



Ricerca di Sistema elettrico

Prove di corrosione su materiali strutturali ricoperti in piombo stagnante in funzione del tenore di ossigeno

S. Bassini, A. Antonelli, F. Garcia Ferré

PROVE DI CORROSIONE SU MATERIALI STRUTTURALI RICOPERTI IN PIOMBO STAGNANTE IN FUNZIONE DEL
TENORE DI OSSIGENO

S. Bassini, A. Antonelli (ENEA), F. Garcia Ferré (IIT)

Settembre 2015

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2014

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

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

LLnea: Collaborazione internazionale per il nucleare di IV Generazione

Obiettivo: Materiali e fabbricazioni

Responsabile del Progetto: Mariano Tarantino, ENEA

Titolo
PROVE DI CORROSIONE SU MATERIALI STRUTTURALI RICOPERTI IN PIOMBO STAGNANTE IN FUNZIONE DEL TENORE DI OSSIGENO
Descrittori

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

Sommario


Nell'ambito dell'Accordo di Programma ENEA-MiSE, sono state condotte prove di corrosione in piombo liquido statico di rivestimenti di interesse per i sistemi LFR. I rivestimenti studiati sono Ta, Al₂O₃ e TiN. Il ricoprimento di Ta è stato prodotto da Tantaline con metodo CVD (*Chemical Vapor Deposition*), il ricoprimento di Al₂O₃ da IIT (Istituto Italiano di Tecnologia) con tecnica PLD (*Pulsed Laser Deposition*) e il ricoprimento di TiN da CSM con tecnica arc-PVD. Le prove di corrosione sono state condotte alle temperature di 480 e 550°C per una durata di 1000 ore. Le prove sono state eseguite, inoltre, con alta (10⁻⁴ % in peso) e bassa (10⁻⁹ – 10⁻⁸ % in peso) concentrazione di ossigeno in piombo per valutare l'effetto sull'ossidabilità dei rivestimenti. In questo report sono descritti i risultati ottenuti nelle prove.

Note

Autori: S. Bassini¹
Contributi: A. Antonelli¹, F. Garcia Ferré²
 (1) ENEA
 (2) IIT


Copia n.

In carico a:

2			NOME			
			FIRMA			
1			NOME			
			FIRMA			
0	EMISSIONE	25/09/2015	NOME	S. Bassini	I. Di Piazza	M. Tarantino
			FIRMA			
REV.	DESCRIZIONE	DATA		REDAZIONE	CONVALIDA	APPROVAZIONE

Sommario

Acronimi.....	3
1 Introduzione	4
2 Descrizione dell'attività sperimentale	7
2.1 Prove di corrosione in piombo liquido con alto tenore di ossigeno	7
2.2 Prove di corrosione in piombo liquido con basso tenore di ossigeno	7
2.3 Materiali studiati.....	9
3 Risultati	11
3.1 Ta	11
3.2 Al ₂ O ₃	16
3.3 TiN.....	18
4 Discussione	20
5 Conclusioni e sviluppi futuri	22
6 Bibliografia	23
7 Allegati	25

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	ADPFISS – LP2 – 098	0	L	3	26

Acronimi

ALFRED	Advanced Lead Fast Reactor European Demonstrator
CSM	Centro Sviluppo Materiali
CVD	Chemical Vapor Deposition
ENEA	Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e lo sviluppo economico sostenibile
EDS	Energy Dispersion Spectroscopy
IIT	Istituto Italiano di Tecnologia
KIT	Karlsruhe Institute of Technology
LFR	Lead Fast Reactor
MiSE	Ministero dello Sviluppo Economico
PLD	Pulsed Laser Deposition
PVD	Physical Vapor Deposition
RACHELE	Reaction and Advanced CHEmistry for LEad (Lab. Chimica del Piombo)
RF	Radio Frequency
SEM	Scanning Electron Microscope

1 Introduzione

Uno dei problemi principali nello sviluppo dei sistemi LFR (*Lead Fast Reactor*) è la compatibilità delle strutture di acciaio con il metallo liquido. Gli acciai convenzionali (austenitici e ferritici/martensitici) posti a contatto con il piombo liquido sono infatti sottoposti a fenomeni di degradazione dovuti sia alla dissoluzione nel piombo degli elementi chimici che li costituiscono (Fe, Cr e Ni) sia all'ossidazione [1].

La dissoluzione avviene di norma in maniera preferenziale, interessando solo alcuni degli elementi chimici costituenti l'acciaio. Un esempio chiave è costituito dagli acciai austenitici (es. 316L e 15-15Ti) esposti ad alta temperatura, per i quali si osserva la dissoluzione preferenziale di Ni e Cr in piombo con conseguente ferritizzazione del grano [2] [3].

Nel caso degli acciai ferritici/martensitici Fe-Cr, il fenomeno di degradazione predominante è l'ossidazione. Per tali acciai si osserva la formazione di uno spesso strato di ossido non protettivo e con elevata velocità crescita, che può compromettere la capacità di scambio di calore delle strutture.

Il tenore di ossigeno disciolto nel piombo ha un ruolo fondamentale nei processi di degradazione degli acciai. Una sufficiente concentrazione nella lega di piombo può infatti consentire la formazione di uno strato di ossido sopra le strutture in acciaio (fenomeno di passivazione) e minimizzare la loro dissoluzione [1] [2]. Per gli acciai convenzionali, la concentrazione minima di ossigeno in piombo per la passivazione è definita dalla formazione dell'ossido magnetite Fe_3O_4 .

Dall'altra parte però, una eccessiva concentrazione di ossigeno nel piombo porta ad una maggiore ossidazione degli acciai ferritici/martensitici, con formazione di uno spesso doppio strato di ossido costituito da spinello Fe-Cr (interno) e magnetite Fe_3O_4 (esterno).

Il diagramma di Ellingham mostrato in Figura 1 riporta l'energia di formazione di diversi ossidi metallici (espressa come energia libera di Gibbs) in funzione della temperatura del piombo liquido e della concentrazione di ossigeno disciolta. Prendendo in considerazione un generico ossido metallico con formula M_xO_y , i requisiti minimi di temperatura e concentrazione di ossigeno richiesti per la formazione dell'ossido sono espressi dalla retta di equilibrio M/M_xO_y .

Per ottenere la passivazione degli acciai la concentrazione di ossigeno deve presentare valori che cadono nell'area rossa del diagramma. Tale area è delimitata dalla retta di equilibrio Pb/PbO, che identifica la formazione di ossido di piombo e quindi la concentrazione massima di ossigeno nel piombo (saturazione), e dalla retta di equilibrio Fe/ Fe_3O_4 , che identifica la formazione di magnetite. Diversamente, se la concentrazione di ossigeno presenta valori che cadono nell'area gialla la formazione di magnetite non avviene e l'acciaio è soggetto a dissoluzione. In questa area è tuttavia possibile l'ossidazione di elementi metallici quali Ta, Si, Ti e Al.

Tuttavia, la protezione delle strutture di acciaio con il metodo di passivazione è efficace solo per temperature fino a 500°C. È dimostrato infatti che al di sopra di tale temperatura lo strato di ossido perde le sue caratteristiche protettive. In particolare, la

dissoluzione degli acciai austenitici ad alta temperatura è un punto critico nello sviluppo dei sistemi LFR in quanto le strutture costituenti i *fuel cladding tubes* e i *fuel assemblies*, per le quali è considerato come riferimento l'acciaio austenitico 15-15Ti, sono sottoposte a temperature intorno a 550°C. In tali condizioni, la protezione via passivazione, anche con sufficiente apporto di ossigeno, non è garantita e metodi di protezione via rivestimento sono necessari [4].

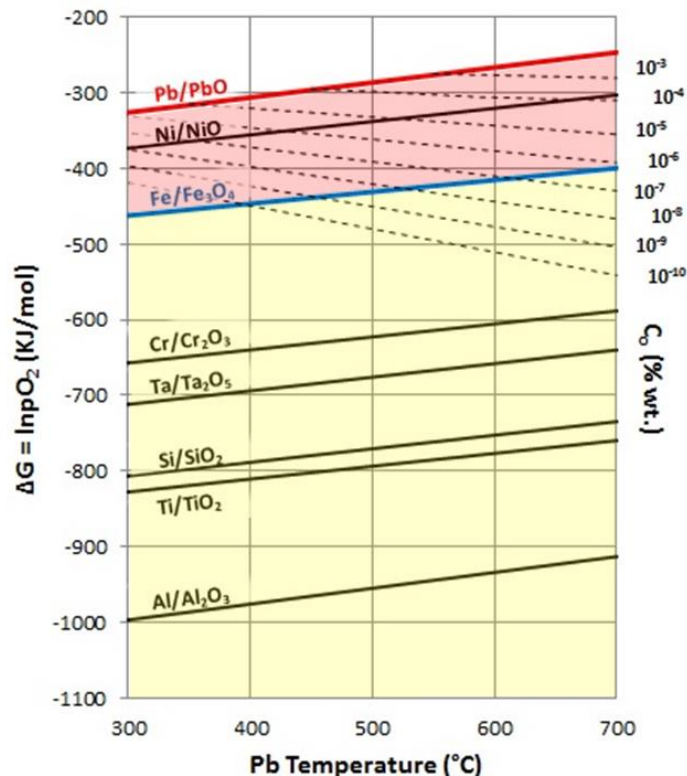



Figura 1: Diagramma di Ellingham che riporta le energie di formazione degli ossidi in funzione della temperatura del piombo. Sono riportate anche le linee di iso-concentrazione di ossigeno.

Nell'ambito dell'Accordo di programma ENEA-MiSE, il laboratorio di chimica del piombo RACHELE del C.R. Brasimone si è posto l'obiettivo di studiare il comportamento a corrosione in piombo liquido degli acciai strutturali di riferimento per il dimostratore ALFRED: gli acciai austenitici 15-15Ti e AISI316L e l'acciaio ferritico/martensitico T91 [4]. Tale studio è effettuato in condizioni di piombo stagnante e nelle temperature tipiche di esercizio degli acciai di riferimento. Lo studio è inoltre mirato a studiare i medesimi acciai con ricoprimenti di interesse quali il TiN, Ta e quelli a base di Al al fine di valutarne l'efficacia come barriera anticorrosiva [4].

Per effettuare lo studio gli acciai, sia nudi che ricoperti, sono esposti in piombo liquido sia con alta concentrazione di ossigeno (concentrazione di saturazione) sia con bassa concentrazione di ossigeno (concentrazione limite per la formazione di magnetite), per verificare nelle due diverse condizioni l'influenza dell'ossigeno sui fenomeni di degrado degli acciai.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	ADPFISS – LP2 – 098	0	L	6	26

Nel report della precedente annualità dell'Accordo di Programma [5], sono stati descritti i risultati della osservazione al microscopio di campioni di acciai ricoperti con TiN, FeAl e FeCrAl prodotti dal CSM (Centro Sviluppo Materiali, Roma) con tecnica di deposizione arc-PVD (*Physical Vapor Deposition*). L'analisi pre-prova di alcuni campioni aveva indicato una non buona qualità dei ricoprimenti, in modo particolare per quanto riguarda i campioni ricoperti con FeAl e FeCrAl.

Nel medesimo report, sono inoltre stati descritti i risultati di prove di corrosione dell'acciaio 15-15Ti(Si), sia nudo che ricoperto con TiN, in piombo liquido a 550°C, con alto tenore di ossigeno disciolto e per 2000 ore di esposizione [5]. Per quanto riguarda in particolare il ricoprimento di TiN, esso non ha mostrato caratteristiche protettive quando esposto in piombo ad alto ossigeno a 550°C, in quanto in tali condizioni esso si è ossidato con degradazione della sua struttura.

In questo report, sono illustrati invece i risultati di prove di corrosione in piombo liquido di rivestimenti di Ta, Al₂O₃ e di nuovo TiN in condizioni di alto (10⁻⁴ % in peso) e basso ossigeno (10⁻⁹ – 10⁻⁸ % in peso) disciolto e a temperature di 480 e 550°C. Il ricoprimento di Ta è stato ottenuto con metodo CVD (*Chemical Vapor Deposition*) da Tantaline (Danimarca) mentre il ricoprimento di Al₂O₃ da IIT (Istituto Italiano di Tecnologia, Milano) con tecnica PLD (*Pulsed Laser Deposition*). Il ricoprimento di TiN, prodotto dal CSM con tecnica arc-PVD, è stato nuovamente testato in piombo liquido ma ad una temperatura più bassa (480°C) al fine di valutare l'entità del fenomeno ossidativo anche a questa temperatura.

2 Descrizione dell'attività sperimentale

2.1 Prove di corrosione in piombo liquido con alto tenore di ossigeno

Le prove di corrosione in piombo liquido con alta concentrazione di ossigeno sono state eseguite in un forno a muffola (modello L15/13 P330, Nabertherm) senza atmosfera protettiva deossigenante. L'atmosfera non deossigenante comporta la naturale ossidazione del metallo liquido, confermata dalla presenza di una sottile crosta di ossido di piombo sul pelo libero del metallo liquido. Come conseguenza, le prove in muffola sono prove eseguite in saturazione di ossigeno (concentrazione di ossigeno nel piombo tra 10^{-3} e 10^{-4} % in peso nell'intervallo tra 480°C e 550°C).

Per l'esecuzione delle prove nel forno a muffola, sono stati utilizzati crogioli di allumina come contenitori per il piombo liquido. I campioni da studiare sono stati sospesi sul piombo liquido mediante un supporto metallico (vedi Figura 2). La muffola è stata dotata di un ingresso per il gas Ar. Il gas, fornito da SAPIO S.r.l., presenta un grado di purezza pari a 99.9999 % e un tenore di ossigeno pari a 0.1 ppmv.

Il ciclo di prova è stato selezionato impostando i parametri velocità di riscaldamento (3°C/min), temperatura e tempo di mantenimento.

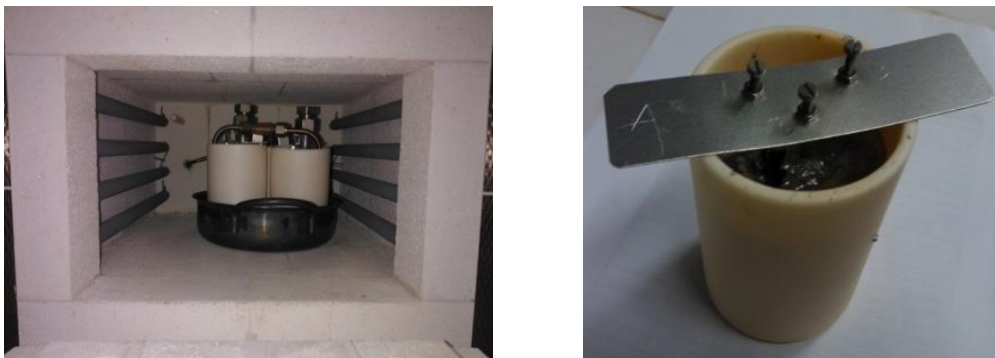



Figura 2: Disposizione dei crogioli di allumina all'interno del forno a muffola (sinistra) e dettaglio del supporto per i provini all'interno del crogiolo (destra).

2.2 Prove di corrosione in piombo liquido con basso tenore di ossigeno

Le prove di corrosione in piombo liquido con bassa concentrazione di ossigeno disciolto sono state eseguite all'interno di capsule dedicate. Le capsule sono state disegnate e costruite dall'istituto KIT e sono utilizzate per effettuare prove di corrosione in condizioni controllate di ossigeno (inferiore al limite di saturazione) [6].

La Figura 3 mostra una capsula e la sua componentistica. Essa è costituita da un cilindro di acciaio inossidabile che è riscaldato sulla superficie esterna tramite una fascia riscaldante. L'isolamento termico del cilindro è ottenuto grazie a due lamiere di alluminio e lana minerale. Un crogiolo di allumina posizionato all'interno del cilindro serve da contenitore del piombo liquido ed evita il contatto tra il metallo liquido e la

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	ADPFISS – LP2 – 098	0	L	8	26

parete del cilindro. Una volta introdotto il piombo solido dentro al crogiuolo, la fascia riscaldante lo porta prima a fusione e poi alla temperatura di prova. Il coperchio della capsula è dotato di fori per l'inserimento dei seguenti componenti:

- un campione;
- una termocoppia interna per il piombo liquido;
- un tubo di allumina per l'ingresso del gas (*cover* o *bubbling*);
- un sensore potenziometrico Pt-aria per la determinazione della concentrazione di ossigeno nel piombo;
- un elettrodo di molibdeno che chiude il circuito elettrico di misura dell'ossigeno.

I parametri di esecuzione della prova (temperatura, velocità di riscaldamento, tempo di esposizione) e il segnale del sensore (potenziale) sono stati controllati, monitorati e acquisiti mediante un software sviluppato da ENEA.



Figura 3: Capsula sperimentale senza coibentazione (sinistra) [6].

Le condizioni di bassa concentrazione di ossigeno nel piombo liquido sono ottenute utilizzando una miscela deossigenante argon/H₂. In particolare, la miscela deossigenante argon/H₂ è stata ottenuta miscelando argon puro da bombola (99.9999 % di purezza, SAPIO S.r.l.) con idrogeno puro (99.995% di purezza) prodotto da generatore elettrolitico per laboratorio (modello H2PEM-100, Parker Balston). Sulla linea gas e a monte di ogni capsula è posizionato un flussimetro per il controllo della portata in ingresso (circa 5 cm³/min).

La concentrazione di H₂ utilizzata per creare la miscela è stata stimata al 15%. Tale concentrazione di idrogeno permette di ottenere in modo ripetibile una concentrazione di ossigeno nel piombo compresa tra 10⁻⁹ e 10⁻⁸ % in peso, come mostrato in Figura 4. Dall'osservazione del diagramma di Ellingham in Figura 1, si nota che tale concentrazione è a ridosso dell'equilibrio di formazione della magnetite Fe₃O₄ nell'intervallo di temperatura in cui vengono svolte le prove (tra 480 e 550°C).

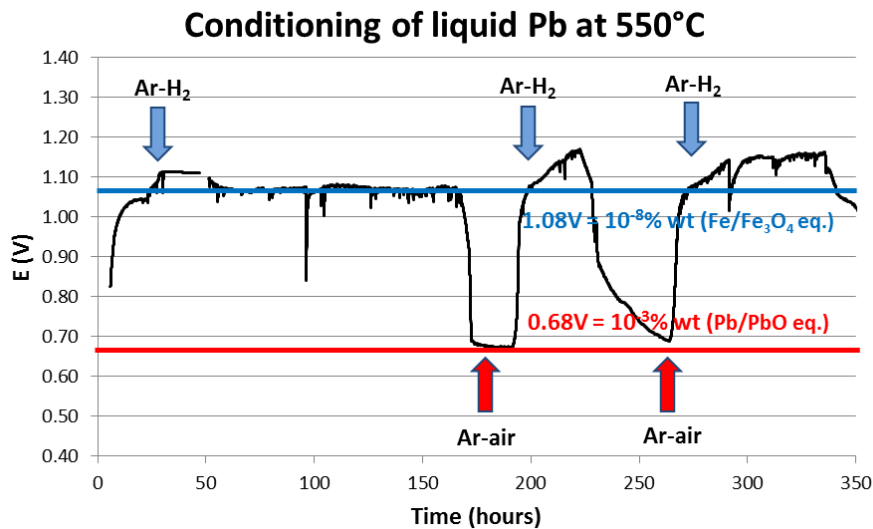
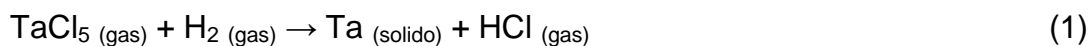


Figura 4: Condizionamento a basso ossigeno del piombo nelle capsule sperimentali utilizzando una miscela argon/15% H_2 . Il potenziale fa riferimento al segnale di un sensore del tipo Pt-aria.

2.3 Materiali studiati

I materiali studiati sono campioni cilindrici costituiti da diversi acciai ricoperti con Ta, Al_2O_3 e TiN. Gli acciai utilizzati sono gli acciai austenitici 316L e il 15-15Ti(Si). Quest'ultimo è stato prodotto da OCAS (Belgio) [7].

Il ricoprimento di Ta è stato prodotto da Tantaline (Danimarca) con metodo CVD [8]. La deposizione è effettuata in autoclave a partire da reagenti gassosi alla temperatura di 800°C secondo la reazione:



Il ricoprimento di Al_2O_3 è stato prodotto da IIT con tecnica PLD. Il metodo permette di ottenere anche a temperatura ambiente un ricoprimento costituito da allumina amorfa con nano-inclusioni cristalline di allumina [9][10][11]. Per questo tipo di ricoprimento sono state condotte due prove: la prima riguardante un campione *mono-layer* di PLD- Al_2O_3 (spessore 1 μm) e la seconda riguardante un campione *double-layer* con *bonding layer* di FeCrSi (spessore 0.4 μm , ottenuto con *RF sputtering*) e strato esterno di PLD- Al_2O_3 (spessore 1 μm).

Infine, il ricoprimento di TiN è stato prodotto da CSM mediante tecnica arc-PVD [12][13].

Prima dell'esposizione in piombo liquido, i campioni ricoperti sono stati misurati nelle loro dimensioni (diametro) mediante calibro manuale con precisione 0.001 mm. Inoltre i campioni ricoperti sono stati esaminati al microscopio SEM per valutare la qualità del ricoprimento (omogeneità e spessore).

Al termine dell'esposizione in piombo, i campioni sono stati esaminati al SEM-EDS (SEM: Inspect S, FEI – EDS: Genesis, EDAX) per la caratterizzazione strutturale e chimica del rivestimento. I campioni ricoperti con Ta sono anche stati analizzati anche al microscopio ottico dimensionale (HISOMET, Union) per la determinazione

dello spessore residuo del rivestimento al termine della prova. Le analisi metallografiche e di controllo per i rivestimenti di Ta e TiN sono state eseguite al C.R. Brasimone mentre le analisi metallografiche riguardanti il rivestimento di Al₂O₃ sono state eseguite da IIT.

I parametri di esecuzione delle prove in piombo statico sono riportati in Tabella 1. Per quanto riguarda le prove con basso ossigeno in piombo, la concentrazione di ossigeno è stata monitorata mediante sensore potenziometrico Pt-aria. L'andamento del segnale del sensore durante le prove è riportato nei grafici in Allegati.

Tabella 1: Parametri di esecuzione delle prove di corrosione in piombo statico per i rivestimenti Ta, Al₂O₃ e TiN.

Rivestimento	T (°C)	[O] % in peso	Durata prova (ore)	N° provini
CVD-Ta (Tantaline)	480	10 ⁻⁴ (alto)	1000	3
		10 ⁻⁸ -10 ⁻⁹ (basso)	700	1
	550	10 ⁻⁸ -10 ⁻⁹ (basso)	1000	2
PLD-Al ₂ O ₃ (IIT)	550	10 ⁻⁸ -10 ⁻⁹ (basso)	1000	2 (1 <i>mono-layer</i> + 1 <i>double-layer</i>)
PVD-TiN (CSM)	480	10 ⁻⁴ (alto)	1000	3

3 Risultati

3.1 Ta

Analisi del Vergine

La Figura 5 mostra l'aspetto di un campione vergine di acciaio 316L e un campione vergine di acciaio 15-15Ti(Si) ricoperto con CVD-Ta: i campioni presentano un aspetto metallico lucente.

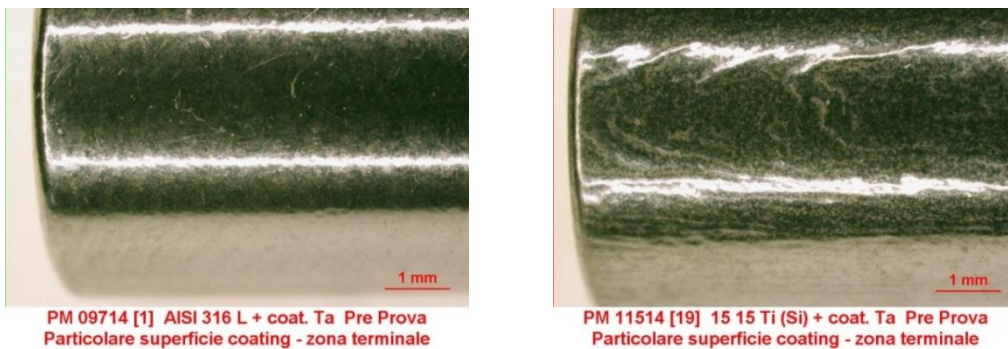


Figura 5: Immagini al microscopio ottico di un campione di 316L (sinistra) e un campione di 15-15Ti(Si) (destra) entrambi ricoperti con Ta.

La Figura 6 riporta invece le immagini SEM in sezione trasversale dei medesimi campioni. L'analisi delle sezioni indica che il ricoprimento presenta uno spessore abbastanza omogeneo e compatto di 50-60 μm , con ottima adesione alla matrice e assenza di fratture. La qualità del rivestimento è buona su entrambe le tipologie di acciaio.

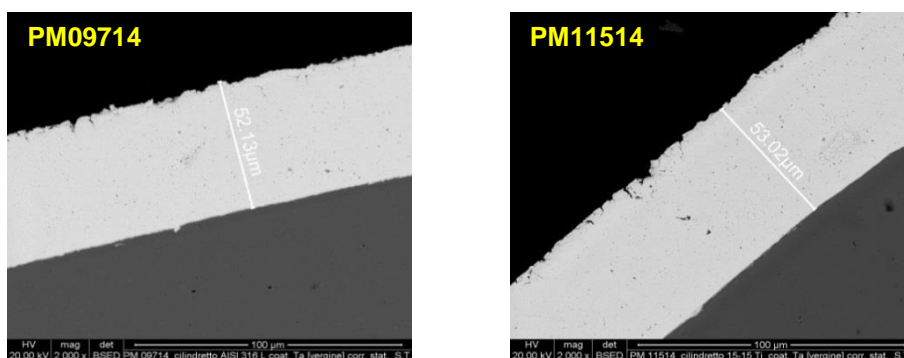



Figura 6: Immagini SEM in sezione trasversale di un campione di 316L (sinistra) e un campione di 15-15Ti(Si) (destra) entrambi ricoperti con Ta. È indicato lo spessore del rivestimento.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	ADPFISS – LP2 – 098	0	L	12	26

Esposizione in piombo liquido con alto ossigeno

La prova di corrosione del rivestimento di CVD-Ta in piombo liquido con alto ossigeno è stata eseguita alla temperatura di 480°C e per una durata di 1000 ore. Per questa prova sono stati utilizzati tre campioni con matrice di acciaio 316L.

La Figura 7 mostra l'immagine di uno dei tre campioni al termine dell'esposizione. I campioni, che prima della prova presentano un aspetto lucente (vedi Figura 5 per confronto), si presentano successivamente sfogliati e opacizzati. Ciò è indice di ossidazione del rivestimento e del conseguente distacco di parte di esso.



Figura 7: Aspetto di uno dei tre campioni di acciaio 316L ricoperti con Ta dopo esposizione in piombo a 480°C con alto ossigeno (10^{-4} % in peso) e per 1000 ore.

Dall'osservazione post-prova al SEM delle sezioni trasversali (Figura 8), si nota che essi presentano un rivestimento estremamente ossidato, fragile e danneggiato e con evidenti fenomeni di sfogliatura. In alcune aree il rivestimento è presente anche se ossidato mentre nella maggior parte della superficie esso è quasi del tutto assente a seguito del distacco da ossidazione. Come conseguenza del fenomeno ossidativo, lo spessore del rivestimento di Ta è estremamente disomogeneo con valori che vanno da pochi μm a 60 μm (considerando anche la parte ossidata).

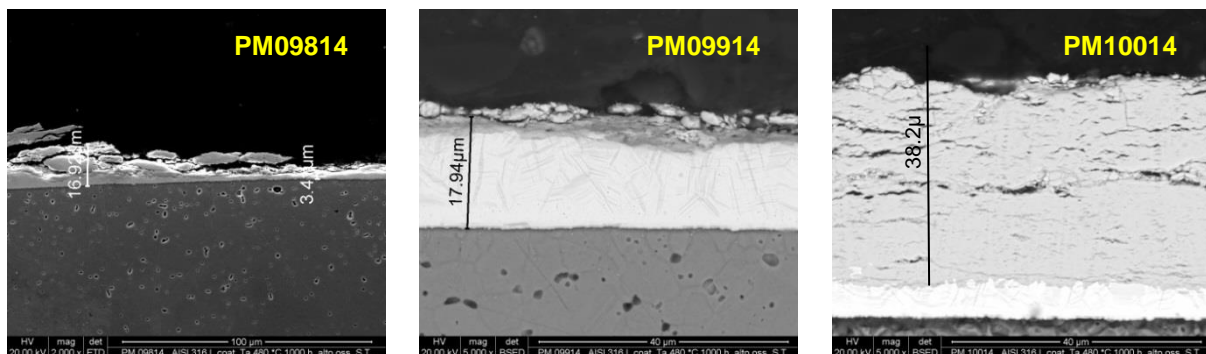
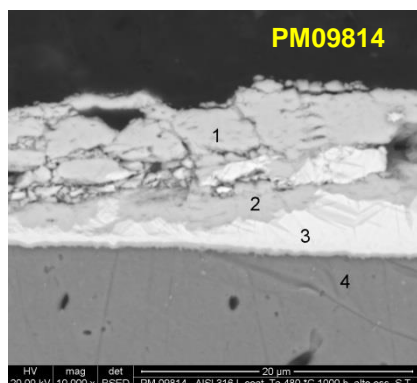


Figura 8: Immagini SEM in sezione trasversale dei tre campioni di 316L ricoperti con Ta dopo esposizione in piombo a 480°C con alto ossigeno (10^{-4} % in peso). È indicato lo spessore residuo del rivestimento (comprensivo della zona ossidata).

Le analisi di composizione effettuate mediante EDS confermano il fenomeno ossidativo del rivestimento, come indicato dall'esempio riportato in Figura 9.



% in peso	1	2	3	4
O	17.0	14.5	-	-
Si	-	-	-	0.7
Mo	-	-	-	2.1
Cr	-	-	-	16.4
Mn	-	-	-	1.5
Fe	0.7	2.0	2.0	67.9
Ni	-	-	-	11.4
Ta	82.3	83.5	98.0	-

Figura 9: Immagine SEM in sezione trasversale di un campione di acciaio 316L ricoperto con Ta dopo esposizione in piombo a 480°C con alto ossigeno (10^{-4} % in peso) e per 1000 ore. È indicata la composizione locale misurata mediante EDS (1-Ta esterno, 2-Ta centrale, 3-Ta interno, 4-matrice).

Infine, al fine di valutare la perdita di rivestimento a seguito del fenomeno ossidativo, è stata determinata la riduzione del diametro dei campioni mediante analisi in sezione trasversale al microscopio ottico dimensionale. La determinazione del diametro post-prova dei campioni è stata eseguita misurando la distanza tra due zone opposte del rivestimento significativamente danneggiate ed escludendo dalla misura la parte ossidata del rivestimento. La misura così effettuata ha permesso di determinare la riduzione massima dello spessore di Ta metallico al termine della prova. I valori ottenuti sono riportati in Tabella 2.

Come si evince dai valori, la riduzione massima dello spessore del rivestimento di Ta metallico è compresa tra 40 e 50 μm che, se si considera uno spessore iniziale medio del rivestimento di 50-60 μm , equivale alla perdita di 70-80% di Ta metallico.

Tabella 2: Riduzione massima del diametro ϕ e dello spessore di Ta metallico sui campioni di 316L dopo esposizione in piombo a 480°C con alto ossigeno (10^{-4} % in peso) per 1000 ore.

Campione	ϕ pre-prova (mm)	ϕ post-prova (mm)	Riduzione Spessore Ta (μm)
PM 09814	6.102 ± 0.005	6.004 ± 0.005	49 ± 3
PM 09914	6.096 ± 0.005	6.014 ± 0.005	46 ± 3
PM 10014	6.096 ± 0.005	5.998 ± 0.005	49 ± 3

Esposizione in piombo liquido con basso ossigeno

La prova di corrosione del rivestimento di CVD-Ta in piombo liquido con basso ossigeno è stata eseguita alla temperatura di 480°C per una durata di 700 ore e a 550°C per una durata di 1000 ore. Per questa prova sono stati utilizzati tre campioni con matrice di acciaio 15-15Ti(Si), di cui uno per la prova a 480°C e gli altri due per la prova a 550°C.

Per quanto riguarda il campione esposto a 480°C, esso si è presentato all'esame visivo lucente nella porzione immersa nel piombo liquido e opacizzato nella porzione

esposta al *cover gas* (vedi Figura 10). La differenza di aspetto si deve al fatto che la porzione di campione non immersa ha subito ossidazione a caldo per via dell'impurezza di ossigeno presente nel *cover gas* mentre la porzione immersa in piombo liquido è stata protetta dall'ossigeno.



Figura 10: Aspetto del campione di 15-15Ti ricoperto con Ta dopo esposizione in piombo a 480°C a basso ossigeno (10^{-8} % in peso) e per 700 ore.

L'analisi metallografica eseguita al SEM della sezione del campione immersa nel metallo liquido conferma quanto presupposto nell'esame visivo. L'analisi non ha infatti indicato la presenza di fenomeni significativi di ossidazione o danneggiamento del rivestimento (vedi Figura 11). Lo spessore di Ta risulta essere costante e pari a quello pre-esposizione (circa 60 μm), ad eccezione di una unica zona sul campione con spessore inferiore (35-45 μm), dovuta presumibilmente ad una non omogenea realizzazione del rivestimento o alla fase di taglio e preparazione del campione.

La scansione lineare della composizione chimica (Figura 11), ottenuta mediante EDS, su una porzione del campione immersa in piombo, ha non indicato fenomeni di migrazione attraverso il rivestimento di elementi della matrice metallica o esterni al campione. L'ossigeno, rilevato nella scansione all'interfaccia tra Ta e piombo, è presente ma non in quantità tali da confermare una possibile ossidazione del rivestimento.

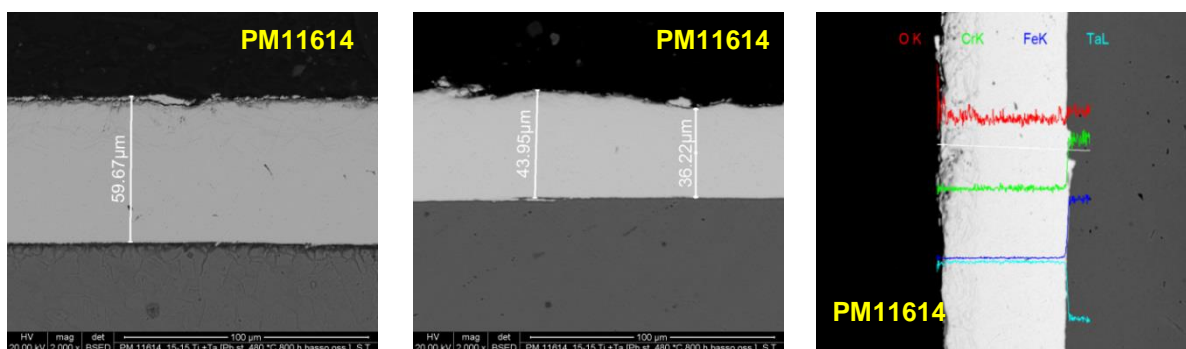


Figura 11: Immagini SEM in sezione trasversale del campione di 15-15Ti(Si) ricoperto con Ta dopo esposizione in piombo a 480°C con basso ossigeno (10^{-8} % in peso) e per 700 ore (sinistra e centro) e line scan EDS della composizione chimica del campione (destra).

Per quanto riguarda i due campioni esposti a 550°C, essi hanno mostrato un differente comportamento.

All'esame visivo il primo dei due campioni (PM 11714) si è presentato opacizzato (ossidato) su tutta la superficie del campione. Diversamente, il secondo campione

(PM 11814) si è presentato lucente nella porzione immersa in piombo e opacizzato (ossidato) nella porzione esposta al *cover gas*. Le immagini fotografiche dei due campioni dopo la prova sono mostrate in Figura 12.



Figura 12: Aspetto dei campioni di 15-15Ti ricoperti con Ta dopo esposizione in piombo a 550°C con basso ossigeno (10^{-8} % in peso) e per 1000 ore.

L'analisi metallografica al SEM su entrambi i provini è in accordo con quanto presupposto nell'esame visivo.

Per il primo campione (PM11714), l'analisi su sezione trasversale nella porzione di campione immersa in piombo ha evidenziato rilevanti fenomeni di ossidazione del rivestimento sulla maggior parte della superficie (vedi Figura 13).

Per quanto riguarda il secondo campione (PM11814) l'analisi su sezione longitudinale indica che la porzione immersa del campione (lucente) presenta un rivestimento di Ta integro e con spessore omogeneo pari a quello pre-esposizione mentre la parte non immersa (opacizzata) presenta un rivestimento danneggiato. Tra la porzione immersa e quella esposta al *cover gas* si osserva un progressivo assottigliamento del rivestimento mano a mano che ci si allontana dalla porzione immersa (Figura 14).

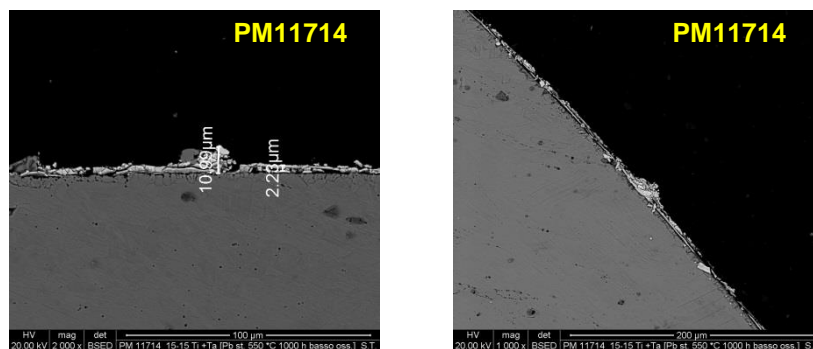


Figura 13: Immagini SEM in sezione trasversale del campione PM11714 15-15Ti(Si) ricoperto con Ta dopo esposizione in piombo a 550°C con basso ossigeno (10^{-8} % in peso) e per 1000 ore. È indicato lo spessore residuo del rivestimento.

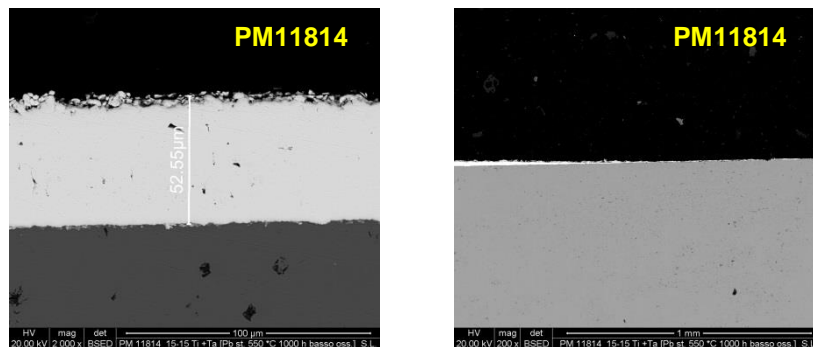


Figura 14: Immagini SEM in sezione trasversale (sinistra) e longitudinale (destra) del campione PM11814 15-15Ti(Si) ricoperto con Ta dopo esposizione in piombo a 550°C con basso ossigeno (10^{-8} % in peso) e per 1000 ore. È indicato lo spessore residuo del ricoprimento

3.2 Al_2O_3

Esposizione in piombo liquido con basso ossigeno

La prova di esposizione del rivestimento di PLD- Al_2O_3 in piombo liquido con basso ossigeno è stata eseguita alla temperatura di 550°C e per una durata di 1000 ore. La matrice utilizzata è l'acciaio 15-15Ti(Si).

Per questo tipo di ricoprimento sono state eseguite due prove: la prima riguardante un campione ricoperto con *mono-layer* di PLD- Al_2O_3 (spessore 1 µm) e la seconda riguardante un campione *double-layer* con strato interno di FeCrSi (*bonding layer*, spessore 0.4 µm) e strato esterno di PLD- Al_2O_3 (spessore 1 µm).

L'esame visivo al termine della prova mostra che il campione *mono-layer* di Al_2O_3 non ha subito modifiche nel suo aspetto (Figura 15). Inoltre non sono presenti residui di piombo solidificato sulla superficie del rivestimento indicando che nessuna interazione tra rivestimento e piombo liquido è avvenuta durante il corso della prova. Per quanto riguarda invece il campione con *double-layer* FeCrSi e Al_2O_3 , la Figura 15 indica la presenza di una significativa quantità di piombo rimasta sulla superficie.

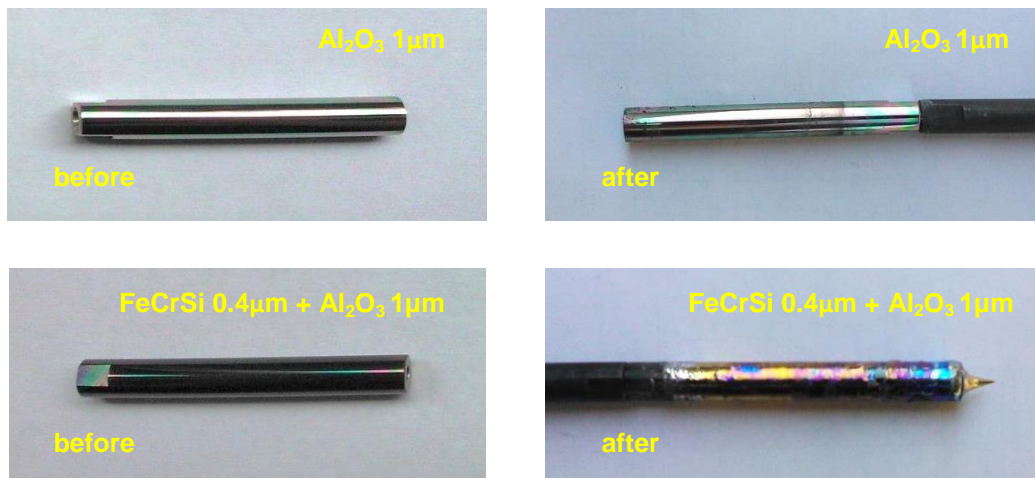


Figura 15: Aspetto dei campioni di 15-15Ti ricoperti con *mono-layer* Al_2O_3 e *double-layer* FeCrSi + Al_2O_3 prima (sinistra) e dopo prova (destra) in piombo a 550°C a basso ossigeno (10^{-8} % in peso) e per 1000 ore.

L'analisi metallografica del campione *mono-layer* di Al_2O_3 , eseguita al SEM sulla porzione di campione immersa nel metallo liquido, non indica la presenza di fenomeni di corrosione del rivestimento e di interazione con il metallo liquido (vedi Figura 16). Per quanto riguarda il campione *double-layer*, le analisi metallografiche al SEM in sezione trasversale non mostrano evidenze di fenomeni di corrosione del rivestimento nonostante la presenza di piombo solidificato sulla superficie del rivestimento (Figura 17).

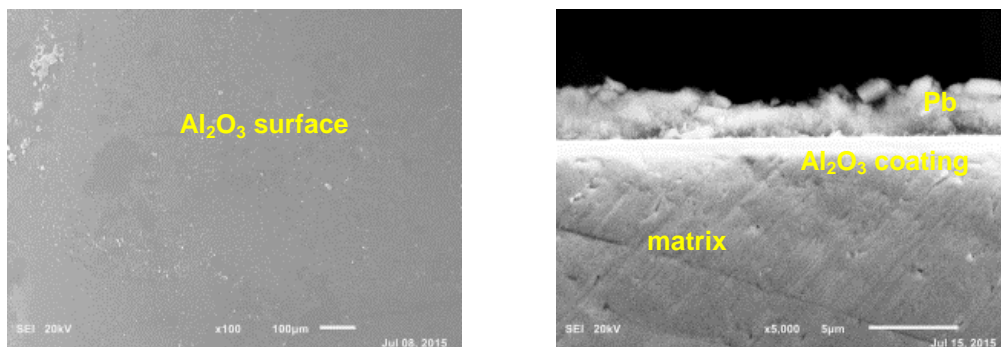


Figura 16: Immagini SEM longitudinale (sinistra) e in sezione trasversale (destra) del campione 15-15Ti(Si) ricoperto con solo Al_2O_3 dopo esposizione in piombo a 550°C con basso ossigeno (10^{-8} % in peso) e per 1000 ore.

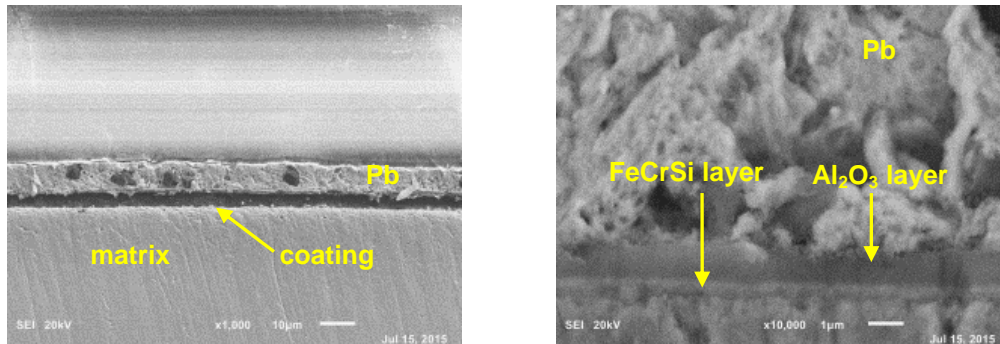


Figura 17: Immagini SEM e in sezione trasversale del campione 15-15Ti(Si) ricoperto con FeCrSi + Al₂O₃ dopo esposizione in piombo a 550°C con basso ossigeno (10⁻⁸ % in peso) e per 1000 ore.

3.3 TiN

Analisi del Vergine

La valutazione della qualità del ricoprimento di PVD-TiN su diversi campioni di acciaio è stata eseguita per la scorsa annualità dell'Accordo di Programma e descritta in [5].

L'analisi di campioni in sezione trasversale ha indicato una non ottimale qualità del ricoprimento in quanto sono state riscontrate zone in cui il ricoprimento non aderisce perfettamente alla matrice o è assente. Tuttavia lo spessore del ricoprimento, quando esso è presente, risulta essere omogeneo e pari a 5-10 µm.

Esposizione in piombo liquido con alto ossigeno

La prova di esposizione del rivestimento di PVD-TiN in piombo liquido con alto ossigeno è stata eseguita alla temperatura di 480°C e per una durata di 1000 ore. Per questa prova sono stati utilizzati tre campioni con matrice di acciaio 15-15Ti(Si).

L'analisi metallografica post-prova eseguita al SEM dei campioni ricoperti con TiN indica la presenza di un fenomeno ossidativo del rivestimento e rilevanti fenomeni di assottigliamento e danneggiamento sulla gran parte della superficie dei campioni anche alla temperatura di 480°C. In particolare, il ricoprimento, che prima della prova presentava uno spessore compreso tra 5 e 10 µm, presenta al termine della prova uno spessore che arriva a misurare anche 1 µm (Figura 18).

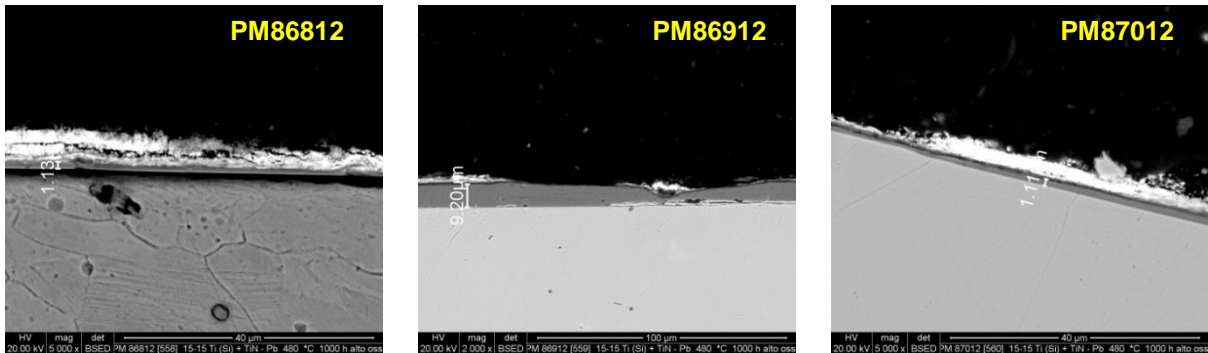
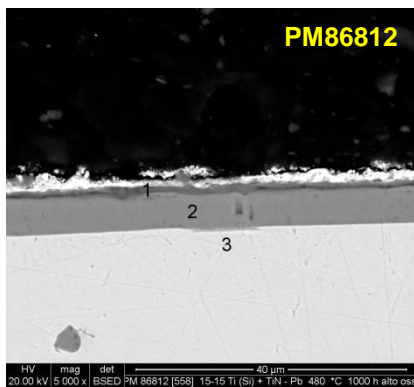



Figura 18: Immagini SEM in sezione trasversale dei tre campioni di 15-15Ti(Si) ricoperti con TiN dopo esposizione in piombo a 480°C con alto ossigeno (10^{-4} % in peso) e per 1000 ore. È indicato lo spessore residuo del rivestimento.

Le analisi di composizione effettuate mediante EDS hanno rilevato presenza di ossigeno sulla superficie esterna del ricoprimento confermando che il rivestimento è stato interessato da un fenomeno ossidativo alla temperatura di 480°C. Un esempio è riportato in Figura 19.



% in peso	1	2	3
N	13.6	31.8	-
O	41.0	-	-
Si	-	-	0.8
Ti	42.1	67.8	1.9
Cr	-	-	14.1
Mn	-	-	1.6
Fe	0.4	0.4	64.8
Ni	-	-	15.1
Mo	-	-	2.0
Pb	2.9	-	-

Figura 19: Immagine SEM in sezione trasversale di un campione di acciaio 15-15Ti(Si) ricoperto con TiN dopo esposizione in piombo a 480°C con alto ossigeno (10^{-4} % in peso) e per 1000 ore. È indicata la composizione locale misurata mediante EDS (1-TiN esterno, 2-TiN interno, 3-matrice).

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	ADPFISS – LP2 – 098	0	L	20	26

4 Discussione

CVD-Ta

Il rivestimento di Ta, depositato su campioni di acciaio austenitico 316L e 15-15Ti(Si), si presenta compatto e omogeneo con spessore di 50-60 μm .


Le prove in piombo effettuate a 480°C con alta concentrazione di ossigeno (10^{-4} % in peso) e per 1000 ore di esposizione hanno indicato che il rivestimento di Ta si ossida in tali condizioni. Ciò è in accordo con quanto riportato nel diagramma termodinamico di Ellingham di Figura 1: l'equilibrio di formazione dell'ossido di Tantalio Ta_2O_5 a partire da Ta metallico è assolutamente favorito nelle condizioni di esecuzione della prova. I risultati hanno anche evidenziato che il fenomeno di ossidazione del Ta avviene con elevata velocità, con perdita del 70-80% di Ta metallico in 1000 ore. Secondo studi sperimentali effettuati sulla cinetica di ossidazione dei materiali metallici a caldo, l'elevata velocità di ossidazione di Ta è dovuta alle scarse caratteristiche di protezione dell'ossido Ta_2O_5 [14].

Per quanto riguarda la prova in piombo a 480°C con bassa concentrazione di ossigeno (10^{-8} % in peso) e per 1000 ore, i risultati non hanno mostrato evidenze di fenomeni di ossidazione o dissoluzione del rivestimento di Ta. Per quel che riguarda invece la prova condotta sui due campioni a 550°C e in condizioni di basso ossigeno nel piombo, i risultati non sono tra loro coerenti in quanto in un caso il rivestimento è risultato fortemente ossidato mentre nell'altro caso esso è rimasto integro. In questo caso, la differenza di comportamento tra i due campioni è probabilmente dovuto ad una non adeguata immersione in piombo del primo campione all'inizio della prova, la quale lo ha portato ad ossidarsi prevalentemente in fase gas durante la prova stessa. È necessario in ogni caso effettuare prove su un numero maggiore di campioni (almeno 5-6 per tipologia di prova) per avere risultati statisticamente affidabili.

È bene comunque evidenziare che la formazione dell'ossido di Tantalio Ta_2O_5 a partire da Ta metallico è favorita termodinamicamente anche nelle condizioni di bassa concentrazione di ossigeno in piombo (10^{-8} % in peso), come indicato in Figura 1. A questo proposito, alcuni studi riguardanti prove di esposizione di campioni di Ta in piombo e lega eutettica piombo-bismuto hanno indicato che il Ta si ossida a Ta_2O_5 anche a bassa concentrazione di ossigeno nel metallo liquido (tra 10^{-9} e 10^{-6} % in peso) [15][16]. Considerata quindi l'attitudine termodinamica del Ta all'ossidazione, è necessario effettuare ulteriori prove di esposizione con bassa concentrazione di ossigeno e con tempi di esposizione maggiori per verificare l'eventualità di una ossidazione del Ta ad esposizioni più lunghe.

PLD- Al_2O_3

Le prove in piombo effettuate a 550°C con bassa concentrazione di ossigeno (10^{-8} % in peso) e per 1000 ore di esposizione hanno indicato che entrambi i rivestimenti *mono-layer* Al_2O_3 e *double-layer* $\text{FeCrSi} + \text{Al}_2\text{O}_3$ non hanno subito fenomeni di corrosione o degradazione. Il comportamento esibito durante la prova è in accordo con quanto riportato nel diagramma di Ellingham di Figura 1: l'ossido di alluminio

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	ADPFISS – LP2 – 098	0	L	21	26

Al_2O_3 è termodinamicamente stabile nelle condizioni di temperatura e concentrazione di ossigeno in piombo utilizzate e di fatto una sua degradazione/corrosione non è attesa anche a tempi di esposizione più lunghi.

È tuttavia inspiegata la differenza di bagnabilità osservata tra il campione *mono-layer* (non ricoperto di piombo) e il campione *double-layer* (ricoperto di piombo) al termine della prova. Poiché dalle analisi metallografiche non è stato riscontrato un differente comportamento chimico in piombo tra i due rivestimenti, è probabile che il campione *double-layer*, durante l'estrazione finale e il raffreddamento nella capsula, non sia stato sollevato dal pelo libero del piombo in modo sufficiente da far sgocciolare il metallo liquido verso il basso.

PVD-TiN

Il rivestimento di TiN, depositato su diversi tipi di campioni di acciaio, non è di buona qualità in quanto sono state riscontrate diverse zone in cui il ricoprimento non aderisce perfettamente alla matrice o è assente. Tuttavia lo spessore del ricoprimento, quando esso è presente, risulta essere omogeneo e pari a 5-10 μm .


Le prove in piombo effettuate a 480°C con alta concentrazione di ossigeno (10^{-4} % in peso) e per 1000 ore di esposizione hanno indicato che il TiN si ossida fortemente in tali condizioni, con conseguente assottigliamento del rivestimento. Nella precedente annualità dell'Accordo di Programma, il rivestimento di TiN era già stato esposto in piombo a 550°C con alta concentrazione di ossigeno (10^{-3} % in peso) e per 2000 ore. I risultati avevano evidenziato anche in quel caso l'ossidazione del rivestimento [5].

La reazione di ossidazione del TiN genera N_2 gassoso, la cui formazione comporta il rigonfiamento e il successivo distacco del rivestimento durante la prova [17][18]:



Dal punto di vista termodinamico, la formazione di ossido di Titanio TiO_2 a partire da TiN è favorita in condizioni sperimentali ad alta temperatura. Tuttavia analizzando la resistenza all'ossidazione a caldo del TiN, dati disponibili in letteratura riportano una temperatura di inizio ossidazione in aria compresa tra 450 e 700°C [17][18]. Ciò può essere considerato anomalo se si considera che la pressione parziale dell'ossigeno in aria è 0.21 bar mentre la pressione necessaria per portare il piombo in saturazione di ossigeno a 480°C è considerevolmente minore e pari a 10^{-20} bar.

Nonostante la contraddizione, i risultati ottenuti in piombo a 480°C con alta concentrazione di ossigeno indicano che il TiN tende ad ossidarsi anche in queste condizioni sperimentali. Tuttavia recenti studi hanno mostrato che rivestimenti CVD di TiN su T91 esposti in LBE fluente a 350°C per 6000 h e sottoposti a stress statico rimangono inerti [19]. A motivo di questi risultati, è da valutare il comportamento di un rivestimento di TiN in condizioni di bassa concentrazione di ossigeno per verificare l'eventualità di una ossidazione anche in queste condizioni.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	ADPFISS – LP2 – 098	0	L	22	26

5 Conclusioni e sviluppi futuri


Nell'ambito dell'Accordo di programma, il laboratorio di chimica del piombo RACHELE ha eseguito prove di esposizione dei ricoprimenti di Ta, Al_2O_3 e TiN in piombo statico nelle temperature di esercizio scelte per il rivestimento e a differenti concentrazioni di ossigeno nel piombo (alta e bassa).

Il rivestimento di Ta ha dimostrato di possedere scarsa resistenza all'ossidazione quando esposto in piombo con alta concentrazione di ossigeno. Diversamente, lo stesso rivestimento non ha subito fenomeni di ossidazione quando esposto in piombo con bassa concentrazione di ossigeno e per 1000 ore.

Per quanto riguarda il rivestimento di TiN, esso si è rivelato difettoso all'origine e, analogamente al rivestimento di Ta, ha dimostrato di possedere scarsa resistenza all'ossidazione se esposto in piombo con alta concentrazione di ossigeno.


Infine il rivestimento di Al_2O_3 si è dimostrato resistente alla corrosione o degradazione sia nella forma *mono-layer* che nella forma *double-layer* con strato interno di FeCrSi.

A motivo dei risultati ottenuti per i ricoprimenti di Ta e TiN, è necessario effettuare ulteriori prove con bassa concentrazione di ossigeno e a lunghi tempi di esposizione per verificare l'eventualità di una ossidazione in queste condizioni. Il ricoprimento di Al_2O_3 , che ha invece esibito un ottimo comportamento in piombo liquido statico, verrà anch'esso caratterizzato in piombo liquido con basso ossigeno a tempi di esposizione maggiori (4000 ore).

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	ADPFISS – LP2 – 098	0	L	23	26

6 Bibliografia

- [1] “Handbook on Lead-bismuth Eutectic Alloy and Lead Properties, Materials Compatibility, Thermal-hydraulics and Technologies”, OECD/NEA (2007).
- [2] G. Muller et al., “Behavior of steels in flowing liquid PbBi eutectic alloy at 420–600°C after 4000-7200 h”, *Journal of Nuclear Materials* 335 (2004) 163–168.
- [3] C. Fazio, I. Ricapito, G. Scaddozzo, G. Benamati, “Corrosion behaviour of steels and refractory metals and tensile features of steels exposed to flowing PbBi in the LECOR loop”, *Journal of Nuclear Materials* 318 (2003) 325–332.
- [4] M. Tarantino, S. Bassini, D. Rozzia, “ALFRED PROJECT. Research and Development Needs”, ENEA Technical Report LR-P-R-126 (2015).
- [5] S. Bassini, “Prove di corrosione su materiali strutturali ricoperti in piombo stagnante”, ENEA Technical Report ENEA RdS/2014/069.
- [6] “Experimental Capsule for exposure of Steels to Oxygen-containing Lead Alloys: Technical documentation and user instructions”, Corrosion Department of Institute for Applied Materials Material Process Technology (KIT), January 2013.
- [7] S. De Vrieze, N. De Wispelaere, “15x15 Ti Production and Procurement”, ENEA Technical Report RdS/2012/045.
- [8] <http://www.tantaline.com/>.
- [9] F. García Ferré et al., “The mechanical properties of a nanocrystalline Al₂O₃/a-Al₂O₃ composite coating measured by nanoindentation and Brillouin spectroscopy”, *Acta Materialia* 61 (2013) 2662–2670.
- [10] F. García Ferré et al., “Advanced Al₂O₃ coatings for high temperature operation of steels in heavy liquid metals: a preliminary study”, *Corrosion Science* 77 (2013) 375–378.
- [11] M.G. Beghi et al., “Sviluppo di ricoperture per la protezione di materiali strutturali operanti in sistemi nucleari refrigerati a piombo mediante tecniche di ablazione laser”, ENEA Technical Report RdS/PAR2013/029.
- [12] A. Bellucci, “Ricoprimenti per materiali strutturali per sistemi nucleari refrigerati a piombo”, ENEA Technical Report RdS/2012/043.
- [13] F. Nanni, I. Cacciotti, F. R. Lamastra, “Caratterizzazione di rivestimenti PVD di TiN, FeAl, FeCrAl su substrati metallici”, ENEA Technical Report RdS/2012/047.
- [14] “Uhlig’s Corrosion Handbook”, Third Edition Edited by R. Winston Revie (2011).
- [15] G. Benamati, Corrosion behaviour of steels and refractory metals in flowing Lead-Bismuth Eutectic at low oxygen activity, *Journal of Materials Science* 40 (2005) 2465 – 2470.
- [16] A. Weisenburger, “Lead Cooled Reactors – Material Issue”, Nuclear 2012 May 16-18, Pitesti (Romania).
- [17] S. Zhang, W. Zhu, “TiN coating of tool steels: a review”, *Journal of Materials Processing Technology*, 39 (1993) 165-177.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	ADPFISS – LP2 – 098	0	L	24	26

[18] H.Y. Chen, F. H. Lu, H. C. Shih, “Oxidation Mechanism of Titanium Nitride Films”
Abs. 4, 205th Meeting, 2004 The Electrochemical Society, Inc.

[19] H. Glasbrenner, F. Groschel, “Exposure of pre-stressed T91 coated with TiN,
CrN and DLC to Pb–55.5Bi”, Journal of Nuclear Materials 356 (2006) 213–221.

7 Allegati

Tabella 3: Dati relativi alle prove di esposizione in piombo con bassa concentrazione di ossigeno dei campioni ricoperti con CVD-Ta.

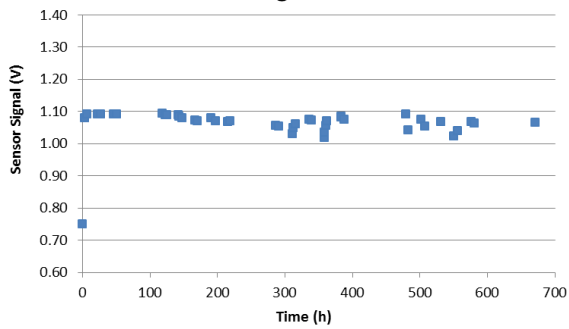
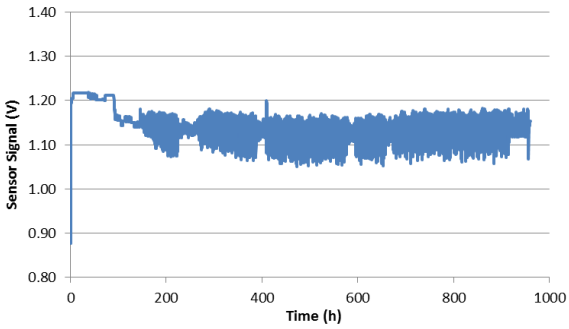
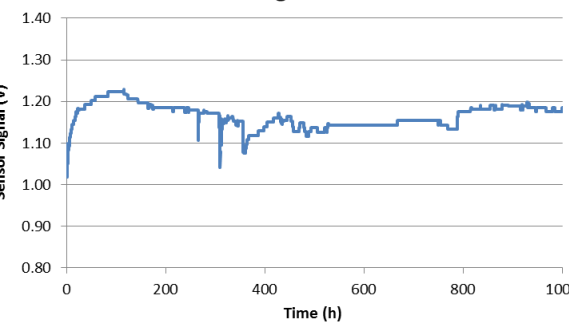
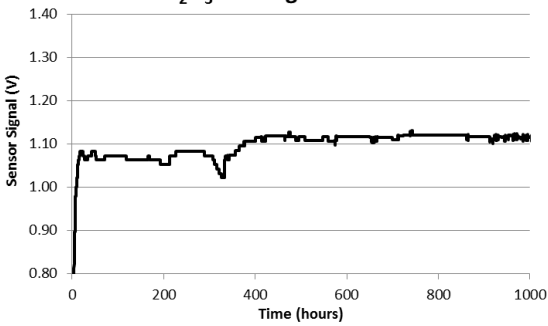
Dati Campione	Segnale Sensore Ossigeno (Pt-aria)
<p>Ricoprimento CVD-Ta su matrice 15-15Ti(Si) PM 11614</p> <p>$T_{Pb} = 480^{\circ}\text{C}$ $[O] = 10^{-8}$ % in peso Durata: 700 ore</p>	<p style="text-align: center;">Ta coating - Pb 480°C</p> 
<p>Ricoprimento CVD-Ta su matrice 15-15Ti(Si) PM 11714</p> <p>$T_{Pb} = 550^{\circ}\text{C}$ $[O] = 10^{-8} - 10^{-9}$ % in peso Durata: 1000 ore</p>	<p style="text-align: center;">Ta coating - Pb 550°C</p> 
<p>Ricoprimento CVD-Ta su matrice 15-15Ti(Si) PM 11814</p> <p>$T_{Pb} = 550^{\circ}\text{C}$ $[O] = 10^{-8} - 10^{-9}$ % in peso Durata: 1000 ore</p>	<p style="text-align: center;">Ta coating - Pb 550°C</p> 

Tabella 4: Dati relativi alle prove di esposizione in piombo con bassa concentrazione di ossigeno dei campioni ricoperti con PLD- Al_2O_3 .

Dati Campione	Segnale Sensore Ossigeno (Pt-aria)
<p>Ricoprimento PLD-Al_2O_3 1μm su matrice 15-15Ti(Si)</p> <p>$T_{\text{Pb}} = 550^\circ\text{C}$ $[\text{O}] = 10^{-8} - 10^{-9} \%$ in peso Durata: 1000 ore</p>	<p style="text-align: center;">Al_2O_3 coating - Pb 550°C</p> 
<p>Ricoprimento RF sputt. FeCrSi 0.4 μm + PLD-Al_2O_3 1μm su matrice 15-15Ti(Si)</p> <p>$T_{\text{Pb}} = 550^\circ\text{C}$ $[\text{O}] = 10^{-8} - 10^{-9} \%$ in peso Durata: 1000 ore</p>	<p style="text-align: center;">FeCrSi + Al_2O_3 coating - Pb 550°C</p> 