



ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA ENERGETICA
(LM-0935)

CORRELAZIONE TRA RUGOSITÀ SUPERFICIALE E RESISTENZA A CORROSIONE DI ACCIAIO INOSSIDABILE AUSTENITICO AISI 316L ESPOSTO A Pb LIQUIDO STATICO

Tesi di laurea magistrale in Trattamenti superficiali e rivestimenti per materiali metallici

Relatore

Prof.ssa Carla Martini

Presentata da

Francesca Ravaioli

Correlatore

Luca Silvioli

Chantal Vannini

Prof.ssa Lorella Ceschini

Sessione 03/2025

Anno Accademico 2023/2024

Indice

ABSTRACT	4
<i>Lista Acronimi</i>	5
<i>Lista Figure</i>	7
<i>Lista Tabelle</i>	11
I PARTE GENERALE	12
1_REATTORI NUCLEARI DI IV GENERAZIONE	13
1.1_GIF, obiettivi e roadmap tecnologica	13
1.2_LFR.....	26
2_MATERIALI PER LFR	34
2.1_Requisiti dei materiali strutturali per applicazioni nucleari	34
2.1.1_LMC.....	35
2.1.2_LME.....	41
2.1.3_Approcci di mitigazione: controllo del tenore di ossigeno	43
2.2_Materiali per applicazioni nucleari di IV Generazione.....	46
2.2.1_Materiali nucleari già qualificati	46
2.2.2_Acciai inox austenitici per applicazioni nucleari: AISI 316	49
2.2.3_Materiali innovativi	53
II PARTE SPERIMENTALE	56
3_NEWCLEO	57
3.1_LFR-AS-200	57
3.2_Scopo del lavoro	59
4_MATERIALI E METODI	60
4.1_AISI 316L	60
4.2_Protocollo della prova e analisi sui campioni	61
4.3_Test facility	62
4.4_Lavaggio campioni.....	64
4.5_Preparativa metallografica	65
4.6_Metodi di indagine	68
4.6.1_Metrologia: misure di peso e rugosità	68

4.6.2_Microscopio ottico	69
3.2.5_XRD	69
4.6.4_Attacco acido.....	73
4.4.5_SEM/EDS.....	74
5_RISULTATI E DISCUSSIONE	79
5.1_Metrologia: misure di peso e rugosità	79
5.2_XRD	81
5.3_Attacco acido.....	85
5.4_SEM/EDS.....	88
5.4.1_Campioni vergini	88
5.4.2_Campioni ad alta rugosità: analisi in <i>cross-section</i>	90
5.4.3_Campioni ad alta rugosità: morfologia della superficie	97
5.4.4_Campioni ad alta rugosità: <i>cross-section</i> del campione non lavato	99
5.4.5_Campioni a rugosità intermedia: analisi in <i>cross-section</i>	104
5.4.6_Campioni a rugosità intermedia: morfologia della superficie	108
5.4.7_Campioni a rugosità intermedia: <i>cross-section</i> del campione non lavato.....	110
5.4.8_Campioni a bassa rugosità: analisi in <i>cross-section</i>	115
5.4.9_Campioni a bassa rugosità: morfologia della superficie	120
5.4.10_Campioni a bassa rugosità <i>cross-section</i> del campione non lavato	122
5.6_Discussione dei risultati	124
6_CONCLUSIONI.....	132
Appendice 1	134
Bibliografia.....	138

Acknowledgements

Desidero esprimere la mia sincera gratitudine alla Prof.ssa Carla Martini, per il suo costante supporto durante l'intero percorso di scrittura di questa tesi, nonché per la disponibilità, la professionalità e la dedizione che ha sempre dimostrato nel corso della mia carriera accademica.

Ringrazio Francisco García Ferré e *newcleo* per l'opportunità di apprendimento che mi è stata offerta. Grazie a loro, ho avuto l'occasione di approfondire le mie conoscenze lavorando in un centro di ricerca di fondamentale importanza, come quello di Brasimone, che si distingue come un punto nevralgico per lo sviluppo di nuove tecnologie nel settore energetico in Italia e nel mondo. Questa esperienza mi ha permesso di crescere non solo sotto il profilo accademico, ma anche personale e professionale, grazie anche a tutti i professionisti straordinari con cui ho avuto la possibilità di lavorare.

Un ringraziamento speciale a tutto il team *Materials & Chemistry* di Brasimone per la generosità con cui hanno condiviso il loro prezioso background formativo e professionale, mostrando sempre grande pazienza e disponibilità alla condivisione delle conoscenze. In particolare, voglio ringraziare Luca Silvioli, il mio tutor, e Chantal Vannini, la mia correlatrice, per il supporto e la guida durante ogni passo di questo percorso.

ABSTRACT

Il continuo e rapido aumento della domanda di energia, in un contesto di forte instabilità geopolitica, e la necessità sempre più evidente di ridurre l'impatto che combustibili fossili tradizionali hanno sull'ambiente, rendono necessario lo sviluppo di nuove tecnologie rinnovabili e sostenibili. In questo contesto si inseriscono gli LFR, tecnologia nucleare di IV Generazione che sfrutta uno spettro neutronico veloce per la chiusura del ciclo del combustibile, consentendo una minimizzazione dei rifiuti radioattivi e un massimo sfruttamento di combustibile. Questo reattore utilizza Pb/LBE come refrigerante, per via delle sue ottime proprietà chimico-fisiche e termodinamiche, oltre che per la limitata moderazione neutronica. Pb e LBE presentano, però, problemi di compatibilità con i materiali strutturali per via dell'ambiente fortemente aggressivo a cui sono sottoposti. Questo rende necessario lo sviluppo di *setup* che consento di testare il comportamento di questi materiali, in condizioni che simulano quelle del reattore in termini di temperatura e concentrazione di ossigeno, parametri chiave per valutare l'effetto della corrosione. Il materiale di interesse per questo studio è l'AISI 316L, un acciaio inox austenitico già qualificato per applicazioni nucleari, e, in particolare, l'obiettivo è quello di valutare come la finitura superficiale potrebbe influenzarne la resistenza a corrosione. A tale scopo i campioni esposti in Pb liquido statico sono stati analizzati con diverse tecniche di indagine tra cui XRD, SEM/EDS e OM post attacco acido. I risultati confermano che l'utilizzo di questo acciaio, come di altri già qualificati per applicazioni nucleari, limita le temperature di esercizio di questa tipologia di reattore a 480 °C. Lavorare a temperature maggiori per incrementare l'efficienza termodinamica del sistema rende necessario lo sviluppo di nuovi materiali più tecnologicamente avanzati.

Lista Acronimi

ABWR Advanced Boiling Water Reactor

ADS Accelerator Driven System

AECL Atomic Energy of Canada Limited

AFA Alumina Forming austenitic Alloy

ASTRID Advanced Sodium Technological Reactor

BNC Bayonet Neill-Concelman

BREST-OD Bystry Reaktor so Svintsovym Teplonositelem

BSE Back Scattered Electron

BWR Boiling Water Reactor

CANDU CANadian Deuterium Uranium

CFC Cubico Facce Centrale

EDS Energy Dispersive Spectroscopy

ELFR European Lead Fast Reactor

EPR European Pressurized Reactor

FA Fuel Assembly

FHR Fluoride salt cooled High-temperature Reactor

FP Fission Products

GB Grain Boundaries

GBW Grain Boundaries Wetting

GE General Electric

GFR Gas Cooled Fast Reactor

GIF Generation IV International Forum

HLM Heavy Liquid Metal

HPLWR High Performance Light Water Reactor

HTR-PM High Temperature Gas-Cooled Reactor - Pebble-bed Module

HTTR High Temperature Engine Test Reactor

IAEA International Atomic Energy Agency

IEA International Energy Agency

IFNEC International Framework for Nuclear Energy Cooperation

JSFR Japan Sodium-Cooled Fast Reactor

LBE Lead-Bismut Eutectic

LFR Lead Fast Reactor

LFR-AS Lead Fast Reactor Amphora-Shaped

LLFP Long Life Fission Products

LMC Liquid Metal Corrosion

LME Liquid Metal Embrittlement

LWR Light Water Reactor

MA Minor Actinide

MDEP Multinational Design Evaluation Programme

MOSART Molten Salt Actinide Recycler and Transmuter

MOX Mixed Oxide Fuel

MP Mechanical Pumps

MSFR Molten Salt Fast Reactor

MSR Molten Salt Reactor

MYRRHA Multi-purpose hYbrid Research Reactor for High-tech Applications

NEA Nuclear Energy Agency

NGNP Next Generation Nuclear Plant

ODS Oxide Dispersion-Strengthened

OM Optical Microscope

PB-AHTR Pebble Bed-Advanced High Temperature Reactor

PFBR Prototype Fast Breeder Reactor

PFR Prototype Fast Reactor

PRISM Power Reactor Innovative Small Module

PWR Pressurized Water Reactor

R&S Ricerca e Sviluppo

RE Reactive elements

SCWR Super Critical cooled Water Reactor

SE Secondary Electron

SEM Scanning Electron Microscope

SFR Sodium cooled Fast Reactor

SMR Small Modular Reactor

SNF Spent Nuclear Fuel

SSTAR Small Secure Transportable Autonomous Reactor

STSG Spiral-Tube SteamGenerators

TRISO TRi-structural ISotropic particle fuel

VHTR Very High Temperature Reactor

XRD X-Ray Diffraction

Lista Figure

Figura 1.1: Investimenti annuali in combustibili fossili ed energia pulita, 2015-2023

Figura 1.2: Domanda di energia e possibilità di soddisfarla attraverso l'utilizzo di diverse fonti energetiche primarie: 1 – petrolio; 2 – gas; 3 – carbone; 4 – energia idroelettrica; 5 – biomasse e rifiuti; 6 – altre fonti rinnovabili; 7 – energia atomica; 8 – domanda insoddisfatta

Figura 1.3: Evoluzione temporale delle diverse generazioni di reattori

Figura 1.4: 6 reattori di IV Generazione

Figura 1.5: Possibili configurazioni del SFR

Figura 1.6: (a) ELFR; (b) ALFRED

Figura 1.7: BREST-OD-300

Figura 1.8: SSTAR

Figura 2.1: Diagrammi di Ellingham dell'energia libera standard di Gibbs per la formazione di ossidi per mol di O₂ (asse y sinistro) in funzione di: (a) la pressione parziale dell'ossigeno nel plenum del gas sopra il fuso HLM, (b, c) la concentrazione di ossigeno disciolto nel Pb liquido e nel LBE liquido, rispettivamente, (asse y destro) e la temperatura (asse x) per la formazione di ossidi dovuta all'ossidazione dei principali elementi di lega dell'acciaio nel Pb e LBE liquidi

Figura 2.2: Solubilità di O in Pb liquido e LBE

Figura 2.3: Solubilità dei principali elementi di lega di un acciaio in Pb e LBE

Figura 2.4: Effetto della concentrazione di ossigeno sul comportamento LMC di due diversi acciai austenitici esposti a Pb liquido per 3000 ore a 550 °C

Figura 2.5: GBW all'interfaccia tra HLM e metallo solido: (a) $2\gamma_{SL} > \gamma_{GB}$; (b) $2\gamma_{SL} < \gamma_{GB}$

Figura 2.6: Rappresentazione schematica di un sensore ossigeno: (a) Pt/aria, (b) metallo/metallo-ossido

Figura 2.7: Sviluppo della serie AISI 300

Figura 2.8: Immagini al SEM in *backscattered* di campioni di 316 L esposti in LBE a 450 °C, per 1000 h, con concentrazione di ossigeno pari a (a) 10⁻⁵ %wt.; (b) 10⁻⁶ %wt.; (c) 10⁻⁷ %wt.

Figura 2.9: Immagini al SEM in cross section di campioni di AISI 316L esposti in Pb statico a 480 °C, per 1000 h, con concentrazione di ossigeno pari a 10⁻⁷ %wt.: (a) spinello Fe-Cr; (b) stratificazione dell'ossido; (c) ossido esterno poroso; (d) zona con penetrazione di Pb

Figura 2.10: Confronto tra Fe-18Cr e Fe-18Cr ODS durante un test di scorrimento a 650 °C - 180 MPa

Figura 3.1: Sketch e rendering dell'LFR-AS-200 di newcleo

Figura 4.1: (a) dimensioni tipiche del campione in mm; (b) esempio di un campione vergine analizzato

Figura 4.2: Schema di funzionamento capsula e storage, con sistema di alimentazione della miscela del gas

Figura 4.3: Trend della temperatura della prova di corrosione

Figura 4.4: Trend del tenore di ossigeno della prova di corrosione

Figura 4.5: Provino dopo l'esposizione in Pb liquido in condizioni statiche

Figura 4.6: Campioni immersi nella soluzione di lavaggio in appositi becher sotto cappa

Figura 4.7: Troncatrice Struers Accutom-2

Figura 4.8: Inglobatrice QATM OPAL 410

Figura 4.9: Direzione della lavorazione sul campione e lato inglobato

Figura 4.10: Campione tagliato e inglobato

Figura 4.11: Lappatrice QATM

Figura 4.12: Bilancia di precisione Sartorius BIL.02

Figura 4.13: Rugosimetro Mitutoyo SJ-410

Figura 4.14: Microscopio ottico (a) LEICA M80; (b) Zeiss Axiocam 208 color

Figura 4.15: Diffrazione dei raggi X sui piani atomici di un materiale cristallino

Figura 4.16: Diffrattometro a raggi X a *Bragg-Brentano geometry*

Figura 4.17: Tubo a raggi X

Figura 4.18: Esempio di spettro ricavato dall'analisi all'XRD

Figura 4.19: XRD Panalytical X'pert Pro modello 3040/60

Figura 4.20: Rappresentazione schematica del SEM

Figura 4.21: Rappresentazione schematica dell'interazione del fascio di elettroni con il campione

Figura 4.22: SEM Bruker

Figura 5.1: XRD campione vergine (A240136)

Figura 5.2: XRD campione ad alta rugosità (A240131): (a) magnetite; (b) ossidi misti Cr-Mn; (c) MnS

Figura 5.3: XRD campione a rugosità intermedia (A240133)

Figura 5.4: XRD campione a bassa rugosità (A240135)

Figura 5.6: Immagini OM del campione vergine (A240136): (a) ingrandimento 20 x; (b) ingrandimento 100 x

Figura 5.5: Immagini OM del campione esposto e lavato ad alta rugosità (A240131): (a) penetrazione di Pb di diversa estensione, ingrandimento 10 x; (b) Pb penetrato e ossido superficiale, ingrandimento 50 x; (c) ossido superficiale, ingrandimento 50 x; (d) microstruttura del bulk, ingrandimento 20 x

Figura 5.6: Immagini OM del campione esposto e non lavato ad alta rugosità (A240129): (a) ossido superficiale non omogeneo, ingrandimento 10 x; (b) microstruttura del bulk, ingrandimento 20 x

Figura 5.7: Immagini OM dei campioni a rugosità intermedia esposti: (a) lavato (A240133), ingrandimento 20 x; (b) non lavato (A240134), ingrandimento 20 x

Figura 5.8: Immagini OM dei campioni a bassa rugosità esposti: (a) lavato (A240135), ingrandimento 10 x; (b) non lavato (A240137), ingrandimento 10 x

Figura 5.9: Immagine al SEM in *cross-section* del campione a vergine a bassa rugosità (A240136): (a) 1500 x; (b) 25000 x

Figura 5.10: Immagini al SEM con BSE detector e EDS puntuale: (a) campione a bassa rugosità (A240136); (b) campione a rugosità intermedia (A240132)

Figura 5.11: Immagini al SEM dei campioni ad elevata rugosità esposti in Pb e lavati: (a) A240131 con 260 μm di penetrazione di Pb; (b) A240129 con 30 μm di penetrazione di Pb; (c) A240131 con formazione di

ossido discontinuo; (d) A240129 con assenza di ossido superficiale; (e) A240131 con ossidazione intergranulare non protettiva

Figura 5.12: Mappa composizionale A240131 a 500 x

Figura 5.13: EDS puntuale sul campione A240131 a 5000 x

Figura 5.14: Mappa composizionale A240131 a 5000 x

Figura 5.15: *Line scan* A240131 a 5000 x

Figura 5.16: Mappa composizionale A240129 a 5000 x

Figura 5.17: EDS puntuale sul campione A240129 a 5000 x

Figura 5.19: Mappa composizionale A240129 a 5000 x

Figura 5.20: *Line scan* A240129 a 10000 x in due diversi punti della stessa area

Figura 5.18 - Immagine al SEM della superficie del campione ad alta rugosità (A240131): (a) SE; (b) BSE

Figura 5.19: *Line scan* sulla superficie del campione A240131 a 500 x

Figura 5.20: EDS puntuale sulla superficie del campione A240131 a 5000 x: (a) area 1; (b) area 2

Figura 5.21: Immagine al SEM del campione ad alta rugosità non lavato (A240129): (a) SE; (b) BSE

Figura 5.22: Mappa composizionale A240129 non lavato a 5000 x

Figura 5.23: *Line scan* A240129 non lavato a 5000 x

Figura 5.24: Immagine al SEM del campione ad alta rugosità non lavato (A240129): (a) area 1; (b) area 2

Figura 5.25: *Line scan* A240129 non lavato a 25000 x: (a) area 1; (b) area 2

Figura 5.26: EDS puntuale sul campione A240129 non lavato: (a) area 1 a 25000 x; (b) area 2 a 40000 x

Figura 5.27: Mappa composizionale A240129 non lavato a 25000 x

Figura 5.28: Immagini al SEM dei campioni a rugosità intermedia esposti in Pb e lavati: (a) A240133 con 280 μm di penetrazione di Pb estesa; (b) A240133 con 60 μm di penetrazione di Pb localizzata; (c) A240134 con assenza di ossido superficiale; (d) A240134 con ossidazione intergranulare non protettiva

Figura 5.29: Mappa composizionale A240133 a 500 x

Figura 5.30: *Line scan* A240133 a 500 x

Figura 5.31: *Line scan* A240134 a 10000 x

Figura 5.32: Mappa composizionale A240134 a 15000 x

Figura 5.33: Immagine al SEM della superficie del campione a rugosità intermedia (A240133): (a) SE; (b) BSE

Figura 5.34: *Line scan* sulla superficie del campione A240133 a 500 x

Figura 5.35: EDS puntuale sulla superficie del campione A240133 a 5000 x: (a) area 1; (b) area 2

Figura 5.36: Immagine al SEM del campione a rugosità intermedia non lavato (A240134): (a) ossido sottile e continuo; (b) stratificazione dell'ossido

Figura 5.37: Mappa composizionale A240134 non lavato a 5000 x

Figura 5.38: *Line scan* A240134 non lavato a 5000 x

Figura 5.39: *Line scan* A240134 non lavato a 10000 x: (a) linea 1; (b) linea 2

Figura 5.40: Immagine al SEM del campione a rugosità intermedia non lavato (A240134)

Figura 5.41: EDS puntuale sul campione A240134 non lavato a 25000 x

Figura 5.42: Mappa composizionale A240134 non lavato a 25000 x

Figura 5.43: Immagini al SEM dei campioni a bassa rugosità esposti in Pb e lavati: (a) A240135 con ossido superficiale continuo; (b) A240135 con possibile ossidazione intergranulare; (c) A240137 con penetrazione di Pb

Figura 5.44: Mappa composizionale A240135 a 5000 x

Figura 5.45: *Line scan* A240135 a 5000 x

Figura 5.46: Mappa composizionale A240137 a 2000 x

Figura 5.47: Mappa composizionale A240137 a 5000 x

Figura 5.48: EDS puntuale sul campione A240137 a 10000 x

Figura 5.49: EDS puntuale sul campione A240137 a 10000 x

Figura 5.50: Immagine al SEM della superficie del campione a bassa rugosità (A240135): (a) SE; (b) BSE.

Figura 5.54: *Line scan* A240135 a 500 x

Figura 5.55: EDS puntuale sulla superficie del campione A240137 a 5000 x: (a) area 1; (b) area 2

Figura 5.56: Immagini al SEM del campione a bassa rugosità non lavato (A240137): (a) ossidazione superficiale non protettiva; (b) 30 μm di penetrazione di Pb; (c) corrosione estesa e profonda 30 μm

Figura 5.57: *Line scan* A240137 non lavato a 10000 x

Figura 5.58: Diagramma di Ellingham (600 °C, 10^{-7} wt.%): formazione della magnetite

Figura 5.59: Immagini OM a 10 x: (a) campione ad alta rugosità (A240131); (b) campione a rugosità intermedia (A240133); (c) campione a bassa rugosità (A240135)

Figura 5.60: Penetrazione di Pb nel: (a) campione ad alta rugosità (A240131) a 500 x; (b) campione a rugosità intermedia (A240133) a 500 x; (c) campione a bassa rugosità (A240137) a 2000 x

Figura 5.61: Formazione dell'ossido superficiale protettivo nel: (a) campione ad alta rugosità (A240131) a 5000 x; (b) campione a bassa rugosità (A240135) a 5000 x

Figura 5.62: Diagramma di Ellingham (600 °C, 10^{-7} wt.%): formazione degli ossidi misti Cr-Mn

Figura 5.64: XRD: (a) campione ad alta rugosità (A240131); (b) campione a rugosità intermedia (A240133); (c) campione a bassa rugosità (A240135)

Figura 5.65: Ossidazione intergranulare non protettiva: (a) campione ad alta rugosità (A240131); (b) campione a rugosità intermedia (A240134); (c) campione a bassa rugosità (A240135)

Figura 5.66: Confronto campioni lavati e non lavati: (a) campione ad alta rugosità A240129 lavato; (b) campione ad alta rugosità A240129 non lavato; (c) campione a rugosità intermedia A240134 lavato; (d) campione a rugosità intermedia A240134 non lavato

Figura 5.67: Schema semplificato di una capsula per prove di corrosione in Pb statico

Figura 5.68: Scherma semplificato dello storage

Lista Tabelle

Tabella 1.1: Principali Caratteristiche dei sei reattori di IV Generazione selezionati dal GIF

Tabella 1.2: Potenziali applicazioni per i reattori nucleari di IV Generazione

Tabella 1.3: Proprietà di Pb e LBE a confronto

Tabella 1.4: Principali caratteristiche di ELFR, BREST-OD-300 e SSTAR

Tabella 2.1: Solubilità di Fe, Cr, Ni, O in HLM

Tabella 2.2: Legenda equazione di Nernst

Tabella 2.3: Proprietà resistenziali e termiche di AISI 316L(N) e T91

Tabella 2.4: Materiali selezionati per ALFRED/ELFR

Tabella 3.1: Parametri operativi dell'LFR-AS-200

Tabella 4.1: Composizione AISI 316L (% in peso)

Tabella 4.2: Proprietà meccaniche AISI 316L

Tabella 5.1: Misurazioni di peso e rugosità pre e post esposizione in Pb liquido a 600°C, 10⁻⁷ wt.%, 500h

Tabella 5.2: % in massa rilevata dall'EDS puntuale con rif. alla *Figura 5.11*

Tabella 5.3: % in massa rilevata dall'EDS puntuale con rif. alla *Figura 5.14*

Tabella 5.4: % in massa rilevata dall'EDS puntuale con rif. alla *Figura 5.18*

Tabella 5.5: % in massa rilevata dall'EDS puntuale con rif. alla *Figura 5.23*

Tabella 5.6: % in massa rilevata dall'EDS puntuale con rif. alla *Figura 5.29*

Tabella 5.7: % in massa rilevata dall'EDS puntuale con rif. alla *Figura 5.38*

Tabella 5.8: % in massa rilevata dall'EDS puntuale con rif. alla *Figura 5.44*

Tabella 5.9: % in massa rilevata dall'EDS puntuale con rif. alla *Figura 5.51*

Tabella 5.10: % in massa rilevata dall'EDS puntuale con rif. alla *Figura 5.52*

Tabella 5.11: % in massa rilevata dall'EDS puntuale con rif. alla *Figura 5.55*

I PARTE GENERALE

1_REATTORI NUCLEARI DI IV GENERAZIONE

1.1_GIF, obiettivi e roadmap tecnologica

La sostenibilità della nostra società continua ad essere messa a dura prova dal rapido aumento della domanda di energia: nel periodo che va dagli anni '70 ad oggi, il consumo globale di energia è aumentato più del doppio [1]. Il tasso di crescita del consumo di combustibile organico supera il tasso di rifornimento della sua base di risorse, quindi è molto probabile che entro la fine del secolo in corso sia impossibile soddisfare la domanda di energia solo con le tecnologie tradizionali di utilizzo di combustibili fossili [1]. È necessario, inoltre, considerare la situazione di forte instabilità geopolitica, dei mercati energetici e dell'economia mondiale, causata dalla guerra in Ucraina e dai persistenti conflitti in Medio Oriente, oltre che dalla persistenza dell'inflazione, dall'aumento degli oneri finanziari e dagli elevati livelli di indebitamento [2]. I prezzi dei combustibili fossili sono scesi dai picchi registrati nel 2022, ma i mercati sono tesi e volatili [2]. Oltre ad un fattore di instabilità economica, non si può tralasciare il forte impatto che combustibili fossili tradizionali, come il carbone, il gas naturale e il petrolio, hanno sull'ambiente in termini di emissioni di inquinanti tossici, emissioni di gas serra e aumento delle temperature. In questo contesto complesso emerge l'idea di una nuova economia basata sull'energia pulita. La direzione è quindi quella di cercare fonti di energia senza emissioni di inquinanti (compresa la CO₂), e rinnovabili, ovvero utilizzabili su scale temporali rilevanti per la società; in questo modo, la quota di carbone, petrolio e gas naturale nell'approvvigionamento di energia a livello mondiale, ferma da decenni attorno all'80%, inizierà ad abbassarsi e per raggiungere il 73% entro il 2030 [2]. In *Figura 1.1* è mostrato l'andamento degli investimenti nel settore energetico, con una spinta sempre crescente verso le fonti di energia pulita.

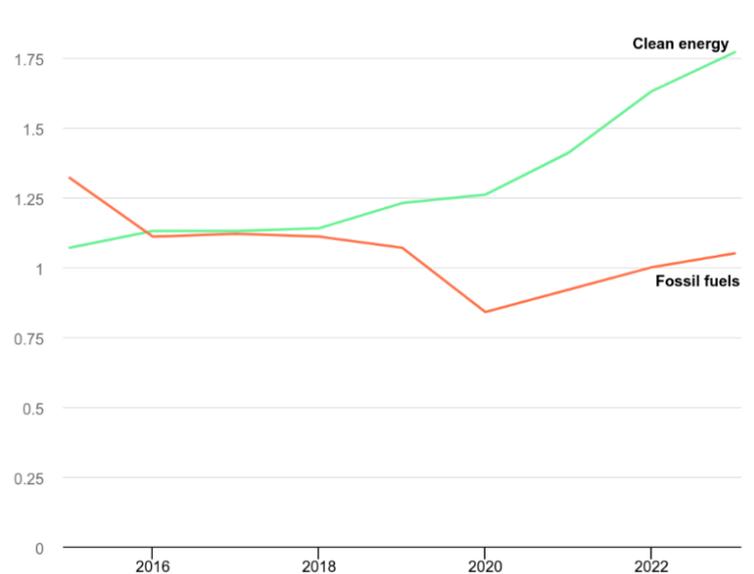


Figura 1.1 - Investimenti annuali in combustibili fossili ed energia pulita, 2015-2023. [2]

Secondo le previsioni dell'IEA, *International Energy Agency*, entro il 2030 si registrerà un aumento di 4 volte dell'estrazione di carbone, di 3 volte dell'uso di biomassa e rifiuti, di 2 volte dell'energia idroelettrica, di 9 volte delle energie rinnovabili e di tre volte dell'energia nucleare [3], come mostrato in *Figura 1.2*. L'area scura rappresenta la domanda di energia non soddisfatta. Quella raffigurata è una stima ottimistica in quanto prevede una notevole riduzione dei tassi di crescita economica nei paesi in via di sviluppo e la stabilizzazione del consumo di energia nei paesi sviluppati [1].

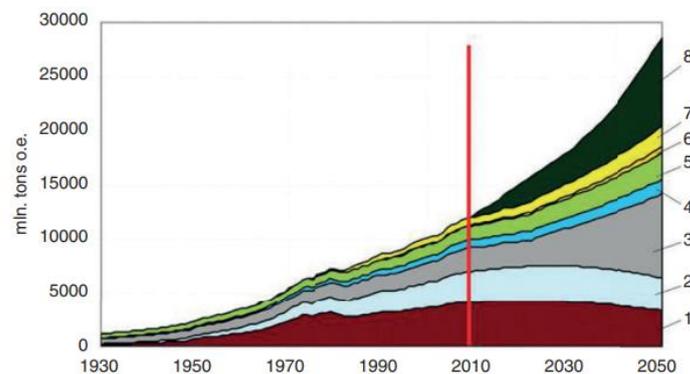


Figura 1.2 - Domanda di energia e possibilità di soddisfarla attraverso l'utilizzo di diverse fonti energetiche primarie: 1 – petrolio; 2 – gas; 3 – carbone; 4 – energia idroelettrica; 5 – biomasse e rifiuti; 6 – altre fonti rinnovabili; 7 – energia atomica; 8 – domanda insoddisfatta. [1]

Le fonti di energia tradizionalmente rinnovabili, come il solare e l'eolico, sono maggiormente accettate dall'opinione pubblica e quindi maggiormente incentivate, soprattutto dopo l'incidente della centrale nucleare di Fukushima Daiichi del 2011 in Giappone, ma presentano grossi limiti sia per una bassa densità energetica che per una grande dipendenza dalle condizioni atmosferiche, che rende la fornitura di energia discontinua, ponendo quindi il problema dello stoccaggio [4]. In questo contesto diventa evidente il ruolo centrale degli impianti nucleari: questi possono, infatti, produrre elettricità a basse emissioni di carbonio, a costi stabili e competitivi, e costituiscono quindi una delle soluzioni da adottare per soddisfare la futura domanda di energia e rispettare gli obiettivi di decarbonizzazione [5]. Il World Energy Outlook 2012 prevede un aumento minimo del 40% della produzione di elettricità nucleare entro il 2035 e, secondo l'attuale programma di sviluppo, i reattori di quarta generazione inizierebbero a penetrare nel mercato commerciale dell'elettricità intorno al 2035 [5].

In questa ottica nasce il GIF, *Generation IV International Forum*, organizzazione leader per la collaborazione multinazionale in materia di ricerca e sviluppo (R&S) per sistemi avanzati di energia nucleare, creato nel gennaio 2000 da 9 paesi ed entrato in vigore dal luglio del 2000 e che oggi conta 13 membri (Argentina, Brasile, Canada, Cina, Euratom, Francia, Giappone, Repubblica di Corea, Federazione Russa, Sudafrica, Svizzera, Regno Unito e Stati Uniti), tutti firmatari della Carta GIF,

documento fondante. La collaborazione del GIF con altre organizzazioni, quali *International Atomic Energy Agency* (IAEA), *Nuclear Energy Agency* (NEA), *Multinational Design Evaluation Programme* (MDEP) e *International Framework for Nuclear Energy Cooperation* (IFNEC), oltre che università e industrie, è fondamentale per raggiungere gli obiettivi tecnologici, promuovere la ricerca e lo sviluppo dei sistemi Gen IV in modo efficiente ed efficace, sviluppando anche un quadro giuridico per la cooperazione. Il GIF ha individuato quattro aree di obiettivi indispensabili per lo sviluppo della tecnologia nucleare di IV generazione:

1. sostenibilità
 - a. generare energia in modo sostenibile e promuovere la disponibilità a lungo termine di combustibile
 - b. ridurre al minimo le scorie nucleari e l'onere della gestione a lungo termine
2. sicurezza e affidabilità
 - a. probabilità e un grado molto basso di danni al nocciolo del reattore
 - b. eliminare la necessità di una risposta di emergenza fuori sede
3. competitività economica
 - a. vantaggio in termini di costi del ciclo di vita rispetto ad altre fonti di energia
 - b. livello di rischio finanziario paragonabile ad altri progetti energetici
4. resistenza alla proliferazione e protezione fisica
 - a. essere una via molto poco attraente per la diversione o il furto di materiali utilizzabili con le armi
 - b. fornire una maggiore protezione fisica contro gli atti di terrorismo.

Con lo scopo di realizzare questi obiettivi, GIF ha realizzato una roadmap tecnologica (*Figura 1.3*) di pianificazione della ricerca e dello sviluppo per consentire l'implementazione dei sistemi energetici di IV generazione dopo il 2030.

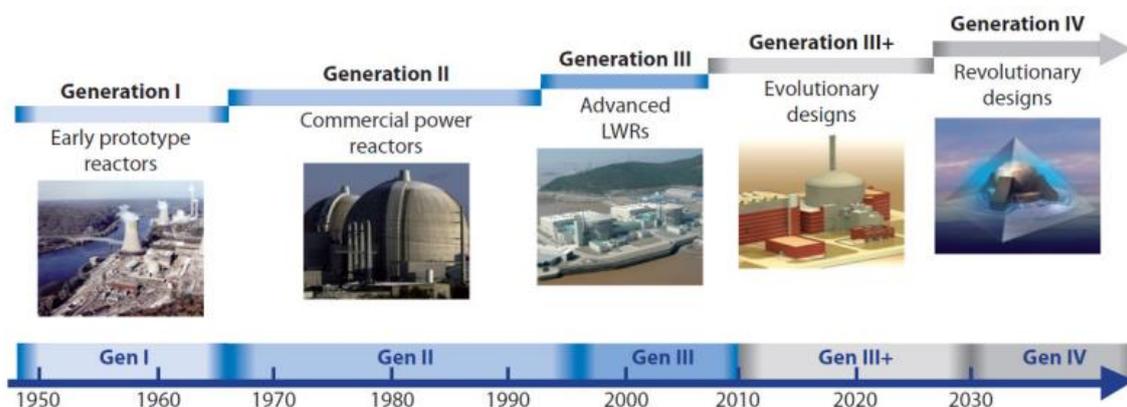


Figura 1.3 - Evoluzione temporale delle diverse generazioni di reattori. [6]

La Generazione I si riferisce al prototipo e ai reattori di potenza che hanno lanciato l'energia nucleare civile degli anni '50 e '60, come Shippingport in Pennsylvania, Dresden-1 in Illinois e Calder Hall-1 nel Regno Unito.

La Generazione II si riferisce a una classe di reattori commerciali progettati per essere economici e affidabili, con durata operativa tipica di 40 anni, che include principalmente i reattori ad acqua pressurizzata (PWR) e i reattori ad acqua bollente (BWR), tipicamente denominati reattori ad acqua leggera (LWR). La maggior parte dei reattori appartenenti a questa categoria, entrati in funzione alla fine degli anni '60, sono stati prodotti da Westinghouse, Framatome e General Electric (GE) e presentano alcune limitazioni rilevanti che riguardano: l'utilizzo di sistemi di sicurezza attivi, la necessità di avere reti elettriche relativamente grandi e la produzione di quantità significative di combustibile usato, che richiede lo smaltimento finale in un deposito di rifiuti ad alto livello [7].

La Generazione III apporta alcuni miglioramenti nella progettazione rispetto alla generazione precedente, in particolare riguardo la tecnologia del combustibile, l'efficienza termica, la costruzione modulare, i sistemi di sicurezza passivi piuttosto che attivi e la progettazione standardizzata, e questo ha permesso di allungare la vita operativa del reattore oltre a 60 anni di funzionamento. Alcuni dei reattori appartenenti a questa categoria sono l'AP-600, prodotto da Westinghouse, l'*Advanced Boiling Water Reactor* (ABWR), prodotto da GE, e il CANDU (*CANadian Deuterium Uranium*), sviluppato da *Atomic Energy of Canada Limited* (AECL). Un ulteriore sviluppo evolutivo è stato compiuto negli anni '90 con la generazione III+: reattori come il CANDU avanzato, l'AP-1000, l'EPR (*European Pressurized Reactor*) hanno permesso di consolidare alcuni sistemi di sicurezza passivi, basati sulla gravità e sulla convezione naturale, ed incrementare il consumo di combustibile [7].

La IV Generazione non nasce dall'idea di sviluppare i reattori ad acqua leggera (attualmente presenti principalmente in Asia, Europa, Medio Oriente e Nord America), ma si discosta totalmente in termini di design, proponendosi di incrementare l'efficienza termodinamica, grazie al funzionamento ad alta temperatura, e di fare un uso maggiore delle caratteristiche di sicurezza intrinseche e passive, incorporando nel design una resistenza alla proliferazione senza precedenti [5]. Mentre i reattori delle precedenti generazioni sono principalmente alimentati con ^{235}U , isotopo le cui riserve sono scarse (0.7% dell'uranio naturale esistente sulla terra) e non rinnovabili, e producono quantità significative scorie radioattive ad alto livello - costituite da attinidi minori (MA) e prodotti di fissione a lunga vita (LLFP) - che possono rimanere pericolosamente radioattivi fino a decine di migliaia di anni [4], i reattori di IV Generazione non presentano tali problemi. I reattori di IV Generazione sfruttano principalmente spettri neutronici veloci che consentono la chiusura del ciclo del combustibile, limitando il problema dello smaltimento delle scorie radioattive. La chiusura del ciclo prevede, infatti,

di recuperare materiale fissile dal combustibile esausto e utilizzarlo per produrre nuovo combustibile, utilizzando tecniche di separazione del combustibile esaurito e di trasmutazione degli attinidi: si parla di MOX, *Mixed Oxide fuel*. Attualmente, quasi il 95% del combustibile esaurito dei reattori ad acqua leggera può essere riutilizzato sotto forma di uranio riprocessato e combustibile MOX [6]. In questo modo si limita il problema legato alla fornitura di uranio e, soprattutto, si limita il contenuto fertile e fissile del combustibile esausto, compreso il plutonio, l'uranio fissile rimanente e gli attinidi minori, riducendo significativamente anche l'ingombro dei depositi per lo smaltimento del combustibile [6, 7]. Inoltre, i reattori di IV Generazione sono progettati per un elevato rapporto di conversione, il quale consentirebbe un miglioramento fino a due ordini di grandezza nell'utilizzo delle risorse di uranio [5].

Un'ulteriore innovazione della IV generazione riguarda la possibilità di sfruttare le nuove tecnologie per la costruzione di *small modular reactors* (SMR), reattori avanzati che producono fino a 300 MWe per modulo. Questi piccoli reattori hanno un costo pari a un decimo del costo di un grande impianto, possono essere costruiti rapidamente, grazie alla loro semplicità impiantistica, hanno una maggior sicurezza e possono essere installati nei siti nucleari esistenti, o in sostituzione alle centrali a carbone; inoltre, costituiscono un'ottima alternativa alle fonti fossili in Paesi piccoli o con una rete elettrica limitata [8]. Una sottocategoria degli SMR è costituita dai micro-reattori, reattori che producono fino a 20 MWe senza necessità di rifornimento continuo e che possono funzionare come parte della rete elettrica, indipendentemente dalla rete elettrica o come parte di una micro-rete; sono adatti ad alimentare luoghi remoti *off-grid*, per generare calore per impianti industriali e rappresentano un'opzione per la generazione distribuita di energia (in alternativa ai generatori diesel o a piccole turbine a gas) [8].

Un vantaggio dei reattori di IV generazione risiede anche nella possibilità di utilizzare cicli del combustibile al torio: il torio di per sé non è un combustibile nucleare perché manca un isotopo fissile, ma può essere facilmente convertito in ^{233}U e ha interessanti proprietà chimiche e termiche, rendendolo interessante per applicazioni in reattori di quarta generazione [6].

I sei sistemi di IV generazione selezionati dal GIF sono rappresentati in *Figura 1.4*.

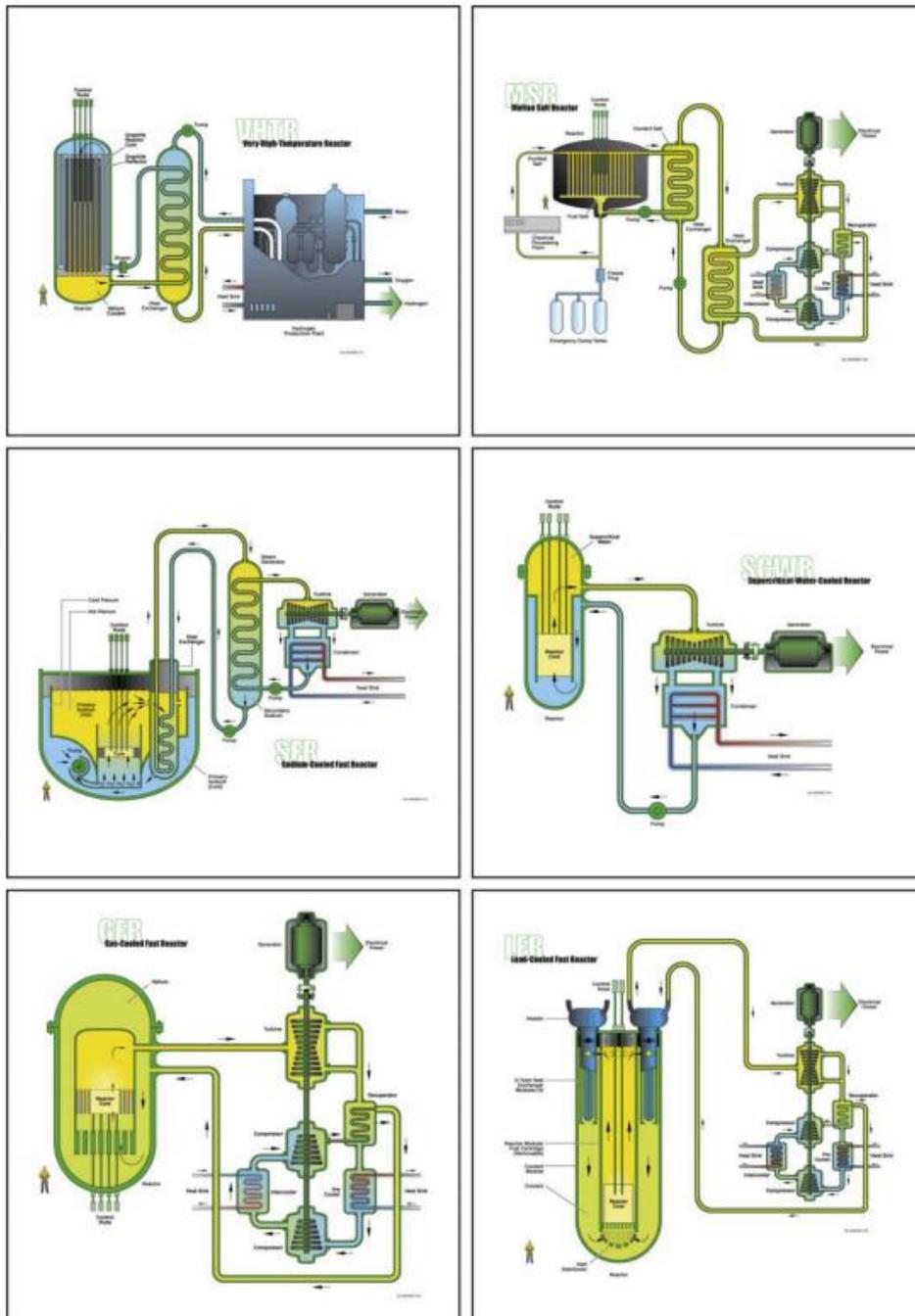


Figura 1.4 - 6 reattori di IV Generazione. [5]

- **LEAD – COOLED FAST REACTOR**/reattore veloce raffreddato al piombo (**LFR**), successivamente descritto nel *Capitolo 1.2*

- **GAS COOLED FAST REACTOR**/reattore veloce raffreddato a gas (**GFR**)

Il sistema GFR è un reattore raffreddato ad elio, a spettro rapido con ciclo del combustibile chiuso, il quale garantisce la sostenibilità a lungo termine delle risorse di uranio e la minimizzazione dei rifiuti, e funzionante ad alta temperatura (fino a 850°C), con conseguente incremento dell'efficienza del ciclo termodinamico. L'elio, essendo chimicamente inerte, permette di lavorare ad alte temperature senza generare problemi di corrosione e/o radiotossicità, ed essendo monofase ha una bassa moderazione dei neutroni [6]. D'altra parte, ha densità molto bassa e questo non consente di raffreddare il nucleo per convezione naturale; inoltre ha bassa inerzia termica, quindi, in assenza di raffreddamento forzato il nucleo si scalda rapidamente e questo rende necessario studiare sistemi idonei per l'asportazione del calore di decadimento [6], i quali devono funzionare senza alimentazione esterna, anche in condizioni di depressurizzazione. Alcune delle criticità riguardano la scelta dei materiali strutturali e dei materiali impiegati per il combustibile, progettazione e qualifica di soffianti e turbomacchine specifiche, oltre che sviluppo di strumentazione idonea, valvole e valvole di controllo.

- **MOLTEN SALT REACTOR**/reattore a sali fusi (**MSR**)

Gli **MSR** sono una classe di reattori nucleari veloci a fissione in cui il refrigerante primario, o anche il combustibile stesso, è costituito da una miscela di sali fusi. Il materiale fissile (UF_4 , PuF_3 , fluoruri attinidi minori e/o elementi fertili come ThF_4) può essere disciolto nel sale di fluoruro fuso - quindi il sale è allo stesso tempo combustibile e liquido di raffreddamento e la fissione avviene all'interno del sale combustibile - oppure il combustibile è solido e il sale di fluoruro fuso funge da refrigerante per l'asportazione di calore dal nucleo. In quest'ultimo caso si parla di *fluoride salt cooled high-temperature reactor* (FHR) [9]. Gli MSR sono reattori che funzionano a temperature molto più elevate (700 - 750 °C) rispetto ai reattori ad acqua leggera (LWR), con conseguente aumento dell'efficienza del ciclo termodinamico, e questo li rende reattori adatti anche come fonti di calore industriale, oltre che per la generazione di elettricità [10]. Inoltre, lavorano ad una pressione vicina a quella atmosferica [10]. Il funzionamento a bassa pressione e l'assenza del raffreddamento ad acqua rendono questa tipologia di reattori una forma di energia nucleare potenzialmente più sicura, essendo impossibile l'esplosione del vapore [6]. Le criticità sono essenzialmente legate allo studio delle proprietà chimiche e termodinamiche del sale e al suo comportamento fisico-chimico,

considerando interazioni con aria e acqua in caso di incidenti e la sua compatibilità, anche in termini di corrosione, con materiali strutturali e combustibile; inoltre, è necessario lo sviluppo di un'adeguata strumentazione per il controllo, oltre che lo sviluppo di tecniche di riprocessamento del sale e processamento del combustibile *on-site* [6].

- ***SODIUM COOLED FAST REACTOR***/reattore veloce raffreddato al sodio (SFR)

L'SFR è un reattore raffreddato a sodio liquido, a spettro rapido con ciclo chiuso del combustibile, il quale migliora quindi l'utilizzo delle risorse e la gestione dei rifiuti ad alta attività (in particolare Pu e altri attinidi), e funzionante ad alta temperatura. La temperatura di uscita del nucleo è, infatti, superiore a 500 °C e questo consente di avere un'elevata efficienza termica con disponibilità di potenza termica sia per la generazione di elettricità che per altre applicazioni, quali desalinizzazione dell'acqua di mare, fornitura di calore al distretto freddo, generazione di idrogeno, ecc. [11]. Queste temperature, meno elevate rispetto ad altri reattori di IV Generazione, consentono di utilizzare materiali sviluppati e collaudati nei precedenti programmi di reattori veloci [6]. Il sodio ha ottime proprietà termofisiche (alto punto di ebollizione, elevato calore di vaporizzazione, elevate capacità termica e conducibilità termica) e consente di lavorare a bassa pressione con un'alta densità di potenza e bassa frazione di volume di refrigerante nel nocciolo; inoltre, l'ambiente privo di ossigeno previene la corrosione [6, 11]. Le configurazioni possibili per questa tipologia di reattore sono rappresentate in *Figura 1.5*. Le principali criticità riguardano lo sviluppo e la qualificazione di materiali con maggiore resistenza alla degradazione dell'invecchiamento, l'implementazione dei sistemi di sicurezza, sia in termini di sicurezza passiva che in termini di prevenzione e mitigazione di incidenti gravi, e lo sviluppo di combustibili avanzati ad alto consumo e con miglior gestione degli attinidi [6]. Lo sviluppo di questo tipo di reattori inizia attorno al 1970 con alcuni progetti, fra cui il *Prototype Fast Reactor* (PFR) in Scozia, i reattori a piscina *Phenix e Superphenix* in Francia e il BN-350 costruito sulle rive del Mar Caspio, che hanno permesso di attestare la fattibilità della tecnologia e qualificare i materiali per la costruzione degli SFR.

- ***SUPERCRITICAL WATER COOLED REACTOR***/reattore supercritico raffreddato ad acqua (SCWR)

Gli SCWR sono reattori ad alta temperatura ed alta pressione (operano al di sopra del punto critico termodinamico dell'acqua) e, a seconda del design del nocciolo del reattore, possono essere a spettro termico o a neutroni veloci.

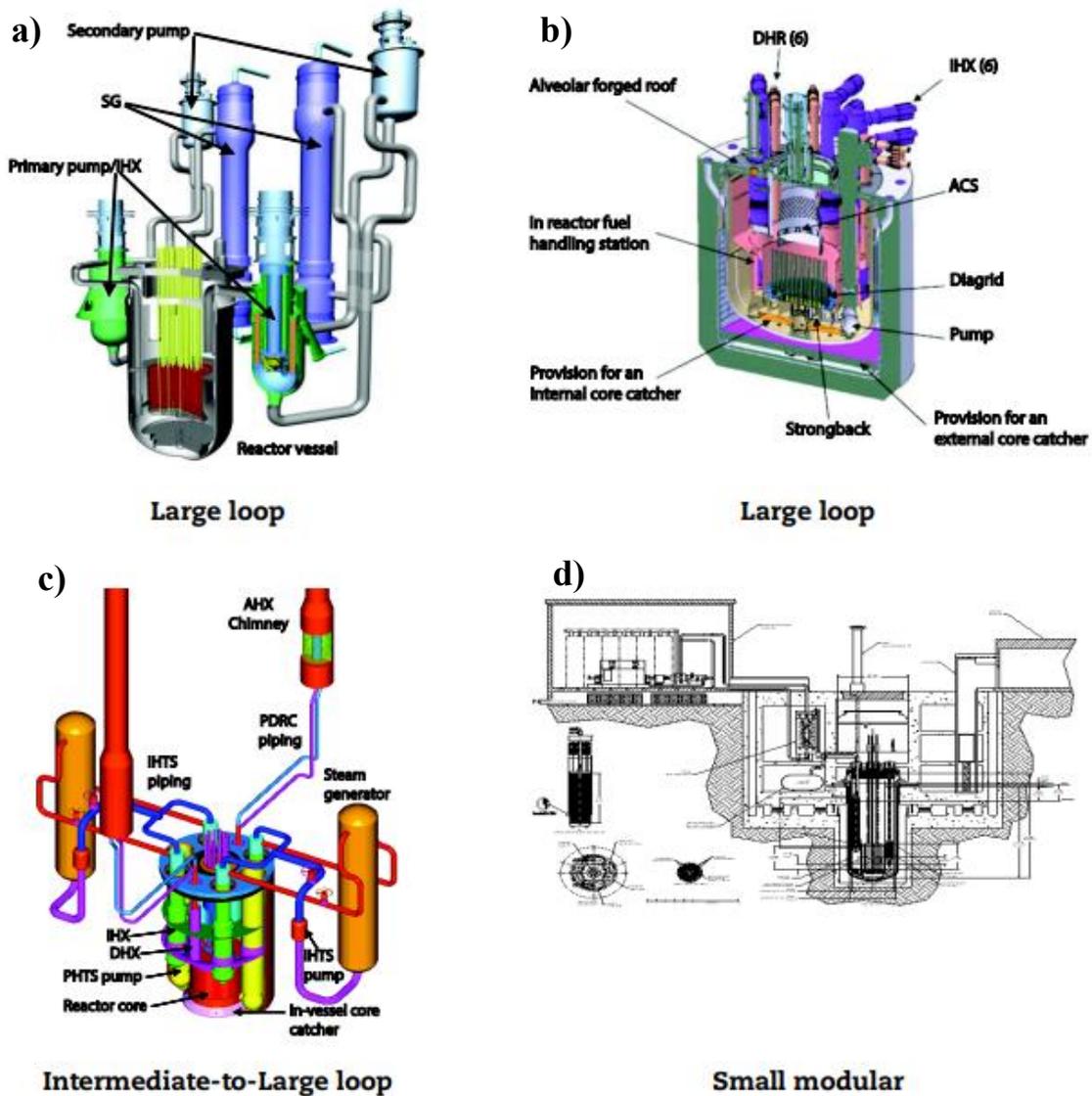


Figura 1.5 - Possibili configurazioni del SFR: (a,b) large loop, reattore da 600 a 1500 MWe; (c) intermediate-to-large loop, reattore a piscina da 300 a 1500 MWe; (d) small modular, reattore modulare da 50 a 150 MWe. [6]

La progettazione può essere basata su recipienti a pressione, *pressure vessel type reactors*, o su reattori a tubi a pressione, *pressure tube type reactors*, ed in entrambi i casi il ciclo di vapore è unico. A differenza degli altri reattori di quarta generazione, gli SCWR possono essere sviluppati a partire dagli attuali reattori raffreddati ad acqua, ma, a differenza di quest'ultimi, prevedono un aumento di entalpia specifica del refrigerante significativamente più elevato, con due conseguenze positive: si riduce il flusso di massa a parità di potenza termica e l'energia specifica in uscita dal nucleo è maggiore. In questo modo l'efficienza termica può arrivare fino al 44% o più, quasi il 10% in più rispetto ai reattori attuali [6]. Questi reattori sono caratterizzati da una riduzione di costi a parità di potenza elettrica dell'impianto e miglior

utilizzo del combustibile rispetto agli attuali reattori raffreddati ad acqua, oltre che da una notevole semplificazione impiantistica data dall'assenza di pompe per il refrigerante nel reattore e di generatori di vapore [6, 12]. Le principali criticità sono legate alle alte temperature, le quali causano disuniformità di potenza e portata massica di refrigerante nel nocciolo e, soprattutto, rendono necessario lo sviluppo di rivestimenti per il combustibile e di materiali strutturali idonei alle severe condizioni operative, anche in termini di resistenza a corrosione. Inoltre, devono essere progettati adeguati sistemi di sicurezza [12]. I reattori supercritici raffreddati ad acqua sono stati studiati già negli anni '50 e '60, in particolare in Giappone, dove sono stati eseguiti studi preliminari di progettazione del nucleo per una temperatura di uscita superiore a 500 °C, ipotizzando uno spettro termico o uno spettro di neutroni veloci [12, 13].

- ***VERY HIGH TEMPERATURE REACTOR***/reattore ad altissima temperatura (**VHTR**)

Il **VHTR** è un reattore moderato a grafite e raffreddato ad elio con spettro di neutroni termici, in grado di fornire calore ed elettricità in un intervallo di temperature di uscita del nocciolo compreso tra 700 e 950 °C, potenzialmente superiore a 1000 °C, previo lo sviluppo di leghe ad alta temperatura, la qualificazione di un nuovo tipo di grafite, lo sviluppo di materiali ceramici compositi ed un miglioramento della fluidodinamica computazionale e dei modelli di sistema [6]. Il VHTR utilizza un ciclo aperto del combustibile, il quale è costituito da particelle di UO₂ o UC rivestite TRISO (*TRi-structural ISotropic particle fuel*), un particolare rivestimento a base di SiC che incapsula i prodotti di fissione in una forma estremamente resistente alla lisciviazione, fungendo quindi da barriera di diffusione contro la fuoriuscita del prodotto di fissione. Il combustibile così costituito contiene una grande quantità di grafite irradiata che deve essere smaltita, rendendo necessarie ulteriori ricerche per definire metodi per la decontaminazione e per il riciclaggio, anche in termini di forma di imballaggio ottimale del combustibile esausto per lo smaltimento a lungo termine [14]. Questa tipologia di reattore si utilizza per la produzione di energia elettrica, sfruttando un ciclo a vapore (Rankine o Bryton), ma anche per raffinerie, petrolchimica, metallurgia e produzione di idrogeno e di combustibili sintetici da carbone, biomassa o CO₂ catturata [14]. Anche in questo caso una grande criticità riguarda lo sviluppo di materiali strutturali idonei alle alte temperature di lavoro; inoltre, sono necessarie ulteriori analisi di sicurezza e studi sui sistemi di rimozione passiva del calore di decadimento, soprattutto per applicazioni del calore di processo nucleare in un ambiente industriale. I Paesi che partecipano alle attività di ricerca e sviluppo relative al VHTR sono Stati Uniti, Cina, Giappone, Corea del Sud, Francia, Svizzera e Unione Europea; inoltre, il Canada contribuisce al progetto sulla produzione di idrogeno.

In *Tabella 1.1* sono riportati i principali progetti e prototipi attualmente in fase di progettazione e costruzione per ciascuna tipologia di reattore sopra descritto, mentre in *Tabella 1.2* sono riportate le principali applicazioni per ciascuno dei sei reattori, posti anche a confronto con l'LWR.

Tabella 1.1 - Principali Caratteristiche dei sei reattori di IV Generazione selezionati dal GIF.

	Caratteristiche	Vantaggi	Gap tecnologici	Prototipi
LFR	Refrigerante: piombo	Possibilità di chiudere il Ciclo del combustibile.	Problemi di corrosione-erosione per la bassa compatibilità chimica dei materiali strutturali con Pb, soprattutto a temperature elevate.	ELFR, progetto europeo da 600 MWel. BREST-OD-300, reattore russo da 300 MWel. SSTAR, progetto statunitense da 20 MWel.
	Spettro neutronico: veloce	Elevata efficienza di scambio termico e possibilità di lavorare a bassa pressione.		
	Pressione: 0.3 Mpa	Pb chimicamente inerte in aria e acqua.		
	T _{out} : 480-800 °C	Asportazione del calore di decadimento per convezione naturale.		
GFR	Refrigerante: elio	Funzionamento ad alte temperature senza problemi di corrosione e/o radiotossicità. Bassa moderazione dei neutroni.	Scelta materiali strutturali e per il combustibile. Progettazione turbomacchine, strumentazione e valvole. Progettazione sistema di rimozione del calore di decadimento.	GFR da 600 MWth a ciclo diretto. GFR da 2400 MWth a ciclo indiretto. ALLEGRO, reattore dimostrativo europeo da 10 MWth con UO ₂ come combustibile.
	Spettro neutronico: veloce			
	Pressione: 7 Mpa			
	T _{out} : 850 °C			
MSR	Refrigerante: Sali fusi di fluoruro	Maggiore sicurezza per funzionamento a bassa pressione ed assenza di raffreddamento ad acqua. Elevata flessibilità e ottima gestione delle risorse. Funzionamento ad alte temperature con elevata efficienza termodinamica.	Compatibilità dei sali con i materiali strutturali, anche in termini di corrosione. Progettazione di strumentazione e controllo del sale liquido. Processamento del combustibile <i>on-site</i> .	MSFR, reattore veloce autofertilizzante francese da 3000 MWth. MOSART, progetto russo da 2400 MWth. PB-AHTR, reattore a combustibile solido. FHR, reattore cinese da 2 MWth.
	Spettro neutronico: epitermico			
	Pressione: 0.6 Mpa			
	T _{out} : 700-750 °C			

SFR	Refrigerante: sodio	Maggiore sicurezza data dal funzionamento a	Necessità di incrementare la sicurezza.	PRISM, reattore modulare in configurazione <i>pool</i> .
	Spettro neutronico: veloce	bassa pressione. Ottima gestione dei rifiuti.	Sviluppo di combustibili ad alto consumo, con basso contenuto di MA e alto resistenziali, e di strumentazione per rilevare perdite di sodio.	BN-800 e BN-1200. PFBR, reattore da 500 MWe in configurazione <i>pool</i> .
	Pressione: 0.3 MPa	Funzionamento ad alte temperature con elevata efficienza termodinamica.	Incremento durata dell'impianto.	JSFR, reattore giapponese da 3570 MWth. ASTRID, reattore dimostrativo da 600 MWe.
	Temperatura di uscita: 550 °C			
SCWR	Refrigerante: acqua	Aumento dell'efficienza termodinamica per le elevate temperature di uscita dal nocciolo.	Disuniformità di potenza e portata massica di refrigerante nel nocciolo con variazione della neutronica.	HPLWR, progetto europeo da 1000 MWe di tipo <i>pressure vessel</i> .
	Spettro neutronico: termico/veloce	Semplicità impiantistica.	Necessità di avere materiali e rivestimenti resistenti alle alte temperature e ai fenomeni corrosivi.	Super LWR, reattore giapponese con spettro di neutroni termici, di tipo <i>pressure vessel</i> .
	Pressione: 25 MPa	Minori costi di capitale.	Revisione dei sistemi di sicurezza utilizzati per gli LWR.	Super FR, reattore giapponese con uno spettro di neutroni veloci, di tipo <i>pressure vessel</i> .
	T _{out} : 510-625 °C			SCWR canadese da 2540 MWth di tipo <i>pressure tube</i> , sviluppato a partire dal CANDU.
VHTR	Refrigerante: elio	Elevata efficienza termodinamica per le alte temperature.	Smaltimento grafite irradiata.	HTR-PM, progetto cinese che prevede due moduli da 250 MWth ciascuno.
	Spettro neutronico: termico	Elevata sicurezza.	Sviluppo di materiali resistenti alle alte temperature.	NGNP, reattore statunitense da 600 MWth destinato alla produzione di elettricità ad alta efficienza, alla generazione di calore di processo ad alta temperatura e alla produzione di idrogeno.
	Pressione: 8 MPa	Utilizzabile per applicazioni di recupero calore di processo.	Necessità di approfondire gli studi per applicazioni di calore di processo e produzione di H ₂ .	HTTR, progetto giapponese da 30 MWth.
	T _{out} : 900-1000 °C			

Tabella 1.2 - Potenziali applicazioni per i reattori nucleari di IV Generazione. [5]

Application	Range (°C)	LWR	LFR	SCWR	SFR	MSR	GCR	VHTR
District heating & desalinization	80-200							
Petroleum refining	250-550							
Oil shale & oil sand processing	300-600							
Cogenerate steam & electricity	350-800							
Steam reforming of natural gas	500-900							
H ₂ production & coal gasification	800-1000							
Potential application								
Possible application with auxiliary heat source to boost temperature								

1.2_LFR

Gli LFR sono reattori a spettro veloce raffreddati con Pb fuso o leghe a base di Pb, più comunemente si utilizza la miscela eutettica Pb-Bi (composta per il 44,5% da Pb e per il 55,5% da Bi [15]), nota anche come LBE (*Lead-Bismut Eutettic*). Sono reattori che operano ad alte temperature e a pressione quasi atmosferica grazie all'elevato punto di ebollizione del piombo (1737 °C) e della sua bassa pressione di vapore (2,9105 Pa a 400 °C) [15].

I vantaggi nell'utilizzo di Pb liquido/LBE sono molteplici:

1. Il Pb liquido e l'LBE mostrano una moderazione e un assorbimento dei neutroni limitati, permettendo quindi di lavorare con uno spettro di neutroni veloci [16]. In questo modo è possibile lavorare con un ciclo chiuso del combustibile, con conseguente riduzione dei prodotti radioattivi ed eccellente capacità di gestione del combustibile [17].;
2. Il Pb liquido e l'LBE hanno ottime capacità di scambio termico e asportano efficientemente calore degli *assembly* di combustibile. A parità di potenza termica scambiata la quantità di Pb necessaria è minore della quantità di acqua che utilizzerebbero i reattori tradizionali e questo consente di avere una configurazione compatta, eventualmente anche in piccoli reattori modulari (SMR), risparmiando sui materiali da costruzione;
3. Il Pb liquido e l'LBE hanno temperature di ebollizione elevate (>1600 °C, superiori ai punti di fusione degli acciai), rendendo possibile lavorare a bassa pressione ed eliminando il rischio di svuotamento del nocciolo dovuto all'ebollizione del refrigerante [15]. Inoltre, non subiscono forti reazioni chimiche con aria o acqua. Questo semplifica la struttura del reattore nucleare e ne aumenta la sicurezza, la resistenza alla proliferazione e le prestazioni economiche [4, 17];
4. Grazie alla bassa viscosità e all'elevato coefficiente di espansione termica, l'utilizzo di metalli liquidi pesanti (HLMs) consente di asportare il calore di decadimento per convezione naturale, quindi anche in condizioni accidentali in cui si può verificare l'arresto della pompa di circolazione, rendendo questi reattori intrinsecamente sicuri;
5. Il Pb protegge le radiazioni gamma e tende a trattenere lo iodio, il cesio e altri prodotti di fissione (FP) a temperature fino a 600 °C, riducendo così il termine della sorgente in caso di rilascio di FP dal combustibile [15];
6. Il Pb è abbondante e quindi disponibile, anche in caso di installazione di un gran numero di reattori, rendendo gli LFR sistemi sostenibili.

In *Tabella 1.3* sono riportate alcune proprietà chiave di Pb e LBE. Entrambi sono essenzialmente inerti in termini di interazione con aria e acqua e questo, come già detto, porta una serie di vantaggi in termini di semplificazione della progettazione, incremento della sicurezza e delle prestazioni economiche, rispetto agli altri sistemi di IV Generazione. L'LBE ha il vantaggio di avere un punto di fusione più basso rispetto al Pb puro (125 °C rispetto ai 327 °C [16]) e questo lo ha reso attraente come refrigerante per i primi LFR, essenzialmente reattori utilizzati per la propulsione dei sottomarini sovietici. Inoltre, LBE come refrigerante è stato proposto per diversi sistemi di reattori ADS, progettati allo scopo di trasmutare radionuclidi a lunga vita dal combustibile nucleare esaurito [15]. Un esempio per questa tipologia di reattori è MYRRHA (*Multi-purpose hybrid Research Reactor for High-tech Applications*), tecnologia che accoppia un acceleratore di particelle con un reattore, sfruttando l'LBE sia come refrigerante che come sorgente di neutroni. L'uso dell'LBE come refrigerante presenta però alcuni importanti inconvenienti rispetto al Pb puro:

1. È più costoso perché contiene Bi, la cui disponibilità, talaltro, potrebbe non essere sufficiente nel lungo periodo;
2. È più corrosivo del piombo a parità di temperatura di esercizio [15];
3. Ha conducibilità termica inferiore (14,3 W/m K per LBE contro 17,7 W/mK per il Pb, a una temperatura di 500 °C [16]);
4. Dalla cattura neutronica dell'isotopo ^{209}Bi si ha una produzione relativamente grande di ^{210}Po , il quale rappresenta un grande carico termico all'interno del liquido di raffreddamento (2 kg di Po generano un calore di decadimento nel primario che, dopo 5 giorni dallo spegnimento del reattore, eguaglierebbe il potere termico di decadimento del combustibile stesso [18]); inoltre, è radiotossico in caso di perdita o rilascio.

Il refrigerante costituito da Pb puro non è completamente esente dalla formazione di Po, perché contiene impurità, fra cui Bi, e perché si verificano comunque alcuni processi di attivazione durante il funzionamento; tuttavia, il livello di produzione è di diversi ordini di grandezza inferiore a quello di un reattore raffreddato con LBE, a parità di dimensioni [15]. Inoltre, il Pb puro presenta migliori capacità di moderazione e un minor tasso di assorbimento di neutroni che, combinate alle ottime proprietà termodinamiche, lo rendono il refrigerante predominante nei sistemi LFR di riferimento di IV Generazione [15].

Tabella 1.3 - Proprietà di Pb e LBE a confronto. [15]

Coolant	Melting Point [°C]	Boiling Point [°C]	Chemical Reactivity
LBE	125	1670	Essentially inert
Pb	327	1737	Essentially inert

Le proprietà favorevoli del Pb come refrigerante e del combustibile permettono di estendere la temperatura di uscita del refrigerante del reattore fino all'intervallo 750-800 °C, incrementando ulteriormente l'efficienza termodinamica. Questo richiede però lo sviluppo di nuovi materiali strutturali, resistenti ad alta temperatura, quindi attualmente la maggior parte degli attuali progetti limita la temperatura media di uscita del nocciolo a circa 550 °C, mantenendo comunque un'ottima efficienza termodinamica (> 40%) [15]. La temperatura di uscita del nocciolo è ulteriormente ridotta a 480 °C per limitare il problema della corrosione [15]. La grande complessità di questi sistemi riguarda, infatti, la prevenzione ed il controllo dei processi di erosione e corrosione del Pb sugli acciai strutturali ad alte temperature. Il Pb, infatti, come tutti gli HLMs, corrode i materiali strutturali, rilasciando prodotti di corrosione nel refrigerante, alcuni dei quali reagiscono con l'ossigeno [4]. Oltre al potenziale di corrosione degli acciai strutturali, il Pb presenta alcuni aspetti critici legati a:

- Alto punto di fusione (327 °C), che richiede di mantenere il primario sempre a temperature elevate per prevenire la solidificazione, o almeno da mantenere un ricircolo a livello del nucleo per consentirne il raffreddamento [17];
- Opacità che, in combinazione con l'alto punto di fusione, presenta complessità legate all'ispezione e al monitoraggio dei componenti interni del reattore e alla gestione del combustibile [6];
- Elevata densità, la quale corrisponde ad un'elevata massa del liquido di raffreddamento, e che richiede quindi un'attenta considerazione della progettazione strutturale e sismica.

La bassa compatibilità del Pb con i materiali strutturali del reattore e l'entità dei processi corrosivi in funzione del controllo chimico del refrigerante verranno approfonditi nella sessione successiva.

Negli LFR, il controllo della reattività e il raffreddamento del nocciolo sfruttano le caratteristiche favorevoli del Pb come refrigerante, il quale facilita l'inserimento delle barre di controllo dal basso, garantisce ampi tempi di grazia per via dell'elevata inerzia termica e reattività negativa e favorisce la circolazione naturale per la rimozione del calore di decadimento [15]. Per quanto riguarda il confinamento di materiale radioattivo, grazie alla configurazione *pool type* con recipiente di protezione, il reattore non subirebbe perdite di refrigerante primario anche in caso di guasto del contenitore del reattore. Inoltre, il Pb trattiene la maggior parte degli FP, limitando così il potenziale di rilascio di radionuclidi e riducendo i requisiti di sicurezza in caso di emergenze [15]. Per quanto riguarda la sicurezza, le prossime attività prevedono la dimostrazione delle funzionalità e delle prestazioni dei sistemi di sicurezza LFR, attraverso test integrali su scala appropriata, prove per testare dispersione del combustibile in caso di cedimento del rivestimento e prove di rottura dei tubi dei generatori di vapore, prima su piccola scala e poi estensione su scala più ampia [6].

Negli LFR il combustibile utilizzato è MOX, il quale viene prodotto miscelando il Pu, proveniente dal combustibile irradiato (SNF) con U impoverito (6-8% di Pu e 92-94% di U impoverito), risparmiando circa un 12.5% di U naturale [19].

L'isotopo ^{239}Pu , a differenza del ^{235}U che è contenuto nell'uranio naturale, può essere prodotto solo nei reattori nucleari come nuclide trans-uranico che è presente, assieme ai prodotti di fissione, nel SNF. Il SNF scaricato da un reattore termico con un consumo di 33.000 MW/giorno/t contiene lo 0,83% dell'isotopo fissile iniziale ^{235}U , il 95% dell'isotopo fertile ^{238}U e lo 0.68% degli isotopi secondari fissili di Pu [20].

Il combustibile principalmente utilizzato nei moderni reattori nucleari è uranio, generalmente utilizzato sottoforma di UO_2 arricchito al 3-5% di ^{235}U [20]. Il MOX risulta più costoso rispetto all' UO_2 , ma viene utilizzato in diverse applicazioni di IV generazione per smaltire le grandi quantità di Pu accumulate nel SNF prodotto fino ad ora. L'estrazione di nuclidi fissili e fertili dal SNF per il loro utilizzo nella produzione di nuovo combustibile nucleare è, infatti, il presupposto necessario per un funzionamento efficiente dell'energia nucleare su larga scala [19, 20]. Sempre per questa ragione, le principali risorse sono state indirizzate verso lo sviluppo di LFR con composizione di combustibile di equilibrio, piuttosto che LFR come fertilizzatori o bruciatori di Pu [15]. Sfruttando un nucleo adiabatico è possibile utilizzare U impoverito come combustibile, con FP e riprocessamento degli attinidi come unico flusso di output, garantendo la completa chiusura del ciclo del combustibile all'interno del reattore (da qui il termine adiabatico, in quanto privo di scambi "significativi" con l'ambiente) con le concentrazioni di uranio e transuraniche che rimangono all'equilibrio nel nocciolo [15]. Inoltre, i reattori che operano con un rapporto di conversione pari o leggermente superiore a 1 (come SSTAR) è possibile ottenere un'oscillazione di combustione minima e quindi una lunga durata del nucleo.

Negli LFR, il MOX è utilizzato generalmente sotto forma di pellet anulari di $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$ (come in ELFR) o $(\text{U}, \text{Pu}, \text{MA})\text{N}$ (come in BREST e SSTAR), impilati all'interno di barre di combustibile in acciaio inossidabile, tipicamente 15-15 Ti, per formare una colonna di combustibile di altezza 0,6-1 m. La lunghezza tipica di una barra di combustibile è almeno il doppio della lunghezza attiva per includere un plenum inferiore del gas e un plenum superiore del gas con una molla per compattare i pellet di combustibile [15]. Le barre di combustibile, da 100 a 300, sono disposte a fascio per formare il *Fuel Assembly* (FA), il quale può avere sezione trasversale esagonale o quadrata; FA viene movimentato da un'apposita macchina che può essere progettata per funzionare sia in piombo (come in BREST) che in gas (come in ELFR), per evitare le difficoltà di qualificazione dei meccanismi azionati in piombo.

Lo sviluppo di questa tecnologia inizia negli '50 con i reattori sovietici per la propulsione sottomarina, raffreddati tramite LBE, reattori che hanno fornito quasi 80 anni di esperienza operativa e una solida base per comprendere la tecnologia e identificare soluzioni alle sfide tecniche da superare per sfruttare i vantaggi più significativi. Parallelamente, lo sviluppo degli LFR ha beneficiato, forse in misura ancora maggiore, della grande esperienza nella progettazione, costruzione e funzionamento dell'SFR; non sorprende, quindi, che molti dei primi progetti LFR fossero fortemente basati su soluzioni tipiche degli SFR [15]. I primi concetti, infatti, consideravano sia i sistemi di raffreddamento primari di tipo *pool* che quelli a *loop*, ma quest'ultimi sono stati abbandonati per evitare i problemi sismici associati alle tubazioni riempite di Pb. Ad oggi, la configurazione tipica degli LFR è di tipo *pool* senza un sistema di scambiatori di calore intermedi: il secondario, che eroga acqua surriscaldata ad alta pressione, può essere interfacciato direttamente con il lato primario, utilizzando generatori di vapore immersi nella piscina, grazie all'inerzia chimica del liquido di raffreddamento [6]. Alcune delle principali differenze rispetto agli SFR sono:

1. Assenza del circuito intermedio tra il sistema primario e il circuito vapore-acqua o altre apparecchiature di conversione di potenza per via della bassa reattività chimica del piombo con l'acqua;
2. Maggiore diametro del nucleo a parità di potenza nominale → la bassa moderazione neutronica del piombo consente una maggiore spaziatura tra i pin del combustibile, fornendo importanti vantaggi in termini di ridotta resistenza al flusso e maggiore potenziale di raffreddamento a circolazione naturale, ma comporta anche la riduzione della densità di potenza del nucleo, richiedendo quindi un diametro del nucleo maggiore rispetto a quello di un SFR della stessa potenza nominale [15];
3. Minore velocità di Pb all'interno dei tubi per evitare un'eccessiva corrosione ed erosione (meno di 2-3 m/s negli LFR VS 5-7 m/s negli SFR [15]);
4. Capacità termica per unità di volume di Pb superiore del 40% alla capacità termica volumetrica di Na e densità del Pb superiore di 10 volte rispetto alla densità del Na [15].

La progressiva comprensione delle proprietà del Pb ha portato all'evoluzione del design dell'LFR e alla diversificazione dai concetti di SFR, soprattutto negli ultimi 20 anni. Questo ha condotto allo sviluppo di concetti innovativi e nuove tecnologie. Fra queste abbiamo l'ELFR (*European Lead Fast Reactor*), progetto europeo che porta avanti lo studio di LFR di dimensioni industriali (600MWe), rappresentato in *Figura 1.6,a*. Sempre nell'ambito del progetto europeo è stato scelto ALFRED (*Advanced Lead Fast Reactor European Demonstrator*), come reattore dimostrativo di potenza, attualmente in fase di costruzione in Romania. ALFRED, rappresentato in *Figura 1.6,b*, è un reattore

da 100 MWel, con configurazione del primario di tipo *pool*, per un design compatto e robusto, a circolazione naturale; il combustibile utilizzato è MOX, con arricchimento di Pu non superiore al 30%, e rivestito con 15-15Ti, materiale già convalidato per i reattori veloci [21].

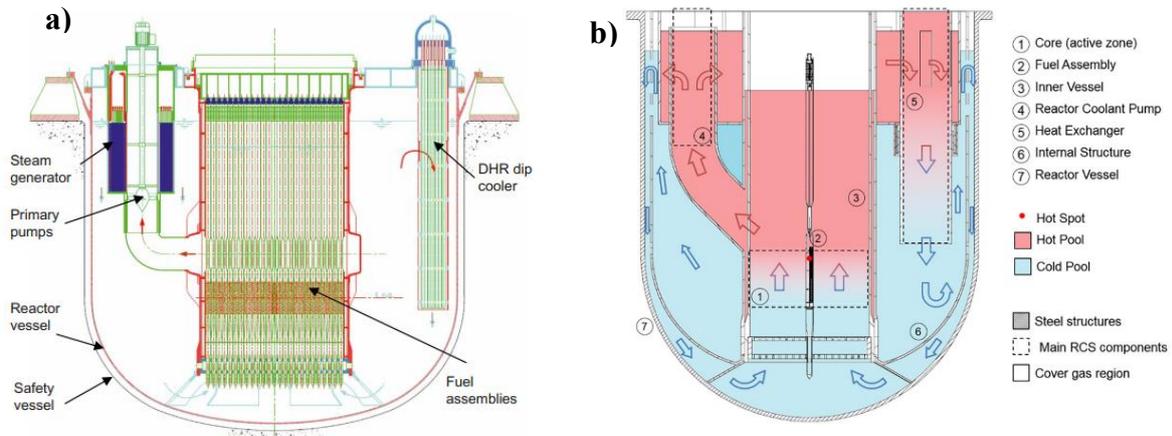


Figura 1.6 - (a) ELFR; (b) ALFRED. [15]

Altri due progetti di rilevante interesse sono BREST-OD-300 (*Bystry Reaktor so Svintsovym Teplonositelem o Fast Reactor with Lead Coolant*), rappresentato in Figura 1.7, e SSTAR (*Small Secure Transportable Autonomous Reactor*), rappresentato in Figura 1.8.

BREST-OD-300 è un reattore dimostrativo russo da 300 MWel raffreddato con Pb puro, programmato per essere il primo reattore LFR di IV Generazione ad entrare in funzione. Nel progetto del reattore è incluso un impianto di fabbricazione/ritrattamento del combustibile in loco, il quale, in linea di principio, elimina i problemi di trasporto del combustibile esaurito. Il ritrattamento del combustibile è limitato alla rimozione dei prodotti di fissione, senza separare Pu e MA dalla miscela [15].

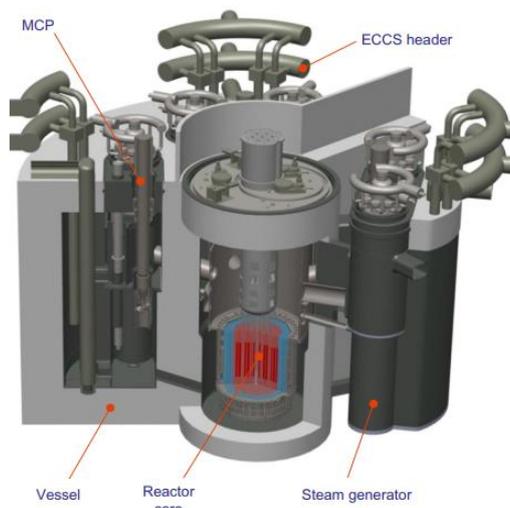


Figura 1.7 - BREST-OD-300. [15]

SSTAR è, invece, un progetto statunitense che prevede la costruzione di un piccolo LFR modulare da 20 MWel, caratterizzato da una vita del nocciolo molto lunga senza necessità rifornimento - conferendo così una forte resistenza alla proliferazione [15] - e dotato di uno scambiatore di calore Pb-CO₂ per consentire la conversione di potenza da parte di un sistema a ciclo Brayton ad anidride carbonica supercritica. Questo reattore nasce con lo scopo di fornire una generazione incrementale di energia per soddisfare le esigenze delle nazioni in via di sviluppo e delle comunità remote senza connessioni alla rete elettrica.

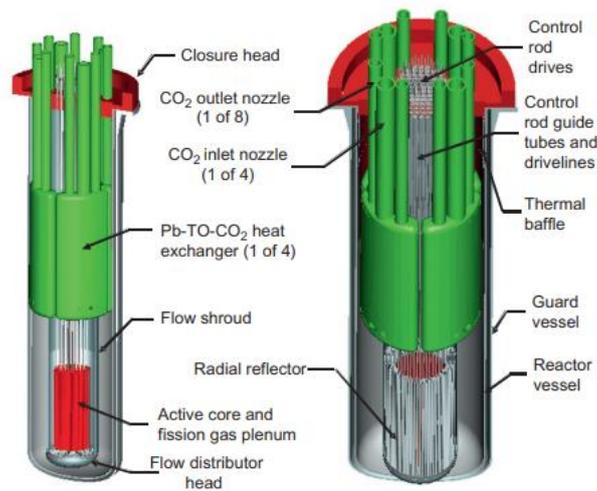


Figura 1.8 - SSTAR. [15]

Una sintesi delle principali caratteristiche dei reattori sopra citati è riportata in *Tabella 1.4*.

Tabella 1.4 - Principali caratteristiche di ELFR, BREST-OD-300 e SSTAR. [15, 17]

	ELFR	BREST	SSTAR
Potenza [MWel]	600	300	20
Configurazione	<i>Pool type</i> , compatto: dotato di 8 generatori di vapore e 8 pompe primarie con circuito primario contenuto all'interno di un recipiente cilindrico in acciaio austenitico con testa inferiore bombata, dotato di un raccoglitore per il Pb in caso di perdite.	<i>Pool-loop hybrid type</i> : la piscina incorpora nocciolo del reattore con riflettori e barre di controllo, circuito di circolazione del Pb, pompe, generatori di vapore, sistemi di sicurezza e ausiliari.	<i>Pool type</i> modulare, facilmente trasportabile e utilizzabile in luoghi con infrastrutture industriali minime.
Refrigerante	Pb puro Circolazione forzata $T_{inlet} = 400^{\circ}\text{C}$ $T_{outlet} = 480^{\circ}\text{C}$	Pb puro Circolazione naturale $T_{inlet} = 420^{\circ}\text{C}$ $T_{outlet} = 540^{\circ}\text{C}$	Pb puro Circolazione naturale $T_{inlet} = 420^{\circ}\text{C}$ $T_{outlet} = 567^{\circ}\text{C}$
Rimozione del calore di decadimento	Possibilità di avere circolazione naturale per la rimozione del calore di decadimento attraverso due sistemi indipendenti, entrambi caratterizzati da funzionamento passivo e ridondanza.	I sistemi per la rimozione del calore di decadimento sfruttano la circolazione naturale dell'aria, attraverso scambiatori di calore, per una rimozione passiva e illimitata del calore direttamente dal circuito primario.	Rimozione del calore di decadimento per circolazione naturale.
Combustibile	MOX (U, Pu)O ₂ Ciclo chiuso del combustibile	MOX (U, Pu, MA)N Ciclo chiuso del combustibile	MOX (U, Pu, MA)N Ciclo chiuso del combustibile
Efficienza [%]	42	43/44%	44%
Ciclo del secondario	Vapore surriscaldato	Vapore surriscaldato	CO ₂ supercritica

2_MATERIALI PER LFR

2.1_Requisiti dei materiali strutturali per applicazioni nucleari

I reattori raffreddati con Pb presentano problemi legati alla bassa compatibilità chimica dei materiali strutturali con il refrigerante, soprattutto ad alta temperatura, e questo comporta complessità per quanto riguarda il controllo chimico del refrigerante, soprattutto in termini di concentrazione di ossigeno, al fine di prevenire gli effetti dell'erosione-corrosione.

La corrosione è un fenomeno spontaneo di decadimento del materiale che interagisce con un ambiente aggressivo, con conseguente degrado delle proprietà chimico-fisiche del materiale, degrado che dipende dalla nobilità del materiale coinvolto. L'entità della corrosione dell'acciaio, oltre che dalla struttura cristallina, dalla composizione chimica, dalla microstruttura e dalla presenza di difetti e dislocazioni, dipende anche dalle condizioni di prova, quali temperatura, tempo (ovvero durata dell'interazione tra acciaio e HLM prevista per lo specifico componente), contenuto di ossigeno e tipo di flusso (statico o fluente). Nel caso specifico si parla di *Liquid Metal Corrosion* (LMC), ovvero corrosione da metalli liquidi. Gli effetti LMC possono essere suddivisi in uniformi, ovvero presenti su tutta la superficie del componente, e localizzati, ovvero caratterizzati da danneggiamento localmente potenziato che si verifica preferenzialmente in presenza di difetti preesistenti dell'acciaio, disomogeneità chimiche e precipitati secondari [4]. L'LMC include ossidazione, dissoluzione, erosione e *fretting wear* e tutti questi meccanismi possono essere uniformi o localizzati [4].

LMC porta ad un grave degrado delle prestazioni: nei materiali strutturali a contatto con HLMs si ha, infatti, la perdita di duttilità e/o la perdita di resistenza a trazione (con calo dell'allungamento totale, ma resistenza allo snervamento invariata [22]), la perdita di resistenza a fatica e la perdita di tenacità [23]; se combinato con gli effetti dell'irradiazione neutronica, l'effetto può diventare ancora più pronunciato [24]. Si parla nello specifico di *Liquid Metal Embrittlement* (LME), ovvero infragilimento da metalli liquidi.

2.1.1_LMC

I meccanismi che interessano l'LMC nel caso di materiali per applicazioni nucleari a contatto con Pb liquido/LBE sono prevalentemente ossidazione e dissoluzione, ma è possibile avere anche erosione e *fretting wear*. Per quanto riguarda l'**ossidazione**, è possibile avere passivazione o corrosione in base allo strato di ossido che si forma. Se la quantità di ossigeno è adeguata (quantità che dipende dalla temperatura), questa provoca la formazione di scaglie di ossido sulla superficie dell'acciaio, l'acciaio risulta quindi protetto da uno strato di ossido denso e privo di difetti che previene la corrosione per dissoluzione. In questo caso si parla di passivazione. Se, invece, l'ossido risulta poroso e ricco di difetti perde il suo potere protettivo; inoltre, un'eccessiva ossidazione provoca la formazione di ossidi di spessore elevato che riducono la conducibilità termica del componente, a causa della loro capacità isolante, e che possono causare il blocco del circuito primario in seguito a periodica spallazione delle incrostazioni di ossido [4].

L'esposizione dell'acciaio ad alte concentrazioni di ossigeno in HLM promuove la formazione di scaglie di ossido spesse e ricche di difetti, poiché l'ossidazione dell'acciaio in tali condizioni, specialmente ad alte temperature, procede rapidamente, mentre l'esposizione a condizioni moderate porta alla formazione di scaglie di ossido dense e povere di difetti che sono più protettive [4]. L'obiettivo è quindi quello di operare in regime di ossidazione moderata.

Conoscere la cinetica di ossidazione, che dipende dalla temperatura e dalla concentrazione di ossigeno del Pb liquido (o in LBE), è importante perché influenza lo spessore dell'ossido, da cui dipende l'efficienza dello scambio termico e, quindi, la durata del componente [4]. L'equilibrio dello strato di ossido dipende dalla pressione parziale dell'ossigeno presente in fase gas/dalla concentrazione di ossigeno disciolto nel Pb liquido o LBE e dalla temperatura, come mostrato dai diagrammi di Ellingham dell'energia libera standard di Gibbs per la formazione di ossidi per mol di O_2 in *Figura 2.1*. Se la pressione parziale effettiva dell'ossigeno è superiore a un certo valore di soglia si formerà una scaglia dell'ossido corrispondente a quel valore di soglia; in caso opposto, si prevede che l'ossido subisca riduzione/dissociazione (*Figura 2.1,a*).

Si nota che la silice (SiO_2) e l'allumina (Al_2O_3) hanno energie libere standard di Gibbs molto basse e sono stabili a potenziali di ossigeno molto bassi (*Figura 2.1,b e c*), pertanto sono mezzi molto efficaci per mitigare la corrosione da dissoluzione (sia se formati in situ che applicati sottoforma di rivestimenti) [4]. Questo aspetto è di particolare interesse nello studio di materiali innovativi per applicazioni nucleari resistenti ad alta temperatura, quali coating di Al_2O_3 o acciai AFA, i quali verranno discussi nella sezione inerente ai materiali innovativi per applicazioni nucleari di IV Generazione.

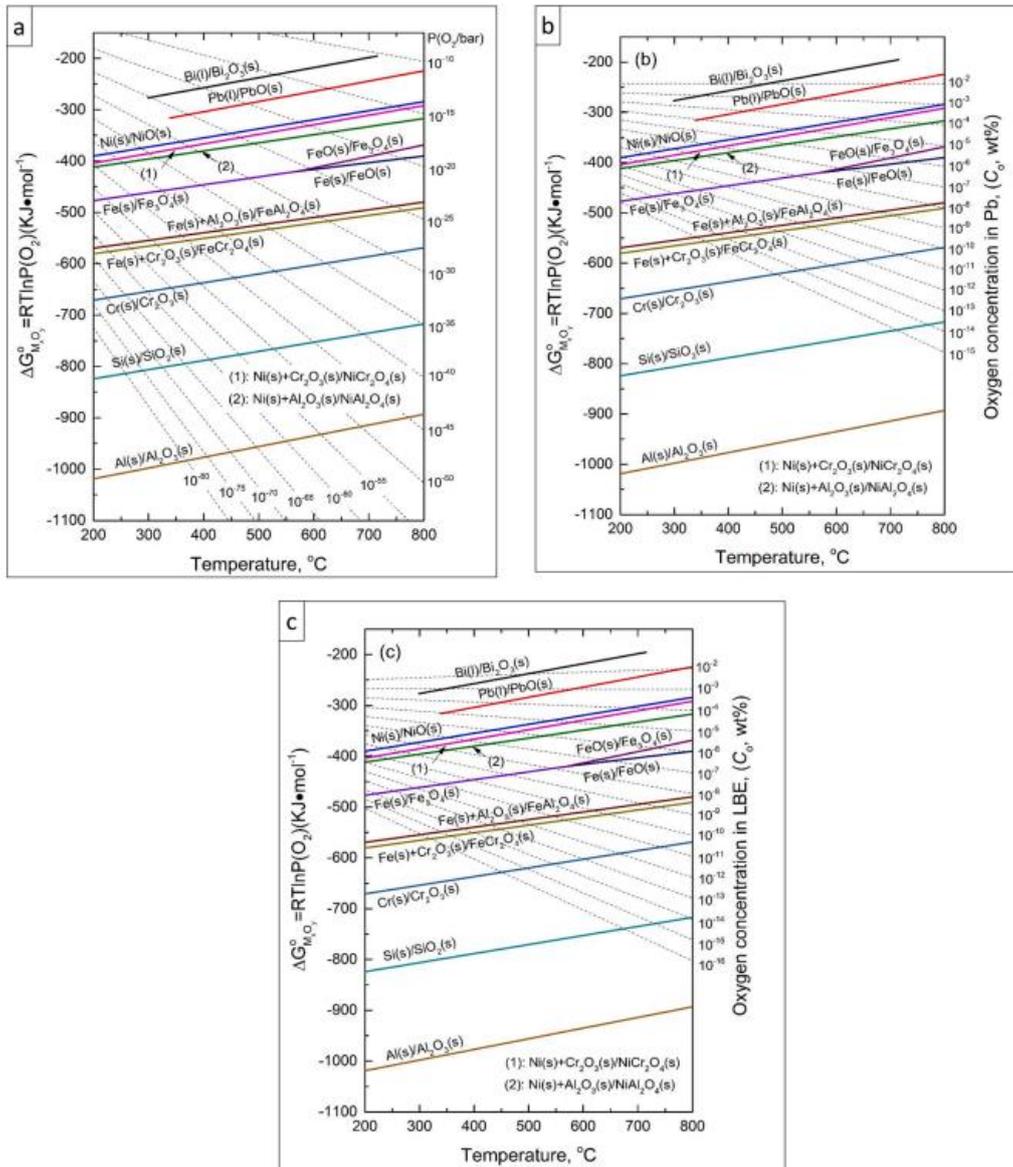


Figura 2.1 - Diagrammi di Ellingham dell'energia libera standard di Gibbs per la formazione di ossidi per mol di O_2 (asse y sinistro) in funzione di: (a) la pressione parziale dell'ossigeno nel plenum del gas sopra il fuso HLM, (b, c) la concentrazione di ossigeno disciolto nel Pb liquido e nel LBE liquido, rispettivamente, (asse y destro) e la temperatura (asse x) per la formazione di ossidi dovuta all'ossidazione dei principali elementi di lega dell'acciaio nel Pb e LBE liquidi. [4].

La corrosione per **dissoluzione** comporta dissoluzione degli elementi di lega maggiormente solubili in Pb liquido/LBE (Ni, Cr e Mn), conseguentemente a disomogeneità chimiche/microstrutturali, che facilitano l'intimo contatto tra acciaio e HLM, e tensioni residue superficiali del materiale [25]. La solubilità di elementi metallici e non metallici in LBE/Pb liquido può essere rappresentata dalla seguente equazione:

$$\log C_s = A_c - B_c/T \quad [4]$$

dove C_s (wppm) è il limite di solubilità, T è la temperatura (K) e A_c e B_c sono le costanti termodinamiche riportate in *Tabella 2.1*.

Tabella 2.1 - Solubilità di Fe, Cr, Ni, O in HLM. [4]

Elemento	Fe		Cr		Ni		O	
HLM	Pb	LBE	Pb	LBE	Pb	LBE	Pb	LBE
A _c	4.34	6.01	7.88	3.98	5.30	5.53	7.21	6.99
B _c	3450	4380	6948	2280	1381	843	5100	4711
T [K]	673-873	823-1053	600-1517	673-1173	600-1517	673-1173	815-1090	473-773

O è l'elemento non metallico più rilevante che può essere disciolto in Pb liquido perché influisce sulla corrosione dei materiali strutturali; infatti, quando i limiti di solubilità, rappresentati in *Figura 2.2*, vengono superati si formano ossidi nel Pb liquido. La quantità di O deve ricadere entro un range il cui limite superiore è dato dalla formazione dell'ossido di metallo liquido (ossidi di Pb) e il limite inferiore è dato dalla formazione dello strato protettivo di ossido sulla superficie dell'acciaio; l'identificazione del contenuto ottimale di ossigeno nel Pb liquido (o LBE) è molto importante al fine di ridurre al minimo i problemi di degradazione della corrosione [26].

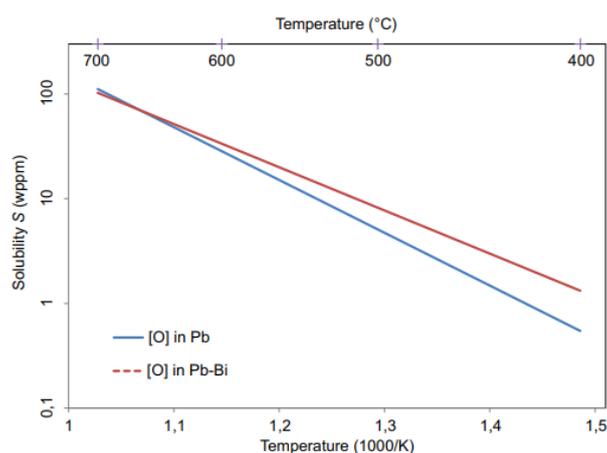


Figura 2.2 - Solubilità di O in Pb liquido e LBE. [26]

Il Ni ha la più alta solubilità in Pb e LBE (avvicinandosi al 10% in peso in quest'ultimo a 700 °C [4]) e pertanto è il primo elemento di lega dell'acciaio a dissolversi lasciando dietro di sé micro-cavità che vengono riempite con il metallo liquido. L'intimo contatto tra acciaio e HLM facilita la dissoluzione di altri elementi di lega dell'acciaio, soprattutto il Cr, perché la dissoluzione è favorita da una più bassa concentrazione di ossigeno disciolto in HLM e la concentrazione cala man mano che HLM penetra più in profondità nell'acciaio. Anche il Cr ha solubilità relativamente alta in Pb liquido e LBE, contribuendo così alla suscettibilità degli acciai inox austenitici alla corrosione da dissoluzione [4].

In *Figura 2.3* è mostrato il limite di solubilità dei principali elementi di lega dell'acciaio, i quali sono più solubili in LBE che in Pb liquido. LBE, infatti è più corrosivo per la presenza di Bi, la cui corrosività allo stato liquido è di circa 40 volte più forte di quella del Pb liquido [27].

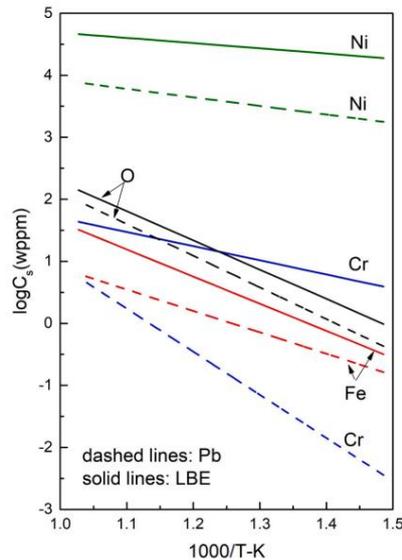


Figura 2.3 - Solubilità dei principali elementi di lega di un acciaio in Pb e LBE. [4]

La corrosione per dissoluzione:

- può manifestarsi come lisciviazione selettiva o non selettiva degli elementi di lega dell'acciaio. Poiché ciascuno degli elementi di lega dell'acciaio ha una solubilità diversa, è probabile che si verifichi una lisciviazione selettiva [4];
- è accompagnata dall'ingresso di Pb (o Pb-Bi) nell'acciaio lungo percorsi preferenziali, come bordi grano e *twin boundaries*, e questo causa ferritizzazione delle zone interessate alla dissoluzione, a causa della lisciviazione selettiva di elementi di lega austenitizzanti (Ni e Mn), con rischio significativo di infragilimento da metallo liquido e degradazione delle proprietà di *creep*, e formazione di concentratori di sollecitazione che facilitano la nucleazione delle cricche sotto carichi applicati esternamente, anche in acciai non irradiati [4];
- è favorita da uno strato difettoso e poroso di ossido, il quale incentiva la diffusione dell'ossigeno verso l'interno del materiale e degli elementi di lega verso l'esterno, mantenendo così i gradienti di concentrazione elementare che sostengono l'ulteriore dissoluzione dell'acciaio [28]. Inoltre, la maggior parte degli elementi di lega dell'acciaio che si dissolvono possono ossidarsi, formando particelle di ossido che vengono trasportate dal flusso HLM e che possono ostruire alcune zone del nocciolo o degli scambiatori di calore, mettendo a rischio il funzionamento sicuro del reattore nucleare.

I parametri che influenzano maggiormente la corrosione per dissoluzione sono:

1) concentrazione di ossigeno

Cambiamenti nella concentrazione di ossigeno durante un test possono alterare significativamente la risposta del materiale [29]. Generalmente la corrosione per dissoluzione, per la maggior parte degli acciai contenenti Cr, è favorita da concentrazioni di ossigeno in Pb liquido minori di 10^{-7} % in peso, come mostrato in *Figura 2.4*. Questa concentrazione di ossigeno, infatti, rallenta o impedisce la formazione di una scaglia di ossido densa e priva di difetti, che quindi non può prevenire l'insorgenza di attacchi di dissoluzione [4]. Inoltre, è stato dimostrato che, per un'elevata concentrazione di ossigeno nel Pb liquido, le leghe con una maggiore concentrazione di Cr hanno una migliore resistenza alla corrosione, perché il Cr promuove la formazione di uno strato di spinello Fe-Cr aderente e stabile, mentre a bassa concentrazione di ossigeno nel Pb liquido una minore quantità di Cr riduce al minimo la dissoluzione del Cr stesso [29].

2) temperatura

La gravità della corrosione da dissoluzione aumenta con la temperatura perché aumenta la solubilità degli elementi di lega dell'acciaio nell'HLM. Gli acciai impiegati in applicazioni nucleari, quali T91 e AISI 316, sono tendenzialmente soggetti a corrosione da dissoluzione a temperature maggiori di $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ [4]. Inoltre, a queste temperature il controllo della corrosione attraverso la formazione di uno strato protettivo di ossido è difficile da mantenere [29]. Questo potrebbero rendere necessari rivestimenti protettivi, ad esempio Al_2O_3 , che verranno presi in considerazione in seguito come meccanismo di prevenzione contro la corrosione in HLM.

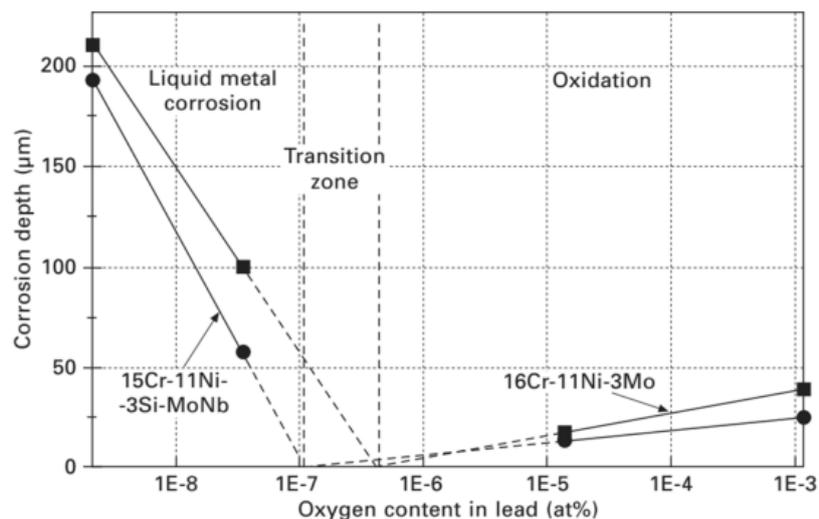


Figura 2.4 - Effetto della concentrazione di ossigeno sul comportamento LMC di due diversi acciai austenitici esposti a Pb liquido per 3000 ore a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$. [4]

Da tenere in considerazione tra i fenomeni corrosivi che interessano i materiali impiegati per reattori di IV Generazione abbiamo anche erosione e *fretting wear*.

L'**erosione** è tipicamente causata da alte velocità del flusso combinate all'azione abrasiva di qualsiasi fase dura e solida trascinata (ossidi e particelle estranee) e può danneggiare lo strato di ossido superficiale e le aree del materiale interessate dalla dissoluzione, portando a tassi di corrosione complessivi molto elevati. A basse velocità, quindi flusso laminare, il tasso di corrosione complessivo è governato dal lento trasferimento di massa delle specie disciolte nello strato limite HLM (cioè lo strato adiacente alla superficie dell'acciaio); quando la velocità aumenta il trasferimento di massa nello strato limite HLM viene accelerato e il tasso di corrosione è controllato dalle reazioni di corrosione all'interfaccia HLM/acciaio. Con un ulteriore aumento della velocità del flusso, l'erosione e l'erosione/corrosione (quest'ultima si riferisce a temperature HLM più elevate, dove la rimozione erosiva di qualsiasi scaglia di ossido è tipicamente combinata con la corrosione da dissoluzione dell'acciaio non protetto) diventano i meccanismi predominanti, portando a gravi perdite di materiale e alla possibile compromissione dell'integrità strutturale dei componenti del reattore interessati [4].

Il ***fretting wear*** è causato, invece, dallo sfregamento continuo di due superfici e può facilitare la corrosione da dissoluzione in quanto destabilizza/danneggia l'ossido protettivo, aggiungendo così un aspetto di ablazione meccanica a un ambiente chimicamente aggressivo. Questo meccanismo di corrosione è responsabile di molti guasti osservati negli assemblaggi di combustibile di centrali nucleari commerciali [4].

2.1.2_LME

Negli acciai strutturali per applicazioni nucleari a contatto con Pb liquido si registra un degrado delle proprietà meccaniche, detto appunto LME, con transizione da rottura duttile a rottura fragile. La causa sta nella nucleazione di cricche sulla superficie del materiale bagnato con HLM, in corrispondenza quindi dell'interfaccia solido/liquido, seguita dalla rapida propagazione della cricca per via dell'adsorbimento di atomi di Pb (o Pb/Bi in caso di LBE) [4]. La sensibilità all'LME dipende da:

- 1) interazioni atomiche, quindi struttura cristallografica e composizione chimica, sia del metallo liquido che del metallo a contatto con esso;
- 2) microstruttura del metallo, quindi bordi di grano, distribuzione delle fasi, bagnabilità e presenza e distribuzione di ossidi superficiali;
- 3) cinetica della deformazione plastica (che dipende da temperatura e velocità di deformazione), frattura e interazione con la corrosione.

I fattori di tipo 1) descrivono la sensibilità intrinseca all'LME, mentre i fattori di tipo 2) e 3) comprendono tutta la variabilità nella fenomenologia dell'LME relativa ai materiali e alle condizioni di prova. Affinché si verifichi LME sono generalmente necessarie alcune condizioni. In primis, la superficie del metallo a contatto con HLM deve essere priva di ossidi, o comunque gli ossidi devono essere danneggiati per consentire il contatto intimo tra metallo liquido e metallo solido, e deve avere un certo grado di bagnabilità. Inoltre, bisogna raggiungere una certa soglia di stress o di un fattore critico di intensità dello stress all'apice della cricca, requisito facilmente soddisfatto in caso di tensioni residue e concentratori di sforzi. In ogni caso il verificarsi o meno del fenomeno dipende fortemente dalle condizioni di prova [4]. La frattura indotta da LME è solitamente intergranulare, quindi fortemente influenzata dalle proprietà dei bordi grano [30].

Sono distinguibili due casi, mostrati in *Figura 2.5*:

- se $2\gamma_{SL} < \gamma_{GB}$ si verifica GBW \rightarrow l'LME non richiede l'applicazione di un carico esterno perché l'energia superficiale solido/liquido (γ_{SL}) è bassa rispetto all'energia interfacciale in corrispondenza dei bordi grano (γ_{GB}), quindi la penetrazione del Pb liquido è energeticamente favorevole e la sostituzione del GB con un film liquido avviene spontaneamente;
- se $2\gamma_{SL} > \gamma_{GB}$ non si verifica GBW spontaneo \rightarrow la sostituzione di un GB con un film liquido non è energeticamente favorevole, ma esiste una barriera energetica per la fessurazione che viene superata dalla deformazione; quindi, si verifica rottura fragile solo dopo l'applicazione di un carico esterno.

L'LME degli acciai a contatto con la maggior parte dei metalli liquidi, compreso il Pb liquido, rientra nella seconda sottocategoria, perché non si osserva GBW spontaneo [4].

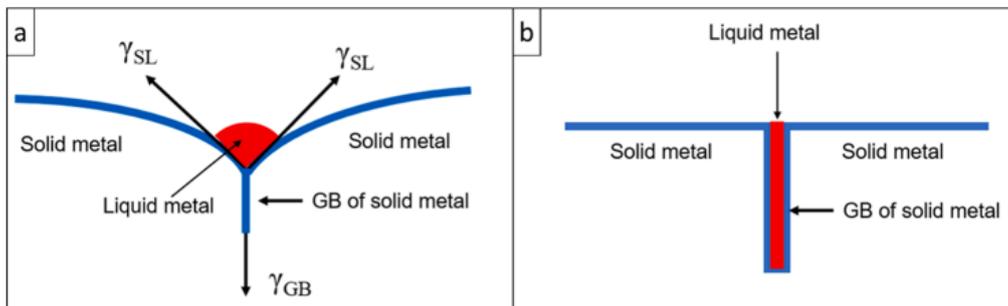


Figura 2.5 - GBW all'interfaccia tra HLM e metallo solido: (a) $2\gamma_{SL} > \gamma_{GB}$; (b) $2\gamma_{SL} < \gamma_{GB}$. [4]

L'obiettivo è quello di fornire indicazioni sul carico massimo e sulla massima deformazione ammissibile per i materiali strutturali a contatto con HLM, determinando un opportuno fattore di sicurezza attraverso prove di *creep*, resistenza a fatica, resistenza a trazione e frattura meccanica. La maggior parte dei dati sperimentali disponibili in letteratura sulla degradazione delle proprietà meccaniche dei materiali strutturali esposti a HLM riguardano, però, test eseguiti in LBE e l'estensione di questi risultati sperimentali al Pb puro potrebbe portare a stime errate, poiché quest'ultimo risulta meno aggressivo [26].

2.1.3 Approcci di mitigazione: controllo del tenore di ossigeno

Per limitare problemi legati alla corrosione e ai fenomeni di infragilimento che riguardano i materiali strutturali per reattori LFR è necessaria un'attenta progettazione del design del reattore, soprattutto in termini di temperatura di funzionamento - perché da questa dipendono i limiti di solubilità dei principali elementi di lega dell'acciaio nel Pb liquido - e di velocità di flusso del fluido di raffreddamento. Instabilità del flusso e flusso turbolento promuovono, infatti, l'insorgenza sia di erosione/corrosione che di corrosione da dissoluzione localizzata [4]. Di fondamentale importanza per limitare il tasso di corrosione, e in particolare rallentare la corrosione per dissoluzione, è il controllo del tenore di ossigeno disciolto nel Pb liquido.

La corrosione da dissoluzione porta alla lisciviazione di Fe e altri elementi di lega dell'acciaio nel Pb liquido e questo genera prodotti di corrosione che possono reagire con l'ossigeno disciolto, riducendone la concentrazione al di sotto dei livelli necessari per rallentare la corrosione. Inoltre, si possono formare ossidi solidi che causano ostruzioni in canali stretti, non necessariamente nella parte più fredda del sistema, ma anche dove i gradienti di temperatura sono più ripidi [31]. Quindi, per garantire il corretto funzionamento a lungo termine di questa tipologia di reattori, sono fondamentali la comprensione e il controllo della chimica dei prodotti di corrosione. Il tenore di ossigeno disciolto in HLM deve essere sufficientemente elevato da promuovere la formazione di ossidi protettivi, ma non deve superare la soglia oltre la quale si ha la precipitazione di ossidi di Pb (o Bi in LBE). Di conseguenza, nei reattori nucleari raffreddati a Pb liquido e LBE, la concentrazione di ossigeno deve essere controllata entro limiti ristretti, che dipendono dalla temperatura di funzionamento [31].

Il limite superiore dell'intervallo di concentrazione di ossigeno in HLM è definito dalla concentrazione di ossigeno corrispondente all'equilibrio Pb/PbO in LBE/Pb liquido, definito reazione di ossidazione:



Ci si riferisce a PbO perché è più stabile di Bi₂O₃ (*Figura 2.1*) [4]. Il limite inferiore dell'intervallo di concentrazione di ossigeno HLM è definito dalla concentrazione di ossigeno corrispondente all'equilibrio Fe/Fe₃O₄ nel LBE/Pb liquido, definito dalla reazione di dissoluzione/precipitazione:



Ci si riferisce a Fe₃O₄ perché, anche se NiO è meno stabile, l'intervallo di concentrazione definito da Ni/NiO e Pb/PbO è troppo stretto e renderebbe il controllo del contenuto di ossigeno ancora più complesso [4].

L'obiettivo è quello di stabilire un range di tenore di ossigeno per ogni intervallo di temperatura, al fine di incentivare la formazione di ossidi protettivi sulla superficie degli acciai esposti in HLM, prevenendo attacchi corrosivi per dissoluzione. In una finestra di funzionamento che varia da 200 °C a 450 °C è stato individuato un intervallo ottimale per il controllo del contenuto di ossigeno che varia tra 10^{-7} e 10^{-8} in peso [4], ma sono necessari ulteriori esperimenti per confermare i dati fino ad ora raccolti. Infatti, i risultati disponibili sul limite di solubilità dell'ossigeno in Pb liquido risultano molto scatterati, probabilmente per le difficoltà sperimentali riscontrate nelle varie tecniche di misurazione applicate, in particolare per quanto riguarda la quantificazione e la caratterizzazione dei prodotti di corrosione disciolti nelle leghe di Pb liquide [31, 32]. La maggior parte dei risultati pubblicati prima del 1997 sono stati riassunti e analizzati da Risold *et al.* [33].

La principale difficoltà nel controllo del tenore di ossigeno risiede proprio nella misurazione della concentrazione stessa, poiché fessure, depositi di incrostazioni e regioni occluse del reattore, se riempite con HLM, diventano rapidamente di natura più riducente, rendendo i materiali strutturali più soggetti a corrosione [4]. Per la misurazione del tenore di ossigeno in HLM si utilizzano sensori elettrochimici di ossigeno, formati da un elettrolita solido che conduce ioni ossigeno, un elettrodo di riferimento ed un filo conduttore. L'elettrolita solido è tipicamente zirconia cubica (γ -ZrO₂), che viene parzialmente o completamente stabilizzata mediante l'aggiunta di altri ossidi, come calcio (CaO), magnesia (MgO) o ittrio (Y₂O₃). Tuttavia, la scelta del materiale dipende dalle condizioni operative perché la conducibilità dell'O₂ e degli elettroni può variare con la temperatura e con l'attività dell'ossigeno nell'atmosfera circostante [32]. Il filo conduttore è, invece, costituito da materiali metallici che hanno una buona compatibilità con l'elettrodo di riferimento, come metalli refrattari e acciai inossidabili.

Il principio di funzionamento è quello di una cella galvanica: la differenza dell'attività dell'ossigeno tra l'elettrodo di riferimento e l'elettrodo di lavoro dà origine ad una forza elettromotrice che può essere correlata utilizzando l'**equazione di Nernst** (legenda in *Tabella 2.2*):

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{0,ref}}{a_{0,w}} \right) \quad [4]$$

Se il potenziale chimico dell'ossigeno dell'elettrodo di riferimento ($a_{0,ref}$) è noto, il potenziale chimico e quindi l'attività e la concentrazione dell'ossigeno sull'altro lato, ovvero quello dell'elettrodo di lavoro ($a_{0,w}$) possono essere calcolati dall'uscita del sensore che, nel caso ideale, corrisponde alla forza elettromotrice (E) della cella galvanica formata dal sensore e dal sistema misurato. E si misura con un voltmetro ad alta impedenza, perché la corrente deve essere idealmente nulla [32].

Tabella 2.2 - Legenda equazione di Nernst.

R = 8.3145 J/K·mol Costante dei gas

T Temperatura in K

F costante di Faraday

$a_{0,ref}$ attività dell'ossigeno all'elettrodo di riferimento, noto dalla termodinamica

$a_{0,w}$ attività dell'ossigeno all'elettrodo di lavoro

Esistono due tipologie di sonde ossigeno. La prima, rappresentata in *Figura 2.6,a*, funziona con un filo di acciaio inossidabile a punta platinata, posto a contatto con aria, mentre la seconda, in *Figura 2.6,b*, una coppia metallo/metallo-ossido, ovvero Bi/Bi₂O₃, e un filo di Mo. La prima tipologia è quella utilizzata nel *setup* sperimentale per questo lavoro di tesi. In entrambi i casi, l'elettrolita solido è costituito da zirconia stabilizzata, che ha la forma di un tubo chiuso a un'estremità. L'alloggiamento del sensore è realizzato in acciaio inox e comprende la testa del sensore e una guaina perforata, la quale impedisce la contaminazione del metallo liquido con frammenti (in caso di rottura del tubo ceramico), ma consente il contatto del metallo liquido con l'elettrolita. La testa del sensore è dotata di un adattatore per un connettore a baionetta (BNC), tramite il quale l'uscita del sensore viene trasmessa a un voltmetro. Nel caso del sensore Pt/aria, la testa del sensore è dotata di due tubi aperti, per facilitare l'ingresso dell'aria nel tubo dell'elettrolita.

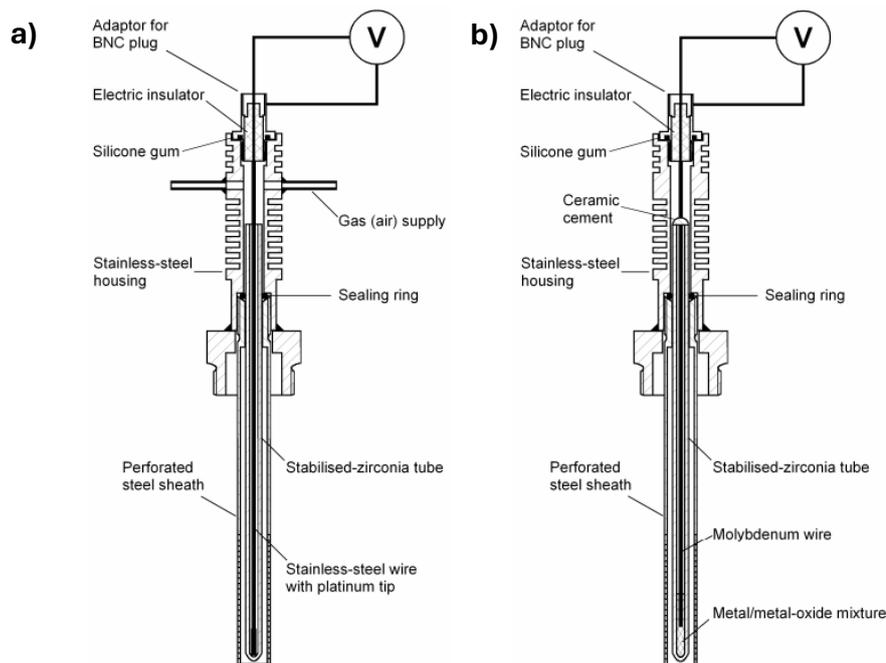


Figura 2.6 - Rappresentazione schematica di un sensore ossigeno: (a) Pt/aria, (b) metallo/metallo-ossido. [32]

2.2_Materiali per applicazioni nucleari di IV Generazione

2.2.1_Materiali nucleari già qualificati

Le severe condizioni di esercizio che caratterizzano i reattori di IV Generazione, in termini di temperatura, corrosività dell'ambiente e dose di irradiazione, richiedono un'attenta selezione dei materiali impiegati. La ricerca parte da materiali già qualificati per applicazioni nucleari, per poi arrivare allo sviluppo di materiali innovativi più alto-prestazionali.

I materiali per le applicazioni nucleari di IV Generazione devono avere alcuni requisiti fondamentali:

- la stabilità dimensionale sotto irraggiamento deve essere il più elevata possibile, con buona resistenza a fenomeni di rigonfiamento e *creep* da irraggiamento;
- le proprietà meccaniche di tutti i materiali strutturali (resistenza alla trazione, duttilità, tenacità alla frattura, proprietà all'urto, resistenza a *creep*...) devono rimanere accettabili anche dopo l'invecchiamento in condizioni di esposizione prolungata ai neutroni;
- tutti i materiali a contatto con i refrigeranti e i fluidi di processo devono mantenere le loro proprietà anche in ambienti corrosivi [34].

Questi requisiti devono essere soddisfatti, non solo in condizioni operative normali, ma anche in condizioni accidentali [34]. Inoltre, nella scelta dei materiali è necessario tenere in considerazione le diverse condizioni di esposizione dei vari componenti, i quali possono essere sostituibili, come ad esempio i materiali di assemblaggio del combustibile, esposti a condizioni di esercizio molto severe, oppure non sostituibili. Fra questi ultimi abbiamo i componenti a sezione pesante, come ad esempio il *vessel*, che devono essere progettati per avere una durata di circa 60 anni. Questa tempistica è attualmente molto impegnativa, soprattutto per quanto riguarda le proprietà a *creep* e *creep*-fatica sul lungo periodo, anche se le condizioni di esposizione risultano relativamente miti rispetto a quelle relative ai componenti sostituibili [35].

Come materiali strutturali per reattori veloci sono diffusamente utilizzati gli acciai inox austenitici convenzionali, in particolare gli acciai AISI 304 e AISI 316, soprattutto nella variante AISI 316L(N), o avanzati stabilizzati al Ti (316Ti, 15/15Ti), le cui proprietà di fatica e *creep* sono state ampiamente studiate. Gli acciai F/M, in particolare il T91, invece, sono stati più recentemente introdotti come possibile materiale strutturale per applicazioni nucleari, soprattutto per i reattori veloci a neutroni e raffreddati al sodio o al Pb/LBE [35]. Alcune delle principali proprietà degli acciai AISI 316 e T91 sono riportate in *Tabella 2.3*.

Tabella 2.3 - Proprietà resistenziali e termiche di AISI 316L(N) e T91. [35]

Materiale	Rs [Mpa]	Rm [Mpa]	Coefficiente di dilatazione termica [$10^{-6} K^{-1}$]	Conduktività termica [W/mK]
316L(N)	140	433	20.1	21.5
T91	361	435	13.5	26.1

Come esposto nel capitolo precedente, diversi progetti di LFR sono in fase di sviluppo in tutto il mondo, tuttavia, l'esperienza pratica su questo tipo di sistemi è molto limitata (solo in Russia è stato utilizzato un LFR per lo sviluppo della tecnologia sottomarina). Infatti, quasi tutti sono in fase di progettazione concettuale, il che significa che i parametri attualmente identificati non sono congelati, ma possono evolvere sulla base delle conoscenze acquisite progressivamente in fase di ricerca e sviluppo.

Le condizioni termoidrauliche nei sistemi LFR dipendono dal loro design: in generale, tutti i componenti del reattore a contatto con Pb funzionano circa a pressione atmosferica, mentre le temperature variano tra 480 °C e 800 °C, come riportato in *Tabella 1.1*, ma nei primi prototipi sono limitate a 480 °C per i problemi legati alla bassa compatibilità dei materiali strutturali con il refrigerante [15]. In queste condizioni di funzionamento i materiali utilizzati devono essere testati dal punto di vista delle proprietà meccaniche (resistenza a trazione, tenacità, fatica e *creep*-fatica), sia per il metallo base che per le saldature, e dal punto di vista della resistenza a corrosione/erosione, la quale dipende fortemente dal contenuto di ossigeno nel metallo liquido, dalla temperatura e dalla velocità del flusso [36]. Inoltre, è necessaria un'attenta valutazione degli effetti dell'esposizione a breve, medio e lungo termine ai metalli liquidi, incluso l'infragilimento da metalli liquidi [26].

Per quanto riguarda i componenti strutturali, i materiali candidati sono principalmente acciai inox austenitici e acciai F/M, in particolare l'AISI 316L(N) e il T91, come mostrato in *Tabella 2.4*. Questi ricadono nei materiali a breve termine, ovvero materiali già qualificati per applicazioni nucleari, quindi potenzialmente disponibili in commercio con dati affidabili sulle proprietà ed utilizzabili nei test e negli LFR commerciali nei prossimi 10-20 anni. In questo caso è richiesta solo la qualifica delle prestazioni dei materiali in un ambiente nucleare rappresentativo (rilevante dal punto di vista industriale), riducendo così notevolmente i tempi e i costi necessari per la concessione di licenze regolamentari [4]. Anche in questo caso si ha un'evidente degradazione delle proprietà meccaniche degli acciai a contatto con HLM, in particolare per temperature superiori a 480°C, limitando così la temperatura di esercizio del reattore nel breve termine e richiedendo lo sviluppo di nuovi materiali a lungo termine per consentire operazioni a temperature più elevate [15].

Tabella 2.4 – Materiali selezionati per ALFRED/ELFR. [35]

Componente	Materiale	Ambiente	Processi e meccanismi di degradazione del componente
Reactor vessel	AISI 316L	Pb, Ar/O ₂	<i>Thermal aging</i> e <i>creep</i> , integrità delle saldature, <i>ratchetting</i> , corrosione/ossidazione.
Inner vessel	AISI 316L	Pb	<i>Creep</i> -fatica, integrità delle saldature, <i>ratchetting</i> , corrosione/ossidazione.
Generatore di vapore	T91	Pb e vapore	Incrostazione, <i>creep</i> -fatica, deformazione, integrità delle saldature, <i>ratchetting</i> , corrosione/ossidazione.
Pompa primaria DHR	AISI 316L o T91	Pb e acqua	<i>Creep</i> -fatica, integrità delle saldature, <i>ratchetting</i> , corrosione/ossidazione ed erosione.

In termini di resistenza a corrosione, la grande sfida della tecnologia LFR riguarda l'elevata solubilità in Pb liquido (o LBE) dei principali elementi di lega degli acciai (Fe, Cr, Ni); questi possono, infatti, disciogliersi nella parte calda del reattore e ridepositarsi come prodotti di corrosione nella parte fredda, con conseguente ostruzione di alcuni canali del reattore [16]. La dissoluzione degli elementi di lega può essere prevenuta attraverso la formazione di strati protettivi di ossidi superficiali, la cui formazione è strettamente dipendente dal tenore di ossigeno [16], ma questo aspetto, assieme al problema dell'infragilimento da HLM, verrà affrontato nella sezione successiva.

2.2.2 Acciai inox austenitici per applicazioni nucleari: AISI 316

Di particolare interesse per questo lavoro di tesi sono gli acciai inox austenitici, leghe Fe-Cr-Ni con una struttura cristallina CFC che conferisce la maggior parte delle loro proprietà fisiche e meccaniche [37], quali elevata duttilità, basso snervamento, ma elevata resistenza alla trazione finale e buona tenacità alla frattura in un'ampia gamma di temperature. L'elevata percentuale di Ni che caratterizza questi acciai (~10%) stabilizza la fase austenitica fino alla temperatura ambiente, mentre Cr (15-20%) garantisce un'elevata resistenza a corrosione (anche in acqua) e all'ossidazione a caldo grazie alla formazione di uno strato di ossido passivante [4]. Sono acciai più costosi degli acciai a basso tenore di carbonio debolmente legati e più problematici dal punto di vista della saldatura, molto suscettibili alla sensibilizzazione (precipitazione di carburi infragilenti a bordo grano) e quindi alla tensocorrosione. Variazioni della composizione chimica ne migliorano le proprietà in un'ampia gamma di temperature [37]. Altri elementi di lega tipicamente presenti sono Mo, Mn, Si e Ti.

La *Figura 2.7* mostra un diagramma schematico dello sviluppo della serie AISI 300, già ampiamente utilizzata per i reattori ad acqua leggera negli Stati Uniti, in Europa e in Asia [38]. Partendo dall'AISI 304, l'aggiunta di Mo (AISI 316) aumenta la resistenza alla corrosione e migliora la resistenza meccanica attraverso il rinforzo della matrice, mentre la stabilizzazione con aggiunta di Ti (AISI 321) e Nb (AISI 347) aiuta a prevenire la precipitazione di carburi e conferisce una buona resistenza alla corrosione intergranulare. Gli acciai 316, 321 e 347 hanno anche una resistenza a *creep*, mentre la serie 304 viene utilizzata principalmente a temperature più basse [37].

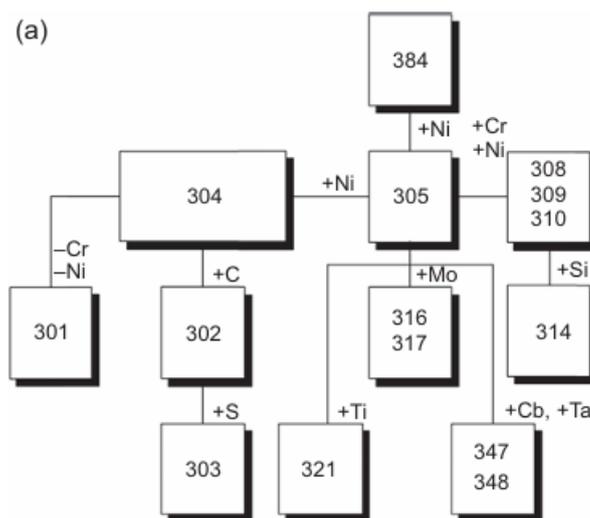


Figura 2.7 - Sviluppo della serie AISI 300. [37]

Fra questi gli acciai 304, 316, 321 e 347 - caratterizzati da una buona combinazione di resistenza, duttilità e tenacità a bassa e alta temperatura, insieme a una buona formabilità, saldabilità e resistenza alla corrosione - sono di rilevante interesse per le applicazioni nucleari out-of-core [37], anche di IV Generazione. È necessario però considerare che i reattori di IV Generazione funzionano con spettri neutronici veloci, quindi con tassi di irraggiamento molto più elevati rispetto ai reattori ad acqua leggera (livelli di esposizione così elevati vengono raggiunti dopo 40 anni di funzionamento di un LWR [38]). Inoltre, le temperature di funzionamento sono molto più elevate e questo porta a modalità di degradazione dei materiali impiegati in reattori di ultima generazione più preoccupanti.

Gli acciai AISI 316 e 316L(N) sono materiali di riferimento per molti componenti negli LFR, in particolare per il reattore dimostrativo europeo ALFRED [35]. L si riferisce ad un limitato contenuto di C, massimo 0,02 - 0,03 % in peso, che riduce i rischi di corrosione intergranulare; mentre N viene aggiunto per prevenire la formazione di ferrite e per migliorare le proprietà di trazione e *creep*. Il contenuto di N è però limitato per non penalizzare eccessivamente la saldabilità dell'acciaio [37].

Come già analizzato nelle sezioni presenti, questi acciai, se esposti a Pb liquido/LBE, subiscono corrosione da dissoluzione con lisciviazione di Fe, Cr e Ni alla fase liquida, fino a quando non viene raggiunta una saturazione globale del volume di liquido disponibile, con conseguente penetrazione di metallo liquido nel *bulk* [39]. Il meccanismo di corrosione da dissoluzione degli acciai inox austenitici è piuttosto complesso: dipende sia dalla composizione e della microstruttura dell'acciaio che dalle condizioni di esposizione e comprende diverse fasi, come la dissoluzione degli elementi di lega dell'acciaio, ferritizzazione della zona interessata dalla dissoluzione e penetrazione di HLM [40]. Questo fenomeno da un lato limita le temperature di funzionamento e dall'altro rende indispensabile un attento controllo del tenore ossigeno disciolto in HLM.

Il controllo del tenore di ossigeno per gli acciai inox austenitici esposti in Pb/LBE in condizioni statiche si traduce nella stabilizzazione di un ossido superficiale che funge da barriera cinetica per la dissoluzione, proteggendo l'acciaio di base [31]. In condizioni di saturazione questo ossido, costituito da ossidi misti Fe-Cr e/o magnetite (Fe_3O_4), è protettivo contro la dissoluzione, ma un aumento della temperatura e/o del tempo di esposizione potrebbe ridurre la protezione [40]. Inoltre, l'aumento della concentrazione di ossigeno in HLM oltre un certo livello è indesiderabile, in quanto causa la formazione di PbO, e questo impone un limite superiore alla concentrazione di ossigeno disciolto [31]. D'altra parte, l'esposizione a bassa concentrazione di ossigeno tendenzialmente porta alla dissoluzione di Ni, Cr e Mn, con ferritizzazione della zona interessata dalla dissoluzione [40].

Alcuni risultati rilevanti sono riportati in *Figura 2.9*. I campioni di AISI 316L esposti in LBE a 450 °C, per 1000 h, con concentrazione di ossigeno pari a 10^{-5} (*Figura 2.8,a*) e 10^{-6} % in peso (*Figura 2.8,b*) mostrano la formazione di uno strato non continuo di ossido, spesso 1 μm , che risulta protettivo contro la corrosione per dissoluzione. Lo strato di ossido risulta composto da Fe e Cr, con più elevato contenuto di Cr nella parte interna e di Fe nella parte esterna, suggerendo una stratificazione dell'ossido. I campioni di 316L esposti in LBE con concentrazione di ossigeno pari a 10^{-7} % in peso (*Figura 2.8,c*) mostrano, invece, alcune zone in cui è avvenuta dissoluzione, per probabile mancanza di formazione dell'ossido protettivo, con conseguente penetrazione di LBE [40].

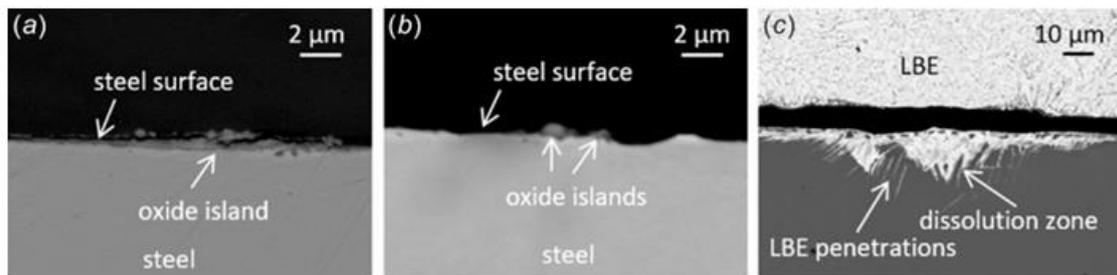


Figura 2.8 - Immagini al SEM in backscattered di campioni di 316 L esposti in LBE a 450 °C, per 1000 h, con concentrazione di ossigeno pari a (a) 10^{-5} %wt.; (b) 10^{-6} %.; (c) 10^{-7} %wt. in condizioni statiche. [40]

Anche in campioni di AISI 316L esposti in Pb liquido a 480°C, per 1000 h, con concentrazione di ossigeno pari a 10^{-7} % in peso si osservano risultati simili. Lo strato di ossido formato, spesso circa 2 μm , non è né continuo né uniforme: in *Figura 2.9,a* si osserva la formazione di piccole zone ricche di Fe-Cr, mentre in *Figura 2.9,b e c* viene evidenziata la stratificazione dell'ossido, il quale risulta maggiormente poroso nello strato esterno. In queste zone l'ossido risulta protettivo, senza penetrazione di Pb, nonostante si registri la deplezione di Ni e Cr in alcuni punti localizzati. Tuttavia in *Figura 2.9,d*, rappresentante un'altra area del campione, si osserva penetrazione di Pb e forte dissoluzione di Ni [41].

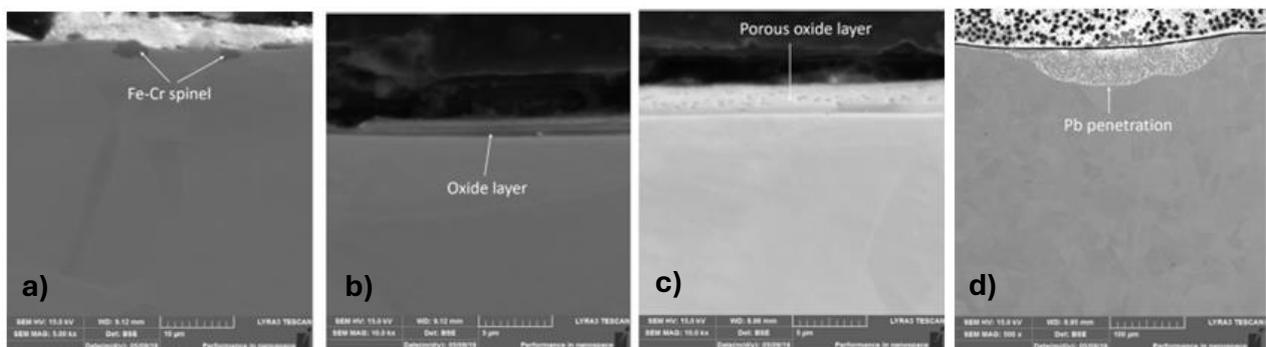


Figura 2.9 - Immagini al SEM in cross section di campioni di AISI 316L esposti in Pb statico a 480 °C, per 1000 h, con concentrazione di ossigeno pari a 10^{-7} %wt.: (a) spinello Fe-Cr; (b) stratificazione dell'ossido; (c) ossido esterno poroso; (d) zona con penetrazione di Pb. [41]

Oltre alla concentrazione di Cr e Ni, anche il contenuto degli altri elementi di lega ha effetto sul comportamento a corrosione degli acciai inox austenitici, ma il loro comportamento non è ancora stato studiato in modo sistematico. Ti, ad esempio, migliora la resistenza a corrosione nell'AISI 316 grazie alla formazione di scaglie di ossido protettive, ricche in Ti, che proteggono l'acciaio da attacchi corrosivi per dissoluzione. Infine, l'aggiunta di Si e Al è benefica dal punto di vista della resistenza a corrosione per formazione di ossidi protettivi (rispettivamente SiO_2 e Al_2O_3), ma rende l'acciaio altamente suscettibile all'LME e all'infragilimento da radiazioni [4].

Per quanto riguarda l'LME, oltre ad aver pochi dati disponibili in letteratura su prove in Pb liquido, molti test sono stati eseguiti su acciai T91, la cui composizione chimica differisce da quella degli acciai inox austenitici, come l'AISI 316, e la diversa percentuale di elementi di lega influenza le proprietà di questi materiali a contatto con HLM [26]. Vale la pena riportare alcuni dati significativi, anche se inerenti a test condotti in LBE:

- una bassa concentrazione di ossigeno promuove un aumento di bagnabilità della superficie dell'acciaio con conseguente degradazione accelerata delle proprietà meccaniche, mentre un'alta concentrazione di ossigeno favorisce la formazione dello strato protettivo di ossido. La cinetica dei due processi dipende dalla temperatura; in particolare per temperature inferiori a 450 °C è favorita l'ossidazione, mentre a temperature più elevate le due cinetiche possono competere [26];
- le proprietà di trazione, sia per gli acciai T91 che per i 316L, sembrano non essere influenzate se esposti in ambiente ossidante, ma perdono un po' di duttilità se esposti a un LBE in condizioni riducenti [29];
- l'acciaio T91 mostra una riduzione resistenza a fatica a basso numero di cicli, soprattutto in condizioni riducenti, mentre l'effetto è poco rilevante nel 316L [29].

Nel complesso, le proprietà meccaniche degli acciai inox austenitici sembrano essere poco influenzate, diversamente dagli acciai F/M [26], e questa differenza è cruciale nella selezione e nella qualificazione dei materiali per LFR. Le diverse suscettibilità potrebbero essere associate alla maggiore plasticità degli acciai inox austenitici (inversamente proporzionale alla suscettibilità dell'LME) e alla loro minore bagnabilità in Pb liquido/LBE rispetto agli acciai F/M. La causa della scarsa bagnabilità potrebbe essere dovuta al contenuto di Cr più elevato (16-17% in peso per gli acciai AISI 316L vs. 9% in peso per gli acciai T91 F/M), che consente la formazione di ossidi anche con basse concentrazioni di ossigeno [4].

2.2.3_Materiali innovativi

I materiali già qualificati per applicazioni nucleari presentano evidenti limiti tecnologici se esposti ad ambienti più aggressivi, come quelli degli LFR. Per questa ragione la ricerca si sta concentrando sullo sviluppo di materiali strutturali innovativi e coating che abbiano un comportamento affidabile in intervalli più ampi di condizioni operative (in termini temperatura, concentrazione di ossigeno in HLM e regime di flusso). La difficoltà maggiore sta nel fatto che limitare l'LME richiede caratteristiche che possono in parte peggiorare la resistenza alla corrosione: sia LMC che LME sono promossi da basse concentrazioni di ossigeno in HLM, perché queste non facilitano la formazione di ossidi protettivi, e sono limitati da basse sollecitazioni di trazione e flussi lenti; le alte temperature, invece, limitano LME, ma favoriscono LMC, soprattutto corrosione per dissoluzione negli acciai inossidabili austenitici [4].

Per quanto riguarda l'utilizzo di coating con elevata resistenza a corrosione, si può ricorrere a rivestimenti ceramici, come Al_2O_3 , che sono fundamentalmente insolubili in HLM anche ad alta temperatura. Tuttavia, l'integrità del coating ed una buona adesione al substrato deve essere garantita anche in caso di ambienti aggressivi, caratterizzati da dosi elevate di radiazioni [15]. Fra i materiali strutturali innovativi per il funzionamento ad alte temperature vi sono, invece, leghe costituite da metalli refrattari, in particolare Mo, leghe FeCrAl/ FeCrAl ODS, leghe FeCrSi e acciai AFA.

I metalli refrattari, quali Va, Nb, Mo e W, sono una classe di materiali ad elevata temperatura di fusione (> 1850 °C), con notevoli proprietà meccaniche e ottima resistenza all'usura [42]. Hanno straordinarie proprietà ad alta temperatura - in particolare hanno ottima resistenza a *creep* e ottima resistenza al rigonfiamento, rispetto a materiali CFC [43] - e questo li rende ottimi candidati per applicazioni nucleari, anche di IV Generazione. Tuttavia, il loro uso fino ad oggi è stato limitato a causa della difficoltà di fabbricare parti refrattarie ad alte prestazioni, dell'infragilimento da radiazioni a bassa temperatura e dalla scarsa resistenza all'ossidazione [42, 43]. Di particolare interesse per applicazioni nucleari sono le leghe refrattarie di Mo. Mo ha bassissima solubilità nel Pb ([16]), quindi aumenta la resistenza a corrosione per dissoluzione; d'altra parte, è molto suscettibile all'ossidazione e tende a formare ossidi instabili, talvolta volatili (come nel caso di MoO_3 a temperature maggiori di 800 °C), rendendo la lega molto molto vulnerabile all'infragilimento indotto dall'irradiazione neutronica [4].

Le prime leghe ferritiche ODS nascono nell'ambito dei reattori autofertilizzanti veloci raffreddati al sodio [44], con lo scopo di migliorare le proprietà meccaniche, e in particolare la resistenza a *creep*, delle leghe F/M. Queste, infatti, mostrano maggiore conducibilità termica, minore dilatazione termica e minore rigonfiamento rispetto agli acciai austenitici tradizionali, ma non sono in grado di resistere

ai livelli di stress meccanico che vengono raggiunti in alcune strutture del nucleo [45]. Le leghe F/M vengono quindi rafforzate mediante dispersione di nano-ossidi, da cui la designazione ODS, la quale comprende un'ampia gamma di microstrutture e proprietà [46]. La dispersione mediante nano-ossidi consente di raggiungere eccezionali proprietà di *creep*: durante un test a 650 °C e 180 MPa, il tempo di rottura del materiale non rinforzato è inferiore a 10 minuti, mentre è pari ad alcune migliaia di ore per il materiale ODS (Figura 2.10) [46].

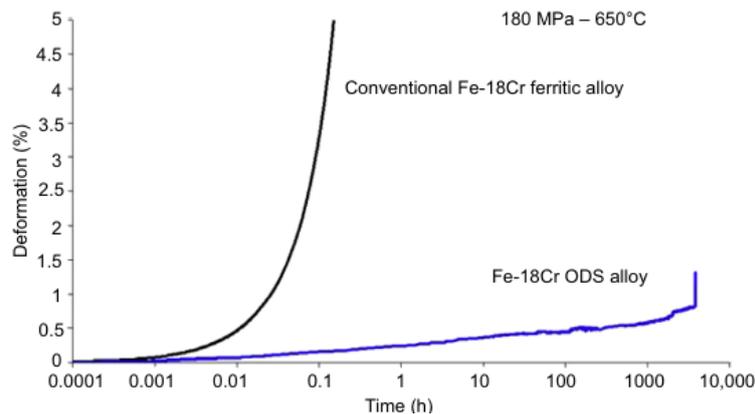


Figura 2.10 - Confronto tra Fe-18Cr e Fe-18Cr ODS durante un test di scorrimento a 650 °C - 180 MPa. [46]

Nel caso di reattori raffreddati al Pb o LBE, l'aggressività delle condizioni operative richiede leghe con una particolare composizione chimica [45]. Il contenuto di Cr deve essere superiore al 14% in peso per limitare i fenomeni corrosivi, ma inferiore al 16% in peso per contrastare i problemi di infragilimento da invecchiamento [47]. Il drogaggio dell'acciaio con elementi di lega specifici, come Al e Si, migliora la resistenza a LMC attraverso la formazione di scaglie protettive di ossido che si rigenerano rapidamente, rallentando la cinetica di ossidazione. Le leghe FeCrAl presentano, infatti, un'elevata resistenza al LMC, grazie alla formazione di Al_2O_3 e ossidi misti (Al-Cr) protettivi, ma sono suscettibili al LME in modo direttamente proporzionale al contenuto di Cr e Al. Abbassando la quantità di Cr e Al ed aggiungendo la giusta quantità di elementi reattivi (RE), come Y, Zr e Ti, che rinforzano la lega per dispersione, si migliora la resistenza all'ossidazione alle alte temperature e l'aderenza interfacciale delle scaglie di ossido, sopprimendo la formazione di carburi di Cr. Le leghe FeCrSi mostrano la formazione di uno strato protettivo e stabile di ossido, più sottile e continuo, con migliore resistenza alla corrosione grazie alla presenza di precipitati di ossido di Cr/Si. Anche in questo caso le proprietà meccaniche risultano migliorate, ma aumenta la sensibilità a LME [4].

Gli acciai AFA, acciai inox austenitici che formano allumina, offrono un'elevata resistenza a corrosione anche in ambiente corrosivo e questo li rende materiali candidati per componenti ad alta temperatura anche in applicazioni nucleari [48]. In particolare, mostrano una buona resistenza sia

all'LMC che all'LME grazie alla formazione di scaglie di ossido Cr_2O_3 e $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ e mostrano poca suscettibilità all'LME per via della loro struttura cristallina CFC [15].

Come per i materiali già qualificati, anche nel caso di coating e materiali innovativi, molti dei dati presenti in letteratura si riferiscono a prove condotte in LBE; dati più attendibili in Pb liquido richiedono ulteriori prove e studi più approfonditi. Inoltre, i materiali innovativi richiedono un iter di qualifica più lungo rispetto ai materiali già utilizzati per applicazioni nucleari.

II PARTE SPERIMENTALE

3_NEWCLEO

3.1_LFR-AS-200

Le attività sperimentali relative a questa tesi sono state svolte presso **newcleo**, azienda con sedi in Italia, Francia e Regno Unito, che dal 2021 si occupa di energia nucleare sicura, pulita e sostenibile. L'obiettivo dell'azienda è quello di costruire un piccolo reattore veloce modulare raffreddato al Pb; in particolare, l'LFR-AS-200 (*Lead Fast Reactor Amphora-Shaped*, in riferimento alla forma del recipiente) è il reattore commerciale da 480MWth (200MWe), utilizzabile in modalità *stand-alone* o multi-unità, che l'azienda si propone di completare entro la fine del 2032. In *Figura 3.1* sono rappresentati *sketch* e *rendering* dell'LFR-AS-200. I componenti principali di questo LFR sono sei generatori di vapore innovativi di tipo *Spiral-Tube* (STSGs), sei pompe meccaniche (MP), barre di controllo *flag-type* e due sistemi DHR diversificati, passivi e ridondanti, tutti installati all'interno del *reactor vessel*. Grazie alle proprietà del Pb ed eliminando in modo deterministico qualsiasi rischio di pressurizzazione del circuito primario, non sono necessari circuiti intermedi; inoltre, i FA si estendono tramite uno stelo fino a sopra il livello del Pb liquido, senza dover ricorrere ad una *in-vessel refueling machine* [15]. Questi aspetti garantiscono la realizzazione di un reattore compatto e intrinsecamente sicuro, con un costo competitivo del kWh prodotto, e consentono di sfruttare appieno le proprietà favorevoli del Pb come refrigerante, migliorando il potenziale per la futura diffusione commerciale ed ottenendo una semplificazione dell'impianto [15].

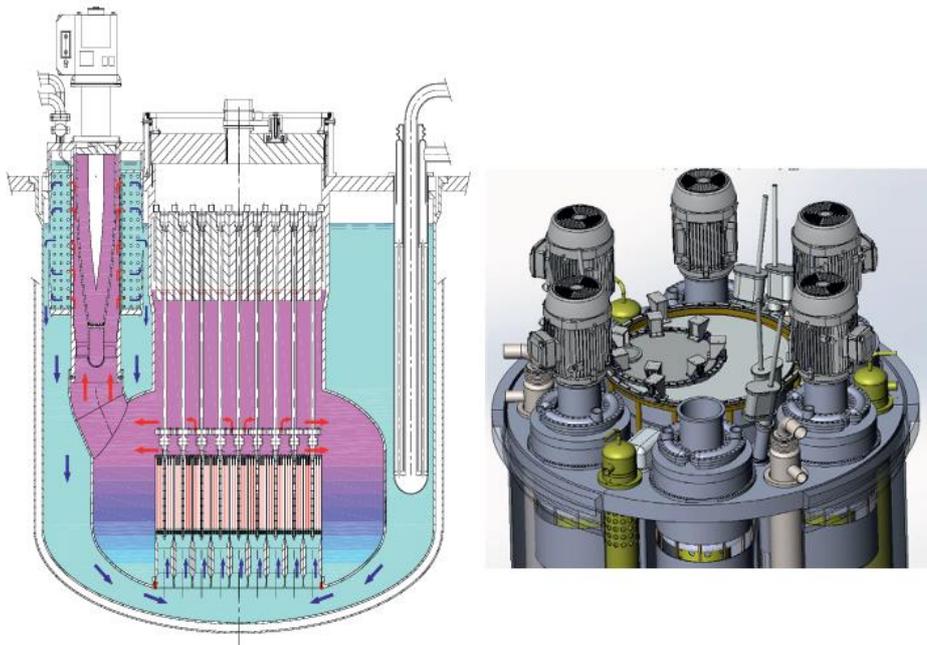


Figura 3.1 - Sketch e rendering dell'LFR-AS-200 di **newcleo**. [15]

Una sintesi dei parametri chiave dell'LFR-AS-200 è fornita in *Tabella 3.1*. Questo reattore utilizza come combustibile MOX (*Mixed Plutonium-Uranium Oxide*), ovvero plutonio estratto dal combustibile esaurito dei reattori convenzionali mescolato con uranio impoverito, al fine di migliorare l'efficienza nell'utilizzo del combustibile. Purtroppo, ad oggi in Europa non sono presenti impianti per la produzione di MOX, quindi *newcleo* sta investendo direttamente per costruire i propri impianti in collaborazione con i principali attori del settore.

Tabella 3.1 - Parametri operativi dell'LFR-AS-200. [15]

Parametro	Valore
Potenza [MWth]	480
Potenza [MWe]	200
Temperatura di ingresso/uscita <i>core</i> [°C]	420/530
Temperatura acqua di alimentazione/vapore in uscita turbina [°C]	340/500
Pressione del circuito primario [bar]	1.3
Pressione di ingresso in turbina [bar]	180
Numero di FAs	61
Combustibile	MOX

Il primo step verso la commercializzazione di questa tipologia di reattori prevede la realizzazione dell'LFR-AS-30, un prototipo dimostrativo di reattore veloce raffreddato a Pb da 90MWth che lavorerà a bassa potenza e a bassa temperatura (<480°C), con requisiti rigorosi sul contenuto di ossigeno nel refrigerante. Come già visto nelle sezioni precedenti, in queste condizioni la formazione di un film protettivo di ossido su acciai strutturali qualificati per applicazioni nucleari (AISI 304L, AISI 316L, 15-15 Ti...) consente di proteggere efficacemente il materiale dalla corrosione, mentre a temperature superiori, la protezione del film di ossido diminuisce la sua efficacia ed è necessario lo sviluppo di nuovi acciai o rivestimenti. In una seconda fase l'LFR-AS-30 opererà a temperature più elevate e sarà utilizzato per qualificare il nuovo materiale di rivestimento del combustibile e acciai innovativi in condizioni operative più rappresentative di un'unità commerciale. Tutti i materiali selezionati e qualificati in questa seconda fase verranno utilizzati per il primo LFR-AS-200, presumibilmente mantenendo invariati i processi di fabbricazioni e di assemblaggio (saldature). Un secondo LFR-AS-200 funzionante a temperature ancora più elevate di potrebbe essere preso in considerazione nel caso in cui il programma di ricerca e sviluppo dei materiali fornisca scoperte significative, che consento di migliorare ulteriormente le prestazioni del reattore.

3.2_Scopo del lavoro

Lo scopo di questo lavoro di tesi è proprio quello di simulare le condizioni a cui i materiali strutturali sono esposti nell'LFR, partendo da una valutazione degli effetti della corrosione in condizioni di Pb liquido statico. Condizioni di funzionamento più realistiche sono sicuramente rappresentate da prove in Pb liquido fluente, ma per via di una maggiore complessità di quest'ultime, si procede con una prima valutazione e scrematura dei materiali attraverso prove in condizioni statiche. In particolare, l'obiettivo finale di questa indagine è quello di determinare, se esiste, una correlazione tra la finitura superficiale e il comportamento a corrosione e, a tale scopo, sono stati presi in analisi campioni di diversa rugosità.

Per questo lavoro verrà preso in analisi l'AISI 316L, materiale principalmente utilizzato per il *vessel* del reattore [49]. L'AISI 316L è un acciaio inox austenitico già qualificato per applicazioni nucleari, per il quale è quindi richiesta solo la qualificazione delle prestazioni in un ambiente nucleare rappresentativo (rilevante dal punto di vista industriale), riducendo così notevolmente i tempi e i costi necessari per la concessione di licenze regolamentari [4]. Questo acciaio, così come altri già qualificati per applicazioni nucleari, è rilevante in questa prima fase di sviluppo e progettazione, perché è potenzialmente disponibile in commercio con dati affidabili sulle proprietà ed utilizzabile sia nei test e che negli LFR commerciali nei prossimi 10-20 anni [4]. La procedura di esposizione in Pb e le analisi post corrosione che verranno descritte per i campioni di AISI 316L sono comunque valide anche per tutti gli altri materiali da testare.

Nello specifico l'attività è stata svolta presso la sede di ENEA Brasimone, assieme al *team Materials & Chemistry* di *newcleo*, che si occupa appunto di testare, ai fini della qualificazione, materiali per applicazioni nucleari in ambiente Pb, prima a basse temperature e successivamente a temperature più elevate, in condizioni operative sempre più rappresentative di un'unità commerciale. I test in condizioni statiche in ambiente Pb vengono effettuati nella *facility CAPSULE*; questa e altre facilities, attualmente in fase di costruzione o di progettazione, costituiscono step di ricerca fondamentali ai fini della costruzione di un primo prototipo e, infine, del reattore commerciale vero e proprio.

4 MATERIALI E METODI

4.1 AISI 316L

I campioni analizzati sono di AISI 316L, forniti da 3T S.r.l. In *Tabella 4.1* è riportata la composizione chimica di questo acciaio (dati del fornitore). Non sono disponibili, invece, dettagli sul processo produttivo.

Tabella 4.1 - Composizione AISI 316L (% in peso).

Acciaio	C%	Cr%	Ni%	Mo%	Mn%	Si%	P%	S%	N%	Co%	Cu%
AISI 316L	0.018	16.665	10.095	2.033	1.360	0.380	0.028	0.002	0.030	0.245	0.457

Come analizzato nel *Capitolo 2.3*, l'austenite è una soluzione solida interstiziale di carbonio nel ferro- γ , caratterizzata da una cella cubica a facce centrate CFC, che costituisce una fase e un costituente microstrutturale omogeneo, non stabile a temperatura ambiente. L'elevata percentuale di Ni rende stabile l'austenite anche a basse temperature, il Cr rende l'acciaio inossidabile perché ne consente la passivazione, ovvero la formazione uno strato sottile di ossido protettivo nei confronti dei fenomeni corrosivi, mentre l'aggiunta di Mo aumenta la resistenza alla corrosione e al pitting [37]. L'AISI 316L è caratterizzato da una buona combinazione di resistenza, duttilità e tenacità a bassa e alta temperatura, insieme a buone proprietà di formabilità, saldabilità e resistenza a *creep*; inoltre ha anche una buona resistenza a corrosione [37]. Alcune proprietà meccaniche di interesse rilevante sono riportate in *Tabella 4.2*, con dati specificati dal fornitore stesso.

Tabella 4.2 - Proprietà meccaniche AISI 316L.

Acciaio	Rm [N/mm ²]	Rp 0.2 [N/mm ²]	Rp 0.1 [N/mm ²]	A [%]	HBR
AISI 316L	618.85	317.18	359.34	53.96	79.00

La dimensione e la forma dei campioni varieranno in base allo scopo del test, alla natura dei materiali e all'apparato utilizzato e, in generale, sono desiderabili un elevato rapporto superficie/massa ed un piccolo rapporto tra l'area del bordo e l'area totale. Per i test in Pb statico, l'acciaio viene fornito sottoforma di barrette rettangolari di dimensioni 40 mm x 10 mm x 3 mm di spessore (*Figura 4.1,a*). I campioni devono essere tagliati mediante fresatura, evitando qualsiasi operazione che possa provocare incrudimenti superficiali. La rugosità superficiale deve essere specificata e, in questo caso, sono stati utilizzati campioni di tre rugosità, Ra, diverse: maggiore di 3.2 μm , compresa tra 0.8 e 1.6 μm e inferiore a 0.1 μm . A titolo esemplificativo, la foto di un provino prima dell'esposizione è riportata in *Figura 4.1,b*.

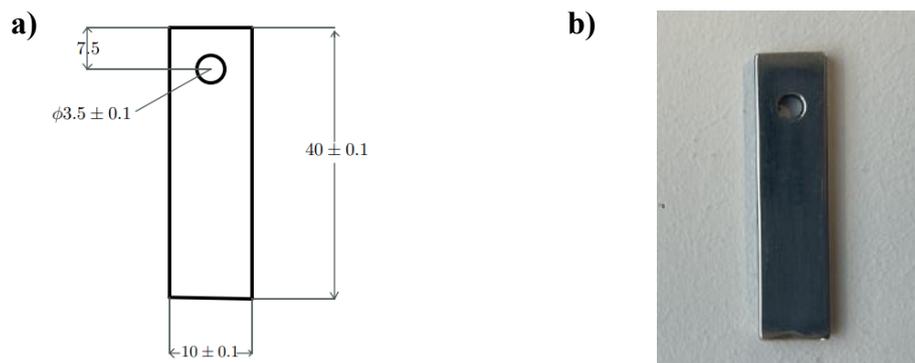


Figura 4.1 - (a) dimensioni tipiche del campione in mm; (b) esempio di un campione vergine analizzato.

4.2_Protocollo della prova e analisi sui campioni

Sono stati presi in esame 9 campioni, 3 per ciascuna rugosità. Per tutti i campioni sono state effettuate misure di peso, attraverso una bilancia di precisione, e misure di rugosità superficiale, mediante un rugosimetro. I campioni sono stati forniti con tre diversi range di rugosità già noti, ma per attribuire un valore esatto a ciascun campione, in modo da poter correlare la resistenza a corrosione dell'acciaio con la sua rugosità superficiale, sono state effettuate le misurazioni di rugosità superficiale. Inoltre, i campioni sono stati analizzati al microscopio ottico per determinare le condizioni della superficie.

Di questi, due campioni per ciascuna rugosità sono stati esposti in Pb statico a 600°C con una concentrazione di ossigeno pari a 10^{-7} % in peso, per 500 h. I tre campioni vergini, uno per ciascuna rugosità, servono come confronto in termini di composizione e microstruttura.

Dopo l'esposizione in Pb nelle apposite capsule, i campioni (solo uno dei due esposti per ciascuna rugosità) sono stati lavati in una soluzione di etanolo, acido acetico, acqua distillata e acqua ossigenata prima di essere analizzati. Sui campioni esposti e lavati sono state effettuate nuovamente le misure di peso e rugosità superficiale; inoltre questi campioni sono stati analizzati con XRD, al fine di determinare le fasi formate in seguito all'esposizione al Pb. L'XRD è stato effettuato anche su uno dei campioni vergini per confermare che la fase presente fosse quella austenitica.

Tutti i campioni sono stati tagliati ed inglobati in un'apposita resina e sottoposti ad attacco acido per poterne confrontare la microstruttura al microscopio ottico. I campioni inglobati sono poi stati analizzati al SEM/EDS in *cross section* con l'obiettivo di valutare l'entità della corrosione (in termini di dissoluzione di elementi di lega e penetrazione di Pb) al variare della rugosità superficiale del campione. SEM/EDS è stato effettuato anche sulle superfici dei campioni lavati per analizzarne la morfologia e la composizione, al fine di avere dati il più completi possibile per correlare il comportamento a corrosione dell'acciaio preso in esame con la rugosità superficiale dei campioni.

4.3_Test facility

I campioni vengono esposti in Pb statico a 600°C, concentrazione di ossigeno 10⁻⁷ % in peso, per 500 h. Queste condizioni di prova sono state scelte ipotizzando fossero idonee per quantificare il danno da corrosione, in termini di profondità di dissoluzione degli elementi di lega e penetrazione di Pb, potendo quindi correlarlo con le diverse rugosità superficiali dei campioni analizzati.

L'esposizione in Pb liquido avviene all'interno di un crogiolo di allumina (Al₂O₃) contenuto in un'apposita capsula in acciaio AISI 316, opportunamente coibentata; in ogni crogiolo si inseriscono tre aste porta-provino, su ognuna delle quali è possibile montare due campioni rettangolari o un campione cilindrico. Ogni capsula è collegata ad un proprio *storage* in acciaio austenitico AISI 304, che contiene il Pb prima e dopo i test di corrosione. Per il condizionamento dell'ossigeno il sistema capsula-*storage* è dotato di un sistema di alimentazione a tre linee: aria, argon e idrogeno. Le tre linee convergono in un *gas collector* nel quale i gas vengono miscelati prima dell'iniezione, in questo modo si ha un controllo più fine sul tenore di ossigeno, moderando picchi di idrogeno/ossigeno dati dall'iniezione diretta. Il tubo di *bubbling* è collegato al *gas collector*, mentre la linea del *cover gas* preleva argon direttamente dalla sua linea di alimentazione (sia per la capsula che per lo *storage*), come rappresentato in *Figura 4.2*.

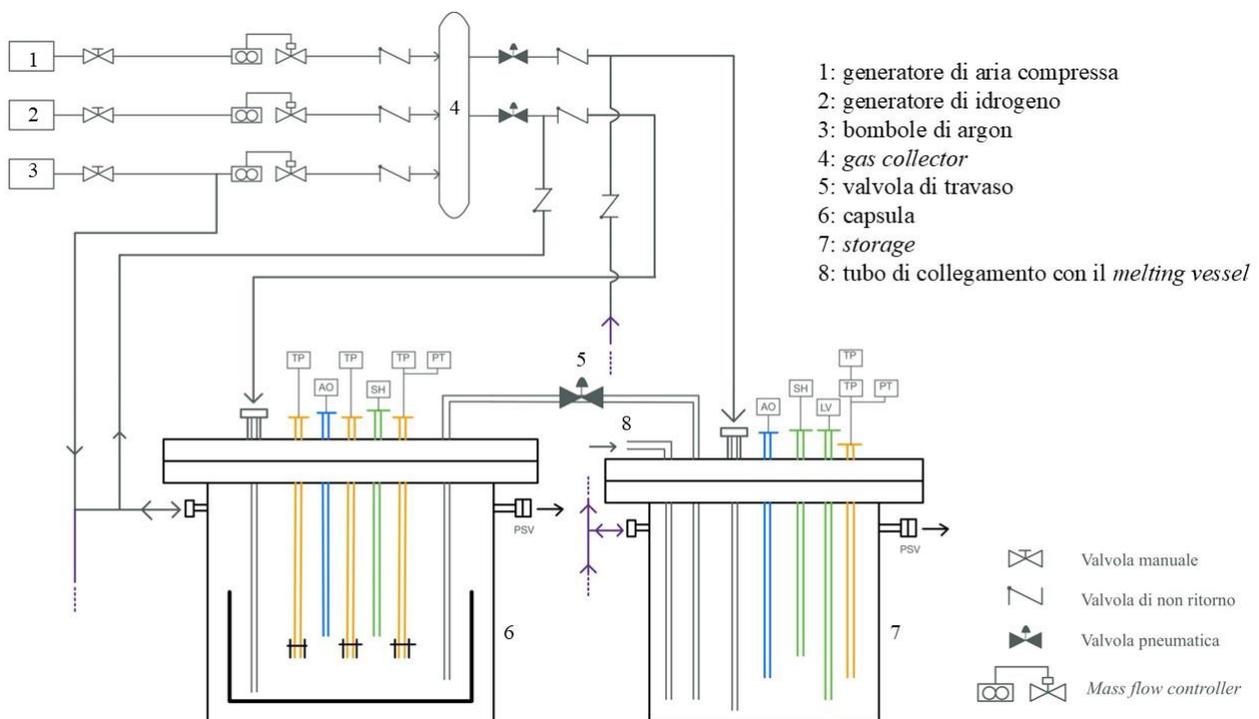


Figura 4.2 - Schema di funzionamento capsula e storage, con sistema di alimentazione della miscela del gas.

Capsula e *storage* sono dotati di termocoppie (TP) per il monitoraggio della temperatura, sonde ossigeno (AO) per il controllo del tenore di ossigeno, sensori di pressione (PT) e di livello (SH, LV). Dettagli maggiori sul *setup* sperimentale e sul suo funzionamento sono descritti in *Appendice 1*.

Di seguito si riportano i *trend* della temperatura (*Figura 4.3*) e della concentrazione di ossigeno (*Figura 4.4*) di questa specifico test di corrosione in Pb statico.

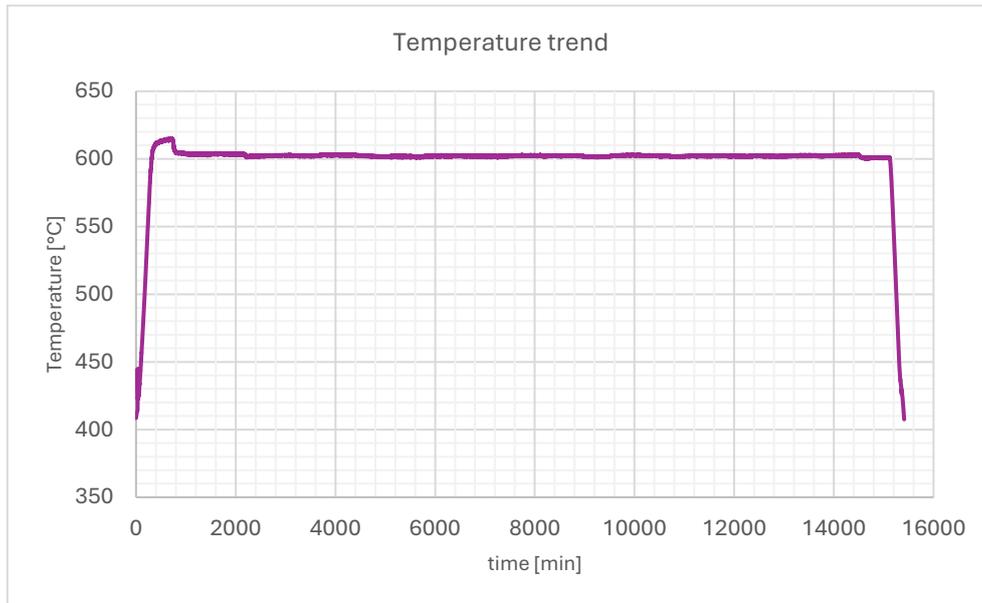


Figura 4.3 - Trend della temperatura della prova di corrosione.

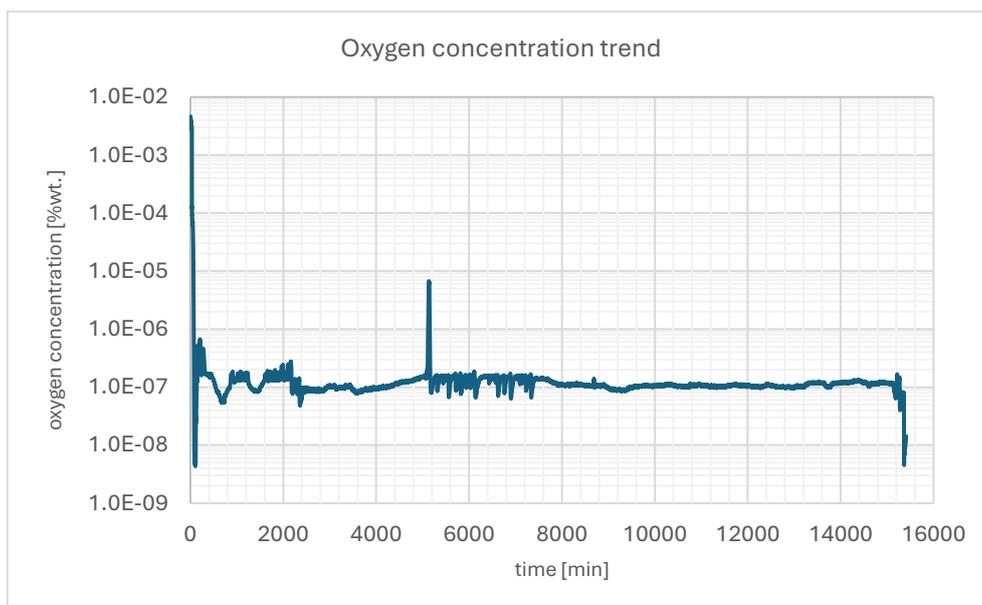


Figura 4.4 - Trend del tenore di ossigeno della prova di corrosione.

4.4_Lavaggio campioni

Dopo l'esposizione in Pb liquido, i campioni sono ricoperti da Pb (*Figura 4.5*), eventualmente contenente anche ossidi, che si è solidificato sulle superfici durante il raffreddamento della capsula. Questo strato di Pb deve essere rimosso, per valutare l'entità della corrosione, senza danneggiare lo strato di ossido sottostante, che potrebbe essersi formato durante il test di corrosione.



Figura 4.5 - Provino dopo l'esposizione in Pb liquido in condizioni statiche.

Il lavaggio viene effettuato con una soluzione (“*magic solution*”) composta da:

- 1/6 acido acetico ($\text{CH}_3(\text{COOH})$), che forma l'acetato di Pb;
- 1/6 etanolo ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), il quale rallenta la reazione;
- 1/6 acqua ossigenata/perossido di idrogeno (H_2O_2), che rende la soluzione più ossidante;
- 1/2 acqua demineralizzata (H_2O), per diluire la soluzione.

È necessario diluire la soluzione per evitare di sciogliere lo strato di ossido superficiale [50].

La soluzione di lavaggio viene preparata sotto cappa, circa 25 mL per ogni campione in modo da coprirlo completamente, come mostrato in *Figura 4.6*. Il lavaggio dura 24 h, durante le quali il becher contenente il campione immerso nella soluzione di lavaggio è coperto da un foglio di alluminio, per evitare che la soluzione evapori, e a metà della procedura è necessario girare i campioni per garantire che entrambe le facce vengano lavate bene dal Pb. Dopo il lavaggio, sia i campioni che la strumentazione utilizzata devono essere puliti con acqua distillata, mentre i residui del lavaggio vengono svuotati in un'apposita tanica per essere smaltiti successivamente.



Figura 4.6 - Campioni immersi nella soluzione di lavaggio in appositi becher sotto cappa.

4.5 Preparativa metallografica

Per valutare l'entità della corrosione in termini di profondità di penetrazione di Pb e dissoluzione degli elementi di lega dell'acciaio, ma anche per determinare lo spessore e la composizione dell'ossido superficiale che si è eventualmente formato, è necessario analizzare i campioni in *cross-section*. In questo modo vengono anche evidenziate le differenze tra superficie del campione e materiale di *bulk*. Per fare ciò si procede con la preparativa metallografica che consiste nel taglio, inglobamento e lucidatura dei campioni. In questo caso, del campione viene tagliata e inglobata la parte più lontana dal contatto con l'asta porta provini, al fine di escludere una possibile influenza del contatto con l'asta stessa sul comportamento a corrosione.

Per il taglio è stata utilizzata la troncatrice Struers Accutom-2, in *Figura 4.7*, situata presso i laboratori ENEA. L'utensile è costituito da una mola a disco flessibile molto sottile, spesso qualche mm, costituito da un legante (gomma e bachelite) nel quale è inserita una sostanza abrasiva, che può essere ossido di alluminio (Al_2O_3), il carburo di silicio (SiC) o polveri diamantate. La qualità del taglio è determinata da un rapido distacco del grano abrasivo dopo che ha perso la sua capacità di taglio e l'agglomerato deve rapidamente permettere che un nuovo grano abrasivo diventi operante. Il taglio viene realizzato lungo il piano ortogonale alla *building direction* dalla troncatrice. Durante il taglio si procede con il raffreddamento della zona interessata, attraverso un fluido refrigerante, per evitare un innalzamento delle temperature con conseguente modifica locale della microstruttura.



Figura 4.7 – Troncatrice Struers Accutom-2.

Dopo il taglio i campioni vengono inglobati in una resina termoindurente, al fine di facilitarne la manipolazione e l'analisi sia al SEM che al microscopio ottico. L'inglobamento consiste nell'inserire il campione in un cilindro assieme alla resina in polvere, la quale viene compressa tramite un pistone per eliminare la porosità del blocco e mantenere la pressione anche durante la fase di riscaldamento. Il riscaldamento è necessario per fondere la resina e favorirne la reticolazione. La resina viene poi

raffreddata, ottenendo così un cilindro compatto sulla cui base compare la faccia del campione che verrà successivamente sottoposta a lucidatura. Questo passaggio è stato effettuato con l'inglobatrice QATM OPAL 410 (Figura 4.8), situata presso i laboratori ENEA.



Figura 4.8 – Inglobatrice QATM OPAL 410.

Durante le misure di rugosità superficiale, effettuate prima dell'esposizione dei campioni in Pb statico, è stata selezionata e opportunamente contrassegnata una faccia di riferimento per le analisi; per riconoscerla anche nei campioni inglobati in *cross-section*, prima dell'inglobamento del campione, uno spigolo della faccia opposta a quella di riferimento è stato limato. Il campione è stato inglobato mostrando in superficie la faccia perpendicolare alla linea di taglio per mettere in evidenza i dislivelli superficiali dati dalla lavorazione, effettuata nella direzione dell'asse parallelo al lato lungo del campione (Figura 4.9).

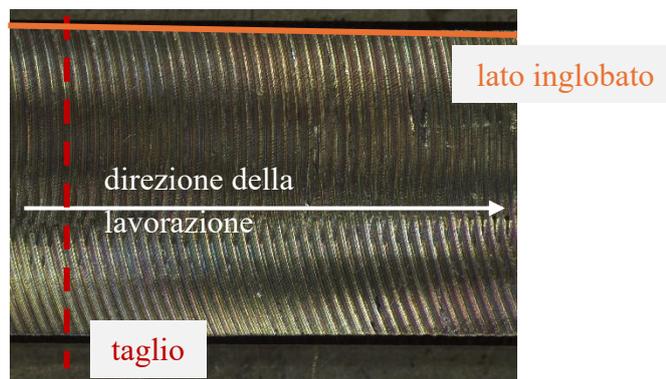


Figura 4.9 - Direzione della lavorazione sul campione e lato inglobato.

Il campione inglobato con questo sistema di riferimento è rappresentato in Figura 4.10.

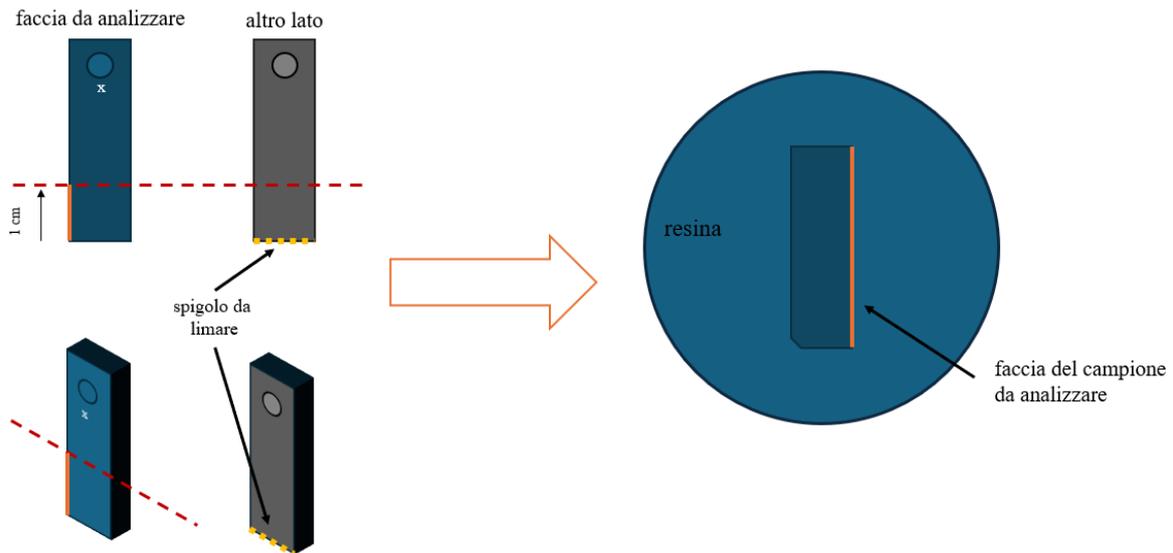


Figura 4.10 - Campione tagliato e inglobato.

La superficie del provino grezzo è stata lucidata a specchio tramite una levigatrice automatica orizzontale a dischi, in *Figura 4.11*. Questo passaggio serve per eliminare i difetti superficiali e garantire una finitura tale da non avere distorsione dei fasci luminosi dovuti ai piccoli rilievi presenti sul piano posto in esame, che potrebbero portare ad effetti visivi ingannevoli durante le analisi al microscopio ottico. La lucidatura viene effettuata attraverso un disco abrasivo (costituito da abrasivi, come diamante, legati a supporti quali dischi o fogli che possono essere di carta, di tessuto o polimerici) che ruota in senso opposto al campione. Durante il processo si ricorre ad abrasivi con granulometria decrescente: prima si effettua la spianatura e poi la lucidatura vera e propria. Nel passaggio da una carta abrasiva all'altra bisogna lavare bene il campione in acqua corrente per togliere eventuali grani abrasivi residui che potrebbero contaminare il nuovo mezzo abrasivo riducendo l'efficacia del processo. Il processo avviene in presenza di acqua corrente che asporta calore e lava la polvere metallica depositata tra i grani abrasivi.



Figura 4.11 - Lappatrice QATM.

4.6_Metodi di indagine

4.6.1_Metrologia: misure di peso e rugosità

Per le misure di peso è stata utilizzata la bilancia di precisione Sartorius BIL.02, situata presso il laboratorio di ENEA Brasimone (*Figura 4.12*). Prima di effettuare le pesate, la bilancia deve essere tarata con la massa di riferimento (in questo caso è stata utilizzata quella da 15 g); si effettuano tre misurazioni per ogni campione e fra una misurazione e l'altra è necessario attendere l'azzeramento dello strumento. È importante lavorare in un ambiente pulito e privo di disturbi sonori.



Figura 4.12 – Bilancia di precisione Sartorius BIL.02.

Per le misurazioni di rugosità superficiale è stato utilizzato il rugosimetro Mitutoyo SJ-410 (*Figura 4.13*), rugosimetro portatile con tastatore di tipo induttivo. Questo strumento misura, attraverso un trasduttore a induzione elettromagnetica, le variazioni date dallo spostamento del tastatore che segue le irregolarità della superficie, ricavando così il valore di rugosità. Lo strumento è stato prima calibrato utilizzando un campione di taratura avente rugosità superficiale nota pari a $0.41 \mu\text{m}$; successivamente per ciascun campione sono state effettuate tre misurazioni (sul lato lungo della faccia che è quello che ci interessa nella analisi in *cross-section*) su una faccia scelta come riferimento per l'analisi e opportunamente contrassegnata.

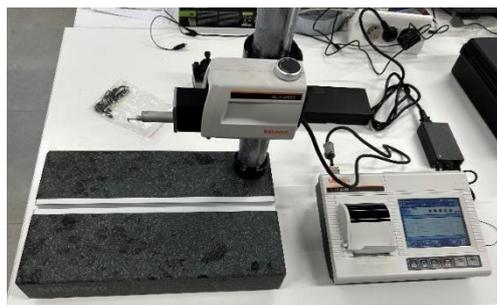


Figura 4.13 - Rugosimetro Mitutoyo SJ-410.

4.6.2_Microscopio ottico

Per l'analisi al microscopio ottico sono stati utilizzati due microscopi ottici: il microscopio LEICA M80 (*Figura 4.14,a*), situato presso il laboratorio ENEA Brasimone, e il microscopio Zeiss Axiocam 208 Color (*Figura 4.14,b*), situato presso il laboratorio di metallurgia dell'università di Bologna. Entrambi i microscopi sono a due oculari, connessi al monitor attraverso una fotocamera digitale per l'acquisizione di micrografie che mostrano caratteristiche della superficie legate alla morfologia e alla struttura. La posizione del campione è regolabile sia sul piano orizzontale, in entrambe le direzioni, attraverso delle rotelle poste sotto il supporto, sia sul piano verticale, attraverso le manopole di movimentazione della lente (una macrometrica e una micrometrica).



Figura 4.14 - Microscopio ottico (a) LEICA M80; (b) Zeiss Axiocam 208 color.

3.2.5_XRD

L'analisi di diffrazione a raggi X (XRD) è una tecnica non distruttiva che fornisce informazioni dettagliate sulla struttura cristallografica, la composizione chimica e le proprietà fisiche di un materiale [51]. È il metodo analitico più comunemente utilizzato per determinare le fasi presenti nei materiali cristallini, caratterizzati da una distribuzione ordinata di atomi, ioni o molecole.

Un cristallo, costituito dalla ripetizione di blocchi identici chiamati celle unitarie, è caratterizzato da piani cristallini, detti anche piani diffranti o piani di Bragg, paralleli e uniformemente distanziati, costituiti da atomi che sono in grado di disperdere i raggi X [52]. I raggi X sono radiazioni elettromagnetiche a lunghezza d'onda più corta che vengono generate quando le particelle elettricamente cariche con energia sufficiente vengono decelerate [51]; quando questi incidono sugli atomi del piano cristallino vengono parzialmente dispersi e parzialmente diffratti, come mostrato in *Figura 4.15*.

Affinché un raggio X possa diffrangere è necessaria una struttura altamente regolare, quindi il campione deve essere cristallino, mentre i materiali amorfi non verranno visualizzati in un modello di diffrazione [53]. Le onde diffratte provenienti dai vari atomi possono interagire tra loro in modo costruttivo, se le onde viaggiano in fase, o in modo distruttivo, se le onde hanno fasi opposte [54]. Solo nel caso di interferenza costruttiva il modello di diffrazione mostra un picco [53].

La legge che lega la distribuzione angolare dei fasci diffratti alla lunghezza d'onda della radiazione incidente e alla spaziatura interplanare del reticolo cristallino è chiamata **Legge di Bragg**:

$$\sin\theta = n\lambda/2d$$

Dove

- θ è l'angolo incidente del raggio X,
- n è un numero intero,
- λ è la lunghezza d'onda,
- d è la spaziatura tra i piani cristallini.

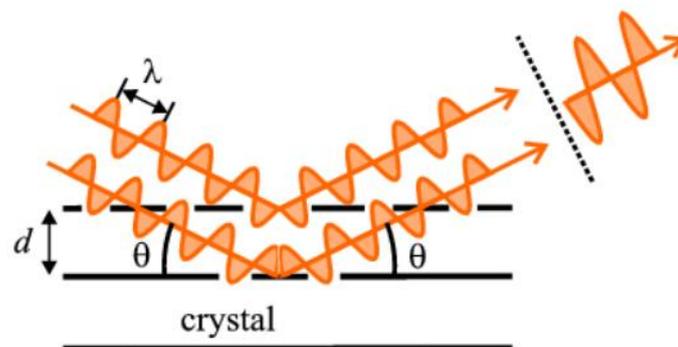


Figura 4.15 - Diffrazione dei raggi X sui piani atomici di un materiale cristallino. [52]

Quindi, per una data lunghezza d'onda e un insieme di piani si può “forzare” la diffrazione, cambiando continuamente l'orientamento, cioè cambiando θ , fino a quando non arriva un punto in cui la **Legge di Bragg** è soddisfatta.

Naturalmente, non sono realmente i piani nel cristallo che disperdono i raggi X, ma gli atomi con le loro nuvole elettroniche; tuttavia questo concetto semplifica molto la comprensione del fenomeno e per questo ci si riferisce a fasci diffratti come "riflessi" da certi "piani", anche se sono gli atomi che effettivamente eseguono lo scattering [53].

Nell'XRD, i raggi X generati vengono collimati e diretti a un campione di nanomateriale, dove l'interazione dei raggi incidenti con il campione produce un raggio diffratto, che viene quindi rilevato, elaborato e contato. L'intensità dei diversi raggi, sparsi a diversi angoli di materiale, viene tracciata per visualizzare un modello di diffrazione. Ogni fase del materiale produce un modello di diffrazione unico, a causa della chimica e della disposizione atomica specifiche del materiale, e il risultato finale non è altro che una semplice somma dei modelli di diffrazione di ciascuna fase [51].

Un diffrattometro a raggi X, *Figura 4.16*, è costituito da:

- una sorgente mobile di raggi X (*X-ray source*),
- uno stadio campione fisso (*sample stage*),
- un rivelatore mobile (*X-ray detector*),
- un sistema di variazione dell'angolo di incidenza θ .

L'angolo di incidenza viene aumentato nel tempo, ma il rivelatore legge sempre l'intensità della radiazione X che riceve a 2θ di distanza dal percorso della sorgente. L'angolo di diffrazione 2θ tipicamente varia nell'intervallo 0-100°.

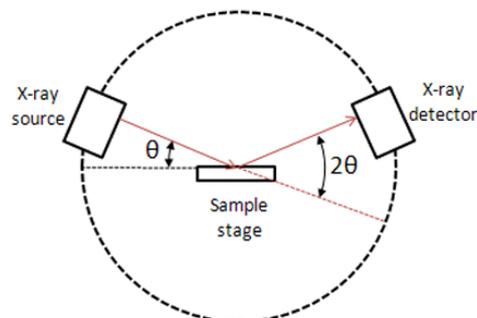


Figura 4.16 - Diffrattometro a raggi X con geometria Bragg-Brentano. [53]

La sorgente è costituita da un tubo a raggi X, rappresentato *Figura 4.17*. Il tubo a raggi X è costituito da un materiale bersaglio (anodo), montato su un blocco di rame, e da un filamento di tungsteno (catodo), posizionati all'interno di un tubo dentro cui viene creato il vuoto. Un circuito esterno riscalda il filo di tungsteno, generando una differenza di potenziale (di decine/centinaia di KV [55]) tale da accelerare gli elettroni dal catodo verso l'anodo; questi impattano sul bersaglio metallico con energia tale da far espellere gli elettroni dal guscio interno nel materiale bersaglio. Gli elettroni espulsi vengono sostituiti dagli elettroni degli orbitali più esterni che, scendendo di livello, emettono raggi X. I raggi X escono dal tubo attraverso una finestra di berillio. A causa delle enormi quantità di calore prodotte in questo processo, il blocco di rame deve solitamente essere raffreddato ad acqua [53].

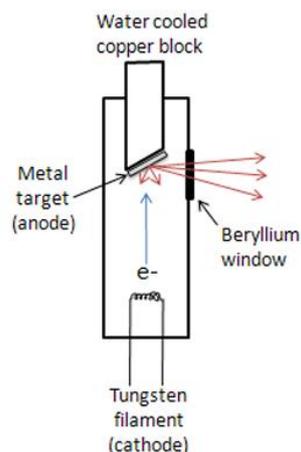


Figura 4.17 - Tubo a raggi X. [53]

Il rivelatore è costituito da un trasduttore che produce un segnale elettrico se esposto a radiazione; nello specifico funge da contatore di fotoni, quindi le intensità sono determinate dal numero di conteggi in un certo periodo di tempo [53].

I modelli di diffrazione sono quindi il risultato dell'interferenza delle lunghezze d'onda dei raggi X con il reticolo cristallino: le distanze interatomiche determinano le posizioni dei picchi di diffrazione, mentre i tipi e le posizioni degli atomi ne determinano l'intensità. I picchi del pattern XRD svolgono un ruolo fondamentale nell'identificazione delle fasi [51].

Un esempio di spettro è riportato in *Figura 4.18*. In questo caso i picchi rilevati corrispondono a quelli della fase austenitica.

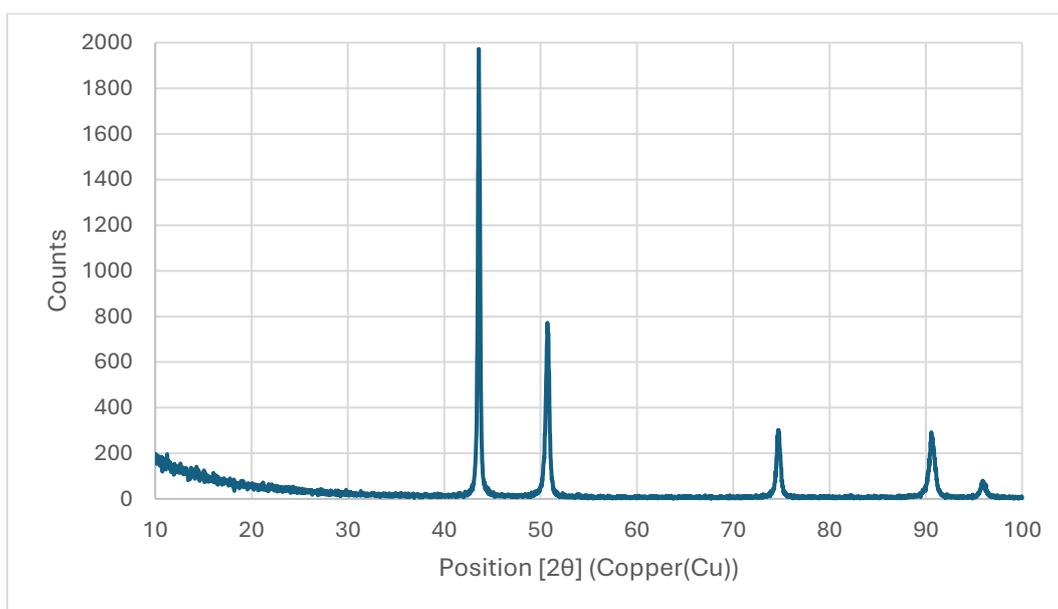


Figura 4.18 - Esempio di spettro ricavato dall'analisi all'XRD.

Lo strumento utilizzato per questo lavoro di tesi è un Panalytical X'pert Pro modello 3040/60, *Figura 4.19*, refrigerato da un chiller MEDIA System MB 2-HP, situato presso di laboratori di ENEA. In questo specifico strumento il materiale anodico utilizzato nel tubo a raggi X è Cu; gli esperimenti sono stati condotti a 40 kV 40 mA, con una geometria di Bragg-Brentano $\theta - 2\theta$. L'angolo iniziale e finale sono rispettivamente di 20° e 110° , con una dimensione del passo di $0,025^\circ$. Il software utilizzato per analizzare gli spettri ottenuti è PANalytical HighScore Plus e quello per elaborare le immagini è PANalytical Data Viewer.



Figura 4.19 - XRD Panalytical X'pert Pro modello 3040/60.

4.6.4 Attacco acido

La preparativa metallografica si conclude con l'attacco acido del campione. Questo processo consiste nell'uso di particolari reagenti che, a contatto con la superficie, migliorano la visibilità della microstruttura del materiale al microscopio ottico. Infatti, un metallo isotropo sottoposto ad attacco acido con un'opportuna soluzione chimica, se osservato con luce polarizzata, mostra una colorazione che varia con l'orientamento dei grani [56]. Lo scopo della soluzione chimica è appunto quello di esaltare il contrasto sulle superfici per visualizzarne la microstruttura, evidenziando i bordi dei grani e facilitando così l'analisi dei precipitati dispersi lungo essi.

Per i campioni di AISI 316L è stato utilizzato *color etching* per immersione, in particolare mediante il reattivo di *Beraha*, per la sua efficacia nel rivelare bene le bande di segregazione e la deformazione residua [56]. 100 mL di soluzione sono costituiti da ([57]):

- 50% di acido cloridrico, HCl (i reagenti a base di HCl sono utili principalmente per gli acciai inox austenitici e le leghe a base di Ni e Co [56]);
- 50% di acqua distillata;
- 4 g di bifluoruro di ammonio, NH₄HF₂;
- 1 g di metabisolfito di potassio, K₂S₂O₅.

In questo reagente, gli ioni metabisolfito (S₂O₅²⁻) decompongono in una soluzione acquosa a contatto con una superficie metallica, generando SO₂, H₂S e H₂. SO₂ promuove la formazione del film passivante e H₂S fornisce ioni S²⁻ per la formazione del film di solfuro, quando ioni di Fe, Ni e Co sono presenti.

I reagenti in polvere, NH₄HF₂ e K₂S₂O₅, vengono disciolti nella soluzione di 50% HCl e 50% acqua distillata, all'interno di un becher in materiale polimerico (si sconsiglia l'utilizzo di contenitori e pipette in vetro perché NH₄HF₂ è altamente reattivo [56]). Per garantire la formazione di un film continuo anche agli estremi del campione è consigliato applicare una piccola quantità di acqua distillata sulla superficie del campione prima dell'immersione nella soluzione per l'attacco acido. Il campione deve quindi essere agitato energicamente per alcuni secondi prima di essere completamente immerso, per un massimo di 60 secondi. Una volta terminato il tempo di immersione, il campione deve essere accuratamente risciacquato con acqua per garantire la completa rimozione di eventuali residui. In questo processo è fondamentale:

1. lucidare i campioni prima dell'attacco acido, per evitare che eventuali agenti contaminanti portino a risultati scadenti;
2. scegliere accuratamente la durata dell'attacco e la composizione del reagente per evitare un eccessivo attacco alla microstruttura che potrebbe comprometterne la visibilità al microscopio ottico.

4.4.5 SEM/EDS

Il microscopio elettronico a scansione (SEM) è un tipo di microscopio elettronico che permette di visualizzare la superficie del campione scansionandola con un fascio di elettroni ad alta energia. Gli elettroni interagiscono con gli atomi che compongono il campione producendo segnali che contengono informazioni sulla topografia e sulla composizione della superficie del campione, permettendo di ottenere immagini con una risoluzione molto maggiore rispetto alla microscopia ottica. Il microscopio ottico, infatti, manca di risoluzione e profondità di campo (ovvero la porzione dell'immagine che è ragionevolmente a fuoco [58]) rispetto al SEM.

Una rappresentazione schematica del SEM è riportata in *Figura 4.20*. I componenti principali sono:

- sorgente di elettroni (*electron gun*), solitamente costituita da un filamento di tungsteno;
- lenti magnetiche (*condenser lenses*) 3 lenti dell'obiettivo (*objective lens*);
- generatore di scansioni con bobine di scansione (*scan coils*);
- diversi *detector* per distinguere i vari fenomeni che si verificano quando il fascio di elettroni interagisce con il campione (elettroni secondari, elettroni retrodiffusi e raggi X);
- tavolino porta-campioni;
- pompe per vuoto;
- computer e display per la visualizzazione delle immagini.

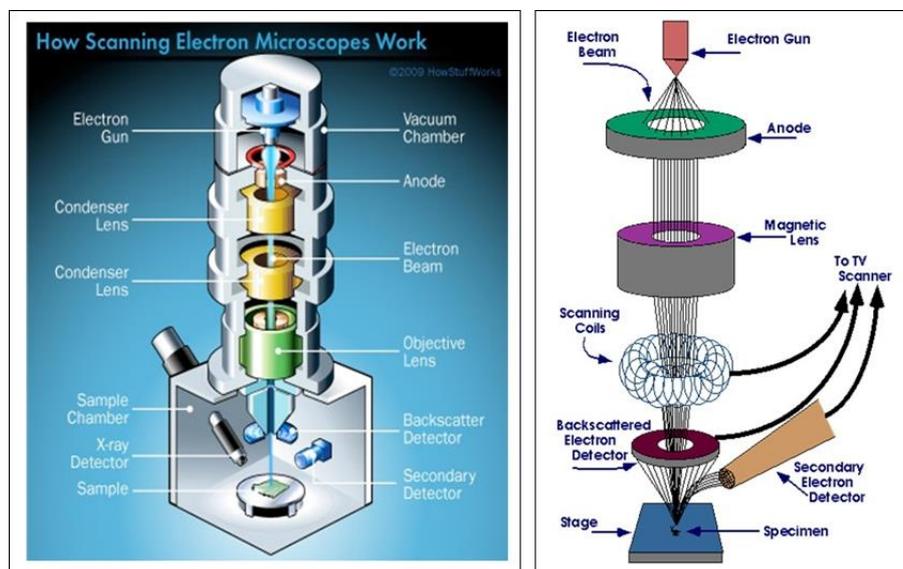


Figura 4.20 - Rappresentazione schematica del SEM. [59]

Gli elettroni vengono generati da un filamento di tungsteno, che funge da catodo, contenuto all'interno dell'*electron gun* in cima alla colonna e riscaldato tramite l'applicazione di una tensione esterna (1 - 30 keV). Il fascio di elettroni viene accelerato verso l'anodo, condensato da una o due lenti magnetiche (*condenser lens*), che riducono il diametro del fascio, e focalizzato come un punto molto sottile sul campione dalla lente dell'obiettivo (*objective lens*). Il campione è montato su un tavolino posto all'interno di una camera che, assieme alla colonna, viene mantenuta sotto vuoto attraverso apposite pompe. Il fascio di elettroni passa attraverso una coppia di bobine di scansione (*scan coils*), situate sopra la lente dell'obiettivo, le quali vengono eccitate creando un campo magnetico che devia il raggio orizzontalmente e verticalmente, consentendo di scansionare il fascio sulla superficie del campione nel piano X-Y. Quando il fascio di elettroni colpisce la superficie del

campione, penetra nel campione fino a una profondità di pochi μm prima di interagire con gli atomi nel campione [58]. L'entità del volume di interazione dipende dalla tensione di accelerazione degli elettroni primari e dalla densità del materiale del campione: campioni a bassa densità facilitano un volume di interazione lacrimale e campioni ad alta densità hanno un volume di interazione emisferico, mentre una tensione di accelerazione più elevata si traduce in una maggiore profondità di penetrazione [60]. L'interazione tra fascio di elettroni genera una varietà di segnali, come mostrato in *Figura 4.21*, tra cui:

- elettroni secondari, emessi per diffusione anelastica o per interazioni con trasferimento di energie da un elettrone del fascio ad un atomo del campione. Sono utilizzati principalmente per le immagini topografiche, perché sono generati più vicino alla superficie del campione e perché hanno la migliore risoluzione per via del volume di interazione relativamente piccolo (approssimativamente la dimensione del diametro del fascio);
- elettroni retrodiffusi, emessi per diffusione elastica ad angoli elevati ($> 90^\circ$). In particolare, sono generati dalla deflessione degli elettroni del fascio, quando questi si avvicinano alle cariche positive dei nuclei del campione. La resa degli elettroni retrodiffusi è direttamente proporzionale al numero atomico, quindi elementi più pesanti, che possiedono più carica positiva (Z), hanno una resa più elevata. Pertanto, il contrasto nelle immagini acquisite con elettroni retrodiffusi fornisce informazioni sulla composizione della superficie;
- raggi X, emessi per diffusione anelastica quando un atomo ionizzato si rilassa in uno stato fondamentale, riempiendo una lacuna elettronica del guscio interno con un elettrone proveniente da un orbitale superiore; la differenza di energia tra i due gusci di elettroni è equivalente all'energia caratteristica dei raggi X e può essere utilizzata per determinare l'elemento specifico da cui ha avuto origine.

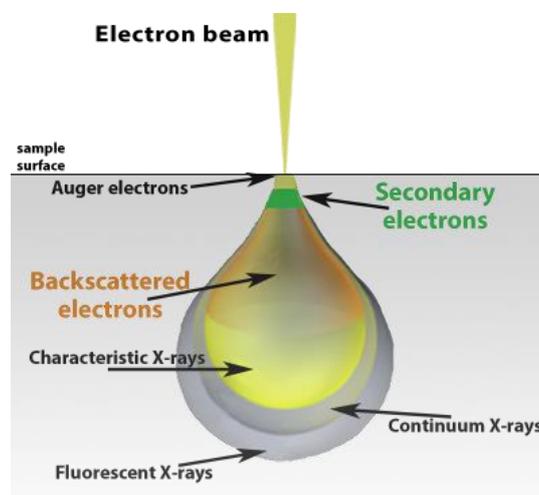


Figura 4.21 - Rappresentazione schematica dell'interazione del fascio di elettroni con il campione. [60]

Il SEM è dotato di diversi *detector* per poter rilevare i diversi fenomeni che vengono generati dall'interazione tra il fascio di elettroni e il campione, i quali sono poi in grado di produrre un'immagine in tempo reale in scala di grigi. Il *detector* di elettroni secondari (SE) offre immagini, la cui risoluzione è indipendente dal materiale, che forniscono informazioni topografiche con la migliore risoluzione possibile, ma non forniscono informazioni sulla composizione del materiale. Il *detector* di elettroni retrodiffusi (BSE) fornisce immagine a più bassa risoluzione (perché rileva elettroni diffusi elasticamente, quindi a più alta energia), ma consente di diminuire i livelli di vuoto, riducendo i requisiti di preparazione del campione e minimizzando i danni al fascio. Inoltre, dato che la quantità e la direzione degli elettroni retrodiffusi dipendono dalla composizione e della topografia del campione, le immagini acquisite possono essere utilizzate per identificare rapidamente fasi con composizioni diverse. Un altro *detector* tipicamente usato è l'EDS, metodo veloce, accurato e non distruttivo per identificare la composizione elementare nella scala del μm , sfruttando l'emissione dei raggi X dal campione durante l'imaging SEM. I dati EDS possono essere ottenuti in un punto, lungo una linea, o mappati su un'area. Oltre ai caratteristici picchi di raggi X osservati nei dati EDS, un segnale continuo (di fondo) viene generato dalla decelerazione degli elettroni incidenti mentre interagiscono con il campione [60].

L'ingrandimento in un SEM può essere controllato in un intervallo fino a 6 ordini di grandezza, da circa 19x a 300.000x [59]; ingrandimenti più elevati corrispondono ad aree scansionate progressivamente più piccole. La risoluzione che può variare da < 1 nm fino a 20 nm, a seconda del tipo di generatore di elettroni (*electron gun*), tensione di accelerazione e della configurazione della lente, perché questi influenzano la dimensione del fascio di elettroni e il volume di interazione del fascio di elettroni con il campione [60].

La risoluzione del microscopio può essere descritta attraverso il ***criterio di Rayleigh*** [61]:

$$\delta = \frac{0.61 \lambda}{\mu \sin \beta}$$

- δ = risoluzione;
- λ = lunghezza d'onda incidente;
- μ = indice di rifrazione del mezzo di visualizzazione;
- β = semiangolo dell'apertura del microscopio.

In realtà questo è il limite teorico della risoluzione, perché l'equazione presuppone che il processo di imaging sia limitato dalla diffrazione, quindi altri fattori come lenti imperfette o disallineamenti ottici non influenzano la risoluzione [60].

Da questa equazione diventa evidente come il microscopio elettronico nasce per superare i limiti dei microscopi ottici in termini di lunghezza d'onda: gli elettroni hanno, infatti, lunghezza d'onda molto più corte, consentendo una migliore risoluzione.

La *relazione di de Broglie* mostra che la lunghezza d'onda dell'elettrone incidente dipende dalla tensione accelerante del microscopio elettronico [61]:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meV}}$$

- λ = lunghezza d'onda incidente;
- h = costante di Planck ($6.626 \cdot 10^{-34}$ m²kg/s);
- m = massa dell'elettrone ($9.109 \cdot 10^{-31}$ kg);
- e = carica dell'elettrone ($1.60 \cdot 10^{-19}$ C);
- V = tensione applicata.

Lo strumento utilizzato per questo lavoro di tesi, riportato in *Figura 4.22*, è un SEM Tescan Mira3 con microsonda EDs Bruker Quantax. Il software utilizzato per l'elaborazione dei dati è ESPRIT.

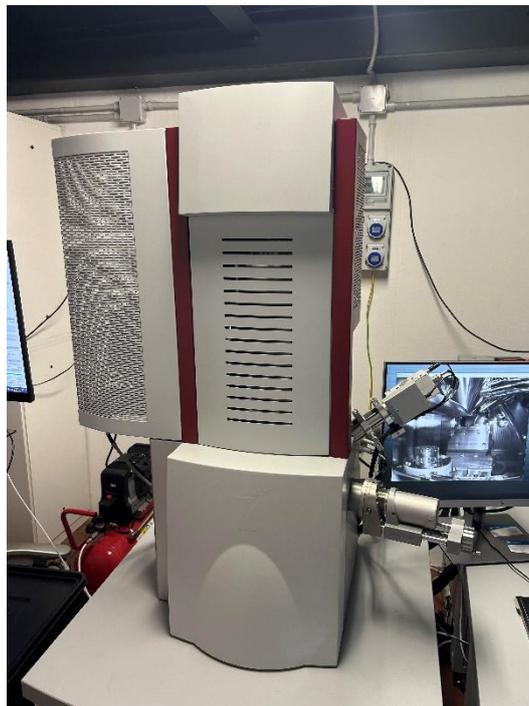


Figura 4.22 - SEM Bruker.

5_RISULTATI E DISCUSSIONE

Prima di analizzare i dati sperimentali trovati si riporta una rapida indicazione sulla codifica dei campioni. I campioni sono stati codificati con la sigla A240 seguito da un numero progressivo che va da 129 a 137: 129-130-131 si riferiscono a campioni con elevata rugosità superficiale, 132-133-134 rugosità intermedia e 135-136-137 bassa rugosità superficiale. Per ciascuna rugosità è stato scelto un campione vergine, ovvero un campione che non è stato esposto in Pb, in modo da avere un termine di paragone per quanto riguarda composizione del *bulk* e microstruttura.

5.1_Metrologia: misure di peso e rugosità

In *Tabella 5.1* sono riportati i risultati delle misurazioni di peso e rugosità di tutti i campioni prima dell'esposizione in Pb statico, mentre i dati post-esposizione sono disponibili solo per i campioni che sono stati lavati dopo l'esposizione al Pb. Sia per il peso che per la rugosità sono state effettuate tre misurazioni per ciascun campione di cui si riporta in tabella solo la media aritmetica.

Tabella 5.1 - Misurazioni di peso e rugosità pre e post esposizione in Pb liquido a 600°C, 10⁻⁷ wt.%, 500h.

Campione	Massa pre esposizione [g]	Massa post esposizione [g]	Rugosità superficiale pre esposizione [μm]	Rugosità superficiale post esposizione [μm]
A240129	9.70488	-	3.303	-
A240130	9.10215	-	4.247	-
A240131	9.11456	9.68833	3.608	4.058
A240132	9.16081	-	1.025	-
A240133	9.37775	9.23791	1.216	1.190
A240134	9.23113	-	1.133	-
A240135	8.92750	8.903845	0.010	0.115
A240136	8.98898	-	0.046	-
A240137	9.02869	-	0.015	-

Legenda:

vergine	esposto e lavato	esposto e non lavato
---------	------------------	----------------------

Il rugosimetro fornisce tre parametri:

- Ra, *Roughness Average*, è il valore medio della rugosità globale, ovvero il valore medio aritmetico delle deviazioni del profilo rispetto alla linea media; è il parametro più comunemente usato come riferimento;
- Rq, *Root Mean Square Roughness*, è la radice quadrata del valore medio dei quadrati delle deviazioni dal profilo rispetto alla linea media; tenendo conto delle variazioni quadratiche è più sensibile ai picchi e alle valli rispetto a Ra;
- Rz, *Mean Peak-to-Valley Height*, è la differenza media tra il picco più alto e la valle più profonda all'interno di cinque sezioni consecutive della lunghezza di valutazione; è un parametro che descrive le variazioni più significative della superficie ed è particolarmente utile per valutare superfici con rugosità irregolare.

Il Tabella è riportato di valore medio delle Ra misurate dal rugosimetro per ciascun campione.

Il confronto tra le misure di peso effettuate prima e dopo l'esposizione in Pb liquido può essere un primo indice di quale meccanismo di corrosione ha prevalso: la corrosione per dissoluzione, infatti, porta alla perdita di peso, mentre la formazione di ossidi superficiali o l'eventuale penetrazione di Pb nell'acciaio portano all'aumento di peso. Confrontando le misure di peso dei provini che sono stati esposti e lavati, prima e dopo il test di corrosione, si osserva una diminuzione di peso nei campioni A240133 e A240135, attribuibile ad un attacco corrosivo di dissoluzione. Nel campione ad elevata rugosità, A240131, si osserva un aumento di peso, probabilmente data una forte penetrazione di Pb, come evidenzieranno le immagini al SEM analizzate nelle sezioni successive. Ovviamente la differenza di peso rilevata è solamente un indicatore approssimativo di quale meccanismo di corrosione ha predominato, quindi sono indispensabili ulteriori indagini per caratterizzare il danno da corrosione.

Per quanto riguarda la rugosità superficiale si osserva un incremento nei campioni A240131 e A240135, mentre risulta leggermente diminuita nel A240133. La misurazione della rugosità superficiale dopo esposizione a Pb liquido potrebbe essere indicativa della formazione di uno strato di ossido più o meno omogeneo e liscio o, in caso di incremento rispetto ai valori pre-esposizione, di una forte corrosione che portato a danneggiamento dell'ossido superficiale, dissoluzione e/o penetrazione di Pb.

5.2_XRD

L'XRD è stato effettuato su uno dei campioni vergini per verificare che la fase identificata fosse effettivamente quella austenitica. Lo spettro relativo al campione analizzato (A240136) è riportato in *Figura 5.1*. Si presuppone verosimilmente che tutti i campioni, prima dell'esposizione in Pb, mostrino la presenza della sola fase austenitica.

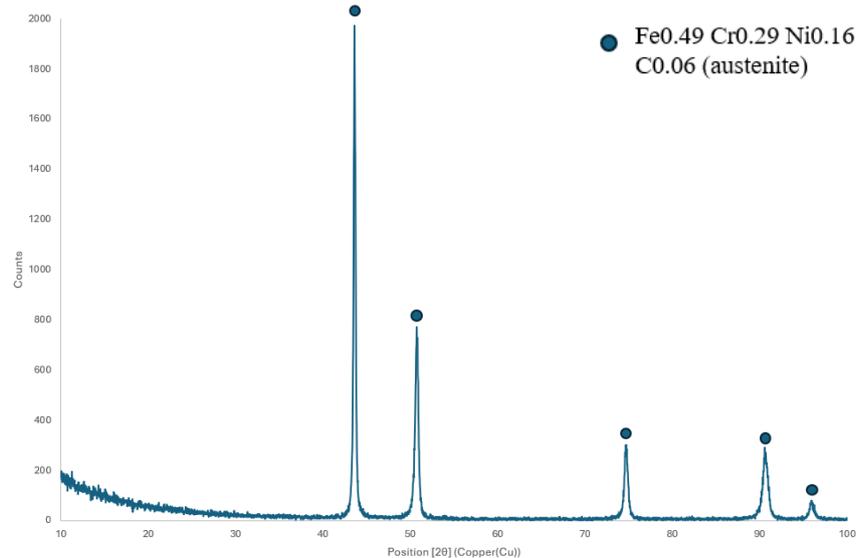


Figura 5.1 - XRD campione vergine (A240136).

Per quanto riguarda il campione ad alta rugosità esposto in Pb statico e lavato con *magic solution*, l'XRD ha rivelato la presenza, oltre che della fase austenitica, anche della fase ferritica, indice di redistribuzione o dissoluzione degli elementi di lega austenitizzanti (Ni e Mn) [4]. L'ossido rilevato è Fe_3O_4 (*Figura 5.2,a*), ovvero magnetite, ma gli stessi picchi fittano anche con MnCr_2O_4 (*Figura 5.2,b*), quindi potrebbero essere presenti entrambi. Inoltre, è stato trovato Pb, plausibilmente penetrato nel campione. I picchi del grafico che fittano con Pb sono soddisfatti anche da MnS , anche se con intensità e precisione minore (*Figura 5.2,c*): così come per gli ossidi misti Cr-Mn, non possiamo escluderne la presenza all'interno del campione. L'XRD ha rilevato anche la presenza di ossidi misti di Pb e S, in particolare PbSO_4 .

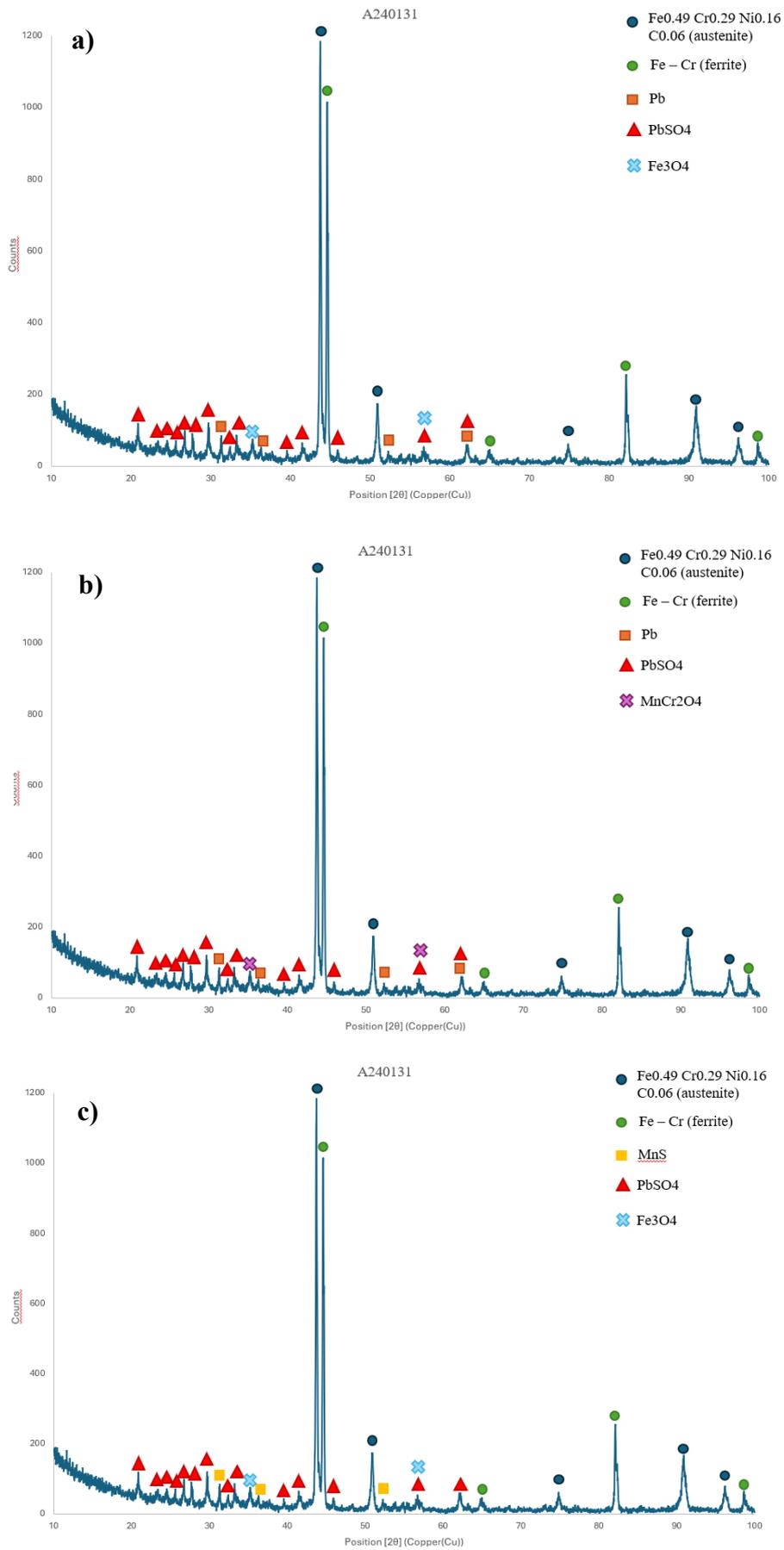


Figura 5.2 - XRD campione ad alta rugosità (A240131): (a) magnetite; (b) ossidi misti Cr-Mn; (c) MnS.

Nel campione a rugosità intermedia (A240133), esposto in Pb statico e lavato, sono state trovate fase austenitica e fase ferritica, quindi anche in questo campione vi è stata redistribuzione e/o dissoluzione di elementi di lega austenitizzanti. Come nel campione ad alta rugosità, è stato rilevato Pb, i cui picchi fittano anche con MnS. A differenza del caso precedente, nessuno degli ossidi che si forma tipicamente su questo materiale (spinello Fe-Cr e/o magnetite [40, 41]) è stato rilevato. Non sono stati trovati nemmeno ossidi misti Cr-Mn, quindi su questo campione l'ossido superficiale potrebbe non essersi proprio formato, oppure potrebbe essersi formato e danneggiato/distaccato durante l'esposizione in Pb. L'unico prodotto di alterazione rilevato su questo campione è PbSO₄. Lo spettro relativo a questo campione è riportato in *Figura 5.3*.

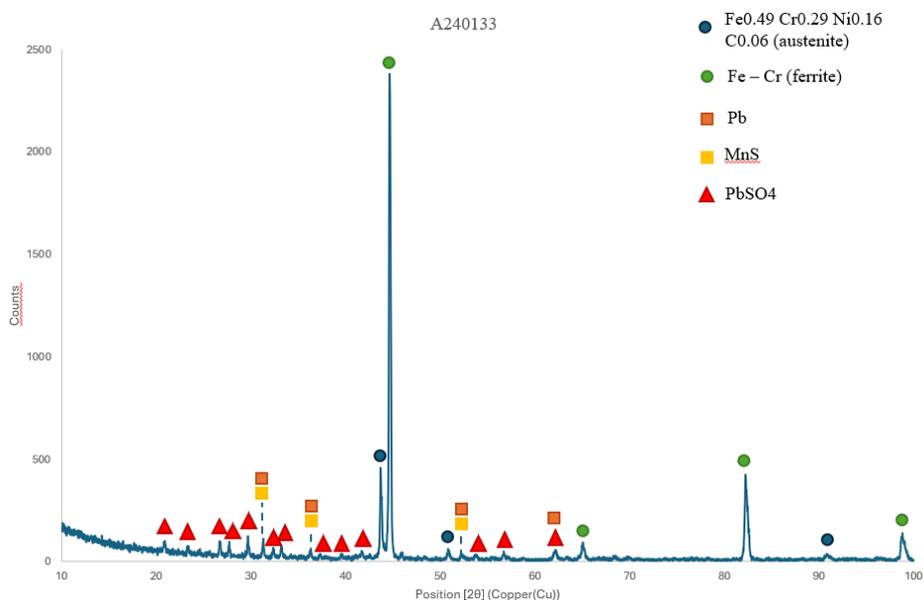


Figura 5.3 - XRD campione a rugosità intermedia (A240133).

I risultati relativi al campione a bassa rugosità esposto in Pb e lavato (A240135) sono pressoché analoghi ai precedenti: sono presenti fase austenitica e fase ferritica, indice di redistribuzione e/o dissoluzione, e Pb, plausibilmente penetrato nel campione; inoltre, anche in questo caso è stata rilevata la presenza di PbSO₄. In analogia con i campioni a più elevata rugosità i picchi del Pb fittano anche con MnS, quindi non se ne può escludere la presenza. In questo campione è stata rilevata la presenza di magnetite (Fe₃O₄). Lo spettro relativo a questo campione è riportato in *Figura 5.4*.

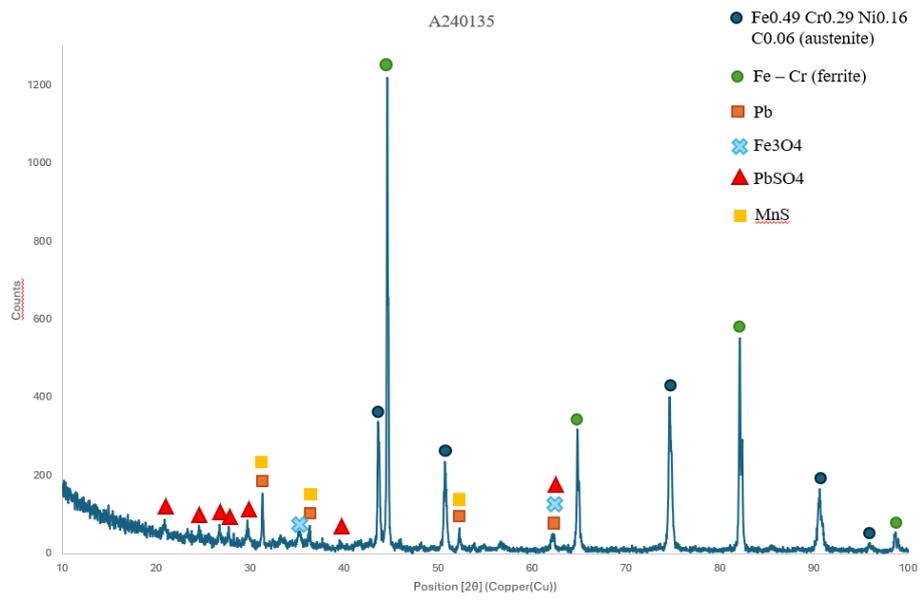


Figura 5.4 - XRD campione a bassa rugosità (A240135).

5.3_Attacco acido

L'attacco acido è stato effettuato su uno solo dei campioni vergini, presupponendo che la microstruttura dei campioni fosse la stessa per tutti. I risultati, riportati in *Figura 5.5*, mostrano la microstruttura tipica degli acciai austenitici [25, 62, 63]. I graffi visibili sul campione probabilmente derivano dal processo di lucidatura, effettuato dopo taglio e inglobamento del campione.

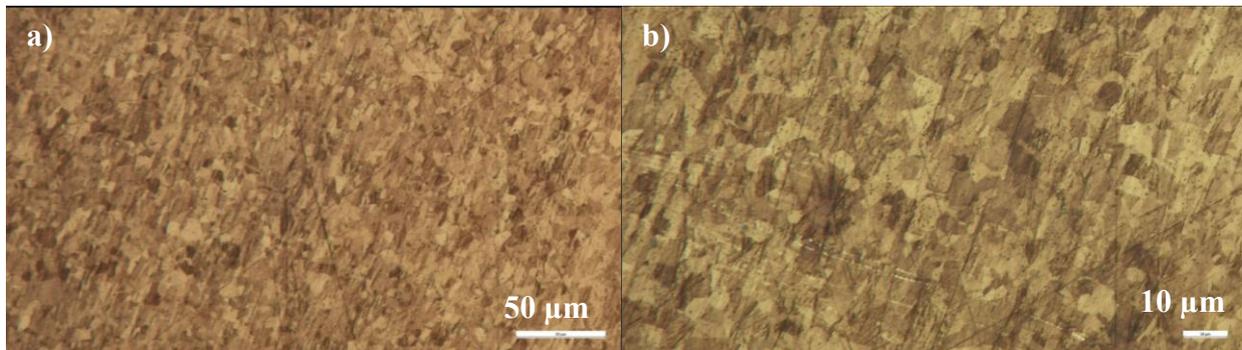
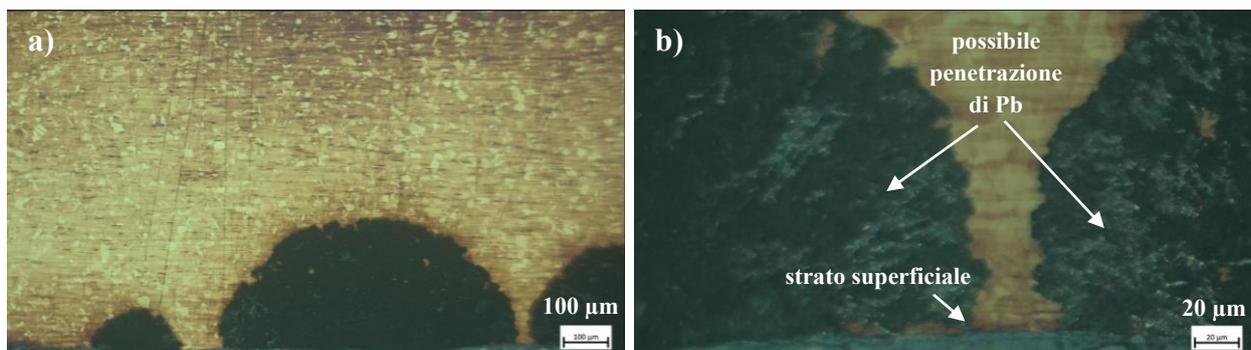


Figura 5.5 - Immagini OM del campione vergine (A240136): (a) ingrandimento 20 x; (b) ingrandimento 100 x.

Le immagini del campione ad alta rugosità esposto in Pb e lavato (A240131) mostrano la presenza di aree scure, più o meno estese lungo la superficie del campione, e di diverse profondità, come mostrato in *Figura 5.6,a*, probabilmente attribuibili alla penetrazione di Pb. Alcune zone in cui è molto plausibile la penetrazione di Pb, mostrano comunque la presenza di un sottile strato superficiale, che corrisponde verosimilmente allo strato di ossido formatosi sul campione (*Figura 5.6,b*); in altre zone, invece, non si vedono macchie scure, ma solo lo strato superficiale, indice di un possibile ossido con azione protettiva (*Figura 5.6,c*). Il *bulk* ha una microstruttura analoga a quella del campione vergine, ma l'attacco acido ha evidenziato la presenza di diversi difetti di forma allungata su tutta la superficie del campione (*Figura 5.6,d*), la cui composizione verrà stabilita attraverso un'analisi EDS puntuale. Anche la penetrazione di Pb e la formazione dell'ossido superficiale devono essere confermate dalle analisi al SEM/EDS.



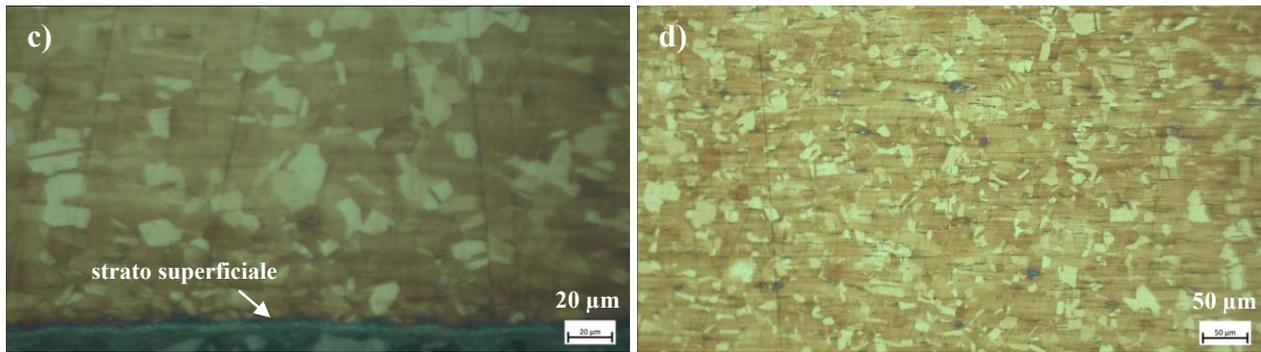


Figura 5.6 - Immagini OM del campione esposto e lavato ad alta rugosità (A240131): (a) penetrazione di Pb di diversa estensione, ingrandimento 10 x; (b) Pb penetrato e ossido superficiale, ingrandimento 50 x; (c) ossido superficiale, ingrandimento 50 x; (d) microstruttura del bulk, ingrandimento 20 x.

Dalle immagini al microscopio ottico, il campione ad alta rugosità esposto in Pb e non lavato (A240129) sembra aver avuto un buon comportamento a corrosione: non si evidenziano zone più scure associabili alla penetrazione di Pb, mentre è visibile la formazione di uno strato con diversa microstruttura sulla superficie del campione, associabile ad un ossido superficiale, anche se non molto omogeneo e continuo (Figura 5.7,a). La microstruttura del *bulk* è analoga a quella del campione lavato, con diffusa presenza di difetti di forma allungata (Figura 5.7,b).

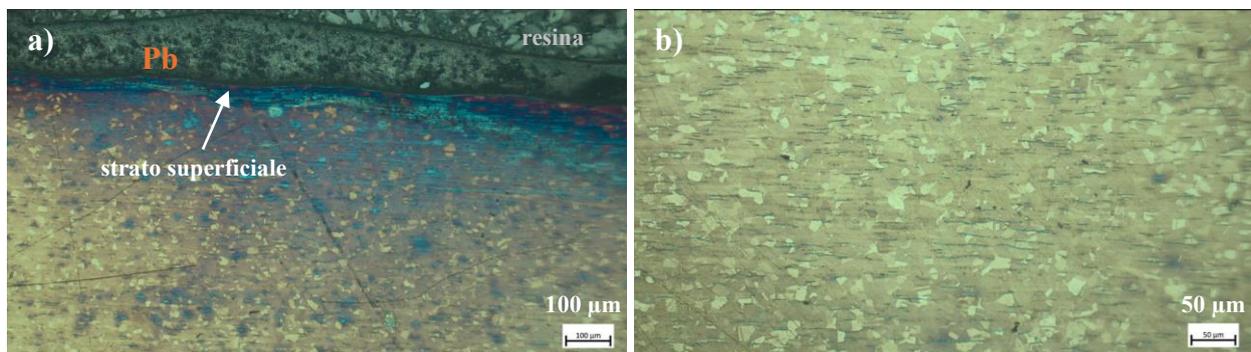


Figura 5.7 - Immagini OM del campione esposto e non lavato ad alta rugosità (A240129): (a) ossido superficiale non omogeneo, ingrandimento 10 x; (b) microstruttura del bulk, ingrandimento 20 x.

Per quanto riguarda i campioni a rugosità intermedia esposti in Pb, le immagini al microscopio ottico mostrano danni da corrosione più o meno estesi nel campione lavato (A240133), come mostrato in Figura 5.8,a, mentre il campione non lavato (A240134) sembra aver avuto un buon comportamento a corrosione, mostrando la formazione di un ossido superficiale apparentemente protettivo (Figura 5.8,b). In entrambi i campioni sono diffusamente presenti sulla superficie difetti di forma allungata, la cui composizione può essere determinata attraverso un'analisi EDS puntuale.

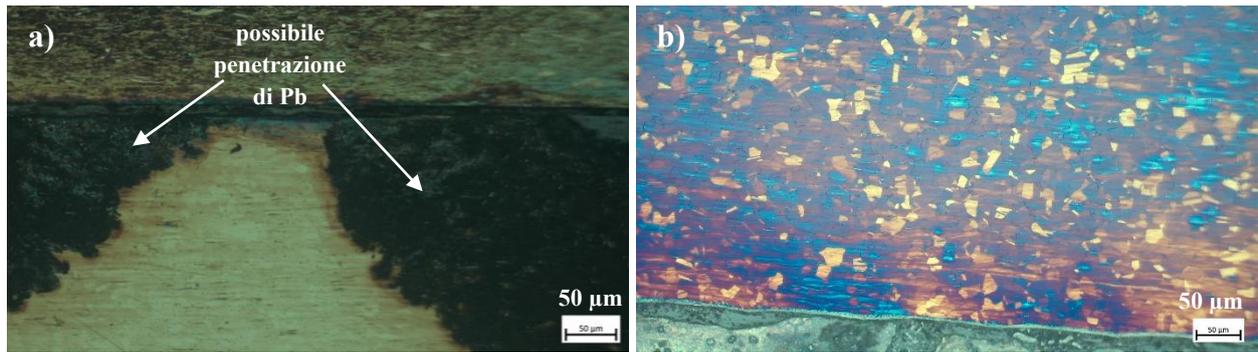


Figura 5.8 - Immagini OM dei campioni a rugosità intermedia esposti: (a) lavato (A240133), ingrandimento 20 x; (b) non lavato (A240134), ingrandimento 20 x.

I due campioni a bassa rugosità hanno morfologia simile tra loro, mostrando diverse aree scure lungo la superficie, attribuibili a penetrazione di Pb, che sembrano meno profonde rispetto alle immagini fino ad ora presentate. Nel campione lavato (A240135) la penetrazione di Pb sembra estesa lungo gran parte della superficie del campione, anche se in modo non omogeneo in termini di profondità, come mostrato in *Figura 5.9,a*. Nel campione non lavato (A240137), invece, gli attacchi corrosivi sembrano più localizzati, come mostrato in *Figura 5.9,b*. Il *bulk* di entrambi i campioni sembra maggiormente ricco di queste inclusioni di forma allungata rispetto ai campioni con rugosità superficiale maggiore.

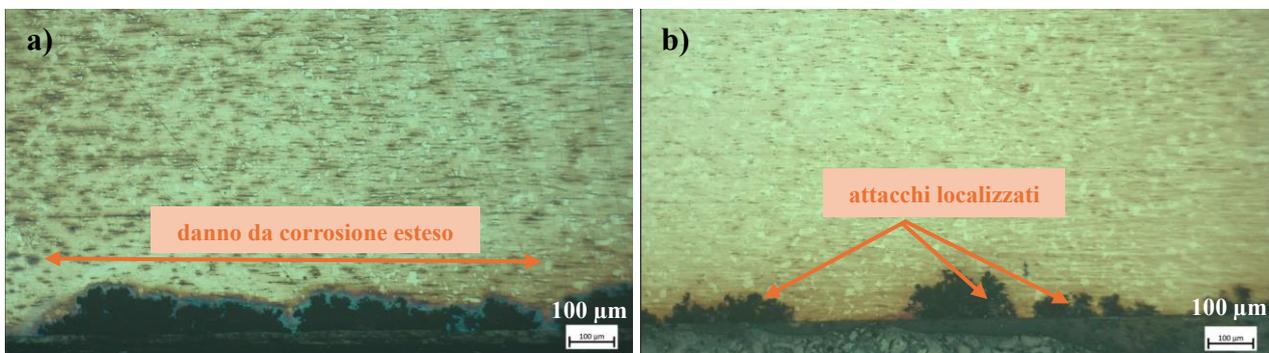


Figura 5.9 - Immagini OM dei campioni a bassa rugosità esposti: (a) lavato (A240135), ingrandimento 10 x; (b) non lavato (A240137), ingrandimento 10 x.

5.4_SEM/EDS

5.4.1_Campioni vergini

I campioni vergini sono stati analizzati in *cross-section* al SEM rivelando la presenza di un materiale di *bulk* piuttosto pulito, ad eccezione del campione a bassa rugosità (A240136). Questo, infatti, presenta difetti di forma allungata lungo tutta la sezione analizzata, come mostrato in *Figura 5.10*. Su uno di questi difetti è stata effettuata un'analisi EDS puntuale (*Figura 5.11,a*), la quale ha rilevato percentuali di S e di Mo sopra la soglia normalmente prevista per questa tipologia di acciai ($S < 0.015\%$, $Mo = 2 \div 2.5\%$) [64]. La morfologia allungata è tipica dei solfuri [65].

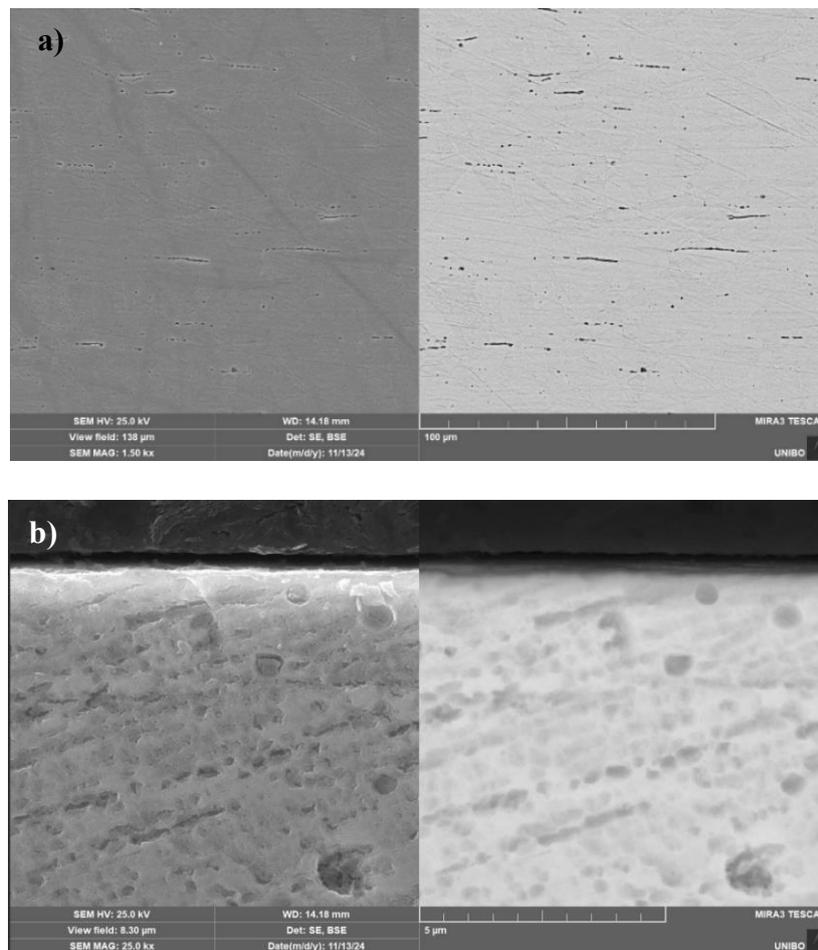


Figura 5.10 - Immagine al SEM in cross-section del campione a vergine a bassa rugosità (A240136): (a) 1500 x; (b) 25000 x.

L'EDS puntuale è stato effettuato anche nel *bulk* negli altri due campioni vergini, rilevando alte concentrazioni di O e Ti in corrispondenza di inclusioni tondeggianti, probabilmente attribuibili ad ossidi di Ti, come mostrato in *Figura 5.11,b*. I valori rilevati dall'EDS sono riportati in *Tabella 5.2*.

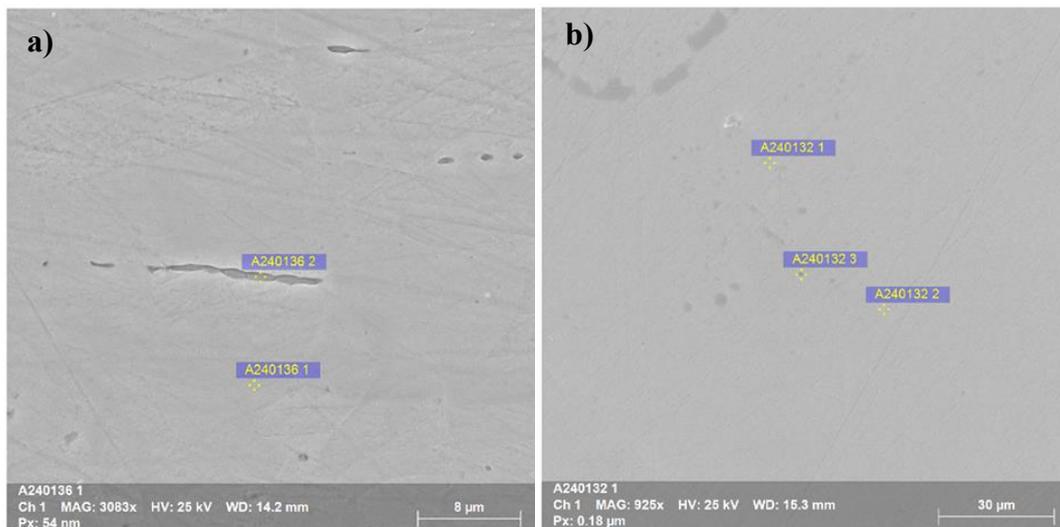


Figura 5.11 - Immagini al SEM con BSE detector e EDS puntuale: (a) campione a bassa rugosità (A240136), (b) campione a rugosità intermedia (A240132).

È necessario considerare che le percentuali riportate in *Tabella 5.2* non tengono conto del fatto che il valore di C rilevato dall'EDS non è attendibile. Il valore di C rilevato è molto più alto di quello presente nella realtà in un acciaio di questo tipo, di conseguenza le percentuali degli altri elementi di lega risultano sottostimate. L'obiettivo è solo quello di evidenziare quelle percentuali che ci permettono di caratterizzare i difetti dei materiali visibili al SEM.

Tabella 5.2 - % in massa rilevata dall'EDS puntuale con rif, alla Figura 5.11.

Acciaio	Fe%	Cr%	Ni%	Mo%	Mn%	O%	Ti%	S%
A240132 1	58.62	14.41	7.92	1.79	1.12	0.00	0.02	0.00
A240132 2	62.39	15.03	8.39	1.76	1.10	0.00	0.01	0.00
A240132 3	45.74	13.50	5.30	1.67	2.70	8.78	12.78	0.00
A240136 1	64.52	15.95	8.47	2.30	1.22	0.81	-	0.56
A240136 2	60.97	16.21	7.62	3.16	1.16	1.78	-	1.42

5.4.2_Campioni ad alta rugosità: analisi in *cross-section*

Dall'analisi in *cross-section* dei campioni ad elevata rugosità esposti in Pb liquido e lavati con *magic solution*, con un focus sull'interfaccia tra il campione e la resina, risulta evidente un forte danno da corrosione in termini di penetrazione di Pb su entrambi i campioni (*Figura 5.12,a e b*). Su uno dei due campioni (A240131) sembra essersi formato uno strato di ossido molto discontinuo lungo la superficie (*Figura 5.12,c*), evidentemente non protettivo, mentre nell'altro campione (A240129) l'ossido superficiale sembra non essersi proprio formato (*Figura 5.12,d*). In uno dei campioni (A240129) è evidente anche la presenza di ossidazione intergranulare non protettiva (*Figura 5.12,e*).

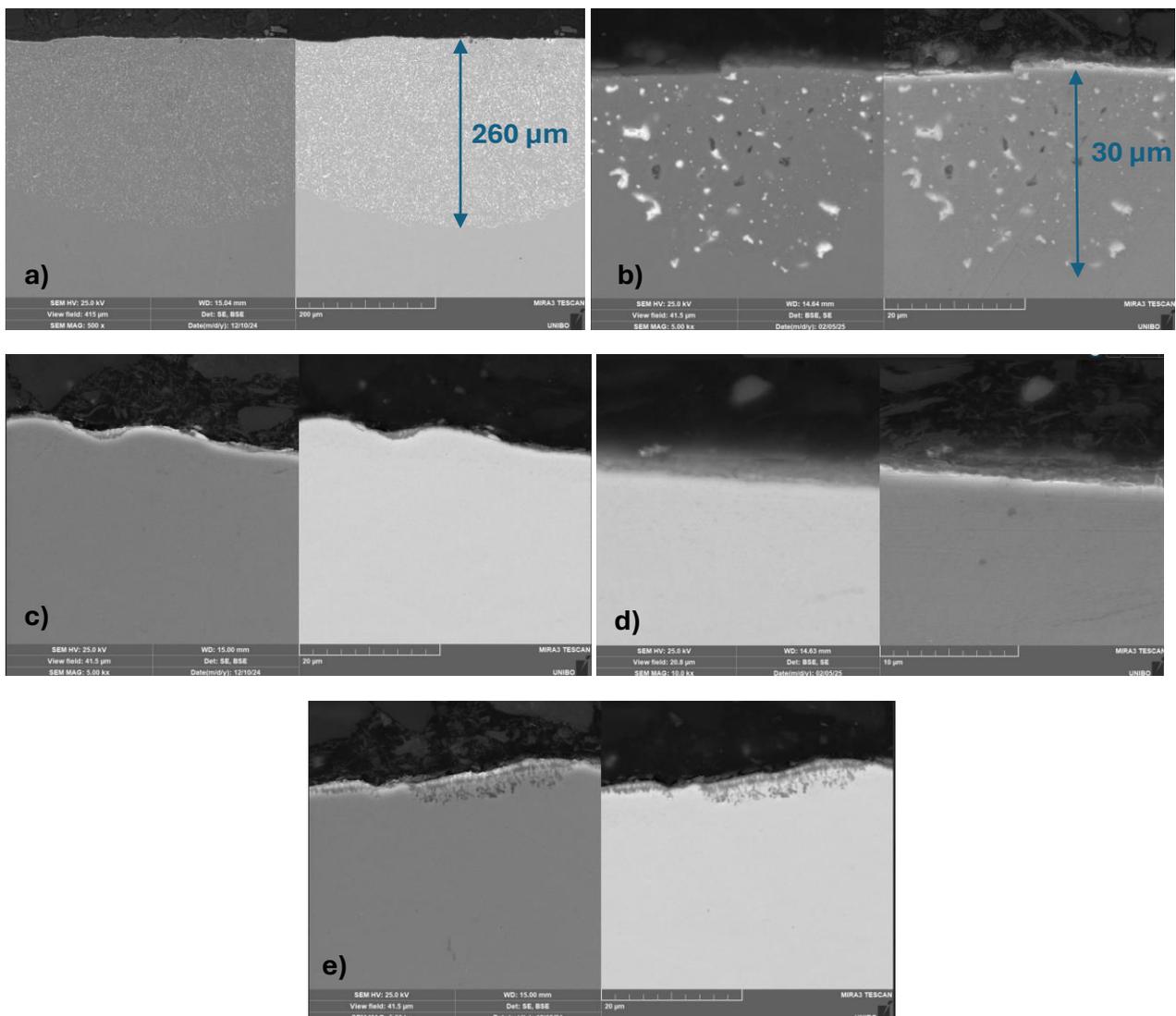


Figura 5.12 - Immagini al SEM dei campioni ad elevata rugosità esposti in Pb e lavati: (a) A240131 con 260 μm di penetrazione di Pb; (b) A240129 con 30 μm di penetrazione di Pb; (c) A240131 con formazione di ossido discontinuo; (d) A240129 con assenza di ossido superficiale; (e) A240129 con ossidazione intergranulare non protettiva.

Sulla zona del campione A240131 riportata in *Figura 5.12,a* è stata effettuata una mappa compositiva a 500 x per evidenziare il danno da corrosione. La mappa (*Figura 5.13*) evidenzia una profonda penetrazione di Pb nel *bulk* del campione (circa 260 μm), forte dissoluzione di Ni, ma anche di Cr. Inoltre, Mn risulta più concentrato nelle aree in cui è evidente l'assenza di Cr, indicando un inizio di dissoluzione di Mn, il quale viene attratto verso la superficie laddove l'ossido non si forma/non è protettivo. In superficie viene evidenziata una maggiore concentrazione di O, ma lo strato di ossido superficiale appare molto sottile e discontinuo, sicuramente non protettivo visto l'entità della penetrazione di Pb e della dissoluzione degli elementi di lega.

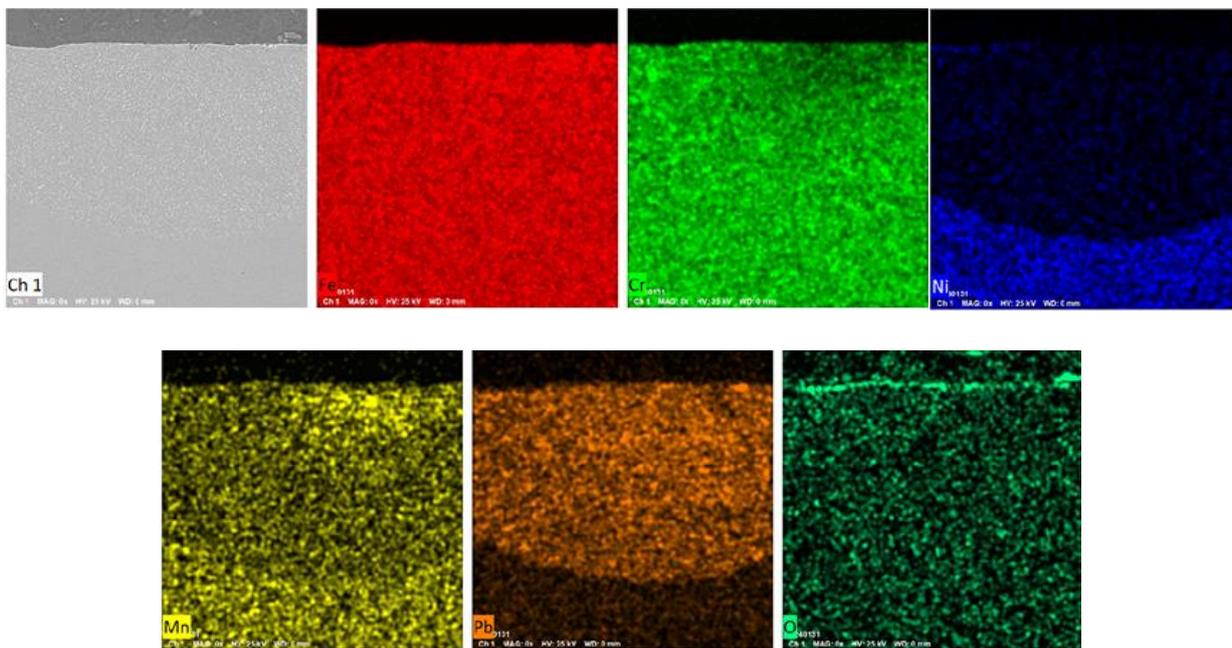


Figura 5.13 - Mappa compositiva A240131 a 500 x.

In un'altra zona del campione A240131 con evidente penetrazione di Pb sono stati effettuati EDS puntuale, mappa e *line scan* con ingrandimento 5000 x.

L'EDS puntuale, i cui risultati sono riportati in *Tabella 5.3* con riferimento alla *Figura 5.14*, ha chiaramente confermato la presenza di Pb all'interno del *bulk*, rilevato in corrispondenza delle zone più chiare (punto 1); alcune zone più scure (punto 2) sono, invece, caratterizzate da elevate percentuali di S e Mn, suggerendo la presenza di solufuri di Mn, effettivamente rilevati anche tramite analisi del campione con XRD. Il punto 3 corrisponde verosimilmente a materiale di *bulk*.

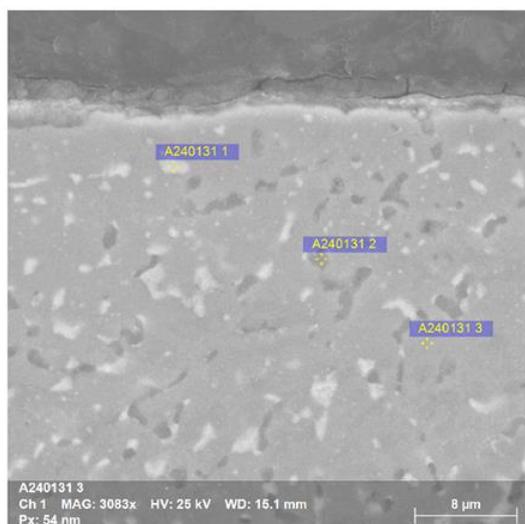


Figura 5.14 - EDS puntuale sul campione A240131 a 5000 x.

Tabella 5.3 - % in massa rilevata dall'EDS puntuale con rif, alla Figura 5.14.

Acciaio	Fe%	Cr%	Mn%	S%	Pb%
A240131 1	29.45	4.20	-	-	58.29
A240131 2	33.34	6.92	19.91	21.78	-
A240131 3	79.79	10.18	-	-	-

La mappa composizionale, in *Figura 5.15*, conferma l'evidente penetrazione di Pb nel campione e mette in luce la dissoluzione dei principali elementi di lega, quali Ni e Cr, ma anche Fe, che in alcune zone risulta meno concentrato. Anche Mn sembra essersi parzialmente dissolto; inoltre risulta molto concentrato in alcune aree in cui è intenso anche il segnale corrispondente allo S. Bisogna considerare che all'EDS il segnale di Pb e S sono molto vicini, talvolta sovrapponibili, ma dalla distribuzione di S e Mn non si può escludere la presenza di solfuri di Mn, i quali sono stati trovati anche dall'analisi all'XRD. Inoltre, alte percentuali di S e Mn sono state rilevate anche dall'analisi EDS puntuale. In superficie vediamo una più alta concentrazione di O, non omogenea, indice della formazione di uno strato di ossido superficiale non continuo, coerentemente con quello che era stato visto nella mappa in *Figura 5.13*. Stabilirne la composizione dalla mappa è difficile: O è concentrato in corrispondenza di Cr e Fe, ma anche di Cr e Mn sulla sinistra dell'area presa in esame e di Pb e S a destra. La zona a sinistra potrebbe corrispondere agli ossidi misti Cr-Mn, mentre la zona a destra risulterebbe coerente con il PbSO₄ trovato dall'analisi all'XRD.

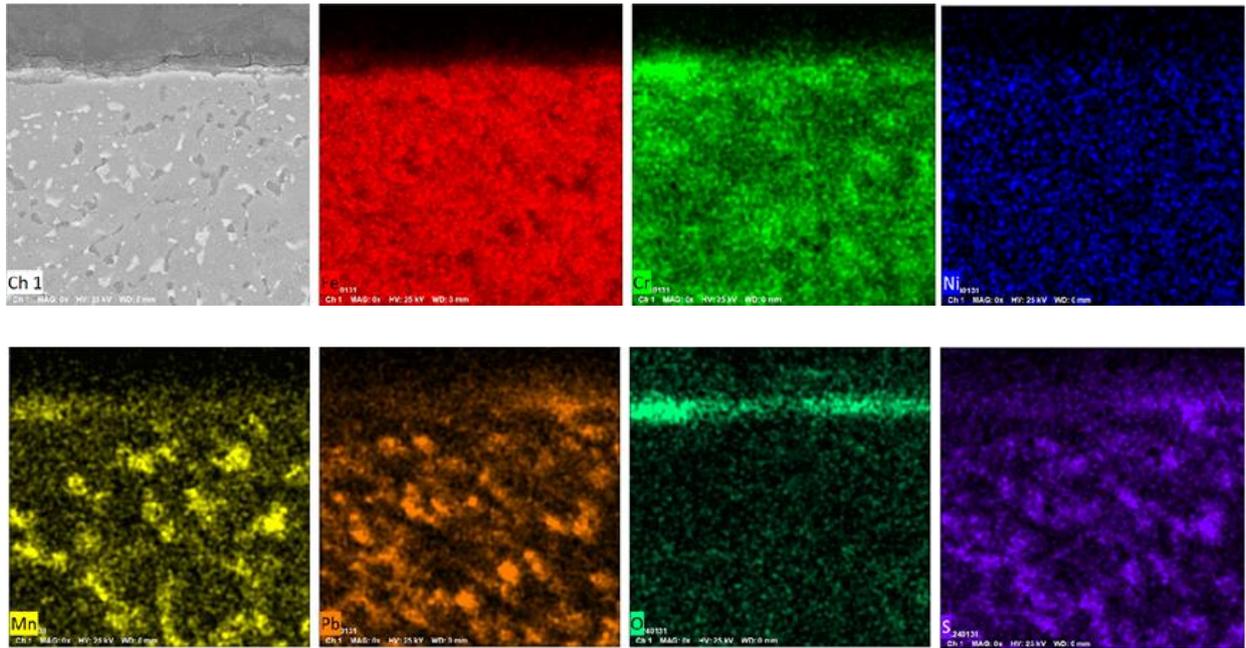


Figura 5.15 - Mappa composizionale A240131 a 5000 x.

Dalla *line scan*, riportata in Figura 5.16, è possibile osservare un picco iniziale di O, che suggerisce la presenza di uno strato di ossido superficiale spesso circa 2 μm , coerentemente con quello osservato dalla mappa composizionale. O cresce assieme a Fe, Cr e Mn e, difatti, l'analisi all'XRD ha rivelato la presenza sia di Fe_3O_4 che di MnCr_2O_4 . Il basso livello di Ni suggerisce dissoluzione, mentre la linea di Pb conferma la presenza di penetrazione nel *bulk* (oltre 30 μm). A 10 μm , in corrispondenza della macchia scura si osservano i picchi di Mo, Pb, Mn e S. I segnali di alcuni di questi elementi sono sovrapponibili, ma, tenendo conto dell'analisi EDS puntuale, è molto probabile che si tratti di MnS (inoltre l'immagine ai BSE mostrerebbe la presenza di Pb con macchie di colore più chiaro). Il picco iniziale di C corrisponde ad un punto della resina in cui il campione è stato inglobato.

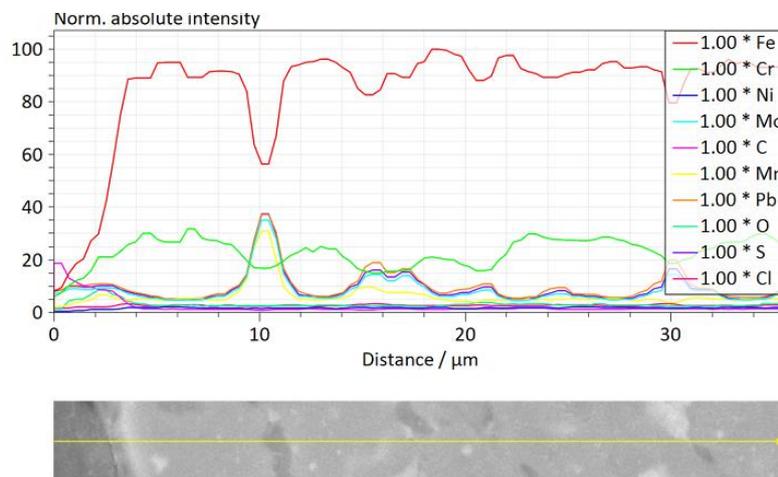


Figura 5.16 - Line scan A240131 a 5000 x.

Sulla zona del campione A240129 riportata in *Figura 5.12,b* sono state effettuate una mappa composizionale e un'analisi compositiva puntuale a 5000 x.

La mappa, in *Figura 5.17*, mostra penetrazione di Pb, in corrispondenza delle zone chiare, ed evidente dissoluzione di Ni, ma anche Cr e Fe, che in alcune zone risultano meno concentrati. Anche il segnale del Mn risulta meno intenso verso la superficie, nella stessa zona in cui è evidente dissoluzione di Ni, indice di un inizio di dissoluzione; in questa regione, però, Mn presenta dei punti in cui il segnale è molto intenso e sembrano coincidere con i punti in cui manca Cr. In corrispondenza dell'interfaccia campione-resina si evidenzia solo un punto localizzato con elevata concentrazione di O e non sembra essersi formato ossido superficiale lungo la superficie del campione.

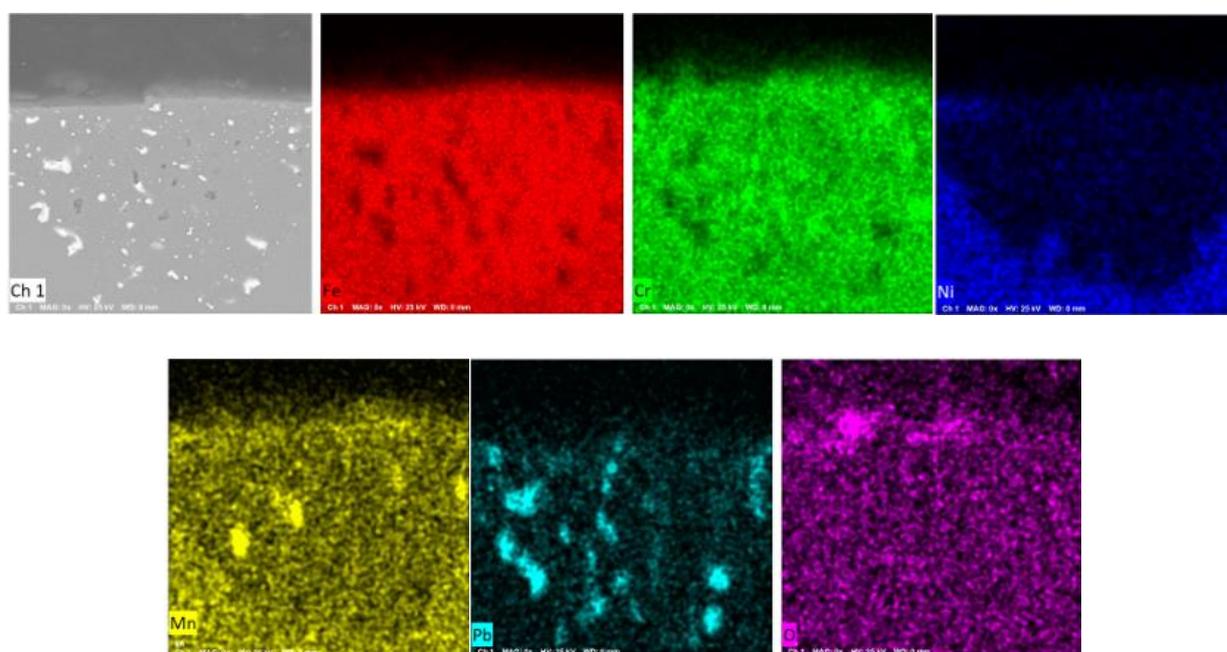


Figura 5.17 - Mappa composizionale A240129 a 5000 x.

L'EDS puntuale in questa zona (*Figura 5.18*), evidenzia basse concentrazioni di Ni e tracce di Pb in tutti i punti analizzati. Nei punti 1 e 4 le elevate concentrazioni di Mn e S suggeriscono la presenza di solfuri di Mn, in analogia con i risultati del campione A240131. I punti 2 e 3 presentano tracce di S e Pb e bassa concentrazione degli elementi di lega austenitizzanti (Ni e Mn); nel punto 2 risulta elevata anche la percentuale di Cr. I risultati sono riportati in *Tabella 5.4*.

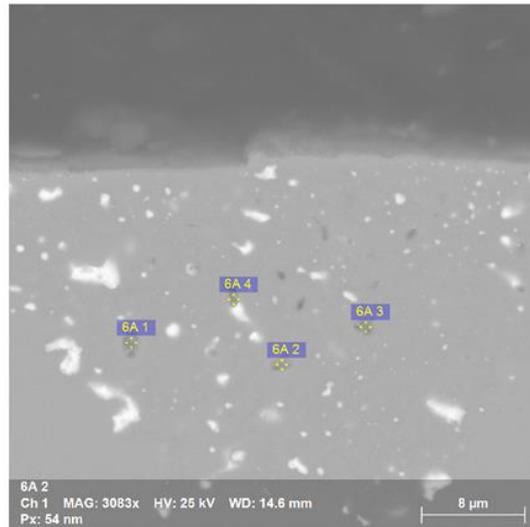
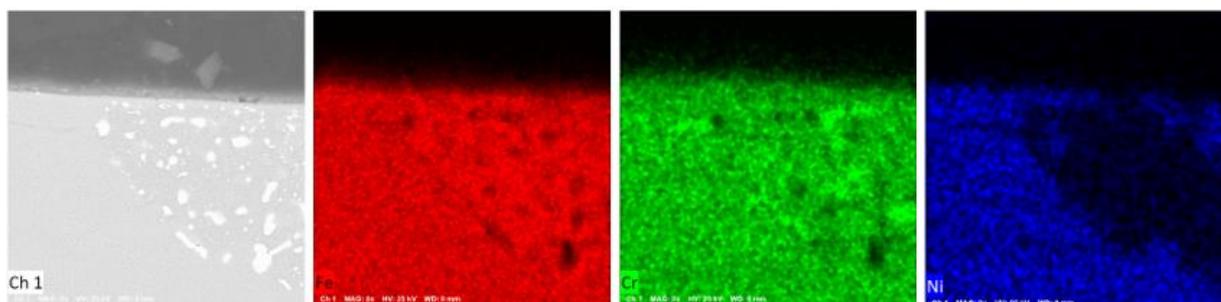


Figura 5.18 - EDS puntuale sul campione A240129 a 5000 x.

Tabella 5.4 - % in massa rilevata dall'EDS puntuale con rif, alla Figura 5.18.

Acciaio	Fe%	Cr%	Ni%	Mn%	S%	Pb%
A240129 1 (6A 1)	47.76	11.07	2.25	17.21	11.96	2.38
A240129 2 (6A 2)	62.27	21.57	2.46	0.20	1.25	1.65
A240129 3 (6A 3)	73.43	12.84	1.87	0.11	0.67	1.08
A240129 4 (6A 4)	36.13	16.31	1.46	14.92	13.38	3.73

Per confermare questi dati è stato analizzato anche un altro punto del campione su cui è stata effettuata una mappa composizionale ad ingrandimento 5000 x, riportata in *Figura 5.19*. Anche in questa zona è evidente penetrazione di Pb, forte dissoluzione di Ni e Mn, ma anche Fe e Cr che in alcune zone sono meno concentrati, e non si vede formazione di ossido superficiale (la zona ad alta concentrazione di ossigeno si trova in corrispondenza della resina per l'inglobatura del campione).



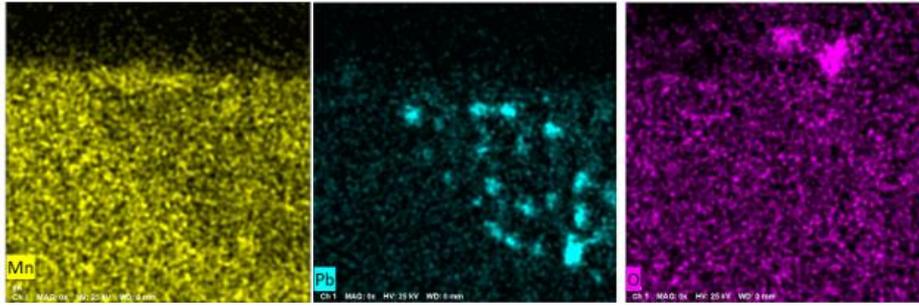


Figura 5.19 - Mappa composizionale A240129 a 5000 x.

Con riferimento all'immagine in *Figura 5.12,d*, a maggiore ingrandimento (10000 x), sono state effettuate due *line scan* che mettono in evidenza l'assenza di ossido superficiale (*Figura 5.20*). In questa zona, nonostante l'assenza dell'ossido superficiale, non si vede penetrazione Pb, quindi si potrebbe ipotizzare un distacco dell'ossido dalla superficie avvenuto durante il lavaggio o in seguito a lappatura del campione durante la preparativa metallografica, ma anche la presenza di un ossido particolarmente sottile e difficilmente individuabile

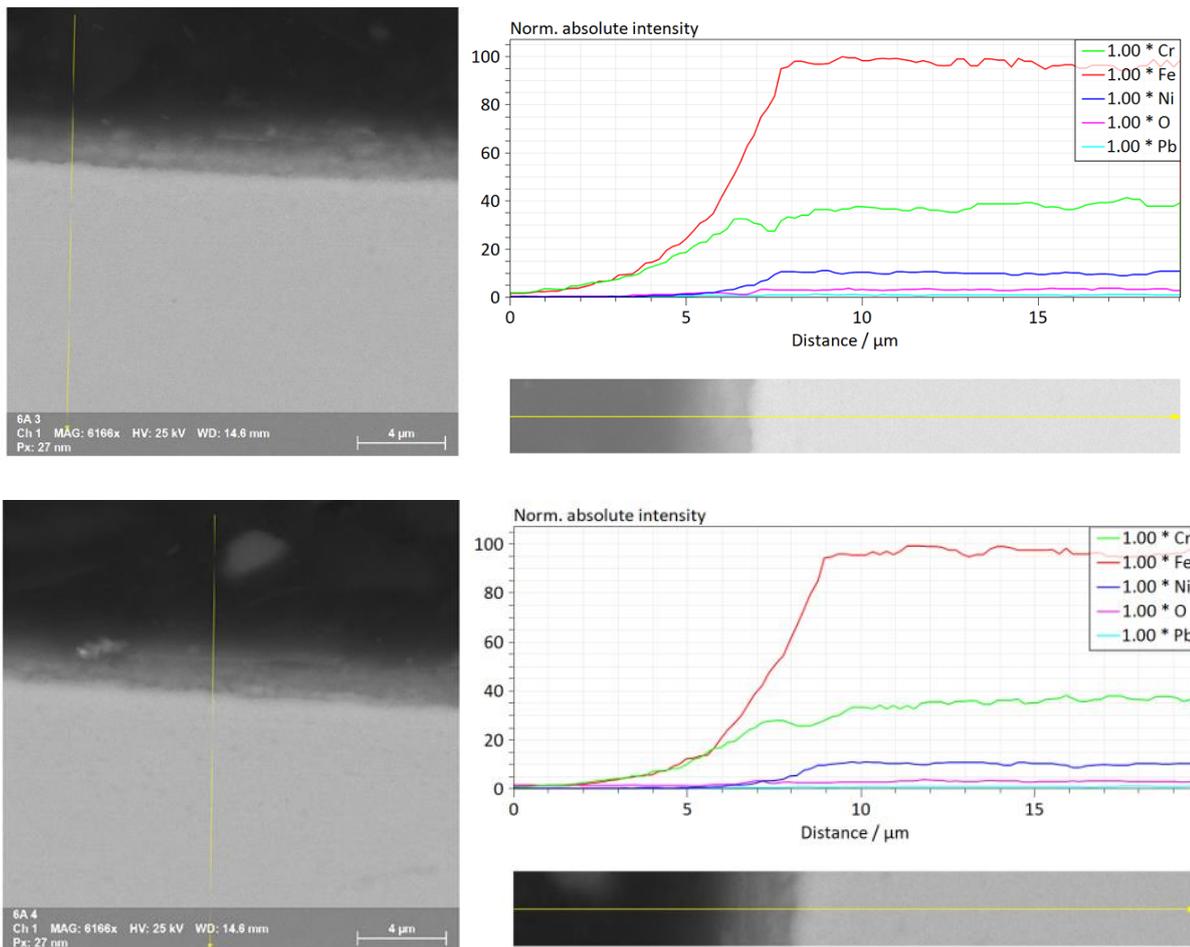


Figura 5.20 - Line scan A240129 a 10000 x in due diversi punti della stessa area.

5.4.3_Campioni ad alta rugosità: morfologia della superficie

Sul campione lavato A240131 è stato effettuato SEM/EDS anche sulla superficie, per investigare meglio l'entità dell'ossido superficiale in termini di morfologia e composizione chimica. Già dalle prime immagini è evidente che la morfologia superficiale del campione è molto irregolare, con zone attaccate dal Pb e zone in cui non vi è ossido protettivo, come mostrato in *Figura 5.21*.

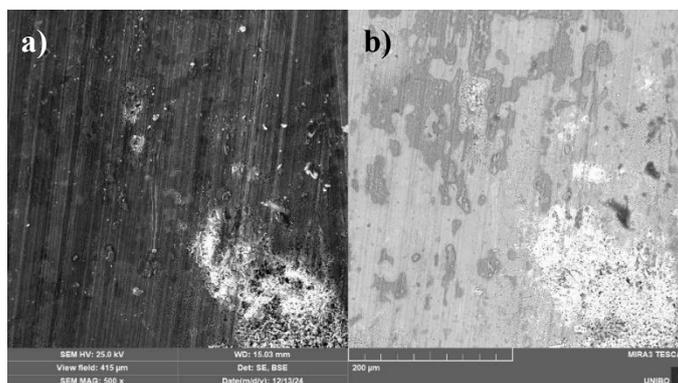


Figura 5.21 - Immagine al SEM della superficie del campione ad alta rugosità (A240131): (a) SE; (b) BSE.

Su questa zona, ad ingrandimento 500 x, è stata effettuata una *line scan* (*Figura 5.22*) che conferma una forte disomogeneità anche nella composizione chimica della superficie analizzata. L'andamento di O è poco regolare: i picchi di O si trovano in corrispondenza dei picchi di Cr e Mn, indicando la probabile presenza di ossidi misti Cr-Mn (effettivamente rilevati anche con XRD). Non si può comunque escludere la presenza di magnetite. Tra 280 e 300 µm, in corrispondenza della regione più chiara della superficie del campione, sono evidenti i picchi di S, Pb e Mo. I segnali di questi tre elementi sono sovrapposti, ma la morfologia e l'aspetto "chiaro" nelle immagini SEM BSE della zona in questione suggerisce la presenza di Pb, per via dell'alto numero atomico di questo elemento.

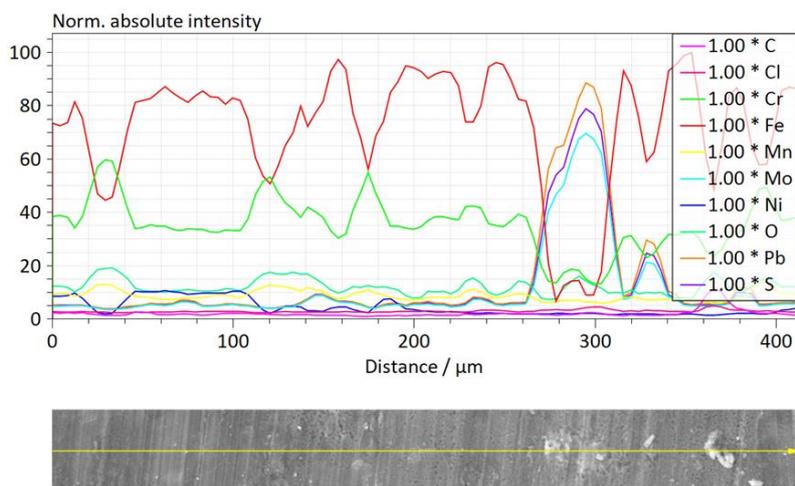


Figura 5.22 - Line scan sulla superficie del campione A240131 a 500 x.

In altre due regioni del campione, con morfologia molto diversa tra loro, è stato effettuato l'EDS puntuale (ingrandimento 5000 x) per stabilirne la composizione chimica. Dall'analisi dei punti nella prima zona (*Figura 5.23,a*) si evidenziano alte percentuali di Pb e S, con percentuali rilevanti anche di O, coerenti con la presenza di PbSO₄ rilevato all'XRD. La morfologia dell'area è riconducibile alla fase ferritica formata in seguito a dissoluzione. L'analisi della seconda zona (*Figura 5.23,b*) rivela la presenza di un ossido superficiale disomogeneo, sia per morfologia che per composizione chimica; le percentuali di Fe e Cr suggeriscono la presenza di magnetite nel punto 1 e di spinello Fe-Cr nei punti 2 e 3. Le basse percentuali di Mn fanno escludere la presenza di ossidi misti Cr-Mn in questa zona del campione. Anche in questa seconda regione si riscontrano tracce di Pb. Le percentuali in massa degli elementi di lega rilevate dall'EDS sono riportate in *Tabella 5.5*.

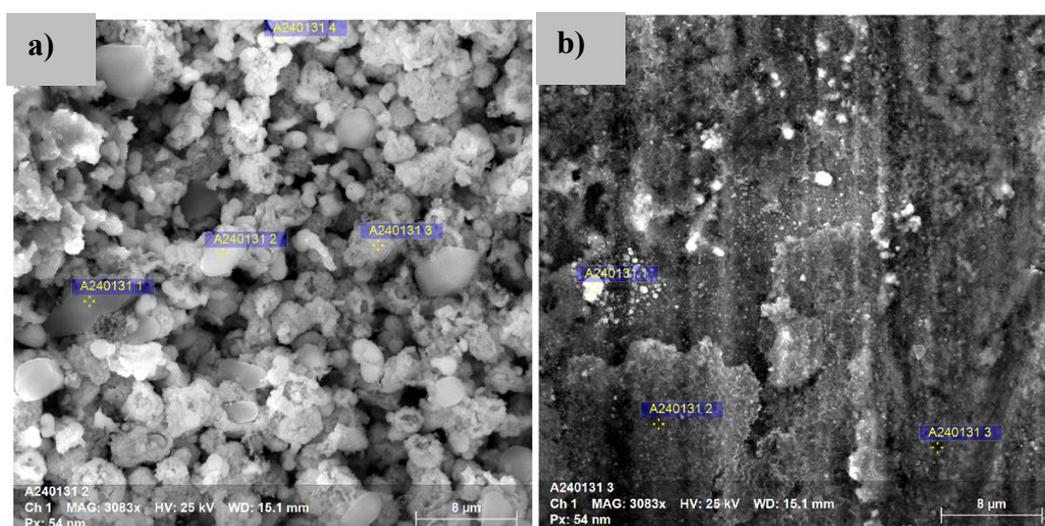


Figura 5.23 - EDS puntuale sulla superficie del campione A240131 a 5000 x: (a) area 1; (b) area 2.

Tabella 5.5 - % in massa rilevata dall'EDS puntuale con rif, alla Figura 5.23.

Acciaio	Fe%	Cr%	Ni%	Mn%	Mo%	O%	S%	Pb%
A240131 1 (a)	7.10	-	0.01	0.08	-	6.14	39.52	33.04
A240131 2 (a)	8.79	-	0.07	0.17	-	12.01	29.27	36.76
A240131 3 (a)	9.39	-	0.11	0.19	2.40	12.22	11.01	61.38
A240131 4 (a)	5.07	-	0.01	0.07	3.61	8.28	10.60	10.66
A240131 1 (b)	53.98	16.59	0.43	2.58	0.72	15.93	-	1.31
A240131 2 (b)	30.01	35.90	0.39	4.26	1.02	21.65	0.13	1.20
A240131 3 (b)	30.44	30.64	0.61	2.99	1.29	24.18	0.27	0.95

5.4.4_Campioni ad alta rugosità: *cross-section* del campione non lavato

Per un'analisi più completa, uno dei due campioni, in questo caso l'A240129, è stato tagliato e inglobato prima del lavaggio ed è stato analizzato al SEM in *cross-section*. Dalle immagini al SEM relative all'interfaccia campione-Pb vediamo uno strato di ossido sottile, abbastanza continuo, ma non molto omogeneo, come mostrato in *Figura 5.24*. Su quest'area, con ingrandimento 5000 x, sono state effettuate una mappa composizionale e una *line scan*.

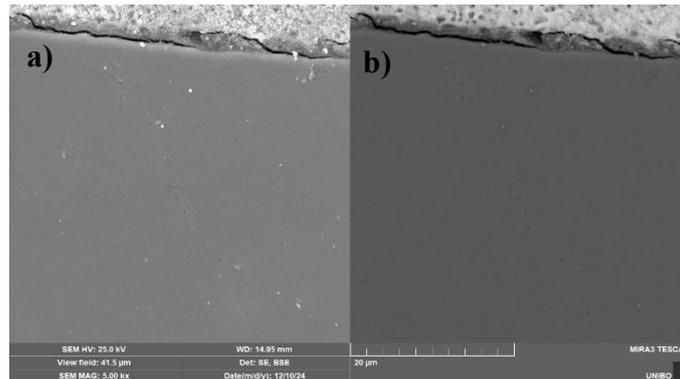


Figura 5.24 - Immagine al SEM del campione ad alta rugosità non lavato (A240129): (a) SE; (b) BSE.

La mappa composizionale, riportata in *Figura 5.25*, evidenzia l'assenza di penetrazione di Pb e la formazione di uno strato di ossido superficiale apparentemente protettivo anche contro la dissoluzione degli elementi di lega dell'acciaio. La distribuzione di Fe, Cr, Ni e Mn, infatti, sembra essere piuttosto omogenea anche se l'ossido superficiale non appare molto denso e continuo.

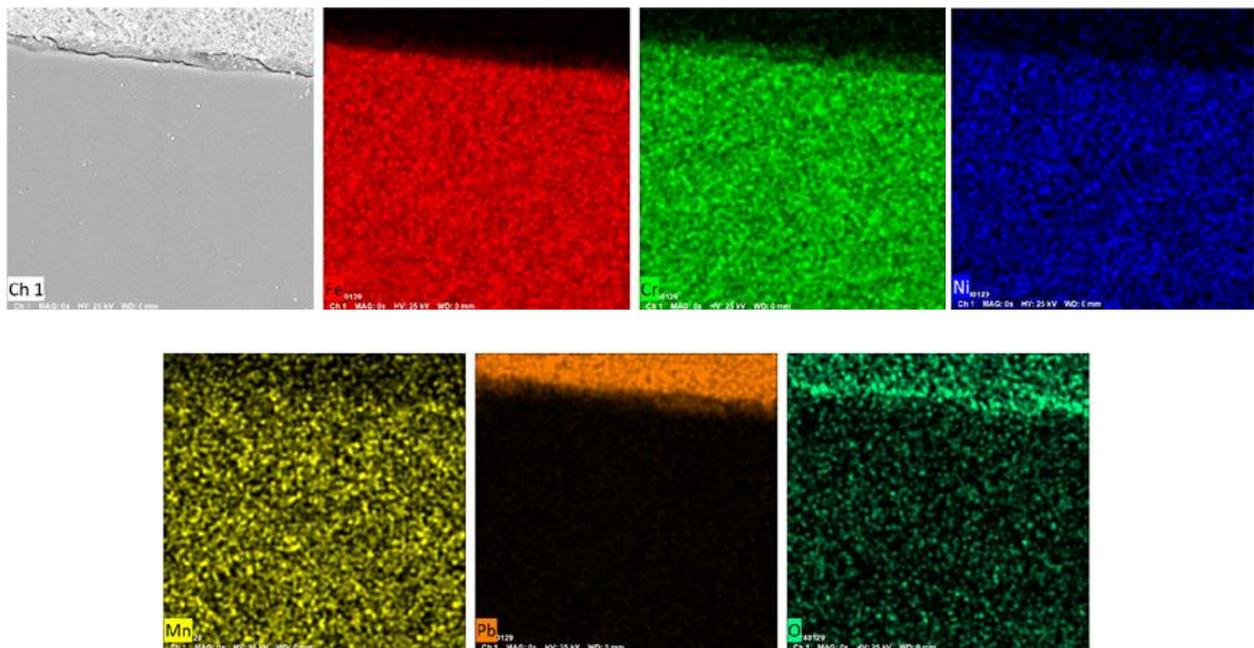


Figura 5.25 - Mappa composizionale A240129 non lavato a 5000 x.

Anche i risultati della *line scan*, riportati in *Figura 5.26*, confermano l'assenza di penetrazione di Pb e mostrano un andamento piuttosto costante degli elementi di lega (Ni, Fe e Cr). L'unico picco di O evidenziato sembra essere più in corrispondenza del Pb, presente sulla superficie del campione non lavato, che in corrispondenza dell'interfaccia.

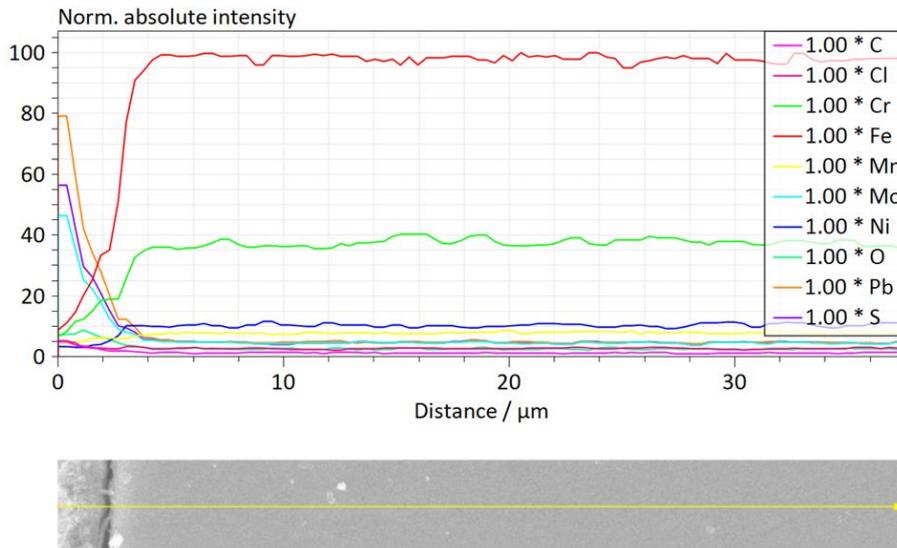


Figura 5.26 - Line scan A240129 non lavato a 5000 x.

Per determinare meglio la composizione e lo spessore dell'ossido superficiale sono state effettuate diverse analisi a maggior ingrandimento. Le immagini al SEM a 25000 x, in *Figura 5.27*, mostrano la formazione di un ossido superficiale piuttosto continuo, ma non omogeneo, sulla superficie del campione e ne evidenziano una possibile stratificazione. In alcune zone lo strato di ossido (scuro ai BSE *detector*), infatti, sembra alternarsi al Pb (chiaro ai BSE *detector*).

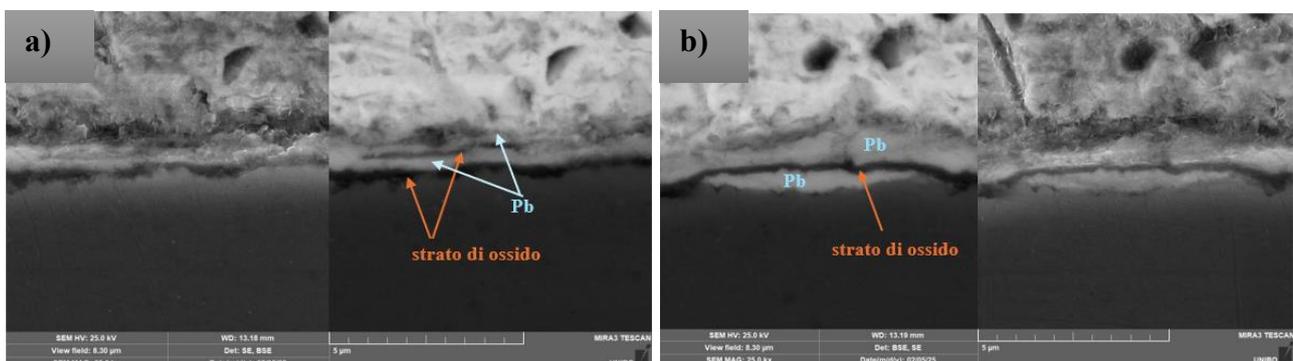


Figura 5.27 - Immagine al SEM del campione ad alta rugosità non lavato (A240129): (a) area 1; (b) area 2.

In entrambe le aree sono stati effettuati *line scan* e EDS puntuale e sull'area 2 è stata effettuata anche una mappa composizionale ad ingrandimento 25000 x.

Dalla *line scan* della prima area analizzata (Figura 5.28,a) si evidenzia un picco di O in corrispondenza dell'interfaccia campione-Pb, in particolare da 2.5 a 4 μm circa. Questa zona comprende sia Pb (zona chiara), che il sottilissimo strato di ossido (zona scura); assieme a O crescono Cr e Fe, ma, non avendo effettuato l'XRD su questo campione, non è possibile affermare con certezza che si tratti dello spinello Fe-Cr. L'andamento di Pb ne suggerisce la presenza anche qualche μm al disotto della superficie del campione, mentre l'andamento degli elementi di lega (Fe, Cr e Ni) sembra abbastanza regolare. Risultati analoghi sono stati trovati analizzando una seconda area del campione. Della *line scan* di questa area (Figura 5.28,b) si riportano gli andamenti solo degli elementi rilevanti per facilitarne la visualizzazione: il livello di O è più alto da 3 a 4 μm di profondità con un chiaro picco a 3.5 μm , in corrispondenza della zona scura, indicando la presenza di ossido superficiale. In questo caso, in corrispondenza del picco di O è visibile anche un picco di Cr, mentre Fe sembra maggiormente concentrato nella regione sottostante l'ossido.

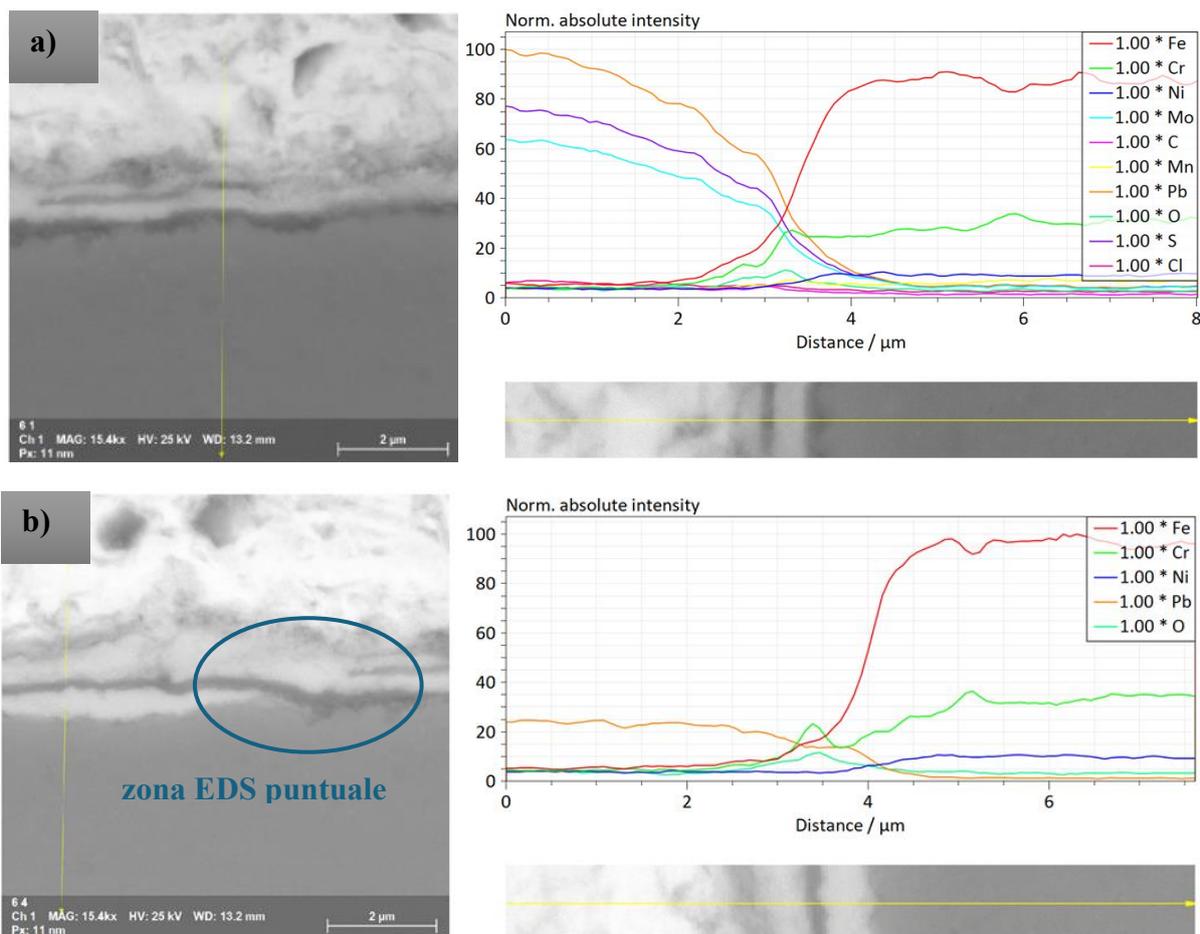


Figura 5.28 - Line scan A240129 non lavato a 25000 x: (a) area 1; (b) area 2.

L'EDS puntuale sull'area 1 (*Figura 5.29,a*) conferma la presenza di un sottilissimo strato di ossido che, per le alte percentuali di O e Fe rilevate nel punto 1, sembra essere magnetite; in questo punto viene rilevato anche Pb. Nei punti 6 e 7 e nelle aree 2 e 3, immediatamente sotto lo strato di ossido, vediamo una bassa percentuale di O, tracce di Pb e bassa concentrazione di Ni, Cr e Mn. Il punto 4 corrisponde plausibilmente al materiale *bulk*, mentre 5 è il Pb che si trova sopra la superficie del campione. Sull'area 2, l'EDS puntuale è stato eseguito a maggior ingrandimento (40000 x) con focus sulla zona cerchiata in *Figura 5.28,b*. I punti e le aree analizzate sono riportate in *Figura 5.29,b*. Le concentrazioni di O nei punti 1,5 e 6, e anche nel punto 2 seppur in quantità minore, suggeriscono la presenza di uno strato di ossido misto, probabilmente spinello Fe-Cr date le percentuali di questi due elementi; in questi punti è evidente anche la presenza di Pb. Tracce di Pb sono presenti anche nell'area immediatamente sottostante all'ossido (punto 7) nel *bulk* del campione (punto 3 e area 4). Le percentuali degli elementi rilevati tramite EDS puntuale sono riportati in *Tabella 5.6*.

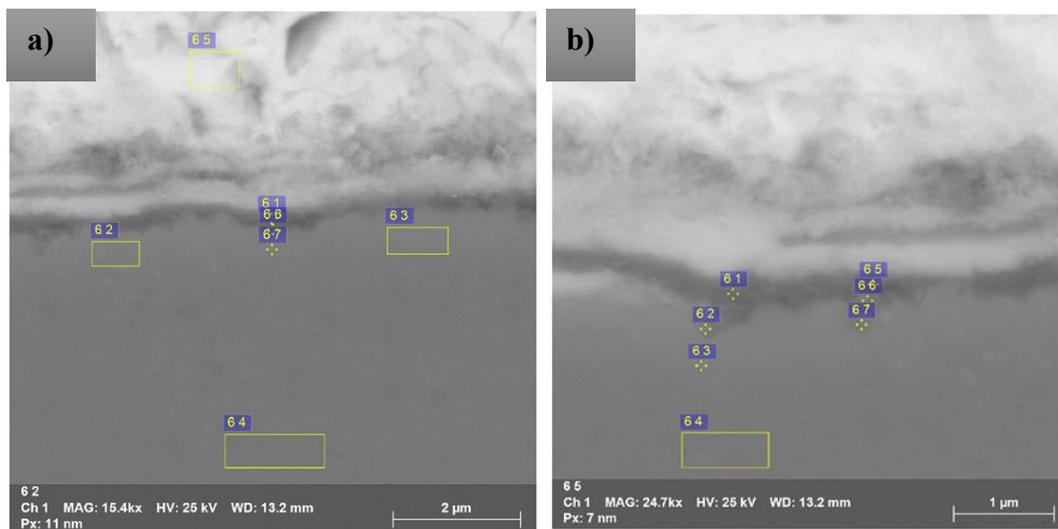


Figura 5.29 - EDS puntuale sul campione A240129 non lavato: (a) area 1 a 25000 x; (b) area 2 a 40000 x.

Tabella 5.6 - % in massa rilevata dall'EDS puntuale con rif, alla Figura 5.29.

Acciaio	Fe%	Cr%	Ni%	Mn%	O%	Pb%
A240129 1 (6 1, a)	46.23	16.00	4.19	1.22	13.74	17.81
A240129 2 (6 2, a)	72.24	12.51	9.15	0.52	1.92	3.36
A240129 3 (6 3, a)	71.99	12.83	10.18	0.52	1.77	2.51
A240129 4 (6 4, a)	72.17	16.32	9.27	1.35	-	0.53
A240129 5 (6 5, a)	1.98	0.59	0.25	0.03	8.16	88.99
A240129 6 (6 6, a)	76.34	10.65	5.20	0.37	2.35	4.77
A240129 7 (6 7, a)	74.87	13.12	8.30	0.47	1.13	1.96

A240129 1 (6 1, b)	25.00	18.61	3.21	2.81	18.69	30.71
A240129 2 (6 2, b)	42.14	18.86	5.62	1.49	13.16	20.09
A240129 3 (6 3, b)	67.49	14.04	9.91	0.65	3.38	4.18
A240129 4 (6 4, b)	73.24	14.23	9.73	0.66	0.42	1.58
A240129 5 (6 5, b)	28.29	16.51	2.97	1.81	16.59	33.08
A240129 6 (6 6, b)	34.69	17.81	3.50	1.58	18.31	23.29
A240129 7 (6 7, b)	62.93	12.62	4.53	0.74	6.97	11.84

Non essendo stato effettuato l'XRD su questo specifico campione non è possibile stabilire con certezza la composizione dell'ossido, ma, in entrambe le aree, è possibile affermare che si è formato un sottile strato di ossido (spessore inferiore al μm) che risulta abbastanza protettivo.

La mappa dell'area 2, riportata in *Figura 5.30*, ha confermato la formazione di uno strato di ossido protettivo contro la penetrazione di Pb. L'unico evidente danno da corrosione sembra essere ossidazione intergranulare (a destra dell'area analizzata).

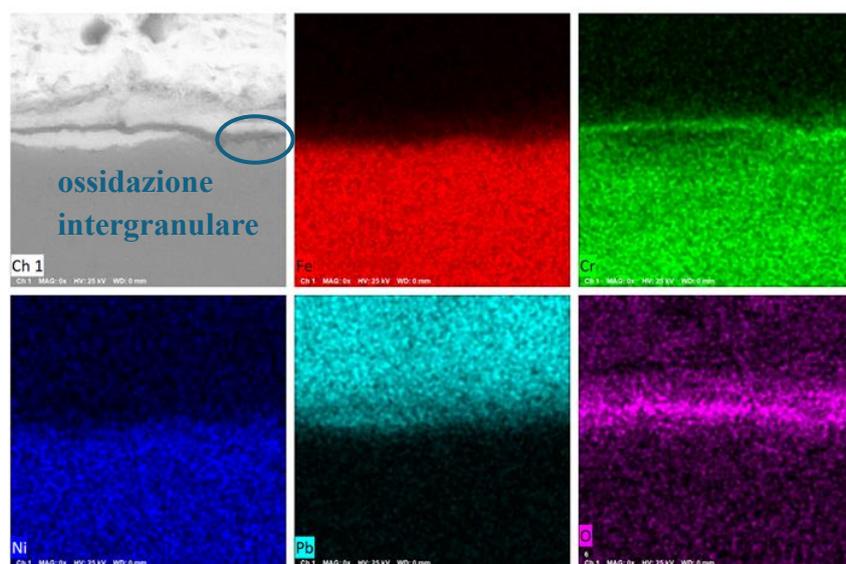


Figura 5.30 - Mappa composizionale A240129 non lavato a 25000 x.

Il campione ad alta rugosità non lavato sembra essersi comportato bene, evidenziando solo alcune aree in cui è avvenuta ossidazione intergranulare non protettiva, ma non penetrazione di Pb.

5.4.5_Campioni a rugosità intermedia: analisi in *cross-section*

Dall'analisi in *cross-section* dei campioni a rugosità intermedia esposti in Pb liquido e lavati con *magic solution*, con un focus sull'interfaccia tra il campione e la resina, risulta evidente un forte danno da corrosione in termini di penetrazione di Pb sul campione A240133. In questo campione sono presenti zone con estesa e profonda penetrazione di Pb, ossidazione intergranulare non protettiva e formazione di creteri sulla superficie (*Figura 5.31,a*), e zone con penetrazione di Pb localizzata e meno profonda (*Figura 5.31,b*). Il campione A240134, invece, non sembra avere penetrazione di Pb, ma è evidente la presenza di ossidazione intergranulare (*Figura 5.31,c*) e l'ossido superficiale sembra non essersi proprio formato (*Figura 5.31,d*).

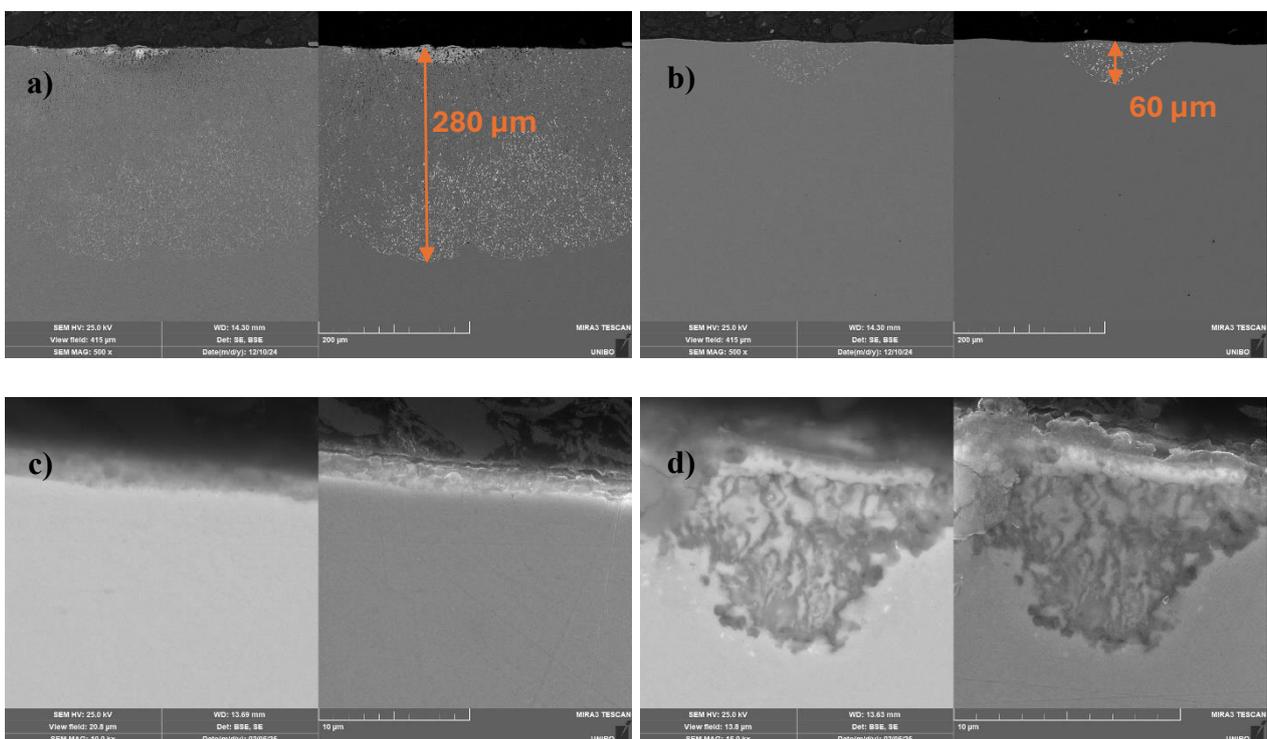


Figura 5.31 - Immagini al SEM dei campioni a rugosità intermedia esposti in Pb e lavati: (a) A240133 con 280 μm di penetrazione di Pb estesa; (b) A240133 con 60 μm di penetrazione di Pb localizzata; (c) A240134 con assenza di ossido superficiale; (d) A240134 con ossidazione intergranulare non protettiva.

Sulla zona rappresentata in *Figura 5.31,a* sono state effettuate una mappa composizionale e una *line scan* per evidenziare la profondità del danno da corrosione.

La mappa composizionale, in *Figura 5.32*, mostra chiaramente profonda penetrazione di Pb e dissoluzione di Ni. Anche Cr e Mn sembrano essersi parzialmente dissolti: il segnale di Cr risulta molto meno intenso vicino alla superficie, mentre la distribuzione di Mn non è omogenea sull'area presa in esame. Mn, infatti, sembra essere più concentrato sotto la zona con più alto tenore di ossigeno, segue una regione in cui il segnale è più debole e, al disotto della zona interessata da

penetrazione di Pb e dissoluzione di Ni, torna ad essere più intenso. Chiaramente non si è formato ossido superficiale: O risulta concentrato nella stessa area in cui sono molto intensi il segnale di Pb e S, sicuramente laddove mancano Fe e Cr. Anche in questo caso è necessario notare che Pb e S sono segnali sovrapposti, quindi quello in superficie potrebbe essere semplicemente Pb, ma non si può escludere la presenza del PbSO_4 rilevato su questo campione dall'analisi all'XRD.

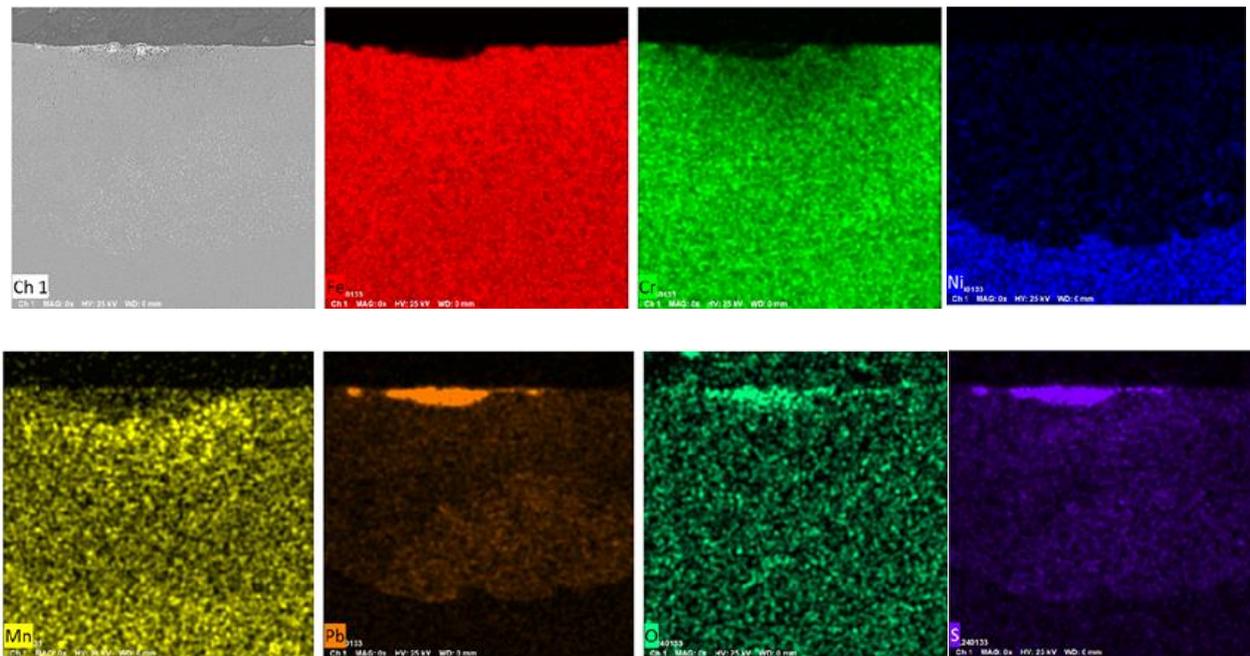


Figura 5.32 - Mappa composizionale A240133 a 500 x.

La *line scan* presenta risultati concordi alla mappa composizionale: il segnale del Pb mantiene livelli considerevoli fino a 300 μm , confermando penetrazione nel *bulk* del campione; il bassissimo livello di Ni è indice di dissoluzione e anche il livello di Cr è basso vicino all'interfaccia campione-resina. O sembra avere un picco tra 20 e 40 μm , in corrispondenza di alti livelli di Pb, S e Mo (coente con la presenza di PbSO_4), ma non sembra essersi formato uno strato di ossido superficiale sul campione. A circa 70 μm si osservano i picchi di Mn, S e Pb. Come sappiamo S e Pb hanno segnali sovrapposti, ma non possiamo escludere la presenza di MnS , rilevata dall'analisi XRD su questo campione. Il tratto iniziale, in cui si registra un picco di C, corrisponde alla resina con cui viene inglobato il campione. I risultati sono riportati in *Figura 5.33*.

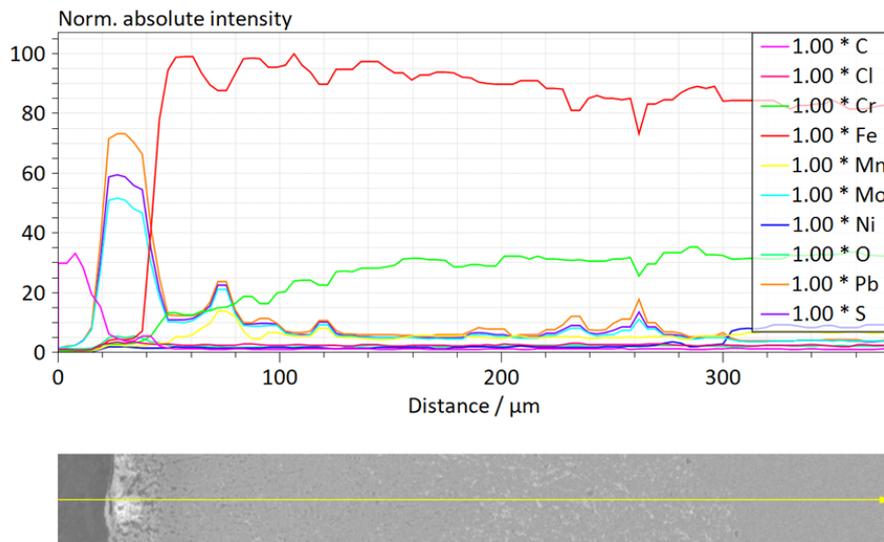


Figura 5.33 - Line scan A240133 a 500 x.

In corrispondenza dall'area in *Figura 5.31,c* è stata effettuata una *line scan* a 10000 x, per confermare l'assenza di ossido superficiale. Facendo riferimento alla *Figura 5.34*, il picco di O va da 3 a 5 μm e si trova in corrispondenza della macchia nera, probabilmente resina, ma anche in corrispondenza dell'interfaccia campione-resina, nella zona grigia poco dopo i 5 μm di profondità, dove dovrebbe essersi l'ossido. Come per il campione ad elevata rugosità (A240129), non si vede penetrazione di Pb. Anche in questo caso l'ossido superficiale non è ben visibile e potrebbe essersi staccato durante il lavaggio o in seguito a lappatura del campione durante la preparativa metallografica.

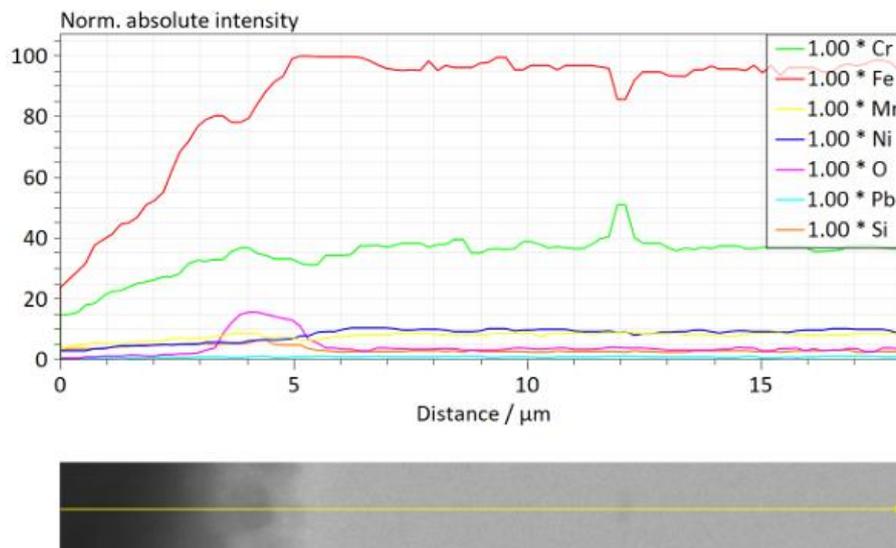


Figura 5.34 - Line scan A240134 a 10000 x.

In corrispondenza dall'area in *Figura 5.31,d* è stata effettuata mappa composizionale, riportata in *Figura 5.35*. In questa zona sembra si sia verificata ossidazione intergranulare, unico evidente danno da corrosione trovato su questo campione; gli ossidi formati sembrano ossidi misti Cr-Mn, perché il segnale di O è molto intenso in corrispondenza di questi due elementi, mentre in questa zona sempre esserci stata dissoluzione di Ni e Fe. Al disotto della zona interessata da ossidazione intergranulare vediamo forte dissoluzione di Ni e Mn.

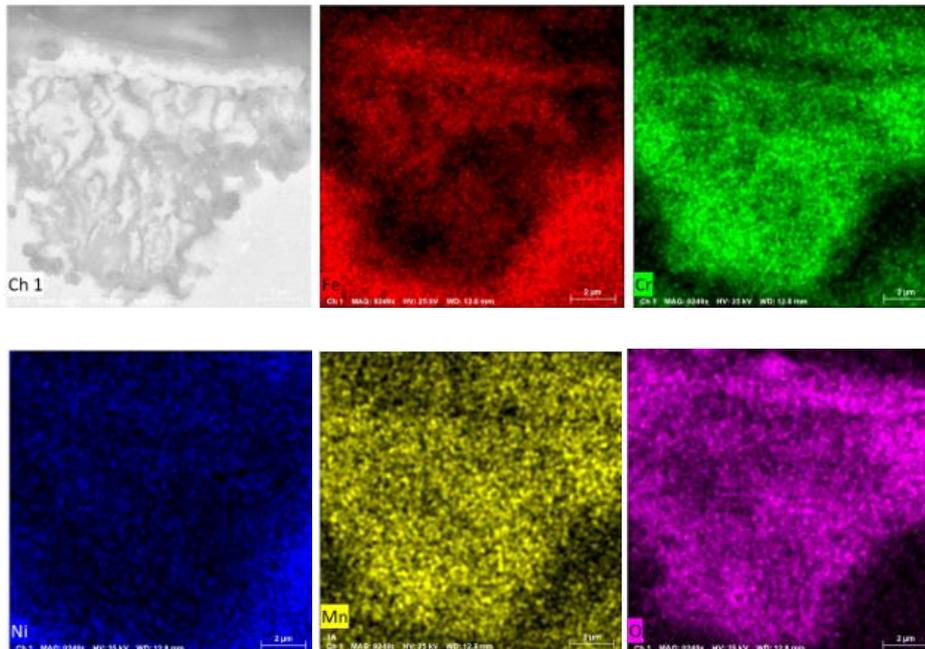


Figura 5.35 - Mappa composizionale A240134 a 15000 x.

5.4.6_Campioni a rugosità intermedia: morfologia della superficie

Sul campione lavato A240133 è stato effettuato SEM/EDS anche sulla superficie per investigare meglio l'entità dell'ossido superficiale, in termini di morfologia e composizione chimica. Già dalle prime immagini è evidente che la morfologia superficiale del campione è molto irregolare, con zone attaccate dal Pb e zone in cui non vi è ossido, come mostrato in *Figura 5.36*.

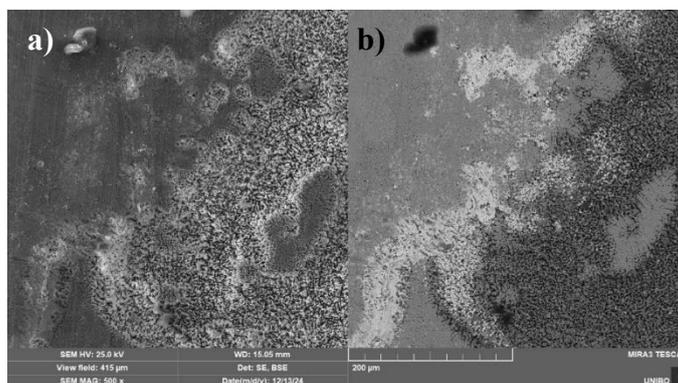


Figura 5.36 - Immagine al SEM della superficie del campione a rugosità intermedia (A240133): (a) SE; (b) BSE.

Su questa zona, ad ingrandimento 500 x, è stata effettuata una *line scan* (*Figura 5.37*) che conferma una forte disomogeneità anche nella composizione chimica della superficie analizzata. O è sempre piuttosto basso, ad eccezione di una prima regione, tra 0 e 120 µm, in cui sono alti i livelli di Fe e Cr. In questa zona potrebbe esserci spinello Fe-Cr e/o Fe₃O₄, ma la loro presenza non è stata confermata dalle analisi all'XRD. Il resto dell'area analizzata, da 120 a 400 µm, risulta fortemente danneggiata dalla corrosione con zone di ferrite (in corrispondenza dei picchi di Fe e bassa intensità degli altri elementi di lega) che si alternano al Pb.

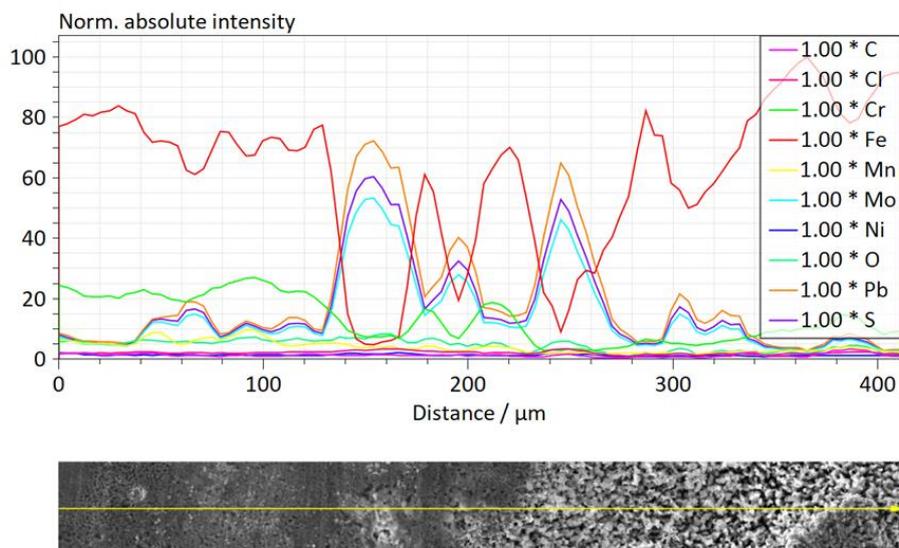


Figura 5.37 - Line scan sulla superficie del campione A240133 a 500 x.

In altre due regioni del campione, con morfologia molto diversa tra loro, è stato effettuato l'EDS puntuale (ingrandimento 5000 x) per stabilirne la composizione chimica. Nella prima area, in *Figura 5.38,a*, l'analisi compositiva puntuale ha rilevato la presenza di ferrite in tutti i punti analizzati, con quale traccia di Pb. Nella seconda area, in *Figura 5.38,b*, i punti 1 e 2 presentano percentuali rilevanti di O, probabilmente attribuibili alla presenza di un ossido superficiale. Date le percentuali di Fe e la morfologia porosa di quest'area, l'ossido potrebbe essere costituito da Fe_3O_4 , ma questo dato non può essere confermato perché l'XRD non ha rilevato la presenza di nessun ossido (ad eccezione del $PbSO_4$). Il punto 3 presenta percentuali minori di O, quindi potrebbe più attribuibile a materiale di *bulk* con tracce di ossido superficiale. In tutti e tre i punti sono presenti tracce di Pb. Le percentuali degli elementi rilevati tramite EDS puntuale sono riportati in *Tabella 5.7*.

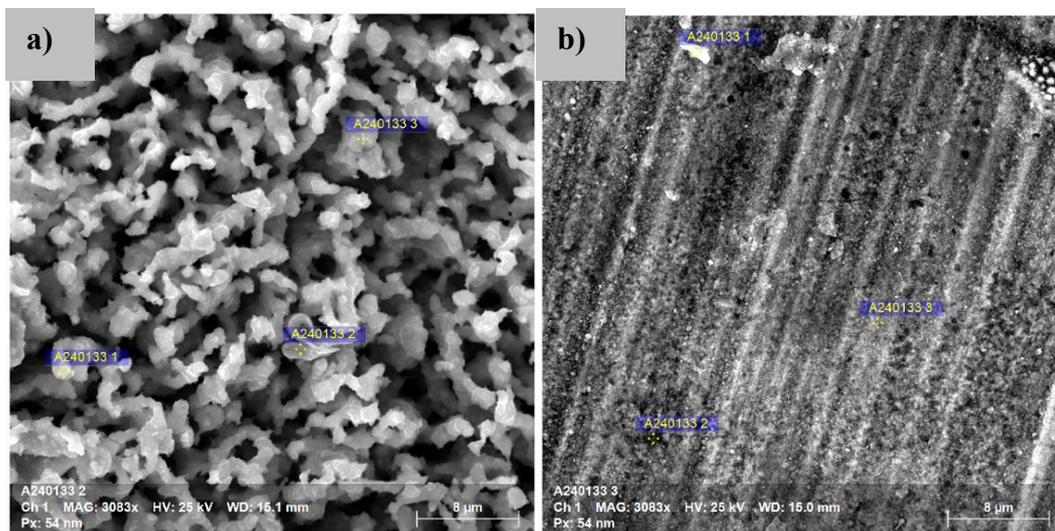


Figura 5.38 - EDS puntuale sulla superficie del campione A240133 a 5000 x: (a) area 1; (b) area 2.

Tabella 5.7 - % in massa rilevata dall'EDS puntuale con rif, alla Figura 5.38.

Acciaio	Fe%	Cr%	Ni%	Mn%	Mo%	O%	S%	Pb%
A240133 1 (a)	79.94	3.22	0.34	-	0.80	1.63	0.03	1.23
A240133 2 (a)	61.94	8.57	8.16	4.75	0.06	1.87	0.04	0.41
A240133 3 (a)	82.74	4.35	0.21	-	0.87	1.22	0.03	0.68
A240133 1 (b)	47.96	14.36	6.21	1.75	0.94	15.89	0.08	1.22
A240133 2 (b)	53.15	15.84	6.98	1.96	0.95	12.63	0.30	1.59
A240133 3 (b)	63.69	13.00	9.52	0.91	0.81	5.41	0.20	0.53

5.4.7_Campioni a rugosità intermedia: *cross-section* del campione non lavato

Per un'analisi più completa uno dei due campioni, in questo caso l'A240134, è stato tagliato e inglobato prima del lavaggio ed è stato analizzato al SEM in *cross-section*. Dalle immagini al SEM relative all'interfaccia campione-Pb vediamo uno strato di ossido sottile sulla superficie del campione analizzata (Figura 5.39,a). In alcuni punti l'ossido sembra essersi stratificato e si evidenzia anche la presenza di ossidazione intergranulare (Figura 5.39,b).

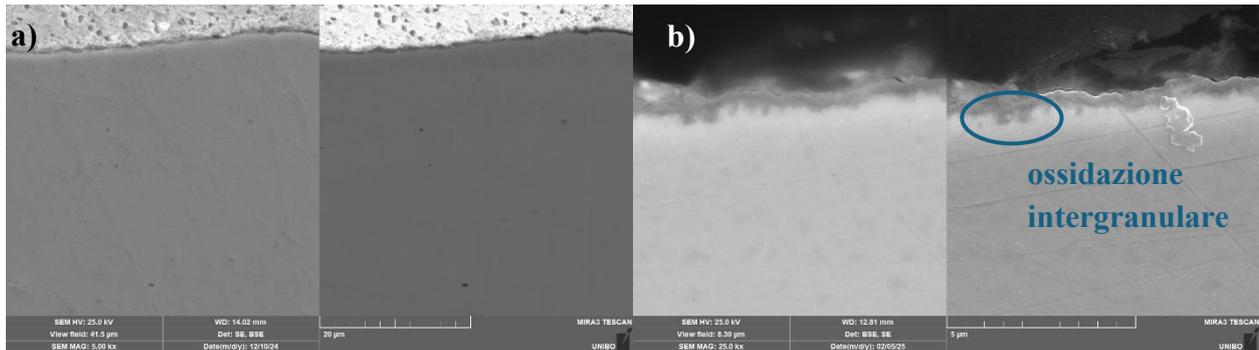


Figura 5.39 - Immagine al SEM del campione a rugosità intermedia non lavato (A240134): (a) ossido sottile e continuo; (b) stratificazione dell'ossido.

Sull'area riportata in Figura 5.39,a, con ingrandimento 5000 x, sono state effettuate una mappa composizionale e una *line scan*. La mappa composizionale, in Figura 5.40, evidenzia l'assenza di penetrazione di Pb nel campione e la formazione di uno strato di ossido superficiale sottile, ma piuttosto continuo e protettivo. La distribuzione degli elementi di lega (Fe, Cr, Ni e Mn) è omogenea.

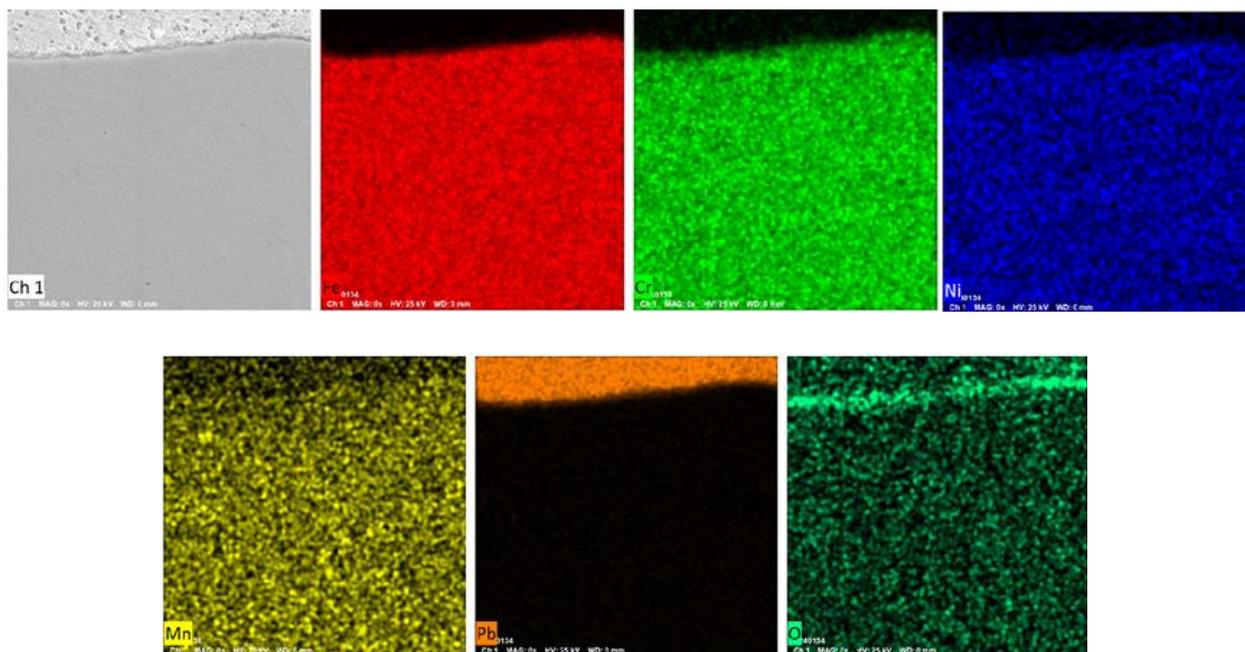


Figura 5.40 - Mappa composizionale A240134 non lavato a 5000 x.

La *line scan*, in *Figura 5.41*, conferma i risultati della mappa composizionale: non vi è penetrazione di Pb e sembra essersi formato un sottile strato di ossido, spesso 1-2 μm , che ha protetto il campione anche dalla dissoluzione di elementi di lega. L'andamento di Fe, Cr e Ni è, difatti, piuttosto costante lungo tutta la lunghezza analizzata. Il picco di O si trova in corrispondenza di un aumento di Fe e Cr, quindi l'ossido potrebbe essere spinello Fe-Cr, ma non avendo effettuato l'XRD su questo campione non è possibile affermarlo con certezza.

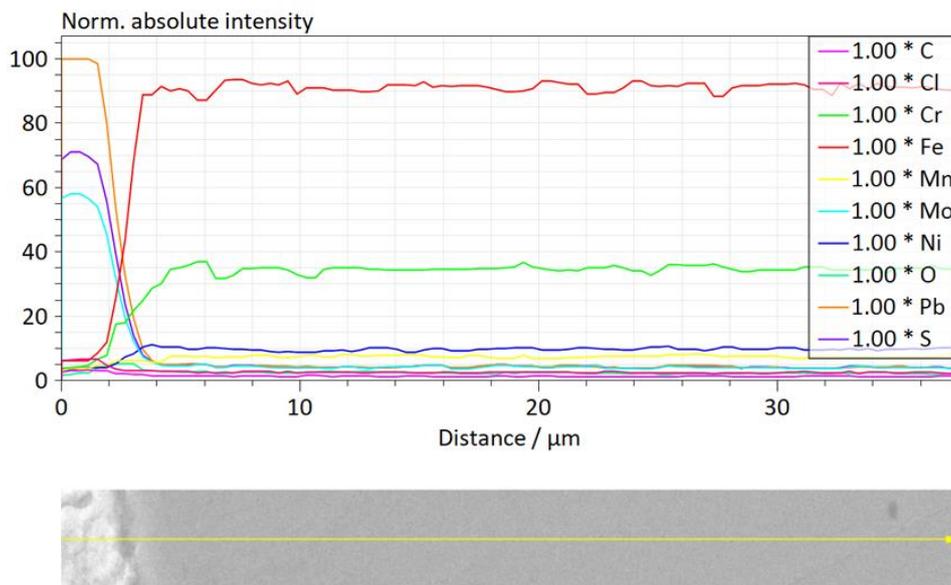


Figura 5.41 - Line scan A240134 non lavato a 5000 x.

Per determinare meglio la composizione e lo spessore dell'ossido superficiale sono state effettuate diverse analisi a maggior ingrandimento.

A 10000 x sono state effettuate due *line scan* i cui risultati sono riportati in *Figura 5.42*. In entrambe le linee il picco di O è visibile in corrispondenza dei picchi di Cr e Mn; questo indica la probabile presenza di ossidi misti Cr-Mn, mentre non si vede spinello Fe-Cr. Il picco di Fe si registra, infatti, dopo lo strato di ossido superficiale, come ad indicare una zona di maggiore concentrazione per attrazione di Fe verso la superficie. L'ossido è spesso circa 2-3 μm nel primo caso (*Figura 5.42,a*) e 1-2 μm nel secondo caso (*Figura 5.42,b*). In entrambi i casi il sottile strato di ossido sembra protettivo contro la penetrazione di Pb, mentre dall'andamento di Cr e Ni, i cui livelli risultano più bassi nell'area immediatamente adiacente all'ossido superficiale, possiamo ipotizzare un principio di dissoluzione.

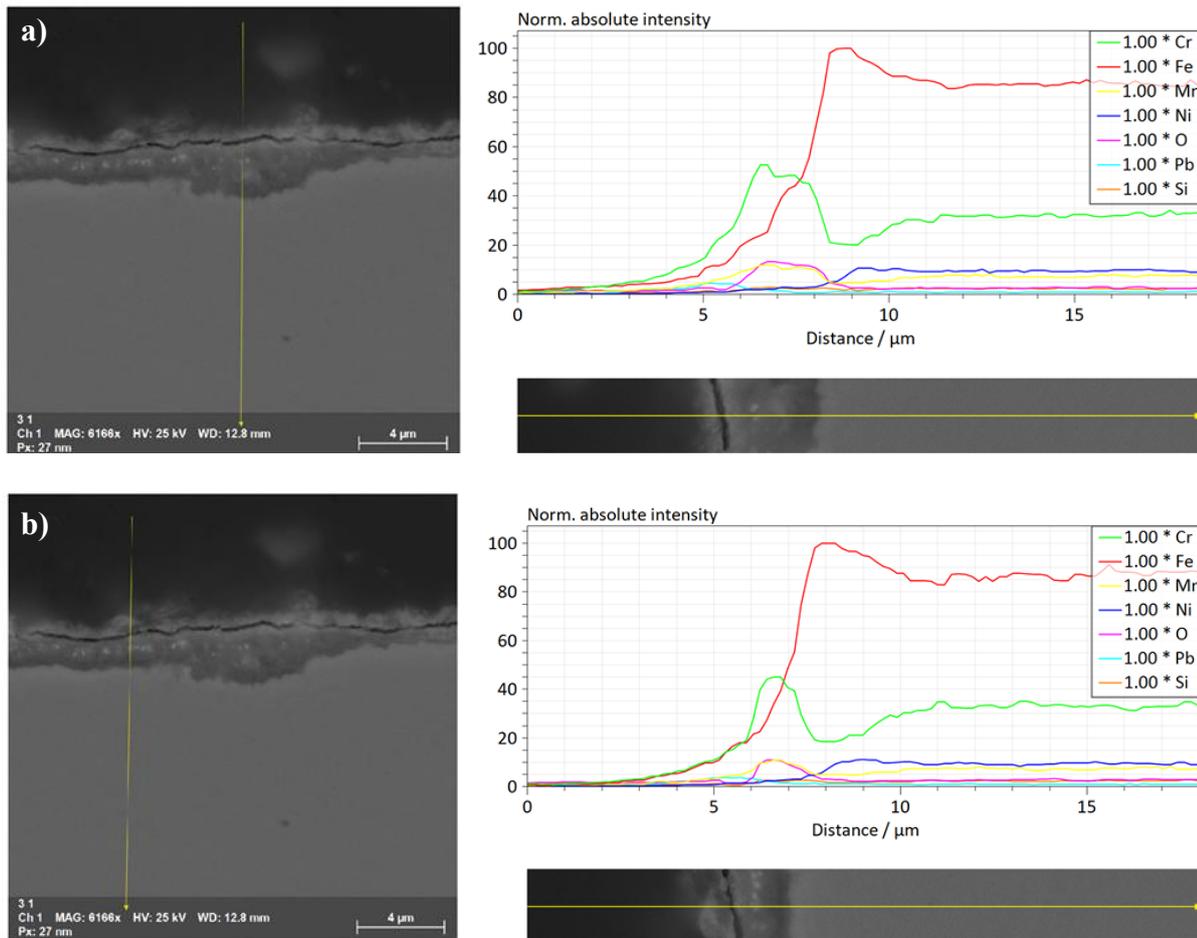


Figura 5.42 - Line scan A240134 non lavato a 10000 x: (a) linea 1; (b) linea 2.

All'interfaccia con il campione vediamo resina anche se il campione è non lavato e questo perché durante l'inglobamento del campione parte del materiale ha ricoperto lo strato di Pb depositato sopra il campione, come mostrato in *Figura 5.43*.

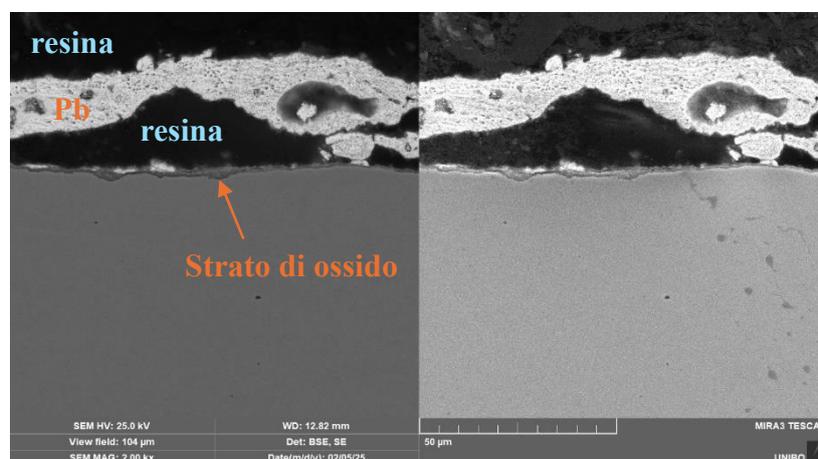


Figura 5.43 - Immagine al SEM del campione a rugosità intermedia non lavato (A240134).

A 25000 x, in un altro punto del campione, è stata effettuata un'analisi compositiva puntuale (*Figura 5.44*). I punti 3, 4 e 5 corrispondono all'ossido formatosi sulla superficie del campione: in questi punti è alta la percentuale di O, che potrebbe essersi legato con Fe e Cr, formando sia magnetite che spinello Fe-Cr; tuttavia anche la percentuale di Mn è alta quindi potrebbero essere presenti anche ossidi misti Cr-Mn. Anche in questo caso, non essendo stato effettuato l'XRD su questo campione, non è possibile stabilire con precisione quale sia la composizione dell'ossido superficiale. Pb è stato rilevato solo nel punto 4. Le aree 2 e 6, immediatamente sotto lo strato di ossido, presentano solo tracce di O e percentuali di Fe più elevate rispetto ai punti precedenti. L'area 1 è rappresentativa del *bulk* del campione. Le percentuali degli elementi rilevate dall'EDS puntuale sono riportati in *Tabella 5.8*.

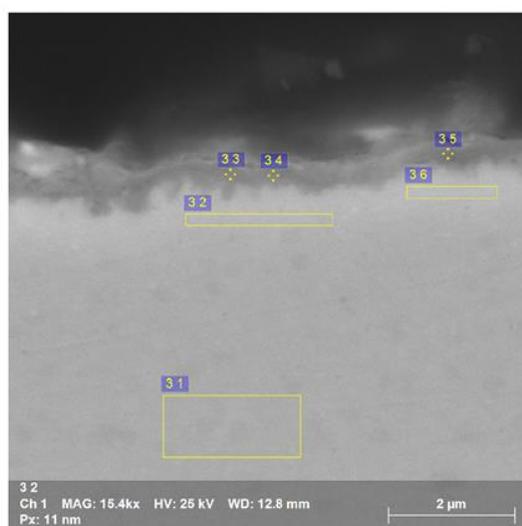


Figura 5.44 - EDS puntuale sul campione A240134 non lavato a 25000 x.

Tabella 5.8 - % in massa rilevata dall'EDS puntuale con rif, alla Figura 5.44.

Acciaio	Fe%	Cr%	Ni%	Mn%	O%	Pb%
A240134 1 (3 1)	71.15	17.12	9.65	1.14	-	-
A240134 2 (3 2)	72.53	14.51	9.74	0.64	1.63	-
A240134 3 (3 3)	47.06	25.49	3.63	5.16	14.68	-
A240134 4 (3 4)	43.60	23.15	3.80	4.90	14.98	7.62
A240134 5 (3 5)	45.12	23.96	4.22	6.01	16.08	-
A240134 6 (3 6)	72.39	13.63	9.58	1.10	2.32	-

Sempre con ingrandimento a 25000 x, è stata effettuata una mappa composizionale su una regione del campione che sembra aver subito ossidazione intergranulare (*Figura 5.45*). Così come nel campione non lavato ad alta rugosità (A240129), O sembra concentrato in corrispondenza di Cr e

Mn, indicando la presenza di ossidi misti Cr-Mn. Non si osserva, invece, penetrazione di Pb nel *bulk* del campione.

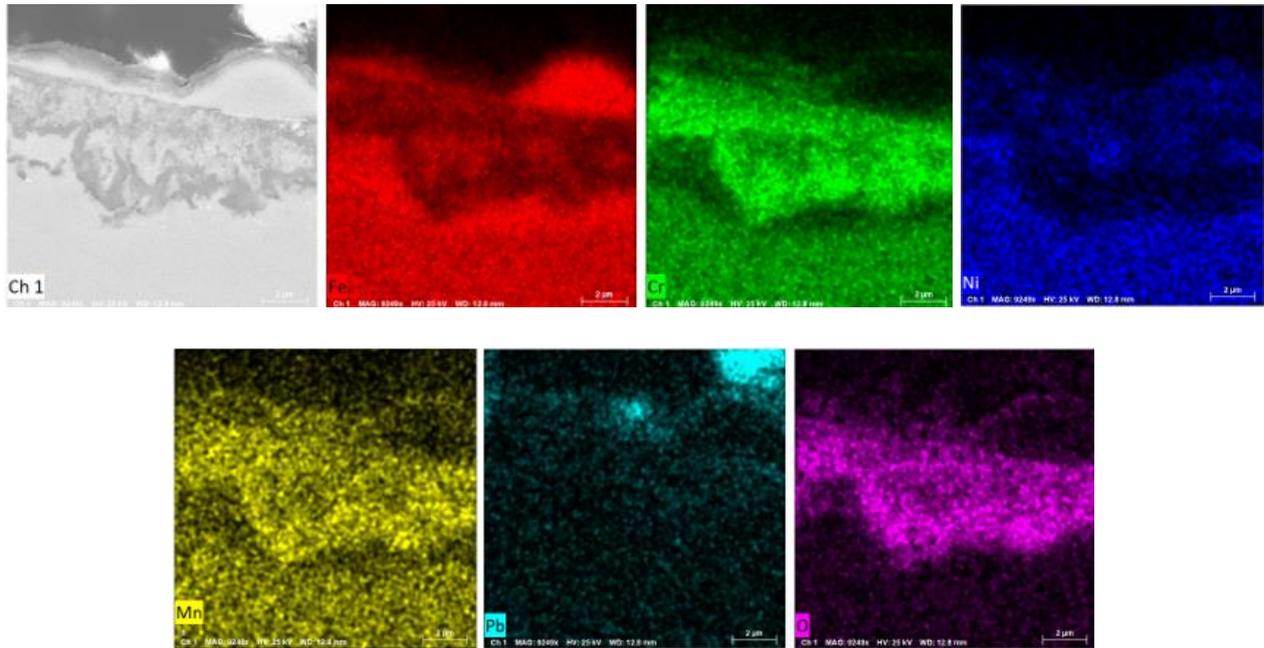


Figura 5.45 - Mappa composizionale A240134 non lavato a 25000 x.

Anche il campione a rugosità intermedia non lavato sembra essersi comportato bene, evidenziando solo alcune aree in cui è avvenuta ossidazione intergranulare, ma non penetrazione di Pb.

5.4.8_Campioni a bassa rugosità: analisi in *cross-section*

Dall'analisi in *cross-section* dei campioni a bassa rugosità esposti in Pb liquido e lavati con *magic solution*, con un focus sull'interfaccia tra il campione e la resina, vediamo la formazione di uno strato di ossido piuttosto continuo lungo la superficie del campione A240135 (Figura 5.46,a), ad eccezione di alcuni punti in cui sembra esserci stata ossidazione intergranulare (Figura 5.46,b); mentre il campione A240137 mostra evidenti danni da corrosione in termini di penetrazione di Pb. Su questo campione gli attacchi corrosivi sono localizzati in alcuni punti della superficie, in corrispondenza dei quali si vede chiaramente il punto di inizio penetrazione del Pb, probabilmente per assenza e/o danneggiamento dello strato di ossido superficiale. In questi punti si nota, infatti, una sorta di cratere da cui poi la corrosione si estende in profondità per circa 80 μm (Figura 5.46,c).

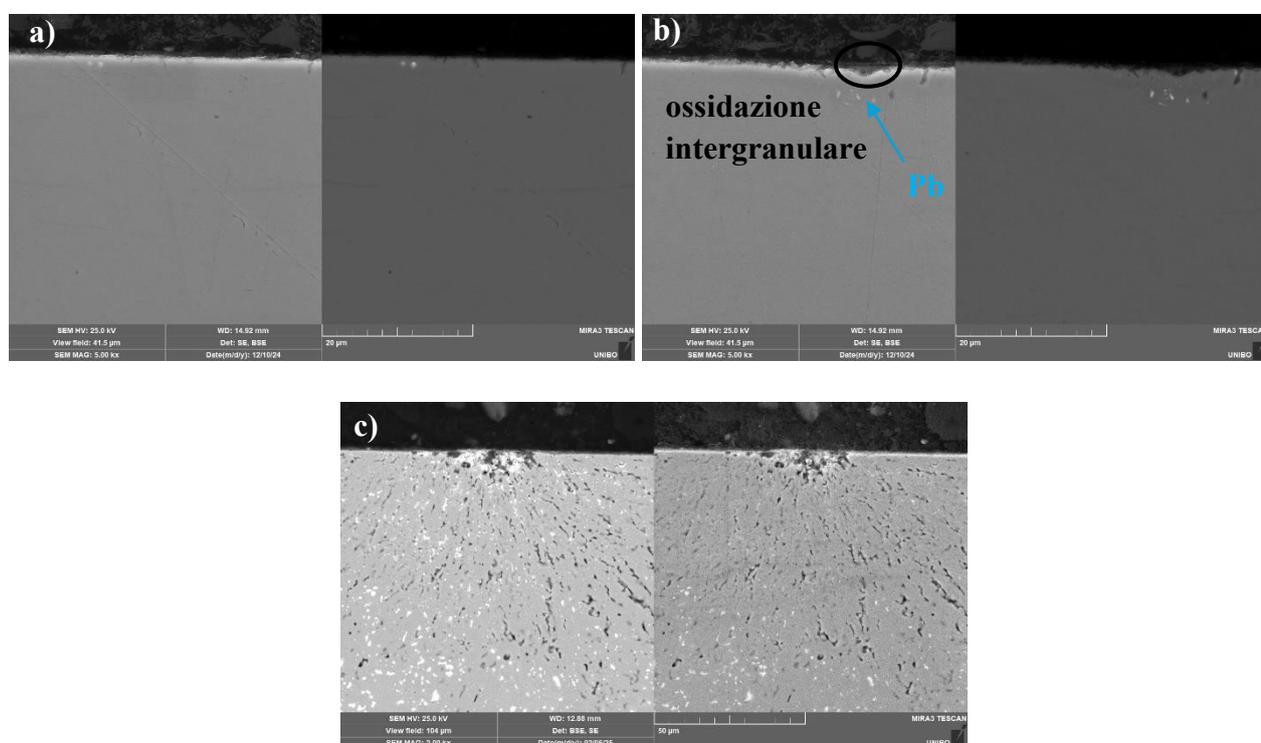


Figura 5.46 - Immagini al SEM dei campioni a bassa rugosità esposti in Pb e lavati: (a) A240135 con ossido superficiale continuo; (b) A240135 con possibile ossidazione intergranulare; (c) A240137 con penetrazione di Pb.

Con riferimento alla Figura 5.46,a, ad ingrandimento 5000 x, sono state effettuate una mappa composizionale (Figura 5.47) ed una *line scan* (Figura 5.48) per evidenziare la formazione dell'ossido superficiale: entrambe mostrano la formazione di un sottile strato di ossido (circa 1 μm) protettivo contro la penetrazione di Pb e la dissoluzione degli elementi di lega, la cui distribuzione appare omogenea all'interno dell'area analizzata. Stabilire la composizione dell'ossido a questo ingrandimento è difficile: l'andamento della *line scan* suggerisce la formazione dello spinello Fe-Cr

e/o magnetite, mentre dalla mappa lo strato di ossigeno sembra concentrato più in corrispondenza di Cr e Mn, ma anche Fe.

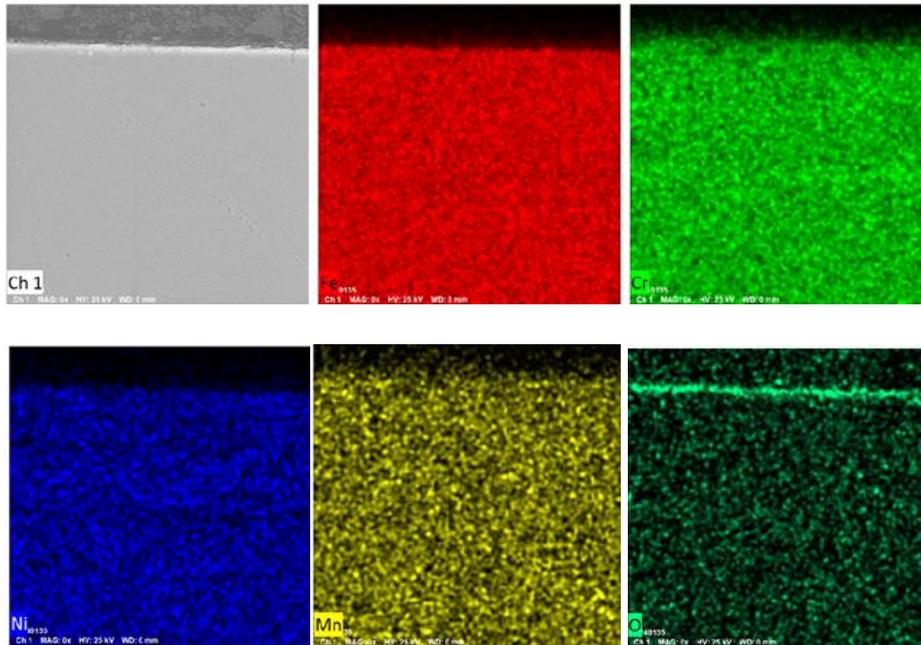


Figura 5.47 - Mappa composizionale A240135 a 5000 x.

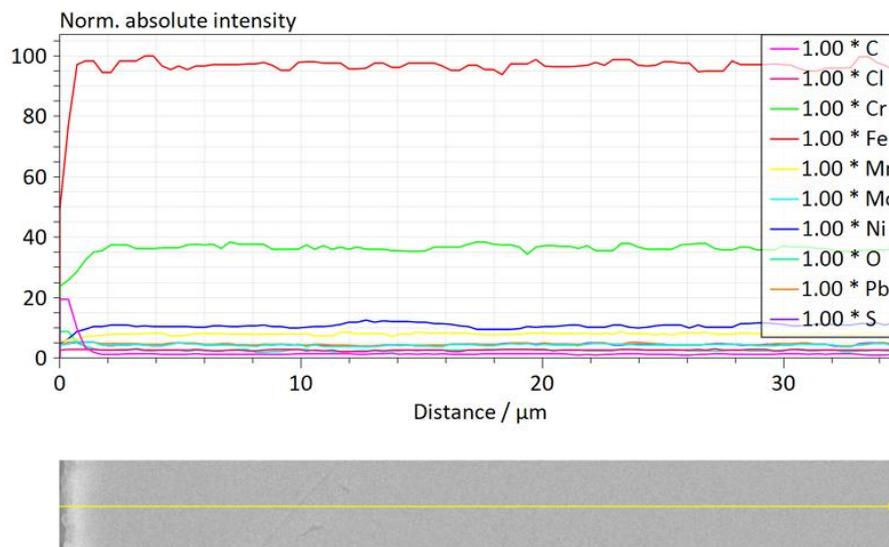


Figura 5.48 - Line scan A240135 a 5000 x.

Sulla zona del campione in *Figura 5.46,c* è stata effettuata una mappa composizionale (*Figura 5.49*) che mostra chiaramente forte dissoluzione di Ni e Cr, la cui concentrazione è molto meno intensa a ridosso della superficie del campione. Anche Fe sembra attratto verso la superficie, infatti la mappa mostra una colorazione più intensa sotto il cratere da cui ha inizio la penetrazione del Pb. In questa

zona si vede chiaramente Pb, che è anche penetrato nel *bulk* del campione, e mancano i principali elementi di lega (Fe, Cr e Ni). O è maggiormente concentrato in superficie, indicando la formazione di uno strato di ossido, evidentemente non protettivo.

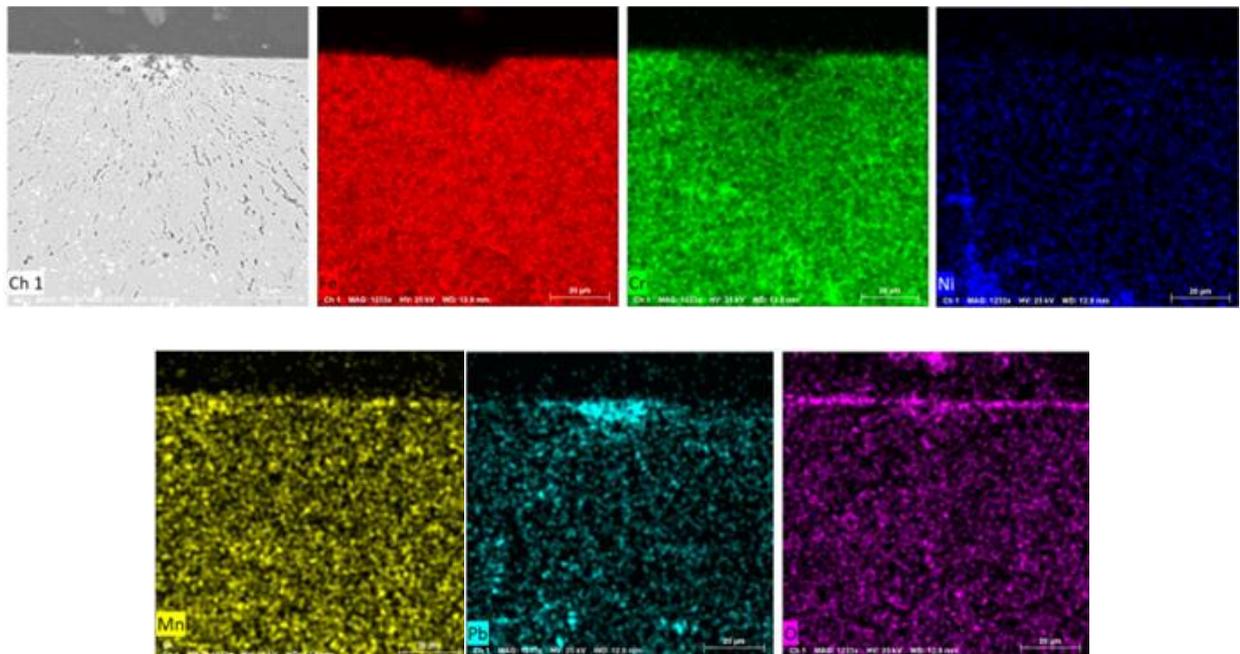


Figura 5.49 - Mappa composizionale A240137 a 2000 x.

Nello stesso punto è stata effettuata una seconda mappa (Figura 5.50) a maggior ingrandimento. Dalle immagini acquisite sembra che l'ossido superficiale sia composto da Cr e Mn, mentre manca Fe. La presenza di Pb nel cratere e la penetrazione verso il *bulk* del campione sono ancora più evidenti.

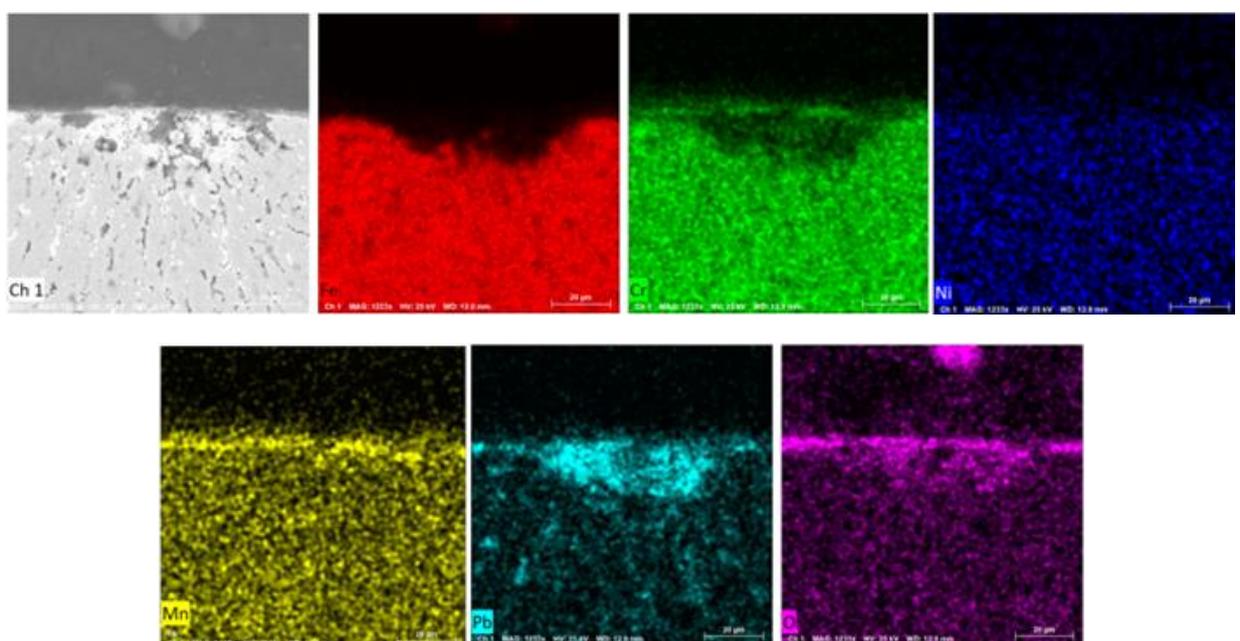


Figura 5.50 - Mappa composizionale A240137 a 5000 x.

La concentrazione di O all'interno del cratere suggerisce la presenza ossidi di piombo. Per approfondire l'entità di quelle zone più scure e allungate è stata effettuata un'analisi EDS puntuale a maggior ingrandimento. I punti 1-4 in *Figura 5.51*, corrispondenti a zone scure con morfologia simile, presentano la medesima composizione: elevata concentrazione di Fe, presenza di O e tracce piuttosto consistenti di S. I punti 7 e 8, corrispondenti a zone scure più estese, hanno composizione simile ai primi 4 punti, ma con percentuali di O ed S più rilevanti. Non si può quindi escludere che vi sia ossidazione intergranulare. I punti 5 e 6, più vicini alla superficie, presentano chiaramente ossidi e Pb che potrebbero corrispondere al PbSO₄ trovato anche in altri campioni o altri ossidi come PbO già riscontrati in letteratura [66, 67]. Nel punto 6 è necessario notare anche un'alta concentrazione di Mn che, legato ad S, potrebbe originare solfuri di Mn. I dati relativi a questa analisi sono riportati in *Tabella 5.9*.

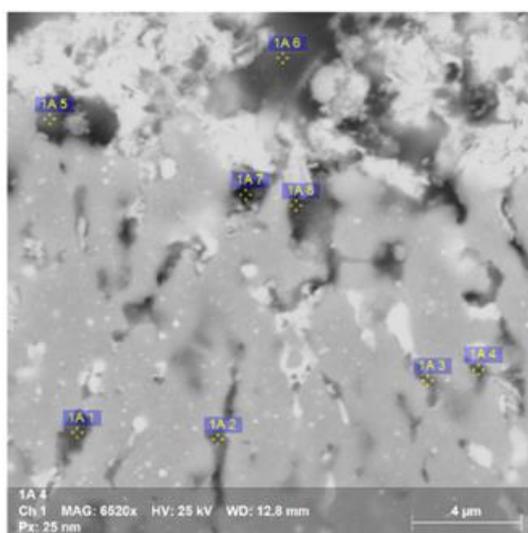


Figura 5.51 - EDS puntuale sul campione A240137 a 10000 x.

Tabella 5.9 - % in massa rilevata dall'EDS puntuale con rif, alla Figura 5.51.

Acciaio	Fe%	Cr%	Mn%	O%	Pb%	S%
A240137 1 (1A 1)	82.10	11.59	-	1.88	-	4.43
A240137 2 (1A 2)	84.34	11.68	-	1.94	-	2.03
A240137 3 (1A 3)	85.04	11.19	-	1.60	-	2.17
A240137 4 (1A 4)	85.74	11.06	-	0.99	-	2.20
A240137 5 (1A 5)	36.18	7.36	-	9.15	38.54	8.76
A240137 6 (1A 6)	13.38	13.06	4.06	15.66	42.74	11.10
A240137 7 (1A 7)	72.68	6.95	-	5.06	-	10.32
A240137 8 (1A 8)	82.03	7.01	-	2.64	-	3.92

Essendo questi dati di difficile interpretazione, un'EDS puntuale è stata eseguita anche su un'altra zona del campione, poco distante da quella precedentemente analizzata. Nei punti 1-3 in *Figura 5.52* sono state rilevate percentuali non trascurabili di O, Pb ed S. I punti 4 e 8 presentano elevata concentrazione di Fe, presenza di O e tracce piuttosto consistenti di S; nei punti 5-7 la percentuale di S è ancora più elevata. Nel punto 9 la percentuale di O suggerisce la presenza di ossidazione, mentre S e Mn non fanno escludere la presenza di solfuri. I dati sono riportati in *Tabella 5.10*.

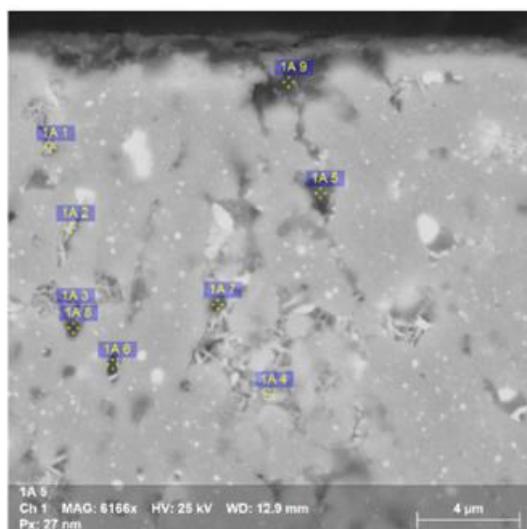


Figura 5.52 - EDS puntuale sul campione A240137 a 10000 x.

Tabella 5.10 - % in massa rilevata dall'EDS puntuale con rif. alla Figura 5.52.

Acciaio	Fe%	Cr%	Mn%	O%	Pb%	S%	Si%
A240137 1 (1A 1)	58.50	10.59	-	4.17	26.47	4.43	-
A240137 2 (1A 2)	62.98	10.25	-	3.56	23.22	2.03	-
A240137 3 (1A 3)	67.57	10.56	-	3.96	19.73	2.17	-
A240137 4 (1A 4)	78.88	12.28	-	2.44	-	2.20	0.76
A240137 5 (1A 5)	79.30	11.39	0.92	3.92	-	8.76	0.48
A240137 6 (1A 6)	81.12	12.46	0.73	1.72	-	11.10	0.72
A240137 7 (1A 7)	80.56	12.49	-	2.47	-	10.32	0.55
A240137 8 (1A 8)	80.47	11.91	-	2.14	3.73	3.92	0.49
A240137 9 (1A 9)	60.40	16.58	2.57	9.66	-	9.76	0.83

5.4.9_Campioni a bassa rugosità: morfologia della superficie

Sul campione lavato A240135 è stato effettuato SEM/EDS anche sulla superficie, per investigare meglio l'entità dell'ossido superficiale, in termini di morfologia e composizione chimica. La morfologia superficiale del campione appare piuttosto regolare ed omogenea rispetto alle superfici dei campioni a rugosità superiore precedentemente analizzate; sono presenti solo alcuni punti localizzati in cui sembra esserci Pb, come mostrato in *Figura 5.53*. La presenza di uno strato di ossido superficiale continuo e protettivo è concorde con le analisi del campione in *cross-section*.

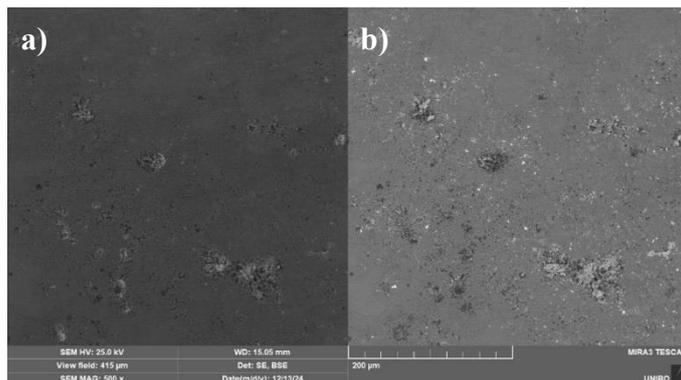


Figura 5.53 - Immagine al SEM della superficie del campione a bassa rugosità (A240135): (a) SE; (b) BSE.

Su questa zona, ad ingrandimento 500 x, è stata effettuata una *line scan* (*Figura 5.54*) che mostra uno strato di ossido abbastanza continuo. Il livello di O, infatti, è piuttosto costante, così come quello di Cr e Fe (ad eccezione del difetto a 160-200 µm); questo andamento potrebbe suggerire la presenza di spinello Fe-Cr e/o magnetite (quest'ultima effettivamente rilevata anche dall'analisi all'XRD). In corrispondenza di quel difetto poroso e tondeggiante si registra un picco di Pb, ma anche S e Mo (i cui segnali sono sovrapposti) e di Mn. In questa zona il livello di O si mantienitene piuttosto costante quindi potrebbe trattarsi si Pb, come di PbSO₄ e/o MnS, tutte fasi rilevate all'XRD.

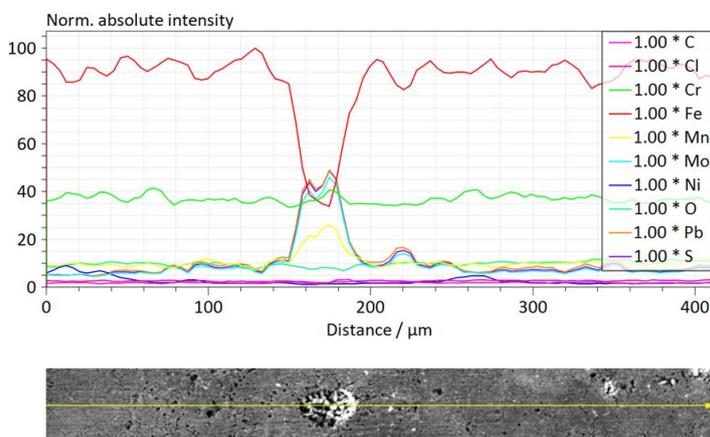


Figura 5.54 - Line scan A240135 a 500 x.

In due regioni del campione a maggior ingrandimento (5000 x) è stato effettuato un EDS puntuale. In *Figura 5.55,a* tutti e tre i punti analizzati presentano alte concentrazioni di Pb, percentuali di Mo sopra i normali livelli previsti per questo acciaio (Mo = 2 ÷ 2.5 % [64]) e tenore di O non trascurabile. Nel punto 1 l'alta percentuale di S potrebbe suggerire la presenza di PbSO₄. Le percentuali di tutti gli altri elementi di lega sono molto basse e trascurabili. In *Figura 5.55,b* il punto 1 corrisponde a Pb, ma si rilevano anche percentuali rilevanti di O; i punti 2 e 3 corrispondono verosimilmente ad ossido, che può essere spinello Fe-Cr/o magnetite (i risultati dell'XRD e la morfologia porosa dell'ossido fanno pensare che si tratti di magnetite [41]), con tracce di Pb e S. Tutti e tre i punti contengono percentuali di Mn sopra i normali livelli previsti per questo acciaio (Mn < 2 % [64]), indicandone un'attrazione verso la superficie per formazione di ossido e/o un possibile inizio di dissoluzione. I dati relativi a queste analisi sono riportati in *Tabella 5.11*.

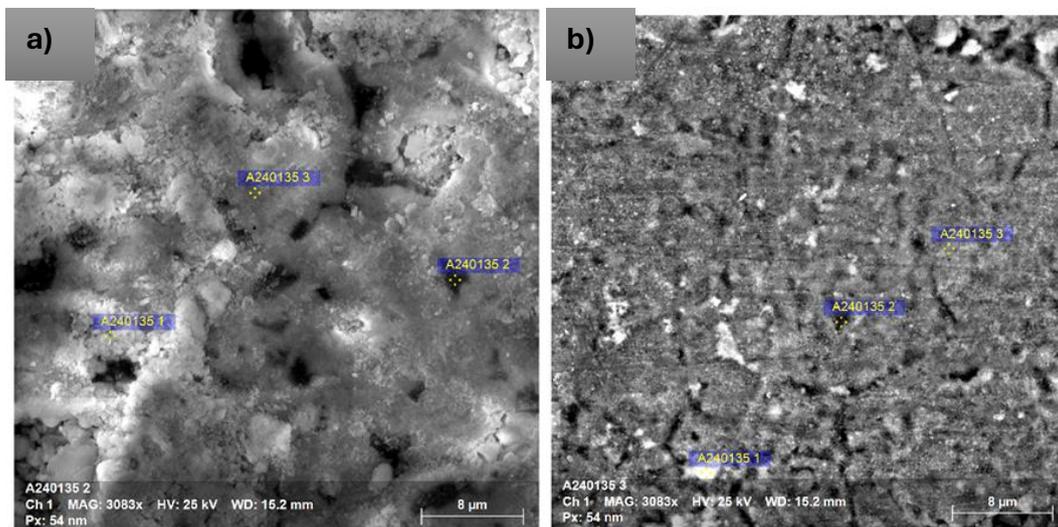


Figura 5.55 - EDS puntuale sulla superficie del campione A240137 a 5000 x: (a) area 1; (b) area 2.

Tabella 5.11 - % in massa rilevata dall'EDS puntuale con rif. alla Figura 5.55.

Acciaio	Fe%	Cr%	Ni%	Mn%	Mo%	O%	S%	Pb%
A240135 1 (a)	1.23	5.50	0.03	1.22	4.41	22.67	4.13	55.55
A240135 2 (a)	0.94	3.07	0.06	0.60	5.68	23.71	0.31	43.48
A240135 3 (a)	1.90	3.65	0.02	0.75	5.43	8.34	1.56	52.24
A240135 1 (b)	15.52	9.37	0.45	2.57	-	20.16	-	45.30
A240135 2 (b)	58.87	15.13	0.44	3.30	1.20	12.55	1.23	1.48
A240135 3 (b)	56.12	15.75	0.50	3.08	1.51	13.18	0.18	2.71

5.4.10_Campioni a bassa rugosità *cross-section* del campione non lavato

Per un'analisi più completa uno dei due campioni, in questo caso l'A240137, è stato tagliato e inglobato prima del lavaggio ed è stato analizzato al SEM in *cross section*. Alcune zone del campione mostrano la formazione di un sottile strato di ossido, chiaramente non protettivo per via dell'evidente penetrazione di Pb (Figura 56,a). In alcune zone la penetrazione di Pb è localizzata e profonda 30 μm , (Figura 56,b), mentre in altre zone risulta molto più estesa lungo la superficie del campione e in profondità (Figura 56,c).

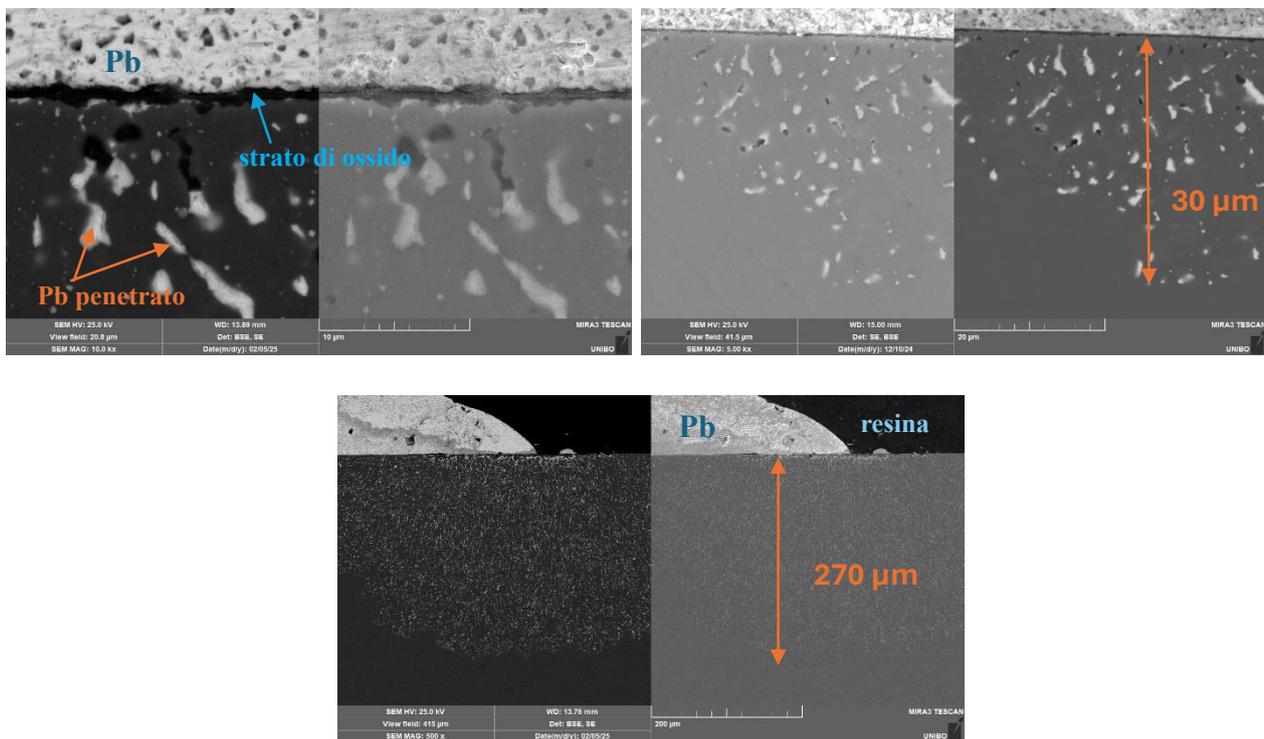


Figura 5.56 - Immagini al SEM del campione a bassa rugosità non lavato (A240137): (a) ossidazione superficiale non protettiva; (b) 30 μm di penetrazione di Pb; (c) corrosione estesa e profonda 30 μm .

Con riferimento alla Figura 56,a, ad ingrandimento 10000 x, è stata effettuata una *line scan* (Figura 57) che mostra chiaramente la formazione di uno strato di ossido superficiale, spesso circa 1 μm . In corrispondenza del picco di O sono presenti anche i picchi di Cr e Mn; verosimilmente potrebbe trattarsi di ossidi misti Cr-Mn trovati anche nei campioni a rugosità superiore. Il livello di Fe cresce dopo il picco di O, come ad indicarne una concentrazione al di sotto dello strato di ossido per attrazione verso la superficie. Le zone chiare corrispondono a Pb.

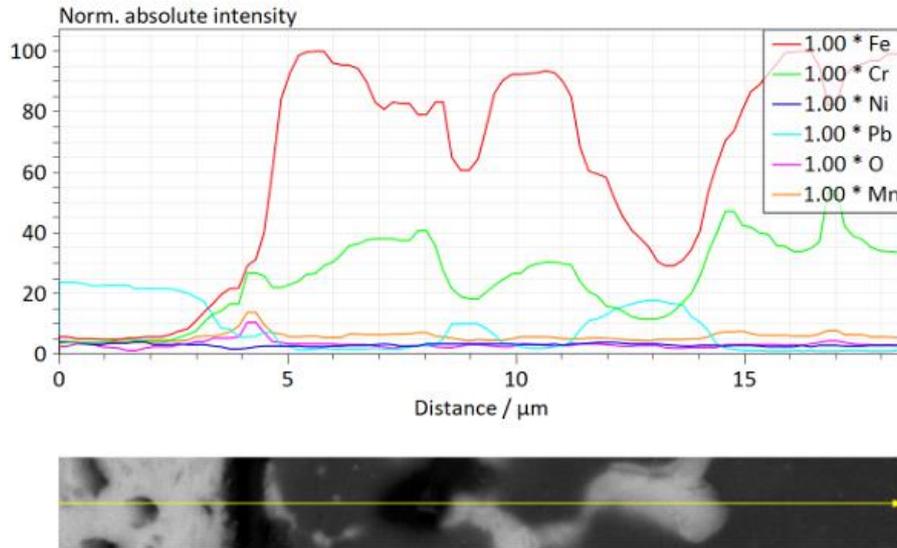


Figura 5.57 - Line scan A240137 non lavato a 10000 x.

5.6_Discussione dei risultati

Quello che ci si aspetta in un acciaio inox austenitico esposto in Pb liquido a queste condizioni è teoricamente prevedibile attraverso il diagramma di Ellingham (*Figura 5.58*): intersecando il valore della temperatura (600 °C) con quello della concentrazione di ossigeno (10^{-7} % in peso) si trova un punto praticamente in corrispondenza della linea della magnetite, Fe_3O_4 . Questo non ne esclude la formazione, ma ne compromette chiaramente la stabilità, perché con poche oscillazioni di temperatura o concentrazione di ossigeno è possibile scendere sotto la linea della magnetite, con conseguente dissoluzione dell'ossido formato [32]. Come già visto nel *Capitolo 2.2.2*, l'AISI 316 esposto in Pb liquido/LBE tendenzialmente presenta la formazione di un ossido misto costituito dalla stratificazione di spinello Fe-Cr e Fe_3O_4 (magnetite); quest'ultima è più porosa e si dispone nella zona più superficiale del campione [40, 41, 68]. Lo spessore dell'ossido che si forma dipende, in modo direttamente proporzionale, dal tempo di esposizione del campione in HLM [41, 68, 69]. Scaglie di ossido dense e stabili sulla superficie dell'acciaio sono efficaci barriere contro la corrosione per dissoluzione e la penetrazione di metallo liquido nel materiale [70].

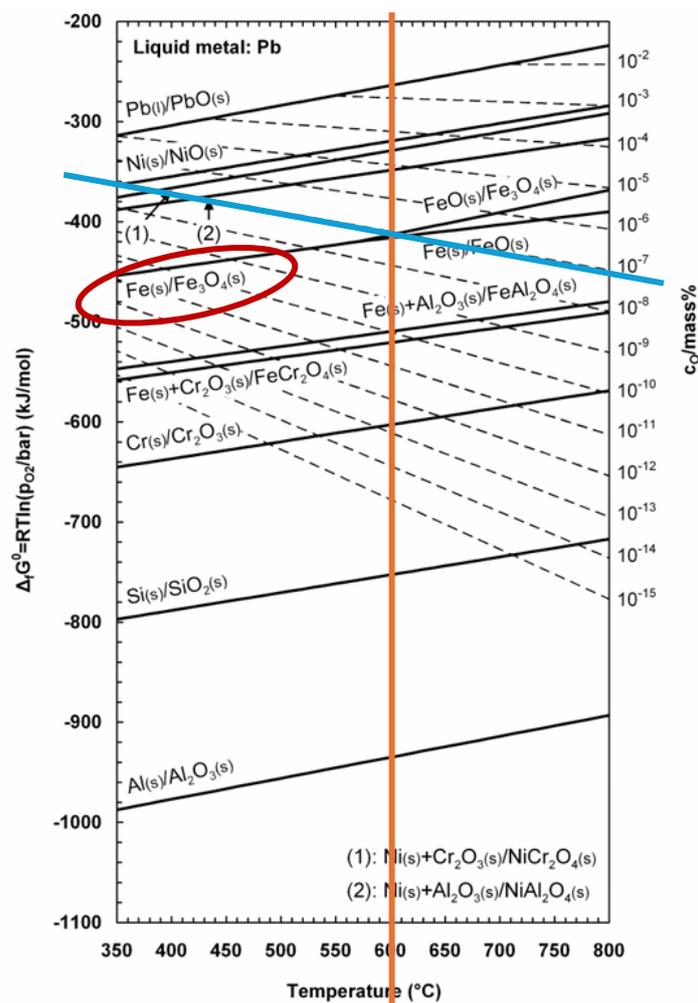


Figura 5.58 - Diagramma di Ellingham (600 °C, 10^{-7} wt.%): formazione della magnetite. [32]

Tutti i campioni analizzati, a prescindere dalla finitura superficiale, presentano danni da corrosione più o meno estesi, in termini di dissoluzione di elementi di lega e penetrazione di Pb. Questo è in linea con i dati presenti in letteratura su questa tipologia di materiale esposto ad alta temperatura ($> 500\text{ }^{\circ}\text{C}$) [16, 25, 71]. Inoltre, questo acciaio esposto in Pb statico presenta dissoluzione di Ni e zone soggette a penetrazione di Pb localizzata già a 480°C , 10^{-7} % in peso di ossigeno e 1000 h [41].

Dalle immagini acquisite tramite microscopio ottico, i campioni ad alta rugosità e quelli a rugosità intermedia riportano zone di penetrazione di Pb più o meno estese lungo la superficie e di diversa profondità (da 60 a $300\text{ }\mu\text{m}$ circa), come mostrato in *Figura 5.59, a e b*. Anche i campioni a bassa rugosità mostrano penetrazione di Pb nel *bulk*, la quale sembra essere ugualmente estesa lungo la superficie del campione, ma meno gravosa in termini di profondità di penetrazione, come mostrato in *Figura 5.59, c*. La morfologia sembra essere pressoché indipendente dalla finitura superficiale, ma i campioni a bassa rugosità mostra una presenza più diffusa di difetti di forma allungata nel bulk, evidenziati da un colore più scuro nelle immagini acquisite al microscopio ottimo dopo attacco acido. La morfologia di queste aree può suggerire la presenza di stringhe di ferrite ([25, 62, 70]), ma non si esclude però la presenza di inclusioni non metalliche quali solfuri, plausibilmente presenti anche nel campione vergine a bassa rugosità (A240136), come mostrato in *Figura 5.10*.

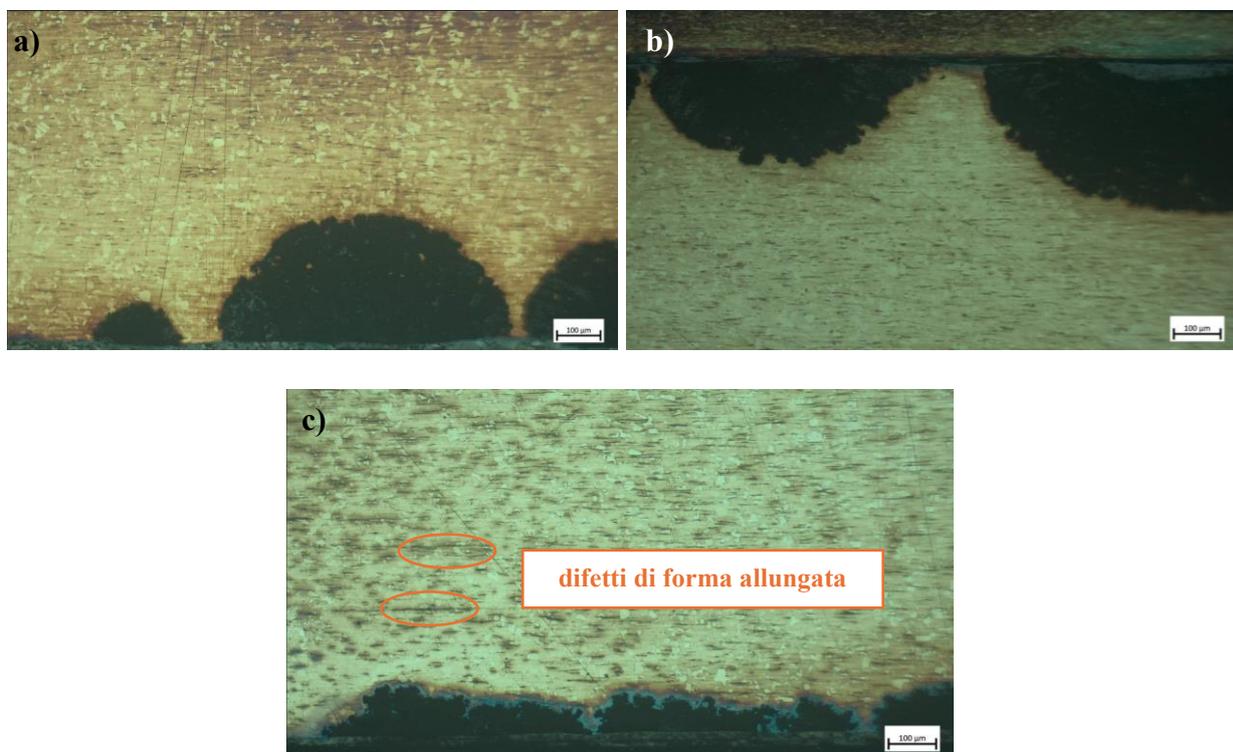


Figura 5.59 - Immagini OM a 10 x: (a) campione ad alta rugosità (A240131); (b) campione a rugosità intermedia (A240133); (c) campione a bassa rugosità (A240135).

Le immagini al SEM confermano la penetrazione di Pb in varie regioni di tutti i campioni analizzati (Figura 5.60). I campioni ad alta rugosità presentano zone di penetrazione di Pb che vanno dai 30 ai 260 μm di profondità, nonostante la formazione di un sottile strato di ossido superficiale che evidentemente non è stato protettivo in quelle zone. Gli stessi risultati sono stati trovati nei campioni a bassa rugosità, nei quali si evidenziano zone con profondità di penetrazione di Pb fino a 270 μm nonostante la formazione dell'ossido superficiale; in questo caso l'ossidazione, oltre che superficiale, sembra essere anche intergranulare (Figura 5.60,c). Anche nei campioni a rugosità intermedia vi sono zone con diversa profondità di penetrazione del Pb, da 60 a 300 μm , ma in questo caso non si vede l'ossido superficiale. L'assenza di ossido superficiale in questo campione è stata confermata anche dai dati dell'XRD, il quale non ha rilevato la presenza né di Fe_3O_4 né di spinello Fe-Cr.

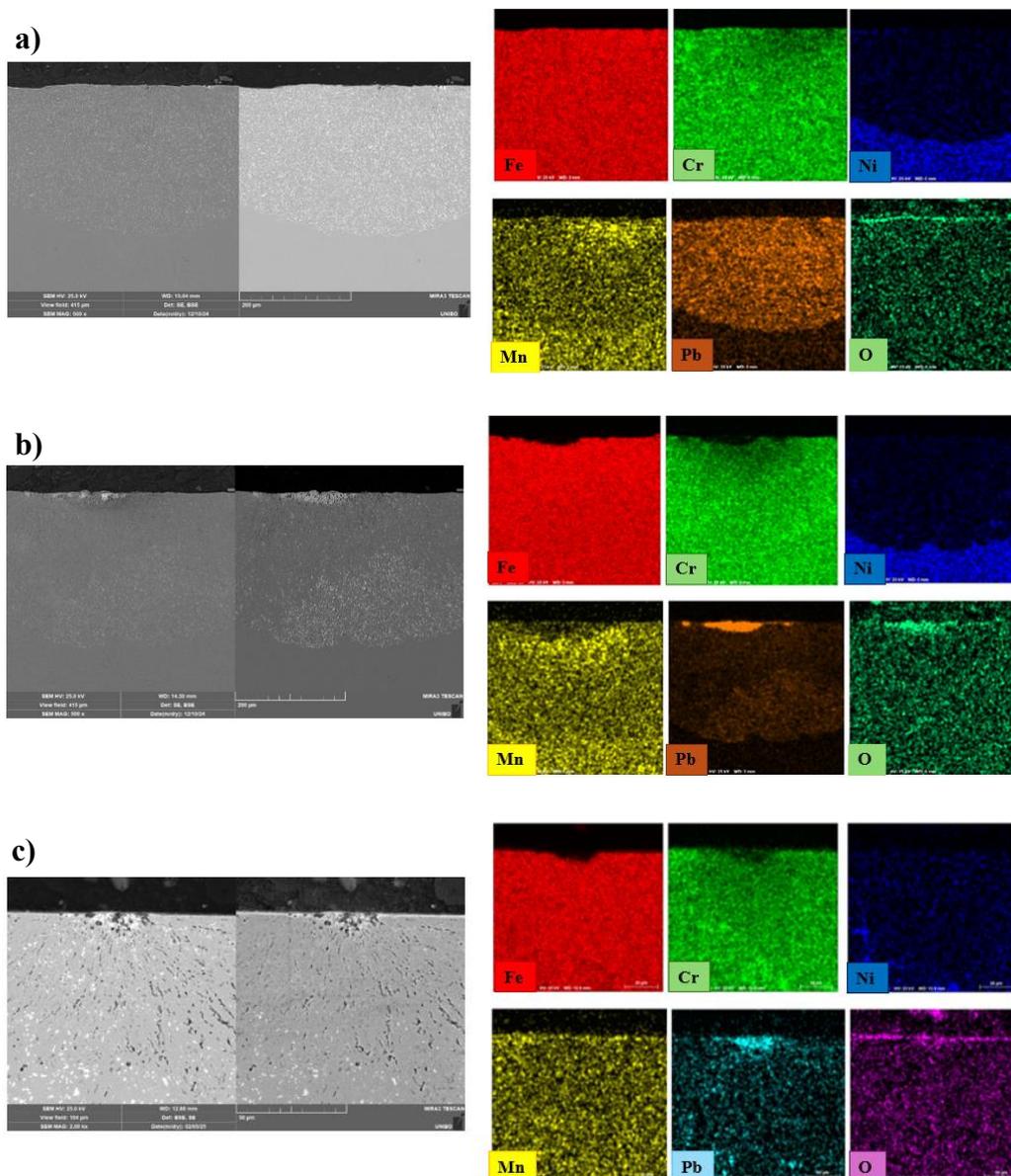


Figura 5.60 - Penetrazione di Pb nel: (a) campione ad alta rugosità (A240131) a 500 x; (b) campione a rugosità intermedia (A240133) a 500 x; (c) campione a bassa rugosità (A240137) a 2000 x.

Dalle mappe composizionali delle zone in cui il piombo è penetrato di tutti i campioni (*Figura 5.60*) è evidente una marcata e profonda dissoluzione di Ni, la quale procede lungo percorsi preferenziali, quali bordi grano, *twin boundaries*, precipitati e orientazioni preferenziali della microstruttura derivanti dal processo produttivo e dalla lavorazione [25]. Probabilmente gli attacchi corrosivi localizzati derivano dalla degradazione/assenza dello strato di ossido superficiale e dalla dissoluzione preferenziale di Ni [41, 63]. Anche Cr sembra essersi dissolto, presentando una concentrazione meno intensa nella zona più superficiale; inoltre, nel caso di campioni a rugosità alta ed intermedia, anche la distribuzione di Mn presenta delle disomogeneità all'interno dell'area analizzata (*Figura 5.60, a e b*). Questo, infatti, sembra essere molto concentrato nella zona superficiale in cui è marcata la dissoluzione di elementi di lega e, di conseguenza, inizia penetrazione del Pb nel campione, indicando un'attrazione di Mn verso la superficie ed un possibile inizio di dissoluzione o formazione di ossido. La corrosione, quindi, inizia con attacchi localizzati, caratterizzati principalmente dalla dissoluzione di Ni e Cr, che tendono ad espandersi sia lungo la superficie del campione che in profondità all'aumentare del tempo di esposizione [71].

La corrosione non è uniformemente distribuita lungo tutta la superficie del campione. Nei campioni a rugosità alta e in quelli a rugosità bassa, infatti, sono state trovate zone in cui l'ossido superficiale si è rivelato protettivo contro la penetrazione di Pb, come mostrato in *Figura 5.61*. In entrambi i casi lo strato di ossido è risultato molto sottile (pochi μm), e questo ha reso difficile determinarne la composizione. Dalla *line scan* effettuata sul campione ad alta rugosità (*Figura 5.16*) si osserva che il picco di O è collocato in corrispondenza dei picchi di Cr e Mn, ma anche in corrispondenza di un aumento di Fe; questo risulta coerente con i risultati dell'XRD, il quale ha confermato che l'ossido formatosi sul campione è composto sia da ossidi misti Cr-Mn che da Fe_3O_4 . Per quanto riguarda il campione a bassa rugosità, l'andamento della *line scan* (*Figura 5.48*) suggerisce la formazione dello spinello Fe-Cr e/o Fe_3O_4 , mentre dalle mappe (*Figure 5.49 e 5.50*) O sembra più concentrato in corrispondenza di Cr e Mn, ma anche Fe. In questo campione l'XRD ha rivelato la presenza solo di Fe_3O_4 . In nessuno dei campioni è stata rilevata la presenza dello spinello Fe-Cr.

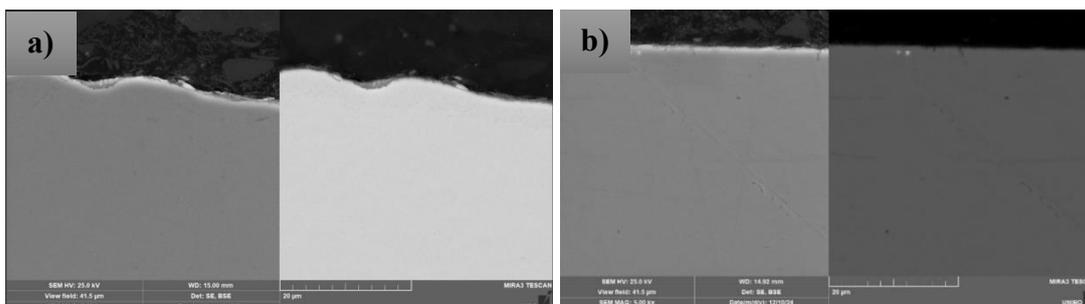


Figura 5.61 - Formazione dell'ossido superficiale protettivo nel: (a) campione ad alta rugosità (A240131) a 5000 x; (b) campione a bassa rugosità (A240135) a 5000 x.

Gli ossidi misti Cr-Mn, in particolare MnCr_2O_4 , la cui presenza nel campione ad alta rugosità è stata confermata anche con XRD, sono stati trovati anche in altri studi. In particolare *V. Shankar Rao et al.* ([72]) riportano la formazione di uno strato di ossido molto più ricco in Mn e Cr, rispetto a Fe. In questo caso la concentrazione di Cr aumenta procedendo dallo strato esterno del campione verso l'interfaccia ossido-metallo, mentre l'andamento di Mn è invertito [72]. Inoltre, MnCr_2O_4 a queste condizioni di esposizione ($600\text{ }^\circ\text{C}$, $10^{-7}\%$ in peso di ossigeno) è stabile, come mostrato dal diagramma di Ellingham in *Figura 5.62*.

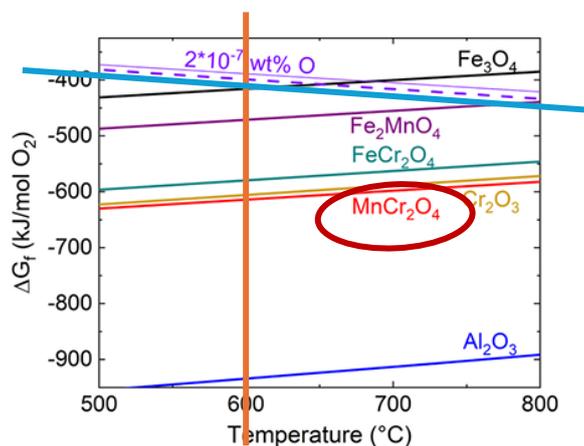


Figura 5.62 - Diagramma di Ellingham ($600\text{ }^\circ\text{C}$, $10^{-7}\text{ wt.}\%$): formazione degli ossidi misti Cr-Mn. [70]

Per indagare meglio la morfologia e la composizione dell'ossido superficiale, analisi SEM/EDS sono state effettuate anche sulle superfici dei campioni lavati. Per quanto riguarda i campioni ad alta rugosità ed a rugosità intermedia, la morfologia superficiale appare molto irregolare, con zone attaccate dal Pb e zone in cui non vi è ossido; soprattutto nel campione a rugosità intermedia sono estese le aree fortemente attaccate dal Pb in cui sembra esserci ferrite (*Figura 5.63,b*). Il campione a bassa rugosità, diversamente, presenta una morfologia superficiale piuttosto regolare ed omogenea, con solo alcuni punti localizzati in cui sembra esserci Pb (*Figura 5.63,c*).

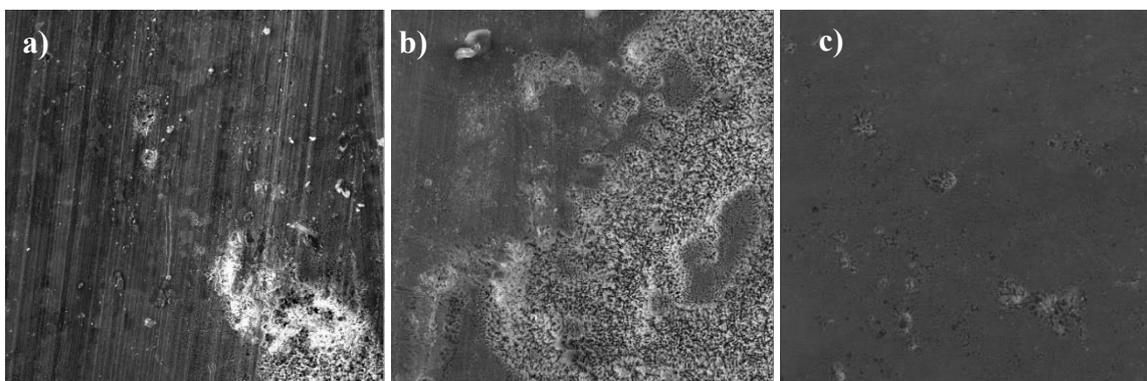


Figura 5.63 - Immagini al SEM (con SE detector a $500\times$) della superficie del: (a) campione ad alta rugosità (A240131); (b) campione a rugosità intermedia (A240133); (c) campione a bassa rugosità (A240135).

Dati dai raccolti è possibile affermare che:

- il campione ad alta rugosità presenta zone costituite da ossidi misti di Cr e Mn (nella *line scan* in *Figura 5.22* i picchi di O si trovano chiaramente in corrispondenza dei picchi di Cr e Mn), ma anche Fe₃O₄ e spinello Fe-Cr (dai dati dell'EDS puntuale) che sembrano alternarsi lungo la superficie, formano uno strato di ossido non omogeneo che contiene anche tracce di Pb. La presenza di ossidi misti Cr-Mn, in particolare MnCr₂O₄, e di Fe₃O₄ è stata confermata anche dall'XRD. Le percentuali di S, O e Pb rilevate dall'EDS puntuale (S = 10 ÷ 40 %; O = 6 ÷ 12 %; Pb = 10 ÷ 37 %) sono coerenti con il PbSO₄ rilevato anche all'XRD;
- nel campione a rugosità intermedia *line scan* e EDS evidenziano la formazione di zone ferritiche, con forte dissoluzione di Ni e Cr e presenza di Pb. In alcuni punti sembra essersi formato ossido superficiale, attribuibile a spinello Fe-Cr e/o Fe₃O₄, la cui presenza non è stata però confermata dalle analisi all'XRD; l'unico ossido rilevato tramite XRD è, infatti, PbSO₄. Questo risultato è coerente con quello che si osserva dalla mappa composizionale in *Figura 5.32*, la quale mostra una concentrazione O in corrispondenza di Pb ed S, sicuramente dove mancano sia Fe che Cr e Mn;
- nel campione a bassa rugosità la *line scan* sulla superficie mostra la formazione di uno strato di ossido piuttosto continuo. I dati dell'EDS e la morfologia porosa dello strato di ossido suggeriscono la formazione di Fe₃O₄, in accordo con i risultati dell'XRD. Anche in questo campione, le percentuali di S, O e Pb rilevate dall'EDS puntuale sembrerebbero coerenti con il PbSO₄ rilevato all'XRD. L'ossido superficiale, tuttavia, non è continuo e protettivo su tutta la superficie del campione, ma sono presenti diverse zone in cui sono evidenti dissoluzione di Ni e penetrazione di Pb.

Gli spettri XRD dei tre campioni esposti sono riportati in *Figura 5.64*: la presenza della fase ferritica, oltre che di quella austenitica, conferma che vi è stata dissoluzione degli elementi di lega austenitizzanti, ovvero Ni, ma anche Mn; inoltre, in tutti i campioni è stato rilevato Pb, confermando la penetrazione già osservata al SEM. Il PbSO₄ presente in tutti i campioni, coerentemente anche ai dati dell'EDS puntuale, non trova però riscontri in letteratura. V. Shankar Rao et al. ([72]) riportano la presenza di ossidi misti di Pb e Fe, in particolare PbFe₈O₁₃, ma la formazione di ossidi misti di Pb e S non è stata riscontrata in altri studi per ora. Un altro dato interessante da osservare è la sovrapposizione dei picchi di Pb con i picchi di MnS: la presenza certa del Pb all'interno dei campioni, non esclude la presenza di solfuri di Mn, i quali, oltretutto, sono stati rilevati in diversi punti anche dalle analisi con EDS puntuale. I solfuri sono ampiamente riconosciuti come siti preferenziali per la corrosione localizzata anche negli acciai inox, in quanto causano l'alterazione della chimica della

superficie dell'acciaio in prossimità delle inclusioni con conseguenti effetti sulla cinetica interfacciale [73]. *K. Lambrinou et al.* ([25]) hanno mostrato come l'interfaccia MnS/acciaio sembra aver facilitato l'ingresso di LBE nell'acciai, contribuendo così all'inizio dell'attacco di dissoluzione per le inclusioni situate vicino alla superficie dell'acciaio. Lo stesso studio ha evidenziato che anche l'interfaccia ossido/metallo costituisce un percorso preferenziale per l'ingresso di HLM nel campione [25]. Il problema è che, mentre la presenza di ossidi di Ti era stata evidenziata già nei campioni vergini, non vi è riscontro della presenza di solfuri di Mn prima dell'esposizione in Pb liquido. Spiegarne l'origine escludendone la presenza nei campioni vergini, è complesso: si potrebbe supporre una contaminazione del Pb per ingresso di S dal sistema di alimentazione gas, ma questa ipotesi deve essere verificata attraverso un'analisi composizionale del Pb utilizzato per il test. *A. Purwitasari et al.* ([70]) riportano la formazione di solfuri di Cr in seguito ad esposizione in Pb liquido nell'acciaio 316Ti, ma non sono presenti ulteriori riscontri in letteratura, per cui sono necessarie ulteriori indagini.

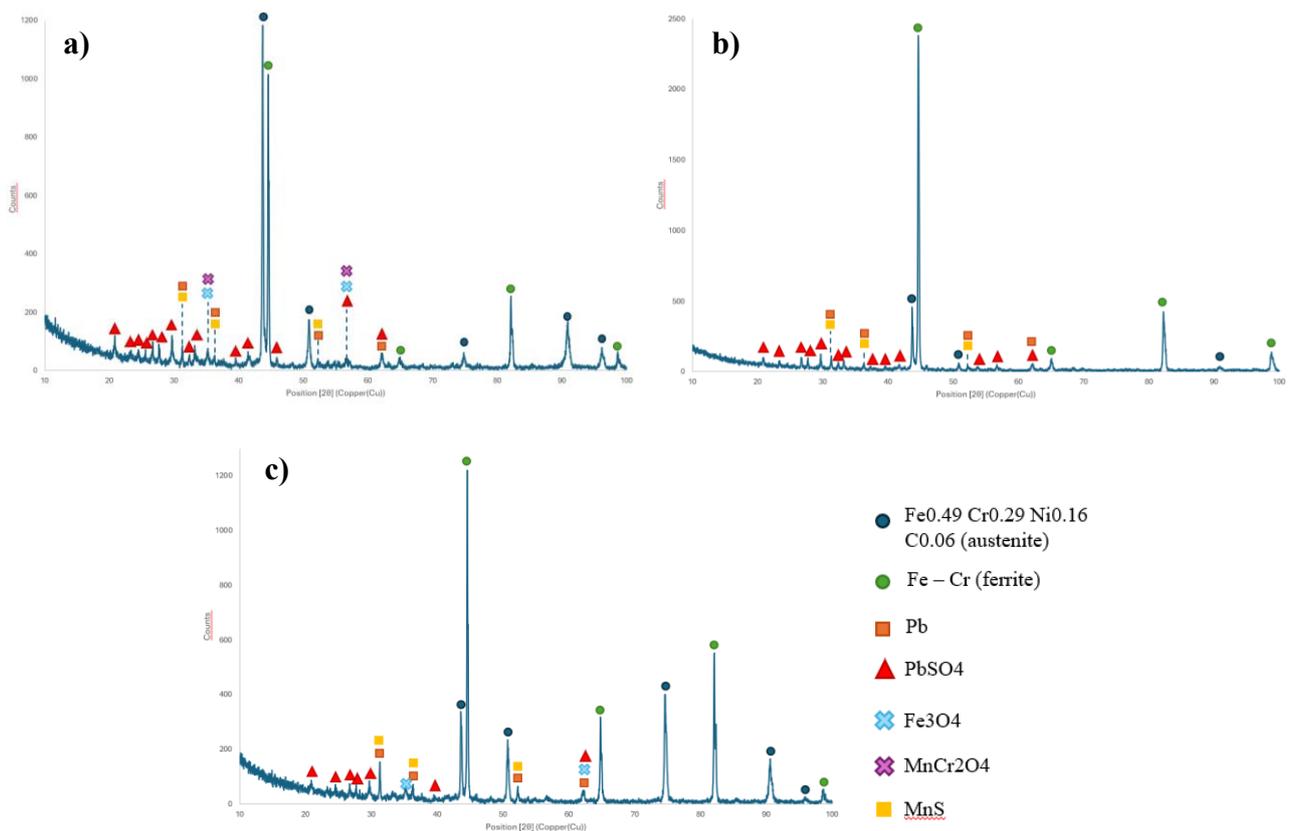


Figura 5.64 - XRD: (a) campione ad alta rugosità (A240131); (b) campione a rugosità intermedia (A240133); (c) campione a bassa rugosità (A240135).

Oltre a presentare dissoluzione di Ni e pentrazione di Pb, tutti i campioni analizzati mostrano zone in cui si è sviluppata ossidazione intergranulare, come mostrato in *Figura 5.65*.

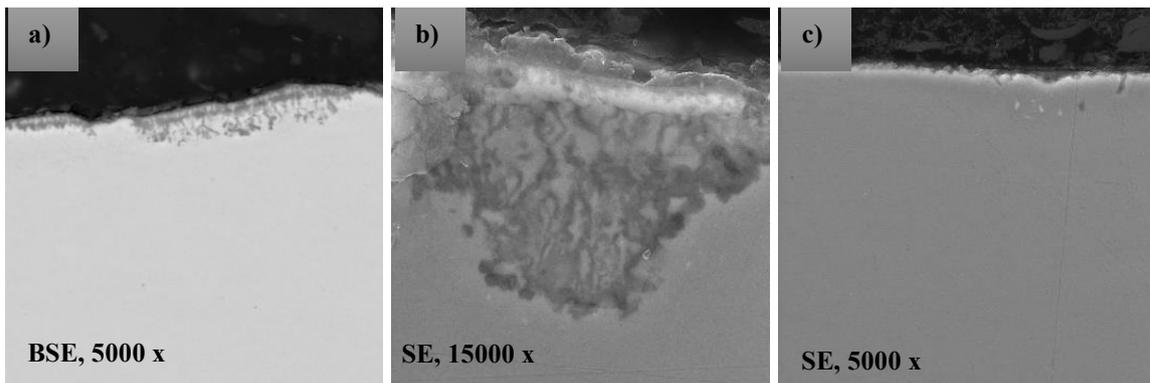


Figura 5.65 - Ossidazione intergranulare non protettiva: (a) campione ad alta rugosità (A240131); (b) campione a rugosità intermedia (A240134); (c) campione a bassa rugosità (A240135).

Dal confronto delle analisi dei campioni lavati e non lavati emergono alcune differenze: mentre nei campioni non lavati lo strato di ossido superficiale è sempre presente (Figura 5.66, b e d), e anche bel visibile in *cross-section*, nei campioni lavati non sempre l'ossido è presente. Lo strato di ossido sulla superficie del campione potrebbe non formarsi durante l'esposizione in Pb liquido, oppure formarsi e disciogliersi (soprattutto Fe_3O_4 visto le condizioni di temperatura e concentrazione di ossigeno limite, mostrate in Figura 5.58). Alcune immagini, però, fanno pensare ad un possibile danneggiamento dello strato di ossido, il quale potrebbe essere stato disciolto durante il lavaggio [41]. I campioni a rugosità alta e quelli a rugosità intermedia mostrano chiaramente delle zone in cui l'ossido superficiale manca, ma non vi sono evidenti danni da corrosione in termini di dissoluzione di Ni e penetrazione di Pb (Figura 5.66, a e c). Anche questo aspetto necessita di ulteriori indagini.

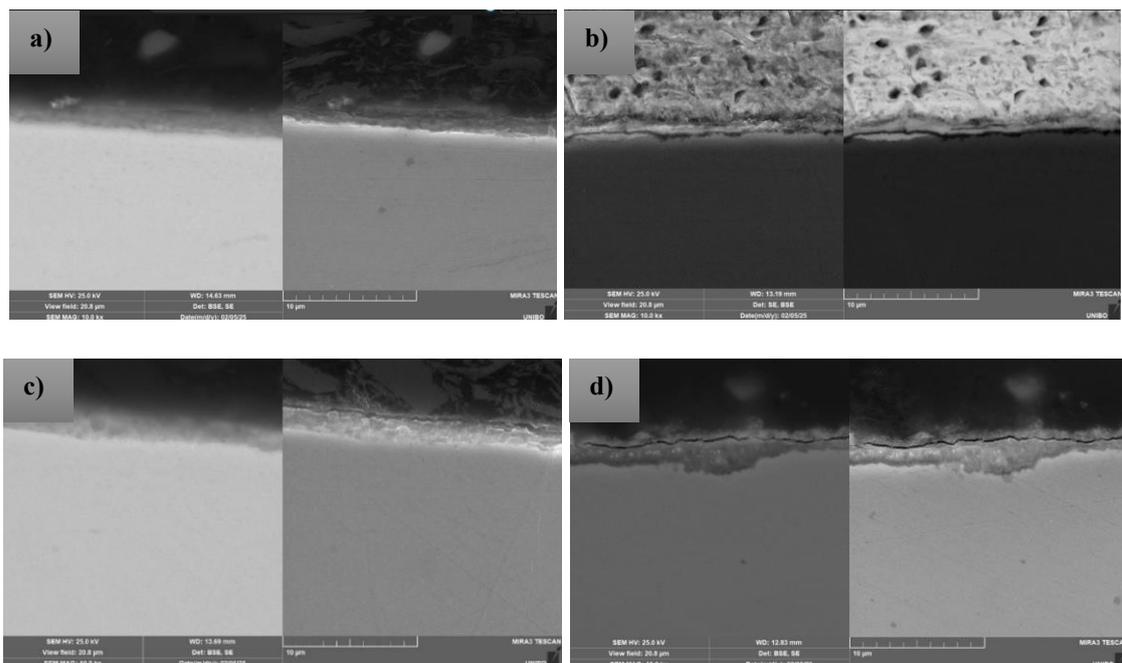


Figura 5.66 - Confronto campioni lavati e non lavati: (a) campione ad alta rugosità A240129 lavato; (b) campione ad alta rugosità A240129 non lavato; (c) campione a rugosità intermedia A240134 lavato; (d) campione a rugosità intermedia A240134 non lavato.

6_CONCLUSIONI

Lo scopo di questo lavoro di tesi è investigare l'influenza della finitura superficiale sul comportamento a corrosione dell'acciaio AISI 316L esposto in Pb liquido statico. L'acciaio AISI 316L è uno dei materiali strutturali previsto nel design della fase 1 per i reattori LFR-AS-30 e LFR-AS-200, i quali lavoreranno ad una temperatura inferiore a 480 °C per limitare i problemi di corrosione. Questo acciaio, infatti, esposto in Pb liquido statico a temperature maggiori di 480 °C è soggetto a corrosione per dissoluzione, soprattutto di Ni, e penetrazione di Pb nel *bulk* del campione testato, con conseguente degrado delle proprietà meccaniche.

Per valutare una possibile influenza della finitura superficiale sul comportamento a corrosione dei campioni testati sono state scelte le seguenti condizioni di prova: 600 °C, 10^{-7} % in peso di ossigeno e 500 h. In queste condizioni, essendo in corrispondenza di un punto praticamente appartemente alla linea della magnetite, l'ossido non è stabile. A questa temperatura ci si aspetta quindi corrosione per dissoluzione con eventuale penetrazione di Pb, per mancanza o danneggiamento dell'ossido superficiale, tipicamente costituito dalla stratificazione dello spinello Fe-Cr e magnetite (Fe_3O_4), quest'ultima più in superficie.

L'obiettivo è quindi quello di quantificare il danno da corrosione su campioni aventi diversa rugosità superficiale. In questo caso specifico sono stati scelti tre range di rugosità: $> 3.2 \mu m$ (alta), $0.8 \div 1.6 \mu m$ (intermedia), $< 0.1 \mu m$ (bassa). I risultati ottenuti hanno fornito alcune informazioni rilevanti per la qualifica dei materiali strutturali per la tecnologia LFR.

L'analisi dei campioni lavati all'XRD ha rivelato la presenza di magnetite (Fe_3O_4), ma anche di ossidi misti Mn-Cr, in particolare $MnCr_2O_4$, rilevati anche in altri studi condotti su acciai inox austenitici esposti a Pb/LBE liquido in condizioni statiche. Non è invece stata confermata la presenza dello Spinello Fe-Cr su nessuno dei campioni. Inoltre, nel campione a rugosità intermedia nessun ossido superficiale sembra essersi formato.

L'XRD ha confermato anche la presenza di $PbSO_4$ e MnS , la cui presenza era già stata evidenziata dall'EDS puntuale in diversi punti per tutti i campioni analizzati. La presenza di S, sia sottoforma di ossidi misti Pb-S che di solufuri di Mn, pone un importantante interrogativo sulla provenienza di queste impurità che non sono state riscontrate sul materiale vergine. Il mancato riscontro di risultati simili in letteratura rende necessari ulteriori approfondimenti.

Le analisi (SEM, XRD e immagini OM post attacco acido) hanno confermato la dissoluzione degli elementi di lega austenitizzanti e la penetrazione di Pb nei campioni.

Quello che è stato osservato è l'assenza di una correlazione tra la finitura superficiale e il comportamento a corrosione per questa tipologia di materiale. Non è stato possibile identificare un *trend* che legasse le due variabili perché non è stato possibile quantificare in modo sistematico il danno da corrosione, in termini di dissoluzione degli elementi di lega e penetrazione di Pb, nei campioni testati. In tutti i campioni, infatti, sono stati osservati attacchi corrosivi localizzati, con zone più o meno estese lungo la superficie del campione e più o meno profonde di penetrazione di Pb. Queste zone presentano sempre forte dissoluzione di Ni, ma anche Cr e Mn (talvolta anche Fe), e uno strato di ossido assente o molto discontinuo che ha presumibilmente facilitato la dissoluzione degli elementi di lega e la conseguente penetrazione di Pb nel *bulk* dei campioni. Zone fortemente attaccate si alternano a zone in cui l'ossido invece sembra essere protettivo, mostrando la formazione di uno strato superficiale piuttosto denso e continuo che ha impedito al Pb di danneggiare il materiale. Questo aspetto è ben evidenziato dalle immagini al SEM e dalle analisi EDS della superficie dei campioni lavati, i quali mostrano una superficie molto eterogenea in termini di morfologia e composizione chimica.

Un aspetto da tenere in considerazione per future indagini è anche la possibile influenza del lavaggio dei campioni post esposizione in Pb, il quale potrebbe compromettere l'integrità dell'ossido superficiale. Anche questo aspetto necessita di ulteriori approfondimenti.

Appendice 1

L'esposizione in Pb liquido avviene all'interno di apposite capsule in AISI 316, opportunamente coibentate, ciascuna collegata ad uno *storage*. Ogni capsula, il cui schema semplificato è rappresentato in *Figura 5.67*, è munita di:

- tre termocoppie (TP), una per ciascuna asta porta-provino, per la rilevazione della temperatura;
- una sonda ossigeno (AO), per la misurazione della concentrazione di ossigeno nel Pb;
- un sensore di livello (SH), che si attiva quando il livello di Pb liquido in fase di travaso raggiunge l'altezza prestabilita all'interno del crogiolo (questo livello segnala teoricamente la fine del travaso);
- un sensore di pressione (PT), che rileva la pressione all'interno della capsula;
- una valvola di sicurezza (PSV), che apre in atmosfera in caso di sovrappressione;
- il tubo di *bubbling*, attraverso il quale viene iniettata la miscela aria-argon-idrogeno per la regolazione della concentrazione di ossigeno nel Pb;
- il tubo di *cover gas*, attraverso cui viene iniettato argon all'interno della capsula per regolarne la pressione;
- il tubo di travaso, ovvero di collegamento allo *storage*, in AISI 316.

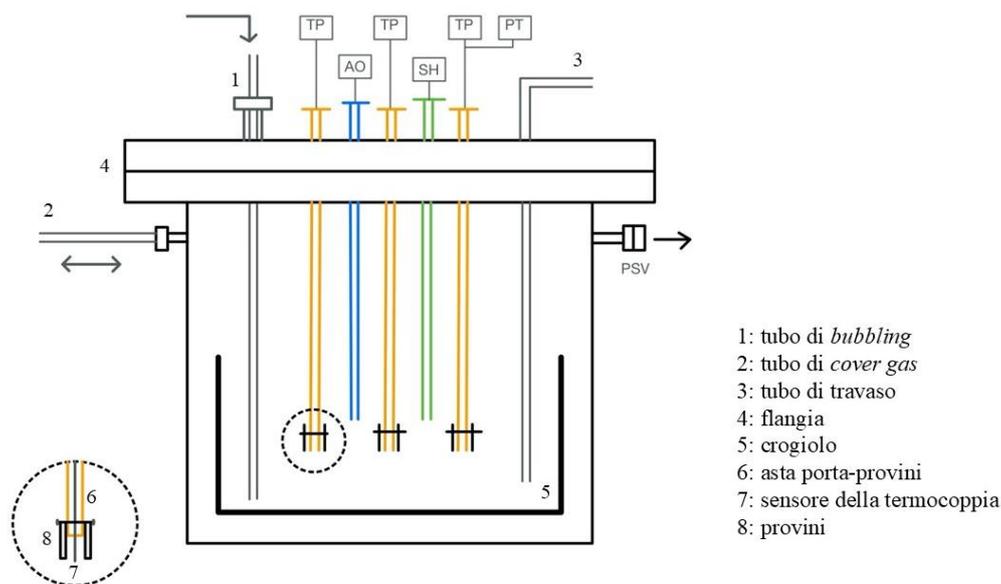


Figura 5.67 - Schema semplificato di una capsula per prove di corrosione in Pb statico.

Lo *storage*, in acciaio austenitico AISI 304, non essendo dotato di un crogiolo di allumina per il contenimento del Pb, può raggiungere temperature di massimo 500°C. Ogni *storage*, il cui schema semplificato è rappresentato in *Figura 5.68*, è dotato di:

- due termocoppie (TP) per il controllo della temperatura;
- una sonda ossigeno (AO), per la misurazione della concentrazione di ossigeno nel Pb;
- due sensori di livello alto e basso (SH, SL), che servono rispettivamente nella fase di travaso capsula → *storage* e *storage* → capsula;
- un sensore di pressione (PT), che rileva la pressione all'interno della capsula;
- una valvola di sicurezza (PSV), che apre in atmosfera in caso di sovrappressione;
- il tubo di *bubbling*, attraverso il quale viene iniettata la miscela aria-argon-idrogeno per la regolazione della concentrazione di ossigeno nel Pb;
- il tubo di *cover gas*, attraverso cui viene iniettato argon all'interno della capsula per regolarne la pressione;
- il tubo di travaso, ovvero di collegamento alla capsula, in AISI 316;
- un tubo di collegamento con il *melting vessel*, per il primo riempimento dello *storage* con il Pb liquido (nel *melting vessel* il Pb viene fuso, passa attraverso appositi filtri per la rimozione di impurità ed entra poi nello *storage*).

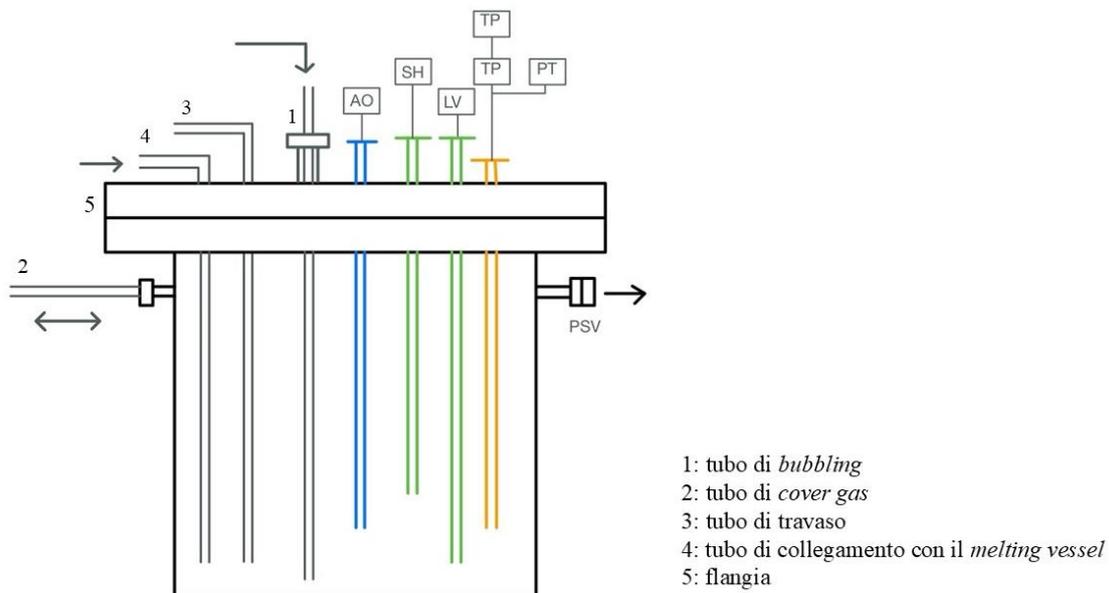


Figura 5.68 - Scherma semplificato dello storage.

Il controllo del tenore di ossigeno avviene attraverso un unico sistema di alimentazione che inietta una miscela di aria, argon e idrogeno sia sopra il pelo libero del Pb (*cover gas*), che all'interno per gorgogliamento (tubo di *bubbling*). Le percentuali in massa dei tre componenti della miscela variano a seconda delle esigenze: l'argon è inerte e viene miscelato con aria se il tenore di ossigeno cala (formazione di ossidi), oppure con idrogeno se il tenore di ossigeno aumenta (dissoluzione di ossidi). L'iniezione della miscela avviene in automatico in base al valore rilevato dalla sonda ossigeno, mentre l'operatore può settare le portate (solitamente 5 NI/h) e le frazioni in massa dei tre componenti: la portata di argon varia da 70% a 100% e viene tendenzialmente miscelata con un 5% di aria se si registra un calo del tenore di ossigeno, o con un 30% di idrogeno se si registra un aumento del tenore di ossigeno. La portata di ogni linea di alimentazione è controllata attraverso i *mass flow controller*. La miscela viene fatta gorgogliare in modo da dare al tempo all'ossigeno di diffondere nel Pb e all'idrogeno di reagire con l'ossigeno. Il processo di ossigenazione è in realtà molto veloce, quindi le iniezioni di aria vengono effettuate con portate molto piccole e discontinue, in modo da avere il tempo di osservare la risposta del sistema e non rischiare di raggiungere la saturazione.

Ogni sistema *capsula-storage* è dotato di un proprio sistema di alimentazione in cui le tre linee di aria, argon e idrogeno convergono in un *gas collector* nel quale i gas vengono miscelati prima dell'iniezione; in questo modo si ha un controllo più fine sul tenore di ossigeno, moderando picchi di idrogeno/ossigeno dati dall'iniezione diretta. Il tubo di *bubbling* è collegato al *gas collector*, mentre la linea del *cover gas* preleva argon direttamente dalla sua linea di alimentazione (sia per la capsula che per lo *storage*). Il sistema *capsula-storage*, compreso del proprio *gas collector*, è montato su un apposito supporto detto *skid*; ogni *skid* contiene tre capsule, coi rispettivi serbatoi e sistemi di alimentazione, i quali sono collegati ad un unico pannello gas principale. Per ogni *skid* è presente:

- un generatore di idrogeno, che fornisce un flusso costante di idrogeno puro grazie all'elettrolisi dell'acqua (e produce ossigeno come prodotto di scarto);
- una bombola di argon;
- un compressore a vite, per la generazione di aria compressa da 4 a 13 bar.

Il test di corrosione in Pb liquido in condizioni statiche prevede:

1. montaggio dei campioni nelle aste porta-provino (due campioni rettangolari o uno cilindrico per ogni asta);
2. lavaggio di capsula e *storage* con argon, con lo scopo di ripulire l'ambiente dall'aria. I lavaggi vengono effettuati attraverso variazioni di pressione (da 0.01 bar a 0.31 bar), ripetute per 10-15 volte;

3. fusione del Pb nello *storage* e preriscaldamento della capsula. Questo processo avviene attivando gli elementi scaldanti del tubo di travaso, della capsula, dello *storage* e delle rispettive flange e settando una temperatura di 400°C (380°C nel tubo di travaso, temperatura massima raggiungibile) con una rampa di riscaldamento tra i 10 e i 30°C/h: la rampa corrisponde al gradiente di temperatura imposto alla regolazione PID ed è preferibile sia bassa, in modo da evitare eccessi shock termici dei componenti ceramici. In questo caso è stata settata una rampa di 30°C/h. Temperatura e rampa si settano agendo sull'interfaccia grafica;
4. condizionamento del Pb il condizionamento a 500°C (che corrisponde ad una temperatura di set point dei cavi scaldanti a 550°C), regolando il tenore di ossigeno nel Pb, in questo caso a 10⁻⁷ % in peso, attraverso il gorgogliamento della miscela argon-idrogeno;
5. travaso dallo *storage* alla capsula per sovrappressione. Prima di avviare il travaso è necessario controllare che i sensori di livello dello *storage* siano attivi, ovvero che il serbatoio sia effettivamente caricato di Pb, che il tubo di travaso sia caldo (elementi scaldanti settati a 380°C) e che la valvola del tubo di travaso sia aperta. Una volta effettuato questo check, si procede incrementando la pressione nello *storage* fino a 0.3bar e poi di 0.1bar ogni 30 secondi circa, fino a massimo 0.8 bar. Incrementando la pressione inizia il travaso e questo si evince da:
 - a. spegnimento del sensore di livello SH nello *storage*;
 - b. aumento della temperatura nel tubo di travaso;
 - c. diminuzione della potenza dei cavi scaldanti nel tubo di travaso;
 - d. aumento di pressione nella capsula.

Il travaso termina quando si accende il sensore di livello SH nella capsula. Si imposta una pressione di 0.11 bar nella capsula e si chiude la valvola sul tubo di travaso.

6. raggiungimento delle condizioni prova, attivando gli elementi scaldanti della capsula e della sua flangia e settando la temperatura e la rampa (600°C con 30°C/h di rampa). La prova inizia nel momento in cui è stata raggiunta la temperatura di prova. Il sistema di controllo del tenore di ossigeno nel Pb è sempre attivo e interviene iniettando la miscela con idrogeno o aria a seconda dalla necessità;
7. travaso capsula → *storage*, sempre per sovrappressione. Terminata la prova il Pb viene ritrasvasato nello *storage*, sempre per sovrappressione. Il travaso termina nel momento in cui il sensore di livello SH nello *storage* si attiva. La temperatura del sistema viene abbassata e i campioni prelevati, smontando un'asta porta-provini alla volta.
8. raffreddamento del sistema e smontaggio dei campioni.

Bibliografia

- [1] “Power Generation and Sustainable Development.” *Elsevier EBooks*, 1 Jan. 2022, pp. 3–35, <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-99308-1.00040-4>.
- [2] International Energy Agency. “World Energy Outlook 2023 – Analysis.” *IEA*, Oct. 2023, www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2023.
- [3] Oka, Y., et al. “Core Design.” *Springer EBooks*, 1 Jan. 2010, pp. 79–220, https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6035-1_2.
- [4] Gong, X., et al. “Environmental Degradation of Structural Materials in Liquid Lead- and Lead-Bismuth Eutectic-Cooled Reactors.” *Progress in Materials Science*, vol. 126, 1 May 2022, pp. 100920–100920, <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2022.100920>.
- [5] Kelly, J. E. “Generation IV International Forum: A Decade of Progress through International Cooperation.” *Progress in Nuclear Energy*, vol. 77, Nov. 2014, pp. 240–246, <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2014.02.010>.
- [6] “Technology Roadmap Update for Generation IV Nuclear Energy Systems - GIF - 2014 | GIF Portal.” *Gen-4.org*, 2025, www.gen-4.org/resources/reports/technology-roadmap-update-generation-iv-nuclear-energy-systems-gif-2014. Accessed 23 Jan. 2025.
- [7] Goldberg, S. *Nuclear Reactors: Generation to Generation*. Cambridge, American Academy Of Arts And Sciences, 2011.
- [8] IAEA, *Advances in Small Modular Reactor Technology Developments*, 2022.
- [9] Forsberg, C. “The Advanced High-Temperature Reactor: High-Temperature Fuel, Liquid Salt Coolant, Liquid-Metal-Reactor Plant.” *Progress in Nuclear Energy*, vol. 47, no. 1-4, Jan. 2005, pp. 32–43, <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2005.05.002>.
- [10] Serp, J., et al. “The Molten Salt Reactor (MSR) in Generation IV: Overview and Perspectives.” *Progress in Nuclear Energy*, vol. 77, Nov. 2014, pp. 308–319, <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2014.02.014>.
- [11] Aoto, K., et al. “A Summary of Sodium-Cooled Fast Reactor Development.” *Progress in Nuclear Energy*, vol. 77, 1 Nov. 2014, pp. 247–265, <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2014.05.008>.
- [12] Schulenberg, T., et al. “Review of R&D for Supercritical Water Cooled Reactors.” *Progress in Nuclear Energy*, vol. 77, 1 Nov. 2014, pp. 282–299, <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2014.02.021>.

- [13] Oka, Y., et al. *Super Light Water Reactors and Super-Fast Reactors*. Springer Science & Business Media, 28 June 2010.
- [14] Fütterer, M. A., et al. “Status of the Very High Temperature Reactor System.” *Progress in Nuclear Energy*, vol. 77, Nov. 2014, pp. 266–281, <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2014.01.013>.
- [15] Smith, C. F., Cinotti, L. “Lead-Cooled Fast Reactors (LFRs).” *Elsevier EBooks*, 1 Jan. 2023, pp. 195–230, <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-820588-4.00018-9>.
- [16] OECD Nuclear Energy Agency, and Organisation for. *Handbook on Lead-Bismuth Eutectic Alloy and Lead Properties, Materials Compatibility, Thermal-Hydraulics and Technologies*. 2015.
- [17] Alemberti, A., et al. “Overview of Lead-Cooled Fast Reactor Activities.” *Progress in Nuclear Energy*, vol. 77, Nov. 2014, pp. 300–307, <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2013.11.011>.
- [18] Cinotti, L., et al. “Lead-Cooled System Design and Challenges in the Frame of Generation IV International Forum.” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 415, no. 3, Aug. 2011, pp. 245–253, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.04.042>.
- [19] “Fuel Supply.” *Elsevier EBooks*, 1 Jan. 2022, pp. 65–74, <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-99308-1.00013-1>.
- [20] “Uranium and Uranium-Plutonium Nuclear Fuel.” *Closed Nuclear Fuel Cycle with Fast Reactors*, 2022, pp. 161–167, <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-99308-1.00034-9>.
- [21] Jin, X., et al. “Preliminary Safety Comparison of Lead-Cooled Fast Reactors with Advanced Fuels in Unprotected Transients.” *Nuclear Engineering and Design*, vol. 411, 1 Sept. 2023, pp. 112419–112419, <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2023.112419>.
- [22] Nicholas, M. G. , and Old, C. F. “Liquid Metal Embrittlement.” *Journal of Materials Science*, vol. 14, no. 1, 1 Jan. 1979, pp. 1–18, <https://doi.org/10.1007/bf01028323>.
- [23] Gorse, D., et al. “Influence of Liquid Lead and Lead–Bismuth Eutectic on Tensile, Fatigue and Creep Properties of Ferritic/Martensitic and Austenitic Steels for Transmutation Systems.” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 415, no. 3, 1 Aug. 2011, pp. 284–292, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.04.047>.
- [24] Stergar, E., et al. “Influence of LBE Long Term Exposure and Simultaneous Fast Neutron Irradiation on the Mechanical Properties of T91 and 316L.” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 473, May 2016, pp. 28–34, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.02.008>.

- [25] Lambrinou, K., et al. “Dissolution Corrosion of 316L Austenitic Stainless Steels in Contact with Static Liquid Lead-Bismuth Eutectic (LBE) at 500 °C.” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 490, 1 July 2017, pp. 9–27, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.04.004>.
- [26] Fazio, C., and Balbaud, F. “Corrosion Phenomena Induced by Liquid Metals in Generation IV Reactors.” *Structural Materials for Generation IV Nuclear Reactors*, 2017, pp. 23–74, <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100906-2.00002-1>.
- [27] Ilinčev, G. “Research Results on the Corrosion Effects of Liquid Heavy Metals Pb, Bi and Pb–Bi on Structural Materials with and without Corrosion Inhibitors.” *Nuclear Engineering and Design*, vol. 217, no. 1-2, Aug. 2002, pp. 167–177, [https://doi.org/10.1016/s0029-5493\(02\)00158-9](https://doi.org/10.1016/s0029-5493(02)00158-9).
- [28] Schroer C., et al. “Micro-analysis of 316L stainless-steel after long-term exposure to lead-bismuth eutectic at 550 °C”. In Proceedings of EUROCORR, Nice at France; 2009.
- [29] Was, G. S., and Allen, T. R. “Corrosion Issues in Current and Next-Generation Nuclear Reactors.” *Elsevier EBooks*, 1 Jan. 2019, pp. 211–246, <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-397046-6.00006-x>.
- [30] Tsutsui, N., and Hirokazu, K. “Intergranular/Transgranular Fracture in the Liquid Metal Embrittlement of Polycrystalline Zinc.” *Procedia Structural Integrity*, vol. 13, 2018, pp. 849–854, <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2018.12.162>.
- [31] Aerts, A., et al. “Oxygen–Iron Interaction in Liquid Lead–Bismuth Eutectic Alloy.” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 18, no. 29, 1 Jan. 2016, pp. 19526–19530, <https://doi.org/10.1039/c6cp01561a>.
- [32] Schroer, C., and Konys, J. “Physical Chemistry of Corrosion and Oxygen Control in Liquid Lead and Lead-Bismuth Eutectic.” *Wissenschaftliche Berichte FZKA*, vol. 7364, 1 Jan. 2007, <https://doi.org/10.5445/ir/270069895>.
- [33] Risold, D., et al. “Thermodynamic Description of the Pb-O System.” *Journal of Phase Equilibria*, vol. 19, no. 3, 1 June 1998, pp. 213–233, <https://doi.org/10.1361/105497198770342238>.
- [34] Séran, J. L., and Le Flem, M. “Irradiation-Resistant Austenitic Steels as Core Materials for Generation IV Nuclear Reactors.” *Structural Materials for Generation IV Nuclear Reactors*, 2017, pp. 285–328, <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100906-2.00008-2>.
- [35] Sauzay, M.. “Mechanical Behavior of Structural Materials for Generation IV Reactors.” *Elsevier EBooks*, 17 Sept. 2016, pp. 191–252, <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100906-2.00006-9>.

- [36] Maloy, S. A., et al. “Overview of Reactor Systems and Operational Environments for Structural Materials in Gen-IV Fission Reactors.” *Elsevier EBooks*, 1 Jan. 2019, pp. 23–49, <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-397046-6.00002-2>.
- [37] Dalle, F., et al. “Conventional Austenitic Steels as Out-of-Core Materials for Generation IV Nuclear Reactors.” *Elsevier EBooks*, 17 Sept. 2016, pp. 595–633, <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100906-2.00017-3>.
- [38] Was, G. S., and Ukai, S. “Austenitic Stainless Steels.” *Structural Alloys for Nuclear Energy Applications*, 2019, pp. 293–347, <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-397046-6.00008-3>.
- [39] Schroer, C., et al. “Selective Leaching of Nickel and Chromium from Type 316 Austenitic Steel in Oxygen-Containing Lead–Bismuth Eutectic (LBE).” *Corrosion Science*, vol. 84, July 2014, pp. 113–124, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.03.016>.
- [40] Klok, O., et al. “Effect of Lead-Bismuth Eutectic Oxygen Concentration on the Onset of Dissolution Corrosion in 316 L Austenitic Stainless Steel at 450 °C.” *Journal of Nuclear Engineering and Radiation Science*, vol. 4, no. 3, 21 Mar. 2018, <https://doi.org/10.1115/1.4039598>.
- [41] Rozumová, L., et al. “Comparison of Corrosion Behavior of the Austenitic Stainless Steel 316 L in Static and Flowing Liquid Lead.” *Journal of Nuclear Engineering and Radiation Science*, vol. 7, no. 2, 19 Feb. 2021, <https://doi.org/10.1115/1.4049719>.
- [42] Snead, L. L., et al. “Refractory Alloys: Vanadium, Niobium, Molybdenum, Tungsten.” *Elsevier EBooks*, 1 Jan. 2019, pp. 585–640, <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-397046-6.00013-7>.
- [43] Muroga, T. “Refractory Metals as Core Materials for Generation IV Nuclear Reactors.” *Elsevier EBooks*, 17 Sept. 2016, pp. 415–440, <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100906-2.00011-2>.
- [44] El-Genk, M. S., and Tournier, J-M.. “A Review of Refractory Metal Alloys and Mechanically Alloyed-Oxide Dispersion Strengthened Steels for Space Nuclear Power Systems.” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 340, no. 1, Apr. 2005, pp. 93–112, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2004.10.118>.
- [45] Ukai, S., et al. “Oxide Dispersion-Strengthened/Ferrite-Martensite Steels as Core Materials for Generation IV Nuclear Reactors.” *Elsevier EBooks*, 17 Sept. 2016, pp. 357–414, <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100906-2.00010-0>.

- [46] Odette, G. R., et al. “Nano-Oxide Dispersion-Strengthened Steels.” *Structural Alloys for Nuclear Energy Applications*, 2019, pp. 529–583, <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-397046-6.00012-5>.
- [47] Kimura, A., et al. “Development of Al Added High-Cr ODS Steels for Fuel Cladding of Next Generation Nuclear Systems.” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 417, no. 1-3, 1 Oct. 2011, pp. 176–179, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.12.300>.
- [48] Hyer, H. C., et al. “Strength Stability at High Temperatures for Additively Manufactured Alumina Forming Austenitic Alloy.” *Scripta Materialia*, vol. 253, 10 Aug. 2024, pp. 116286–116286, <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2024.116286>.
- [49] Klymenko, A., et al. “Corrosion Behavior of AISI 316L Steel in Static Lead Melt at 450 °C and 650 °C.” *Procedia Structural Integrity*, vol. 59, 2024, pp. 214–221, <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2024.04.031>. Accessed 20 Nov. 2024.
- [50] Agostini, M. and Cuzzola, V. “Metodiche di cleaning per componenti LFR/SFR”, ENEA, Ref. NNFISS – LP3 – 021 Rev.0.
- [51] Bothi Raja, P., et al. “Characterization of Nanomaterial Used in Nanobioremediation.” *Nano-Bioremediation : Fundamentals and Applications*, 2022, pp. 57–83, <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-823962-9.00037-4>.
- [52] Barnes, P., et al. “Bragg's Law”, WWW (2023), <http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/powintro/braggs.htm>. Accessed 1 Mar 2025.
- [53] Grebenkemper, J. “Powder X-ray Diffraction”, LibreTexts Chemistry (2023), https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_%28Analytical_Chemistry%29/Instrumentation_and_Analysis/Diffraction_Scattering_Technique/Powder_X-ray_Diffraction. Accessed 1 Mar. 2025.
- [54] Physics and Radio Electronics (2023), “Wave Interference”, physics-and-radio electronics.com (2023) <https://www.physics-and-radioelectronics.com/physics/waveinterference.html>. Accessed 1 Mar. 2025.
- [55] Nave, Carl R (2013), “Characteristic X-Rays”, HyperPhysics (2023), <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/quantum/xrayc.html>. Accessed 1 Mar. 2025.
- [56] Vander Voort, G. F and Buehler Ltd. “Color Metallography.” *ASM Handbook*, vol. 9: Metallography and Microstructures, Gen 2004, pp. 493–512, DOI: 10.1361/asmhba0003752.

- [57] Beraha, E. Metallographic Reagents for the Determination of Chemical and Physical. Heterogeneity in the Microstructure of Iron and Steels, Pr. Metallogr., vol. 4, Aug 1967, pp. 416.
- [58] Zhou, W. et al. “Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM),” in *Scanning Microscopy for Nanotechnology*, Springer, 2007, pp. 1-40.
- [59] Valderama, C., (2011), “Scanning electron microscope (SEM) and how it works”, Scanning Electron Microscopy@UNIMAP (2023), <https://emicroscope.blogspot.com/2011/03/scanning-electron-microscope-sem-how-it.html>. Accessed 3 Mar. 2025.
- [60] nanoScience Instruments (2023), “Scanning Electron Microscopy”, nanoscience.com (2023), <https://www.nanoscience.com/techniques/scanning-electron-microscopy/> Accessed 3 Mar. 2025.
- [61] Williams, D. B., and Carter, C. B. Transmission Electron Microscopy, Springer, 2009.
- [62] AghaAli, Iman, et al. “The Effect of Repeated Repair Welding on Mechanical and Corrosion Properties of Stainless Steel 316L.” *Materials & Design (1980-2015)*, vol. 54, Feb. 2014, pp. 331–341, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.08.052>.
- [63] Vander Voort, G. F., et al. “Metallography and Microstructures of Stainless Steels and Maraging Steels.” *ASM Handbook*, vol. 9: Metallography, Gen 2004, pp. 670–700, DOI: 10.1361/asmhba0003767.
- [64] “AISI 316 (S31600) Stainless Steel :: MakeItFrom.com.” *Www.makeitfrom.com*, www.makeitfrom.com/material-properties/AISI-316-S31600-Stainless-Steel. Accessed 19 Feb. 2025.
- [65] **Materials Research Express**, Published by IOP Publishing, Online ISSN: 2053-1591, Disciplines: Materials Science, Multidisciplinary. Accessed 19 Feb. 2025.
- [66] Li, N. “Active Control of Oxygen in Molten Lead–Bismuth Eutectic Systems to Prevent Steel Corrosion and Coolant Contamination.” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 300, no. 1, Jan. 2002, pp. 73–81, [https://doi.org/10.1016/s0022-3115\(01\)00713-9](https://doi.org/10.1016/s0022-3115(01)00713-9).
- [67] Wang, H., et al. “Corrosion Behaviour of Al-Added High Mn Austenitic Steels in Molten Lead Bismuth Eutectic with Saturated and Low Oxygen Concentrations at 450 °C.” *Corrosion Science*, vol. 175, 1 Oct. 2020, pp. 108864–108864, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108864>.
- [68] Heinzl, A., et al. “Corrosion Behavior of Austenitic Steels in Liquid Lead Bismuth Containing 10–6wt% and 10–8wt% Oxygen at 400–500°C.” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 448, no. 1-3, 5 Feb. 2014, pp. 163–171, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.01.046>.

- [69] Fazio, C. et al. “Compatibility test on steels in molten lead and lead-bismuth”, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 296, 2001, pp 243-249.
- [70] Purwitasari, A., et al. “Corrosion of Austenitic Stainless Steels in Liquid Pb with 2E-7 Wt.% Oxygen at 600 and 700 °C.” *Corrosion Science*, 1 Dec. 2024, pp. 112651–112651, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2024.112651>.
- [71] Gorynin, I. V., et al. “Structural Materials for Atomic Reactors with Liquid Metal Heat-Transfer Agents in the Form of Lead or Lead—Bismuth Alloy.” *Metal Science and Heat Treatment*, vol. 41, no. 9, 1 Sept. 1999, pp. 384–388, <https://doi.org/10.1007/bf02469876>.
- [72] Shankar Rao, V., et al. “Characterization of Oxide Scales Grown on 216L Stainless Steels in Liquid Lead–Bismuth Eutectic.” *Corrosion Science*, vol. 63, Oct. 2012, pp. 113–118, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.05.016>.
- [73] Crtomir, D., et al. “*INFLUENCE OF MnS INCLUSIONS ON THE CORROSION OF AUSTENITIC STAINLESS STEELS*”, Article in *Materials and Technologies* · March 2010.