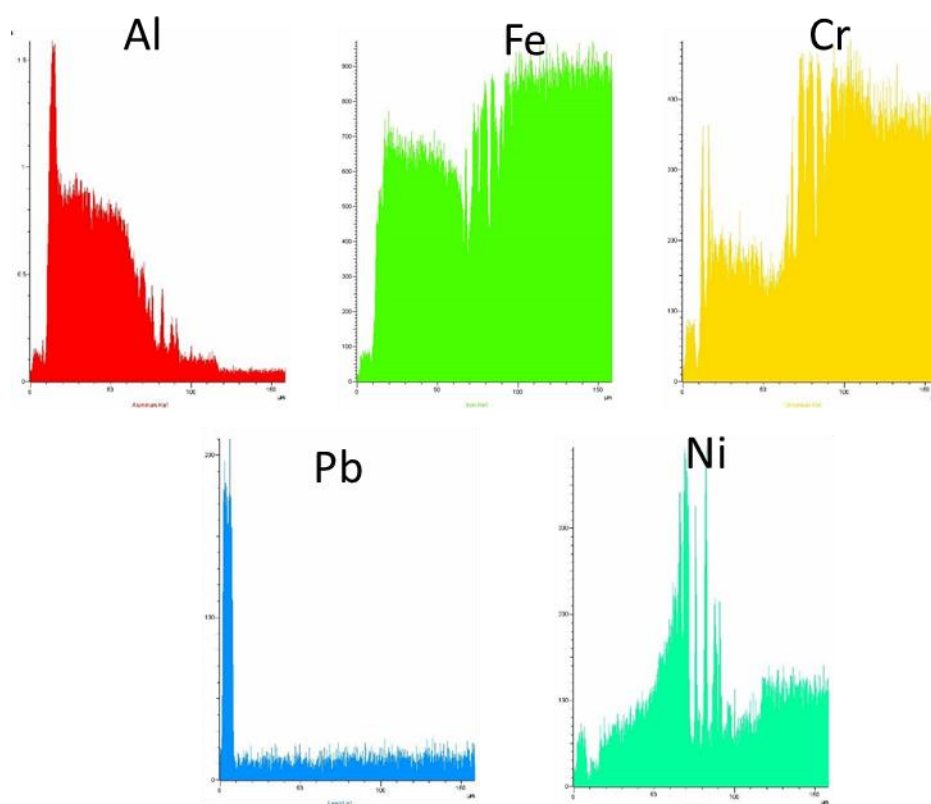


Fig.36 andamento dei vari elementi lungo l'EDX di linea

6. Caratterizzazione microstrutturale dei rivestimenti esposti 1000h in piombo fuso a bassa concentrazione di ossigeno

Provini sono stati esposti 1000 h in Pb fuso a concentrazione di ossigeno pari a 10^{-8} %wt, alla temperatura di 550°C e stati preparati metallograficamente (sezionati, lappati e lucidati) seguendo la stessa procedura adottata Sopra e caratterizzati attraverso microscopia ottica (Nikon Epiphot TME) ed analisi SEM/EDS (FEG-SEM, Leo Supra 35).

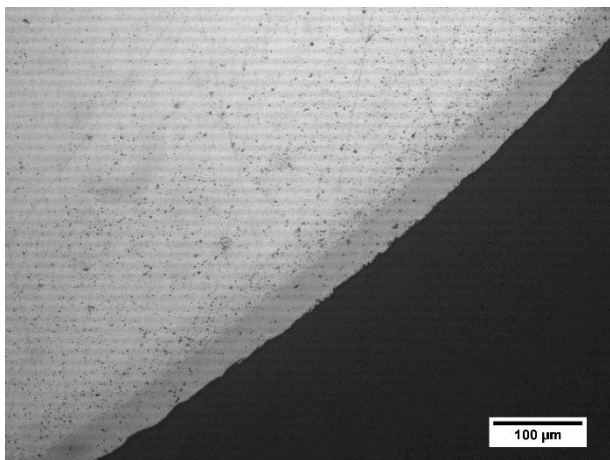


Fig. 37 Micrografia MO rivestimento Pb 1000h 100x

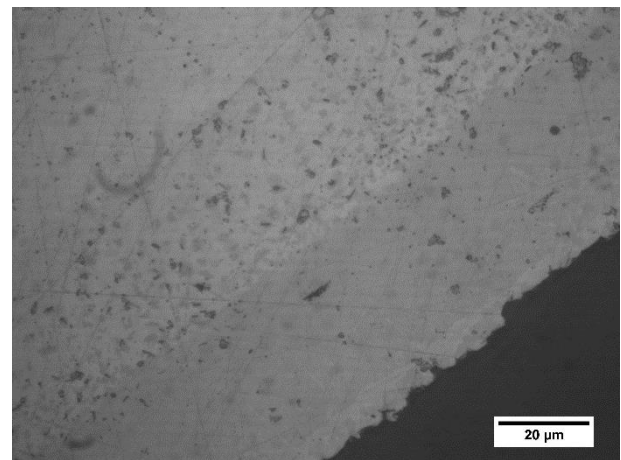


Fig.38 Micrografia MO rivestimento Pb 1000h 1000x

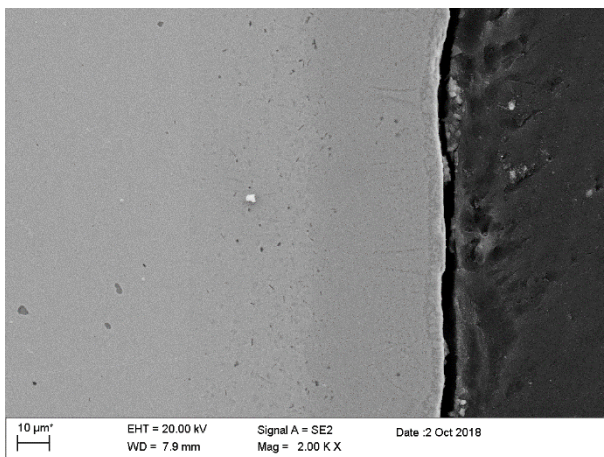


Fig. 39 micrografia SEM rivestimento dopo esposizione Pb 1000h

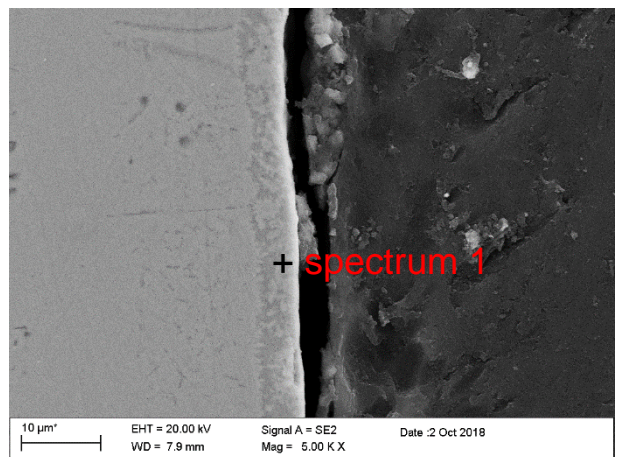


Fig. 40 micrografia SEM rivestimento dopo esposizione Pb 1000h

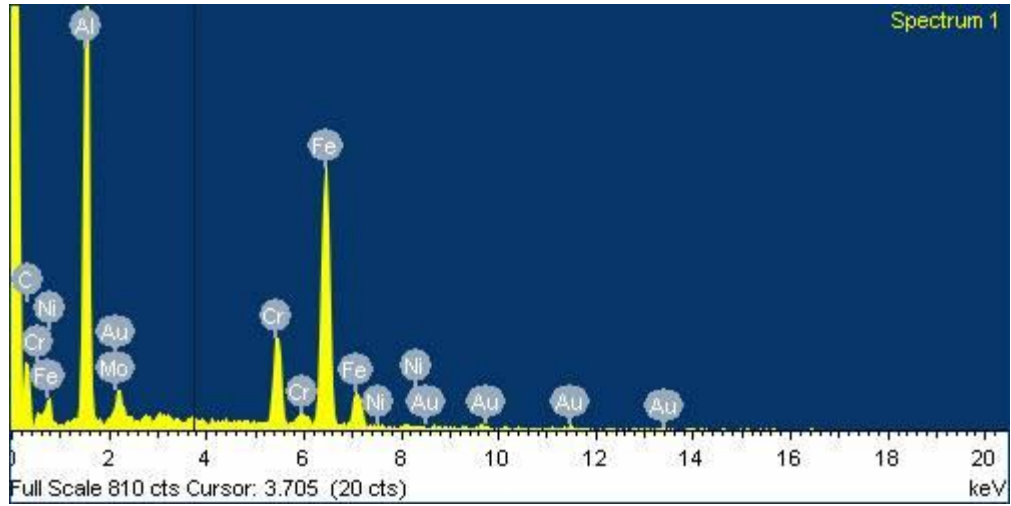


Fig. 41 Spettro EDX diffusion coating dopo esposizione Pb 1000h

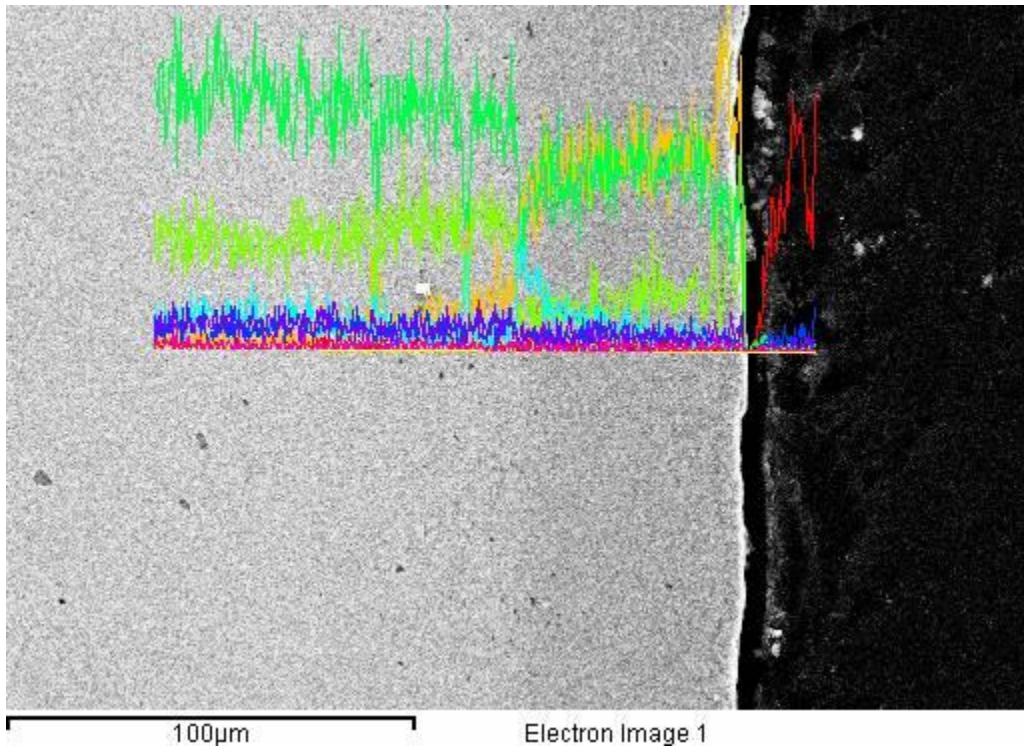


Fig. 42 EDX di linea diffusion coating dopo esposizione Pb 1000h

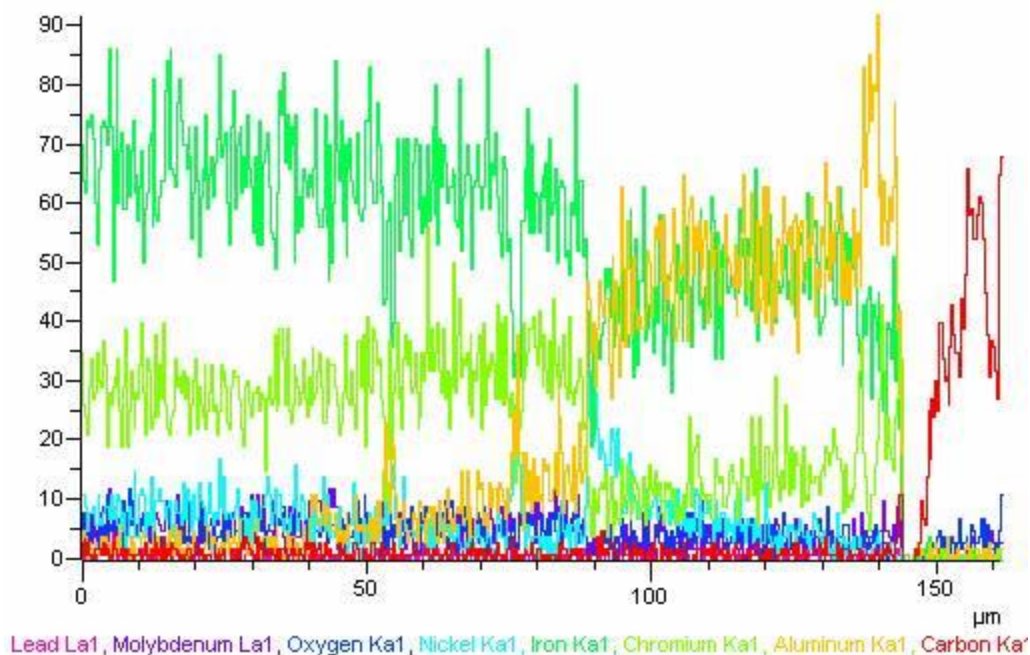


Fig. 43 Andamento EDX di linea per i vari elementi

Il diffusion coating appare compatto con presenza di precipitati nell'inner layer riscontrati al microscopio ottico (Fig. 37 e 38).

Dalle micrografie SEM (Fig. 39-40) e dalle analisi EDX (Fig.41 - 43) si evidenziano tre differenti zone un layer di circa 5 micron molto ricco in alluminio, outer layer a medio tenore di alluminio e un inner layer a minore contenuto di alluminio e maggior contenuto di cromo e nickel.

Le analisi SEM e le analisi EDX di linea, in figura 42, confermano che non sono avvenute modifiche né a livello morfologico né a livello di composizione elementare all'interno del diffusion coating dopo l'esposizione in Pb fuso.

Successivamente è stato effettuato l'etching con acqua regia per evidenziare la microstruttura del rivestimento e del substrato ed acquisite micrografie al microscopio ottico e d elettronico.

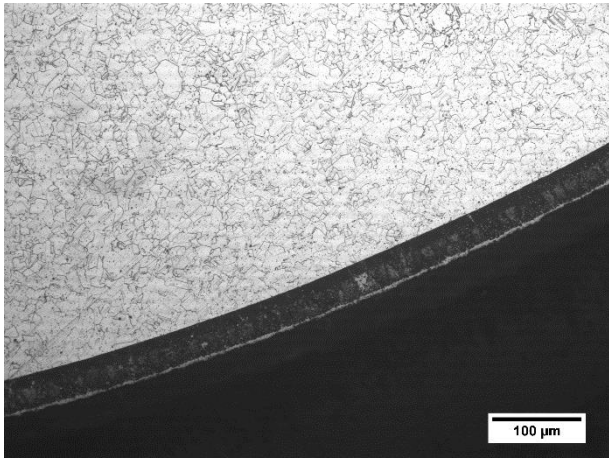


Fig. 44 Micrografia MO diffusion coating dopo esposizione Pb 1000h post attacco chimico 100x

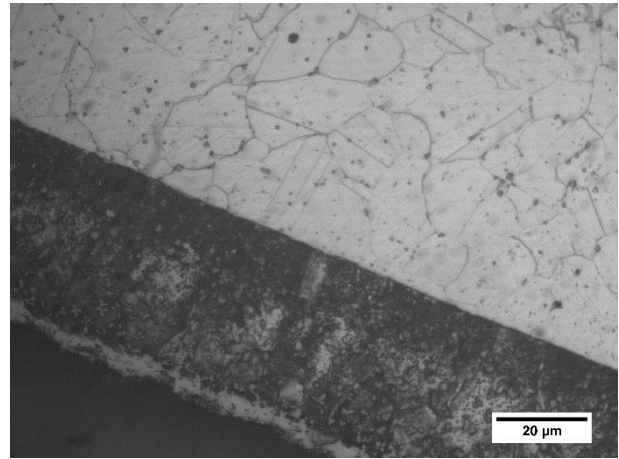


Fig.45 Micrografia MO diffusion coating dopo esposizione Pb 1000h post attacco chimico 1000x

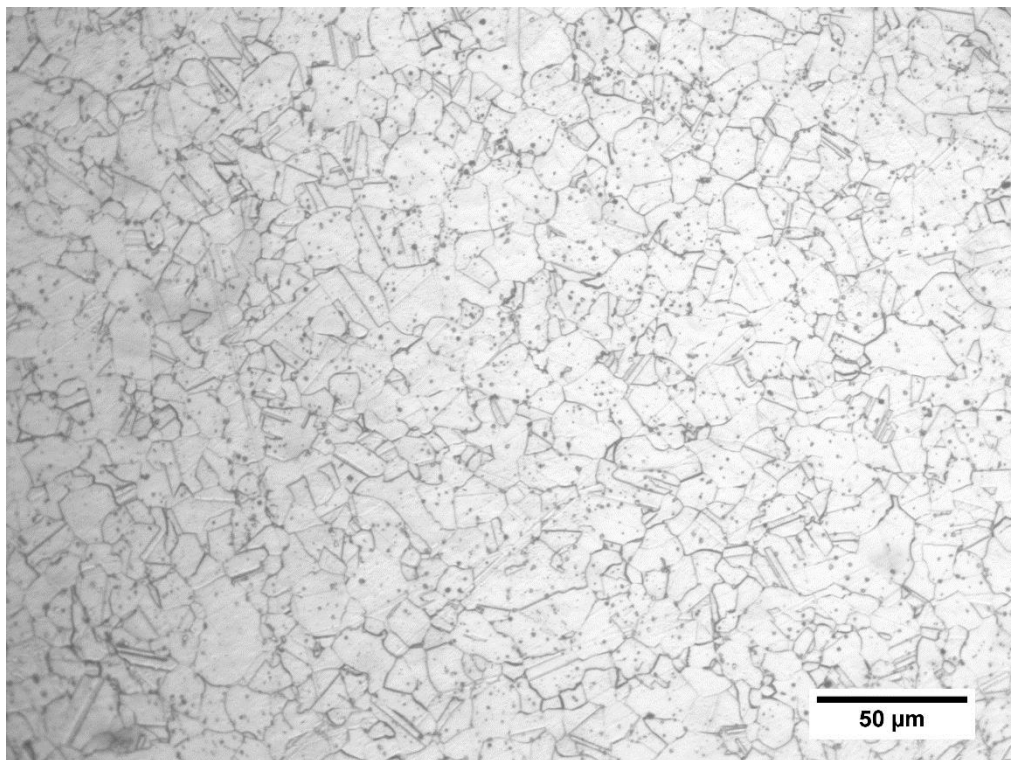


Fig. 46 Micrografia MO particolare grana del substrato in acciaio dopo esposizione in Pb fuso post attacco chimico 400x

Anche in questo caso l'esposizione in Pb fuso non ha determinato modifiche della microstruttura come visibile nelle immagini in fig. 44 e 45, in figura 46 si riporta la microstruttura del substrato in AISI 316 L che appare sostanzialmente immutata

rispetto a quella del substrato non esposto, in particolare si apprezza la tipica struttura austenitica e la presenza di geminati.

L'analisi al microscopio elettronico dopo attacco chimico ha confermato l'ottima resistenza del rivestimento alla corrosione in Pb fuso. Dal confronto con i provini non immersi in piombo si nota come il rivestimento rimane immutato dopo le prove di corrosione in termini dimensionali ed in termini di microstruttura.



Fig. 47 Micrografia SEM diffusion coating particolare Layer esterno post attacco chimico

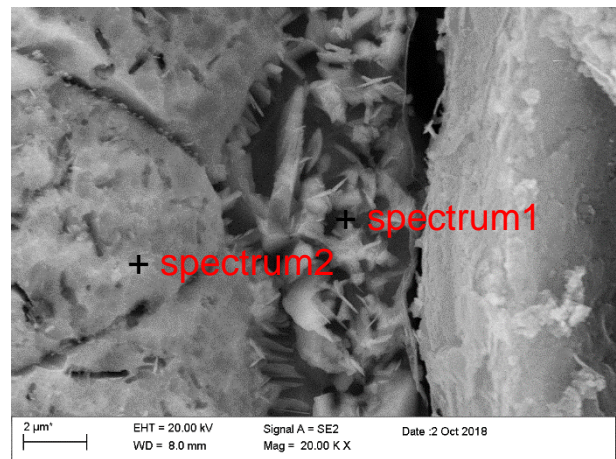


Fig.48 Micrografia SEM diffusion coating particolare Layer esterno post attacco chimico spettri EDX

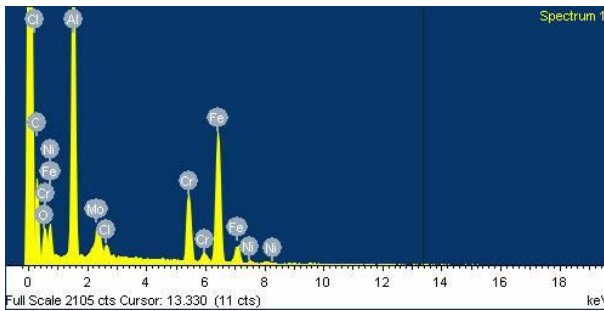


Fig. 49 EDX di punto Spectrum 1 layer esterno

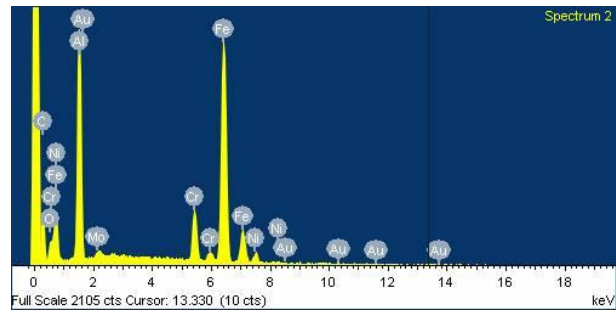


Fig. 50 EDX di punto Spectrum 2 outer layer

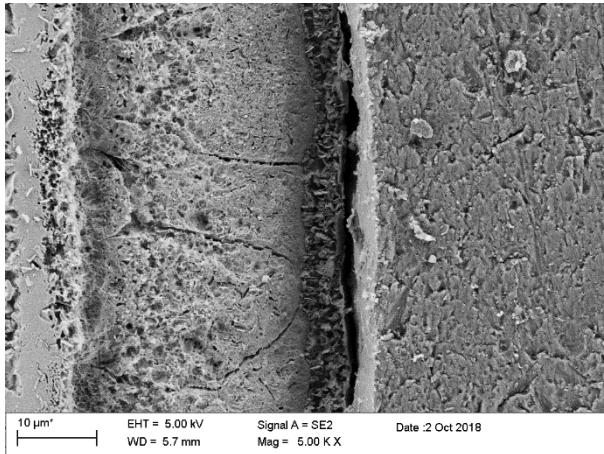


Fig.51 Micrografia SEM diffusion coating post esposizione Pb outer layer post attacco chimico

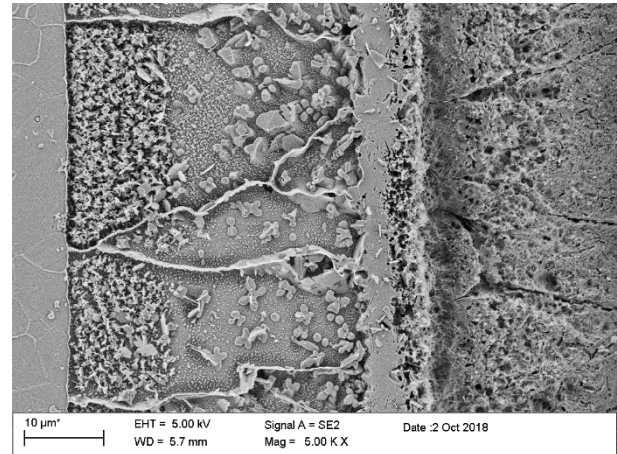


Fig. 52 Micrografia SEM diffusion coating post esposizione Pb inner layer post attacco chimico

Come visto in precedenza, il diffusion coating presenta tre zone distinte, un layer esterno di circa 4-5 μm che risulta essere FeCrAl molto ricco in alluminio (fig. 47-48-49) un outer layer (Fig, 50 e 51) di circa 40 μm di FeCrAl sempre ricco di alluminio e ferro ed un inner layer di circa 35-40 μm ricca in cromo dove sono presenti una zona ad alto tenore di nickel associata a precipitati di AlNi (Fig. 52).

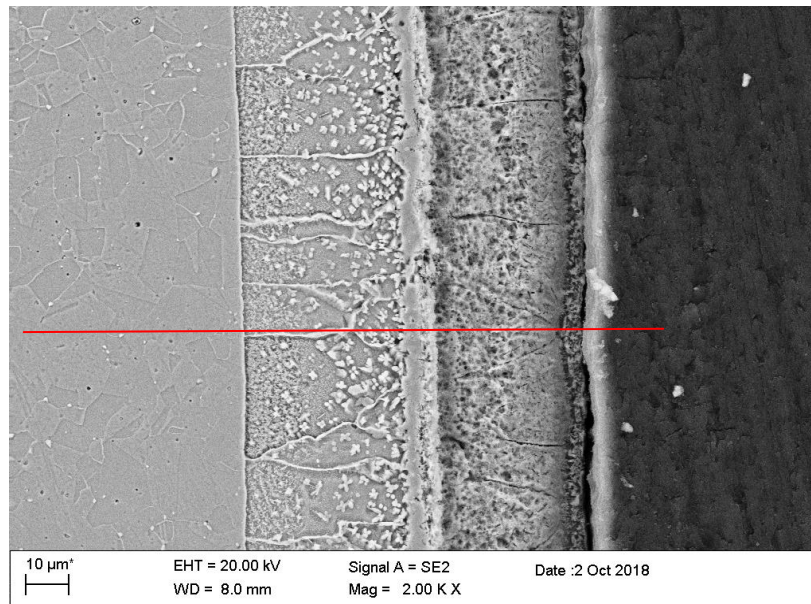


Fig. 53 Micrografia SEM morfologia del diffusion coating dopo esposizione Pb, post attacco chimico

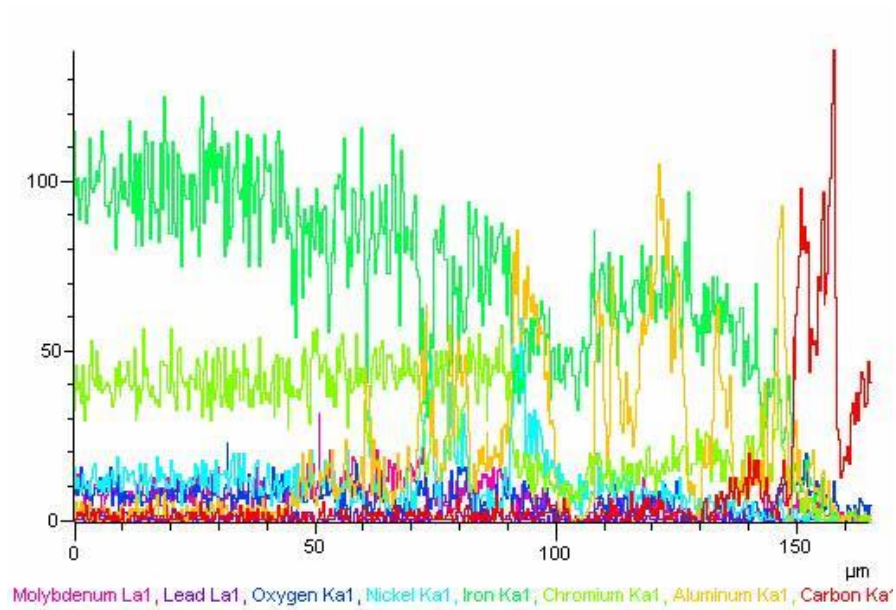
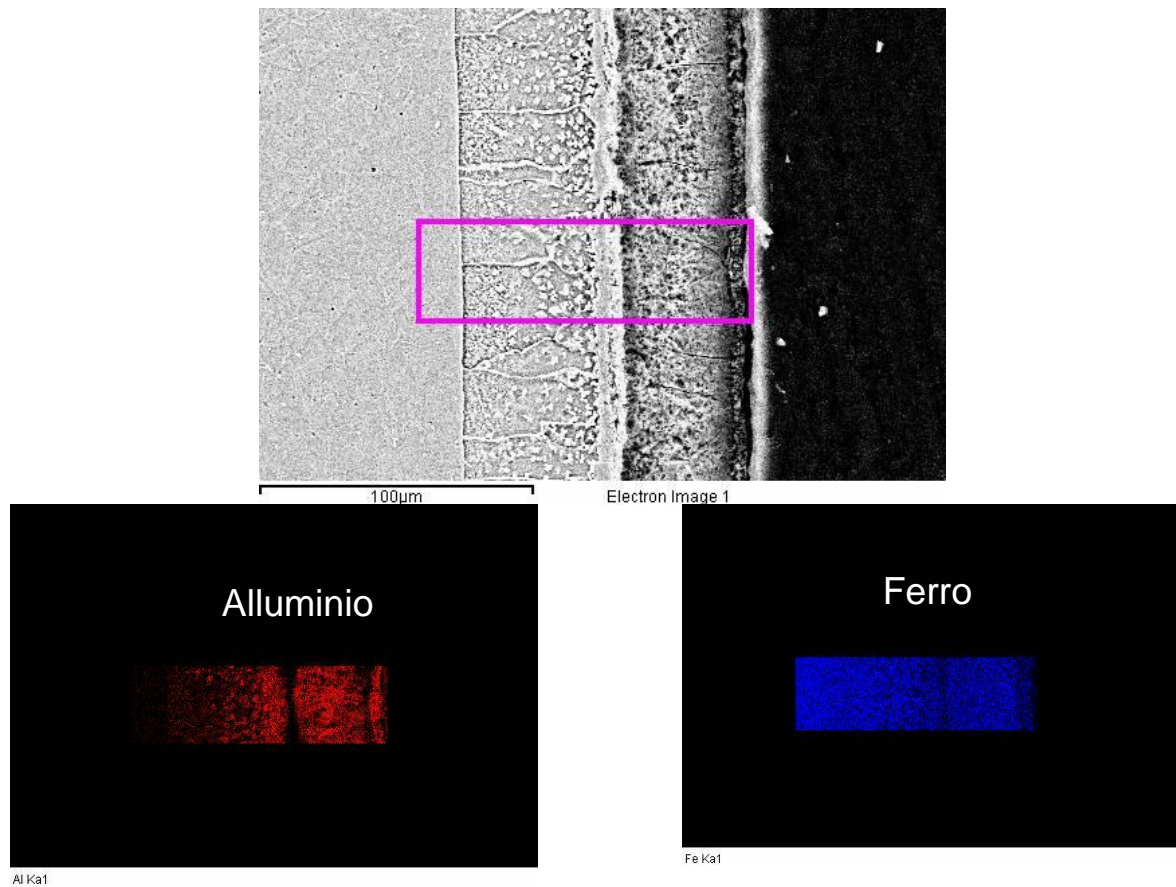


Fig. 54 Andamento EDX di linea per i vari elementi



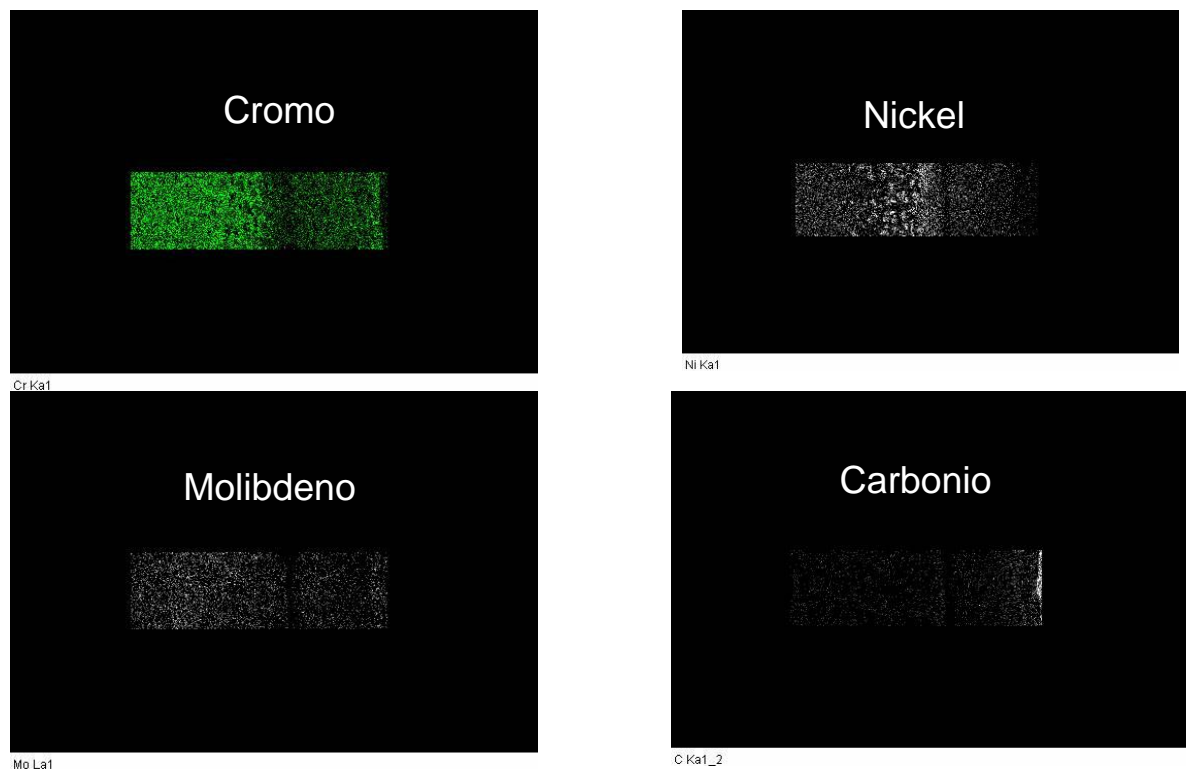


Fig. 55 EDX mappa andamento dei vari elementi

Dalle analisi EDX di linea (Fig. 53-54) e dalle mappe EDX (Fig. 55) non si evidenzia la presenza di piombo. Anche in questo caso l'analisi SEM non ha rilevato la formazione di una scaglia di ossido di alluminio ma come detto lo strato nativo di alumina sebbene presente non è evidenziato dalle analisi SEM in queste condizioni per via dello spessore, tipicamente nel range degli angstrom alle temperature di esposizione e per via dell'attacco con acqua regia. Anche per i test a 1000 ore in bassa concentrazione di ossigeno è evidente dal confronto coi dati di corrosione per l'acciaio 316L nelle stesse condizioni che lo strato passivo è presente ed offre protezione al substrato di acciaio.

7. Caratterizzazioni per diffrazione di raggi X

L'analisi della fasi cristalline presenti nei campioni analizzati in campioni as deposited e post esposizione in bagno di Pb a 550°C alle due concentrazioni di ossigeno testate 10-8 wt% e 10-3 wt% è stata effettuata mediante misure di diffrazione a raggi X (XRD, Philips X'Pert Pro) impiegando una 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. I pattern di diffrazione sono riportati nelle figure da 56 a 58 seguenti.

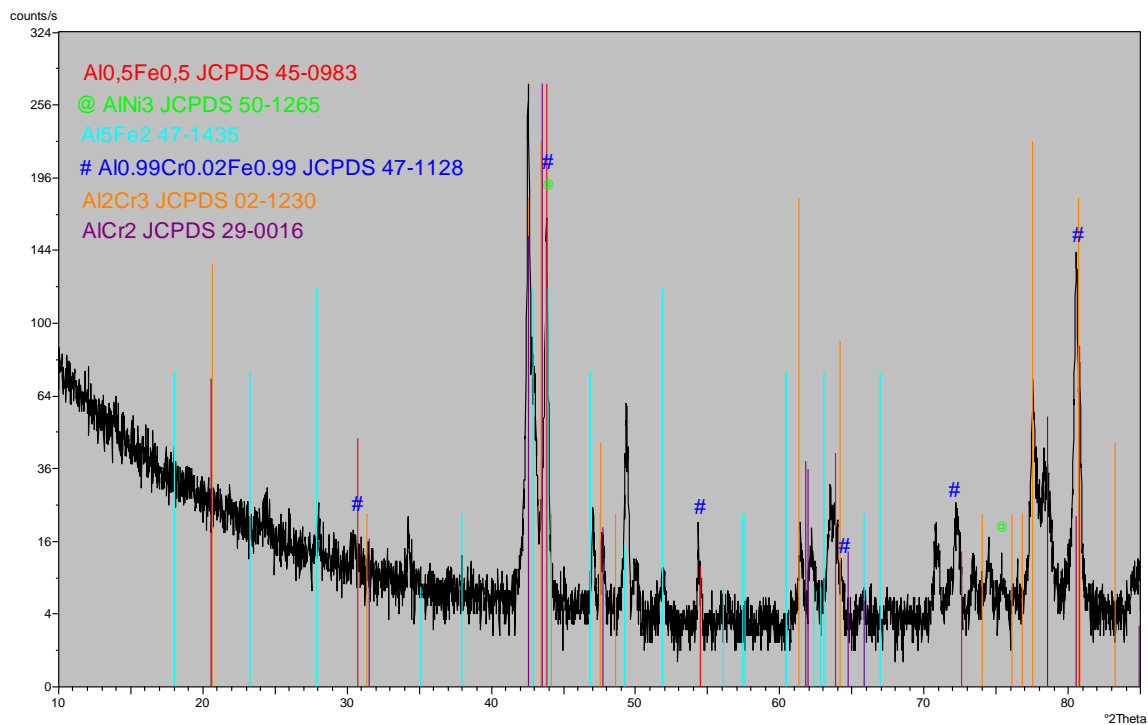


Fig. 56 XRD pattern del diffusion coating in FeCrAl

L'analisi XRD ha rilevato come fasi cristalline principali nel diffusion coating il FeAl e/o FeCrAl a basso tenore di cromo (JCPDS 45-0983 e/o JCPDS 47-1128) e la fase Al_5Fe_2 maggiormente ricca in Al (JCPDS 47-1435). Sono inoltre presenti come fasi secondarie $AlNi_3$ (JCPDS 50-1265) e dei composti Al-Cr (Al_2Cr_3 JCPDS 02-1230) e $AlCr_2$ (JCPDS 29-0016) (Fig.1). Non sono stati identificati i picchi a bassa intensità che cadono ad angoli 2θ circa 34, 50, 71, 73.5 e 74.5°.

A seguito dell'esposizione di 1000 h in bagno di Pb a 550°C a bassa concentrazione di ossigeno (10^{-8} wt%) il campione risulta ancora costituito principalmente da FeAl e/o FeCrAl a basso tenore di cromo (JCPDS 45-0983 e/o JCPDS 47-1128) e dalla fase Al_5Fe_2 (JCPDS 47-1435). Sono inoltre ancora presenti i picchi associati alla fase $AlNi_3$ (JCPDS 50-1265) e del composto $AlCr_2$ (JCPDS 29-0016). I picchi attribuiti alla fase Al_2Cr_3 (JCPDS 02-1230) non sono più presenti nello spettro del campione esposto. Lo spettro inoltre presenta dei picchi a circa 40°, 76.5° e 79.5° non presenti prima del test di corrosione in Pb e che non sono stati identificati (Fig.2), non è da escludere la possibilità che questi picchi siano associati a prodotti di corrosione ma considerando che l'analisi microscopica non ha evidenziato attacchi corrosivi è molto probabilmente un dato ascrivibile a contaminazione.

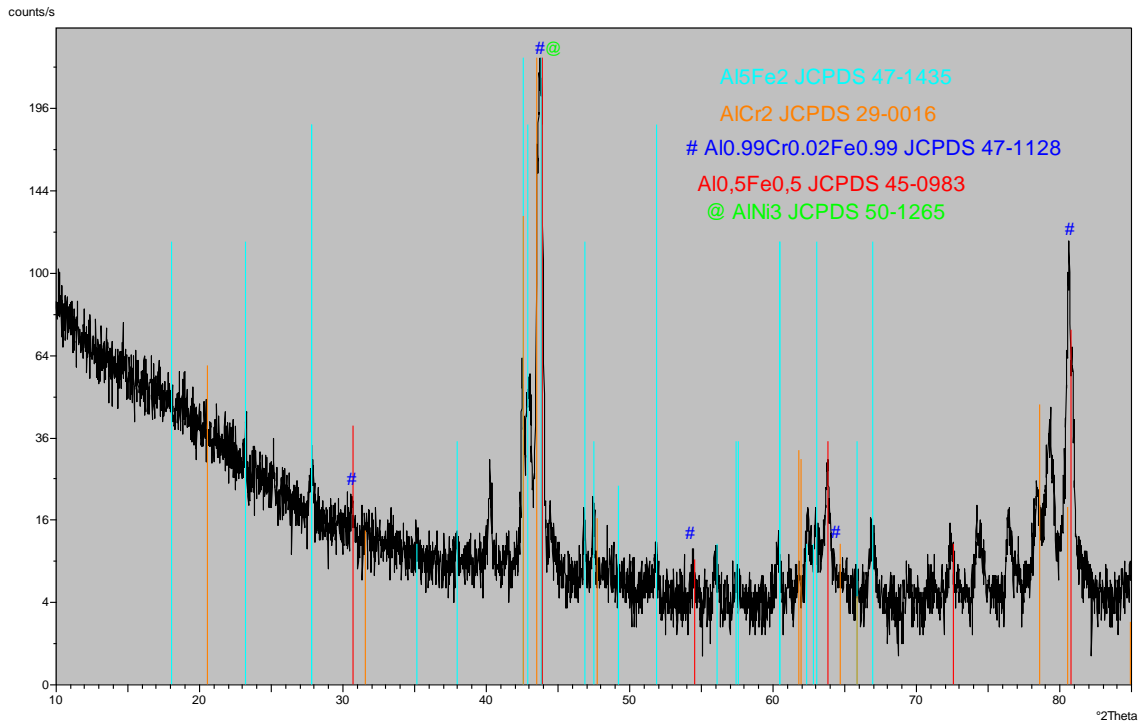


Fig. 57 XRD pattern del diffusion coating in FeCrAl esposto 1000 h in bagno di Pb a 550°C a bassa concentrazione di ossigeno (10^{-8} wt%)

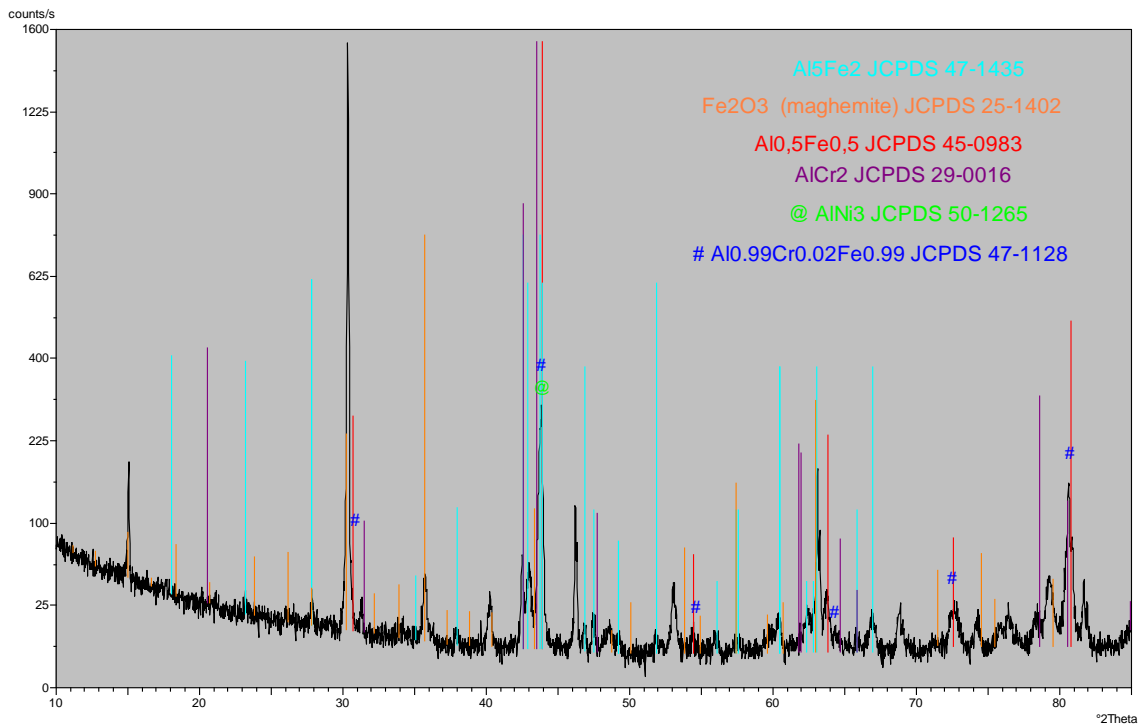


Fig. 58 XRD pattern del diffusion coating in FeCrAl esposto 2000 h in bagno di Pb a 550°C ad alta concentrazione di ossigeno (10^{-3} wt%)

Nel campione esposto 2000 h in bagno di Pb a 550°C con concentrazione di ossigeno pari a 10^{-3} wt%, l'analisi XRD ha rilevato le fasi FeAl e/o FeCrAl a basso tenore di cromo (JCPDS 45-0983 e/o JCPDS 47-1128), Al_5Fe_2 (JCPDS 47-1435),

AINi₃ (JCPDS 50-1265) e AlCr₂ (JCPDS 29-0016), presenti anche nei due campioni precedenti. Lo spettro di diffrazione rivela la presenza di l'ossido di ferro (Maghemite, JCPDS 25-1402); la presenza di quest'ultimo potrebbe essere ascritta alla corrosione del diffusion coating a causa dell'elevato tenore di ossigeno nel bagno di Pb fuso ed ossidazione diretta del ferro dell'acciaio da parte dell'ossigeno disciolto. Non sono stati poi indicizzati i picchi relativi agli angoli 2θ 53.1°, 68.9°, 76.4°, 81.7° per cui vale quanto detto sopra. Bisogna comunque dire che la maghemite non è mai stata rilevata in provini di acciaio esposti al piombo fuso inoltre risulta inspiegabile la contemporanea assenza degli ossidi di cromo e di alluminio che hanno energie di formazione molto più favorevoli. Attacchi corrosivi allo strato ossidati di allumina sono stati osservati in campioni esposti al Pb in condizioni di alto ossigeno (saturazione) a temperature molto elevate al di sopra dei 900°C ben al di sopra delle condizioni investigate. Considerando poi che l'analisi microscopica non ha evidenziato attacchi corrosivi è molto probabilmente che l'identificazione della maghemite si un dato ascrivibile a contaminazione. Stesso discorso per i picchi non indicizzati.

8. Test di microdurezza

Sono state effettuate prove di microdurezza per valutare il comportamento meccanico del diffusion coating prima e dopo l'esposizione in piombo fuso. In Fig. 59 a è possibile vedere come a parità di carico applicato le impronte ottenute nella regione dell'inner layer abbiano una dimensione minore rispetto a quelle effettuate sul substrato, ciò indica una maggiore durezza del diffusion.

Le prove di microdurezza Vickers eseguite in accordo con la normativa ISO 6507-1:2005 sono state effettuate lungo l'intera sezione con lo scopo di evidenziare le variazioni di durezza tra il diffusion e il substrato in acciaio come riportato nel grafico in figura 59 b.

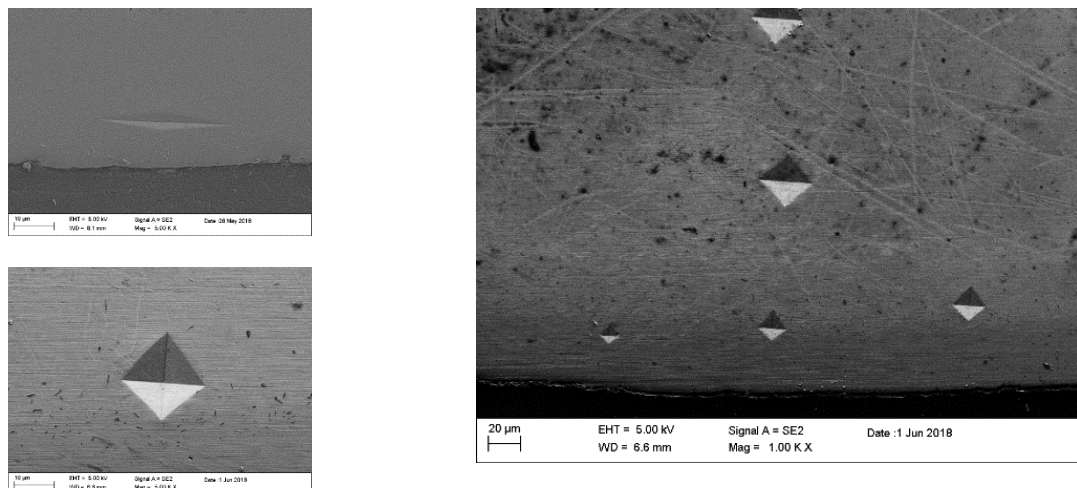


Fig.56 a) Micrografie SEM prove di microdurezza Vickers e Knoop su diffusion coating

Si nota come il diffusion coating sia molto più duro del substrato in acciaio e come il valore di durezza relativo all'inner layer sia leggermente più basso per il provino corrosivo.

I valori di microdurezza Knoop misurati nell'outer layer (1150 ±54 Hk per il neat e 1030±60 per il corrosivo) portano a dire che c'è una lievissima diminuzione della microdurezza forse imputabile al trattamento termico 550°C ed ai fenomeni di distensione che ne derivano.

Il grafico che segue mostra i risultati delle prove di microdurezza Vickers e Knoop su Diffusion coating non esposti ed esposti 2000h in Pb fuso

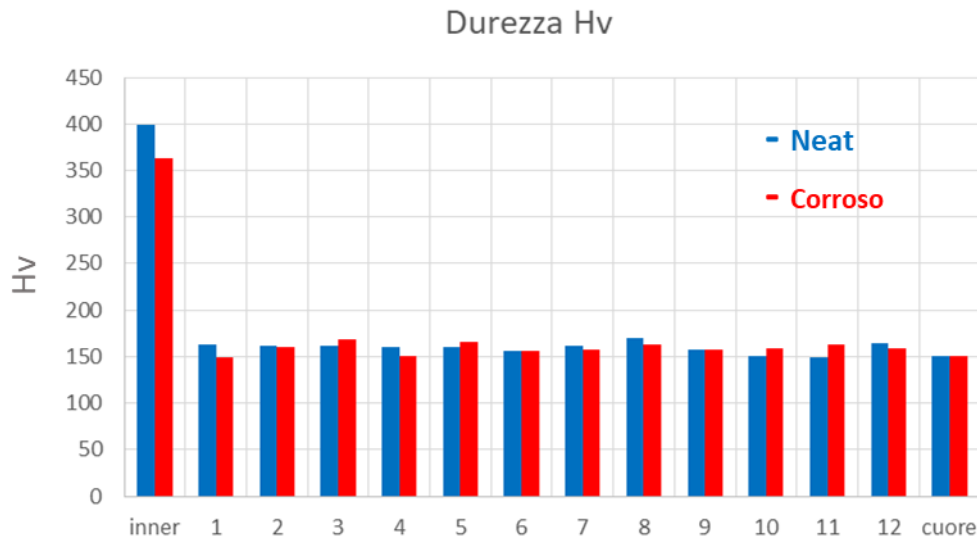


Fig.56 b) Andamento delle microdurezze Vickers del campione prima (blu) e dopo (rosso) esposizione in Pb fuso

9. Conclusioni


Sono stati caratterizzati

- ✓ diffusion coating su AISI 316L
- ✓ diffusion coating su AISI 316L esposti 2000h in bagno di Pb fuso 550°C con concentrazione di ossigeno pari a 10-3 % wt
- ✓ diffusion coating su AISI 316L esposti 1000h in Pb fuso a 550°C con concentrazione di ossigeno 10-8 % wt

I diffusion coating in FeCrAl analizzati risultano uniformi in spessore, compatti e costituiti da tre strati a diversa composizione elementare. Le condizioni di osservazione adottate non hanno reso possibile l'osservazione diretta della scaglia di allumina nativa che ha spessori nel range di qualche Angstrom.


La durezza del diffusion coating e del substrato in acciaio diminuisce leggermente nel caso dell'esposizione di 2000 ore.

A seguito delle prove di corrosione in Pb fuso non si rilevano alterazioni e modifiche a livello composizionale e microstrutturale.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	ADPFISS – LP2 – 169	0	L	32	33

Le analisi per diffrazione di raggi x mettono in evidenza oltre ai picchi delle fasi tipiche dell'aluminizzazione per pack cementation picchi indicizzabili come maghemite nel campione esposto in condizioni di alto ossigeno e picchi non indicizzati in entrambi i casi. La assenza dei picchi degli ossidi termodinamicamente favoriti e la l'assenza di attacchi corrosivi dalla analisi microscopica suggeriscono che sono un dato ascrivibile a contaminazione.

Non si osservano penetrazioni di Pb lungo i difetti estesi indicando che sebbene la sottilissima scaglia di ossido di alluminio, tipicamente con spessori dell'ordine di qualche Angstrom, non sia evidente nè al microscopio elettronico nè negli spettri di diffrazione ha protetto la superficie dell'acciaio. Per entrambi i provini esposti l'analisi microstrutturale non ha rilevato segni di corrosione da piombo ed un comportamento eccellente comparato con quanto osservato in esperimenti su campioni di 316L non aluminizzati e per cui l'esposizione in simili condizioni comporta un attacco dissolutivo a profondità dell'ordine delle centinaia di microns.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	ADPFISS – LP2 – 169	0	L	33	33

10. Bibliografia

I.V. Gorynin, G.P. Karzov, V.G. Markov, V.S. Lavrukhin, V.A. Yakovlev Proceedings of Heavy Liquid Metal Coolants in Nuclear Technology (HLMC-98), Obninsk, Russia, 1998, p.120

G.Muller, A.Heinzel, J.Konys, G.Schumacher, A.Weisenburger, F.Zimmermann, V.Engelko, A.Rusanov, V.Markov Journal of Nuclear Materials **335** (2004) 163–168

G.S. Yachmenyov, A.Ye. Rusanov, B.F. Gromov, Yu.S. Belomytsev, N.S. Skvortsov, A.P. Demishonkov, Proceedings of Heavy Liquid Metal Coolants in Nuclear Technology (HLMC-98), Obninsk, Russia, 1998, p.133

S. Takaya, T. Furukawa, K. Aoto, G. Mueller, A. Weisenburger, A. Heinzel, M. Inoue, T. Okuda, F. Abe, S. Ohnuki, T. Fukjiwara, A. Kimura J. Nucl. Mater **386–388** (2009) 507–510

R. Kasada, N. Toda, K. Yutani, H.S. Cho, H. Kishimoto, A. Kimura J. Nucl. Mater **367–370** (2007) 222–228

S.I. Porollo, A.M. Dvoriashin, Yu.V. Konobeev, F.A. Garner J. Nucl. Mater **329–333** (2004) 314–318

Liu Xiequan, Ni Xinhua, Wang Junying Key Engineering Materials **280-283** (2005) 1775-1778

M. Huang Z. Zuo, Q. MA, H. Fujimoto J. Mater. Res. **15** (2000) 1239-1242

Y.Pauleau Vacuum **61** 2001 175-181

Xiaolin Shu et al. J.Mater.Sci.Technol. **17** (2001) 601-604

J.Ejenstam, P. Szakalos, Journal of Nuclear Materials 461 (2015) 164–170