



Prove di corrosione in piombo stagnante e fluente

S. Bassini

Prove di corrosione in piombo stagnante e fluente

S. Bassini (ENEA)

Settembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2017

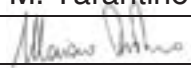
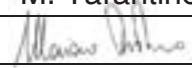
Area: Generazione di Energia Elettrica con Basse Emissioni di Carbonio

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

 Ricerca Sistema Elettrico			Sigla di identificazione ADPFISS – LP2 – 162		Distrib. L	Pag. 1	di 14
Titolo PROVE DI CORROSIONE IN PIOMBO STAGNANTE E FLUENTE							
Descrittori Tipologia del documento: Rapporto Tecnico Collocazione contrattuale: Accordo di programma ENEA-MSE su sicurezza nucleare e reattori di IV generazione Argomenti trattati: Caratterizzazione dei Materiali Tecnologia dei Metalli Liquidi							
Sommario Nell'ambito dell'Accordo di Programma ENEA-MiSE, sono state condotte diverse prove di esposizione in Pb stagnante e fluente di acciai nudi e ricoperti con rivestimenti/trattamenti superficiali per valutare il comportamento a corrosione dei materiali per l'applicazione in sistemi LFR. Le prove di esposizione in Pb sugli acciai austenitici nudi 15-15Ti e DS4 hanno indicato diverse fenomenologie di degradazione della superficie in base al contenuto di ossigeno disciolto nel piombo liquido. Quando il tenore di ossigeno è elevato, il fenomeno prevalente è l'ossidazione. Diversamente, quando il tenore di ossigeno è basso, il fenomeno prevalente è la dissoluzione della superficie. Per quanto riguarda i rivestimenti/trattamenti superficiali, sono stati presi in esame i rivestimenti costituiti da Ta metallico, TiN, Al₂O₃ e trattamenti superficiali di <i>diffusion coating</i> base FeCrAl. Tra questi, le prove di esposizione in piombo, seppur preliminari, hanno indicato che i rivestimenti di Al₂O₃ e i <i>diffusion layer</i> base FeCrAl sono i più promettenti per la protezione di acciai a contatto con piombo liquido ad alta temperatura grazie proprio alla caratteristiche di protezione offerte dal film di Al₂O₃.							
Note Autori: S. Bassini¹ (1) ENEA							
Copia n.			In carico a:				
2			NOME				
			FIRMA				
1			NOME				
			FIRMA				
0	EMISSIONE	23/11/2018	NOME	S. Bassini	M. Tarantino	M. Tarantino	
			FIRMA				
REV.	DESCRIZIONE	DATA		REDAZIONE	CONVALIDA	APPROVAZIONE	

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione ADPFISS – LP2 – 162	Rev. 0	Distrib. L	Pag. 2	di 14
--	--	------------------	----------------------	------------------	-----------------

Sommario

Acronimi.....	3
1 Introduzione	4
2 Prove di corrosione di acciai nudi	6
3 Prove di corrosione di rivestimenti	9
4 Conclusioni	12
Bibliografia.....	13

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione ADPFISS – LP2 – 162	Rev. 0	Distrib. L	Pag. 3	di 14
--	--	------------------	----------------------	------------------	-----------------

Acronimi

AdP	Accordo di Programma
ADS	Accelerator Driven System
ALFRED	Advanced Lead Fast Reactor European Demonstrator
CSM	Centro Sviluppo Materiali
CVD	Chemical Vapor Deposition
DS4	Doppio Stabilizzato 4 (acciaio)
ENEA	Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e lo sviluppo economico sostenibile
F/M	Ferritico Martensitico (acciaio)
IIT	Istituto Italiano di Tecnologia
LBE	Lead-Bismuth Eutectic
LFR	Lead-cooled Fast Reactor
PLD	Pulsed Laser Deposition
PVD	Physical Vapor Deposition

1 Introduzione

Uno dei problemi principali nello sviluppo dei sistemi nucleari LFR (Lead-cooled Fast Reactor) e ADS (Accelerator Driven System) è la compatibilità delle strutture di acciaio con la lega liquida di piombo. Gli acciai convenzionali (F/M e inossidabili austenitici) a contatto con la lega liquida di piombo (piombo puro ed eutettico piombo-bismuto, LBE) sono sottoposti a fenomeni di degradazione dovuti sia alla dissoluzione nel piombo degli elementi chimici che li costituiscono (Ni, Cr, Fe) sia all'ossidazione [1-3].

La dissoluzione può essere minimizzata mediante il cosiddetto "ossigeno attivo" disciolto nel metallo liquido. Esso consiste in una sufficiente concentrazione di ossigeno nel piombo in grado di garantire la formazione di uno strato di ossido parzialmente protettivo (magnetite Fe_3O_4 e ossido spinello Fe-Cr, passivazione) sopra le strutture in acciaio tale da minimizzare l'effetto corrosivo.

La passivazione degli acciai in piombo ed LBE è però di fatto efficace contro la corrosione quando l'acciaio è esposto a temperature inferiori a 450-480°C. Al di sotto di questa temperatura si ha la formazione di un doppio strato di ossido (caso degli acciai ferritici/martensitici) o di un singolo strato di ossido (acciai austenitici) in grado di rallentare la diffusione delle specie ioniche e minimizzare la dissoluzione degli elementi chimici della matrice nel piombo. Al contrario, se l'acciaio è esposto al piombo liquido con temperature superiori a 450-480°C, l'ossido che viene a formarsi sull'acciaio perde le sue caratteristiche di protezione e l'acciaio è sottoposto a grave dissoluzione [1-3].

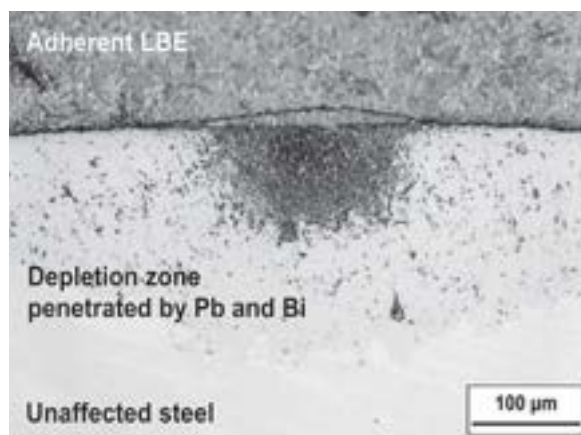


Figura 1: AISI 316L dopo l'esposizione in LBE fluente per 7518 ore a 550°C e concentrazioni di ossigeno disciolto pari a 10^{-6} % in peso. La zona nera è un'area di attacco corrosivo caratterizzata da dissoluzione selettiva di Ni e Cr [3].

È da considerare inoltre l'effetto del piombo liquido fluente. La corrosione degli acciai in condizioni dinamiche è accelerata rispetto alle condizioni statiche a causa dell'effetto erosivo esercitato metallo liquido in movimento (vedi Figura 2) [4]. In queste condizioni sono assai frequenti fenomeni di danneggiamento o di parziale formazione dello strato di ossido (ad es. formazione del solo Fe-Cr spinello) cosicché il substrato di acciaio sottostante risulta meno protetto.

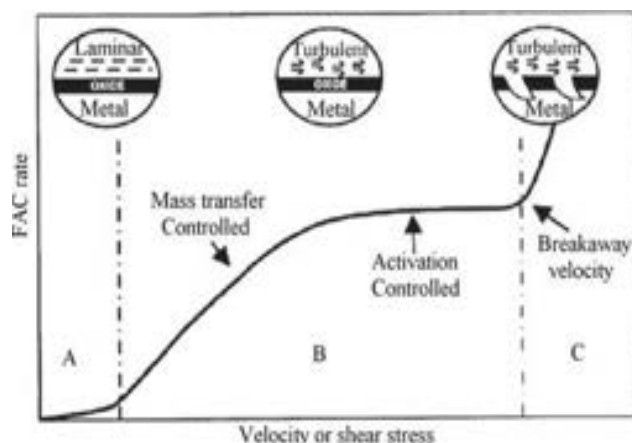


Figura 2: Influenza della velocità del metallo liquido sulla corrosione dell'acciaio (FAC, Flow-Accelerated Corrosion) [4].

La dissoluzione ad alta temperatura e in condizioni di metallo liquido fluente è un punto critico in particolar modo nello sviluppo dei sistemi LFR e di ALFRED in quanto gli acciai di riferimento (austenitico 15-15Ti e 316L) sono esposti in piombo con velocità fino a 2 m/s e temperature fino a 550°C [5]. In queste condizioni, la protezione via passivazione non è efficace e metodi di protezioni via coating sono necessari per impedire il danneggiamento delle strutture [5].

A questo proposito, nell'ambito dell'Accordo di Programma ENEA-MiSE, si è iniziato a studiare il fenomeno corrosivo in piombo (sia statico che fluente) per alcuni acciai e rivestimenti protettivi per i sistemi LFR. Infatti, in letteratura non c'è disponibilità di dati sulla corrosione in Pb puro, mentre un vasto set di dati è disponibile per la lega LBE (quest'ultima più aggressiva del Pb puro). È necessario quindi ampliare il set di dati sulla corrosione in Pb puro attraverso prove sperimentali di acciai e rivestimenti anche fino a lunghi tempi di esposizione (8000 ore).

Nel presente report sono descritte in maniera sintetica le prove di esposizione eseguite in piombo liquido, sia statico che fluente, effettuate nel corso del precedenti annualità dell'Accordo di Programma (AdP) ENEA-MiSE presso il C.R. Brasimone. Le prove descritte fanno riferimento ad acciai nudi (15-15Ti, DS4) e acciai ricoperti con ricoprimenti di interesse (Al_2O_3 , TiN, Ta) o trattamenti superficiali (alluminizzazioni) per i sistemi nucleari refrigerati a piombo. Tabella 1 riporta la matrice di prova delle esposizioni effettuate sui diversi materiali con i relativi parametri di prova.

Tabella 1: Sintesi delle prove di corrosione in Pb stagnante e fluente di acciai e rivestimenti/trattamenti superficiali di interesse per i sistemi LFR.

Substrato	Rivestimento	T Pb (°C)	V Pb (m/s)	C _O (% in peso)	Tempo (h)
15-15Ti(Si)	-	550	stagnante	10 ⁻³ (alto O)	2000
15-15Ti(Si)	-	550	stagnante	10 ⁻⁸ (basso O)	1000, 4000
15-15Ti(Si)	-	550	1.3	10 ⁻⁴ (alto O)	1000
DS4	-	550	1.3	10 ⁻⁴ (alto O)	1000
15-15Ti(Si), 316L	CVD-Ta	480	stagnante	10 ⁻⁴ (alto O)	1000
15-15Ti(Si), 316L	CVD-Ta	550	stagnante	10 ⁻⁸ (basso O)	700, 1000
15-15Ti(Si)	PVD-TiN	480	stagnante	10 ⁻⁴ (alto O)	1000
15-15Ti(Si)	PVD-TiN	550	stagnante	10 ⁻³ (alto O)	2000
15-15Ti(Si)	PLD-Al ₂ O ₃	550	stagnante	10 ⁻⁸ (basso O)	1000, 4000
15-15Ti(Si), T91	Pack Cementation FeCrAl	550	stagnante	10 ⁻⁸ (basso O)	1500
316L	alluminizzazione	550	stagnante	10 ⁻³ (alto O)	2000
316L	alluminizzazione	550	stagnante	10 ⁻⁸ (alto O)	1000

2 Prove di corrosione di acciai nudi

Prove di esposizione in piombo sono state eseguite su acciai nudi austenitici 15-15Ti e DS4 (15Cr-25Ni), entrambi lavorati a freddo per il 20%. Gli acciai 15-15Ti(Si) e DS4 sono stati prodotti da OCAS (Belgio) e da CSM (Roma) rispettivamente (vedi composizioni chimiche in Tabella 2 e Tabella 3) [6,7].

Tabella 2: Composizione chimica (% in peso) dell'acciaio 15-15Ti(Si) [6].

Fe	C	Mn	Si	P	S	Ti	Cr	Ni	B
Bal.	0.094	1.599	0.866	0.040	0.005	0.412	14.57	15.39	0.006
Mo	Al	Nb	Cu	W	Sn	O	N	V	Co
1.528	0.011	0.020	0.026	0.018	0.006	0.004	0.005	0.013	0.009

Tabella 3: Composizione chimica (% in peso) dell'acciaio DS4 [7].

Fe	C	S	N	P	Mo	Co	Cr
Bal.	0.041	0.008	0.013	0.037	1.46	<0.01	14.8
Mn	Cu	Nb	Si	Al	Ti	W	Ni
1.48	0.06	0.20	0.88	0.013	0.17	<0.05	24.6

La Figura 3 riporta il risultato dell'esposizioni dell'acciaio 15-15Ti(Si) in Pb statico a 550°C con alto ossigeno disciolto per 2000 ore [8]. In queste condizioni, si osserva un fenomeno degradativo della superficie che si manifesta prevalentemente mediante ossidazione. Il fenomeno è locale e si osservano isole di ossidazione sparse per tutta la superficie trasversale. Si distinguono due diverse aree nello strato di ossidazione: lo strato interno è costituito da un ossido misto di Fe, Cr e Ni

(ossidazione interna) mentre lo strato esterno è costituito prevalentemente da Fe e O (presumibilmente magnetite).

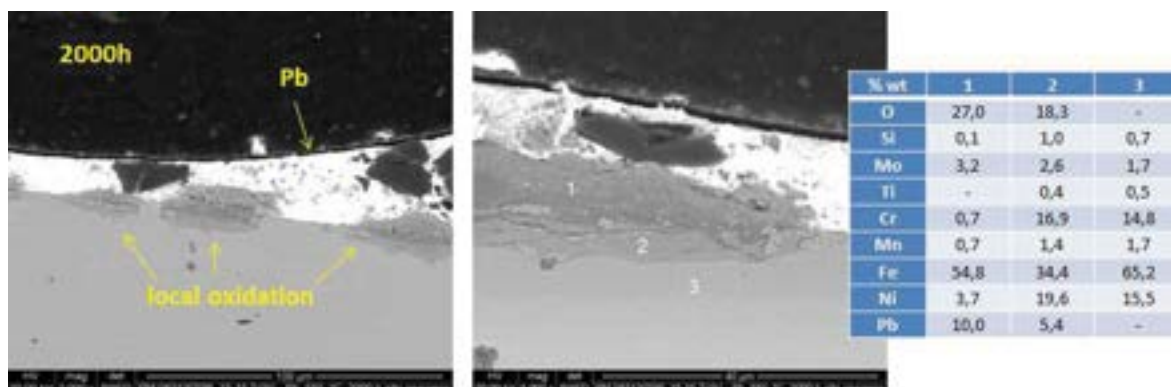


Figura 3: 15-15Ti(Si) esposto a 550°C in Pb statico con alto ossigeno disciolto (10^{-3} % in peso) per 2000 ore. Il fenomeno prevalente è l'ossidazione della superficie [8].

Quando il medesimo acciaio è esposto nelle stesse condizioni (Pb statico, 550°C) ma con basso tenore di ossigeno disciolto, il fenomeno osservato è la dissoluzione con penetrazione di piombo nello strato corrosivo (vedi Figura 4) [9]. Il fenomeno di dissoluzione è tipico degli acciai austenitici esposti in piombo ad alta temperatura con basse concentrazione di ossigeno disciolto. Esso si manifesta mediante dissoluzione selettiva degli elementi Ni e Cr, con formazione di uno strato corrosivo a base “ferrite” poroso e fragile [3]. All'aumentare del tempo di esposizione, si osserva un aumento dello spessore dello strato corrosivo/ferritico.

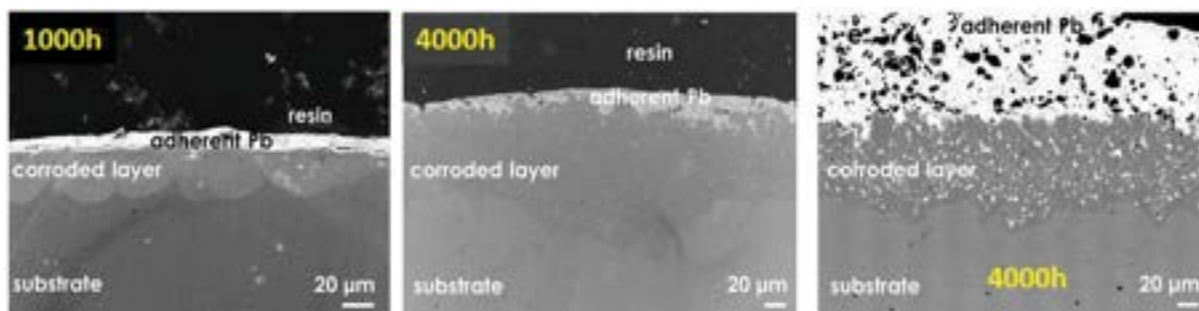


Figura 4: 15-15Ti(Si) esposto a 550°C in Pb statico con alto ossigeno disciolto (10^{-8} % in peso) per 1000 e 4000 ore. Il fenomeno prevalente è la dissoluzione in superficie [9].

La Figura 5 riporta i risultati dell'esposizioni dell'acciaio 15-15Ti(Si) in Pb fluente a 550°C con alto ossigeno disciolto per 1000 ore [10]. Anche in questo caso, essendo la concentrazione di ossigeno considerevole e sufficiente per la formazione termodinamica di magnetite sull'acciaio, si osserva il solo fenomeno ossidativo. Non si è osservato nessun fenomeno di dissoluzione preferenziale, probabilmente per la breve durata di esposizione e per l'elevato tenore di ossigeno disciolto [11]. Per prove a più lunga durata ($>>1000$ ore), è comunque atteso un fenomeno dissolutivo anche in condizioni di alto ossigeno disciolto.

Lo strato di ossido, di spessore compreso tra 5 e 10 μm , è costituito da due layer separati e ben definiti da una linea di rottura localizzata al centro. Il layer interno è costituito da ossido di Fe arricchito in Cr (ossido spinello) mentre il layer esterno è costituito da solo ossido di Fe (magnetite, Fe_3O_4), come è tipico per gli acciai esposti in piombo ad alta temperatura. Si può osservare anche che il fenomeno ossidativo presenti forme di ramificazione in direzione verticale e che, con grande probabilità, esso sia dovuto alla diffusione dell'ossigeno attraverso i bordi dei grani cristallino, zona dell'acciaio dove la diffusione dell'ossigeno è più favorita.

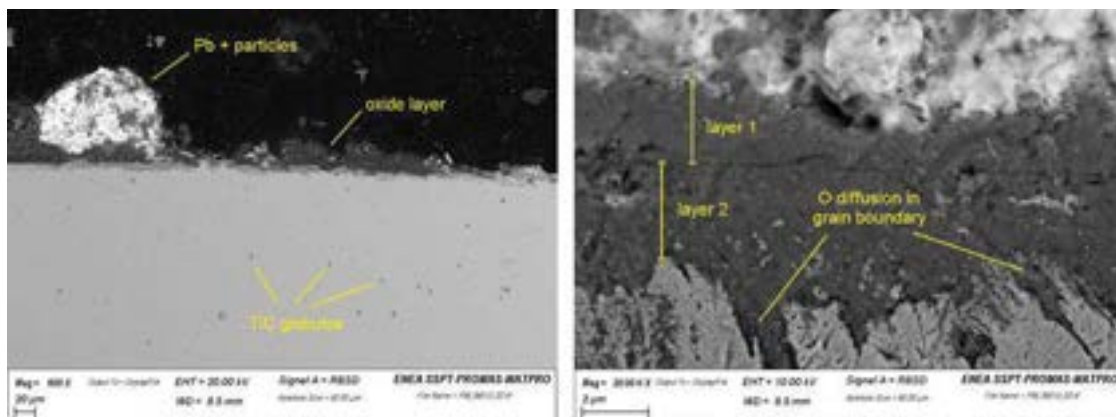


Figura 5: 15-15Ti(Si) esposto a 550°C in Pb fluente a 1.3 m/s con alto ossigeno disciolto (10^{-4} % in peso) per 1000. Il fenomeno prevalente è l'ossidazione della superficie [10].

Nelle stesse condizioni (Pb fluente, 550°C, alto ossigeno, 1000 ore) e analogamente al caso del 15-15Ti(Si), si osserva solo degradazione per ossidazione per l'acciaio DS4 (vedi Figura 6) [10]. Lo strato di ossido è spesso circa 4-5 μm ed è costituito da un layer esterno di ossido (spessore $\approx 1 \mu\text{m}$) e da un layer interno di interdiffusione dell'ossigeno. L'alumina presente sopra lo strato di ossido dell'acciaio è dovuta alla fase di lucidatura del provino effettuata con sospensione di allumina.

Anche in questo caso, è possibile osservare come la diffusione dell'ossigeno nella matrice dell'acciaio segua percorsi caratteristici. La diffusione dell'ossigeno nella matrice sembra avvenire preferenzialmente ai bordi del grano o lungo le bande di scorrimento, tenendo conto che si tratta di materiale incrudito fino al 20%.

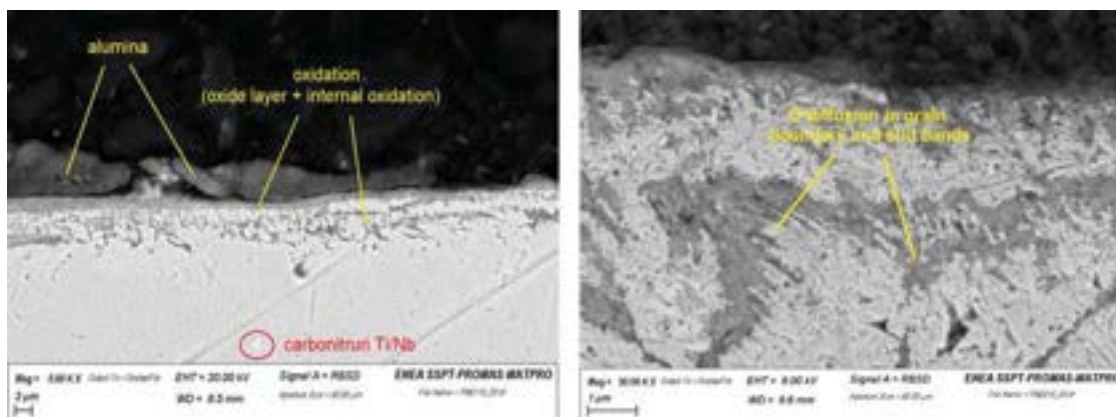


Figura 6: DS4 esposto a 550°C in Pb fluente a 1.3 m/s con alto ossigeno disciolto (10^{-4} % in peso) per 1000. Il fenomeno prevalente è l'ossidazione della superficie [10].

3 Prove di corrosione di rivestimenti

Sebbene i rivestimenti a base di allumina siano ad oggi considerati i più promettenti per la protezione di acciai strutturali a contatto con piombo liquido ad alta temperatura, nelle scorse annualità dell'AdP sono stati presi in considerazione anche rivestimenti a base di Ta metallico e TiN ceramico.

Il rivestimento testato di Ta è stato prodotto da Tantaline con tecnica CVD (Chemical Vapor Deposition) [12]. Figura 7 riporta i risultati delle prove di esposizione a 1000 ore in piombo a 480°C con alto (10^{-4} % in peso) e basso (10^{-8} % in peso) ossigeno disciolto [13]. Si osserva che, quando il rivestimento di Ta è esposto in Pb ad alta concentrazione di ossigeno, il rivestimento viene quasi completamente consumato da un fenomeno di ossidazione (il rivestimento di partenza ha uno spessore di circa 60 μm). Ciò è in accordo con la termodinamica di formazione degli ossidi secondo la quale la formazione di ossido di Tantalio Ta_2O_5 a partire da Ta metallico è assolutamente favorita nelle condizioni di esecuzione della prova [14]. Inoltre, secondo studi sperimentali effettuati sulla cinetica di ossidazione di metalli 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. È comunque da 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). 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 [15].

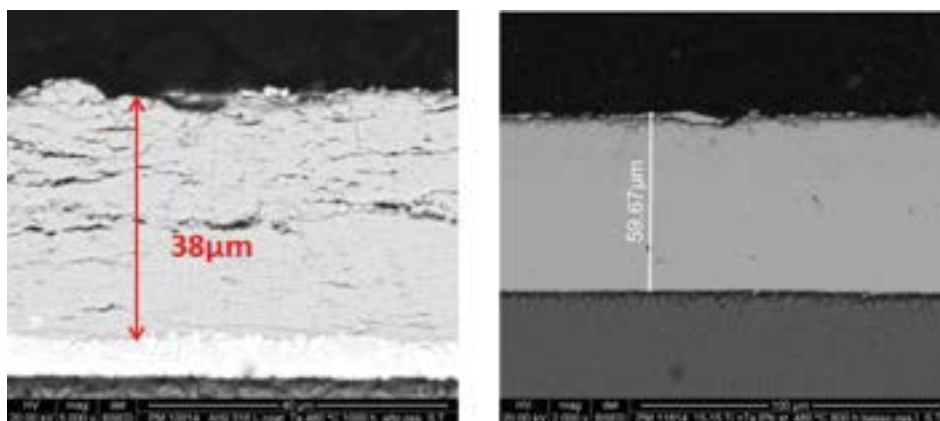
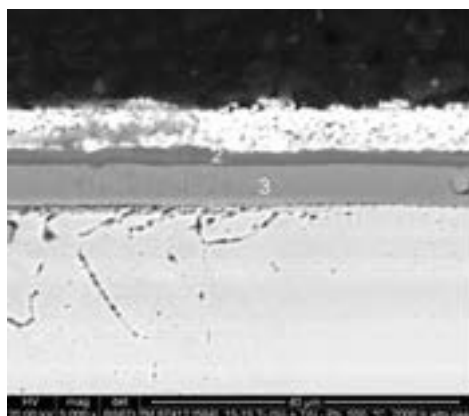


Figura 7: Rivestimento di Ta esposto a 480°C in Pb statico con alto (sinistra) e basso ossigeno (destra) disciolto per 700/1000 ore [13].

Il rivestimento di TiN testato è stato ottenuto con tecnica PVD ad arco (Physical Vapor Deposition) e prodotto da CSM. In Figura 8 sono riportati i risultati della prova di esposizione del rivestimento di TiN in piombo a 550°C con alto ossigeno disciolto per una durata di 2000 ore [8]. A seguito dell'esposizione in piombo con alto

ossigeno, si è rilevato un fenomeno ossidativo del rivestimento con formazione di ossido di Ti. Lo stesso fenomeno, accompagnato anche fenomeni di assottigliamento dello spessore, si è ottenuto anche quando il rivestimento è stato esposto alla temperatura di 480°C e concentrazione di ossigeno inferiore di un ordine di grandezza (10^{-4} % in peso) [13]. Entrambi i risultati confermano che il rivestimento è caratterizzato da bassa resistenza a ossidazione. Dal punto di vista termodinamico, la formazione di TiO_2 a partire da TiN è favorita in condizioni sperimentali ad alta temperatura, sebbene i dati disponibili in letteratura riportino una temperatura di inizio ossidazione in aria compresa tra 450 e 700°C [16,17]. Recenti studi hanno anche dimostrato che rivestimenti CVD di TiN esposti in LBE fluente a 350°C per 6000 h e sottoposti a stress statico rimangono inerti [18]. A motivo di questi risultati, sarebbe da valutare il comportamento di un rivestimento di TiN in condizioni di bassa ossigeno disciolto.

È da considerare in alternativa l'utilizzo di AlTiN, che presenta maggior resistenza all'ossidazione dello standard TiN. Analogamente come TiN, AlTiN presenta infatti ottima resistenza ad usura e può considerarsi un buon candidato come materiale ricoprimento per la protezione dell'impeller delle pompe da corrosione-erosione in piombo liquido ad elevata velocità.



% wt.	1	2	3
N	-	-	30.4
O	39.1	46.9	-
Ti	10.0	46.2	69.6
Fe	6.1	7.0	-
Pb	44.9	-	-

Figura 8: Rivestimento di TiN su acciaio 15-15Ti(Si) esposto a 550°C in Pb statico con alto ossigeno disciolto (10^{-3} % in peso) per 2000 ore [8].

È stato testato quindi il rivestimento di Al_2O_3 ottenuto con tecnica PLD (Pulsed Laser Deposition) e prodotto da IIT (Milano). Le caratteristiche di questo tipo di rivestimento sono riportate in [19,20].

La prova di esposizione, eseguita in piombo stagnante a 550°C con bassa concentrazione di ossigeno (10^{-8} % in peso) fino a 4000 ore, hanno indicato che il rivestimento non subisce fenomeni di corrosione o degradazione in queste condizioni [9]. Il comportamento esibito durante la prova è in accordo la termodinamica di formazione/stabilità degli ossidi metallici [14]: Al_2O_3 è termodinamicamente stabile nelle condizioni utilizzate di temperatura e di ossigeno in piombo e di fatto una sua degradazione/corrosione non è attesa a tempi di esposizione più lunghi.

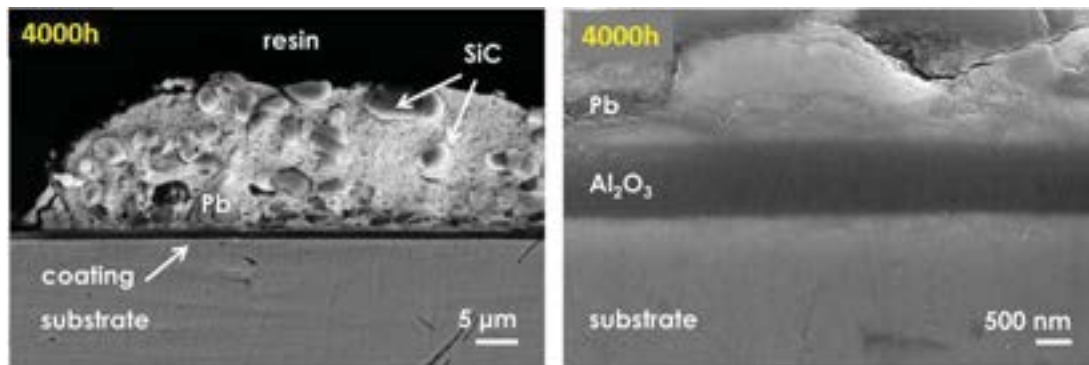


Figura 9: Rivestimento di Al_2O_3 esposto a 550°C in Pb statico con basso ossigeno disciolto (10^{-8} % in peso) per 4000 ore [9].

Infine, sono state effettuate esposizioni in piombo di trattamenti superficiali ottenuti con tecniche pack cementation ad alta temperatura. Il *diffusion layer* ottenuto con trattamento superficiale è a base FeCrAl ed è stato prodotto da CSM [21] e depositato su substrati di T91 e 15-15Ti(Si). Il *diffusion layer* è stato quindi testato in piombo statico a 550°C, bassa concentrazione di ossigeno per 1500 ore per valutare le caratteristiche di protettività del strato FeCrAl. Al termine dell'esposizione (vedi Figura 10) non sono stati rilevati fenomeni di interazione tra piombo e *diffusion layer*. Infatti, pochissimo piombo residuo, sotto forma di goccioline, è rimasto depositato sulla superficie del layer (vedi figura al centro).

A motivo di questi risultati, i FeCrAl diffusion layers ottenuti con trattamenti superficiali risultano essere molto promettenti per la protezione di componenti esposti in piombo ad alta temperatura. Trattamenti analoghi di "alluminizzazione" sono industriali e permettono di ricoprire geometrie complesse come quelle degli scambiatori di calore, dal momento che la deposizione sul substrato del materiale protettivo avviene da fase gassosa. Le caratteristiche di protettività di questi *diffusion layers* base FeCrAl risiedono nella formazione di allumina protettiva sulla superficie del *diffusion layer* stesso. L'allumina, a sua volta, diventa stabile (acquisendo quindi caratteristiche di protettività) quando opportuni rapporti Al/Cr nel *diffusion layer* sono rispettati (vedi Figura 11). In questo caso, il Cr diventa l'elemento stabilizzante dell'allumina.



Figura 10: Trattamento superficiale tipo FeCrAl su acciaio T91 esposto in Pb statico a 550°C con basso ossigeno disciolto (10^{-8} % in peso) per 1500 ore [21].

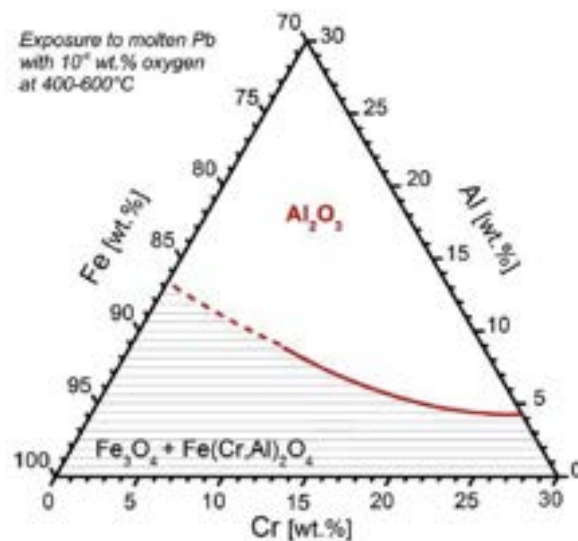


Figura 11: Campo di stabilità dell'allumina nel diagramma ternario Fe-Cr-Al per un materiale tipo FeCrAl esposto in Pb liquido nell'intervallo di concentrazione 400-600°C [22].

4 Conclusioni

Nell'ambito dell'Accordo di Programma ENEA-MiSE, sono state condotte diverse prove di esposizione in piombo di acciai nudi e ricoperti con rivestimenti/trattamenti per studiare e valutare il comportamento a corrosione. Le prove sono state condotte in condizioni stagnanti e fluenti per gli acciai nudi, e in condizioni stagnanti per i ricoprimenti/trattamenti superficiali. Lo studio è di notevole rilevanza per lo sviluppo dei sistemi LFR e si è reso necessario in quanto in letteratura non c'è disponibilità di dati sulla corrosione in Pb puro (diversamente dalla lega LBE) ed è necessario quindi ampliare il set di dati sulla corrosione in Pb attraverso prove sperimentali.

Le prove di esposizione in piombo sugli acciai austenitici nudi 15-15Ti e DS4 hanno indicato due diverse fenomenologie di degradazione della superficie in base al contenuto di ossigeno disciolto in piombo. Quando il tenore di ossigeno è elevato, il fenomeno prevalente è l'ossidazione della superficie. Diversamente, quando il tenore di ossigeno è basso, il fenomeno prevalente è la dissoluzione della superficie. Non è stato possibile fare valutazioni sull'effetto del piombo fluente sul fenomeno della corrosione-erosione dei materiali, essendo state le prove effettuate in condizioni fluenti di breve durata. A questo proposito, sono necessarie prove di lunga durata in condizioni fluenti per valutare gli effetti corrosivi-erosivi del metallo liquido fluente.

Per quanto riguarda i rivestimenti/trattamenti superficiali, sono stati presi in esame i rivestimenti costituiti da Ta metallico, TiN, Al_2O_3 e trattamenti superficiali di *diffusion coating* base FeCrAl. Tra questi, le prove di esposizione in piombo, seppur preliminari, hanno indicato che i rivestimenti di Al_2O_3 e i *diffusion layer* base FeCrAl sono i più promettenti per la protezione di acciai a contatto con piombo liquido ad alta temperatura grazie proprio alle caratteristiche di protezione offerte dal film di Al_2O_3 . Al contrario, i rivestimenti TiN e Ta metallico sono soggetti a forte ossidazione quando esposti in piombo contenente ossigeno e sono quindi da escludere come rivestimenti protettivi operanti in piombo.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione ADPFISS – LP2 – 162	Rev. 0	Distrib. L	Pag. 13	di 14
--	--	------------------	----------------------	-------------------	-----------------

Bibliografia

- [1] OECD/NEA, “Handbook on lead-bismuth eutectic alloy and lead properties, materials compatibility, thermal-hydraulics and technologies”, (2015).
- [2] G. Muller, A. Heinzl, J. Konys, G. Schumacher, A. Weisenburger, F. Zimmermann, V. Engelko, A. Rusanov, V. Markov, “Behavior of steels in flowing liquid PbBi eutectic alloy at 420-600°C after 4000-7200h”, J. Nucl. Mater. 335 (2004) 163-168.
- [3] C. Schroer, O. Wedemeyer, J. Novotny, A. Skrypnik, J. Konys, “Selective leaching of nickel and chromium from type 316 austenitic steel in oxygen-containing lead-bismuth eutectic (LBE)”, Corros. Sci. 84 (2014) 113-124.
- [4] J. Zhang, N. Li, “Review of the studies on fundamental issues in LBE corrosion”, J. Nucl. Mater. 373 (2008) 351-377.
- [5] S. Bassini, “Coolant Chemistry in ALFRED Demonstrator”, FALCON Consortium private Document, Technical report LR-D-S-201 (2016).
- [6] S. De Vrieze, N. De Wispelaere, “15x15 Ti Production and Procurement”, Accordo di Programma ENEA-MiSE, Report RdS/2012/045.
- [7] C. Cristalli, “Double Stabilized Stainless Steels Procurement”, Accordo di Programma ENEA-MiSE, Report RdS/2013/035.
- [8] S. Bassini, “Prove di corrosione su materiali strutturali ricoperti in piombo stagnante”, Accordo di Programma ENEA-MiSE, Report ADPFISS-LP2-069 (2014).
- [9] F. García Ferré, A. Mairov, D. Iadicicco, M. Vanazzi, S. Bassini, M. Utili, M. Tarantino, M. Bragaglia, F.R. Lamastra, F. Nanni, L. Ceseracciu, Y. Serruys, P. Trocellier, L. Beck, K. Sridharan, M.G. Beghi, F. Di Fonzo, “Corrosion and radiation resistant nanoceramic coatings for lead fast reactors”, Corros. Sci. 124 (2017) 80-92.
- [10] S. Bassini, “Prove di corrosione in piombo stagnante e fluente”, Accordo di Programma ENEA-MiSE, Report ADPFISS-LP2-149 (2017).
- [11] Y. Kurata, “Corrosion behavior of cold-worked austenitic stainless steels in liquid lead-bismuth eutectic”, J. Nucl. Mater. 448 (2014) 239-249.
- [12] <https://tantaline.com/>
- [13] S. Bassini, “Prove di corrosione su materiali strutturali ricoperti in piombo stagnante in funzione del tenore di ossigeno”, Accordo di Programma ENEA-MiSE, Report ADPFISS-LP2-098 (2015).
- [14] Uhlig’s Corrosion Handbook”, Third Edition Edited by R. Winston Revie (2011).
- [15] A. Weisenburger, “Lead Cooled Reactors – Material Issue”, Nuclear 2012 May 16-18, Pitesti (Romania).
- [16] 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 ADPFISS – LP2 – 162	Rev. 0	Distrib. L	Pag. 14	di 14
--	--	------------------	----------------------	-------------------	-----------------

- [17] H.Y. Chen, F. H. Lu, H. C. Shih, “Oxidation Mechanism of Titanium Nitride Films” Abs. 4, 205th Meeting, 2004 The Electrochemical Society, Inc.
- [18] H. Glasbrenner, F. Groschel, “Exposure of pre-stressed T91 coated with TiN, CrN and DLC to Pb-55.5Bi”, J. Nucl. Mater. 356 (2006) 213-221.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] A. Bellucci, A. Denti, M. Fortunato, F.R. Lamastra, F. Franceschetti, F. Nanni, M. Angiolini, “Sviluppo di ricoperture a base FeCrAl per la protezione di materiali strutturali operanti in sistemi nucleari refrigerati a piombo”, Accordo di Programma ENEA-MiSE, Report RdS/2015/125 (2016)
- [22] A. Jianu, R. Fetzner, A. Weisenburger, S. Doyle, M. Bruns, A. Heinzl, P. Hosemann, G. Mueller, “Stability domain of alumina thermally grown on FeCrAl-based model alloys and modified surface layers exposed to oxygen-containing molten Pb”, J. Nucl. Mater. 470 (2016) 68-75.