



Ricerca di Sistema elettrico

# Caratterizzazione delle proprietà meccaniche e di corrosione in piombo liquido dell'acciaio doppio stabilizzato DS4

C. Cristalli

Caratterizzazione delle proprietà meccaniche e di corrosione in piombo liquido dell'acciaio doppio stabilizzato DS4

C. Cristalli (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**

**Caratterizzazione delle proprietà meccaniche e di corrosione in piombo liquido dell'acciaio doppio stabilizzato DS4**

**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**

Questo documento tratta le attività portate avanti nell'ambito del PAR 2018 riguardo alla caratterizzazione meccanica (creep), a corrosione e sotto irraggiamento con ioni pesanti dell'acciaio austenitico doppio stabilizzato DS4.

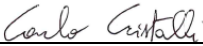
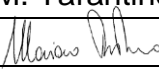
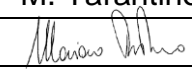
**Note**


**Autori:** C. Cristalli,<sup>1</sup>

**Contributi:** S. Storai<sup>1</sup>, N. Bettocchi<sup>1</sup>, L. Masotti<sup>1</sup>, A. Ventura<sup>1</sup>, S. Bassini<sup>1</sup>

(1) ENEA


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

2			NOME			
			FIRMA			
1			NOME			
			FIRMA			
0	EMISSIONE	29/01/2019	NOME	C. Cristalli	M. Tarantino	M. Tarantino
			FIRMA			
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 – 170	0	L	2	10

## Sommario

Acronimi.....	3
1 Introduzione .....	3
2 Prove di corrosione in Piombo fluente .....	3
3 Prove di Creep.....	4
4 Irraggiamento con Ioni pesanti .....	8
5 Conclusioni.....	9
5 Bibliografia .....	10

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	ADPFISS – LP2 – 170	0	L	3	10

## Acronimi

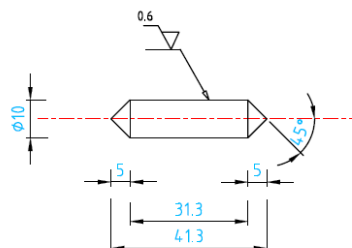
AdP	Accordo di Programma ENEA-MiSE
CSM	Centro Sviluppo Materiali
DS4	Doppio Stabilizzato 4
EDS	Energy Dispersion Spectroscopy
LBE	Lead-Bismuth Eutectic
LECOR	LEad CORrosion (impianto a Piombo Fluente)
LFR	Lead-cooled Fast Reactor
LNL	Laboratori Nazionali di Legnaro
SEM	Scanning Electron Microscope

## 1 Introduzione

Nell'ambito del PAR 2013 è stato fabbricato presso CSM un lingotto di acciaio speciale con composizione chimica dettata da ENEA e denominata DS4. I criteri e le scelte che hanno portato alla produzione di questa lega sono riportati nel rapporto conclusivo del 2014. Il lingotto prodotto è stato sottoposto ad un processo di laminazione piana a caldo fino ad uno spessore di 20 mm, trattamento termico di solubilizzazione, e successivamente laminazione a freddo fino ad uno spessore di 15 mm (20% di riduzione a freddo). Sui laminati (sia allo stato solubilizzato che incrudito) sono state eseguite analisi ottiche, prove di durezza e prove di trazione. Dalla caratterizzazione meccanica a trazione, eseguita nell'ambito dell'AdP 2015, si rileva consistente anisotropia delle proprietà tra i provini estratti nella direzione di laminazione e quelli estratti dal trasverso di lamiera. Le proprietà meccaniche della nuova colata (nel verso di laminazione) corrispondono a quelle del lotto prodotto negli anni '90. Il presente rapporto descrive le ultime fasi della ricerca relativamente alla caratterizzazione meccanica ancora in corso (creep), alle prove di corrosione e alla campagna di irraggiamento con ioni pesanti.

## 2 Prove di corrosione in Piombo fluente

I campioni (geometria riportata in fig. 1) all'interno dell'impianto LECOR sono stati esposti in piombo a 550°C con velocità pari a circa 1.3 m/s per 200 ore di prova.



**Fig. 1: Dettaglio dei provini per prove di corrosione in piombo fluente nell'impianto LECOR.**

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

**Tab. 1: Matrice di prova delle esposizioni nell'impianto a piombo fluente LECOR.**

Substrato	T <sub>Pb</sub> (°C)	C <sub>O</sub> (% in peso)	v <sub>Pb</sub> (m/s)	Tempo (h)
DS4	550	$10^{-4} - 10^{-5}$ (alto O)	1.3	200

Al termine dell'esposizione nell'impianto, i campioni sono stati preparati ed inglobati per essere sottoposti ad analisi SEM-EDS per la caratterizzazione strutturale e chimica delle superfici. Le analisi SEM sono ancora in corso.

### 3 PROVE DI CREEP

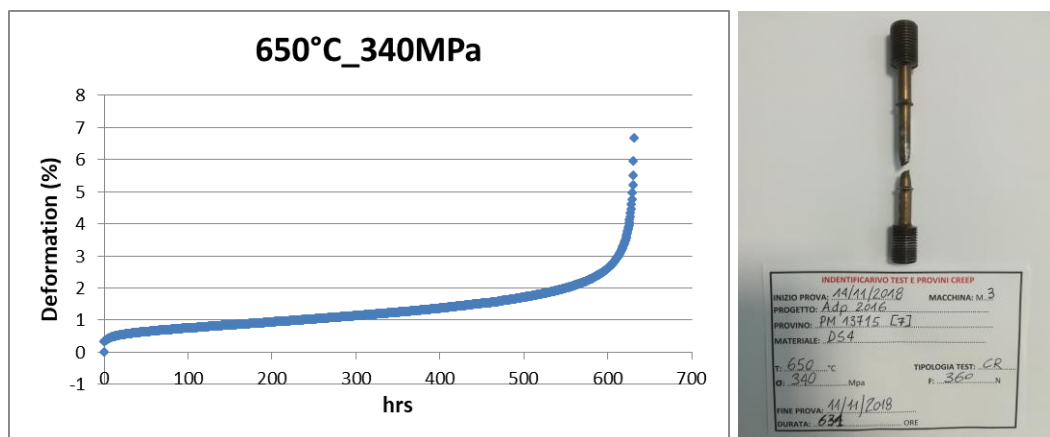
Si è provveduto alla fabbricazione di un lotto di 25 provini per eseguire una campagna di prove di creep. L'obiettivo è analizzare se le proprietà a creep del DS4 rilevate negli anni '90 sulle barre fabbricate nell'ambito dell'esperimento "Supernova" sono analoghe a quelle dei provini estratti dalla lamiera prodotta nel 2014. In altre parole si vuole confrontare, in termini di proprietà a creep, il processo di laminazione a caldo e a freddo utilizzato nel 2014 per produrre la lamiera con il processo di estrusione-trafilatura a caldo e martellatura a freddo impiegato negli anni '80 per ottenere le barre. Si sono eseguite prove alle temperature 550 e 650 °C, per tempi fino a 8000 ore (v. matrice di prova, tab. 2). Per queste prove si utilizzano 7 macchine da creep (4 con rapporto di leva 1:15, 3 con rapporto di leva 1:10). Ogni macchina è equipaggiata con un forno a 3 zone (controllato P.I.D., temperatura fino a 1000°C) e una coppia di LVDT per monitorare la deformazione del tratto utile del provino durante la prova.

Test Temperature (°C)	Applied Load (MPa)	Time to Rupture (hrs)
550°C	580	139
550°C	547	170
550°C	519	460
550°C	490	563
550°C	462	2140
550°C	429	4035
550°C	401	5327

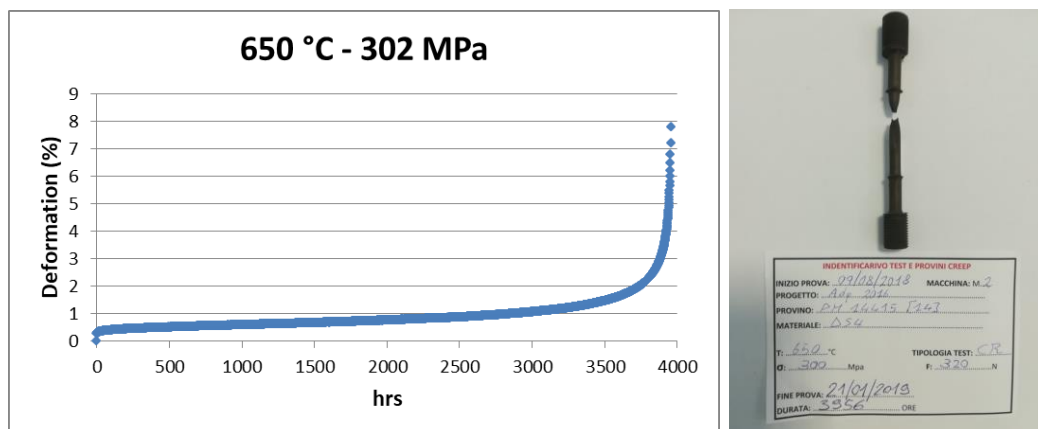
650°C	415	2,3
650°C	390	14,2
650°C	350	93
650°C	340	631,5
650°C	321	2016
650°C	302	3956
650°C	250	8566

**Tab. 2. Matrice di prova Creep**

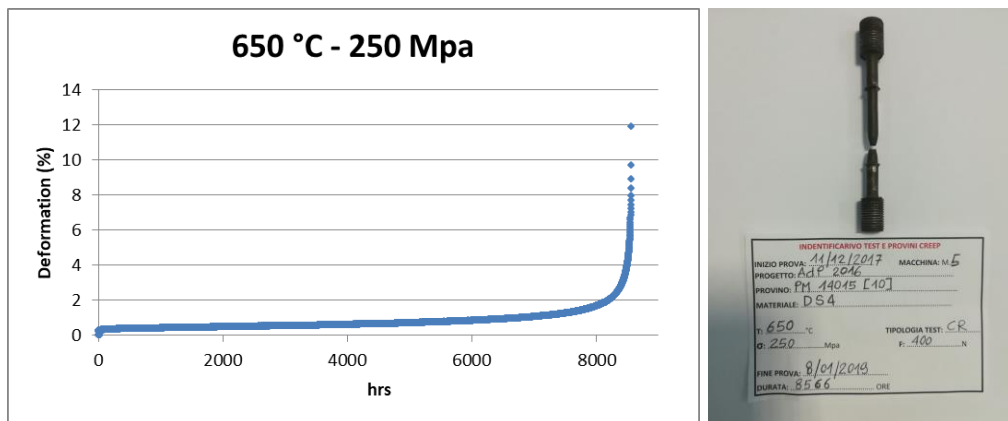
Le figure seguenti (figg. 2-4) riportano le curve caratteristiche deformazione-tempo ottenute e le fotografie dei provini rotti nelle prove di creep che erano in corso al momento dell'emissione del report precedente (ADPFISS-LP2-161) e si sono concluse nel periodo successivo (AdP 2018).



**Fig.2 - Prova 650°C – 340 Mpa**



**Fig.3 - Prova 650°C – 302 Mpa**



**Fig.4 - Prova 650°C – 250 Mpa**

In aggiunta alle prove a 650°C elencate sopra e nel precedente report (ADPFISS-LP2-161), nel periodo successivo qui rendicontato (Ottobre-Dicembre 2018) sono state eseguite prove a 750°C, come riportato nella tabella seguente (tab. 3). Oltre ai tempi a rottura ottenuti, riportati nella tabella, le curve deformazione-tempo relative alle suddette prove a 750°C sono riportate in fig. 5.

Test Temperature (°C)	Applied Load (MPa)	Time to Rupture (hrs)
750°C	240	43
750°C	200	103
750°C	170	262
750°C	140	416
750°C	109	In corso

**Tab. 3. Matrice di prova Creep a 750°C**



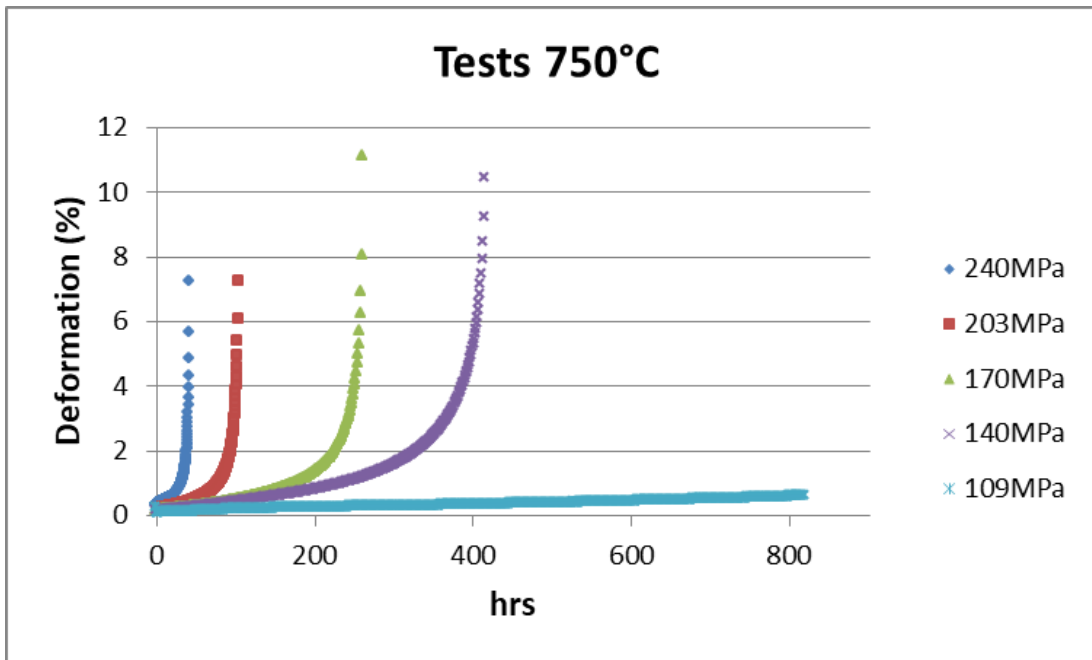


Fig.5 – Curve Deformazione-Tempo delle prove a 750°C

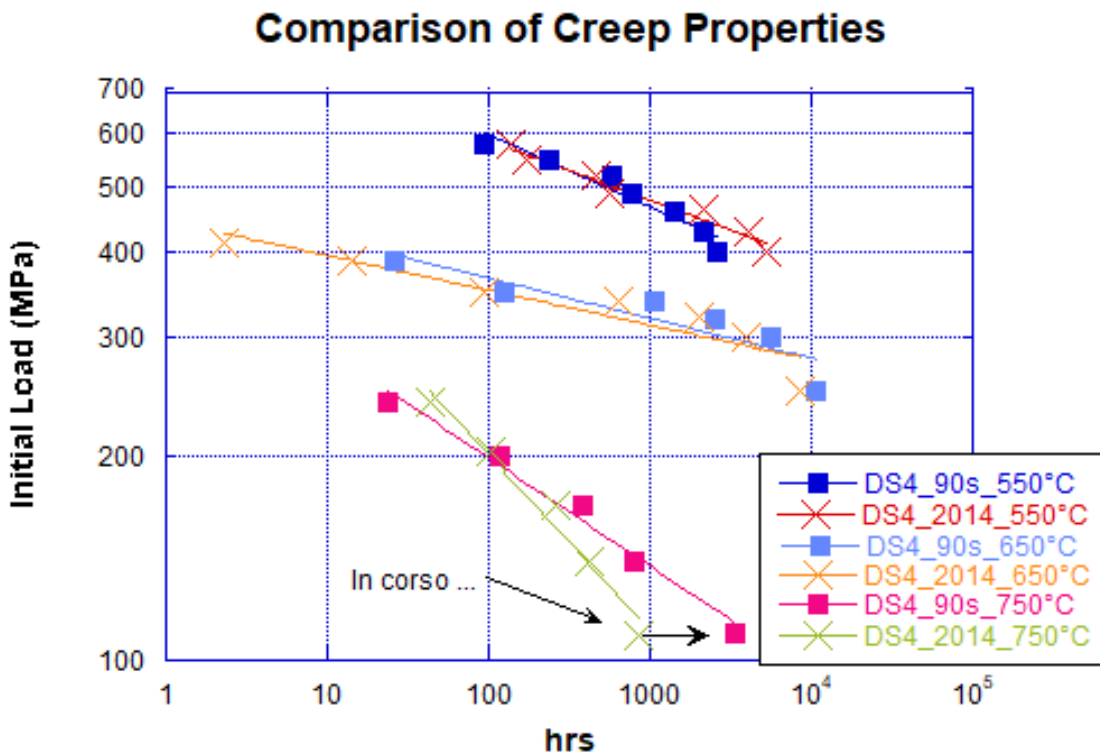



Fig. 6 - Confronto (parziale) lotto anni '90 [1] – lotto 2014

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	ADPFISS – LP2 – 170	0	L	8	10

L'ultimo grafico (fig. 6) riporta il confronto tra le proprietà a creep del lotto fabbricato negli anni 80 e quelle della lamiera prodotta nel 2014. Rispetto alla precedente edizione di questo rapporto (ADPFISS-LP2-161) si può notare come, nel grafico di confronto (fig. 6), si siano aggiunti i risultati delle prove a 750°C, condotte da Ottobre a Dicembre 2018.

I risultati delle prove di creep a 550°C rivelano una lieve disuniformità di comportamento fra le barre anni '80 e la lamiera 2014; ai carichi alti (durata delle prove intorno a 100 ore) il materiale 2014 resiste mediamente di meno, se confrontato, a parità di carico applicato, con il lotto anni '80. Abbassando il carico invece, la tendenza si inverte e il materiale ottenuto da lamiera (2014) resiste di più di quello ottenuto da barra (anni 80). Questo comportamento è da vedersi positivamente, dato che la maggiore resistenza ai carichi bassi (più vicini al carico di esercizio in reattore) prelude ad una maggiore resistenza nella condizione di esercizio del componente finale. Si può quindi concludere che la campagna sperimentale a 550°C dimostra che, dal punto di vista delle proprietà a creep, è stato possibile replicare, con la lamiera 2014, lo stesso acciaio fabbricato negli anni '80 in forma di barre (con proprietà a creep addirittura migliorate).


I risultati a 650°C e a 750°C (fig. 6) indicano invece un peggioramento della resistenza a creep rispetto alle barre dell'esperimento "Supernova". Fatta eccezione per qualche prova ai carichi alti, i tempi a rottura del nuovo lotto (2014) alle alte temperature (650 e 750°C) risultano inferiori (anche di una quota significativa, pari al 18 % .ca, sui bassi carichi) se confrontati con quelli risultanti dalle barre caratterizzate negli anni '90 (esperimento "Supernova").

Si può quindi concludere che le performance a creep del nuovo lotto di DS4 sono ottimali a 550°C, decadono invece (rispetto alle "barre Supernova") quando si eccede questa temperatura e si sottopone il materiale a temperature più alte (650 e 750 °C).

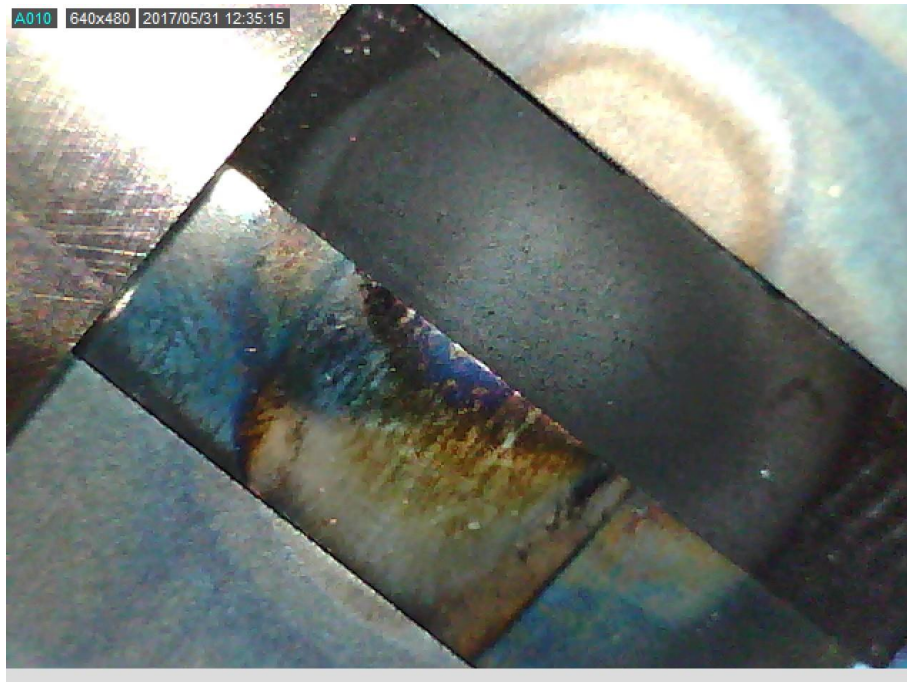
## 4 IRRAGGIAMENTO CON IONI

Con i primi tre turni di irraggiamento eseguiti nel 2015 e 2016 presso LNL (Laboratori Nazionali di Legnaro) non è stato possibile raggiungere un danneggiamento pari a 100 dpa ma soltanto nell'ordine dei 60 dpa. Questo è dovuto al fatto che, per motivi tecnici, non è stato possibile mantenere la corrente del fascio al valore target di specifica di 1000 pnA ma la si è dovuta abbassare a 700 pnA. Di conseguenza il danneggiamento ottenuto con i primi tre turni è stato ridotto in proporzione.

Pertanto, in data 15/01/2016 è stata inoltrata una nuova proposta a LNL, atta ad ottenere due ulteriori turni di irraggiamento per raggiungere il valore obiettivo di 100 dpa con ioni pesanti (58 Ni, 110 MeV). La proposta è stata accettata e sono stati concessi 2 ulteriori turni di irraggiamento da due giorni l'uno; il campione (parallelepipedo di geometria 5x20x1,3 mm) verrà quindi irraggiato per cinque sessioni per dieci giorni totali.

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	ADPFISS – LP2 – 170	0	L	9	10

Il quarto turno di irraggiamento si è svolto in data 20-23 Dicembre 2016. Il quinto ed ultimo turno, previsto in data 6-7 Dicembre 2018, non è stato eseguito perché, per un malfunzionamento sull'impianto dell'acceleratore TANDEM (LNL, INFN, Legnaro, PD), non è stato possibile garantire per quella data l'alto valore di corrente richiesto (700pnA ). Il turno è stato quindi posticipato a data da destinarsi, verosimilmente a Luglio 2019. La figura seguente (fig. 7) riporta una fotografia del campione montato sulla sezione di prova, dopo i primi quattro turni di irraggiamento.




**Fig. 7 Campione per Ion Irradiation 1,3x5x20 mm<sup>3</sup> montato sulla sezione di prova irraggiato per quattro turni totali (80 dpa approx.)**

## 5 Conclusioni

La campagna di caratterizzazione meccanica a creep a 550 e a 650°C si è conclusa. Nel periodo Ottobre-Dicembre 2018 si sono eseguiti ulteriori test a 750°C per confermare il trend di calo della resistenza a creep (rispetto al lotto “Supernova”) all’innalzarsi della temperatura che si denota già a 650°C. Le nuove prove a 750°C si sono tutte concluse a parte una (il carico più basso; 109 MPa).

I risultati delle prove a 550°C rivelano una lieve disuniformità di comportamento fra le barre anni '80 e la lamiera 2014; ai carichi bassi l'acciaio 2014 risulta più resistente se confrontato, a parità di carico applicato, con il lotto anni '80. La campagna di prove a 550°C dimostra che, dal punto di vista delle proprietà a creep, è stato possibile replicare, con la lamiera 2014, lo stesso acciaio fabbricato negli anni '80 in forma di barre (con proprietà a creep addirittura migliorate). Se le performance a creep del nuovo lotto di DS4 sono ottimali a 550°C, decadono invece (rispetto alle

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	ADPFISS – LP2 – 170	0	L	10	10

“barre Supernova”) quando si eccede questa temperatura e si sottopone il materiale a temperature più elevate (650 e 750 °C).

Sono state effettuate prove di esposizione in piombo fluente per studiare la corrosione sull'acciaio DS4 proposto come materiale di guaina combustibile per sistemi LFR e valutare l'eventuale necessità di ricoprimenti protettivi per l'acciaio proposto. 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 200 ore sono state effettuate nell'impianto LECOR. Le analisi SEM-EDS su questi provini sono ancora in corso e saranno disponibili nel prossimo futuro.

Infine, per ciò che riguarda la campagna di irraggiamento con ioni pesanti (58 Ni, 110 MeV), presso LNL, i primi quattro turni si sono già svolti, ma il quinto ed ultimo turno, necessario per raggiungere l'obiettivo dei 100 dpa di danneggiamento e programmato per Dicembre 2018, è stato posticipato per un malfunzionamento sull'acceleratore TANDEM e verrà eseguito verosimilmente a Luglio 2019.

## 6 Bibliografia

- [1] G. Filacchioni, U. de Angelis, D. Ferrara, L. Pilloni / Proceedings of the Conference: “Fast reactor core and fuel structural behavior”, B.N.E.S., London, 1990
- [2] OECD/NEA, “Handbook on lead-bismuth eutectic alloy and lead properties, materials compatibility, thermal-hydraulics and technologies”, (2015).
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] J. Zhang, N. Li, “Review of the studies on fundamental issues in LBE corrosion”, J. Nucl. Mater. 373 (2008) 351-377.
- [6] S. Bassini, “Coolant Chemistry in ALFRED Demonstrator”, FALCON Consortium private Document, Technical report LR-D-S-201 (2016).
- [7] S. De Vrieze, N. De Wispelaere, “15x15 Ti Production and Procurement”, ENEA Technical Report RdS/2012/045.
- [8] C. Cristalli, “Double Stabilized Stainless Steels Procurement”, ENEA Technical Report RdS/PAR2013/035.
- [9] A. Bellucci, “Ricoprimenti per materiali strutturali per sistemi nucleari refrigerati a piombo”, ENEA Technical Report RdS/2012/043.
- [10] F. Nanni, I. Cacciotti, F. R. Lamastra, “Caratterizzazione di rivestimenti PVD di TiN, FeAl, FeCrAl su substrati metallici”, ENEA Technical Report RdS/2012/047.
- [11] S. Bassini, “Prove di corrosione su materiali strutturali ricoperti in piombo stagnante”, ENEA Technical Report ENEA RdS/2014/069.
- [12] Y. Kurata, “Corrosion behavior of cold-worked austenitic stainless steels in liquid lead-bismuth eutectic”, J. Nucl. Mater 448 (2014) 239-249.