



Ricerca di Sistema elettrico

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

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

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

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

Settembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2017

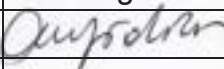
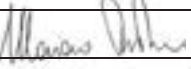
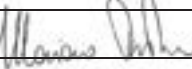
Area: Generazione di Energia Elettrica con Basse Emissioni di Carbonio

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 – 160		Distrib. L	Pag. 1	di 30
Titolo Sviluppo di ricoperture per la protezione di materiali strutturali operanti in sistemi nucleari refrigerati a piombo mediante tecniche di diffusion coating							
Descrittori Tipologia del documento: Rapporto Tecnico Collocazione contrattuale: Accordo di programma ENEA-MSE su sicurezza nucleare e reattori di IV generazione Argomenti trattati: Generation IV reactors Caratterizzazione dei materiali Tecnologia dei Metalli Liquidi							
Sommario Tra le tecniche che possono essere utilizzate per proteggere i componenti dei reattori raffreddati a metalli liquidi pesanti dalla corrosione e dal deterioramento delle proprietà meccaniche, l'adozione di opportuni rivestimenti e trattamenti superficiali è fra le più promettenti. Per una data tecnologia di deposizione si rende pertanto necessario l'esecuzione di test approfonditi per valutare i limiti di applicabilità rispetto alle proprietà meccaniche e di corrosione nell'ambiente previsto. Il presente documento riporta sulla caratterizzazione in piombo di rivestimenti allumina formers, ottenuti per deposizione e diffusione da fase gassosa, che reagendo con l'ossigeno disciolto nel metallo fuso in un ampio intervallo di concentrazioni, formano uno strato passivante protettivo da fenomeni di ossidazione ed erosione sugli acciai che fungono da substrato.							
Note Autori: M. Bragaglia, F.R. Lamastra, F. Nanni (UNITV), M. Angiolini, S. Bassini (ENEA)							
Copia n.			In carico a:				
2			NOME				
			FIRMA				
1			NOME				
			FIRMA				
0	EMISSIONE	21/11/2018	NOME	M. Angiolini	M. Tarantino	M. Tarantino	
			FIRMA				
REV.	DESCRIZIONE	DATA		REDAZIONE	CONVALIDA	APPROVAZIONE	

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione ADPFISS – LP2 – 160	Rev. 0	Distrib. L	Pag. 2	di 30
--	--	------------------	----------------------	------------------	-----------------

Indice

1. Introduzione	3
2. Caratterizzazione microstrutturale dei rivestimenti vergini	5
3. Caratterizzazione microstrutturale dei rivestimenti esposti 2000h in piombo fuso ad alta concentrazione di ossigeno	12
4. Caratterizzazione microstrutturale dei rivestimenti esposti 1000h in piombo fuso a bassa concentrazione di ossigeno.....	19
5. Test di microdurezza.....	27
6. Conclusioni	29
7. Bibliografia	30

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione ADPFISS – LP2 – 160	Rev. 0	Distrib. L	Pag. 3	di 30
--	--	------------------	----------------------	------------------	-----------------

1. Introduzione

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

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

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

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

Riguardo all'ambiente specifico dei metalli liquidi pesanti, il lavoro di ricerca svolto durante l'ultimo decennio ha dimostrato che i materiali convenzionali per applicazioni nucleari presentano problemi di corrosione e/o infragilimento in HLM. Il controllo ambientale, vale a dire le operazioni a tenore di ossigeno controllato e condizioni di bassa temperatura per mantenere bassi livelli di ossidazione (Active Oxygen Control, AOC) si sono mostrati efficaci nel permettere la formazione ed il mantenimento di uno strato ossidato autorigenerante sulla superficie degli acciai, riducendo così la corrosione e la contaminazione del refrigerante.

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

Lo sviluppo di materiali resistenti alla corrosione in HLM è un'opzione promettente nel lungo termine. Ad esempio le leghe allumina former in via di sviluppo in anni recenti hanno mostrato buone prestazioni rispetto agli acciai convenzionali in HLM. Tuttavia, a breve termine, e considerando i tempi necessari per il licensing richiesto

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	ADPFISS – LP2 – 160	0	L	4	30

per l'uso specifico, la soluzione più praticabile sembra essere lo sviluppo di rivestimenti per materiali strutturali convenzionali che ha il potenziale vantaggio, rispetto allo sviluppo di nuove leghe, di impiegare materiali strutturali con proprietà note e codificati dal riferimento standard e demandare la protezione dal metallo liquido a trattamenti superficiali.

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

Precedenti sperimentazioni hanno mostrato la buona performance di rivestimenti su acciaio a base di materiali allumina formers come le leghe FeAl e FeCrAl. I rivestimenti FeCrAl ottenuti per diffusion coatings presentano il vantaggio di realizzare naturalmente un trattamento superficiale con arricchimento superficiale ottenuto attraverso la diffusione ad alta temperatura. In questo modo si ottiene, dopo opportuna ottimizzazione, una variazione graduale della concentrazione dei vari elementi ed in corrispondenza una variazione graduale delle proprietà termomeccaniche. Questo permette di avere un sistema rivestimento+substrato più resistente alle sollecitazioni termomeccaniche.

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

Il materiale scelto come substrato è stato l'acciaio austenitico 316L. L'alluminizzazione è stata sviluppata dalla ditta Inglese Diffusion Coatings utilizzando una tecnologia proprietaria per pack cementation che prevede la produzione dei vapori precursori e la deposizione della lega e successiva diffusione nel substrato. Questo processo permette di realizzare trattamenti di alluminizzazione a costi contenuti su geometrie molto complesse.

Il presente documento riporta sulla caratterizzazione microstrutturale e per microindentazione di rivestimenti allumina formers FeCrAl su acciaio 316L. Le caratterizzazioni sono state eseguite prima e dopo l'esposizione al piombo per tempi e tenore di ossigeno differenti.

2. Caratterizzazione microstrutturale dei rivestimenti vergini

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

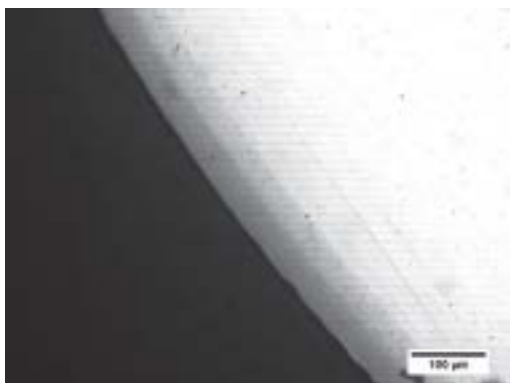


Fig. 1 Micrografia MO diffusion coating 200x

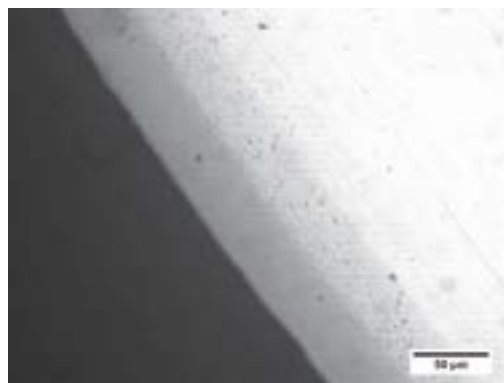


Fig.2 Micrografia MO diffusion coating 400x

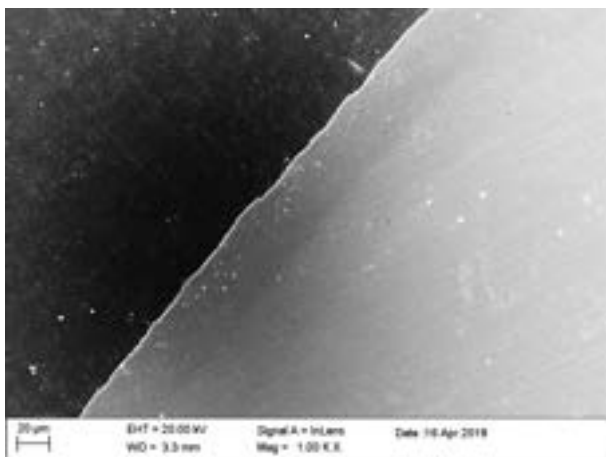


Fig. 3 Micrografia SEM diffusion coating

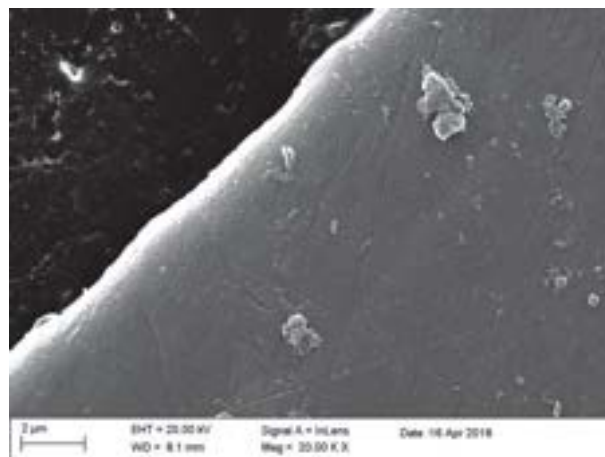


Fig.4 Micrografia SEM diffusion cating

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

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

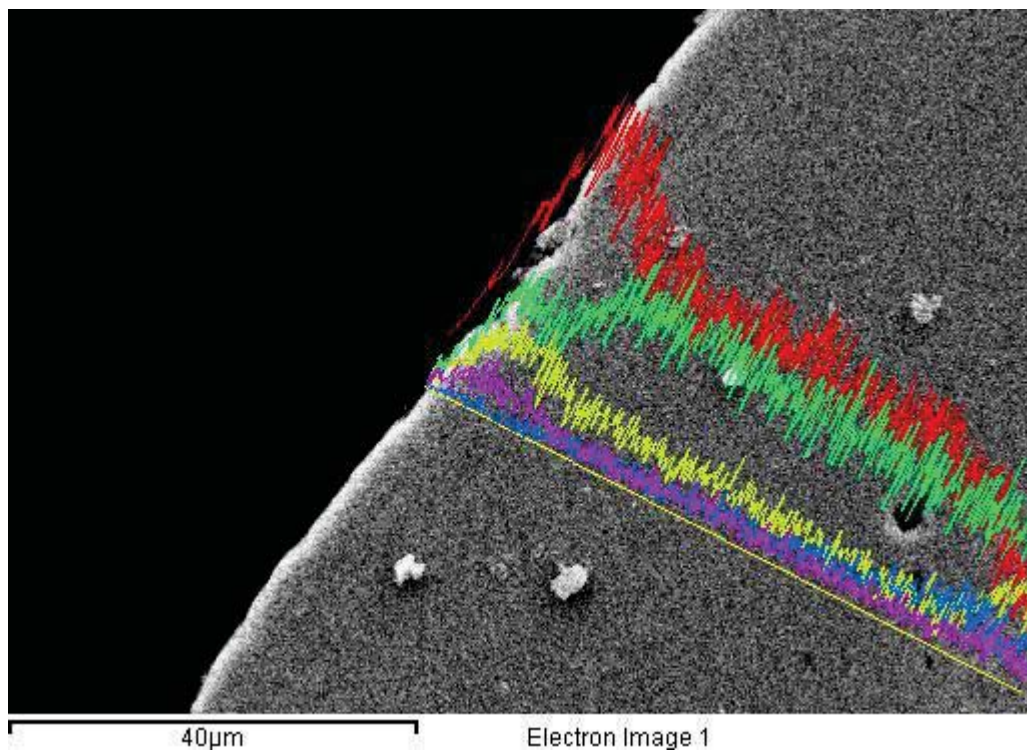


Fig.5 Analisi EDX di linea su diffusion coating

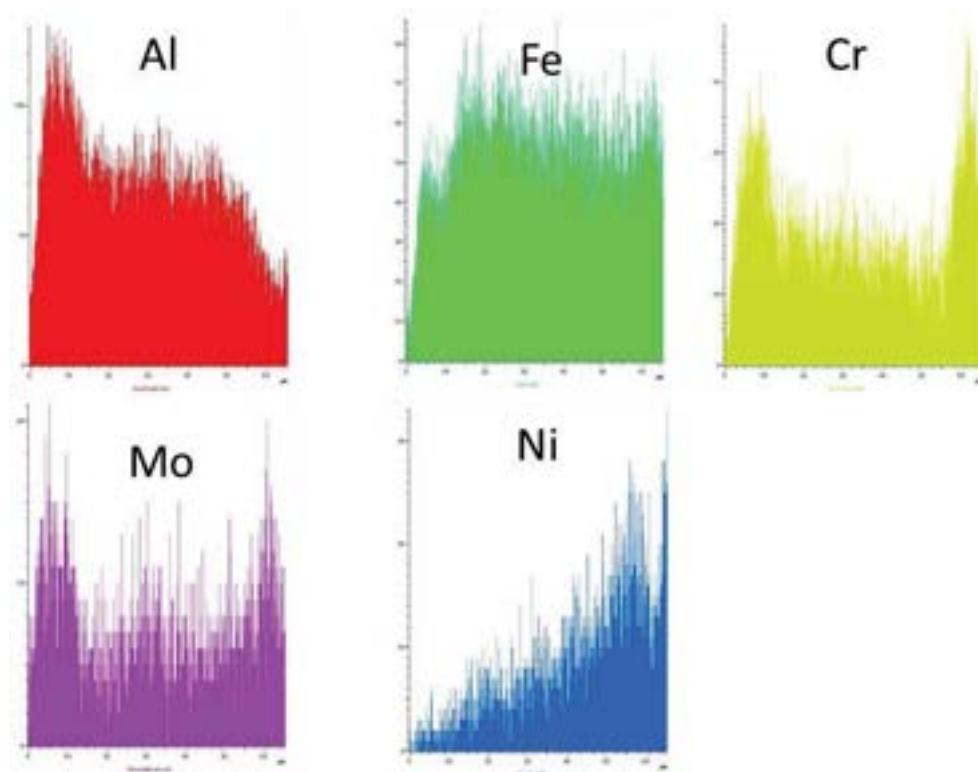


Fig.6 Andamento degli elementi di interesse lungo l'EDX di linea

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

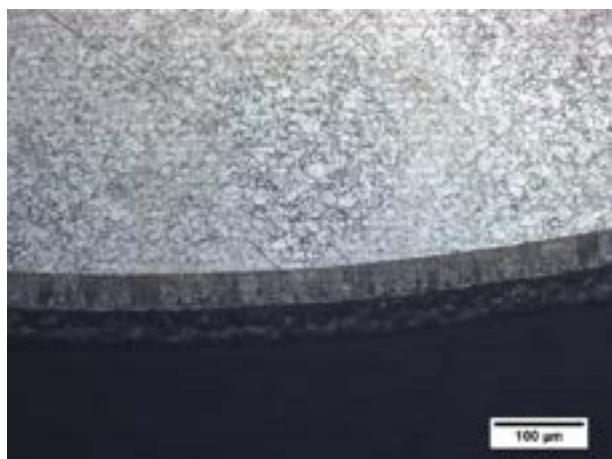


Fig.7 Micrografia MO diffusion coating dopo etching 200X

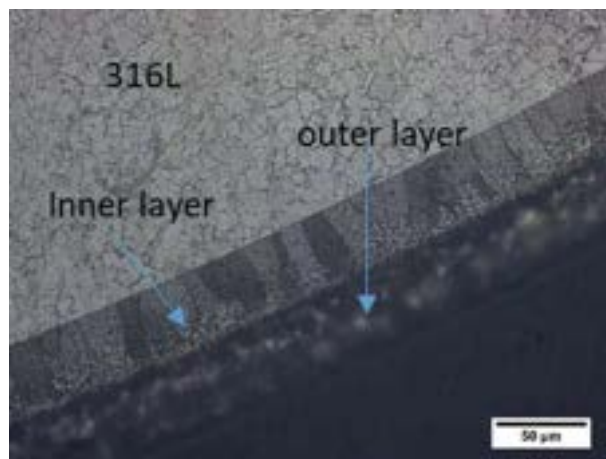


Fig.8 Micrografia MO diffusion coating dopo etching 400X

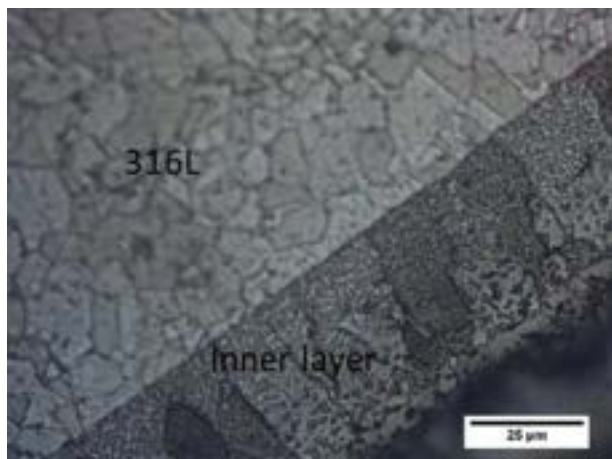


Fig.9 Micrografia MO diffusion coating dopo etching 1000X

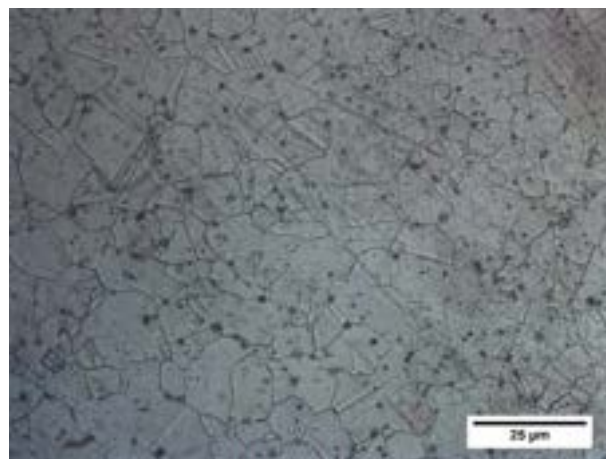


Fig.10 Micrografia MO substrato AISI 316L dopo etching

I provini sono stati successivamente sottoposti ad etching chimico con acqua regia per evidenziare la microstruttura del diffusion coating e del substrato in acciaio. Come si può osservare nelle micrografie ottiche Fig. 7-10 l'inner layer dopo attacco

chimico mostra una microstruttura a grani cristallini in cui si nota la presenza di precipitati, per l'outer layer non è stata riscontrata la presenza di grana cristallina probabilmente perché risponde in modo diverso all'attacco chimico. Infine il substrato mostra la microstruttura austenitica caratteristica degli acciai AISI 316L, si nota la presenza di geminati. Per il substrato in acciaio è stato valutato il grain size number secondo la metodologia ASTM che risulta essere pari a 10 e successivamente il diametro medio del grano che risulta essere di 7 μm .

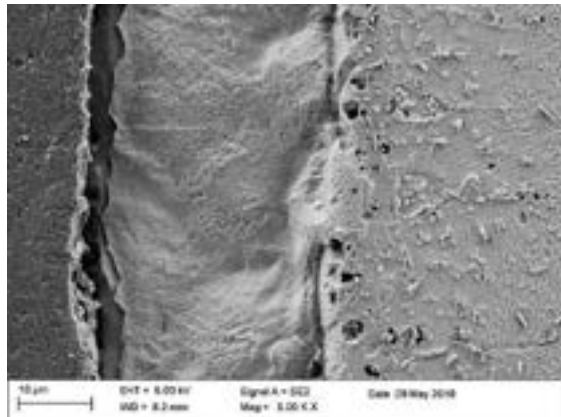


Fig. 11 Micrografia SEM diffusion coating

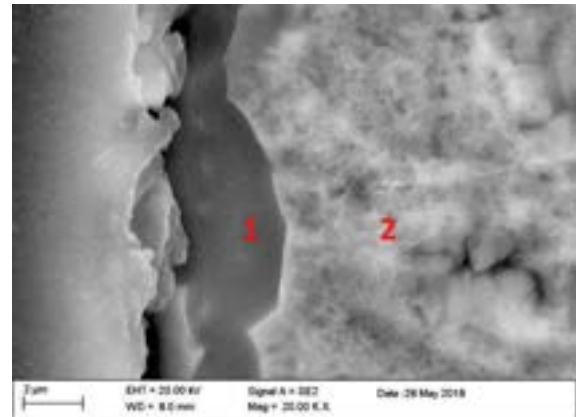


Fig.12 Micrografia SEM strato sottile più superficiale e outer layer

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

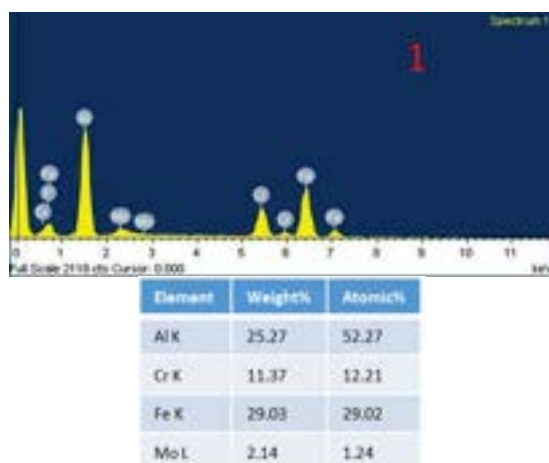
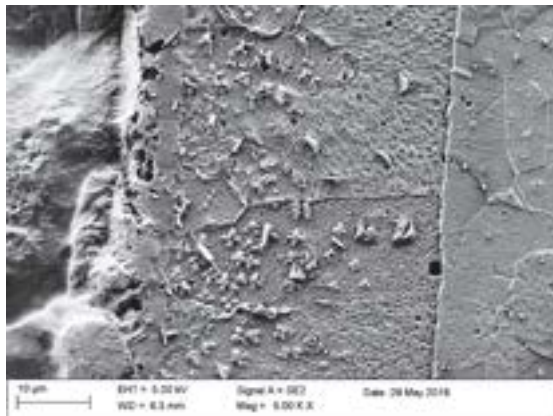


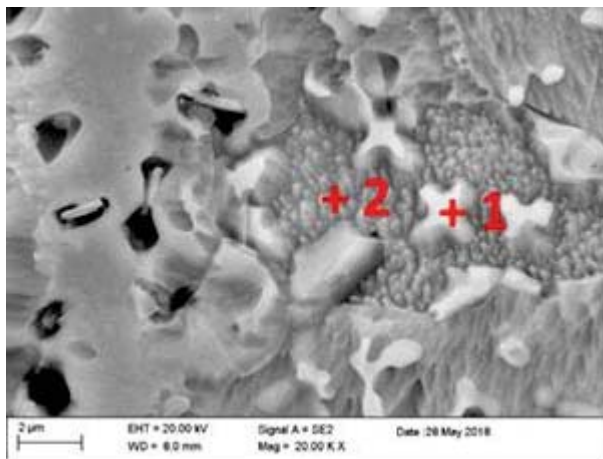
Fig.13 (a) Spettro EDS e composizione elementare del punto 1 di Fig. 12



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



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



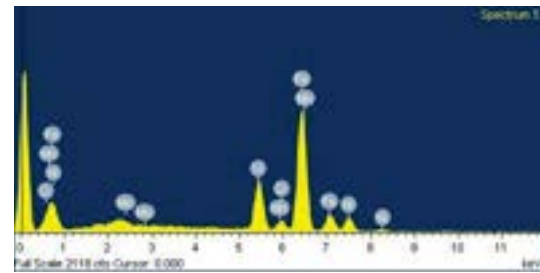
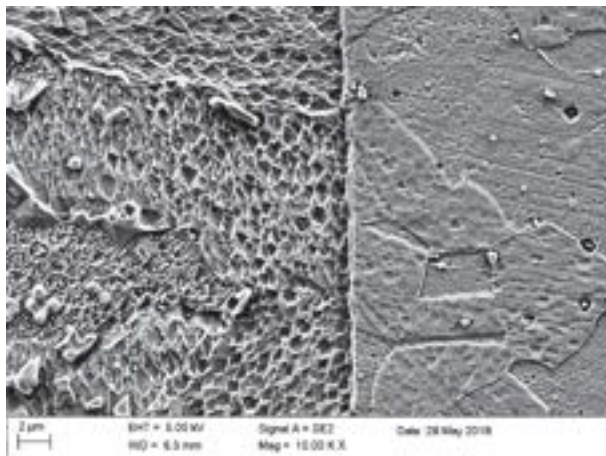
Element	Weight%	Atomic%
Al K	2.27	5.57
Cr K	16.04	20.43
Fe K	51.19	60.68
Ni K	2.81	3.17
Mo L	1.26	0.87

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

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

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

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



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

Fig. 16 Micrografia SEM interfaccia substrato diffusion coating

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

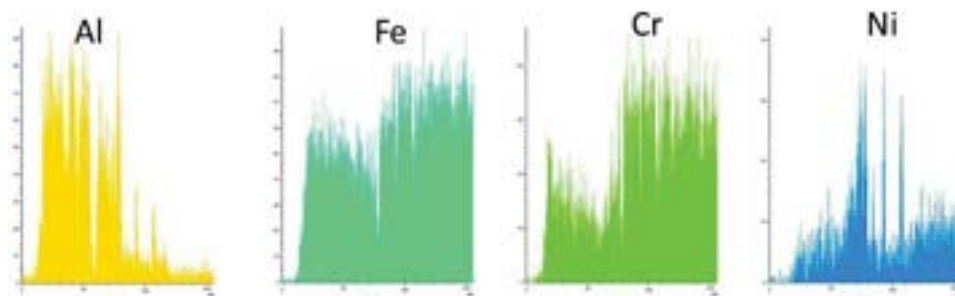
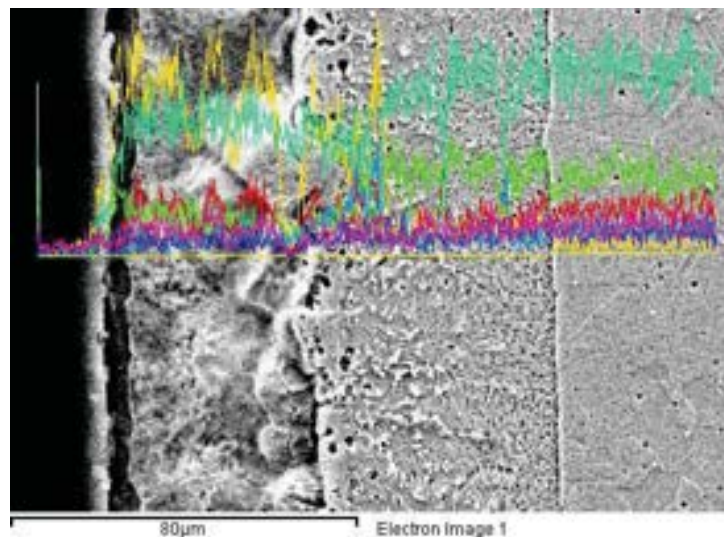


Fig.18 EDX di linea su provino diffusion coating dopo etching

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

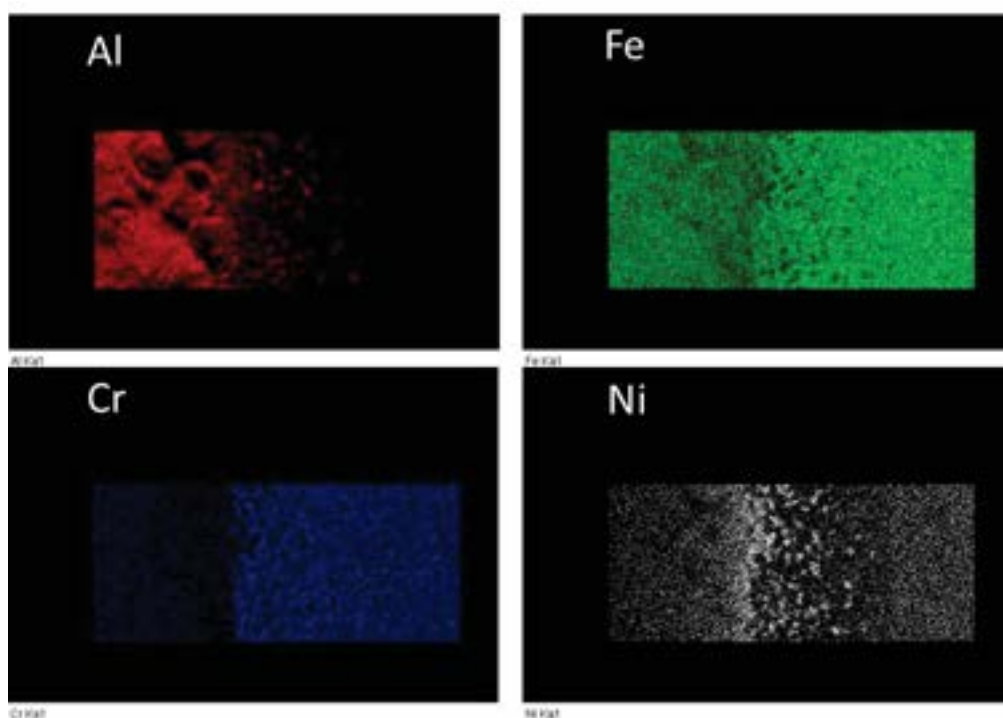
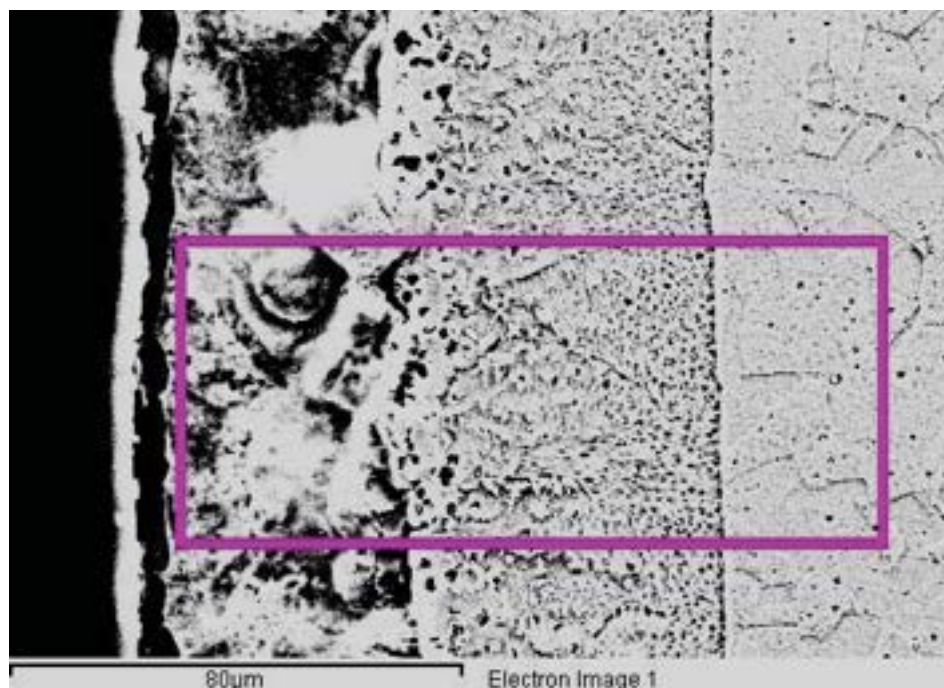


Fig. 19 Mappe EDX su diffusion coating dopo etching

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

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

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

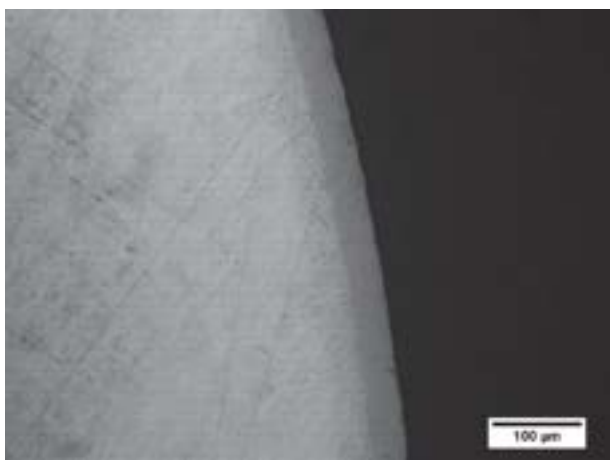


Fig. 20 Micrografia MO diffusion coating dopo esposizione a Pb fuso 100X

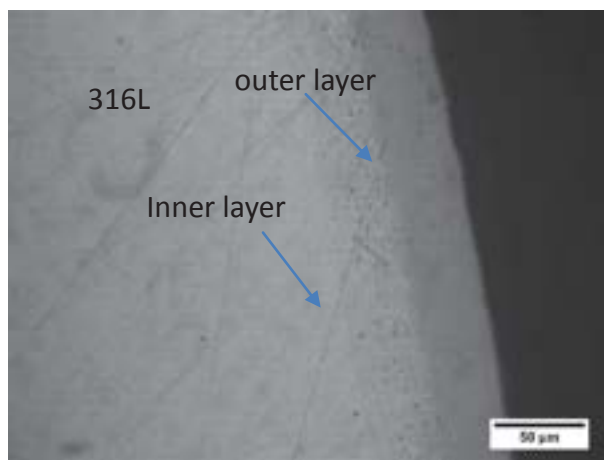


Fig. 21 Micrografia MO diffusion coating dopo esposizione a Pb fuso 400X

Dalle micrografie acquisite al microscopio ottico (Nickon Epiphot TM) riportate in Fig. 20 e 21 è possibile osservare che il diffusion coating non ha subito significative variazioni a seguito dell'immersione in Pb fuso: il coating appare ancora ben adesivo al substrato, molto compatto e costituito da un inner layer e un outer layer per i quali lo spessore e la microstruttura sono rimasti pressoché invariati a seguito dell'esposizione. L'analisi SEM/EDS (FEG-SEM, Leo Supra 35) hanno confermato l'integrità del coating dopo la permanenza in piombo fuso (Fig.22). Sempre in Fig. 22 è possibile osservare i 3 strati che costituiscono il diffusion coating esposto in Pb fuso, analogamente a quanto riscontrato nel campione prima dell'esposizione:

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

È stata inoltre individuata una scaglia superficiale formata probabilmente da piombo e ossido di piombo come suggerito dall'analisi EDX puntuale riportata in Fig. 23, che non sembra aver penetrato il rivestimento. Infatti eseguendo l'EDX su un punto del layer esterno vicino alla scaglia di piombo/ossido di piombo (Fig. 24), la concentrazione di piombo cala drasticamente e il quantitativo rilevato lascia pensare che sia dovuto più a segnali derivanti dalla zona della scaglia di piombo investita ancora dalla pera elettronica. L'analisi SEM non ha rilevato la formazione di una scaglia di ossido di alluminio, sebbene sia presente nell'EDX puntuale il segnale dell'ossigeno (Fig. 24). L'eventuale formazione di una scaglia di allumina va investigata attraverso analisi XRD e/o XPS.

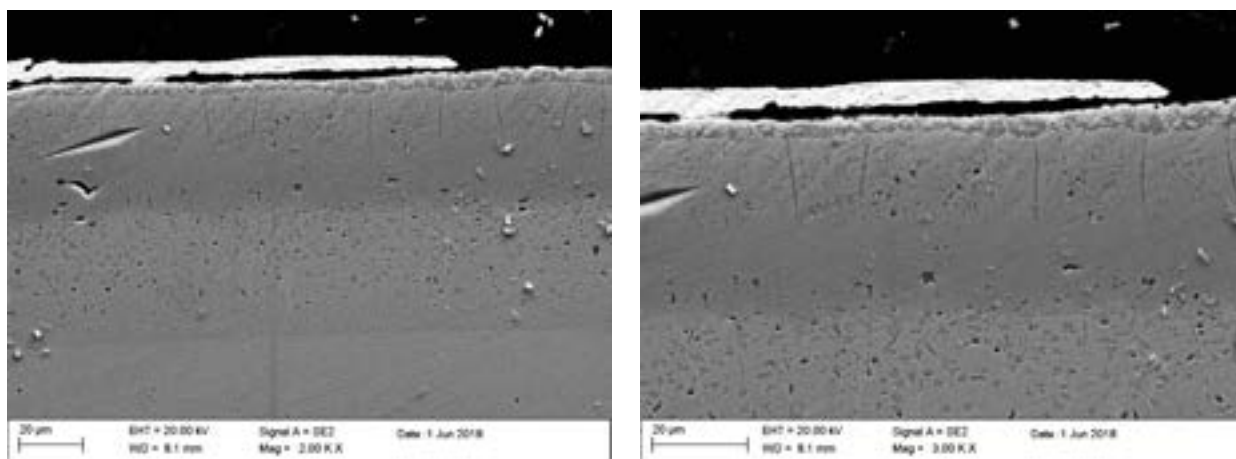
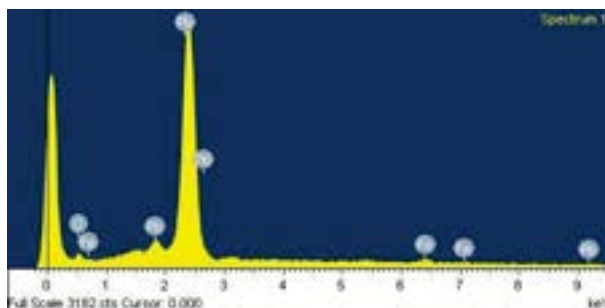
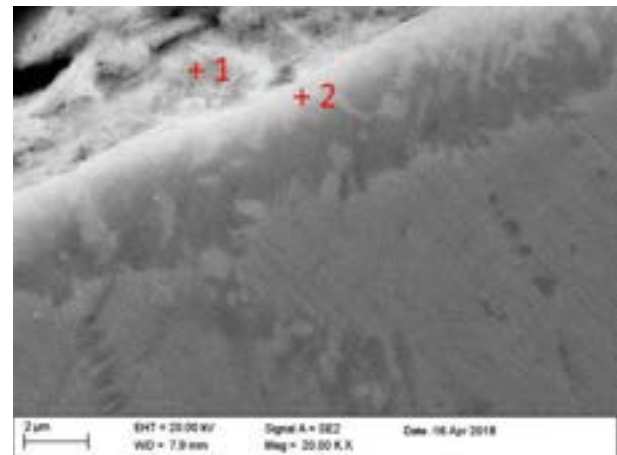
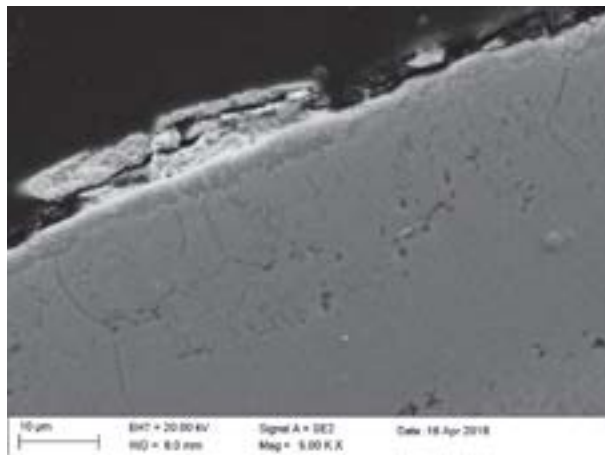
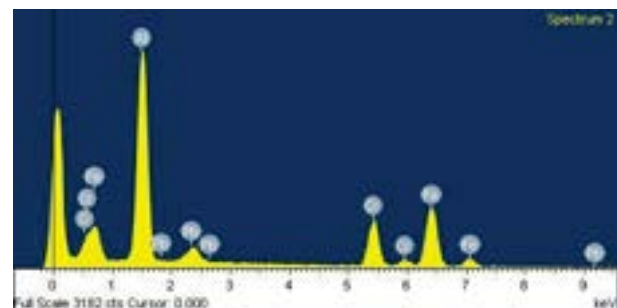


Fig. 22 Micrografie SEM diffusion coating e scaglia di piombo

Le concentrazioni di Al, Fe e Cr nel layer esterno (Fig. 24) sono confrontabili con quelle prima dell'esposizione (vedi Fig. 13a). I provini sono stati sottoposti ad etching chimico con una soluzione di acqua regia per evidenziare la microstruttura del coating e del substrato, come riportato nelle micrografie in figura 25, 26 e 27. Il diffusion coating non ha subito variazioni significative delle caratteristiche microstrutturali a seguito del bagno in Pb fuso, nel substrato AISI 316L è ancora possibile riscontrare la presenza di grani austenitici (Fig. 28), i cui bordi di grano risultano più smussati rispetto a quanto osservato nel provino non corrosivo in Pb fuso, e l'assenza di geminati. L'esposizione in Pb fuso ha causato un lieve ingrossamento dei grani dell'acciaio: sebbene il grain size number ASTM sia ancora 10, il diametro medio del grano è leggermente maggiore del non esposto ed è pari a 7.5 micron.



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



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

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

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

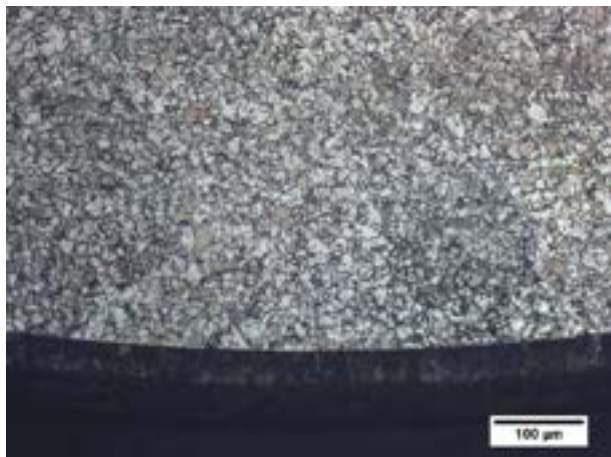


Fig. 25 Micrografia MO 200X provino esposto in Pb fuso

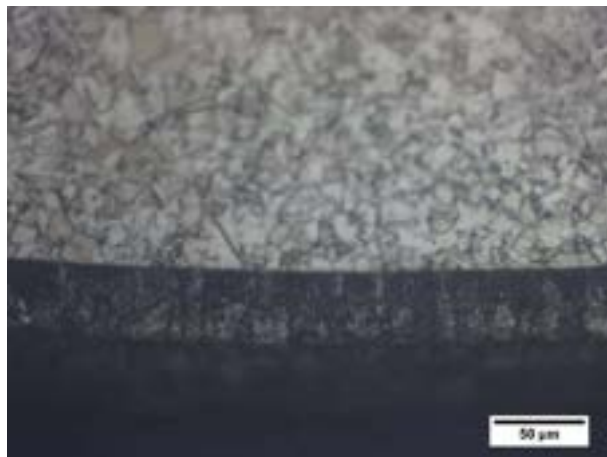


Fig. 26 Micrografia MO 400X provino esposto in Pb fuso

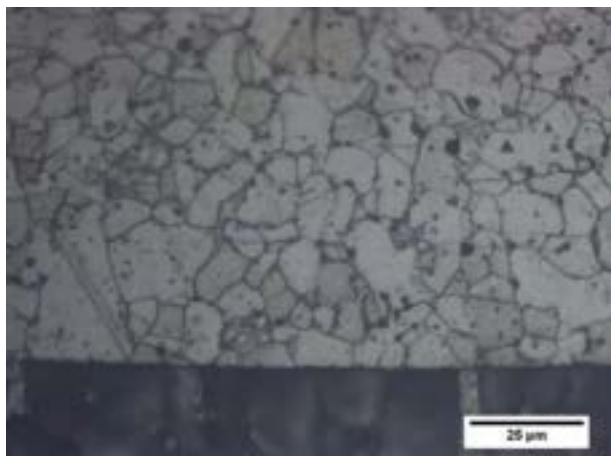


Fig. 27 Micrografia MO 400X provino esposto in Pb fuso

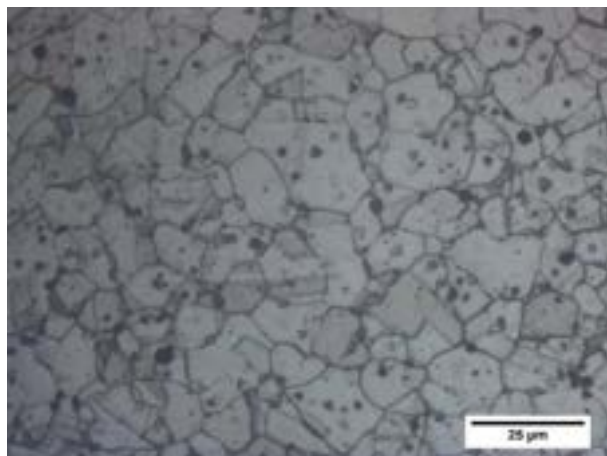


Fig. 28 Micrografia MO 400X substrato AISI 316L post esposizione Pb fuso

Ciò è probabilmente imputabile a fenomeni di distensione che sono avvenuti durante l'esposizione a 550°C. L'analisi SEM dei provini ha confermato l'assenza di modifiche microstrutturali nel diffusion coating a seguito dell'immersione in Pb (Fig. 29).

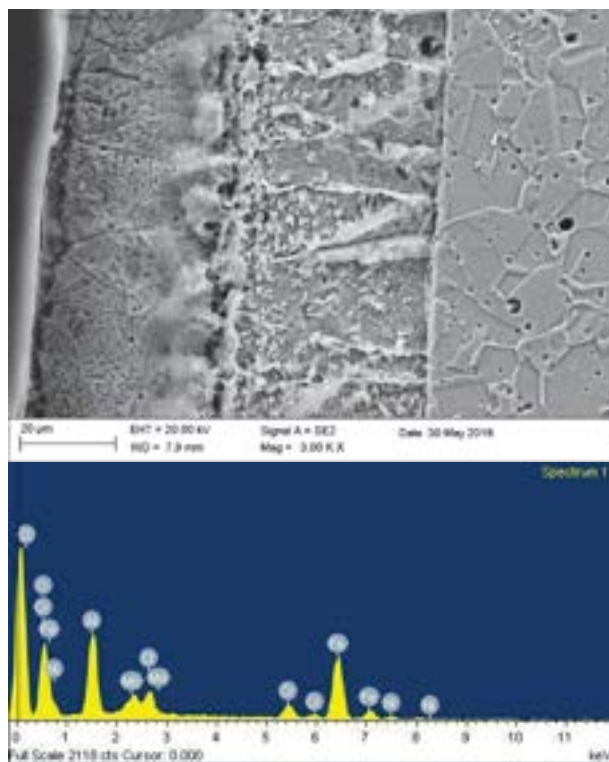


Fig. 29 Micrografia SEM diffusion coating dopo etching e spettro EDX 1

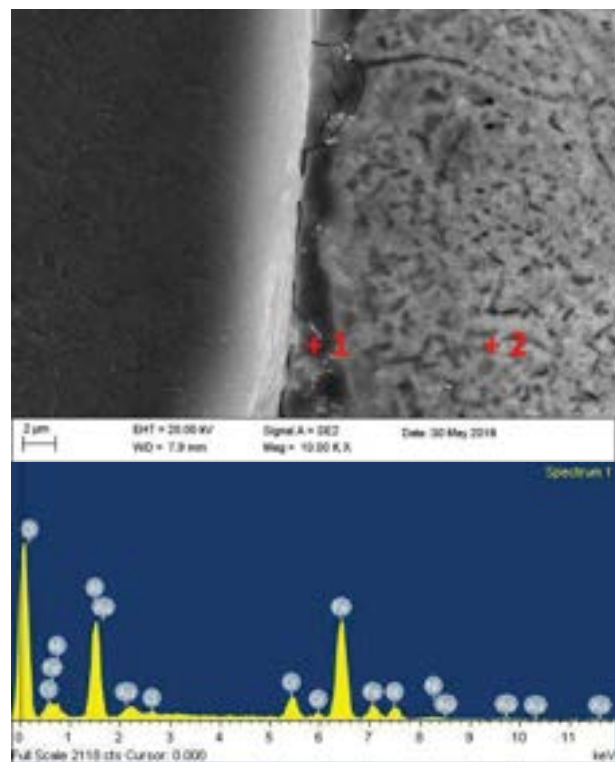


Fig. 30 Micrografia SEM layer esterno dopo etching e spettro EDX 2

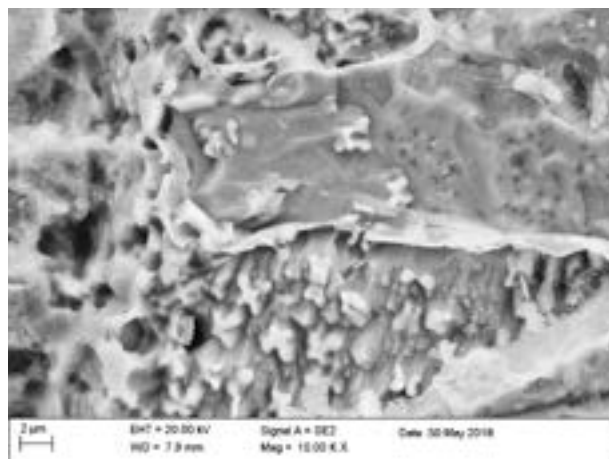


Fig. 31 Micrografia SEM diffusion coating inner layer precipitati ricchi in Ni

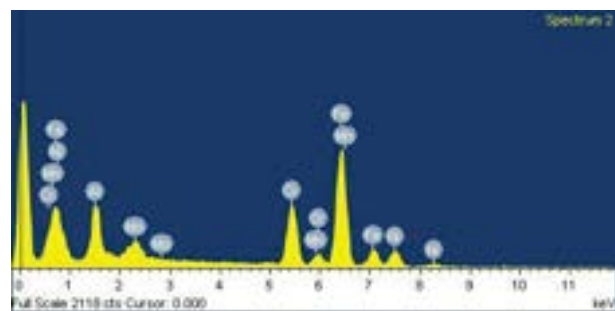


Fig. 32 Spettro EDX matrice inner layer ricca in Fe Cr e Al.

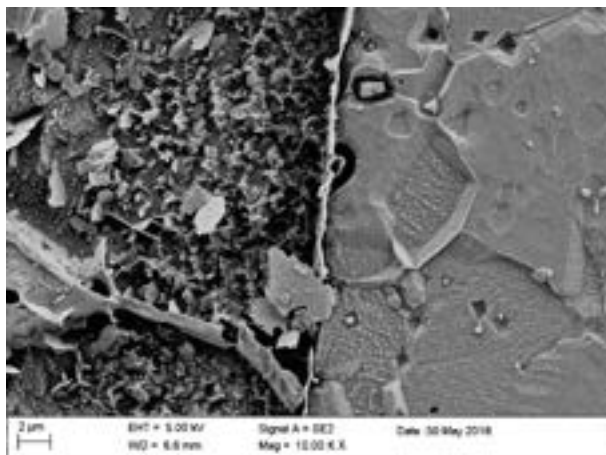


Fig.33 Micrografia SEM interfaccia inner layer substrato 316L post esposizione Pb

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

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

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

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

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

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

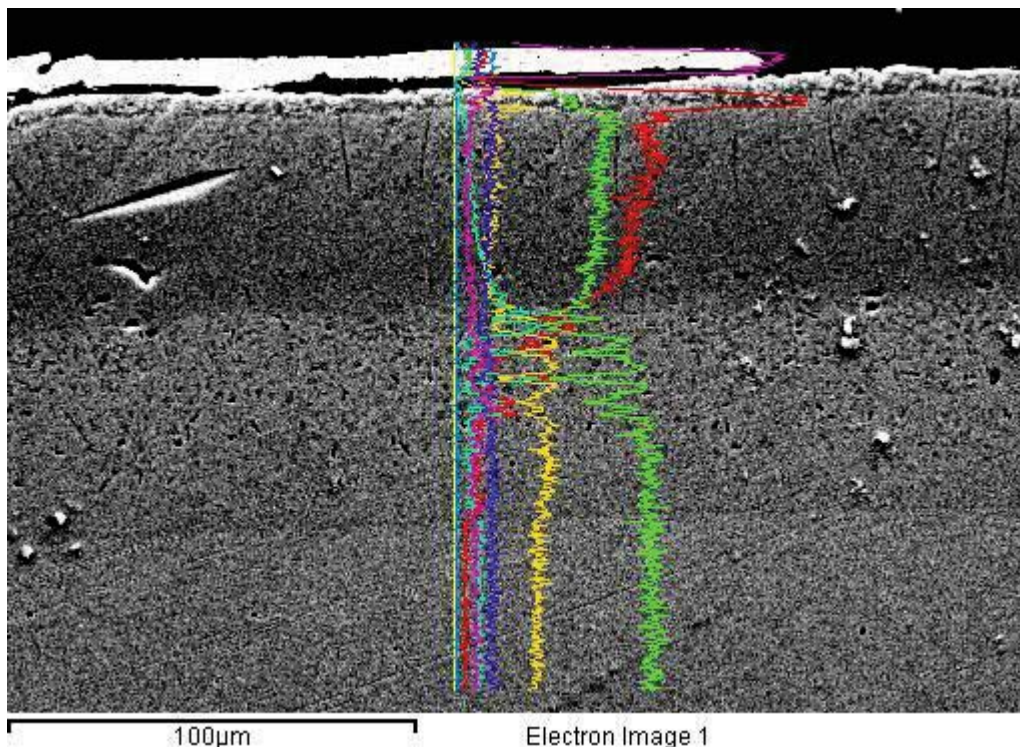


Fig. 35 EDX di linea sul provino esposto in Pb fuso dopo etching chimico

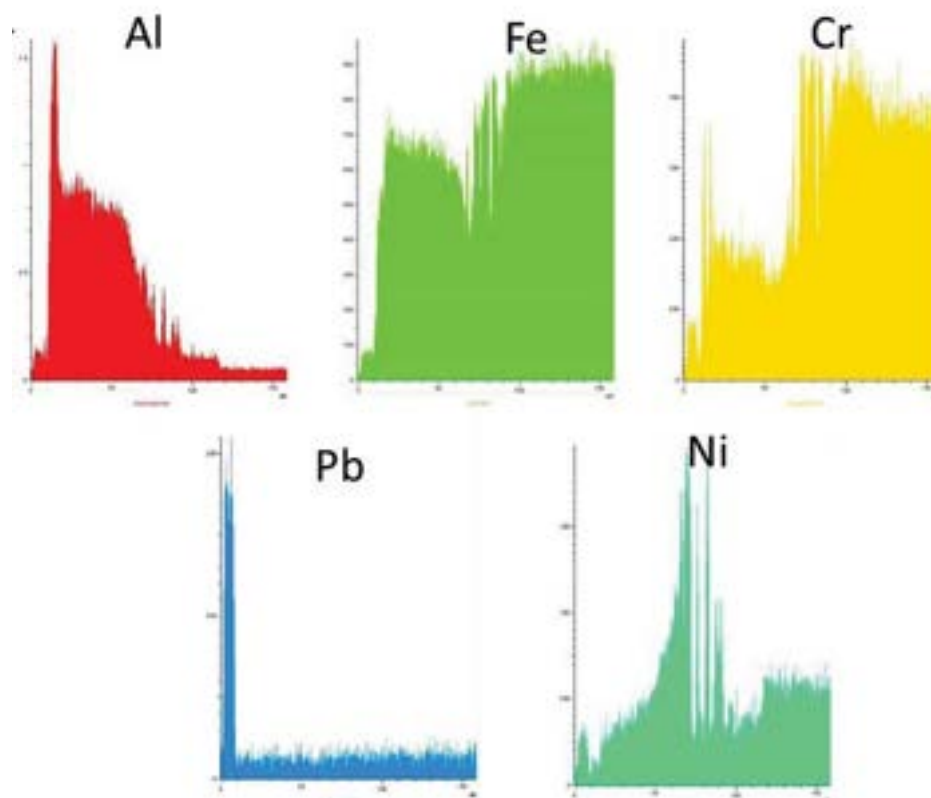


Fig.36 andamento dei vari elementi lungo l'EDX di linea

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

I provini caratterizzati sono stati esposti 1000 h in Pb fuso a concentrazione di ossigeno pari a 10^{-8} %wt, alla temperatura di 550°C. I provini sono stati sezionati tramite troncattrice metallografica di precisione, inglobati in pasticche di resina epossidica e successivamente lappati con carte SiC a grana decrescente e lucidati su panni nappati e sospensione diamantata da 9 e 3 micron. I provini sono stati caratterizzati attraverso microscopia ottica (Nikon Epiphot TME) ed analisi SEM/EDS (FEG-SEM, Leo Supra 35).

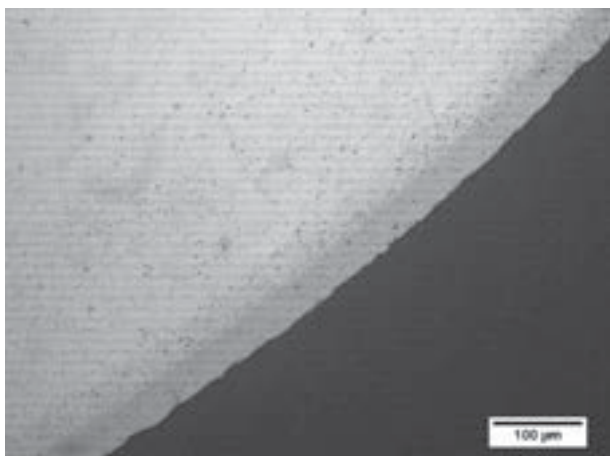


Fig. 37 Micrografia MO rivestimento Pb 1000h 100x

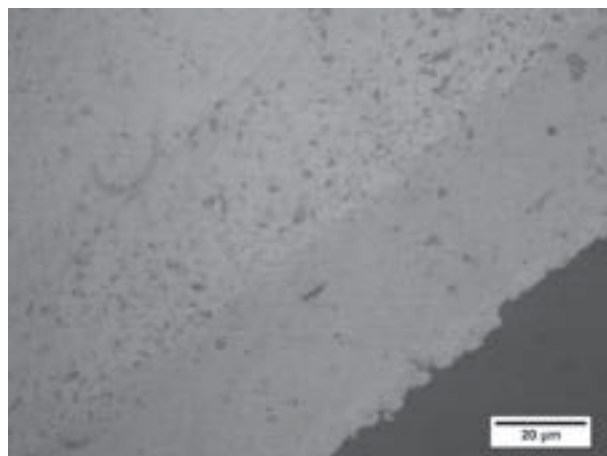


Fig.38 Micrografia MO rivestimento Pb 1000h 1000x

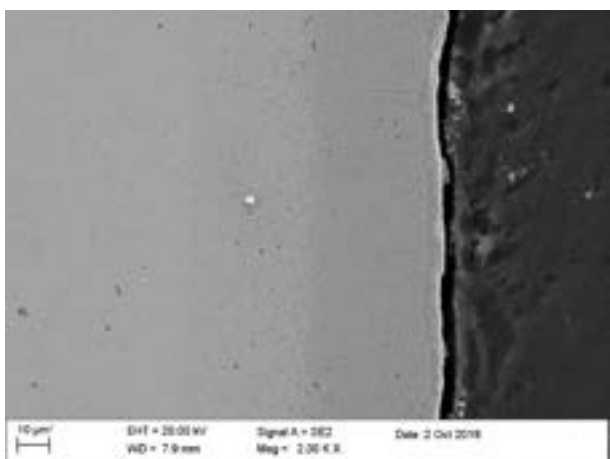


Fig. 39 micrografia SEM rivestimento dopo esposizione Pb 1000h

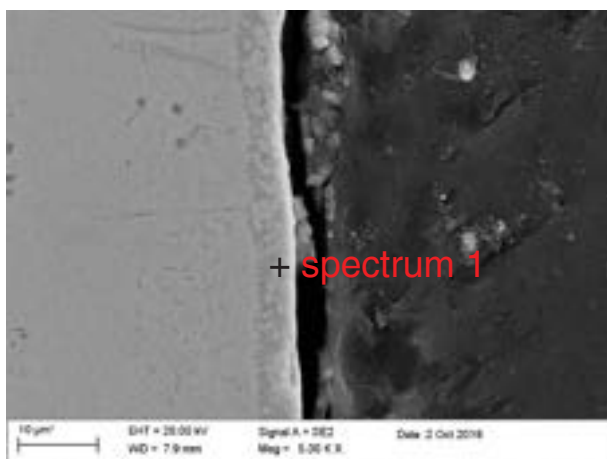


Fig. 40 micrografia SEM rivestimento dopo esposizione Pb 1000h

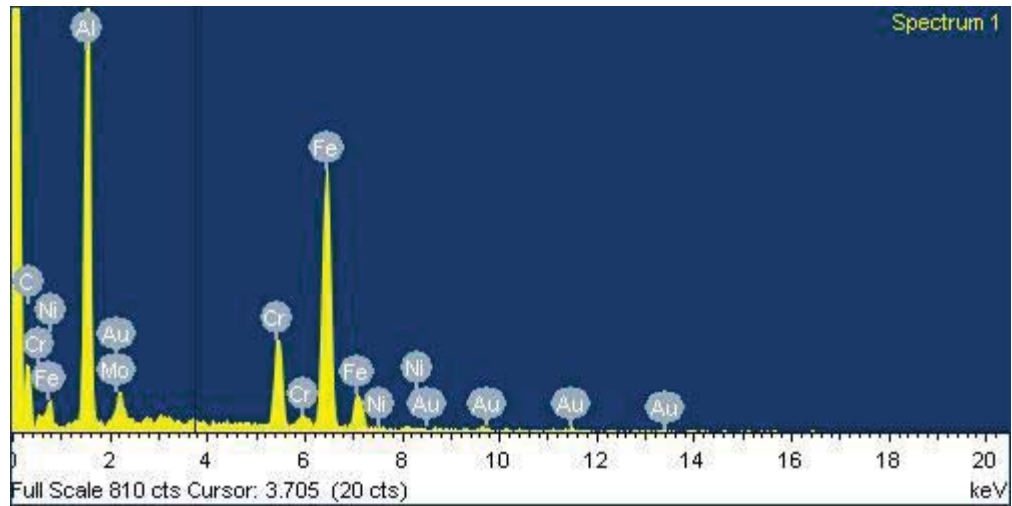


Fig. 41 Spettro EDX diffusion coating dopo esposizione Pb 1000h

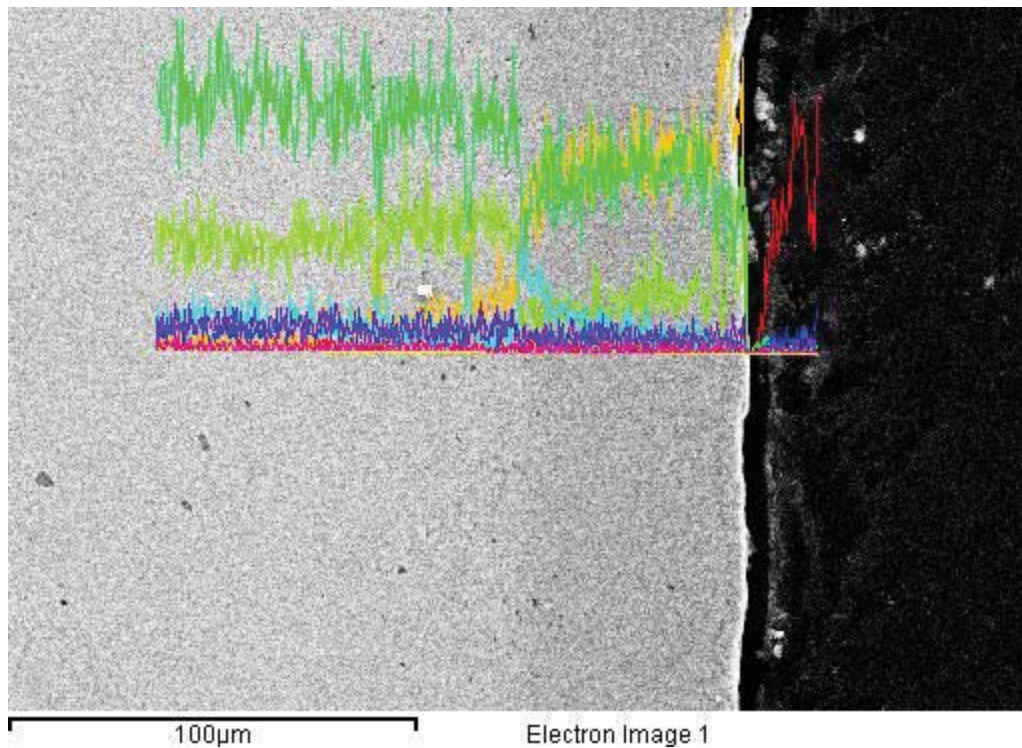


Fig. 42 EDX di linea diffusion coating dopo esposizione Pb 1000h

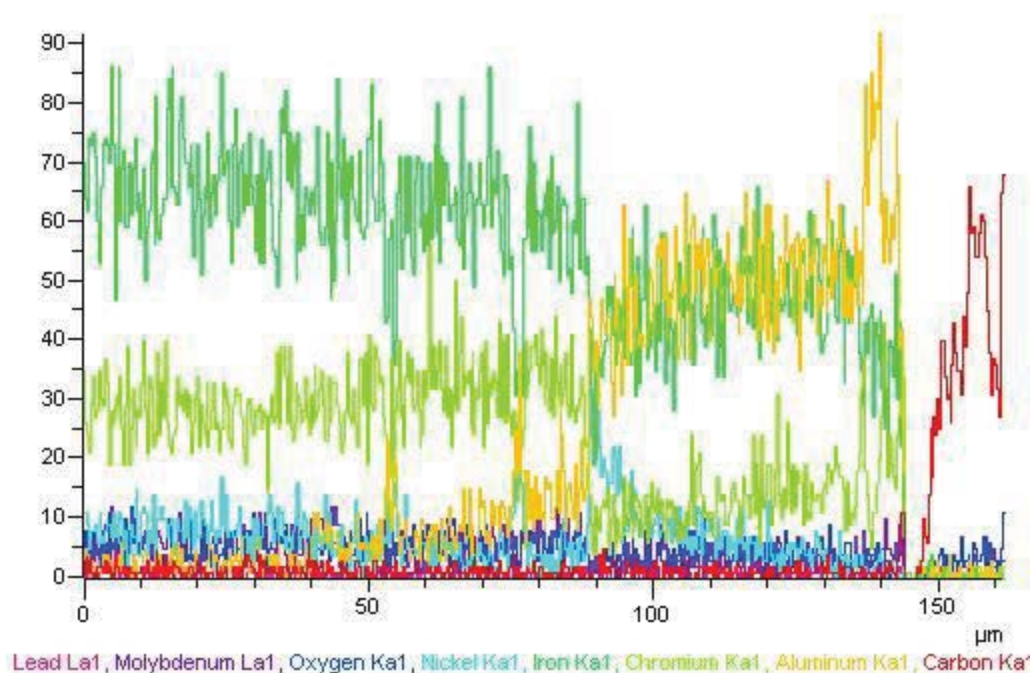


Fig. 43 Andamento EDX di linea per i vari elementi

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

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

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

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

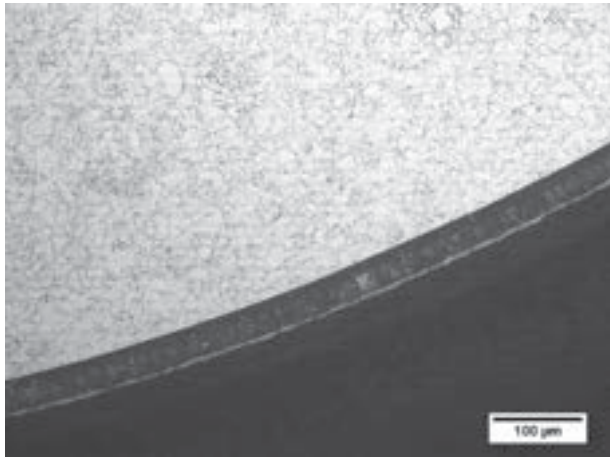


Fig. 44 Micrografia MO diffusion coating dopo esposizione Pb 1000h post attacco chimico 100x

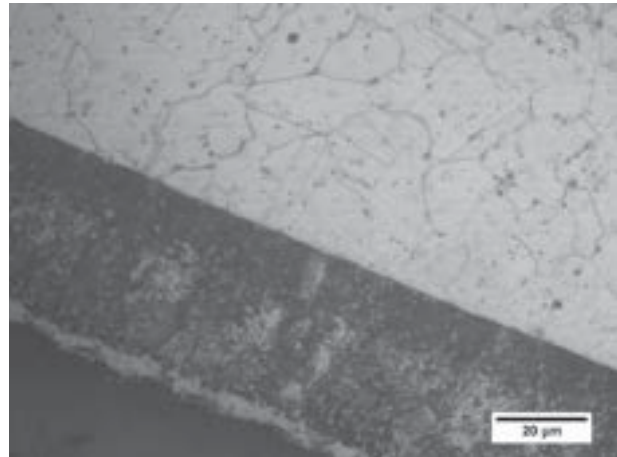


Fig.45 Micrografia MO diffusion coating dopo esposizione Pb 1000h post attacco chimico 1000x

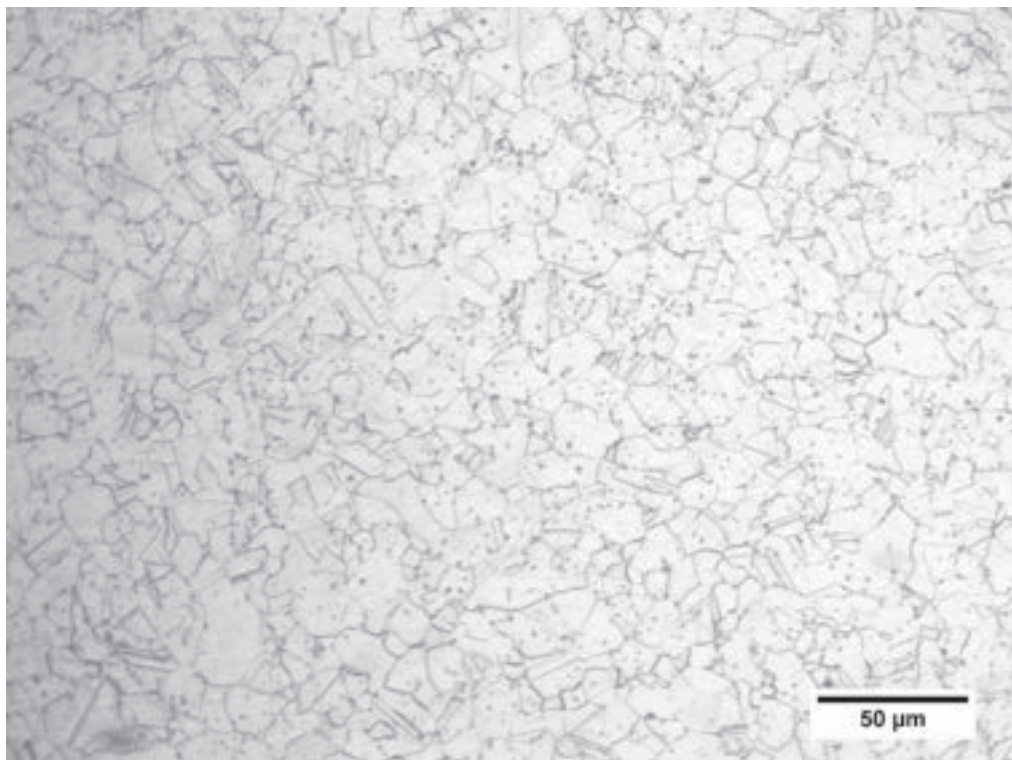


Fig. 46 Micrografia MO particolare grana del substrato in acciaio dopo esposizione in Pb fuso post attacco chimico 400x

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

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

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

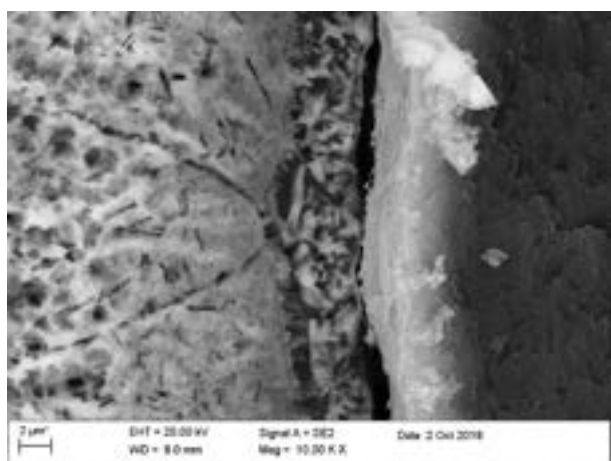


Fig. 47 Micrografia SEM diffusion coating particolare Layer esterno post attacco chimico



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

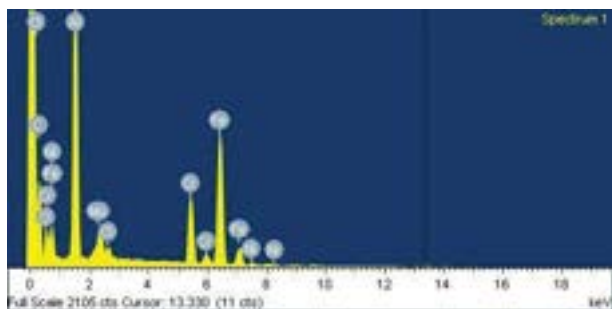


Fig. 49 EDX di punto Spectrum 1 layer esterno

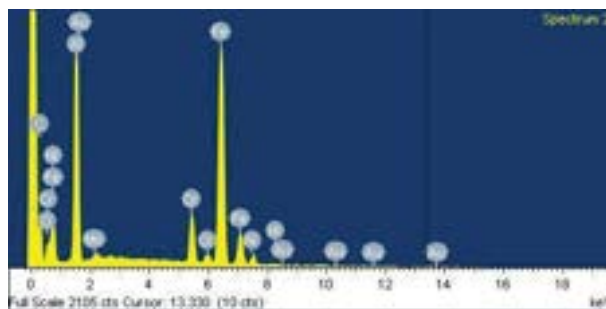


Fig. 50 EDX di punto Spectrum 2 outer layer

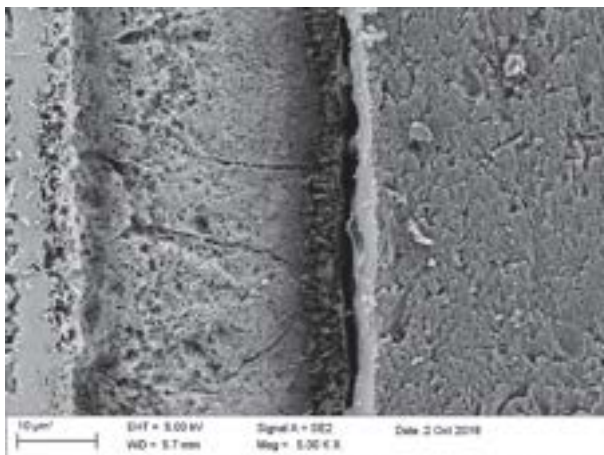


Fig.51 Micrografia SEM diffusion coating post esposizione Pb outer layer post attacco chimico

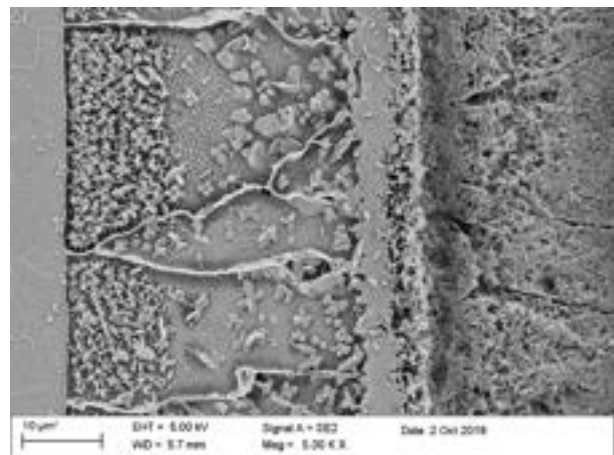


Fig. 52 Micrografia SEM diffusion coating post esposizione Pb inner layer post attacco chimico

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

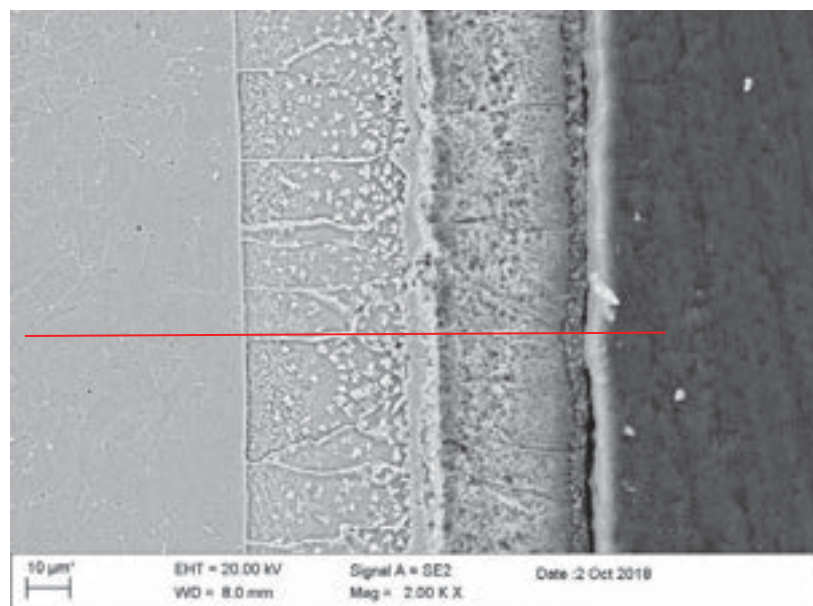


Fig. 53 Micrografia SEM morfologia del diffusion coating dopo esposizione Pb, post attacco chimico

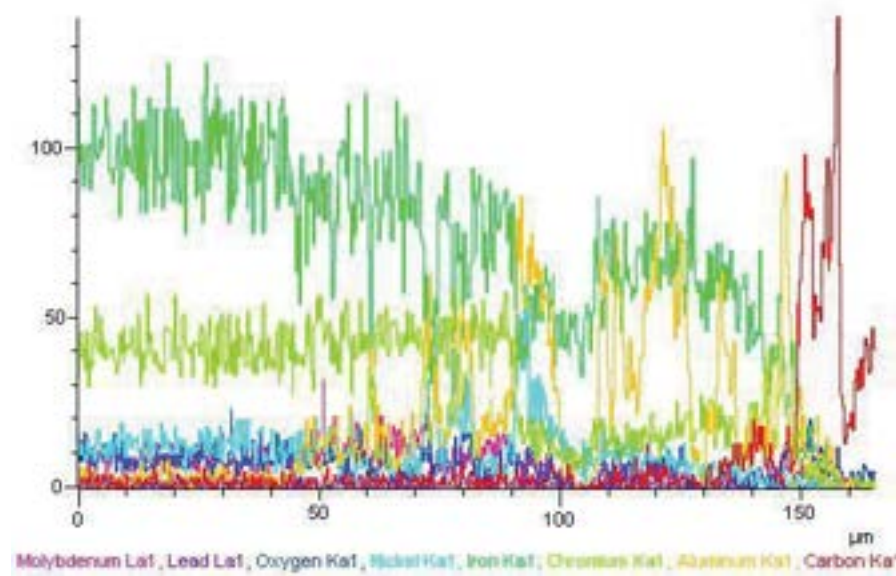
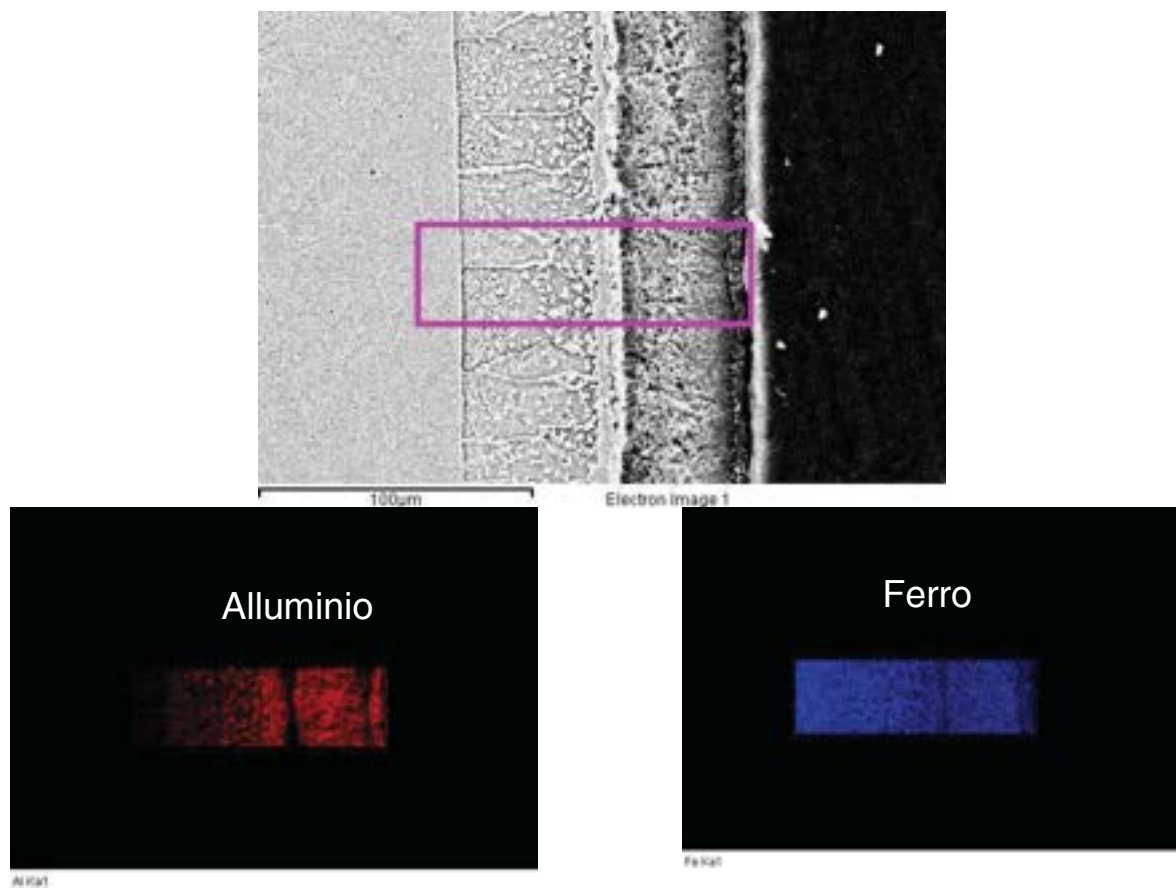


Fig. 54 Andamento EDX di linea per i vari elementi



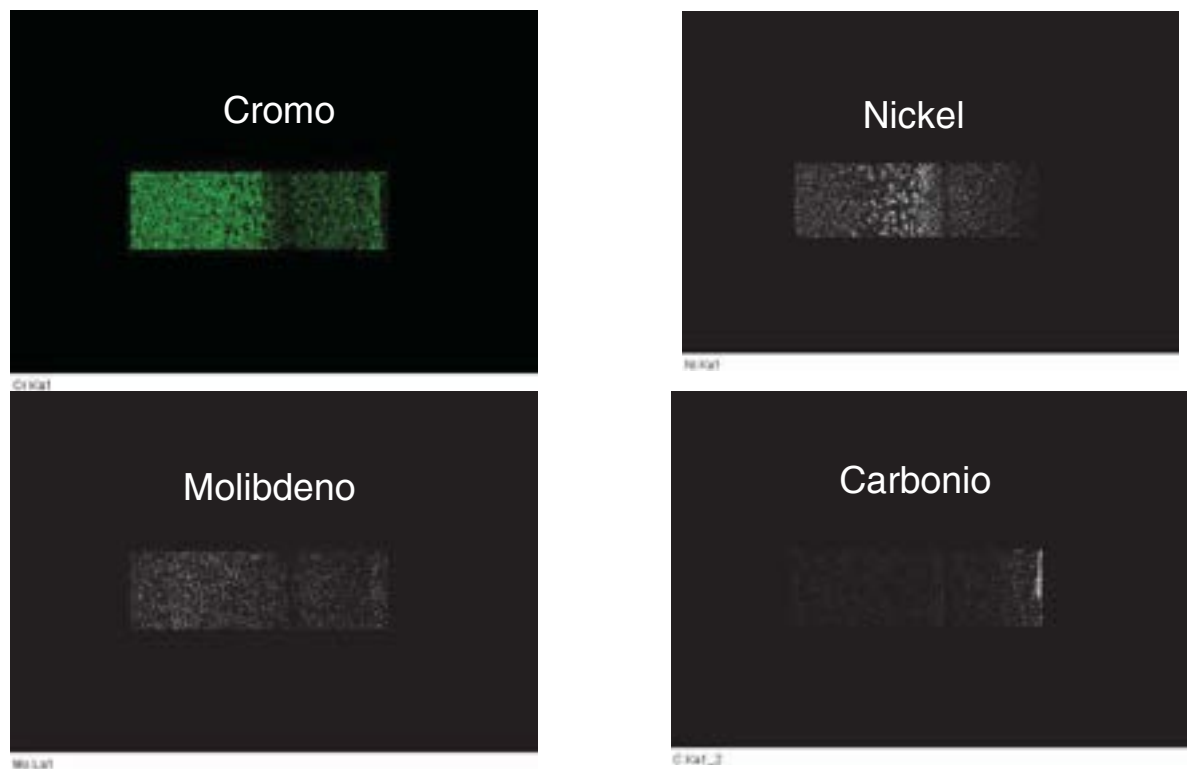


Fig. 55 EDX mappa andamento dei vari elementi

Dalle analisi EDX di linea (Fig. 53-54) e dalle mappe EDX (Fig. 55) non si evidenzia la presenza di piombo e non si nota la formazione di una scaglia di allumina evidente, tuttavia con analisi puntuale EDX si riscontra presenza di ossigeno nello strato più esterno che però potrebbe essere dovuto all'ossigeno presente nella resina epossidica.

5. Test di microdurezza

Sono state effettuate prove di microdurezza per valutare il comportamento meccanico del diffusion coating prima e dopo l'esposizione in piombo fuso. In Fig. 56 a è possibile vedere come a parità di carico applicato le impronte ottenute nella regione dell'inner layer abbiano una dimensione minore rispetto a quelle effettuate sul substrato, ciò indica una maggiore durezza del diffusion.

Le prove di microdurezza Vickers eseguite in accordo con la normativa ISO 6507-1:2005 sono state effettuate lungo l'intera sezione con lo scopo di evidenziare le variazioni di durezza tra il diffusion e il substrato in acciaio come riportato nel grafico in figura 56 b.

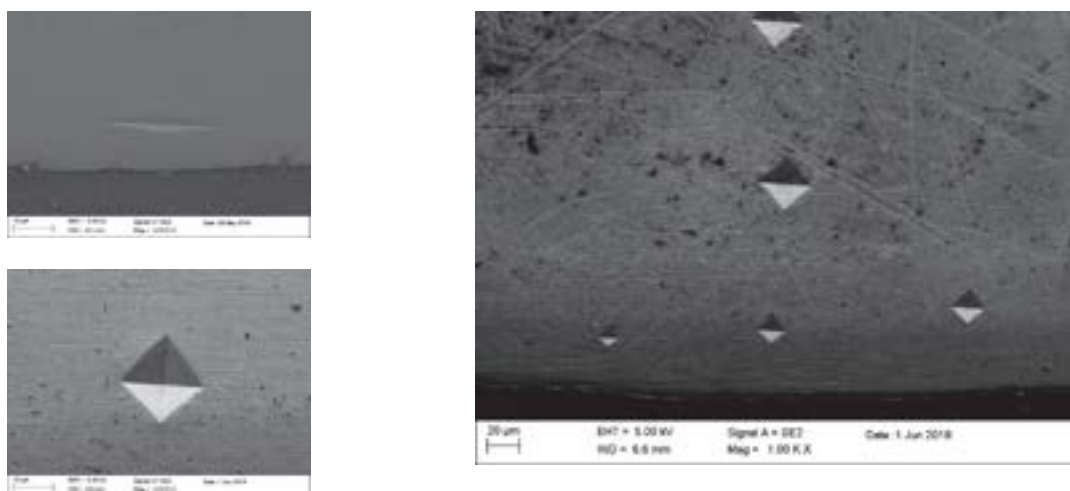


Fig.56 a) Micrografie SEM prove di microdurezza Vickers e Knoop su diffusion coating

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

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

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



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

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione ADPFISS – LP2 – 160	Rev. 0	Distrib. L	Pag. 29	di 30
--	--	------------------	----------------------	-------------------	-----------------

6. Conclusioni

Sono stati caratterizzati

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

I diffusion coating in FeCrAl analizzati risultano uniformi in spessore, compatti e costituiti da tre strati a diversa composizione elementare.

A seguito delle prove di corrosione in Pb fuso non si rilevano alterazioni e modifiche a livello composizionale e microstrutturale. Non è stata rilevata una penetrazione del Pb nei provini esaminati. Il substrato in acciaio mostra un lieve accrescimento dei grani dopo esposizione in Pb per 2000 h, dovuto probabilmente a fenomeni di distensione.

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

Per entrambi i provini esposti l'analisi microstrutturale non ha rilevato la formazione della scaglia di ossido di alluminio.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione ADPFISS – LP2 – 160	Rev. 0	Distrib. L	Pag. 30	di 30
--	--	------------------	----------------------	-------------------	-----------------

7. Bibliografia

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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