



**RICERCA DI  
SISTEMA ELETTRICO**

**Accordo di Programma  
MiSE-ENEA 2012-2014**

# **REATTORI DI IV GENERAZIONE E SICUREZZA NUCLEARE**

**11 settembre 2015**

**ENEA - Via Giulio Romano, 41 – Roma**

## **Materiali strutturali e ricoprimenti protettivi**

**Massimo Angiolini**

**ENEA C.R. Casaccia**

**Via Anguillarese, 301 00123 Roma**



Lo sviluppo di reattori veloci raffreddati a piombo e piombo bismuto rappresenta una sfida unica per i materiali che sono sottoposti, con diversa entità, a diversi meccanismi di degrado legati a

- Irraggiamento neutronico
- Esposizione al metallo liquido
  - Corrosione
  - Infragilimento da metallo liquido
- Esposizione ad alte temperature



Le attività sono state dedicate principalmente allo sviluppo di materiali e tecnologie per la realizzazione dei componenti del nocciolo del reattore

- Sviluppo e caratterizzazione di trattamenti superficiali protettivi
- Sviluppo di acciai da creep resistenti al danno da irraggiamento
- Modellazione dei fenomeni di corrosione/dissoluzione da metallo liquido pesante

# Sviluppo di Rivestimenti



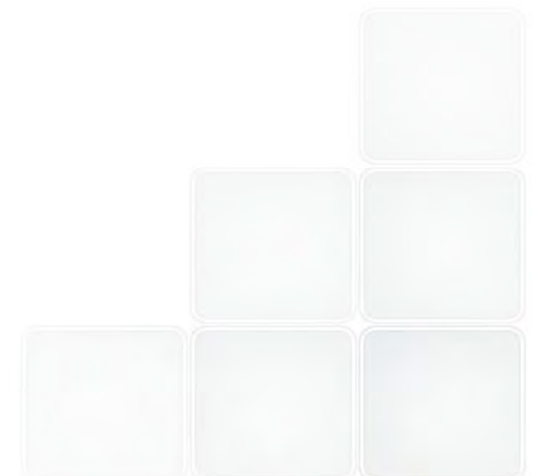
La soluzione più praticabile per far fronte ai problemi di corrosione da metallo liquido pesante è lo sviluppo di trattamenti superficiali

Questo approccio ha il vantaggio, rispetto allo sviluppo di leghe resistenti alla corrosione, di impiegare materiali strutturali con proprietà note e codificata dalle normative di riferimento

## Abbiamo concentrato la nostra attenzione su

- Rivestimenti autopassivanti alumina forming (FeCrAl)
- Rivestimenti ceramici a base allumina
  - Resistenza alla corrosione in Pb
  - Buona adesione e compatibilità meccanica con il substrato
  - Stabili sotto irraggiamento neutronico (30 DPA / Y)
    - Stabilità dimensionale
    - Stabilità chimica e microstrutturale
    - Proprietà meccaniche
  - Affidabilità, durata
  - Alto grado di riproducibilità microstrutturale
  - Fattibilità con tecnologie già disponibili
  - Self-healing
  - Rapporto costi-efficacia

**PROPRIETA'**



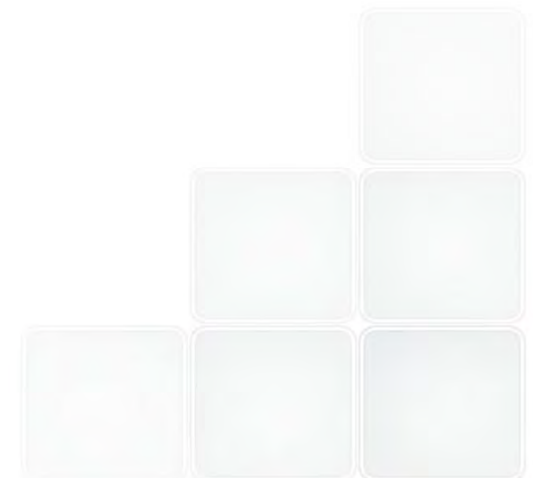
# Sviluppo di Rivestimenti



- ❖ AlFeCr+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Cathodic arc deposition (arc – PVD) + Mag. sputtering
- ❖ AlFeCr Pack – cementation
- ❖ FeCrAlY HVOF (High Velocity Oxy Fuel)
- ❖ AlFeCrY+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Mag. sputtering + Ablazione Laser (PLD)

## Caratterizzazioni

- ❖ Microscopia TEM SEM EDS
- ❖ Prove di piega a tre punti/U-bending test
- ❖ Prove di indentazione
- ❖ Invecchiamento termico (in aria)
- ❖ Invecchiamento tramite cicli termici (in aria)
- ❖ Irraggiamenti con ioni pesanti
- ❖ Prove di corrosione in piombo
- ❖ Prove di Creep in piombo

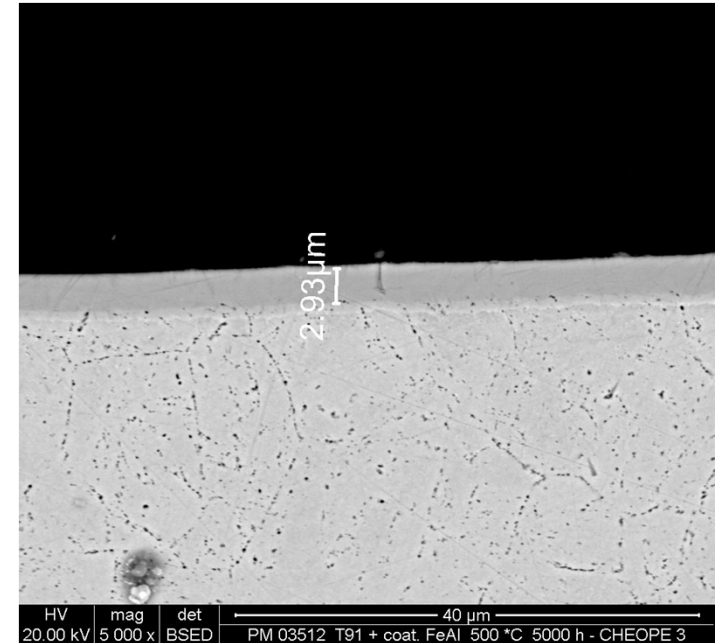




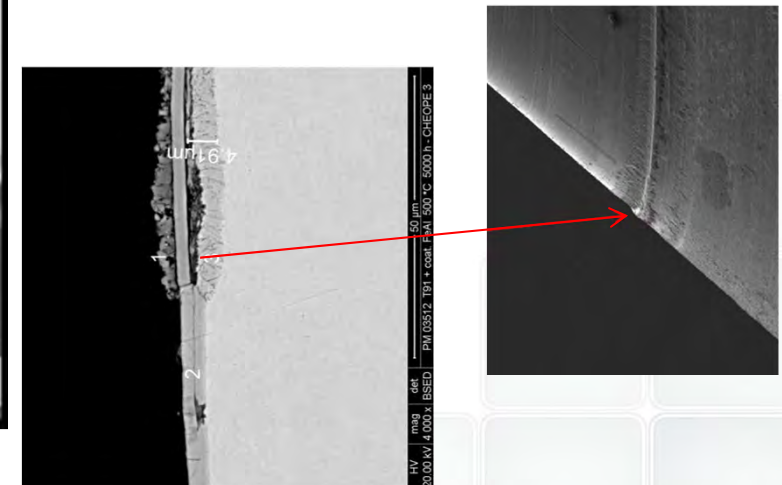
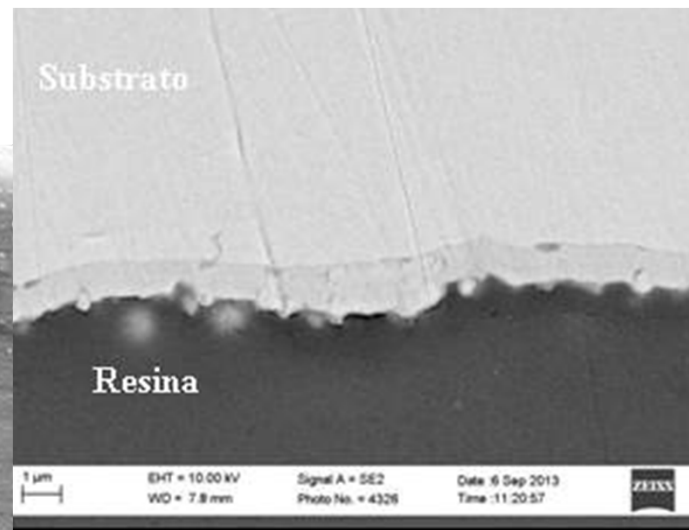
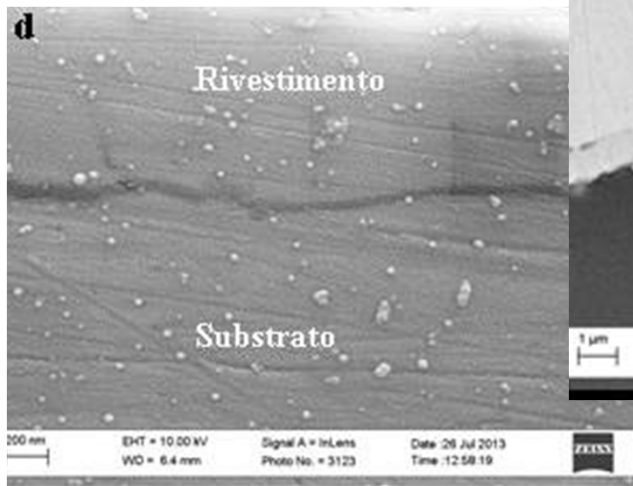
# Rivestimenti arc-PVD basati su leghe FeCrAl

I rivestimenti di leghe a base FeCrAl depositati per arc-PVD sono stati applicati sui substrati : P91, 304, 316L, 441

- Rivestimenti compatti con buona adesione al substrato in tutti i casi
- Spessore intorno ai 2 mm non uniforme
- Ottime proprietà di resistenza alla corrosione: localmente dei punti di attacco in presenza di difetti



5000 ore di esposizione al piombo liquido @500° C nell'impianto CHEOPEIII



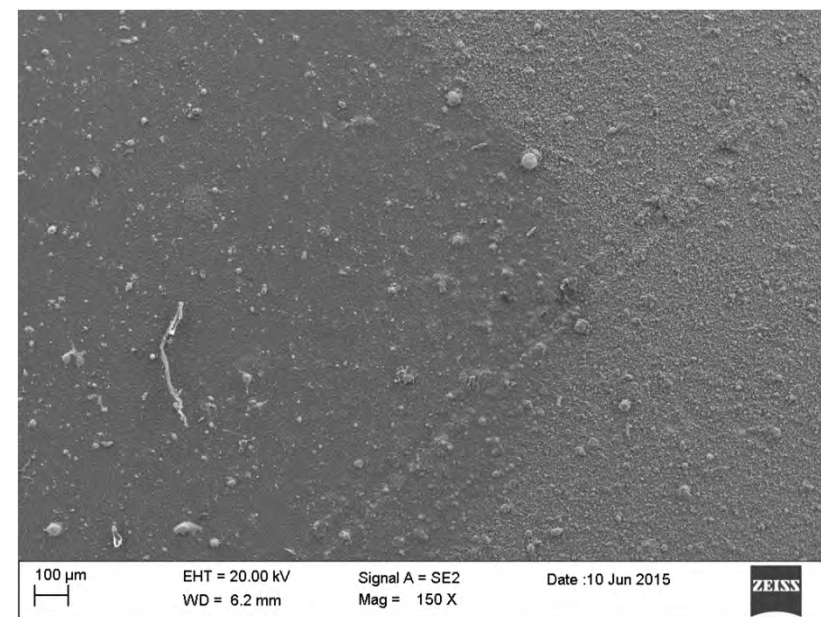
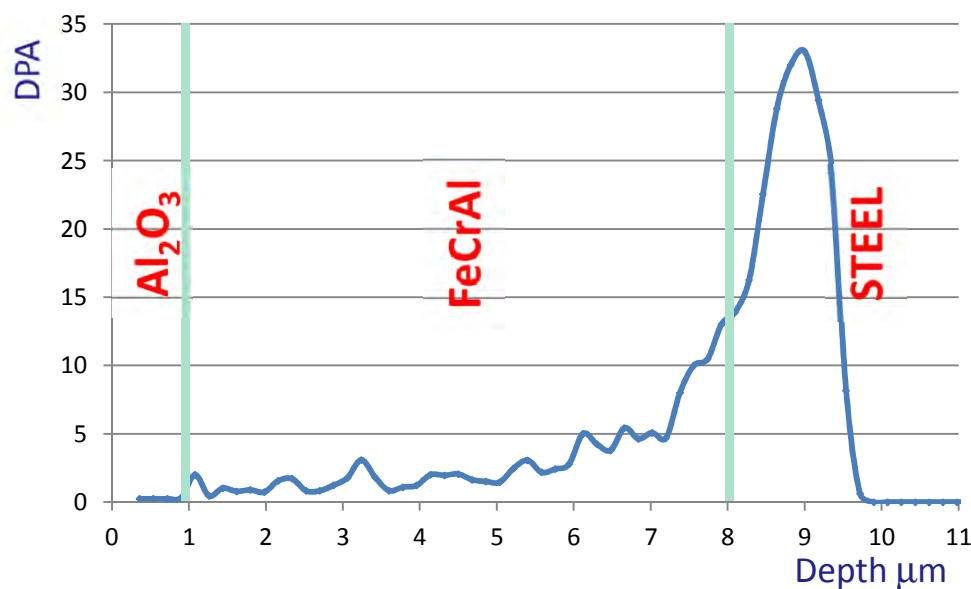
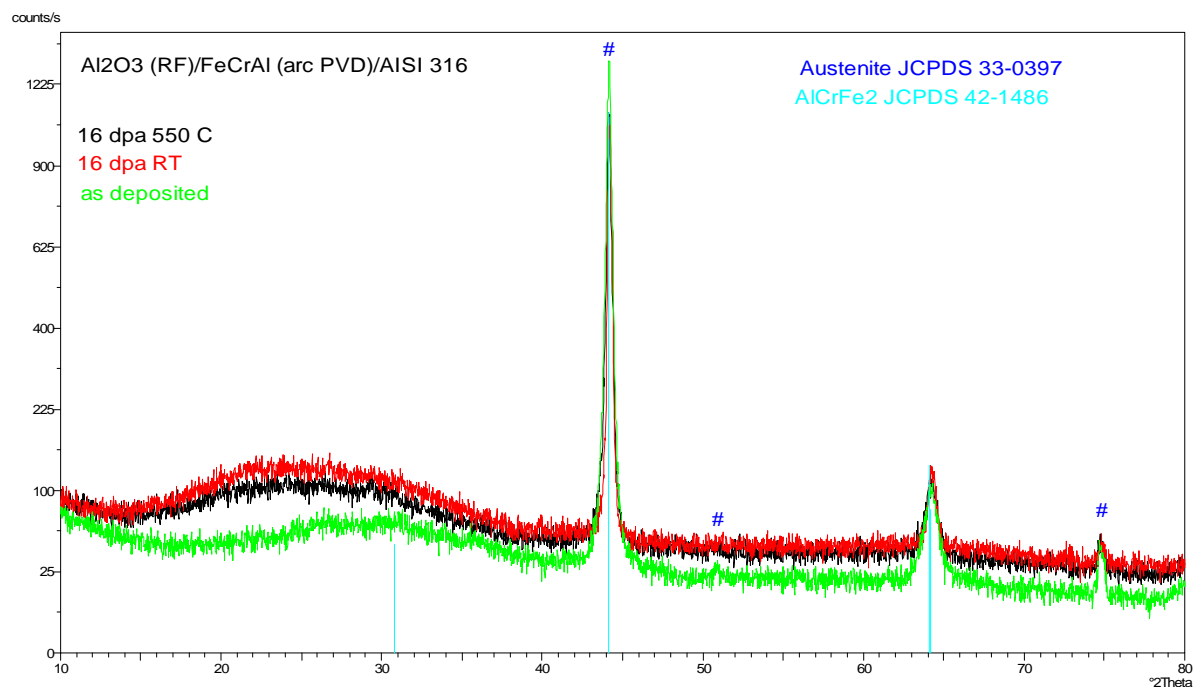
# Rivestimenti arc-PVD basati su leghe FeCrAl

Prove di irraggiamento con ioni 58Ni  
110 MeV a TA e 550° C  
FeCrAl arc-PVD su SS 316L

L'esame al microscopio elettronico non  
mostra segni di delaminazione o cricche

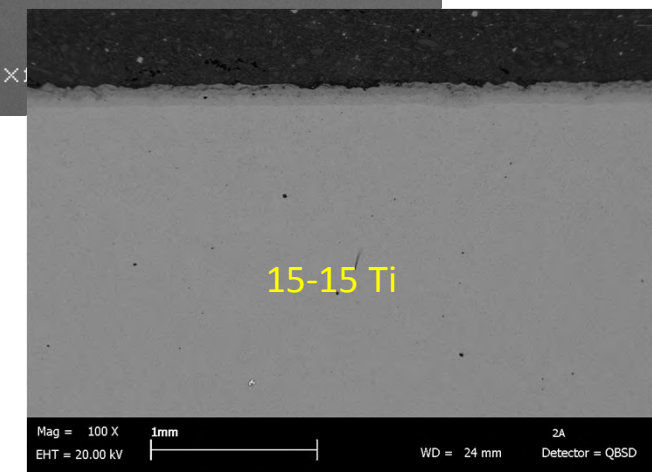
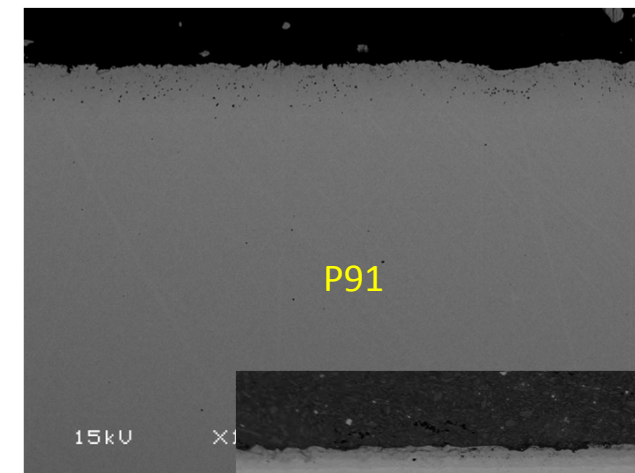
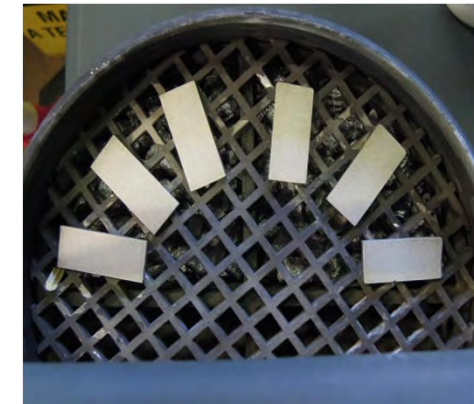
Il campione ha mantenuto adesione al  
substrato

Stabilità microstrutturale



# Rivestimenti CVD basati su leghe FeCrAl

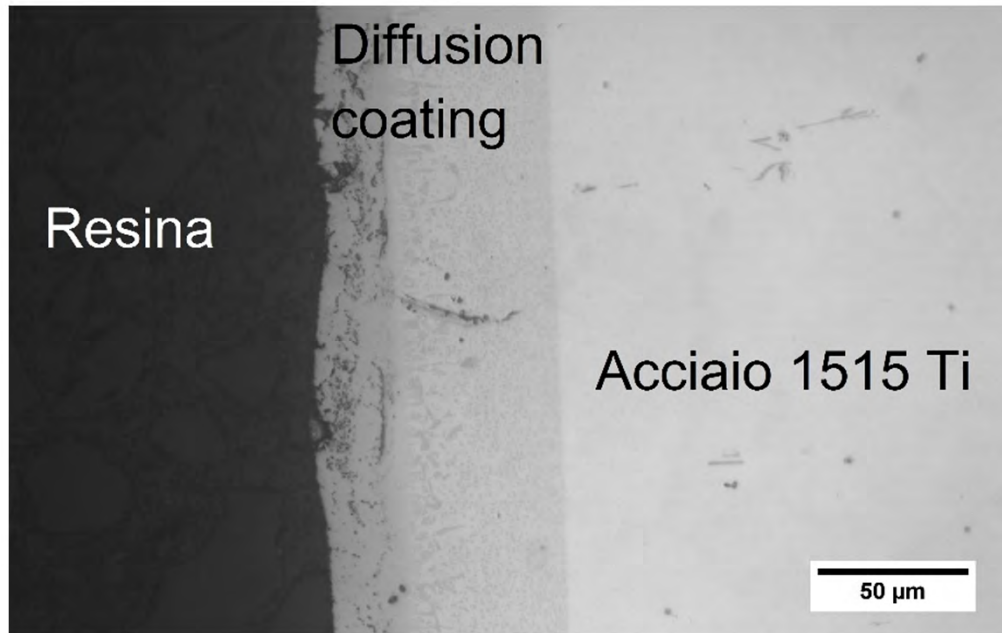
- La **pack cementation** è una tecnica di deposizione da fase vapore largamente impiegata nell'industria sin dagli anni 60' per il rivestimento di pale di turbine a gas
- La tecnica è molto versatile e consente di rivestire pezzi con geometrie molto complicate e dimensioni anche notevoli
- La tecnica permette di rivestire anche l'interno di tubi: negli anni 90' la compagnia Alon Surface Technologies Inc, ha sviluppato diversi processi industriali per il rivestimento di tubi lunghi fino a 15 m ed una capacità produttiva di 100.000 metri lineari di tubi all'anno
- Il rivestimento viene ottenuto per deposizione e diffusione della lega sul substrato da rivestire
- **Processo ad alta temperatura** → rischio di alterare la microstruttura e le proprietà meccaniche del substrato



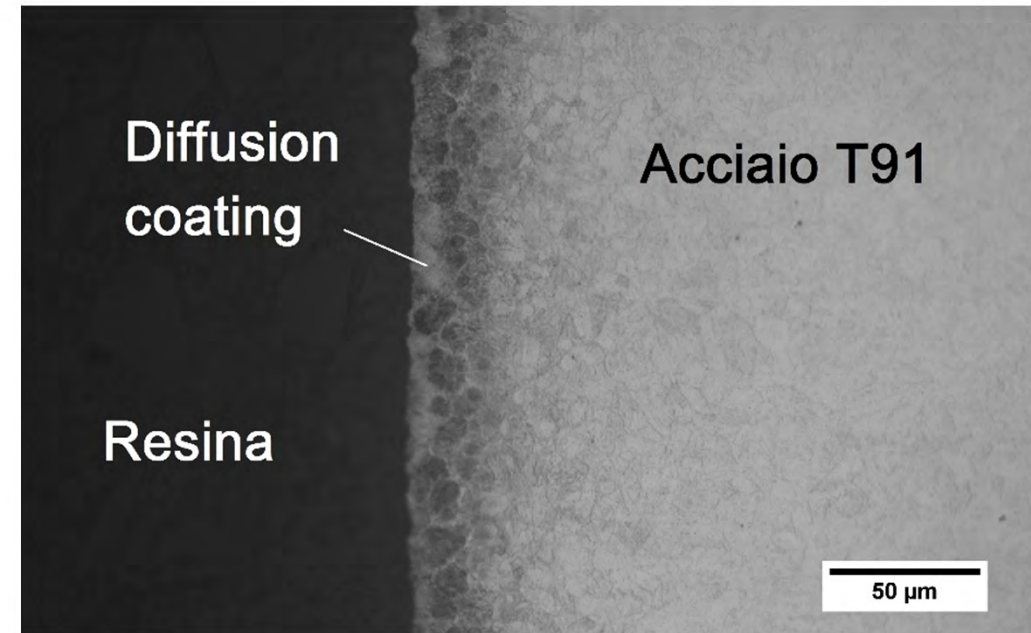


# Rivestimenti CVD basati su leghe FeCrAl

Alluminizzazione 15-15 Ti: 45 min@1070° C



Alluminizzazione 9%Cr: 12hrs@750° C

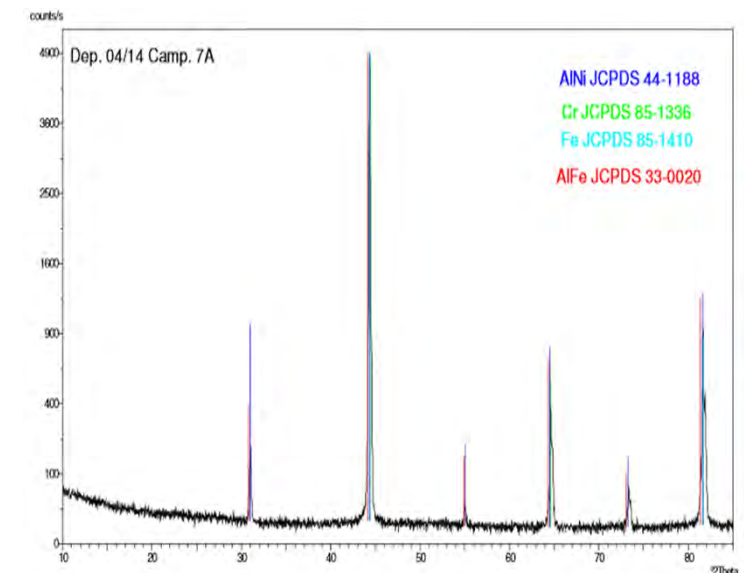


- Trattamento di diffusion coating compatibile con il ciclo di trattamento termico dell'acciaio
- Evitando la formazione di intermetallici fragili

Ottimizzazione della miscela di alluminizzazione in termini di:

- composizione della master alloy
- percentuale di sale attivatore

Questa attività ha portato ENEA e CSM a partecipare alla proposta di progetto **ALCORE** Alumina forming steels and modified surface layers for lead-cooled FR presentata nell'ambito dei programmi di EERA NM in collaborazione con JRC, Sandvik AB, KIT, KTH





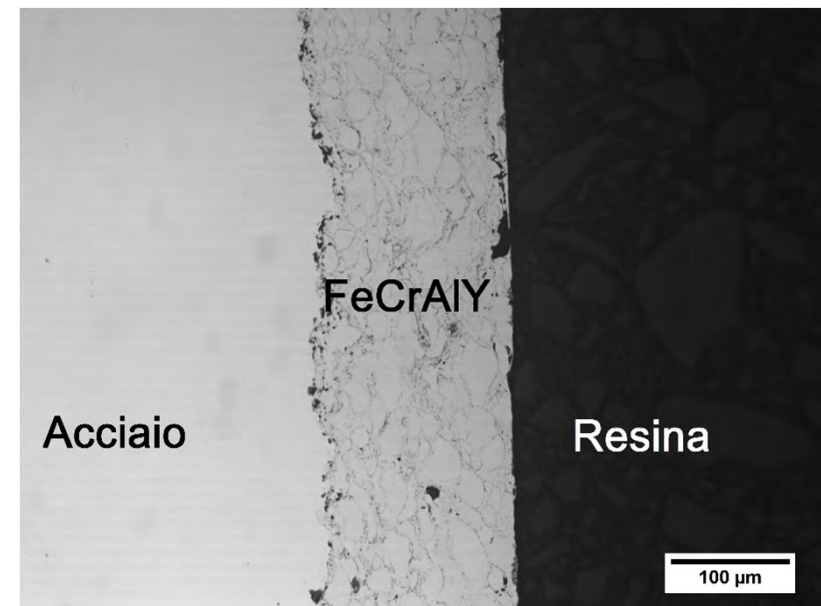
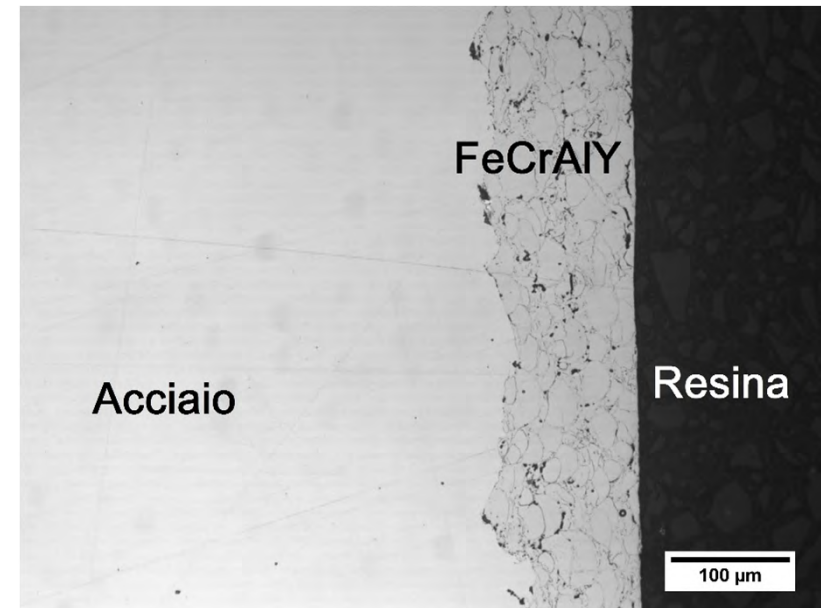
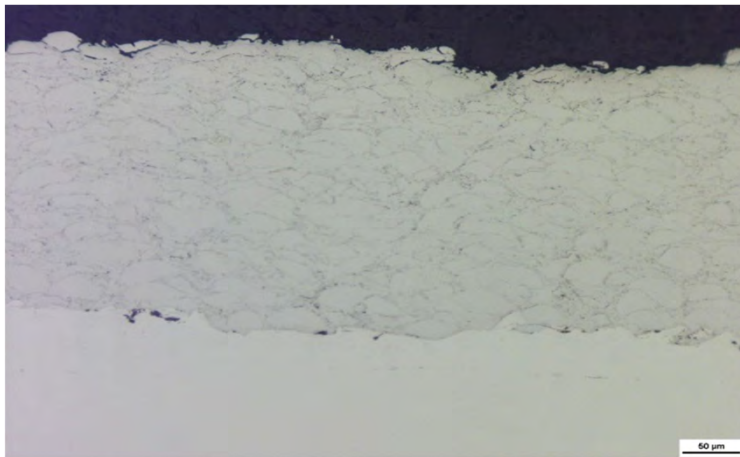
# Rivestimenti Thermal Spray (HVOF) di leghe FeCrAlY

Il materiale di rivestimento sotto forma di particelle fuse o semifuse viene spruzzato sulla superficie mediante un flusso di gas ad elevata temperatura e ad alta velocità (>1000 m/s)

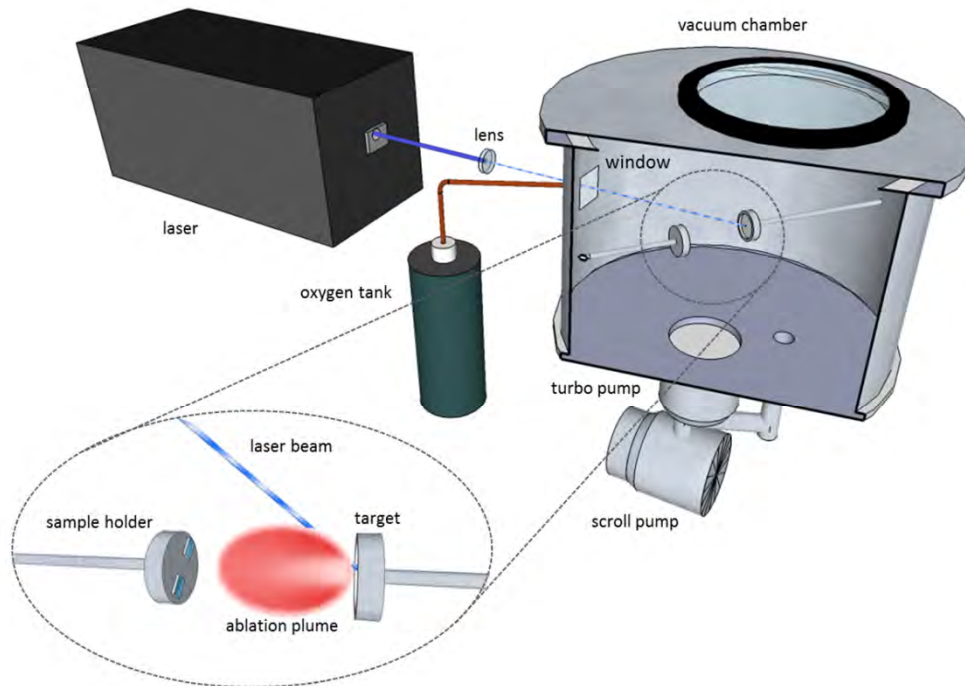
Ottimizzati i parametri di deposizione per la deposizione di rivestimenti FeCrAlY in termini di

- assenza porosità
- controllo delle tensioni residue
- adesione al substrato

E' stata quindi verificata la possibilità di eseguire lavorazioni standard di rettifica per ridurre la rugosità del rivestimento



# Rivestimenti $\text{Al}_2\text{O}_3$ per Ablazione Laser (PLD)



- ✓ Temperatura di deposizione flessibile
- ✓ Viene conservata la stechiometria del target
- ✓ Rivestimenti con straordinarie proprietà di adesione e compatibilità meccanica col substrato
- ✓ Ottime proprietà di resistenza alla corrosione

**Questa attività ha originato la proposta di progetto STAR-TREC**  
**S**tructural features, **m**echANical pRoperties, and **e**nvironmental **T**esting of **R**efractory Coatings  
presentata nell'ambito dei programmi di EERA NM  
In collaborazione con IIT, CVREZ, NCBJ, Rovalma S.A. ed Ansaldo Nucleare

**Dimostrata la fattibilità di deposizione su tubi**



Progettato e realizzato un manipolatore per rivestire campioni cilindrici e dimostrare la possibilità di esportare il procedimento in un contesto produttivo per il rivestimento delle barrette di combustibile

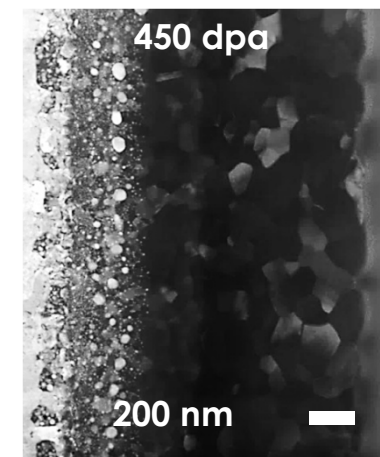
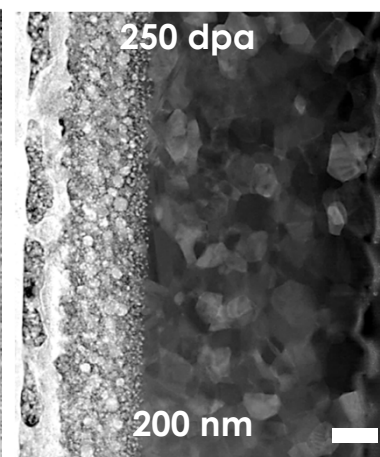
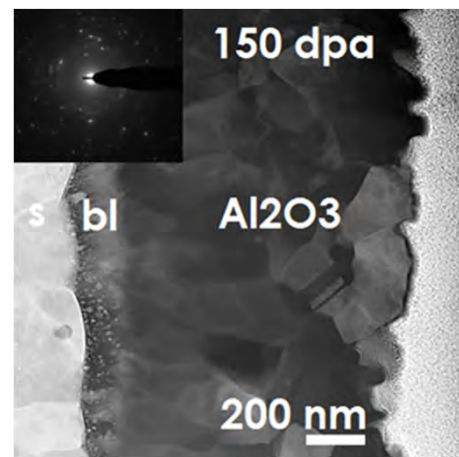
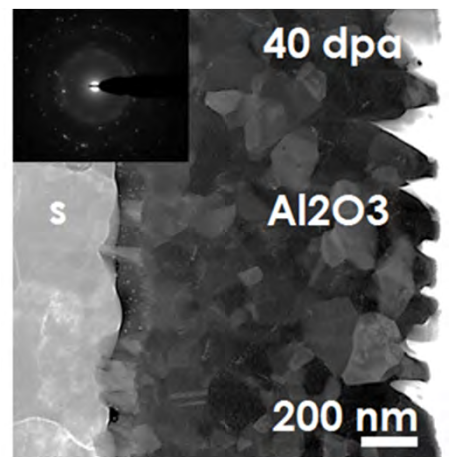
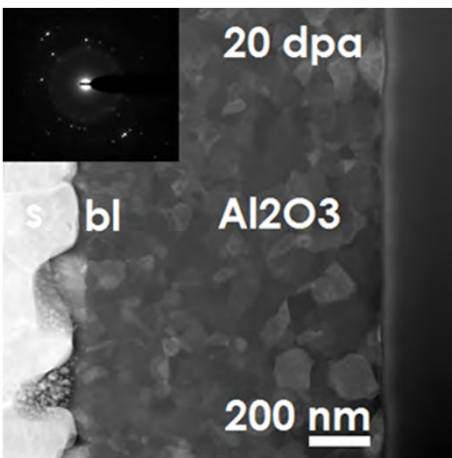
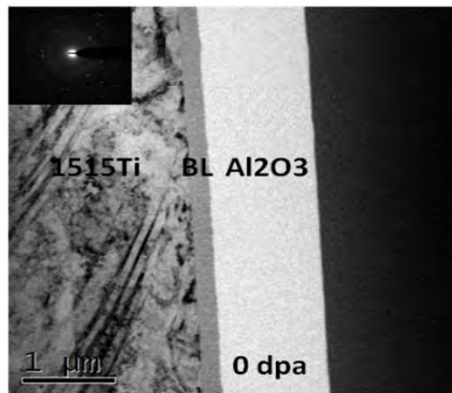
## Prove di irraggiamento con ioni pesanti

Cristallizzazione progressiva della fase amorfa

@ 40 DPA il rivestimento è completamente cristallino

Per dosi più elevate si osserva la crescita dei grani quindi una stabilizzazione

Nonostante l'irraggiamento fino a dosi DPA molto elevate non si sono osservati segni di delaminazione o cricche ed il rivestimento ha mantenuto l'adesione al substrato

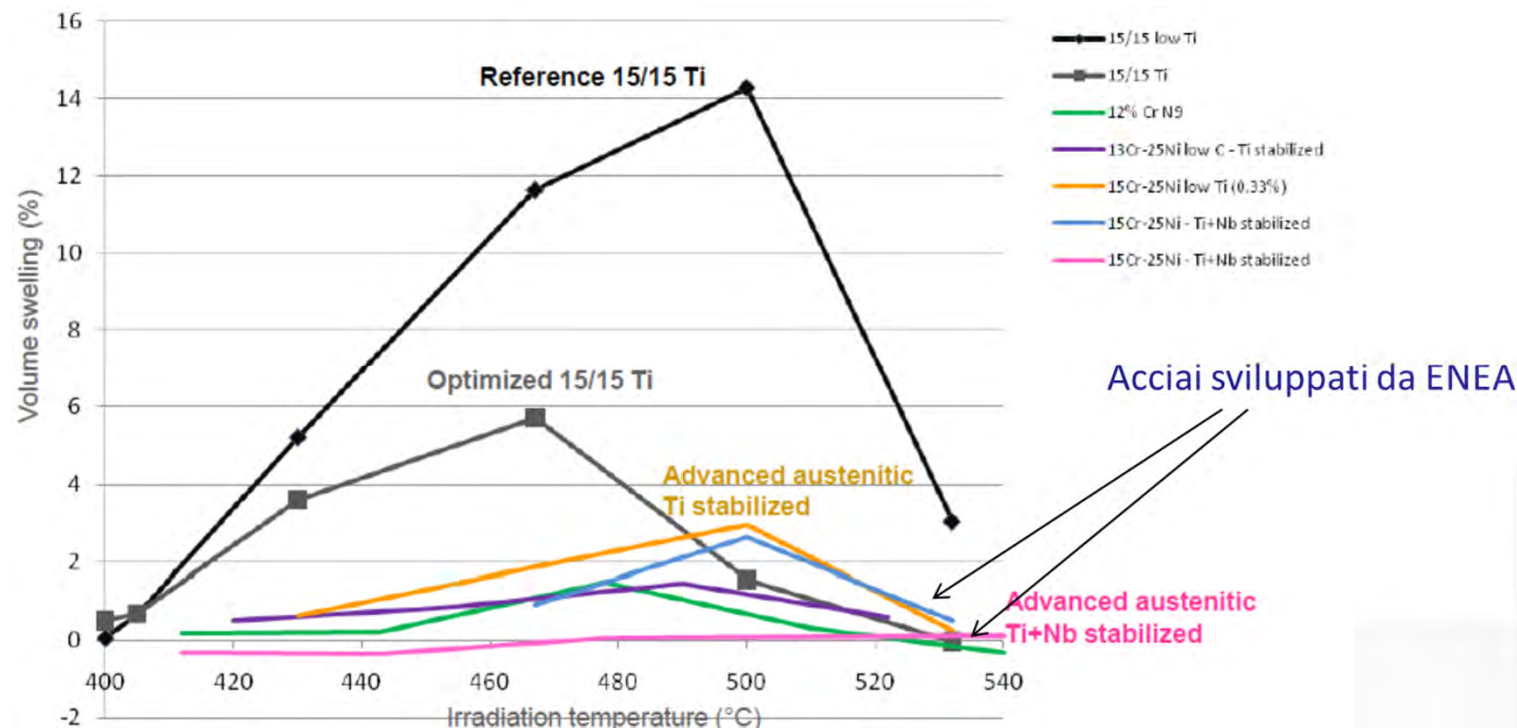




# Sviluppo di acciai da creep resistenti al danno da irraggiamento



- Relativamente agli acciai strutturali per applicazioni nucleari, gli acciai doppio stabilizzati (Ti, Nb) hanno dimostrato grande stabilità al rigonfiamento ed ottime proprietà di creep
- Si tratta di leghe austenitiche appartenenti alla famiglia dell'AISI 316, sviluppate da ENEA in collaborazione con il CEA per l'applicazione quale materiale di guaina per i reattori veloci refrigerati al sodio
- I campioni degli acciai sviluppati in ENEA vennero sottoposti ad irraggiamento con neutroni nel reattore Phénix nell'ambito dell'esperimento "Supernova" mostrando una stabilità dimensionale sorprendente per dosi fino ad 89 DPA rispetto alle altre leghe austenitiche sviluppate
- Sono state riprese le attività di R&D ed è stato prodotto un lingotto DS4 (50 kg) dal quale sono stati ricavati dei campioni per l'analisi microstrutturale, prove di trazione e di creep, prove di corrosione e sviluppo di trattamenti superficiali





# Modellazione dei fenomeni di degrado da piombo liquido

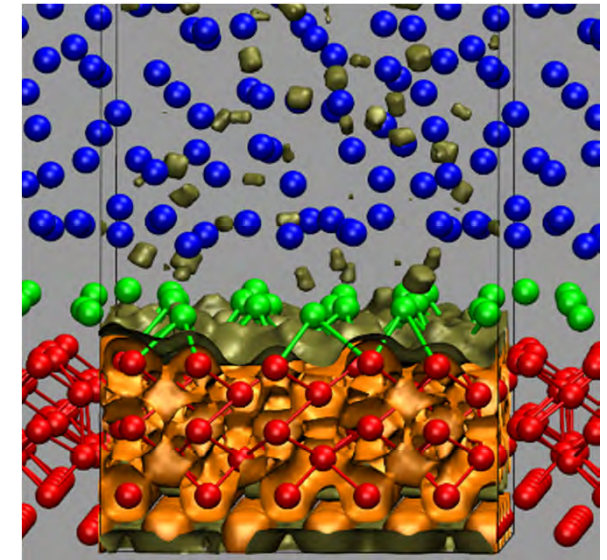
E' stato sviluppato un modello atomistico per la simulazione delle interazioni fra piombo liquido e materiali strutturali per lo studio dei processi di corrosione ed infragilimento

Il sistema considerato è costituito da una lamina di ferro in contatto con piombo liquido stagnante ed ha prodotto risultati in buon accordo coi dati sperimentali

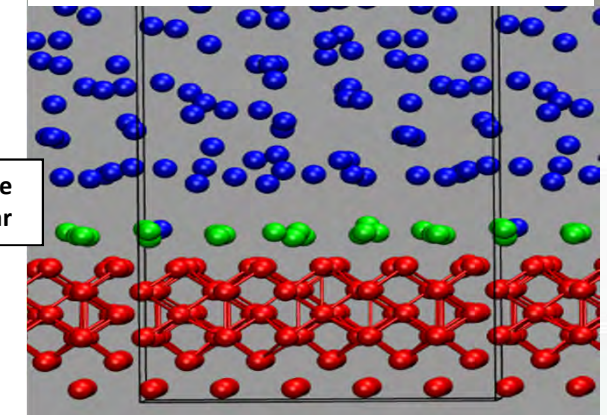
Questa attività ha originato due proposte di progetto

- MOLECOS **MO**lten **LE**ad and lead bismuth **CO**rrosion of Steels
- MOSEL **MO**delling **ST**eel **EM**brittlement by heavy **L**iquid metals

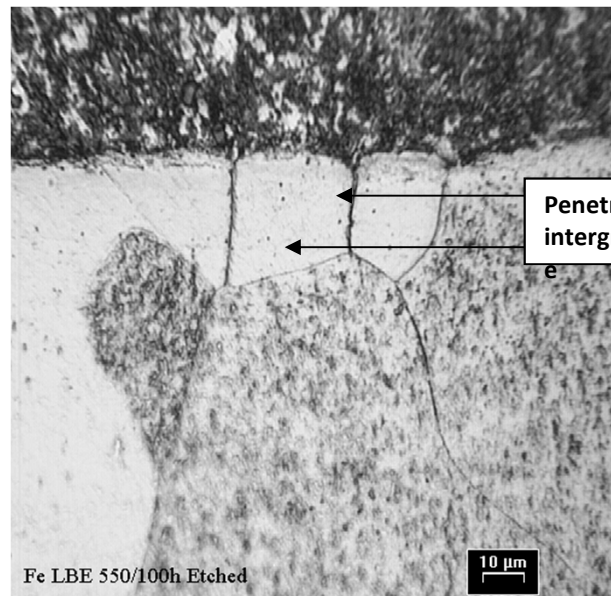
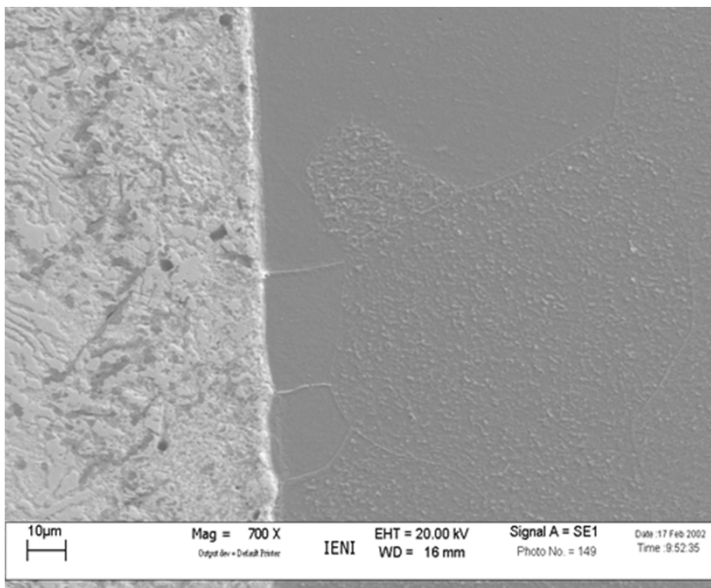
In collaborazione con CNRS, CVREZ, CNR IENI, POLIMI, KTH, SCK CEN presentate nell'ambito dei programmi di EERA NM



*Densità elettronica per l'interfaccia nella configurazione iniziale per due valori di  $n(r)$ .*



*Configurazione del sistema ferro-piombo alla fine della simulazione. In verde gli atomi di Piombo in prossimità dell'interfaccia.*





# Irraggiamento con ioni pesanti

Nel triennio sono state presentate le seguenti proposte di irraggiamento  
Presso I Laboratori Nazionali di Legnaro dell'INFN

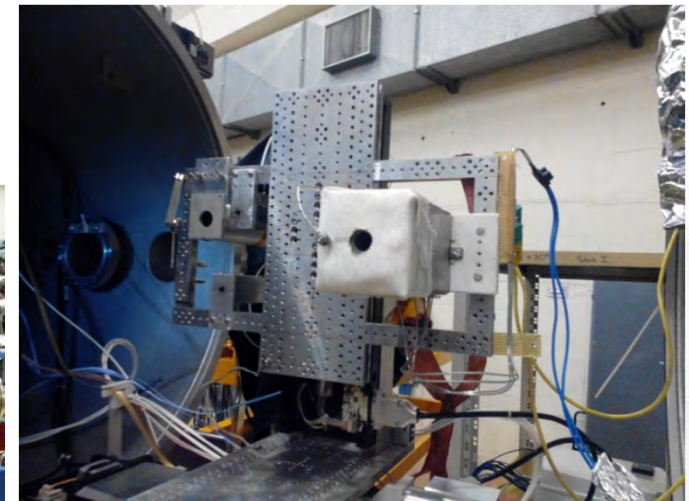
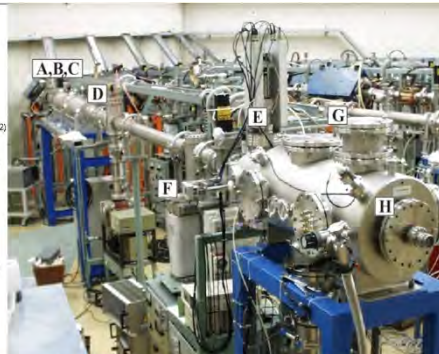
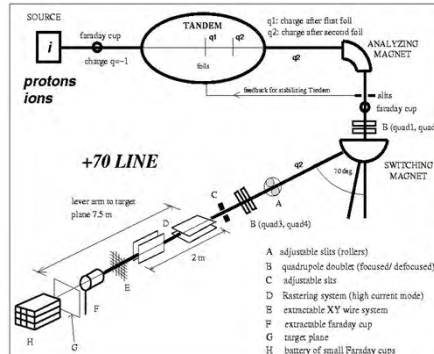
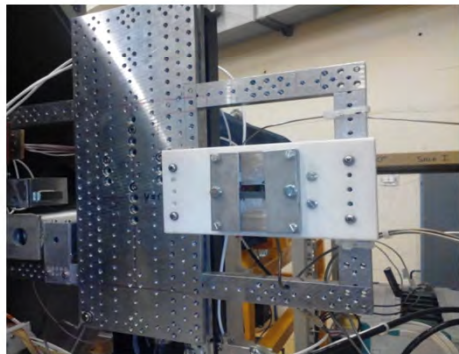
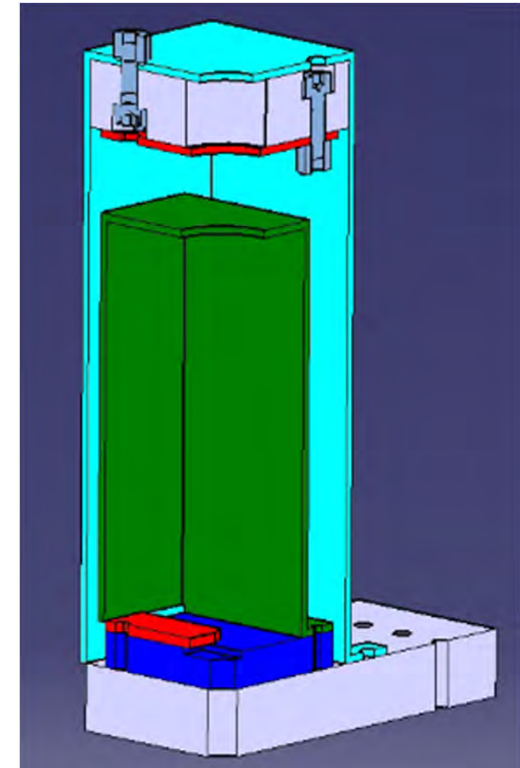
**ACEIC** “Advanced Coatings under Extreme Irradiation Conditions “

**LP2-B1 e LP2-B1C** “Study of the effect of high fluence irradiation on the swelling and microstructural behavior of anti corrosion coatings for high temperature operation of steels in heavy liquid metals”

Presso la **piattaforma di irraggiamento Jannus del CEA** due proposte  
“Structural and mechanical stability of an advanced Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite coating under ion irradiation up to high DPA”

In collaborazione con l'INFN di Padova è stato progettato e realizzato un dispositivo per eseguire prove di irraggiamento a temperature da TA a 600° C in vuoto nella facility SIRAD @ INFN LNL

Il porta-campioni è munito di una Faraday Cup per la misura in linea del flusso di ioni incidenti sul campione

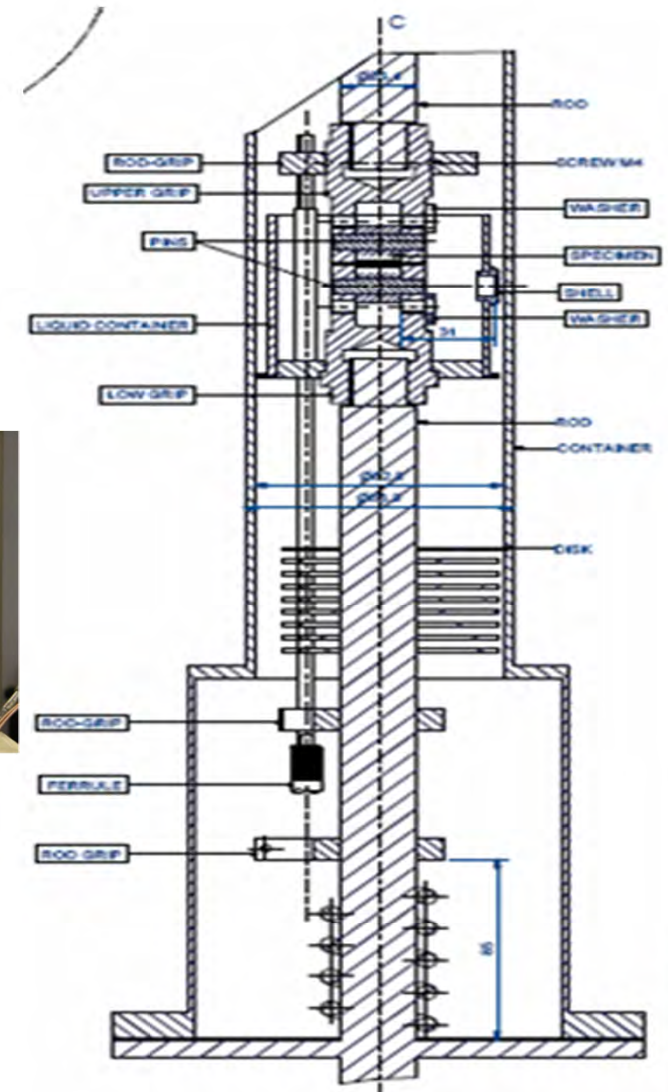
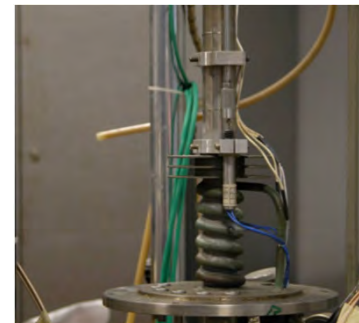
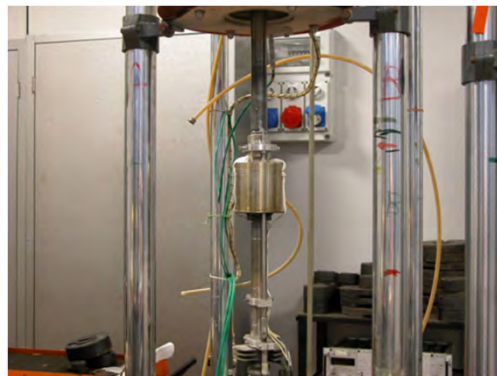


# Upgrade del laboratorio per prove di creep @CR ENEA Faenza

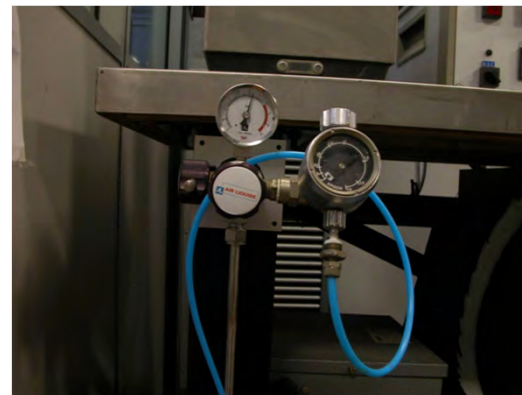
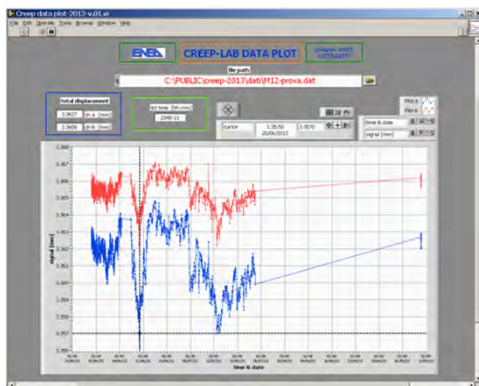


L'esecuzione delle prove di creep in piombo liquido stagnante ha richiesto l'upgrade delle macchine da creep presenti nel laboratorio per prove termomeccaniche presso il CR ENEA Faenza

- ❖ Realizzazione di linee di gas inerte/riducente per ciascuna macchina per il conditioning del metallo fuso
- ❖ Modifica del sistema di acquisizione delle deformazioni
- ❖ Progettato e realizzato un nuovo sistema di acquisizione (Hardware/Software)



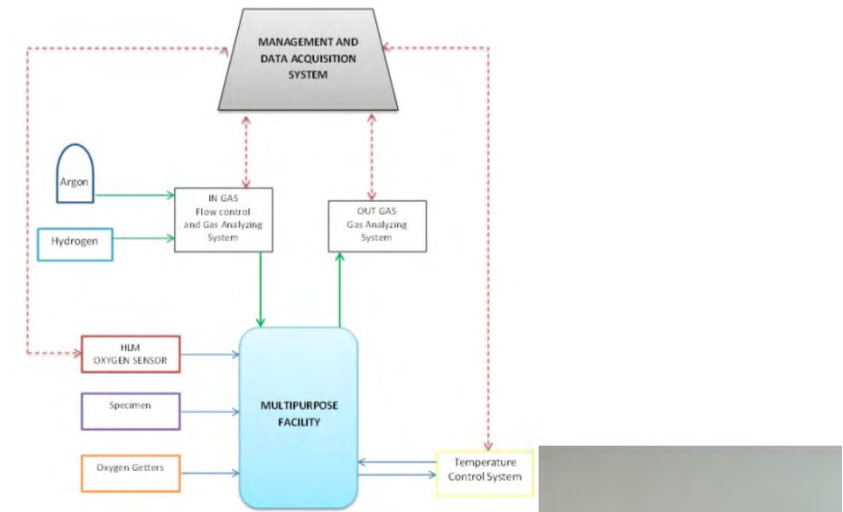
Overall view of the creep machine





# Realizzazione di una “multipurpose facility” per prove di corrosione in metallo liquido pesante

- E' stata progettata e realizzata una “multipurpose facility” per l'esecuzione di prove di corrosione e testing di sensori in metallo liquido pesante
- Caratteristica principale della facility è la possibilità di effettuare prove con un accurato monitoraggio e controllo della chimica
- La facility verrà impiegata per
  - Prove di corrosione di materiali in condizioni di alto e basso ossigeno disciolto
  - Testing di oxygen getters
  - Testing di sensori per l'ossigeno disciolto in piombo liquido
  - Testing di sensori per il monitoraggio dell'ossigeno nella fase gas
  - Testing di sensori per la misura del vapor d'acqua nella fase gas

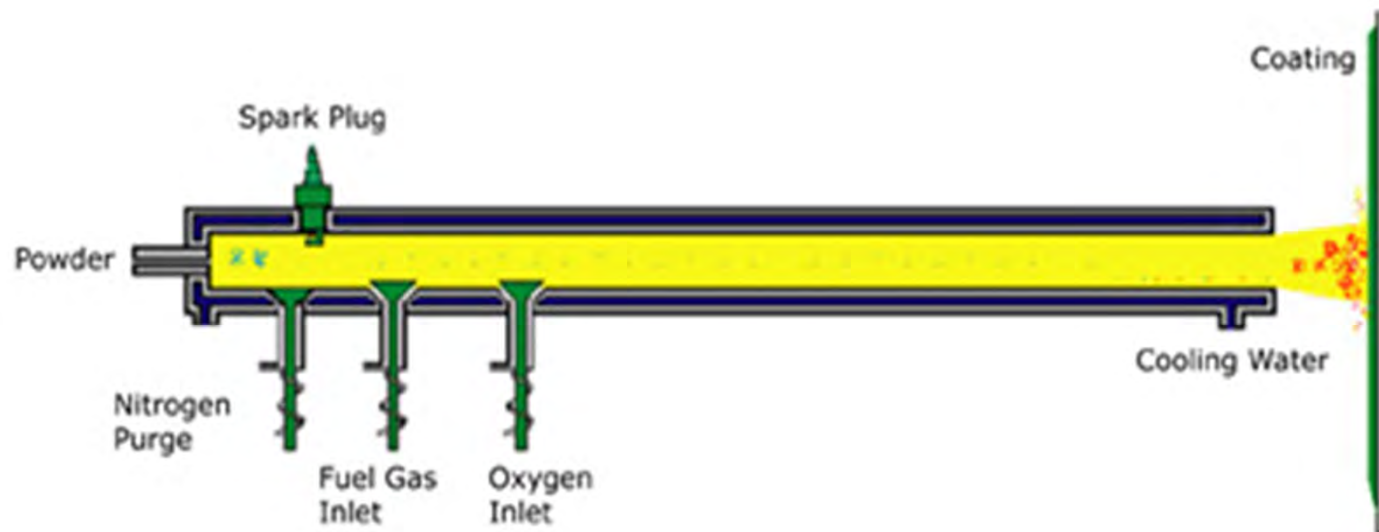
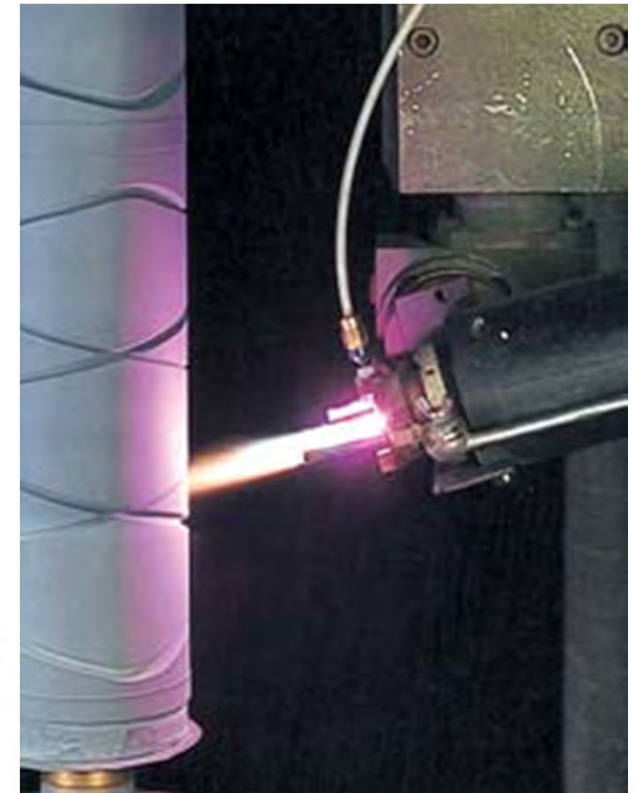




# Acquisizione di una macchina per Detonation Spray

Il processo di deposizione per detonation spray consente la deposizione di strati ceramici ad alta densità e con straordinarie proprietà di adesione su substrati metallici

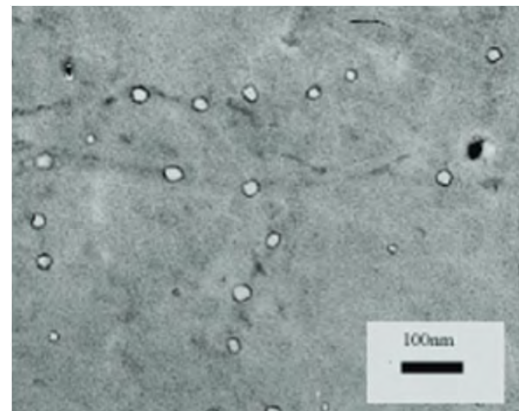
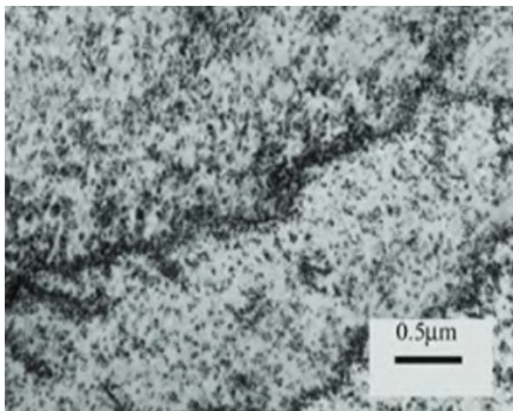
- E' stata acquistata ed installata presso il CR Brasimone una macchina per Detonation Spray
- Sono stati realizzati gli impianti ancillari
- E' stato formato il personale addetto



# Acquisizione di un microscopio elettronico in trasmissione

Nell'ambito delle attività di R&D sui materiali nucleari e nell'ottica di un rilancio delle attività nel campo della metallurgia avanzata è stato acquistato di un microscopio elettronico in trasmissione JEOL JEM-2010 equipaggiato di rivelatore per l'analisi chimica EDS ed un sistema di acquisizione digitale delle immagini

- Sviluppo di acciai avanzati ferritici/martensitici ad alta resistenza a creep
- Sviluppo di acciai rinforzati da nanodispersione di ossidi
- Sviluppo di rivestimenti anticorrosione
- Caratterizzazione dei processi di corrosione ed infragilimento da metallo liquido pesante
- Caratterizzazione del danno da irraggiamento



# Deliverables



## 2012 – 2013 Deliverables

- Sviluppo di sistemi multilayer per la protezione di materiali strutturali operanti in sistemi nucleari refrigerati a piombo
- Sviluppo di layer per la protezione di materiali strutturali operanti in sistemi nucleari refrigerati a piombo mediante tecniche di ablazione laser
- Report sulla caratterizzazione di coating realizzati mediante ablazione laser mediante prove di irraggiamento con ioni pesanti
- Rapporto sulla installazione e collaudo di una macchina per Detonation Spray
- Report sulla caratterizzazione di materiali strutturali ricoperti per applicazioni nucleari
- Implementazione del laboratorio della chimica del piombo

## 2013 – 2014 Deliverables

- Sviluppo di ricoperture CVD a base Al-Fe per la protezione di materiali strutturali operanti in sistemi nucleari refrigerati a piombo
- Studio del comportamento di rivestimenti sottoposti a ciclaggio termico
- Sviluppo di Ricoperture per la protezione di materiali strutturali operanti in sistemi nucleari refrigerati a piombo mediante tecniche di ablazione laser
- Report sulla caratterizzazione di materiali strutturali ricoperti per applicazioni nucleari: definizione dei criteri di fallimento dei rivestimenti per deplezione dell'elemento passivante
- Report sulla caratterizzazione delle proprietà meccaniche di ricoperture per applicazioni nucleari
- Report sulla caratterizzazione di rivestimenti mediante prove di irraggiamento con ioni pesanti
- Modellazione dei fenomeni di corrosione/dissoluzione da metallo liquido pesante
- Prove di CREEP-RUPTURE su materiali strutturali ricoperti per applicazioni in sistemi refrigerati a metallo liquido pesante
- Double Stabilized Stainless Steel Procurement
- Concettualizzazione di un impianto per il monitoraggio del rateo di corrosione su materiali strutturali operanti in piombo

## 2014-2015 Deliverables

- Sviluppo di ricoperture a base FeCrAl per la protezione di materiali strutturali operanti in sistemi nucleari refrigerati a piombo
- Sviluppo di ricoperture per la protezione di materiali strutturali operanti in sistemi nucleari refrigerati a piombo mediante tecniche di ablazione laser
- Report sulla caratterizzazione di materiali strutturali ricoperti per applicazioni nucleari
- Report sulla caratterizzazione di rivestimenti mediante prove di irraggiamento con ioni pesanti
- Prove di CREEP-RUPTURE su materiali strutturali ricoperti per applicazioni in sistemi refrigerati a metallo liquido pesante
- Characterization of mechanical properties and Corrosion behavior in lead of DS4 steel





F. García Ferré, E. Bertarelli, A. Chiodoni, D. Carnelli, D. Gastaldi, P. Vena, M.G. Beghi and F. Di Fonzo, *The mechanical properties of a nanocrystalline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coating measured by nanoindentation and Brillouin spectroscopy*, Acta Mater. 61 (2013) 2662-2670

F. García Ferré, M. Ormellese, F. Di Fonzo, M.G. Beghi, *Advanced Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings for high temperature operation of steels in heavy liquid metals: a preliminary study*, Corr. Sci. 77 (2013) 375-378

## **Presentazioni a conferenze:**

- \* EMRS, Strasbourg, 2013
- \* HLM coolants in nuclear technology, Obninsk 2013
- \* MRS, San Francisco, 2013
- \* IAEA 46th Meeting of the Technical Working Group on Fast Reactors, Vienna 2013
- \* CAARI, San Antonio, 2014
- \* IAEA 47th Meeting of the Technical Working Group on Fast Reactors Vienna 2014
- \* EUROCORR, Pisa, 2014
- \* TMS, Orlando, 2015
- \* EERA JPNM Meeting Madrid 2015
- \* IAEA 48th Meeting of the Technical Working Group on Fast Reactors Obninsk 2015





# Collaborazioni



Le attività sono state svolte in collaborazione con



Consorzio Interuniversitario per la Ricerca Tecnologica Nucleare



**POLITECNICO**  
MILANO 1863



UNIVERSITA' degli STUDI di ROMA  
**TOR VERGATA**



**CSM**  
Centro Sviluppo Materiali

materials, innovation & technology



ISTITUTO ITALIANO DI TECNOLOGIA  
CENTER FOR NANOSCIENCE AND TECHNOLOGY



# Sommario



E' stata data una breve rassegna delle attività sui materiali per applicazioni Gen IV del triennio 2012-15, che hanno riguardato

- Lo sviluppo di rivestimenti protettivi ad alte prestazioni

- Lo sviluppo di leghe per applicazioni ad alta temperatura resistenti all'irraggiamento

- Lo studio teorico e sperimentale dei processi di corrosione ed infragilimento da metallo liquido pesante

Le attività sono state portate avanti in collaborazione con università italiane (CIRTEN) ed i partner industriali IIT e CSM

Le tematiche affrontate hanno ricadute immediate in campo nucleare ma hanno valenza ed applicazioni in altri contesti, come la fusione nucleare e più in generale nell'impiantistica

Sono state acquisite attrezzature ed impianti che oltre ad essere funzionali allo svolgimento e futura prosecuzione delle attività in progetto, hanno potenziato le capacità dell'ENEA nel settore della metallurgia avanzata e dei nuovi materiali

Le ricerche, collaborazioni e sinergie attivate nel contesto dell'accordo di programma hanno portato alla presentazione/partecipazione a quattro proposte di progetto in ambito EERA NM che vede coinvolti centri di ricerca e gruppi industriali della Comunità Europea