



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie,
l'energia e lo sviluppo economico sostenibile



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO



Ricerca di Sistema elettrico

Prove di Corrosione su Materiali Strutturali Ricoperti in Piombo Stagnante

S. Bassini, A. Gessi, A. Antonelli

Report RdS/PAR2013/037

Prove di Corrosione su Materiali Strutturali Ricoperti in Piombo Stagnante

S. Bassini, A. Gessi, A. Antonelli - ENEA

Settembre 2014

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2013

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

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

Obiettivo: Sviluppo competenze scientifiche nel campo della sicurezza nucleare

Responsabile del Progetto: Mariano Tarantino, ENEA

Titolo

PROVE DI CORROSIONE SU MATERIALI STRUTTURALI RICOPERTI IN PIOMBO STAGNANTE

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

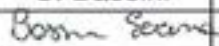
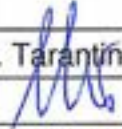
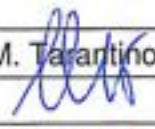
Uno dei principali problemi nello sviluppo dei Reattori Nucleari Veloci di IV Generazione raffreddati a piombo liquido è la compatibilità delle strutture di acciaio con il metallo liquido. Infatti gli acciai strutturali, quando vengono posti a contatto con il piombo liquido, sono soggetti a fenomeni corrosivi dovuti essenzialmente alla dissoluzione nel piombo degli elementi chimici dell'acciaio (Fe, Cr ed in particolare Ni).

Uno degli obiettivi dell'AdP ENEA-MSE è lo studio del comportamento degli acciai austenitici 15-15Ti(Si) e AISI316L e dell'acciaio ferritico/martensitico T91 in relazione alla corrosione da piombo liquido stagnante, in quanto essi fanno parte attualmente degli acciai strutturali di riferimento per il dimostratore ALFRED. Questa analisi viene inoltre effettuata per i medesimi acciai ricoperti con TiN, Ta e altri composti a base di Al. Nel caso degli acciai ricoperti ci si prefigge anche di valutare sia l'efficacia del ricoprimento come barriera anticorrosiva, sia la bontà della sua tecnica di fabbricazione. Per effettuare questo studio gli acciai, sia nudi che ricoperti, vengono sottoposti a test in piombo liquido in condizioni sia di alto (saturazione) che di basso ossigeno, per verificare nelle due diverse condizioni l'influenza dell'ossigeno sulla loro resistenza alla corrosione, in quanto il tenore di ossigeno influenza la passivazione delle superfici metalliche e quindi la loro attitudine alla dissoluzione.

In questo report sono in primo luogo descritti i risultati della osservazione al microscopio di diversi campioni di acciai ricoperti con TiN, FeAl e FeCrAl tramite tecnica PVD. Infine, sono illustrati i risultati di prove di corrosione dell'acciaio 15-15Ti(Si), sia nudo che ricoperto con TiN, in piombo liquido stagnante a 550°C e con alto tenore di ossigeno disciolto, per 2000 ore di esposizione.

Note
Autori: S. Bassini¹
Contributi: A. Gessi¹, A. Antonelli¹
(1) ENEA

Copia n.
In carico a:

2			NOME			
			FIRMA			
1			NOME			
			FIRMA			
0	EMISSIONE	26/09/14	NOME	S. Bassini	M. Tarantino	M. Tarantino
			FIRMA			
REV.	DESCRIZIONE	DATA		REDAZIONE	CONVALIDA	APPROVAZIONE

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione ADPFISS – LP2 – B2	Rev. 0	Distrib. L	Pag. 2	di 19
--	---	------------------	----------------------	------------------	-----------------

Indice

1. Capsule sperimentali KIT per prove di esposizione di acciai in leghe di piombo liquide
2. Descrizione attività sperimentale
 - 2.1. Osservazione al microscopio di acciai ricoperti mediante processo PVD
 - 2.2. Prove di corrosione di 15-15Ti(Si) nudo e ricoperto con TiN in piombo liquido con alto tenore di ossigeno disciolto fino a 2000 ore di esposizione
3. Risultati sperimentali e discussione
 - 3.1. Osservazione al microscopio di acciai ricoperti mediante processo PVD
 - 3.2. Prove di corrosione di 15-15Ti(Si) nudo in piombo liquido con alto tenore di ossigeno disciolto fino a 2000 ore di esposizione
 - 3.3. Prove di corrosione di 15-15Ti(Si) ricoperto con TiN in piombo liquido con alto tenore di ossigeno disciolto fino a 2000 ore di esposizione
4. Conclusioni e Programmi futuri
5. Riferimenti
6. Appendice

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	ADPFISS – LP2 – B2	0	L	3	19

1. Capsule sperimentali KIT per prove di esposizione di acciai in leghe di piombo liquide

Le capsule sperimentali, progettate e costruite dall'istituto KIT (*Karlsruhe Institute of Technology*), sono utilizzate per effettuare prove di corrosione di materiali strutturali in ambiente di piombo liquido sia in condizioni di alto ossigeno (saturazione, $[O]_{sol} = 10^{-3} \%w/w$ a $550^{\circ}C$), che in condizioni con più basso ossigeno disciolto ($[O]_{sol} < 10^{-3} \%w/w$ a $550^{\circ}C$). Le condizioni di alto e basso tenore di ossigeno nel piombo liquido vengono ottenute variando il tipo di gas copertura (Argon per le prove ad alto tenore di ossigeno e miscela Argon/Idrogeno per le prove a basso tenore di ossigeno).

Nelle Fig.1a,b sono mostrate una capsula e la sua componentistica. Essa è costituita da un cilindro di acciaio inossidabile che è riscaldato sulla superficie esterna tramite una fascia riscaldante. Un crogiolo di allumina alloggiato all'interno del cilindro serve da contenitore del piombo liquido ed evita il contatto tra il metallo liquido e la parete di acciaio del cilindro. Una volta introdotto il piombo solido dentro al crogiuolo di allumina, la fascia riscaldante lo porta prima a fusione e poi alla temperatura di prova. Il coperchio della capsula è dotato di fori per l'inserimento di un campione, di una termocoppia interna (monitoraggio del bagno di piombo), di un tubo di allumina (immissione del gas di copertura), di un sensore elettrochimico (determinazione del tenore di ossigeno nel piombo) e di un elettrodo di molibdeno (chiusura del circuito elettrico di misura). L'isolamento termico della capsula è ottenuto per mezzo di due lamiere di alluminio e lana minerale. Per maggiori dettagli sulle capsule e il loro funzionamento si veda il riferimento [1].

Il sensore per l'ossigeno (Fig.1b) è costituito dal sistema Pt/aria come elettrodo di riferimento e da YSZ (*Yttria Stabilized Zirconia*) come elettrolita selettivo per l'ossigeno. L'elettrodo di molibdeno, insolubile nel piombo, chiude il collegamento quando un campione metallico non è presente all'interno della capsula.

Il gas in entrata alle capsule è fornito per mezzo di una linea gas alimentata da una bombola. Sulla linea di immissione gas è inserito un flussimetro per il controllo della portata del gas (valore ottimale $5 \text{ cm}^3/\text{min}$).

Mediante un software dedicato, sviluppato da ENEA (Fig.2), vengono impostati, controllati e monitorati i parametri di esecuzione della prova (temperatura, velocità di riscaldamento, tempo di esposizione, ecc.) e acquisito il segnale di uscita (potenziale elettrochimico dal sensore).



Fig.1a,b: Immagini da [1] che mostrano a) una capsula sperimentale KIT senza i componenti isolanti e b) sensore KIT per ossigeno per prove di corrosione in piombo liquido ad alto e basso contenuto di ossigeno.



Fig.2: Software ENEA per il controllo e il monitoraggio dei parametri e per l'acquisizione dati durante le prove di corrosione nelle capsule sperimentali.

2. Descrizione dell'attività sperimentale

2.1 Osservazione al microscopio di acciai ricoperti mediante processo PVD

I materiali utilizzati per ottenere il ricoprimento sono il TiN, il FeAl e il FeCrAl. I vari ricoprimenti sono stati realizzati mediante processo PVD (*Physical Vapor Deposition*) dal CSM (Centro Sviluppo Materiali, Roma). I substrati che sono stati ricoperti sono costituiti dagli acciai 15-15Ti(Si), AISI316L e T91. Per maggiori dettagli sul processo di produzione si rimanda al report AdP [2].

Prima dell'esposizione nel piombo liquido alcuni campioni sono stati esaminati al microscopio SEM (Inspect S, FEI) per valutarne la qualità del ricoprimento e l'idoneità all'utilizzo per la prova. Ciò consente anche di dare un giudizio sulla bontà della tecnica di produzione.

2.2 Prove di corrosione di 15-15Ti(Si) nudo e ricoperto con TiN in piombo liquido con alto tenore di ossigeno disciolto fino a 2000 ore di esposizione

Due campioni di acciaio austenitico 15-15Ti(Si) nudo e due campioni del medesimo acciaio ricoperto con TiN sono stati esposti in piombo liquido (purezza 99,995%) in condizioni di alto ossigeno disciolto (saturazione, $[O]_{sol} = 10^{-3} \%w/w$), alla temperatura di 550°C e per 2000 ore, nelle capsule sperimentali KIT. I campioni utilizzati sono dei cilindri con punta conica, di lunghezza 38 mm e diametro 10 mm.

La scelta utilizzare degli acciai ricoperti con TiN è stata motivata dal fatto che, fra tutti i ricoprimenti prodotti mediante PVD, il TiN è risultato essere il più omogeneo e compatto (vedi par. 3.1).

La composizione della matrice di 15-15Ti(Si) sottoposta ai test è riportata in Tab.1. Per maggiori dettagli sulla sua composizione chimica, sulla microstruttura della lega e sui trattamenti termici/meccanici effettuati su di essa si rimanda al report AdP [3].

Tab.1: Composizione dell'acciaio austenitico 15-15Ti(Si) esposto in piombo liquido, piastra G108 [3].

Elemento	C	Mn	Si	P	S	Ti	Cr	Ni	Mo
w/w%	0,09	1,60	0,87	0,04	0,005	0,41	14,57	15,39	1,53

Il gas di copertura utilizzato è Argon 5.0, con grado di purezza del 99,999%, prodotto da Rivoira S.p.a. La verifica del tenore di ossigeno nel gas è stata effettuata mediante un analizzatore gas per ossigeno (E705-LOW, FER-Strumenti). Poiché il gas non rispettava le specifiche di produzione per quanto riguarda il tenore di impurezza dell'ossigeno (risultavano circa 10 ppm anziché 2 ppm come da specifica), è stato inserito sulla linea gas in ingresso alle

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione ADPFISS – LP2 – B2	Rev. 0	Distrib. L	Pag. 6	di 19
--	---	------------------	----------------------	------------------	-----------------

capsule un filtro purificatore (MicroTorr MC400, Saes Getters), in modo da evitare una eccessiva ossidazione del bagno di piombo.

Al termine dell'esposizione, i campioni di acciaio nudo e ricoperto sono stati sottoposti alle analisi metallografiche: prima al microscopio ottico dimensionale (HISOMET, Union) per la determinazione del diametro della matrice di acciaio e quindi al microscopio SEM (Inspect S, FEI) e al rivelatore all'EDS (Genesis, EDAX) per la caratterizzazione strutturale e chimica della superficie.

ENEA Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione ADPFISS – LP2 – B2	Rev. 0	Distrib. L	Pag. 7	di 19
---------------------------------------	--	-----------	---------------	-----------	----------

3. Risultati sperimentali e discussione

3.1 Osservazione al microscopio di acciai ricoperti mediante processo PVD

In appendice sono riportate alcune immagini SEM di sezioni di campioni ricoperti con TiN, FeAl e FeCrAl. Dall'analisi delle sezioni è risultato che i ricoprimenti non sono di buona qualità e in modo particolare quelli realizzati con FeAl e FeCrAl, in quanto sui campioni sono presenti numerose zone in cui il ricoprimento non aderisce perfettamente alla superficie metallica o addirittura è assente.

I ricoprimenti con TiN risultano essere più omogenei e aderenti degli altri; infatti le zone in cui il ricoprimento non è perfettamente aderente o manca del tutto sono meno numerose su tutti i substrati metallici esaminati. In particolare, lo spessore del ricoprimento di TiN ottenuto dalle micrografie al SEM è compreso tra 5 e 10 μm .

Una cattiva qualità del ricoprimento può invalidarne l'effetto protettivo nei confronti della corrosione, rispetto ad un livello atteso o desiderabile per quel tipo di ricoprimento.

3.2 Prove di corrosione di 15-15Ti(Si) in piombo liquido con alto tenore di ossigeno disciolto fino a 2000 ore di esposizione

E' stato effettuato un primo esame visivo sui due campioni di 15-15Ti(Si) al termine dell'esposizione in piombo liquido a 550°C e in condizioni di alto ossigeno. Come risulta dalle immagini fotografiche realizzate al termine delle prove (Fig.3 a,b) i campioni si presentano ossidati.

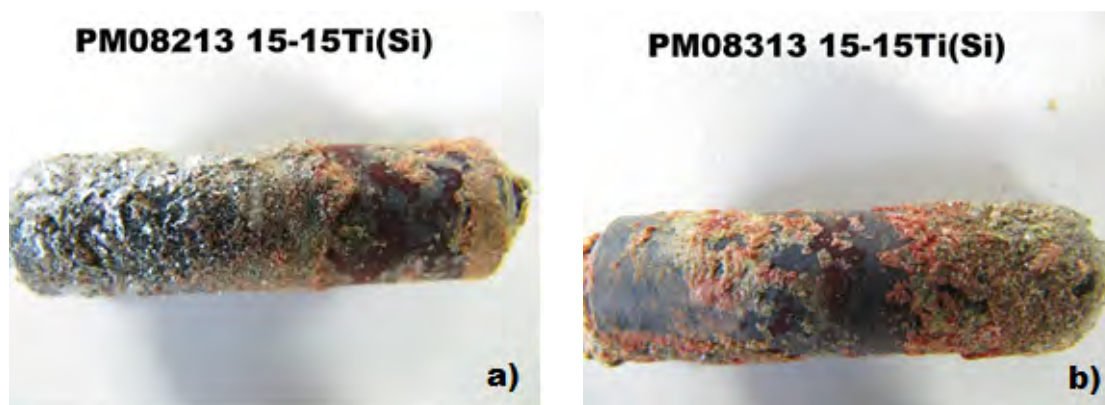


Fig.3 a,b: Aspetto dei campioni di 15-15Ti(Si) dopo 2000 ore di esposizione in piombo a 550°C e con alto tenore di ossigeno disciolto.

Una seconda serie di analisi sui campioni è stata effettuata al microscopio SEM allo scopo di valutare l'effetto corrosivo del piombo su di essi.

Ad un primo esame si nota immediatamente che dopo 2000 ore di esposizione il fenomeno corrosivo non coinvolge ancora l'intera superficie, ma si presenta con morfologia localizzata. Ciò è visibile nelle immagini di fig.4a,b, in cui sono mostrate delle vere e proprie "isole" di corrosione.

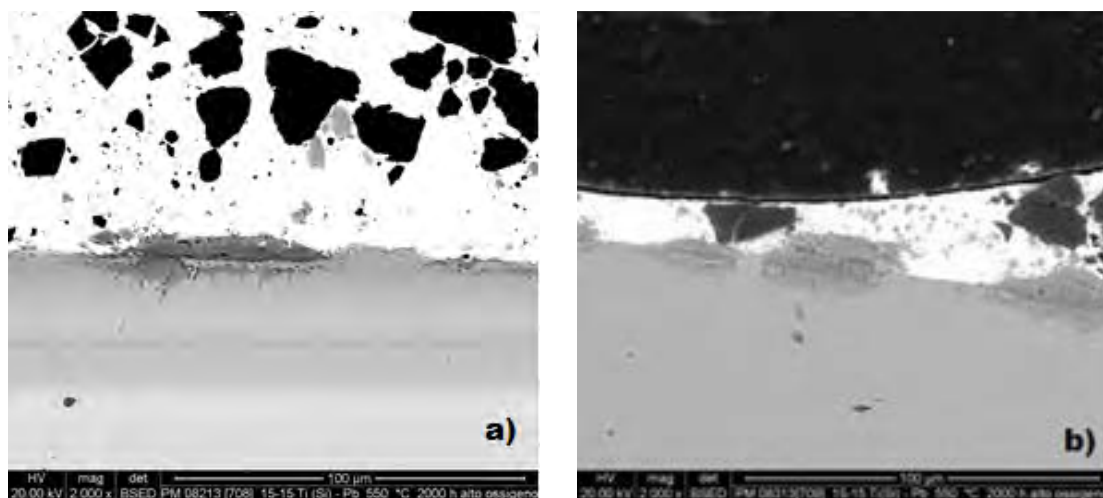


Fig.4 a,b: Immagini in sezione dei due campioni di 15-15Ti(Si), che mostrano il fenomeno corrosivo (rappresentata dalle aree in grigio scuro). L'area bianca corrisponde al piombo rimasto attaccato alla superficie dei campioni dopo l'estrazione dal bagno.

Nelle fig.5a,b sono riportate le immagini in sezione, ottenute al SEM, dei due campioni di 15-15Ti(Si), che mostrano nel dettaglio alcune zone di corrosione. Lo strato di ossido è disomogeneo e presenta al suo interno numerose penetrazioni di piombo. Al di sotto dell'ossido la matrice metallica è scavata, indicando la presenza di un fenomeno dissolutivo. Questo comportamento è tipico degli acciai austenitici. Infatti l'ossido che si forma tipicamente sugli acciai (magnetite) è poco stabile alla temperatura di 550°C. Ciò fa sì che la matrice metallica sia esposta al piombo liquido e quindi sia sottoposta a dissoluzione degli elementi metallici che la compongono (in particolare Ni, con fenomeno di "ferritizzazione" del grano austenitico [4]). Dall'analisi dell'immagine di Fig.5a si nota che il fenomeno corrosivo può estendersi fino a 25 μm; esso è comprensivo dello strato di ossido con le penetrazioni di piombo e della zona di dissoluzione. Quest'ultima è dell'ordine di qualche μm di profondità nella matrice metallica, come indicato nella fig.5b.

Il contorno accentuato dei bordi di grano è dovuto all'attacco chimico con acido ossalico, effettuato al fine evidenziare la microstruttura dell'acciaio da osservare al microscopio. Considerando la morfologia del bordo di alcuni grani attaccati dall'acido (contorno con aree globulari), si pensa che l'acido abbia reagito con i carburi di titanio TiC, formati nella matrice metallica e precipitati ai bordi dei grani a causa dell'elevata temperatura a cui il campione è stato sottoposto (fenomeno di stabilizzazione).

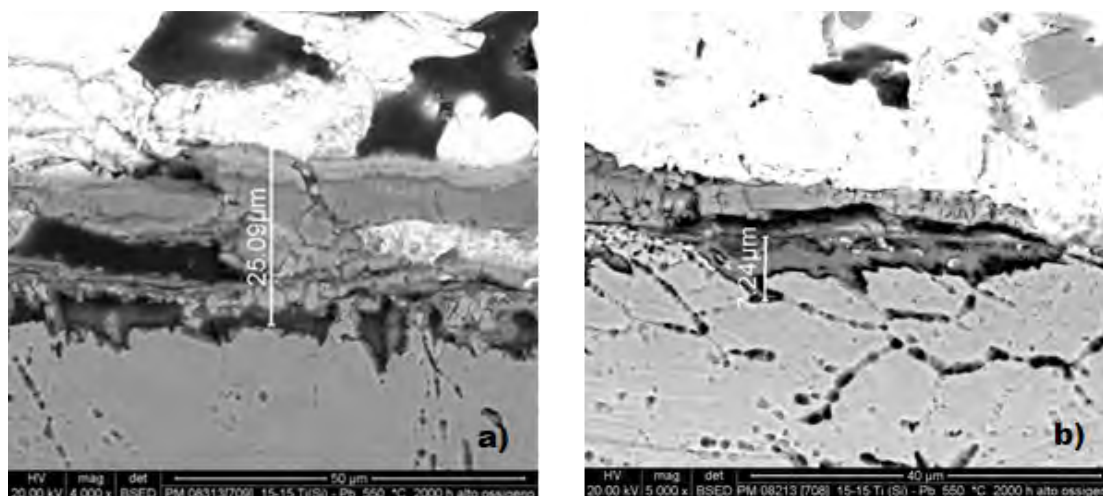
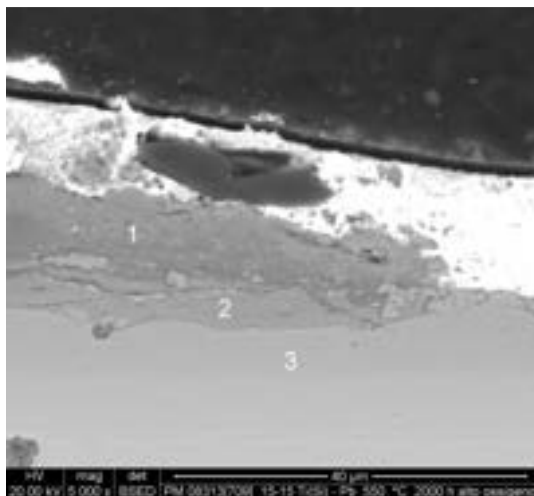


Fig.5 a,b: Immagini in sezione al SEM dei campioni di 15-15Ti(Si) che indicano a) l'altezza del fenomeno corrosivo, comprensiva dello strato di ossidazione e della zona di dissoluzione e b) la penetrazione massima di corrosione.

Per quanto riguarda la composizione dello strato di corrosione, in fig.6 è riportata l'immagine di una delle aree di corrosione presenti su uno dei due campioni di 15-15Ti e una tabella con l'indicazione delle composizioni misurate localmente in tre diversi punti. Per il secondo campione le analisi hanno fornito del tutto analoghi.

Nel caso particolare dell'area esaminata si nota che, nel corso del fenomeno corrosivo, la formazione di uno strato esterno superiore di ossido aderente e compatto (punto 1) ha protetto la matrice metallica dagli effetti della corrosione (punto 3). Inoltre si è formata una zona di ossidazione intermedia (punto 2), anziché, come in aree diverse, una zona di dissoluzione (fig.5a,b). Confrontando le composizioni dei punti 1 e 2 con quella del punto 3 si nota quanto segue:

- per il punto 1 si riscontrano Fe, O e Mo (quest'ultimo in concentrazione doppia), il che è indice di uno strato costituito da ossidi di Mo e di Fe.
- per il punto 2, si riscontra un arricchimento di Ni per effetto della sua diffusione e dissoluzione dalla matrice verso il piombo e in maniera meno di Mo.
- in entrambi gli strati di ossidazione è presente il piombo (effetto di penetrazione).
- Il Ti non varia mai nella composizione dei vari strati, ed è presente, verosimilmente, sotto forma di globuli di carburo (in grigio, effetto di stabilizzazione).
- non è chiaro quale sia l'effetto del silicio nella matrice di 15-15Ti, dato che la sua composizione non varia in modo caratteristico negli strati di ossidazione.



% w/w	1	2	3
O	27,0	18,3	-
Si	0,1	1,0	0,7
Mo	3,2	2,6	1,7
Ti	-	0,4	0,5
Cr	0,7	16,9	14,8
Mn	0,7	1,4	1,7
Fe	54,8	34,4	65,2
Ni	3,7	19,6	15,5
Pb	10,0	5,4	-

Fig.6: Immagine al SEM in sezione di una area di corrosione su un campione di 15-15Ti(Si), con indicazione della composizione misurata localmente mediante EDS (1-ossido esterno, 2-ossidazione interna, 3-matrice).

Infine, al fine di valutare la velocità di corrosione del 15-15Ti(Si), è stata determinata la riduzione del diametro dei campioni di 15-15Ti(Si) mediante analisi in sezione dei campioni al microscopio ottico dimensionale. La determinazione del diametro finale dei campioni è stata effettuata misurando la distanza tra due zone di corrosione opposte, senza considerare lo strato di ossido formatosi al loro interno. Pertanto la misura così effettuata individua la riduzione massima di diametro raggiunta al termine della prova. Dai valori di riduzione del diametro, si è potuto poi determinare la riduzione dello spessore del campione dopo 2000 ore di esposizione; da quest'ultima è stato possibile fare una stima della velocità di corrosione riferita ad un anno. In Tab.2 sono riportati i valori così ottenuti.

Tab.2: Riduzione massima del diametro e dello spessore dei campioni di 15-15Ti(Si) dopo esposizione in piombo liquido statico saturo di ossigeno a 550°C per 2000 ore e stima della velocità di corrosione riferita ad un anno.

Campione	d iniziale (mm)	d finale (mm)	Δd (mm)	Δ spessore (μ m)	Stima (μ m/anno)
PM08313	10,01 $\pm$ 0,01	9,97 $\pm$ 0,01	0,04 $\pm$ 0,01	20 $\pm$ 5	88 $\pm$ 5
PM08213	9,99 $\pm$ 0,01	9,96 $\pm$ 0,01	0,03 $\pm$ 0,01	15 $\pm$ 5	66 $\pm$ 5

La velocità di corrosione così stimata per il 15-15Ti(Si) non è trascurabile in relazione al suo impiego come materiale per il *fuel cladding*, tanto più se si considera che le prove sono state condotte in condizioni statiche e di alto ossigeno, che per loro natura dovrebbero favorire una bassa velocità di corrosione. Tuttavia, poiché la stima è stata effettuata calcolando la riduzione massima del diametro, è necessario effettuare prove nelle stesse condizioni, ma con

ENEA Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	ADPFISS – LP2 – B2	0	L	11	19

tempi di esposizione più lunghi, al fine di ottenere una stima più accurata della velocità di corrosione riferita ad un anno.

3.3 Prove di corrosione di 15-15Ti(Si) ricoperto con TiN in piombo liquido con alto tenore di ossigeno disciolto fino a 2000 ore di esposizione

In fig.7a,b sono riportate le immagini fotografiche dei due campioni di 15-15Ti(Si) ricoperti con TiN, realizzate al termine dell'esposizione in piombo liquido a 550°C in condizioni di alto ossigeno. I campioni, che prima della prova avevano un aspetto metallico lucente, si presentano successivamente opacizzati e di colore grigio. Ciò potrebbe indicare un fenomeno di degradazione del ricoprimento. Inoltre dall'osservazione delle foto sono visibili delle piccole aree di colore rosso, il che indica che in queste zone il ricoprimento si è staccato durante la prova o era in origine assente, con la conseguenza di una ossidazione/corrosione della matrice sottostante durante la prova di esposizione.

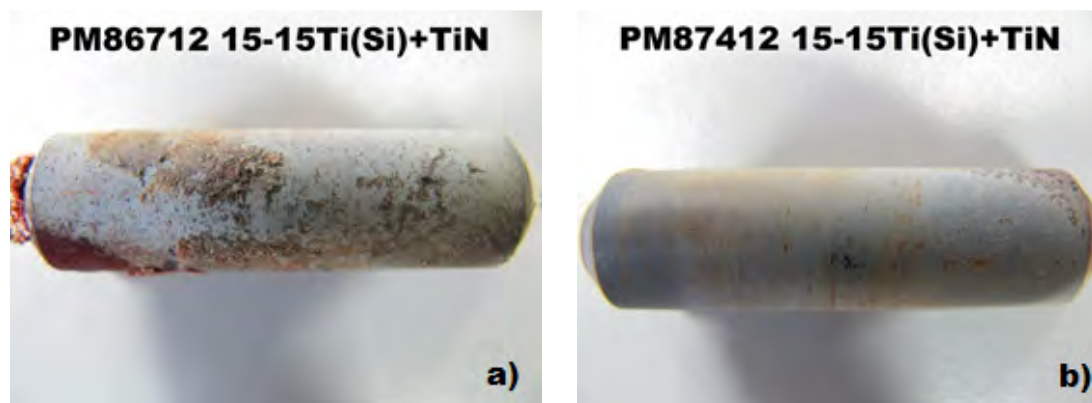


Fig.7a,b: Aspetto dei campioni di 15-15Ti(Si) ricoperti con TiN dopo 2000 ore di esposizione in piombo liquido a 550°C e con alto tenore di ossigeno disciolto.

Nelle fig.8a,b,c,d sono mostrate le immagini al SEM dei due campioni di 15-15Ti(Si) ricoperti con TiN. Dalle immagini si vede che nelle zone in cui il ricoprimento è compatto e ben aderente la matrice metallica è integra (Fig.8a,b). Se ne conclude che in queste condizioni il ricoprimento è in grado di proteggere la matrice della corrosione.

Per contro sono state identificate anche diverse altre aree della matrice che sono state attaccate dal piombo (Fig.8c,d). Tali aree sono localizzate al sotto di zone porose e discontinue del ricoprimento o dove il ricoprimento è assente. Questo dà conferma di quanto esposto al par. precedente circa i possibili effetti di una non buona qualità di un certo ricoprimento.

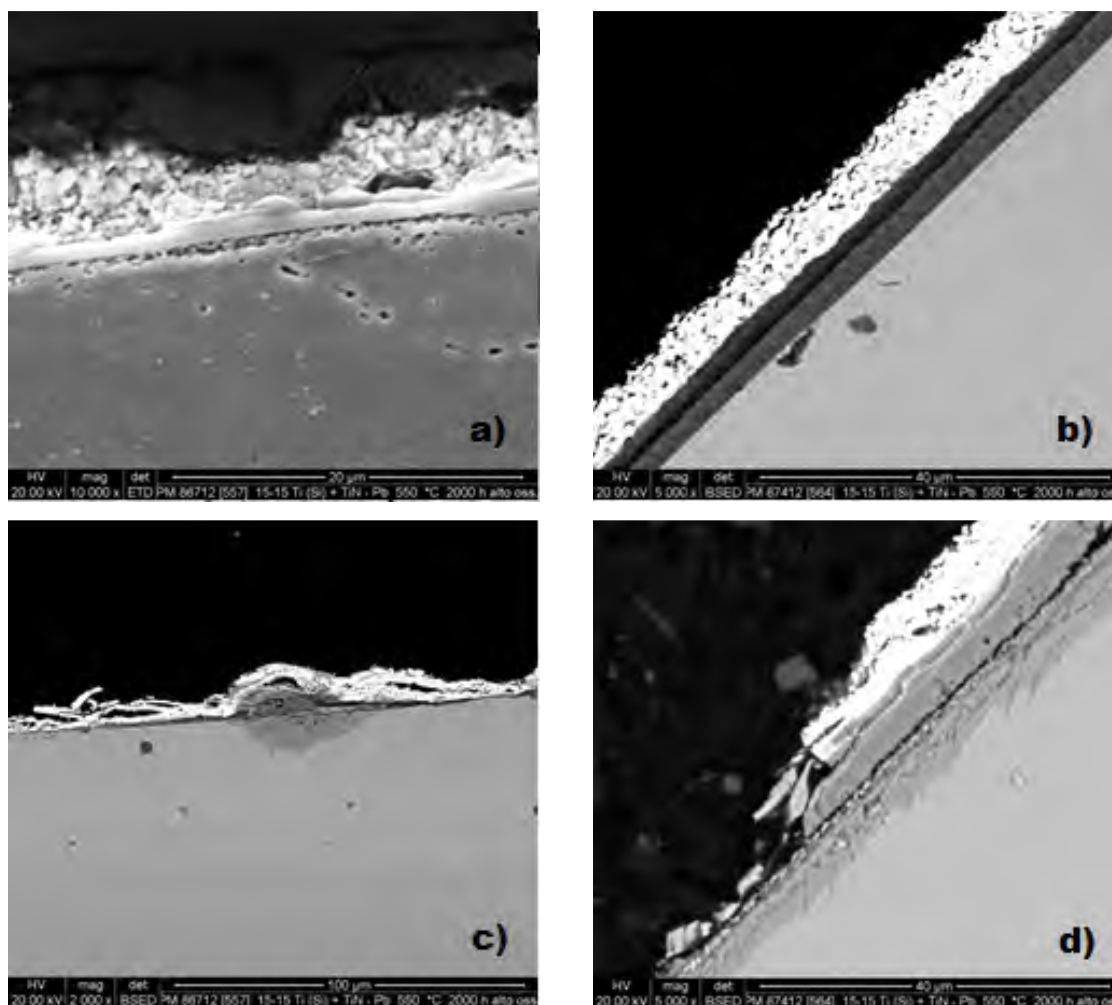
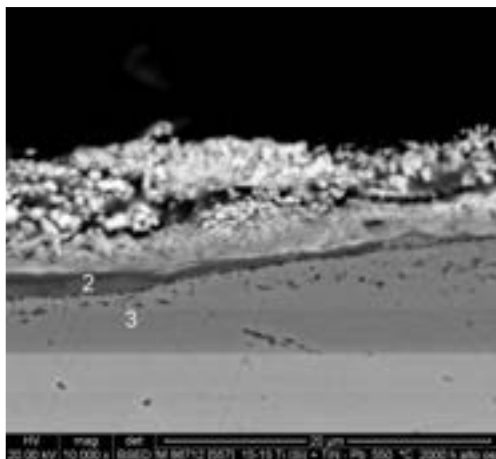


Fig.8a,b,c,d: Immagini al SEM in sezione dei due campioni di 15-15Ti(Si) ricoperti con TiN, che mostrano in a,b) la protezione della matrice in presenza di un ricoprimento compatto e aderente e in c,d) la localizzazione della corrosione nelle zone dove il ricoprimento è discontinuo o assente.

Considerando ora nel dettaglio gli effetti della prova sul ricoprimento di TiN, è esaminata la fig.9 in cui sono mostrate l'immagine (ottenuta al SEM) della sezione di una porzione del campione PM86712 e la tabella di composizione di tre strati del campione così definiti: 1 strato di piombo attaccato al ricoprimento, 2 strato del ricoprimento di TiN, 3 matrice. Il campione in esame ha un ricoprimento di TiN sottilissimo, con un valore dello spessore compreso tra 1 e 2 μm. Questo spessore è significativamente inferiore al valore medio del ricoprimento misurato (al SEM) prima dell'esposizione (5-10 μm, vedi par.3.1).

L'analisi composizionale ottenuta (tramite EDS) per ciascun punto mostra la presenza di una elevata quantità di Ti nello strato di piombo (punto 1) attaccato al ricoprimento. Ciò può essere indice di un fenomeno di degradazione del ricoprimento.

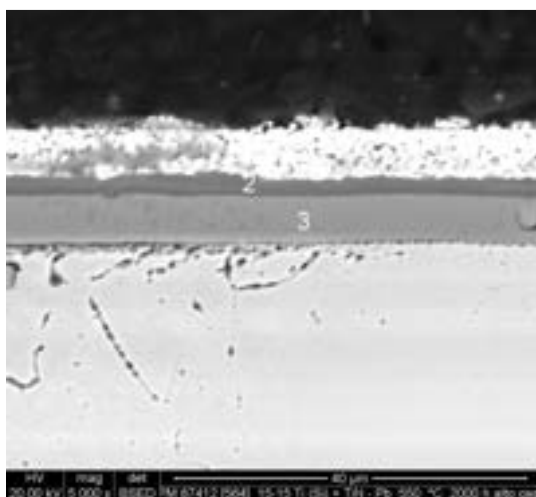


% w/w	1	2	3
N	-	32,2	-
O	21,7	-	-
Si	-	-	1,0
Mo	-	1,1	1,9
Ti	13,9	53,2	0,8
Cr	-	2,1	14,5
Mn	-	-	1,9
Fe	1,4	9,4	64,6
Ni	-	1,9	15,3
Pb	63,0	-	-

Fig.9 Immagine al SEM in sezione di un campione di 15-15Ti(Si) ricoperto con TiN, con indicazione della composizione misurata localmente mediante EDS (1-piombo, 2-TiN, 3-matrice).

1

L'immagine in fig.10 si riferisce al secondo campione di 15-15Ti(Si) ricoperto (PM87412) e in maniera del tutto analoga mostra gli strati del campione che sono stati sottoposti ad analisi composizionale e i risultati della stessa. Dall'esame della tabella composizionale si vede che il piombo a contatto con il campione (punto 1) presenta una quantità significativa di Ti, tale da indicare anche in questo caso un fenomeno degradativo del ricoprimento. Diversamente dal caso precedente, il punto 2 è stato collocato all'esatto confine tra il ricoprimento di TiN e il piombo ad esso attaccato; dall'analisi composizionale la superficie del ricoprimento (punto 2) risulta fortemente ossidata, come stanno ad indicare l'elevata presenza di ossigeno e l'assenza di azoto. Ciò è riconducibile ad un fenomeno di decomposizione del nitrato di Ti e alla successiva formazione dell'ossido.



% w/w	1	2	3
N	-	-	30,4
O	39,1	46,9	-
Si	-	-	-
Mo	-	-	-
Ti	10,0	46,2	69,6
Cr	-	-	-
Mn	-	-	-
Fe	6,1	7,0	-
Ni	-	-	-
Pb	44,9	-	-

Fig.10 Immagine al SEM del campione 15-15Ti(Si) ricoperto con TiN in sezione, con indicazione della composizione misurata localmente mediante EDS (1-piombo, 2-TiN esterno, 3-TiN interno).

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione ADPFISS – LP2 – B2	Rev. 0	Distrib. L	Pag. 14	di 19
--	---	------------------	----------------------	-------------------	-----------------

I dati riguardanti lo studio della resistenza all'ossidazione del TiN disponibili in letteratura si riferiscono per lo più a condizioni di ossidazione in ambiente aria calda, con un intervallo di temperatura minima di ossidazione compreso tra 450 e 700°C [5][6]. Secondo le specifiche di una azienda produttrice di TiN (*Wallwork*), la resistenza all'ossidazione in aria è garantita fino a 400°C [7], mentre secondo un'altra azienda (*Hannibal Carbide*), anch'essa produttrice del TiN, la resistenza all'ossidazione si ha fino a 550°C [8]. Nonostante la difficile reperibilità di dati sulla stabilità del TiN in piombo liquido, l'esito delle prove di corrosione del TiN in piombo liquido con alto ossigeno a 550°C, descritte in questo report (ossidazione del ricoprimento come mostrato in Fig.10) e i dati relativi all'ambiente aria sopra riportati portano a concludere che un ricoprimento di TiN, sottoposto a prove di corrosione, già a 550°C subisca una degradazione della sua struttura.

Rimane comunque inspiegato il perché uno solo dei due campioni mostra in modo evidente l'ossidazione e questo potrebbe lasciar pensare che in queste condizioni la minima temperatura di ossidazione cada in un intorno di 550°C.

Comunque, in considerazione della significativa difettosità causata dalla tecnica PVD , il ricoprimento di TiN ottenuto con questa tecnica non sembra essere adatto come ricoprimento protettivo da impiegare per applicazioni in piombo liquido.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione ADPFISS – LP2 – B2	Rev. 0	Distrib. L	Pag. 15	di 19
--	---	------------------	----------------------	-------------------	-----------------

4. Conclusioni e Programmi futuri

Dopo 2000 ore di esposizione in piombo liquido a 550°C con alto contenuto di ossigeno la corrosione sui campioni di 15-15Ti(Si) non coinvolge ancora l'intera superficie e si presenta con morfologia localizzata. Nelle aree corrose lo strato di ossidazione che si è venuto a formare non ha particolari caratteristiche di protezione e si osserva una dissoluzione di alcuni μm del diametro della matrice, come è tipico per gli acciai austenitici. La velocità di corrosione riferita a un anno stimata per i campioni è significativa, tanto più se si considera che le prove sono state condotte in condizioni statiche e di alto ossigeno, che per loro natura dovrebbero favorire una bassa velocità di corrosione. Tuttavia, poiché la stima è stata effettuata calcolando la riduzione massima del diametro, è necessario effettuare prove nelle stesse condizioni ma a tempi più lunghi di esposizione, al fine di ottenere una stima più accurata della velocità di corrosione riferita ad un anno.

Per quanto riguarda il ricoprimento con TiN ottenuto con tecnica PVD, esso non sembra essere adatto come ricoprimento protettivo da impiegare per applicazioni in piombo liquido, causa della significativa difettosità causata dalla tecnica. In aggiunta, l'esito delle prove di corrosione del TiN in piombo liquido con alto ossigeno a 550°C portano a concludere che un ricoprimento di TiN sottoposto a queste condizioni subisca una degradazione della sua struttura.

A motivo dei risultati ottenuti per i ricoprimenti ottenuti con tecnica PVD, è stata sospesa l'attività di caratterizzazione in piombo liquido dei ricoprimenti ottenuti con questa tecnica (TiN, FeAl e FeCrAl). Si procederà invece con la caratterizzazione di ricoprimenti a base di tantalio, che verranno prodotti mediante processo CVD (*Chemical Vapor Deposition*).

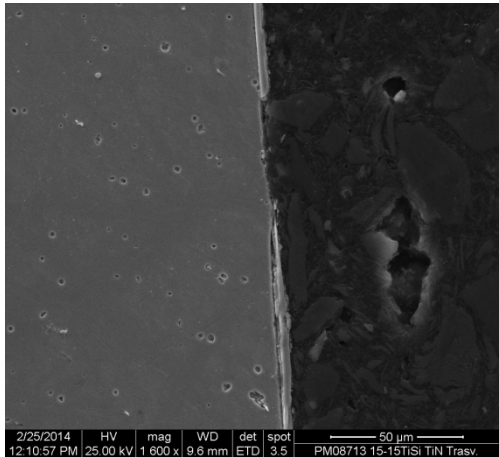
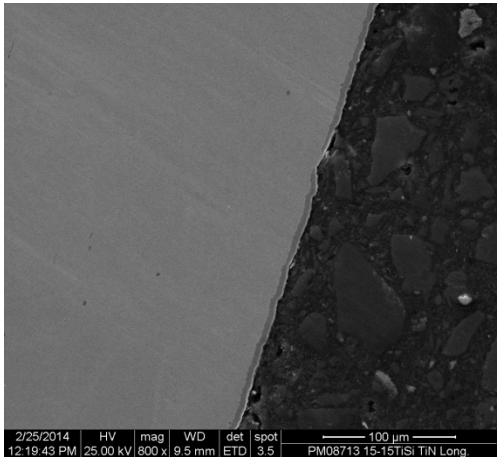
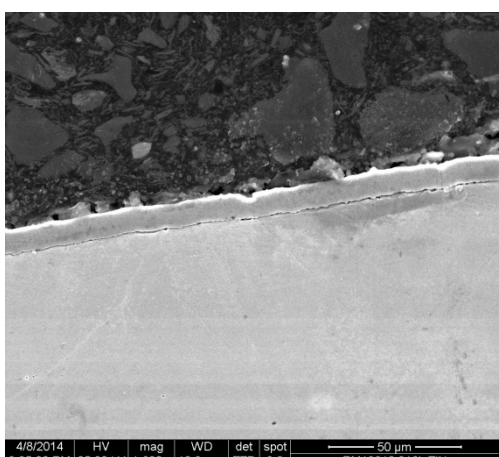
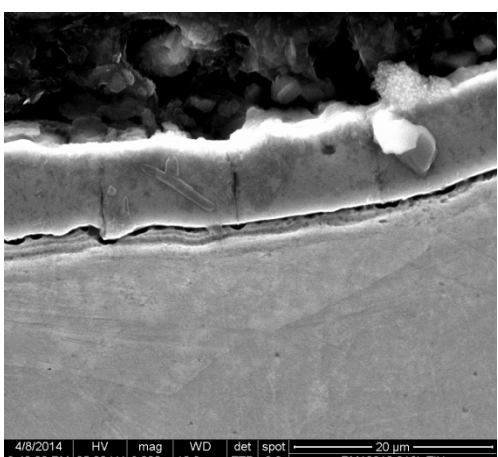
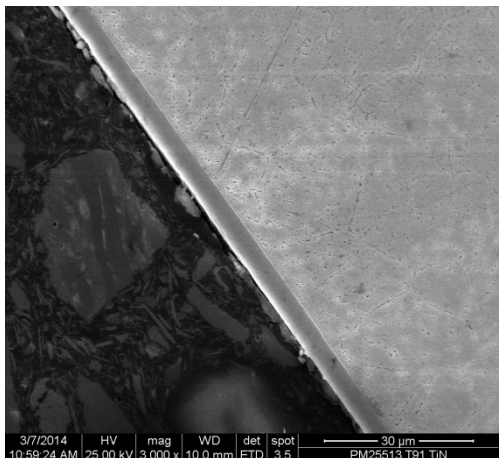
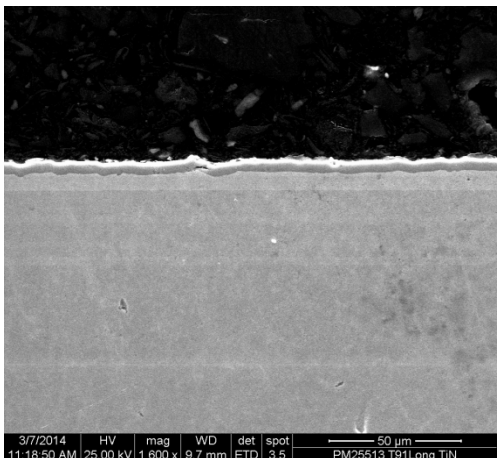
 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione ADPFISS – LP2 – B2	Rev. 0	Distrib. L	Pag. 16	di 19
--	---	------------------	----------------------	-------------------	-----------------

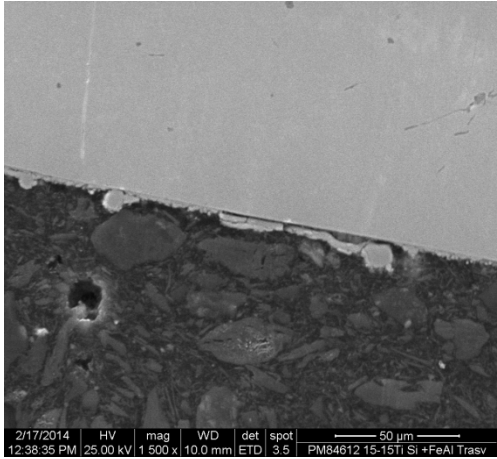
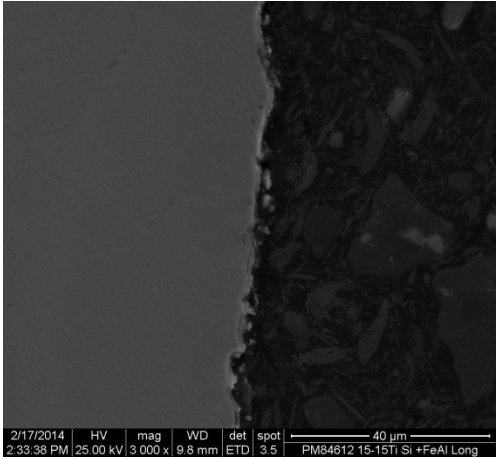
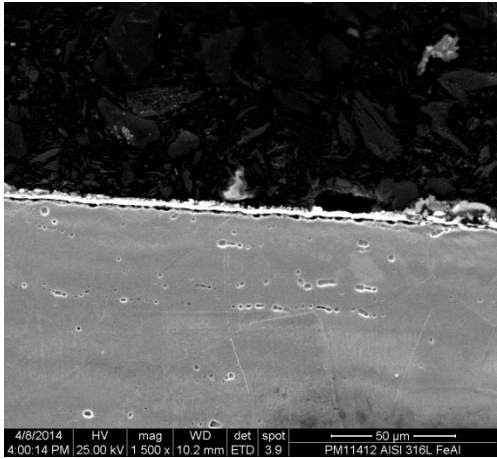
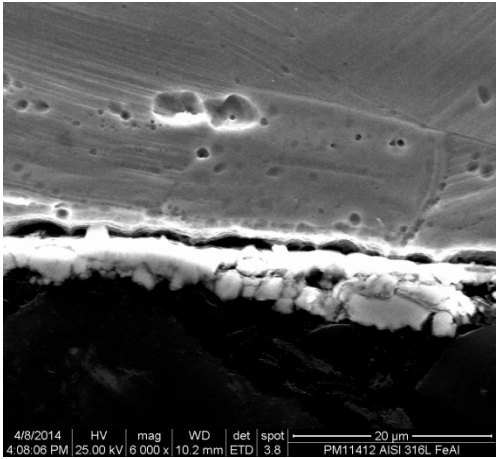
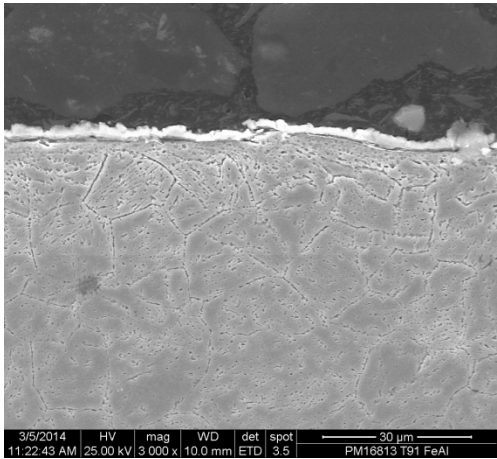
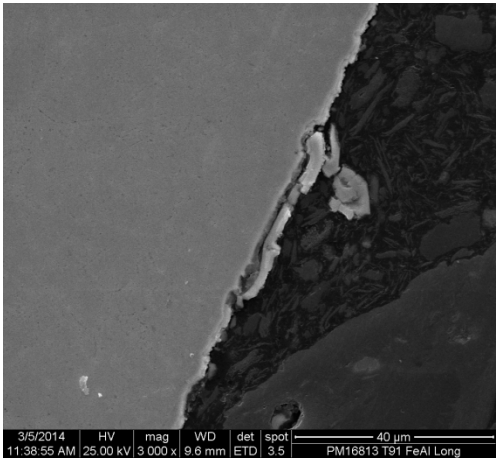
5. Riferimenti

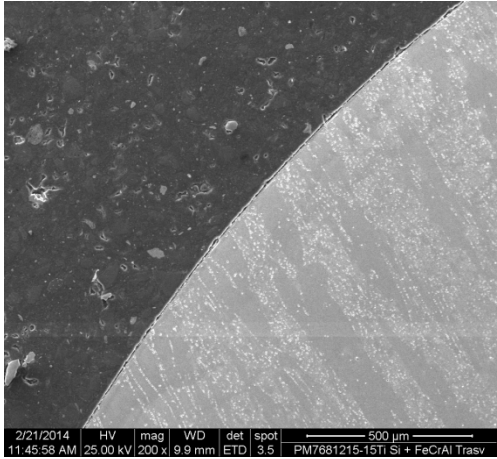
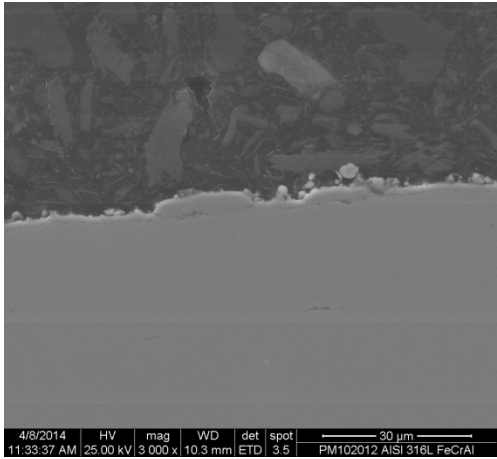
- [1] *Experimental Capsule for exposure of Steels to Oxygen-containing Lead Alloys: Technical documentation and user instructions*, Corrosion Department of Institute for Applied Materials Material Process Technology (KIT), January 2013.
- [2] A. Bellucci, S. Lionetti, F. Lamastra, F. Nanni, *Sviluppo di Sistemi multilayer Per la Protezione di Materiali strutturali operanti in sistemi nucleari refrigerati a piombo*, ENEA Report Rds-2013-037.
- [3] S. De Vrieze, N. De Wispelaere, *15x15 Ti Production and Procurement*, ENEA Report RdS/2012/045.
- [4] A. Aiello, M. Azzati, G. Benamati, A. Gessi, B. Long, G. Scaddozzo, Corrosion behavior of stainless steels in flowing LBE at low and high oxygen concentration, *Journal of Nuclear Materials* 335 (2004) 169–173.
- [5] S. Zhang, W. Zhu, *TiN coating of tool steels: a review*, *Journal of Materials Processing Technology*, 39 (1993) 165-177.
- [6] H.Y. Chen, F. H. Lu, H. C. Shih, *Oxidation Mechanism of Titanium Nitride Films*, Abs. 4, 205th Meeting, 2004 The Electrochemical Society, Inc.
- [7] <http://www.wallworkht.co.uk/content/tin/>
- [8] <http://www.hannibalcabride.com/technical-support/titanium-coatings.php>

6. Appendice

IMMAGINI SEM DEI RICOPRIMENTI OTTENUTI MEDIANTE PVD

TiN	
15- 15Ti(Si) PM08713	 
AISI316L PM13812	 
T91 PM25513	 

FeAl	
15-15Ti(Si) PM84612	 
AISI316L PM11412	 
T91 PM16813	 

FeCrAl	
15- 15Ti(Si) PM76812	
AISI316L PM10212	
T91 PM13213	