



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Scuola Dottorale di Ateneo

Dottorato di ricerca

in Energia e Ambiente

Ciclo XXIX

Anno di discussione 2016

***Titolo: Utilizzo degli Acciai Martensitici
negli impianti nucleari di nuova
generazione - P91***

SETTORE SCIENTIFICO DISCIPLINARE DI AFFERENZA: 26743

Tesi di Dottorato di Andrea Tonti, matricola 1591787

Tutore del Dottorando Prof. Maurizio Cumo

Co-tutore del Dottorando Pietro Agostini (ENEA)

**Co-tutore del Dottorando Davide Bernardi, Mariano
Tarantino(ENEA)**

Coordinatore del Dottorato ENERGIA E AMBIENTE

Prof. Franco Gugliermetti

Utilizzo degli Acciai Martensitici negli impianti nucleari di nuova generazione - P91

Sommario

Utilizzo degli Acciai Martensitici negli impianti nucleari di nuova generazione - P91	3
Introduzione	5
Riferimenti Normativi	7
EN10028 ed EN10216	7
EN13445-3 Annex R.....	10
ASME Grade 91	14
RCC-MRx (RCC-MR)	16
Attività di ricerca pre-normativa in corso a livello internazionale - Sviluppo del database delle proprietà meccaniche e valutazione delle proprietà a caldo (creep) di leghe per reattori di IV Generazione SCWR	24
Verifica secondo ASME Sezione III, Sub NH per acciai grado 91	30
Fattori di degrado Microstrutturale correlati con la resistenza a creep in acciai modificati 9Cr-1Mo	40
Valutazione dell'evoluzione microstrutturale del P91 ...	44
Valutazione dell'evoluzione microstrutturale e del degrado del P91 per impiego in reattori sperimentali refrigerati con piombo o piombo-bismuto	70

Effetti di LBE e Pb sulle proprietà degli acciai F/M e degli acciai austenitici	87
Valutazione del limite di scorrimento viscoso non significativo (NegligibleCreep - NC)	110
Predisposizione di prove di creep in piombo	124
Effettuazione di prove di creep in piombo	133
Risultati e discussione	138
Pianificazione di campagne sperimentali inerenti l'irraggiamento di acciai F/M Grade 91	154
Conclusioni	169
Riconoscimenti	172
Riferimenti	173

Introduzione

Nell'ambito dell'Accordo di Programma MSE-ENEA, Piano Triennale 2012-2014 e in sinergia col progetto MATTER (FP7 EC), ENEA implementa delle attività di R&S che hanno come obiettivo la caratterizzazione di nuovi materiali strutturali adatti ad operare nelle condizioni estreme di funzionamento dei sistemi nucleari di nuova generazione (Generation IV, ADS ecc.). Lo studio e la qualificazione dei materiali strutturali per il core e per i componenti principali dei reattori innovativi è stato riconosciuto come uno dei punti fondamentali nel loro progresso in termini di sicurezza e operatività.

Nell'ambito di tale attività sono previste azioni volte alla caratterizzazione delle proprietà termomeccaniche dei materiali tra cui in particolare il comportamento a creep in metallo liquido pesante (Pb, Pb-Bi).

Lo scopo principale dell'attività di ricerca sarà lo studio del comportamento degli acciai Grade 91 (P91/T91) in previsione di una futura applicazione quale materiale per il cladding degli elementi di combustibile dei reattori veloci innovativi refrigerati a metallo liquido pesante. Sulla base di tali risultati, sarà anche possibile supportare la verifica e/o l'aggiornamento delle normative di progettazione esistenti con particolare riferimento alle norme nucleari francesi RCC-MR e RCC-MRx.

Più specificatamente, lo sviluppo dell'attività verrà organizzato nelle seguenti fasi operative:

Anno 1) Acquisizione del know-how attraverso ricerca bibliografica relativamente all'utilizzo degli acciai F/M Grade 91 in sistemi nucleari. Identificazione

delle problematiche concernenti l'applicazione di tali materiali come cladding per le barre di combustibile nei sistemi LFR. Stato dell'arte relativamente alle campagne sperimentali di irraggiamento su tali materiali. Acquisizione di competenze sui fenomeni di corrosione in metallo liquido pesante a basso ed elevato tenore di ossigeno disciolto; del know-how relativo alle tecniche di deposizione di coatings per applicazioni in sistemi LFR; acquisizione di competenze inerenti la normativa tecnica di settore (ASTM, RCC-MR, ASME ..).

Anno 2) Pianificazione e realizzazione di campagne sperimentali concernenti prove di creep-rupture in piombo (con controllo dell'ossigeno) su campioni non irraggiati presso laboratori ENEA. Nell'ambito di tale attività verranno verificate inoltre le prestazioni dei coatings nei confronti degli effetti sinergici tra corrosione e creep. Studi sull'innesco del regime di creep terziario mediante il supporto di microscopia ottica avanzata. Analisi dei risultati.

Anno 3) Pianificazione di campagne sperimentali inerenti l'irraggiamento di acciai F/M Grade 91, con o senza coating, al fine di caratterizzare gli effetti dell'irraggiamento neutronico sulle prestazioni a creep-rupture di tali acciai. Analisi dei risultati del Post Irradiation Examination (PIE) se disponibili.

Riferimenti Normativi

- EN10028 Prodotti piani di acciai per recipienti a pressione
- EN10216 Tubi di acciaio senza saldatura per impieghi a pressione
- ASME II part D
- EN13445-3 Annex R
- ASME Section III - Subsection NH
- RCC-MR
- RCC-MRx

EN10028 ed EN10216

La designazione dell'acciaio P91 è di fonte ASME. Prodotti equivalenti sono però presenti anche nella normativa europea. La EN10028, norma base sui materiali per attrezzature a pressione, riporta il materiale X10CrMoVNb9-1 nella parte 2, relativa agli acciai legati.

I riferimenti normativi completi per questo materiale sono i seguenti:

Numero: 1.4903

Standard di riferimento:

- EN 10302 Creep resisting steels, nickel and cobalt alloys [1]
- EN 10028 Specification for flat products made of steels for pressure purposes. Parte 2: Non-alloy and alloy steels with specified elevated temperature properties. [2]

- EN 10222 - 2 Steel forgings for pressure purposes. Ferritic and martensitic steels with specified elevated temperature properties [3]
- EN 10216 - 2 Seamless steel tubes for pressure purposes. Non-alloy and alloy steel tubes with specified elevated temperature properties [4]
- EN 10253 - 2 Butt-welding pipe fittings. Non alloy and ferritic alloy steels with specific inspection requirements [5]

Densità: 7.7 g/cm^3

Classificazione: Alloy special martensitic creep-resisting steel (leghe speciali – acciai martensitici resistenti a creep)

La composizione chimica:

C	Si	Mn	Ni	P	S	Cr	Mo	V	N	Nb	Al
0.08 - 0.12	max 0.5	0.3 - 0.6	max 0.4	max 0.025	max 0.015	8 - 9.5	0.85 - 1.05	0.18 - 0.25	0.03 - 0.07	0.06 - 0.1	max 0.03

Tabella 1: composizione chimica X10CrMoVNb9-1.

Le proprietà meccaniche:

Spessore nominale (mm):	t₀ 60	60 - 150	150 - 250
R_m - Resistenza trazione (MPa)	580-760	550-730	520-700
R_m - Resistenza trazione (MPa) (Q+T)	620-850		
Spessore nominale t ₀ (mm):	< 60	60 - 250	
ReH – resistenza minima allo snervamento (MPa)	445	435	
R_{p0.2} 0.2% resistenza alla deformazione (MPa) (Q+T)	450		
KV - resilienza (J) trasversale, (N+T)	-20°C 27	0°C 34	+20°C 27-40
KV - resilienza (J) longitud., (N+T)	+20°C 40		
A – allungamento a rottura minimo (%)	18-20		

Tabella 2: proprietà meccaniche X10CrMoVNb9-1.

Poiché lo studio si rifà ad ASME Grade P91, ovvero al piping, la norma di riferimento è la EN10216, ma le proprietà meccaniche sono identiche a quelle riportate nella EN10028.

EN13445-3 Annex R

La norma fornisce proprietà a caldo non incluse nelle EN10028, EN10216 o nelle altre norme europee sui materiali. In particolare l'allegato R fornisce algoritmi per estrapolare i valori di resistenza a creep di tutte le leghe impiegabili per la realizzazione di componenti eserciti a caldo. L'allegato S fornisce invece tutti i valori di snervamento a caldo utili per poter estrapolare fino ai range di temperatura in cui diventano significativi i fenomeni di degrado da creep [6]. I materiali riportati sono gli stessi, ovvero gli acciai legati e gli acciai austenitici, incluso X10CrMoVNb9-1, ovvero il P91.

Gli algoritmi riportati in Annex R possono essere impiegati quando mancano i dati di creep, anche se l'estrapolazione verso il basso può essere eseguita solo adottando opportune cautele, in quanto manca un numero significativo di prove di creep alle temperature più basse del range "time dependent".

Un aiuto significativo in tal senso potrebbe essere fornito dalle prove di creep accelerate in tensione, utilizzando sistemi innovativi, come le prove di Small Punch, Creep Indentation, ecc..

Poiché in campo nucleare si tende ad utilizzare i materiali a temperature inferiori al limite di scorrimento viscoso, uno degli aspetti fondamentali da chiarire è proprio il limite inferiore del regime "time dependent". Le attività di ricerca pre-normativa e co-normativa si stanno concentrando proprio su questo punto e fra le numerose proposte, esistono progetti che prendono a riferimento Annex R ed Annex S della EN13445-3, proprio per determinare il limite di scorrimento viscoso non significativo, ovvero del "negligible creep". Si riportano di seguito le tabelle ricavate dagli allegati in questione. Annex R:

MODEL	CODE	COMMENT
<p><u>Algebraic models:</u></p> <p>1) Soviet Model 1</p> $\log(t_u^*) = \beta_0 + \beta_1 \cdot \log(T) + \beta_2 \cdot \log(\sigma) + \beta_3/T + \beta_4 \cdot \sigma/T$ <p>2) Soviet Model 2</p> $\log(t_u^*) = \beta_0 + \beta_1 \cdot \log(T) + \beta_2 \cdot \log(\sigma)/T + \beta_3/T + \beta_4 \cdot \sigma/T$ <p>3) Minimum Commitment Model</p> $\log(t_u^*) = \beta_0 + \beta_1 \cdot \log(\sigma) + \beta_2 \cdot \sigma + \beta_3 \cdot \sigma^2 + \beta_4 \cdot T + \beta_5/T$	<p>SM1</p> <p>SM2</p> <p>MC</p>	
<p><u>TTP models:</u></p> $f(\sigma) = \beta_0 + \beta_1 \cdot (\log \sigma) + \beta_2 \cdot (\log \sigma)^2 + \beta_3 \cdot (\log \sigma)^3 + \beta_4 \cdot (\log \sigma)^4$ <p>a) Mendelson – Roberts - Manson (MRM)</p> $\log(t_u^*) = f(\sigma) \cdot (T - T_0)^r + \beta_5$ <p>b) MRM with $r = -1$</p> $\log(t_u^*) = f(\sigma)/(T - T_0) + \beta_5$	<p>MRn</p>	<p>n is order of $f(\sigma)$ polynomial</p>

c) Larson-Miller (MRn with $T_0 = 0$) $\log(t_u^*) = f(\sigma)/T + \beta_5$	LMn	n is order of $f(\sigma)$ polynomial
d) Manson-Haferd (MRM with $r = 1$) $\log(t_u^*) = f(\sigma) \cdot (T - T_0) + \beta_5$	MHn	n is order of $f(\sigma)$ polynomial
e) Manson-Haferd with $T_0 = 0$ $\log(t_u^*) = f(\sigma) \cdot T + \beta_5$	MH0n	n is order of $f(\sigma)$ polynomial
f) Orr-Sherby-Dorn $\log(t_u^*) = f(\sigma) + \beta_5$	OSDn	n is order of $f(\sigma)$ polynomial

Tabella 3: modelli matematici secondo EN13445-3, Annex R.

Per il P91, ovvero X10CrMoVnB9-1, occorre utilizzare MH4, ovvero il criterio di Manson-Haferd con polinomio di grado 4. Quindi:

$$\log(t_u) = f(\sigma) \cdot (T - T_0) + \beta_5$$

Dove

$$f(\sigma) = \beta_0 + \beta_1 \cdot \log \sigma + \beta_2 \cdot (\log \sigma)^2 + \beta_3 \cdot (\log \sigma)^3 + \beta_4 \cdot (\log \sigma)^4; T_0=370,$$

Mentre:

$$\beta_0=-0,49382779; \beta_1=0,974988639; \beta_2=-0,767101705; \beta_3=0,26840726;$$

$\beta_4=-0,035136841$; $\beta_5=24,75553894$.

Dovendo determinare i valori per durate standard, t_u vale 1×10^4 ore, 1×10^5 , 2×10^5 , 3×10^5 , 4×10^5 , ecc..

Si fa presente che questa parte della norma è attualmente in fase di revisione. Una nuova versione, con coefficienti aggiornati dovrebbe essere pubblicata nel 2017.

ASME Grade 91

La composizione chimica del materiale secondo norme EN non differisce da quella dell'originale SA (ASME) e normalmente il materiale EN è accettato anche da ASME. Le proprietà time dependent iniziano da 565°C [7, 8].

Questo valore è stato poi oggetto di valutazione per applicazione specifica in campo nucleare, per verificare che la deformazione restasse sotto il limite dell'1%, che la tensione ammissibile fosse al di sotto dell'80% della tensione minima per creep terziario e che la stessa tensione ammissibile fosse al di sotto del 67% della tensione di rottura, il tutto dopo 600000 ore di funzionamento. I risultati attesi sono stati ottenuti per una temperatura pari a 550°C.

Si riportano i dati del materiale SA335 Gr.91

°F		100	200	300	400	500	600	650	700	750
(ksi)	σ_{amm}	21,3	21,3	21,2	21,2	21,1	20,8	20,5	20,0	19,4
(ksi)	σ_y	60,0	55,9	54,8	54,7	54,7	54,5	54,0	53,2	52,0
(ksi)	$\sigma_y / 1,5$	40,0	37,3	36,5	36,5	36,5	36,3	36,0	35,5	34,7
(ksi)	σ_R	85,0	85,0	85,0	84,6	84,3	83,1	81,8	80,0	77,6
(ksi)	$\sigma_R / 4$	21,3	21,3	21,3	21,2	21,1	20,8	20,5	20,0	19,4

°F		800	850	900	950	1000	1050	1100	1150	1200	1250
(ksi)	σ_{amm}	18,7	17,8	16,7	15,5	14,3	12,9	9,6	7	4,3	
(ksi)	σ_y	50,4	48,5	46,1	43,4	40,2	0,0	0,0	0,0	0,0	
(ksi)	$\sigma_y / 1,5$	33,6	32,3	30,7	28,9	26,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
(ksi)	σ_R	74,7	71,1	66,9	62,2	57,0					
(ksi)	$\sigma_R / 4$	18,7	17,8	16,7	15,6	14,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

°C		38	93	149	204	260	316	343	371	399
(N/mm ²)	σ_{amm}	146,9	146,9	146,2	146,2	145,5	143,4	141,3	137,9	133,8
(N/mm ²)	$\sigma_y / 1,5$	275,8	256,9	251,9	251,4	251,4	250,5	248,2	244,5	239,0
(N/mm ²)	$\sigma_u / 4$	146,5	146,5	146,5	145,8	145,3	143,2	141,0	137,9	133,8
(N/mm ²)	σ_y	414	385	378	377	377	376	372	367	359
(N/mm ²)	$\sigma_{R/100000/T}^{(1)}$	219	219	218	218	217	214	211	205	199

°C		427	454	482	510	538	566	593	621	649	677
(N/mm ²)	σ_{amm}	128,9	122,7	115,1	106,9	98,6	88,9	66,2	48,3	29,6	0,0
(N/mm ²)	$\sigma_y / 1,5$	231,7	222,9	211,9	199,5	184,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
(N/mm ²)	$\sigma_u / 4$	128,8	122,6	115,3	107,2	98,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
(N/mm ²)	σ_y	347	334	318	299	277	0	0	0	0	0
(N/mm ²)	$\sigma_{R/100000/T}^{(1)}$	192	183	172	159	147	133	99	72	44	0

Tabella 4: caratteristiche meccaniche a caldo P91 secondo ASME II.

		Dati a T ambiente		(Temp. max di impiego in F)			
ACCIAIO	σ_R (ksi)	σ_y (ksi)	$T_{max VIII-I}$	$T_{max VIII-2}$	NOTE DEL CODICE ASME		
Gr. 91	85	60	1200	1200	H3	T7	

Tabella 5: caratteristiche meccaniche P91 secondo ASME.

H3: trattamento termico post-saldatura a 700°C minimo.

T7: le tensioni ammissibili per temperature superiori a 565°C sono dipendenti dal tempo (time dependent).

RCC-MRx (RCC-MR)

Composizione chimica, secondo RM-MRx [9]:

Tabella composizione chimica

Grado: X10CrMoVNb9-1	
Elemento	Di colata e di prodotto %
Carbon	0.080-0.120
Manganese	0.30-0.60
Phosphorous max.	0.020
Sulphur max.	0.005
Silicon	0.20-0.50
Nickel max.	0.20
Chromium	8.00-9.50
Molybdenum	0.85-1.05
Vanadium	0.18-0.25
Copper max.	0.10
Niobium	0.06-0.10
Aluminium max.	0.040
Nitrogen	0.030-0.070

Tabella 6: composizione chimica X10CrMoVNb9-1 secondo RCC-MRx.

Tabella caratteristiche meccaniche

Test	Temperature di prova(°C)	Caratteristica meccanica	Valore richiesto	
			Longitudinale	Trasversale
Trazione	Temperatura ambiente	R _{p0,2}		≥ 400MPa
		R _m		580–760MPa Valori attesi: 630-730MPa
		A(5d)		≥ 20%
	550	R _{p0,2t}		≥ 260MPa
resilienza su provini intagliati a V	0	KV (valore medio su tre provini)	≥ 60J	≥ 60J
		KV (valore singolo)(1)	≥ 42J	≥ 42J
	-20	KV (valore medio su tre provini)	≥ 40J	≥ 40J
		KV (valore singolo)(1)	≥ 28J	≥ 28J
	+20	KV (valore singolo)	≥ 72J	≥ 72J
(1) Per ogni serie di tre prove, solo un valore minore del minimo valore medio richiesto può essere accettato.				

Tabella 7: caratteristiche meccaniche X10CrMoVNb9-1 secondo RCC-MRx.

Tipo di prodotto o parte	grado	Condizioni metallurgiche	Diametro D o spessore (mm)	R _m (MPa)	R _{p0,2} (MPa) Min
Forgiati, tubi o lamiere	X10CrMoVNb9-1	Temprato e Rinvenuto (Q+T)		580 - 700	400

Tabella 8: Gruppo Proprietà da utilizzare per gli acciai legati (Lega Acciai: AS).

NF EN Standards	Tipo di prodotto o parte	grado	Condizioni metallurgiche	R _m (MPa)	R _{p0,2} (MPa) Min
10028-2	lamiere	X10CrMoVNb9-1	Temprato e Rinvenuto	(*)	(*)
10216-2	tubi	X10CrMoVNb9-1	Temprato e Rinvenuto	(*)	(*)
10222-2	forgiati				
(*) R _{p0,2} o R _m sono dipendenti dal diametro D o dallo spessore del prodotto					

Tabella 9: Gruppo Proprietà da utilizzare per gli acciai non legati (acciai non legati: NAS) e di acciai legati (Acciai legati: AS) da norme NFEN.

Proprietà Gruppo Sm	R _{p0,2min} (20°C)	R _{p0,2min} (θ)	R _{mmin} (20°C)	R _{mmin} (θ)
18AS	2/3	2/3	1/3	1/2,7
Proprietà Gruppo S	R _{p0,2min} (20°C)	R _{p0,2min} (θ)	R _{mmin} (20°C)	R _{mmin} (θ)
18AS	2/3	2/3	1/4	1/3,6

Tabella 10: determinazione della Sm, S, SMB e SB.

S_r e S_t sono le sollecitazioni in funzione della temperatura θ e del tempo di applicazione t. I risultati utilizzati per determinare i valori di queste sollecitazioni sono ottenuti dai test uni-assiali a carico costante. Per una data temperatura θ e tempo di applicazione t, il valore di S_r è uguale al minimo stress che a temperatura θ induce frattura dopo il tempo t.

Per una data temperatura θ e tempo di applicazione t, il valore di S_t è uguale alla più piccola delle seguenti grandezze:

- 2/3 del minimo stress che induce una frattura nelle stesse condizioni: S_r(θ , t),

- 80% del minimo stress che porta alla comparsa di creep terziario, ovvero la tensione minima che determina una deformazione da creep pari a 0,2% entro il tempo t ,

- lo stress che provoca deformazione totale (elastica+plastica+creep) del 1%; questo stress si desume dalla regola dell'incrudimento e dalle regole riguardanti la deformazione da scorrimento viscoso. Questi dati forniscono un valore medio della tensione: verrà utilizzato un valore minimo pari a 0,8 volte il valore medio.

Determinazione delle caratteristiche di resistenza del materiale irraggiato: acciai alto legati.

Sezione III-Tomo 1-Sottosezione Z-Appendice A3.18AS: gruppi per prodotti e parti in lega di acciaio di prima scelta X10CrMoVNb9-1 normalizzato-temprato o temprato e rinvenuto.

Il degrado da creep si ritiene non significativo per temperature inferiori a 375°C.

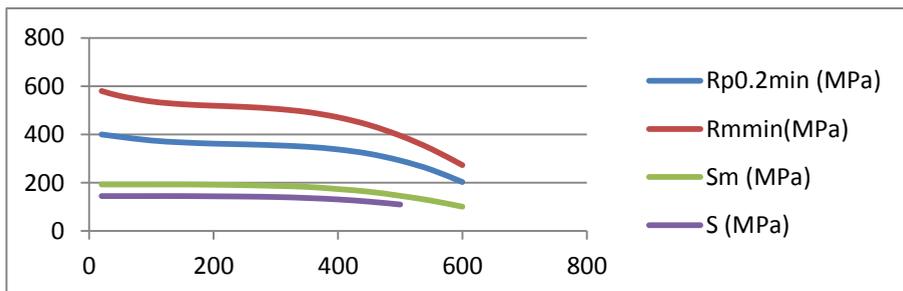


Figura 1: valori di Rp0.2t, Rm, Sm e S.

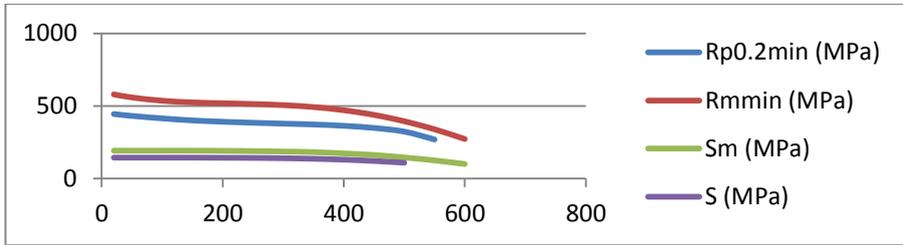


Figura 2: X10CrMoVNb9-1 - s ≤ 60mm lamiere.

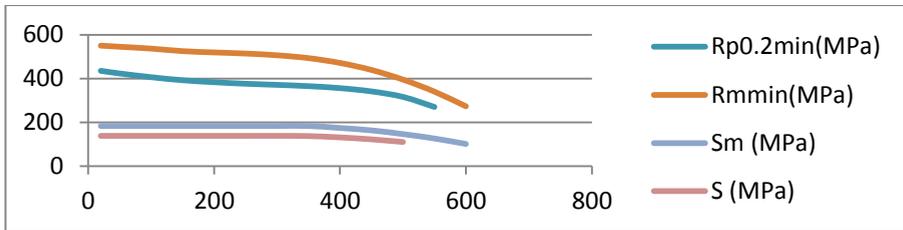


Figura 3: 10CrMoVNb9-1 - 60mm < s ≤ 150mm lamiere.

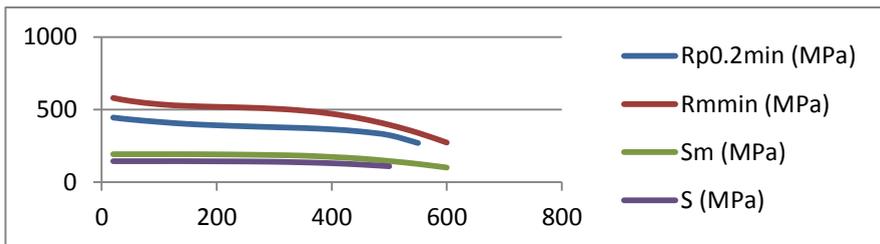


Figura 4: X10CrMoVNb9-1 – tubazioni.

Se necessario, le curve che danno lo stress σ_t , possono essere estrapolate oltre $3 \cdot 10^5$ h utilizzando una retta passante per gli ultimi due punti su ogni curva nel diagramma log-log tensione-durata.

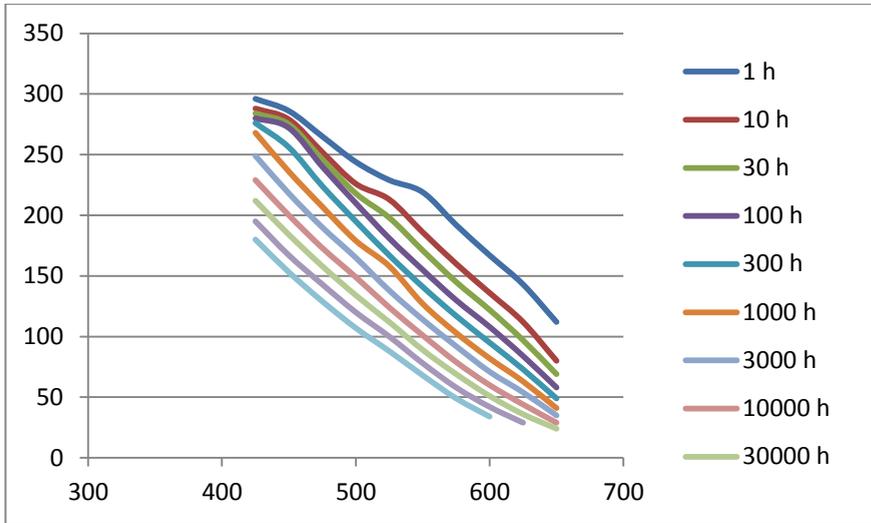


Figura 5: valori di St (MPa) per θ (°C).

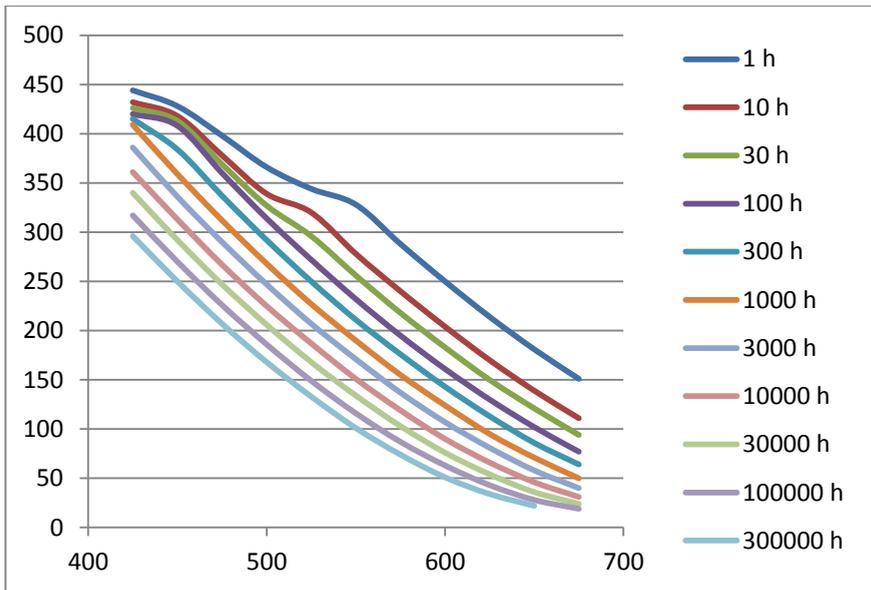


Figura 6: tensione minima di rottura a creep Sr (MPa) per θ (°C).

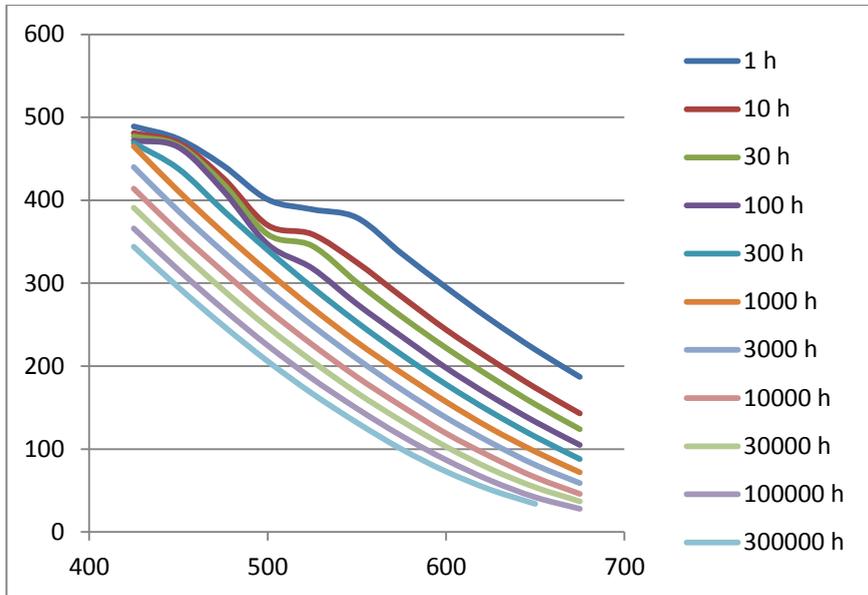


Figura 7: valore medio della tensione di rottura $(S_r)_{moy}$ (MPa) per θ ($^{\circ}\text{C}$).

Le curve di fatica "crack growth curves" sono ricavate dalla seguente formula:

$$\frac{da}{dN} = C(\Delta K_{eff})^n$$

dove

da/dN : rateo di fatica/crack growth in mm/ciclo

ΔK_{eff} : fattore di intensificazione della sollecitazione $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$

Valori di C ed n dati in **tabella:**

Temperatura	ΔK ($MPa\sqrt{m}$)	C	n
20°C	$15 < \Delta K \leq 38$	1.2×10^{-8}	2.75
450°C	$16 < \Delta K \leq 29$	9.3×10^{-7}	2.33
550°C	$7 < \Delta K \leq 37$	0.93×10^{-7}	1.83

Tabella 11: parametri caratteristici delle curve di fatica.

Attività di ricerca pre-normativa in corso a livello internazionale - Sviluppo del database delle proprietà meccaniche e valutazione delle proprietà a caldo (creep) di leghe per reattori di IV Generazione SCWR

Sono state prese in considerazione diverse attività, anche quelle relative a tipologie di reattori non convenzionale, come il reattore ad acqua iper-critica, moderato ad acqua in condizioni iper-critiche (374°C e 22,1MPa).

Pur essendo una tecnologia completamente diversa rispetto al reattore al piombo, i dati riportati possono essere utili per la valutazione del comportamento del materiale in condizioni di creep-irradiation.

È noto, difatti, che tra le leghe selezionate per l'impiego nei reattori di GEN IV sono inclusi gli acciai austenitici, le leghe di Nichel e le ODS. Si tratta di materiali contenenti Nichel in tenori variabili da 0,3 fino al 60% circa. Il Nichel contribuisce notevolmente alla resistenza ad alta temperatura, pertanto i materiali più resistenti sono proprio le leghe di Nichel, seguite dalle ODS, austenitici e martensitici.

Il problema qui posto in evidenza è che il Nichel, se sottoposto ad irraggiamento neutronico, può trasmutare. Gli effetti dell'irraggiamento andrebbero ulteriormente approfonditi [10, 11].

La tesi fornisce inoltre una serie di dati essenziali per la definizione dei modelli matematici utilizzati nella valutazione della vita residua dei componenti operanti in regime di creep. I modelli proposti sono essenzialmente tre:

1. Larson-Miller
2. Monkman-Grant
3. Wilshire-Scharning

Si riportano di seguito le formule ed i dati necessari per poterle utilizzare.

Larson-Miller funzione tempo-temperatura	$LMP = (T_c + 273,2)(\log t_r + C)$
Larson-Miller funzione stress	$LMP = C_1 + C_2 \log \sigma + C_3 (\log \sigma)^2$
Monkman-Grant	$\dot{\epsilon}_m \cdot t_r = C_{MG}$
Wilshire-Scharning	$\frac{\sigma_{u/t/T}}{\sigma_{TS}} = \exp \left[-k(t_r \cdot \exp(\frac{-Q_c^*}{R \cdot T}))^u \right]$

Tabella 12: modelli matematici per il fenomeno dello “scorrimento viscoso”.

Costanti di Monkman-Grant:

Alloy	Monkman-Grant Constant (average $C_{M.G.}$)
Grade 91	0.028
Alloy 617	0.016
Alloy 625	0.040
Alloy 800	0.033
Alloy 800H	0.013
MA956	0.001
MA957	0.048
PM2000	0.005
SS 304	0.111
SS 304H	0.015
SS 304L	0.058
SS 309S	0.200
SS 310S	0.236
SS 316	0.071
SS 316LN	0.120
SS 321	0.033
SS 321H	0.009
SS 347	0.030

Tabella13: costante di Monkman-Grant per varie tipologie di materiale.

Di seguito si riportano i grafici relativi a $1/3$ UTS dei materiali candidati per i reattori.

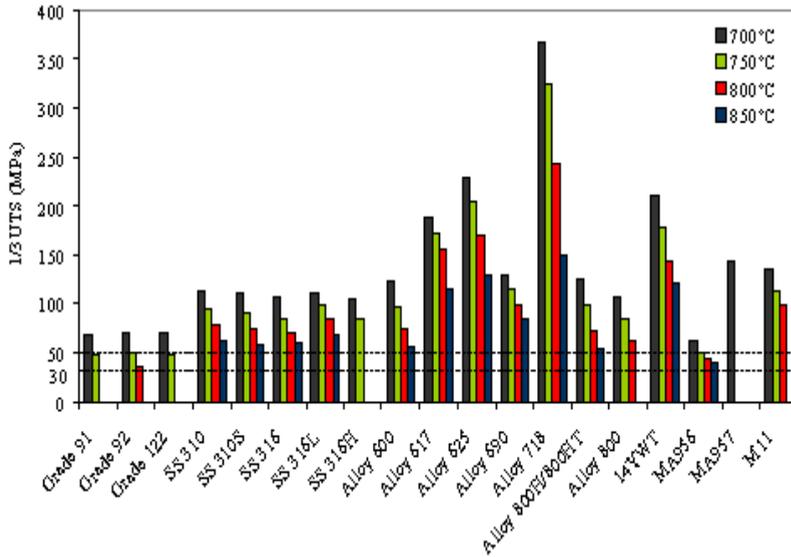


Figura 8: valori di 1/3 UTS per diversi materiali e temperature.

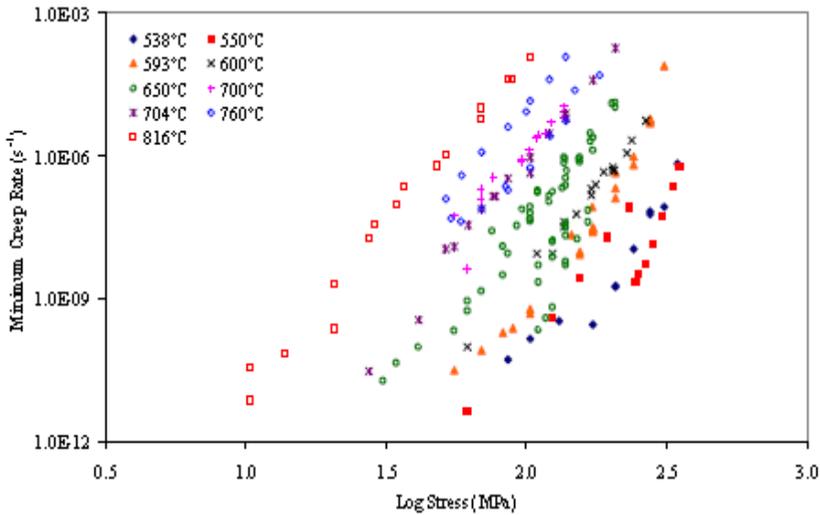


Figura 9: Creep strain rate vs material stress (per diverse temperature).

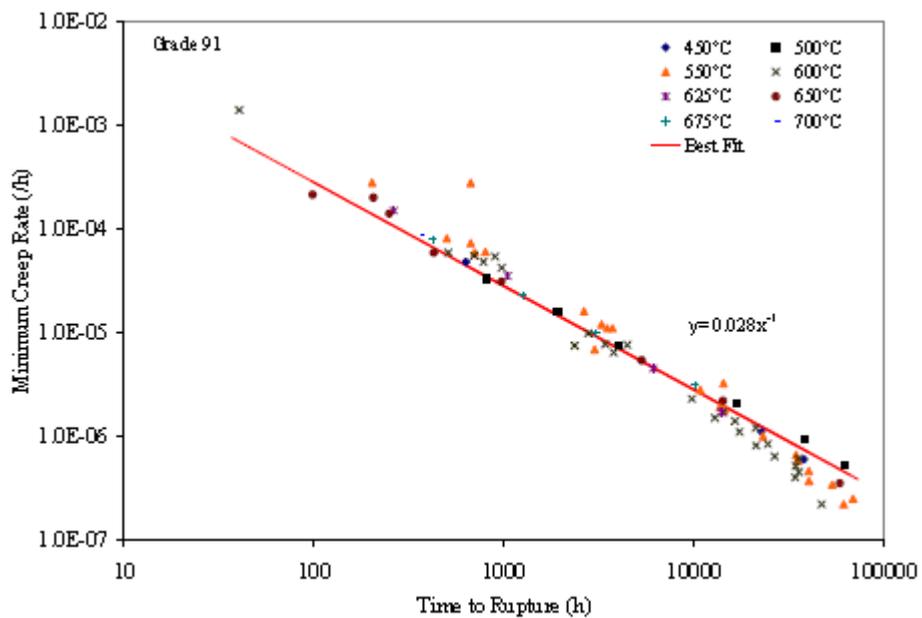


Figura 10: modello di Monkman-Grant per lega P91.

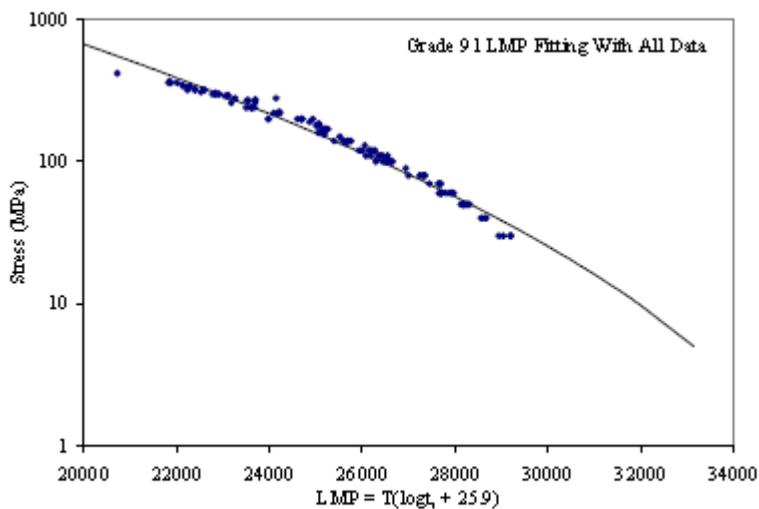


Figura 11: modello Larson-Miller per lega P91.

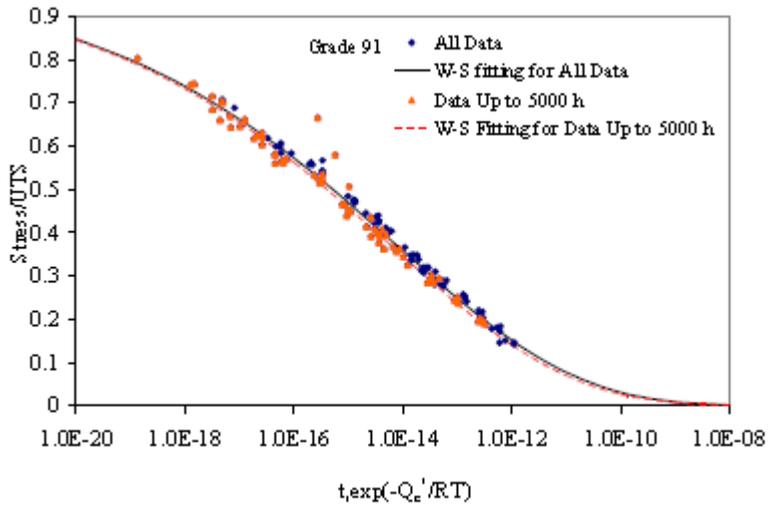


Figura 12: modello di Wilshire-Sharning per P91.

Verifica secondo ASME Sezione III, Sub NH per acciai grado 91

Il P91 è stato selezionato come materiale per i reattori nucleari di IV Generazione. Occorre però valutare se le caratteristiche di resistenza del materiale in questione siano compatibili con le condizioni di funzionamento previste, e soprattutto se tali caratteristiche permangano nel tempo [12].

Il database contenente dati di creep-rottura per il materiale 9Cr-1Mo-V (Grado 91) è stato esaminato per determinare se le caratteristiche di resistenza dipendenti dal tempo "St" di ASME Sezione III sottosezione NH (ASME III-NH) a 650°C (1200°F) possano garantire integrità strutturale per 600.000 ore, corrispondenti a circa 40 anni di funzionamento (anche oltre, considerando le fermate programmate).

Il database di riferimento comprende oltre 300 test con controllo della deformazione totale (1%), quasi 400 test per valutare la deformazione in regime di creep terziario, e quasi 1700 prove di rottura. I dati per ASME III-NH sono stati esaminati e confrontati con le procedure utilizzate per sviluppare gli attuali valori di sollecitazione ammissibile per Gr.91 secondo ASME II-part. D.

I criteri di cui in ASME III Sub NH per la stima di St (ammissibile di riferimento) includono la tensione media che induce una deformazione totale del 1% per tempi pari a 600.000 ore, l'80% della tensione minima corrispondente all'inizio dello scorrimento viscoso terziario per tempi pari a 600.000 ore ed il 67% dei valori minimi di resistenza di rottura per durate di 600.000 ore. Modelli parametrici tempo-temperatura-stress sono stati selezionati per correlare i dati e fare previsioni di resistenza a lunga durata. Si è constatato che lo stress

corrispondente a deformazione totale 1% ed il punto di avvio dello scorrimento viscoso terziario non costituiscono criteri fondamentali per il design in regime di creep. Si è anche constatato che piccoli aggiustamenti dei valori attuali potrebbero essere introdotti nei codici, ma che i valori esistenti sono comunque conservativi e potrebbero essere mantenuti. Il database esistente è stato ritenuto adeguato per estendere la copertura a 600.000ore per temperature inferiori a 650°C (1200°F).

Nella figura è possibile individuare il comportamento tipo del P91 a temperatura elevata.

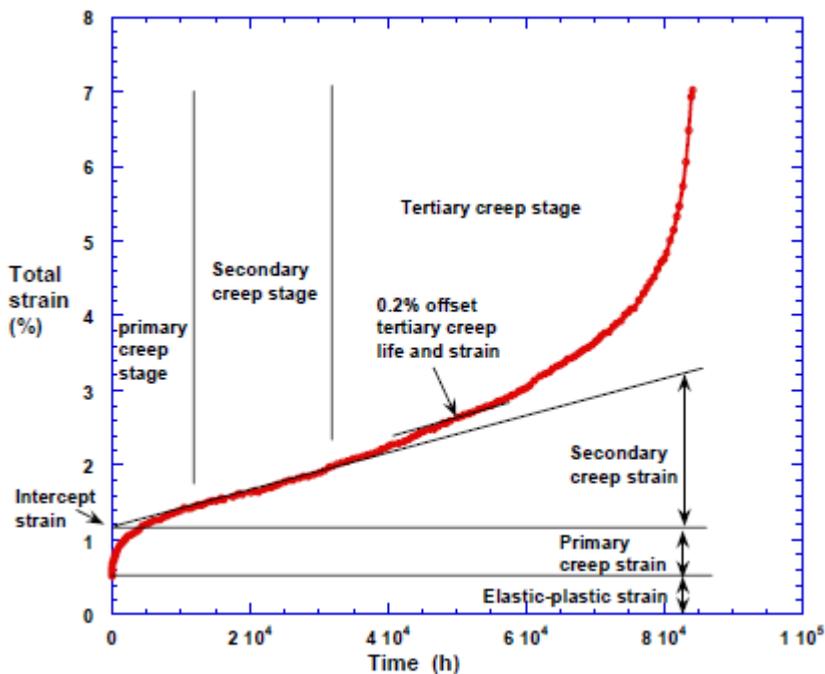


Figura 13: diagramma della deformazione da creep per P91.

Nella figura seguente è riportato il diagramma che riepiloga i dati di creep-rottura, provenienti da Europa (ECCC), Stati Uniti (ASME) e Giappone (NIMS).

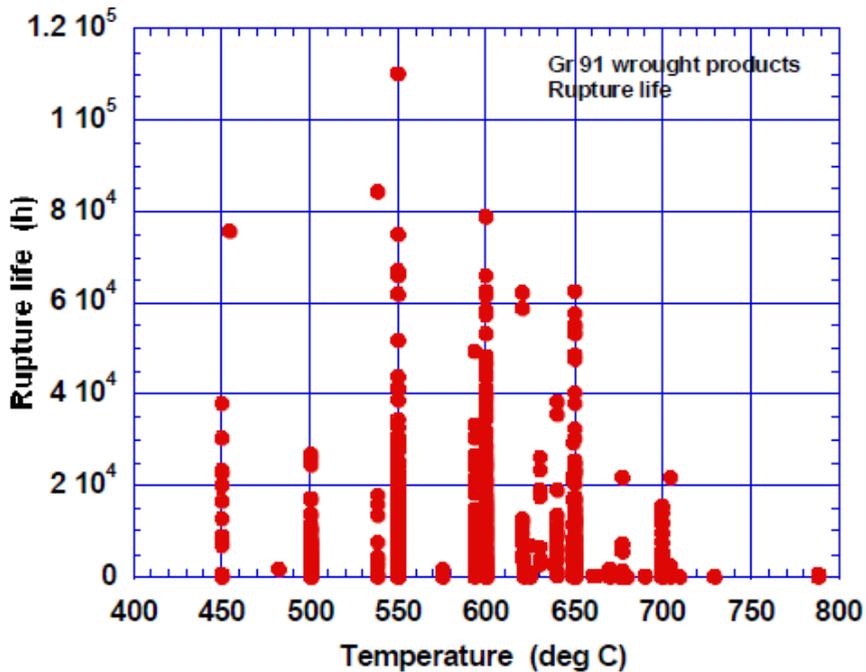


Figura 14: riepilogo dati di creep-rottura da fonti internazionali.

Occorre precisare che i criteri per definire le caratteristiche meccaniche di ASME Sect. I e Sect. II sono diversi da quelli utilizzati per ASME Sect. III Sub. NH. In genere ASME III stabilisce criteri più conservativi. Ad esempio, il secondo criterio "a rottura" prevede l'utilizzo del carico iniziale del creep terziario e non il limite di rottura vero e proprio.

Con il metodo di Larson Miller è possibile trovare le curve di interpolazione che racchiudono al meglio i risultati dei test prima citati (figura successiva).

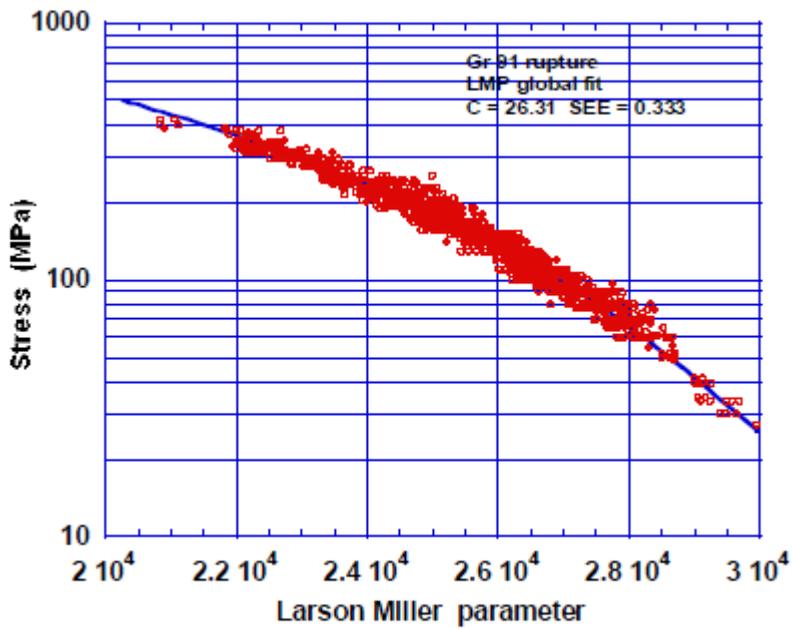


Figura 15: interpolazione dati creep tramite metodo LM.

La costante media utilizzata C è pari a circa 26. Nella figura successiva si mostra, invece, la curva ottenuta applicando il metodo Orr-Sherby-Dorn (OSD).

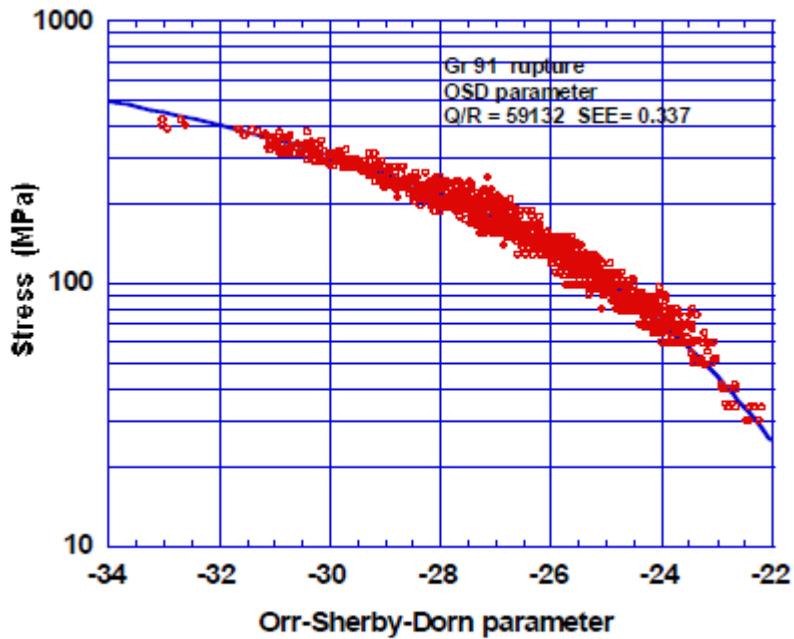


Figura 16: interpolazione dati creep tramite metodo OSD.

Le figure ottenute sono qualitativamente molto simili.

Da questi dati si ottengono le seguenti curve tensione di rottura - durata (prima con il metodo OSD e poi con LM).

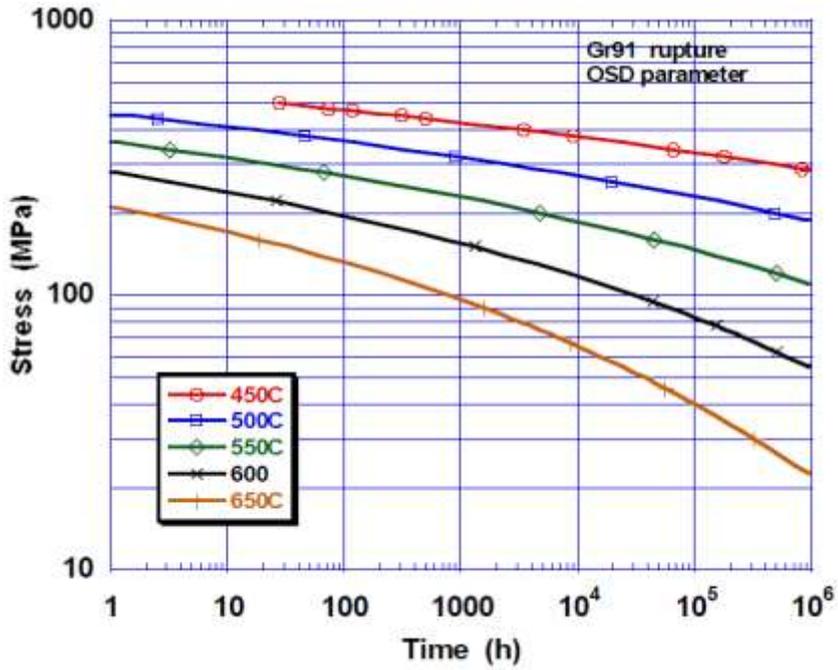


Figura 17: curve sollecitazione-durata ottenute tramite metodo OSD.

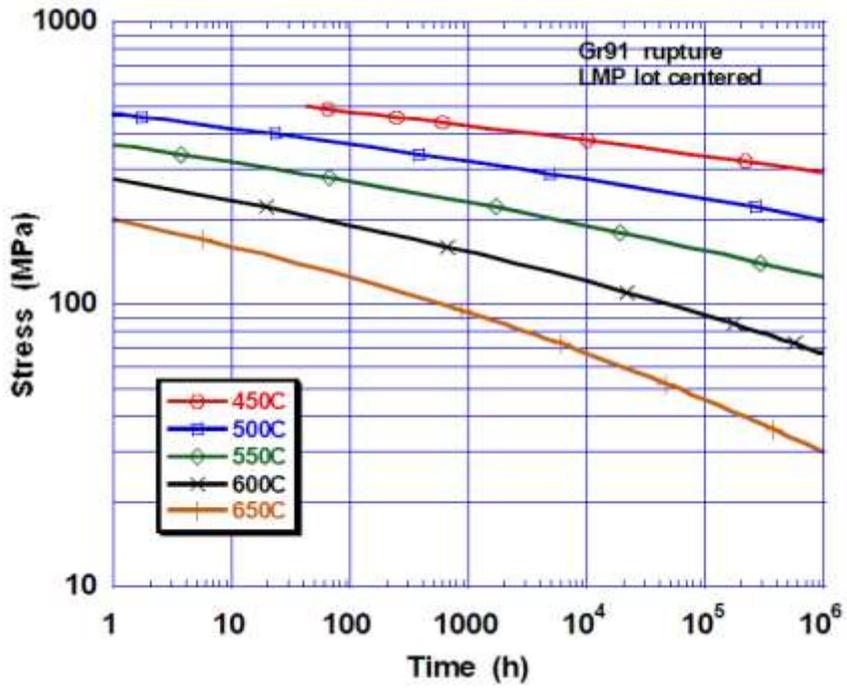


Figura 18: curve sollecitazione-durata ottenute tramite metodo LM.

Da questi dati si passa poi alle tensioni ammissibili illustrate nella figura successiva

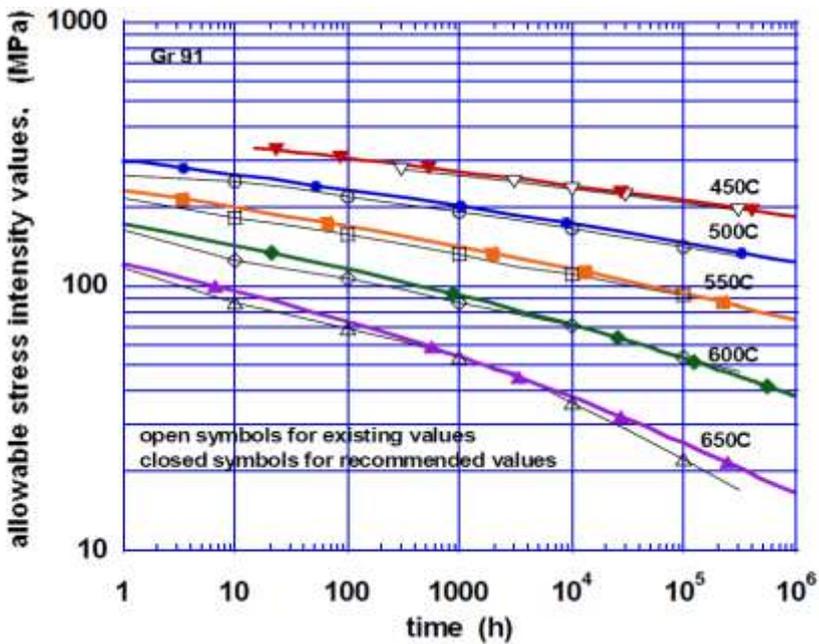


Figura 19: curve sollecitazione ammissibile-durata.

I valori raccomandati risultano comunque meno conservativi, anche se non molto lontani, rispetto a quelli attualmente inseriti in ASME III. Per questo motivo si ritiene anche possibile continuare ad utilizzare i valori già riportati nei codici ASME.

Il metodo di Larson-Miller è basato sulle seguenti formule:

$$LMP = T_k (C + \log t)$$

$$LMP = f(S) = a_0 + a_1 \log S + a_2 (\log S)^2 + a_3 (\log S)^3$$

Il metodo OSD, invece, fa riferimento alla seguente:

$$t = A \exp(Q/RT_k) S_n \exp(\beta S)$$

Per quanto riguarda i coefficienti si può far riferimento alla seguente tabella:

Criterion	model	C	a0	a1
1% strain	LM Global	3.6691570E+01	3.9154320E+04	4.6794750E+03
1% strain	LM lot-centered	3.7670240E+01	3.7788110E+04	7.6310710E+03
Tertiary	LM Global	3.0419822E+01	4.4243387E+04	-1.3929863E+04
Tertiary	LM lot-centered	3.4888821E+01	5.3225365E+04	-2.1401406E+04
Tertiary	LM Global	2.6312710E+01	4.2101477E+04	-1.6437842E+04
Rupture	LM lot-centered	3.0687250E+01	4.5487698E+04	-1.5228019E+04
	OSD	Q/R	A	n
1% strain	OSD GLOBAL	7.7764272E+04	1.2824997E-25	-3.7117855
Tertiary	OSD GLOBAL	6.5546769E+04	8.3458219E-22	-2.3948590
Rupture	OSD GLOBAL	5.9132932E+04	9.8341800E-19	-2.5377686
LMP $f(S) = a_0 + a_1 \log(S) + a_2 (\log(S))^2 - a_3 (\log(S))^3$				
OSD $f(S) = \log[AS^n \exp(bS)]$				

Criterion	a2	a3	SEE	No. Data
1% strain	-2.7401630E+03	-2.3222870E+02	0,43	312
1% strain	-3.8617680E+03	-1.2336150E+02	0,44	312
Tertiary	7.4038243E+03	-1.9273716E+03	0,38	392
Tertiary	1.1292307E+04	-2.6329847E+03	0,42	392
Tertiary	8.2526912E+03	-1.9125831E+03	0,33	1599
Rupture	7.8466260E+03	-1.9411510E+03	0,35	1599
	b		SEE	No. Data
1% strain	-5.3309060E-02		0,45	312
Tertiary	-5.1796785E-02		0,39	392
Rupture	-4.2419449E-02		0,34	1599

Tabella 14: valori dei coefficienti applicabili ai modello LM ed OSD.

Fattori di degrado Microstrutturale correlati con la resistenza a creep in acciai modificati 9Cr-1Mo

L'acciaio 9Cr-1Mo presenta una morfologia dei precipitati e una microstruttura variabile a seconda trattamenti termici. Tuttavia, è stato riportato che l'effetto sulla resistenza a creep del trattamento termico di distensione è trascurabile. D'altra parte, gli oligoelementi presenti nella composizione chimica nominale influenzano la resistenza a scorrimento viscoso. L'evoluzione microstrutturale connessa con funzionamento in regime di scorrimento viscoso appare complessa per l'acciaio modificato 9Cr-1Mo. È stato, inoltre, valutato l'effetto del contenuto di alluminio sulla resistenza a creep [13, 14].

Si conferma che l'effetto più rilevante è ascrivibile alle condizioni di trattamento termico, piuttosto che il contenuto di alluminio. L'effetto del contenuto di alluminio sulla resistenza a creep a 550°C è piccolo. A tale temperatura anche l'effetto sulla resistenza a creep del trattamento termico è comunque piccolo, a lungo termine. La durezza iniziale è legata alla presenza nella microstruttura dei precipitati, ed è legata al creep. Per mezzo delle misure di durezza è possibile tenere sotto controllo l'evoluzione del materiale ad alta temperatura.

Il materiale usato nella produzione di energia elettrica è sempre di alta qualità, in particolare nelle centrali nucleari. Questo aspetto è legato alla necessità di un margine nelle tensioni ammissibili. Japan Atomic Energy Agency (JAEA), sta sviluppando reattori veloci (FR), in cui la temperatura di funzionamento è 823K. Inoltre gli elementi presenti nella microstruttura devono avere una limitata sezione trasversale di assorbimento neutronico ovvero la probabilità che i neutroni possano essere assorbiti deve essere bassa. L'acciaio 9Cr-1Mo modificato

è un materiale candidato per il sistema di raffreddamento negli impianti. La temperatura di esercizio è inferiore a quella delle centrali a combustibili fossili, ma la vita di progetto degli impianti FR è di durata maggiore.

Per quanto riguarda i materiali da utilizzare nel nocciolo, gli unici ad avere un assorbimento talmente basso da renderli idonei sono le leghe di Zr, Al e Be; ma nei reattori a neutroni veloci, la sezione di assorbimento si riduce molto e questo rende idonei anche gli acciai legati.

La sollecitazione ammissibile in funzione del tempo per i 30 anni di vita di progetto con 9Cr-1Mo è stata già pubblicata da JSME (Japan Society for Mechanical Engineers) nel 2012, ma questo non è sufficiente in quanto ora occorre estendere la durata di progetto fino a 60 anni.

I dati sperimentali a creep per temperature superiori a 823K sono stati confrontati con la resistenza al creep da curva rottura/scorrimento del codice JSME2012. L'evoluzione microstrutturale è importante per valutare la vita in scorrimento viscoso a lungo termine. L'evoluzione microstrutturale degli elementi resistenti al creep a 823K e l'effetto dell'innalzamento delle temperature nella progettazione degli impianti è stata valutata con dati di JAEA. L'evoluzione microstrutturale per temperature più elevate può corrispondere a fenomeni di evoluzione accelerati a 823K e può essere utilizzata per stimare conservativamente il comportamento a creep per durate maggiori.

La resistenza a creep del 9Cr è correlata con la quantità di precipitati a grana fine e alla struttura aciculare con alta densità di dislocazioni. K. Sawada et al. hanno esaminato nel dettaglio l'effetto della precipitazione di componenti più grossolani, tra cui la fase Z, sulla resistenza a scorrimento viscoso nel lungo termine.

K. Maruyama et al. hanno riferito che il *recovery* statico della struttura reticolare del cristallo porta a rotture premature in termini di scorrimento viscoso a lungo termine e diminuisce in apparenza l'energia di attivazione. Non solo l'esame dei precipitati, ma anche la densità delle dislocazioni è rilevante per la valutazione microstrutturale. Inoltre, il cambiamento nella durezza, che corrisponde alla densità di dislocazioni e precipitati, è stato anch'esso valutato per determinare con maggiore precisione l'evoluzione microstrutturale.

Dati di creep sperimentali sono stati confrontati con il tempo medio di rottura per scorrimento viscoso. Il parametro di Larson-Miller è utilizzato per la determinazione della curva di creep per il 9Cr, applicando l'analisi proposta da K. Kimura. La Figura 19 mostra la resistenza allo scorrimento viscoso in funzione del tempo derivante dal codice (JSME 2012).

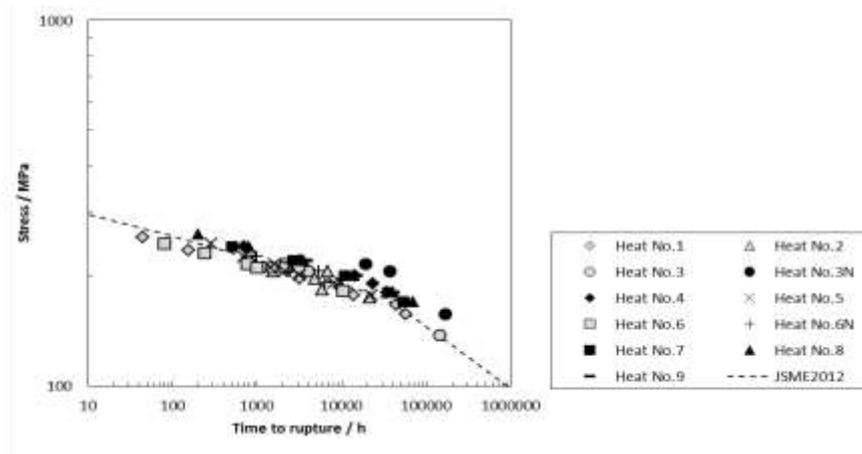


Figura 19: resistenza media allo scorrimento viscoso in funzione del tempo di rottura (JSME 2012).

La resistenza a creep di prodotti particolari a 823K è inferiore alla resistenza media allo scorrimento viscoso riportata in JSME2012. La formazione di precipitati composti di alluminio, come AlN, potrebbe comportare una diminuzione di precipitati MX, che normalmente aumentano la resistenza a creep.

L'effetto sulla resistenza a creep delle condizioni di trattamento termico è più grande dell'effetto del contenuto di alluminio, per acciaio modificato 9Cr-1Mo. La densità iniziale delle dislocazioni e la presenza di precipitati finemente dispersi MX influenzano la resistenza al creep a 823K, che sarà la temperatura di esercizio nei futuri reattori veloci. L'effetto del contenuto di alluminio, fino allo 0,02% in massa, sulla resistenza al creep è trascurabile.

La variazione della durezza relativa alla precipitazione e il recovery della struttura reticolare è profondamente legata alla brusca riduzione della resistenza al creep. La durezza diminuisce drasticamente e quindi la densità di dislocazioni diminuisce. Il recovery della struttura a blocchi o del bordo grano è anche legato al crollo della durezza. La drastica riduzione della densità di dislocazioni e il recovery della struttura a blocchi o del bordo grano comporta la brusca riduzione della resistenza allo scorrimento viscoso a lungo termine.

Valutazione dell'evoluzione microstrutturale del P91

Sono in corso diverse attività di ricerca su questo argomento. Occorre valutare l'evoluzione microstrutturale nel tempo del materiale. A tal fine campioni di materiale vengono sottoposti a prove meccaniche in laboratorio ed esaminati ad intervalli di tempo regolari [15].

Dall'esame della documentazione scientifica di riferimento si evince che tali prove possono essere suddivise in due categorie: invecchiamenti senza carico applicato, prove di creep con carico applicato. L'invecchiamento artificiale in forno, senza carico applicato, è generalmente più graduale, senza brusche variazioni, le varie fasi evolutive sono ben differenziate nel tempo. Applicando uno stato tensionale, viceversa, la microstruttura degrada più rapidamente e già nelle prime fasi del creep secondario si evidenziano strutture grossolane (fase Z), con perdita precoce della resistenza a creep.

I metodi di studio della microstruttura sono basati, in entrambi i casi, sulle seguenti prove:

- Analisi al microscopio ottico (OM)
- Analisi al SEM
- Analisi al FEGSEM
- Analisi al TEM
- Analisi EDS
- Analisi tramite diffrazione a raggi X
- Prove di durezza

Esistono già notevoli esperienze relative allo studio dell'invecchiamento degli acciai martensitici ed in particolare del P91, nel seguito sono illustrati alcuni esempi applicativi.

Si riporta nella figura seguente un esempio di microstruttura evidenziata al OM, con il valore di durezza rilevato:



Figura 20: esame post invecchiamento di campione P91 al microscopio ottico.

La seguente riguarda invece l'analisi al SEM dopo 40000 ore a 650°C:

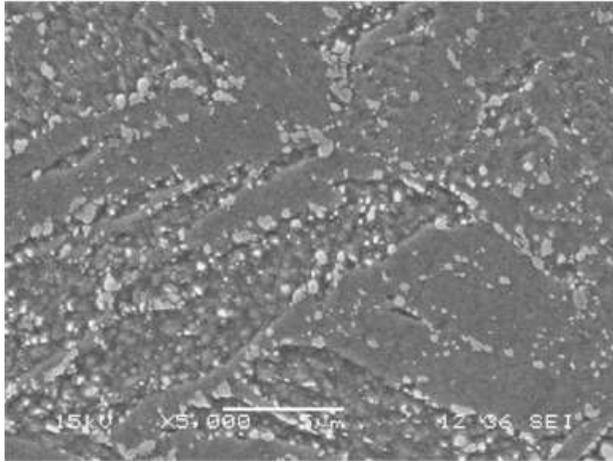


Figura 21: esame post invecchiamento di campione P91 al SEM.

Sono stati esaminati i vari elementi precipitati presenti nella microstruttura, evidenziando i seguenti risultati:

Analisi	Si	Cr	Fe	Mo	Tipo
1		11.9	88.1		M23C6
2		7.5	92.5		-
3		9.5	90.5		-
4		7.6	92.4		-
5	2.5	6.7	64.7	26.1	Laves
M		6.90	93.10		-

Tabella 15: analisi chimica precipitati.

L'esame della microstruttura fornisce risultati diversi a seconda delle condizioni di prova del materiale.

Valutazione dell'effetto della temperatura elevata sulla microstruttura del P91

Per gli acciai martensitici 9-12 Cr, progettati per operare a temperature più elevate di quelle comunemente utilizzate in esercizio, il comportamento nel campo di temperatura proprio dello scorrimento viscoso è regolato da una serie di modifiche microstrutturali, come la crescita di carburi, nucleazione e crescita di fasi, recupero di martensite, che rendono difficile definire le correlazioni tra evoluzione microstrutturale e resistenza allo scorrimento viscoso stesso.

Un altro aspetto da considerare è la fase iniziale della cavitazione, quando le dimensioni sono dell'ordine di pochi nanometri. Cavità incipienti in grado di sviluppare ed evolvere ad un livello di danneggiamento che porta al cedimento strutturale. Questo è il caso degli acciai P91 e P92 che rappresentano (il P91 in misura maggiore) un riferimento internazionale nel campo delle applicazioni ad alta temperatura.

Negli ultimi 10-15 anni molto lavoro è stato svolto per indagare l'evoluzione microstrutturale dell'acciaio 12% Cr per comprendere i meccanismi di degrado. Il limite di resistenza allo scorrimento a 600 °C dopo 20-30kh era legato alla comparsa di fase Z.

Tenendo conto di questi risultati, iniziarono le indagini sull'acciaio 9%Cr per rilevare eventuale formazione di fase Z per esposizione di lunga durata al creep. La comparsa di fase Z è stata scoperta nel grado 91 e 92, invecchiato per oltre 100000 ore, ma la quantità di questa fase Z sembrava piuttosto bassa se comparata con quella di altri acciai. Così nel range di temperatura da 500 a 600°C la precipitazione di fase Z non sembra essere il meccanismo di degradazione principale, ma la modifica microstrutturale più rilevante è probabilmente la

formazione della fase di Laves associata con la nucleazione dei vuoti e il calo di duttilità. È un dato di fatto, particelle di fase Laves nucleano a bordo grano.

I campioni esaminati sono stati prelevati da acciaio normalizzato (1070 °C) e temprato (760 °C), da tubi industriali realizzati con materiale grado T/P91 (ASTM A213/A335). In laboratorio sono stati poi sottoposti a invecchiamento e valutazione microstrutturale. L'invecchiamento in forno è stato ottenuto a 550-600-650 °C per diversi tempi di invecchiamento: 1, 3, 5, 10, 25, 30, 40 kh. La composizione chimica dei materiali esaminati (Tabella 16) soddisfa i requisiti ASTM.

Indagini metallografiche sono state effettuate su campioni mediante microscopia ottica (LOM), SEM/EDS, FEG/SEM e TEM/FEG dotato di EDS.

Osservazioni TEM sono state effettuate anche su lamine sottili. Analisi TEM-EDS sulle repliche estrattive è stata effettuata anche per valutare la composizione chimica e per la valutazione quantitativa dei parametri delle particelle. Particelle grossolane, con dimensioni nell'intervallo $0,1 \div 1$ micron e distanza inter-particelle nell'intervallo $10 \div 15$ micron, non si estraggono facilmente.

Dal momento che le fasi di Laves sono caratterizzate da un elevato contenuto di Mo, l'analisi è stata effettuata con SEM-EDS su un numero di particelle superiori a 1000.

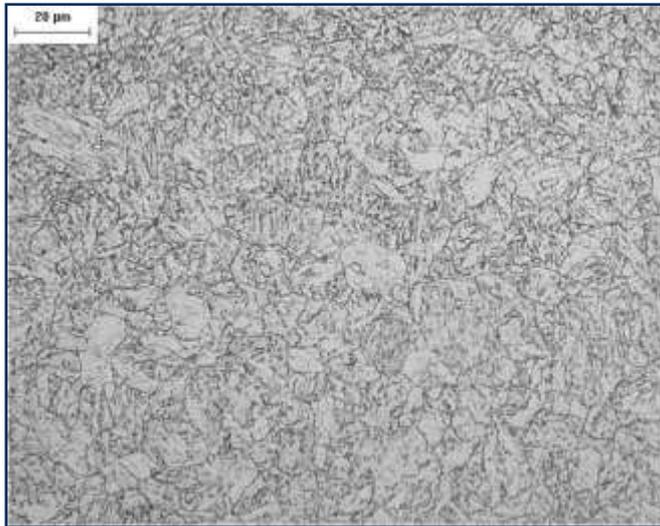
Per la determinazione delle fasi precipitate, è stata anche utilizzata diffrattometria a raggi X su polveri estratte dal materiale analizzato. Per evitare interferenze da riflessioni della matrice, i precipitati sono stati estratti dalla massa per dissoluzione elettrolitica.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Nb
0,07- 0,14	0,20- 0,50	0,30-0, .60	0,020 max	0,010 max	8,00- 9,50	0,85- 1,05	0,06- 0,10
0,114	0,25	0,32	<0.005	<0.005	8.39	0.87	0,07

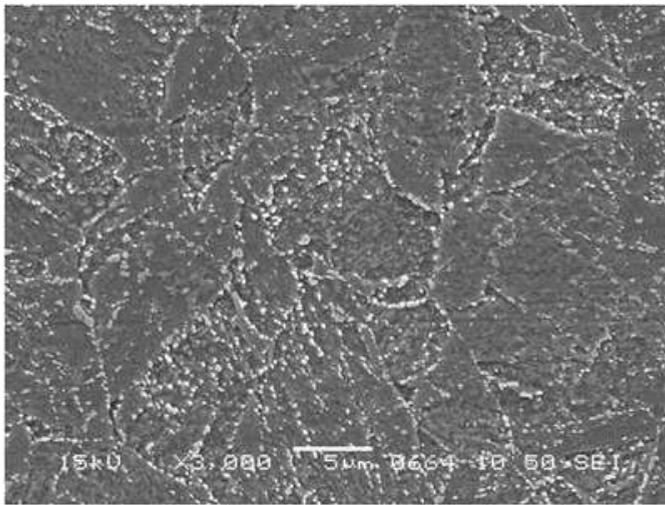
V	Ti	Ni	N
0,18- 0,25	0,01 max	0.40 max	0,03- 0,07
0,21	<0.005	0,17	0.037

Tabella 16: Composizione chimica (% in peso) T/P91.

La microstruttura del materiale trattato è formata da martensite completamente temprata, come mostrato in Figura 22, con una durezza media di 220 (HV10). L'analisi TEM su repliche estrattive mostra una popolazione tipica di $M_{23}C_6$, soprattutto a bordo grano e MX intergranulare (figura 23), con composizione chimica e dimensioni (tabella 17) in buon accordo con la letteratura.



a)



b)

Figura 22: Microstruttura del materiale trattato termicamente: a) immagine LOM; b) SEM

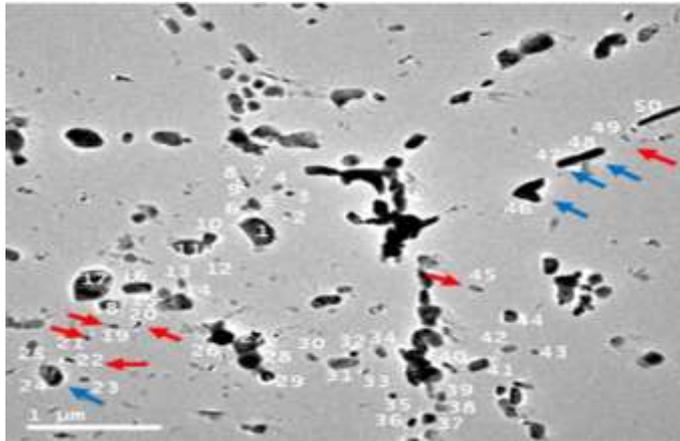


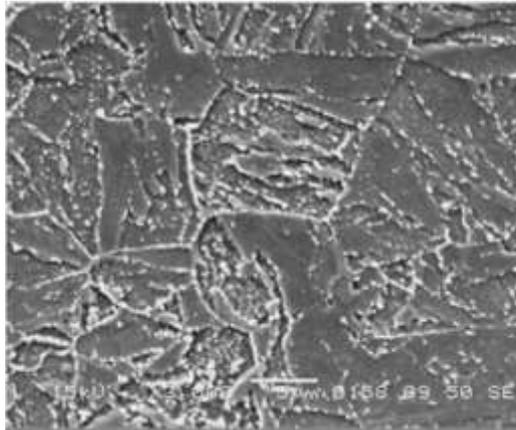
Figura 23: stato della precipitazione in condizioni di trattamento termico (replica estrattiva): freccia blu $M_{23}C_6$, freccia rossa MX.

Phase	Fe	Cr	Mo	V	Nb	Size nm
$M_{23}C_6$	29	59	9	1	1	142
MX	1	15	2	56	26	61

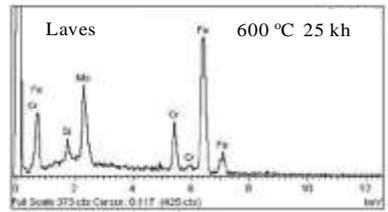
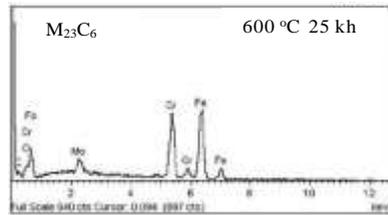
Tabella 17: composizione media (wt%) e dimensioni dei precipitati allo stato di fornitura.

L'analisi microstrutturale su campioni invecchiati mostra una matrice temprata di martensite, caratterizzata da precipitazione di carburi MX e $M_{23}C_6$. Solo dopo invecchiamento a medio termine (> 10000 ore) è stato possibile osservare la prima indicazione di evoluzione microstrutturale della struttura con la comparsa di particelle di fase di Laves, principalmente al bordo grano (figura 24). In questa

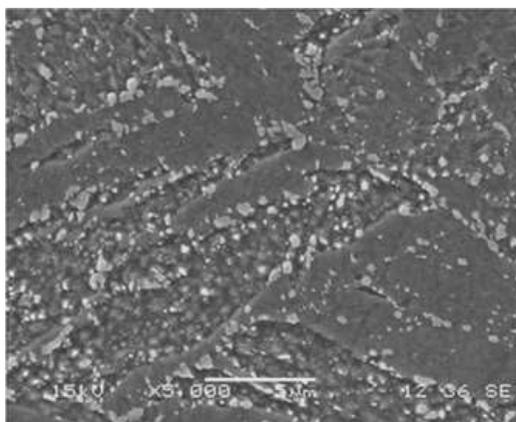
fase, dopo invecchiamento nelle diverse condizioni, la durezza mostra ancora valori nell'intervallo 220 HV, in accordo con la letteratura.



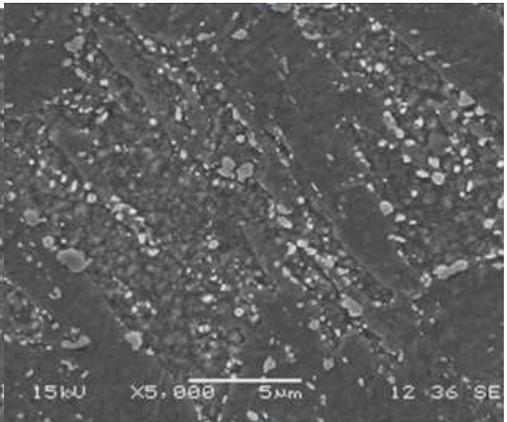
a) 600°C/25kh



b) 600°C/25kh



c) 600°C/40kh

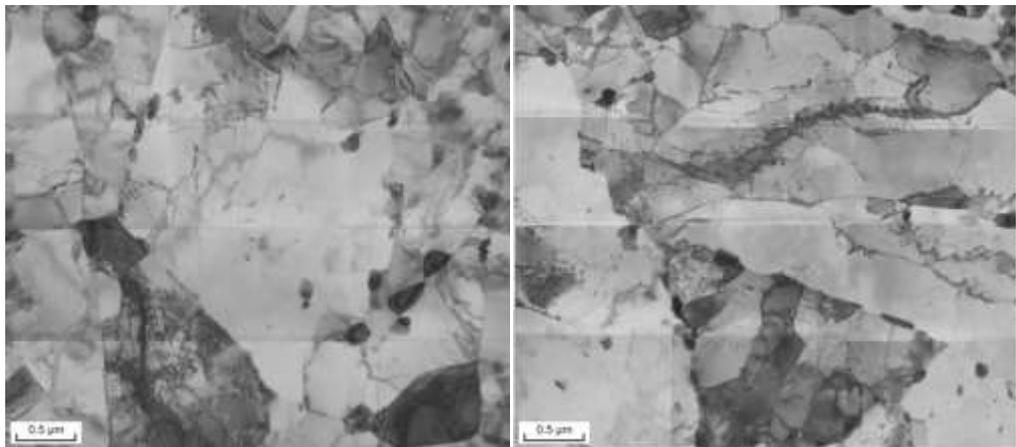


d) 650°C/40kh

Figura24: SEM evoluzione della microstruttura dopo invecchiamento; SEM a) e spettro EDS b) di $M_{23}C_6$ e fasi di Laves di campioni a 600°C/25kh; c) SEM di campioni a 600°C/40kh; d) SEM di campioni a 650°C/40kh.

In figura 25 è possibile esaminare immagini TEM su lamine sottili di campioni dopo 10000 ore a 600°C e 650°C. Il TEM mostra una microstruttura formata da sub-grani (ferrite poligonale) con alta densità di dislocazioni all'interno di

bastoncelli di martensite. In alcune regioni i sub-grani con ridotta densità di dislocazioni sono presenti all'interno di bastoncelli di martensite, indice di una fase iniziale del processo di recupero della martensite. L'evoluzione microstrutturale in termini di un ulteriore recupero di martensite rinvenuta è già verificata a 10000 ore. Precipitati sono stati osservati sia all'interno e ai bordi del sub-grano, così come ai bordi dei bastoncelli di martensite.



600°C/10kh

650°C/10 kh

Figura25: TEM di sezioni sottili in campioni invecchiati.

L'immagine al TEM che mostra lo stato precipitazione di campioni invecchiati è riportata in figura 26. Le analisi EDS effettuate su una popolazione di circa 200 particelle hanno confermato la presenza di diverse famiglie di precipitati:

- MX, particelle ricche di V e Nb;
- $M_{23}C_6$, particelle ricche di Cr;
- Poche particelle complesse (probabilmente a causa della sovrapposizione di diverse fasi);
- Fe_2Mo , fasi di Laves, nei campioni invecchiati a 550 °C e 600 °C;

- Alcune particelle di Laves fase sono state rilevate nei campioni invecchiati a 650°C.

I dati sulla composizione rappresentati in termini di diagrammi ternari sono mostrati nella figura 27. Sono stati trovati molti precipitati con un piccolo aumento del contenuto di Cr rispetto alla composizione media del MX e sono stati classificati come fase ibride MN/Z.

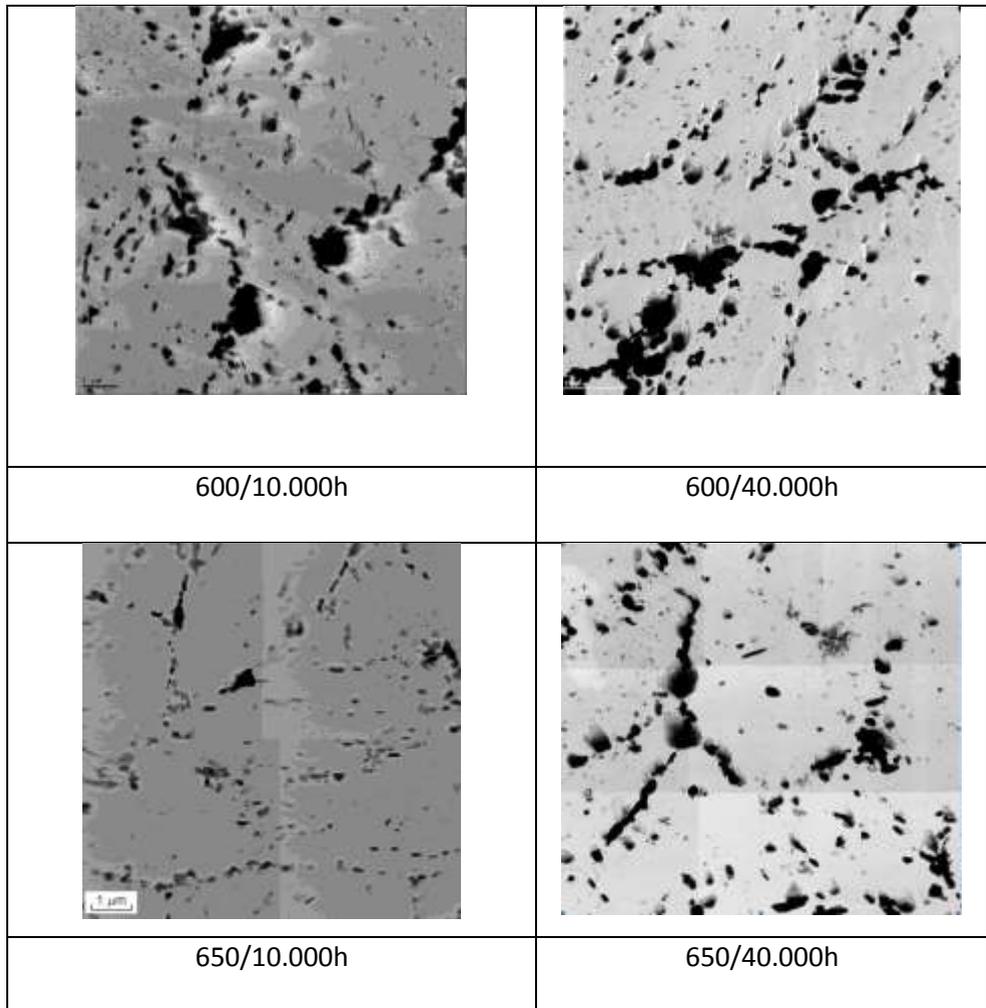
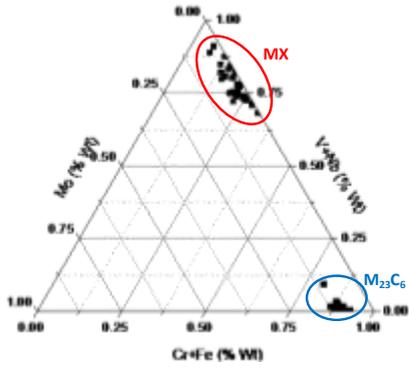


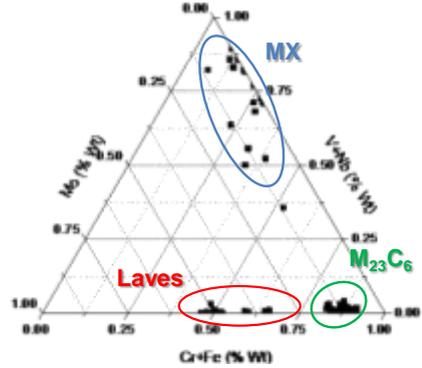
Figura 26: TEM di repliche estrattive che mostrano lo stato di precipitazione nei campioni invecchiati.

È stata valutata la distribuzione della dimensione e della grandezza media delle diverse fasi. È stata eseguita analisi al SEM per la valutazione dei parametri geometrici della fase Laves. Le figure 28, 29 e 30 mostrano l'evoluzione della distribuzione della dimensione delle fasi Laves nel campione invecchiato a 550°C,

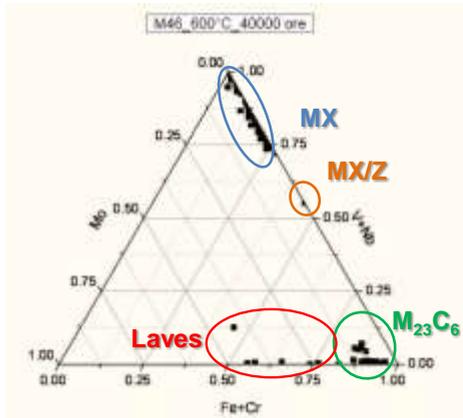
600°C e 650°C. I risultati sull'evoluzione della dimensione delle particelle in funzione del tempo e della temperatura di invecchiamento, ottenuti combinando dati di TEM e SEM sono riportati nella tabella 18. Essa mostra una dimensione abbastanza simile di MX, un piccolo aumento della dimensione di $M_{23}C_6$, l'aspetto e ingrossamento delle particelle di fase Laves.



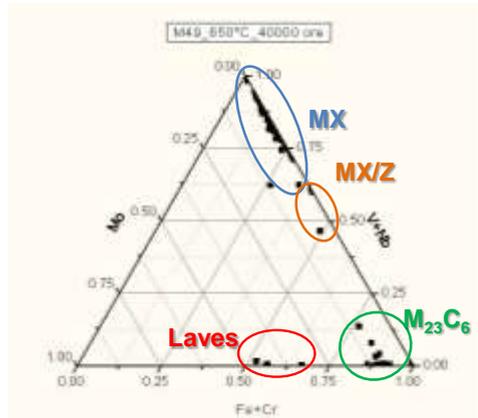
As treated (tempered condition)



550°C 10kh



600°C 40kh



650°C 40kh

Figura 27: diagrammi ternari delle particelle analizzate in t_0 e campioni invecchiati.

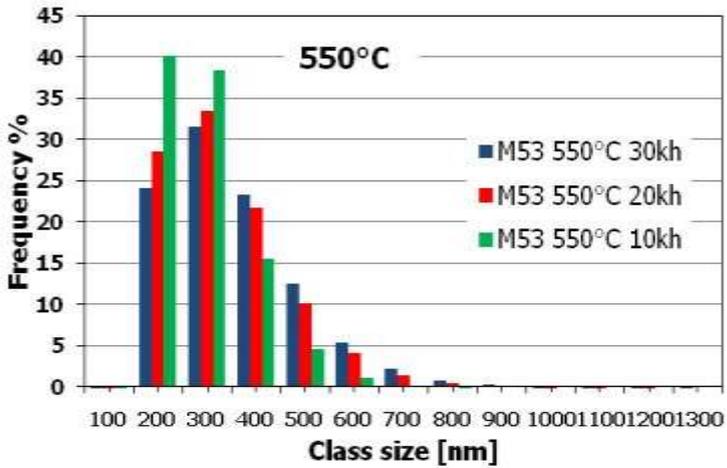


Figura 28: distribuzione della dimensione delle fasi di Laves nei campioni invecchiati a 550°C con differenti tempi di mantenimento.

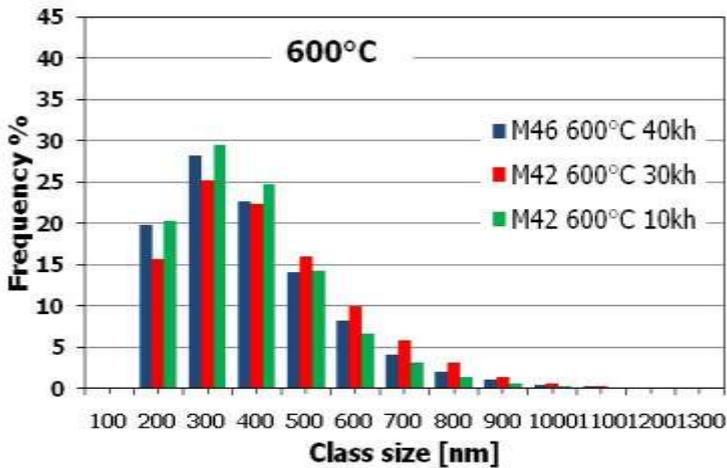


Figura 29: distribuzione della dimensione delle fasi di Laves nei campioni invecchiati a 600°C con differenti tempi di mantenimento.

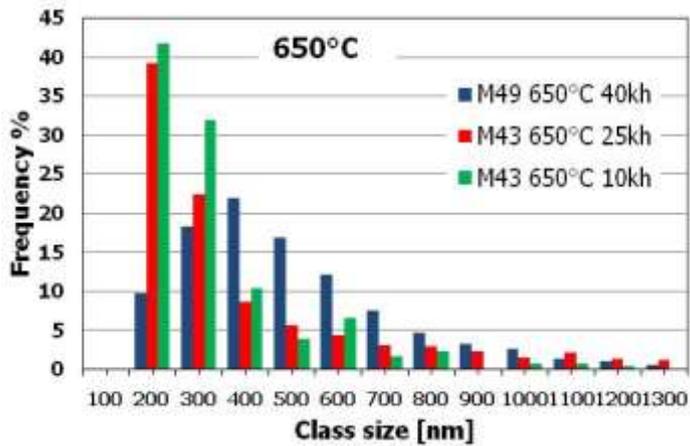


Figura 30: distribuzione della dimensione delle fasi di Laves nei campioni invecchiati a 550°C, 600°C e 650°C con differenti tempi di mantenimento.

Fase	t ₀	550°C		600°C			650°C		
		10kh	30kh	10kh	30kh	40kh	10kh	30kh	40kh
MX dimensione nm	48	62	44	43	59	52	40	67	59
M ₂₃ C ₆ dimensioni nm	145	274	133	245	175	150	166	241	206
Fe ₂ Mo dimensioni nm	-	240	304	326	341	372	280	440	453

Tabella 18: dimensioni dei precipitati di campioni allo stato di fornitura (t₀) e dopo invecchiamento.

L'analisi qualitativa XRD sulle polveri residue del campione tal quale e con invecchiamento per 10, 30, 40kh a 600 e 650°C sono mostrati in figura 31, 32, 33 e 34. La presenza di due famiglie originarie di precipitati (MX e M₂₃C₆) e la comparsa di fase Laves (Fe₂Mo) a 10kh è confermata. Non ci sono particelle di fase Z o ibridi, in quanto i picchi di MX non mostrano né crescita né spostano rispetto alle posizioni originali.

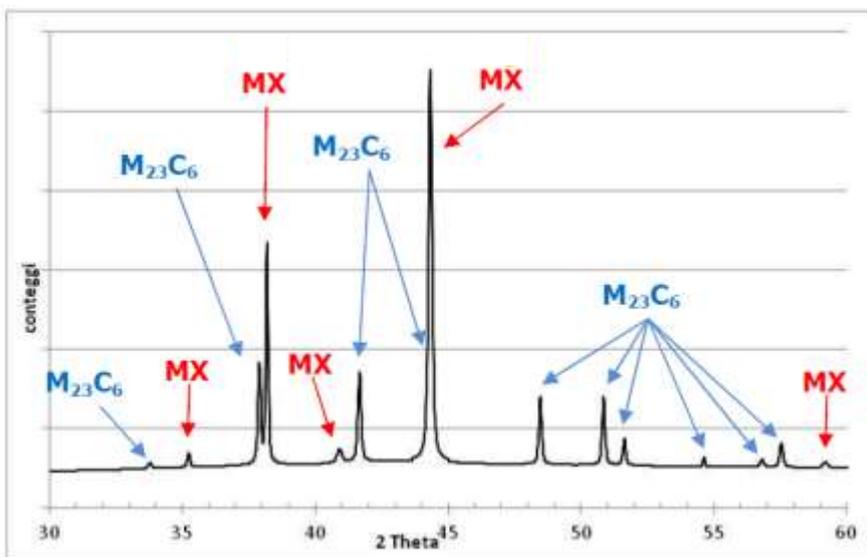


Figura 31: XRD dei campioni a t_0 .

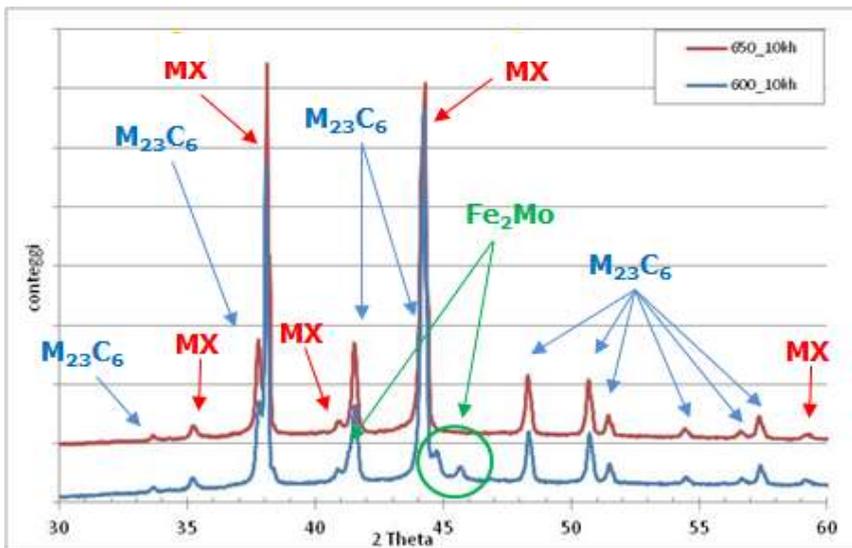


Figura 32: XRD dei campioni a 600°C e 650°C per 10kh.

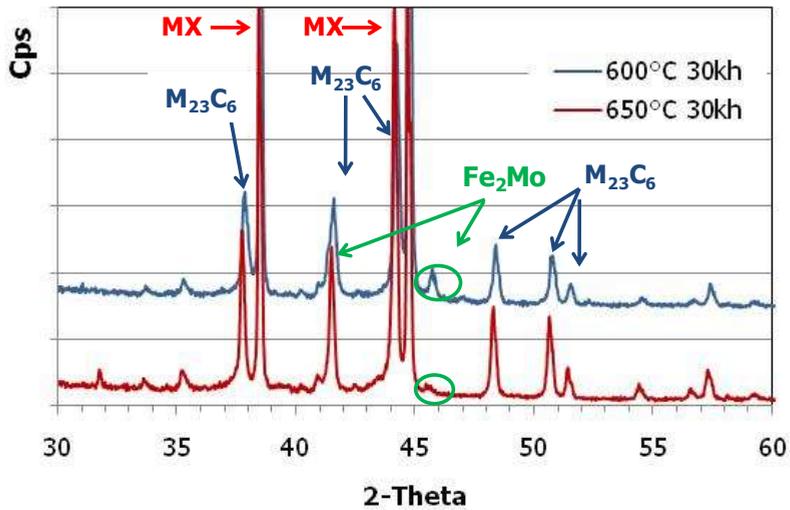


Figura 33: XRD dei campioni invecchiati a 600°C e 650°C per 30kh.

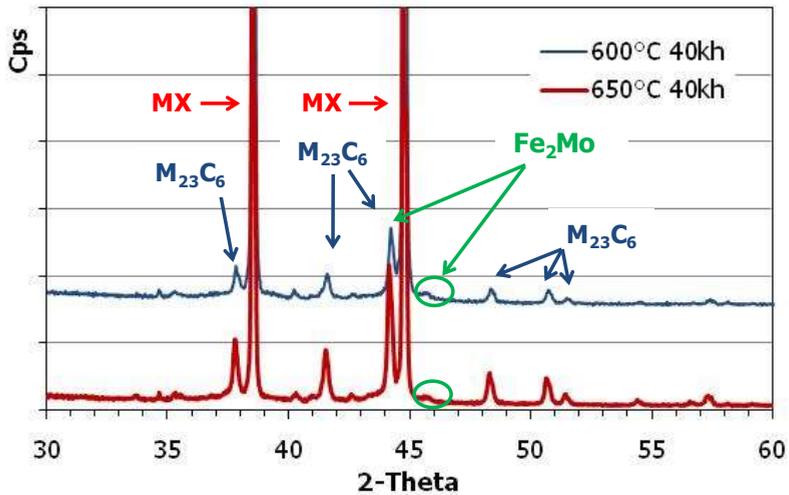


Figura 34: XRD dei campioni invecchiati a 600°C e 650°C per 40kh.

In questa fase non sono attesi grandi scostamenti nei valori della durezza, come confermato dall'esame della figura successiva.

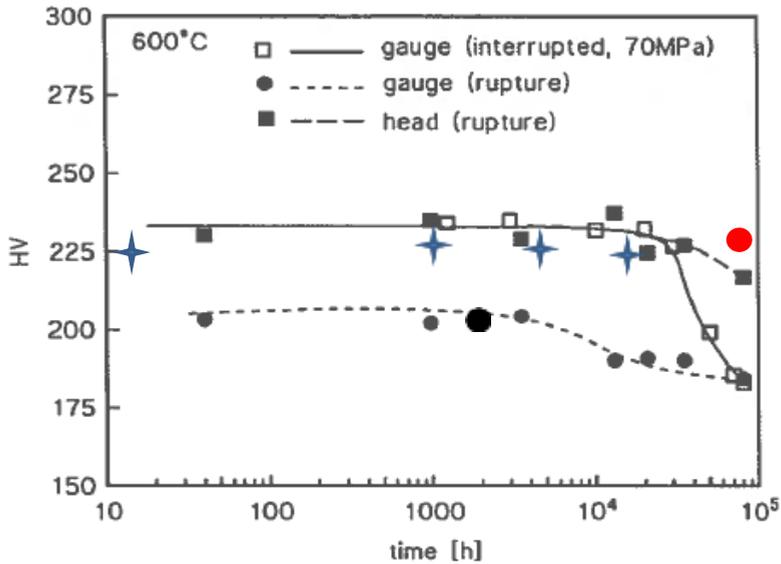
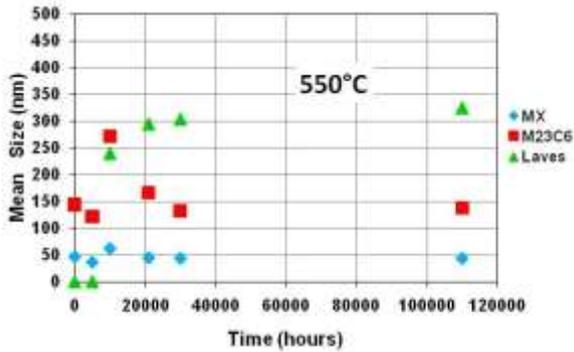
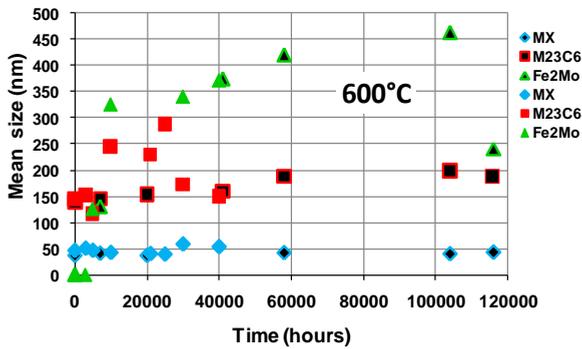


Figura 35: Andamento nel tempo dei valori di durezza HV.

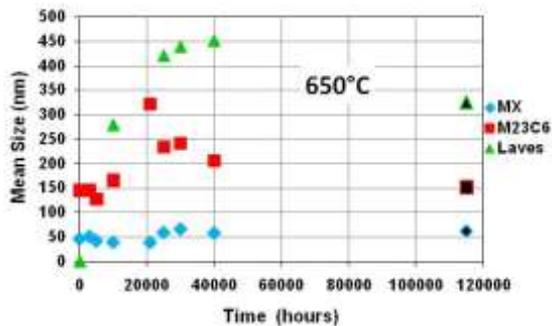
Il più importante meccanismo di degrado del P91 è in questa fase la precipitazione della fase Laves, originariamente non presente nel materiale dopo la normalizzazione ed il trattamento termico: le fasi di Laves probabilmente si formano dopo $5 \div 10$ kh di invecchiamento, in funzione della temperatura di invecchiamento, e crescono fino a raggiungere dimensioni superiori a 300-450 nm dopo $30 \div 40$ kh. Per quanto riguarda l'evoluzione della dimensione media di MX, $M_{23}C_6$ e delle fasi di Laves, esistono numerosi dati in letteratura, soprattutto a 600°C con differenti tempi di invecchiamento. I dati sperimentali raccolti sono riportati nei grafici di figura 36.



a)



b)



c)

Figura 36: dimensioni dei precipitati vs tempo d'invecchiamento per differenti temperature: a) 550°C; b) 600°C; c) 650°C.

Le analisi dei dati a confronto mostrano:

1. un discreto accordo per la dimensione delle particelle MX;
2. una lieve dispersione per la dimensione di $M_{23}C_6$;
3. grande dispersione dei dati per le fasi di Laves.

La dispersione molto ampia dei dati può essere giustificata principalmente dalla distribuzione statistica ampia delle dimensioni delle particelle, in particolare per la fase Laves si possono avere dimensioni comprese nell'intervallo $0,1 \div 1,0\mu\text{m}$.

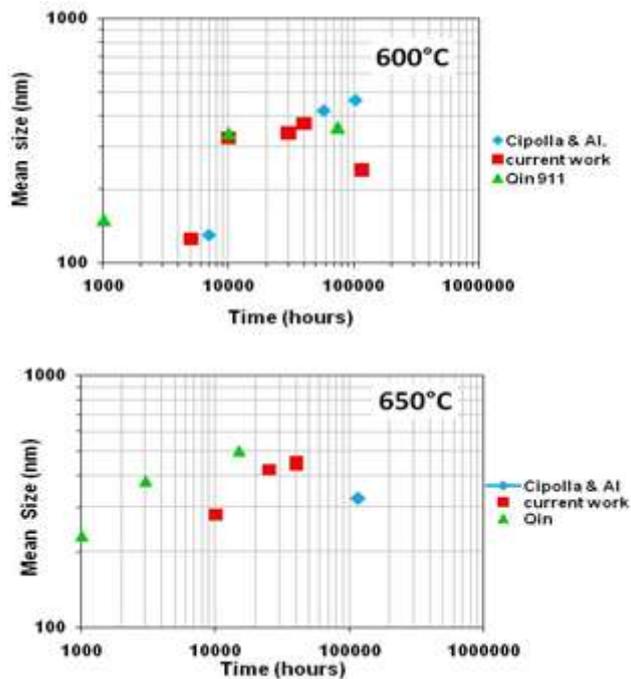


Figura 37: fase di Laves dimensione media delle particelle in funzione del tempo a 600°C e 650°C.

Comunque, riportando i dati disponibili, nello stesso grafico in funzione del parametro di Larson-Miller ($PLM = (T K) \times (20 + \log(\text{time (h)}))/1000$), una possibile relazione tra le dimensioni delle fasi di Laves fase può essere trovata (figura 38).

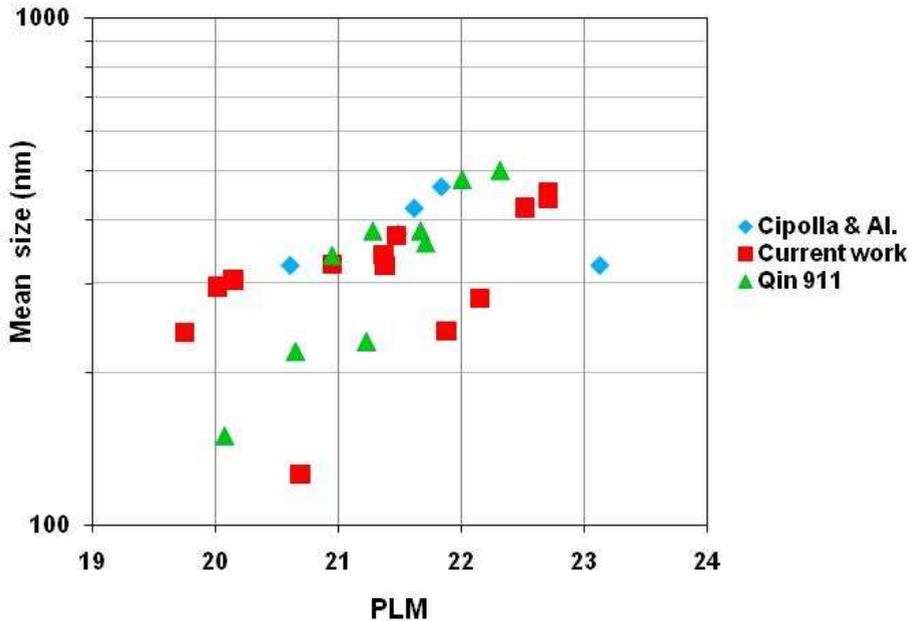


Figura 38: fase di Laves, dimensione media delle particelle vs PLM ($C = 20$) con dati a 550°C, 580°C, 600°C e 650°C.

In contrasto con altri risultati disponibili in letteratura, la formazione di fase Zeta non è stata trovata. Una possibile ragione di questa discrepanza potrebbe derivare da differenze nella composizione chimica e dalle procedure adottate nella preparazione e osservazione dei campioni.

Secondo alcuni autori, il più alto tasso di trasformazione di fase Z è previsto a 650°C. D'altro canto, alcuni suggeriscono che questo è vero per gli acciai 12% Cr,

ma non per il Grado 91, in cui l'aumento della velocità di formazione di fase Z è più vicino a 600°C.

Le rilevanti differenze nel comportamento osservato (figura 39) suggeriscono che qualche fattore aggiuntivo deve essere preso in considerazione. L'utilizzo di un trattamento di normalizzazione a 1070°C per 10 minuti, un tempo molto breve se confrontato con il trattamento standard che richiede un tempo minimo di mantenimento pari a 30-60 minuti a seconda dello spessore del campione, può determinare un comportamento differente. Se il tempo di mantenimento è troppo breve, è possibile che le particelle MX, formatesi durante la solidificazione e la trasformazione termomeccanica, potrebbero essere solo parzialmente disciolte nella microstruttura. In tali condizioni ci si dovrebbe aspettare che, in fase di rinvenimento, le particelle MX crescano fino ad una dimensione facilmente rilevabile dal SEM, e che si trovino a bordo grano (GB) e a bordo sub-grano (USS) o al bordo delle "asticelle" (LB), invece di ri-precipitare nell'interno del grano. Infatti, in tutti gli acciai 9%Cr (gradi 91, 92, 911) riportati in letteratura, dopo normalizzazione e rinvenimento, le particelle MX sono più piccole e, da indagini al TEM, sono disperse nel grano e nella struttura del sub-grano.

Pertanto è possibile prevedere che la presenza di grandi particelle MX lungo le SGB e LB nel materiale trattato potrebbe promuovere una trasformazione più rapida e prematura di questi carbonitruri in Z-Phase, attraverso la diffusione del Cr.

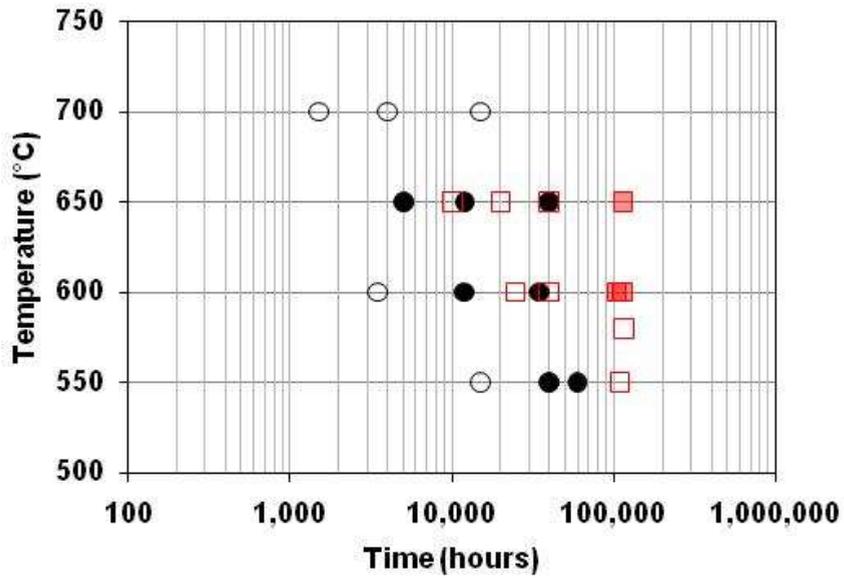


Figura 39: confronto in fase Z, presenza di particelle da diversi autori (cerchi-Sawada, quadri chiusi-CSM e Panait, simbolo aperto = nessuna Z, simbolo blocco solido = presenza Z) [16, 17].

Valutazione dell'evoluzione microstrutturale e del degrado del P91 per impiego in reattori sperimentali refrigerati con piombo o piombo-bismuto

I metalli liquidi sono stati studiati fin dai primi anni come refrigeranti del nocciolo del reattore per i reattori veloci, per i blanket nella fusione e, più recentemente, per i sistemi ADS per la trasmutazione delle scorie radioattive. Inoltre, metalli liquidi pesanti vengono proposti come materiali bersaglio nel processo di spallazione di neutroni per sorgenti ad alta potenza [18].

I criteri di selezione per l'uso di metalli liquidi come mezzi di scambio termico in un ambiente nucleare sono i seguenti:

- Neutronica, relativa allo spettro veloce necessario per il breeding, la conversione del combustibile e la trasmutazione degli attinidi nella prossima generazione di reattori veloci e ADS. In questo caso il refrigerante deve avere:
 - Sezione trasversale di cattura in zona “veloce” (per limitare gli assorbimenti parassiti di neutroni);
 - Sezione trasversale ad alta dispersione (per limitare le perdite di neutroni dal nucleo);
 - Piccola perdita di energia per ogni collisione (per limitare l’effetto di softening dello spettro);
 - Temperatura di ebollizione elevata (per la prevenzione degli effetti della reattività legati allo svuotamento dovuto all’ebollizione del refrigerante).
- Materiali:

- Corrosione accettabile e degradazione meccanica dei materiali strutturali e di contenimento compatibile con la durata prevista dell'impianto;
- Elevata stabilità del metallo liquido (per esempio limitata reattività chimica con fluidi secondari, aria o formazione di prodotti di spallazione).

Coolant	Massa Atomica (g/mol)	Potere moderante relativo	Sezione trasversale di assorbimento (1MeV) (mbarn)
Pb	207	1	6.001
LBE	208	0.82	1.492
Na	23	1.80	0.230
H ₂ O	18	421	0.1056
D ₂ O	20	49	0.0002115
He	2	0.27	0.007953

Coolant	Sezione trasversale disperdente (barn)	Punto di fusione (C)	Punto di ebollizione(°C)	Reattività chimica (con aria ed acqua)
Pb	6.4	327	1 737	Inerte
LBE	6.9	125	1 670	Inerte
Na	3.2	98	883	Alta
H ₂ O	3.5	0	100	Inerte
D ₂ O	2.6	0	100	Inerte
He	3.7	-	-269	Inerte

Tabella 19: caratteristiche dei refrigeranti per reattori veloci.

Conseguenze derivanti dalla considerazione dei dati calcolati e dei dati dalla letteratura influenzano sia la scelta dei materiali da costruzione per i sistemi e per

i reattori, nonché la valutazione del comportamento del prodotto della reazione nucleare. Per i materiali da costruzione, la loro solubilità in LBE determina la resistenza contro la dissoluzione da metallo liquido. Le leghe a base di ferro sono chiaramente preferibili rispetto alle leghe di nichel. Componenti di lega possono essere previsti per aumentare o diminuire la resistenza alla corrosione in base alla loro solubilità nel metallo liquido. Un esempio di questo tipo di comportamento è il drenaggio di nichel dagli acciai in LBE. L'inserimento in lega di metalli refrattari come il molibdeno o tungsteno dovrebbe aumentare la resistenza alla corrosione. Naturalmente, oltre alla fondamentale caratteristica della solubilità nel metallo liquido, la cinetica dei processi di corrosione sarà notevolmente influenzata dalla presenza di strati superficiali e dalla loro stabilità nelle condizioni di esercizio. L'influenza dei componenti leganti sui processi di dissoluzione dipenderà anche dalla loro incorporazione nelle fasi intermetalliche e la sua influenza sulla microstruttura della lega. Pertanto, i dati presenti possono servire solo come base, fondamentale per la scelta dei materiali da costruzione [19].

Per quanto riguarda il comportamento dei prodotti della reazione nucleare, deve essere notato che le condizioni operative quali la temperatura, gradienti di temperatura e variazioni di concentrazione sotto irraggiamento continuo avranno una forte influenza. La solubilità di alcuni metalli refrattari quali Nb, Mo, Tc, Ru, W, Re, Os in LBE dovrebbe essere molto piccola.

Per questi metalli, la precipitazione potrebbe essere possibile, in particolare nei punti relativamente freddi nel sistema. Per i rimanenti metalloidi la situazione è meno chiara e dipende fortemente da fattori come la temperatura, la concentrazione, il potenziale di ossigeno, ecc..

Corrosione

La perdita di materiale dovuta alla corrosione può compromettere l'integrità dei componenti strutturali e funzionali dei reattori. Il LBE contiene ossigeno che causa formazione in situ di uno strato di ossido protettivo. Lo strato di ossido cresciuto sulla superficie metallica può ridurre il trasferimento di calore attraverso le pareti. Lo spessore dello strato di ossido può essere uno dei criteri per definire la durata di questi componenti [20, 21].

Approcci per mitigare la corrosione in metallo liquido (LMC):

- selezionare materiali resistenti alla corrosione e definire una gamma appropriata di parametri di funzionamento del liquido di raffreddamento, tra cui temperatura e concentrazione di ossigeno disciolto;
- drogaggio con elementi che promuovono la formazione di strati di ossido protettivo, ad esempio Si e Al;
- applicazione di rivestimenti protettivi o di lega sulla superficie;
- aggiunta di inibitori nel liquido di raffreddamento, per esempio Zr.

Le seguenti tipologie di degrado possono essere utilizzate nella classificazione dei fenomeni di corrosione rilevanti di acciai in Pb e LBE:

- dissoluzione;
- ossidazione;
- corrosione erosione;

- corrosione da sfregamento.

La dissoluzione di una lega in metallo liquido potrebbe comportare una trasformazione di fase. Uno degli esempi è la dissoluzione preferenziale di nichel dello strato di corrosione degli acciai inossidabili austenitici esposti in determinate condizioni a metallo liquido, che può provocare trasformazione di fase nella struttura ferritica del materiale esposta in superficie.

Nei sistemi Pb e LBE lo scioglimento può verificarsi a causa della penetrazione del materiale liquido attraverso lo strato di corrosione.

Lo scioglimento osservato per concentrazioni di ossigeno basse inizia con la formazione di pitting sulla superficie del materiale. Durante l'esposizione, il pitting cresce e crea uno strato poroso di corrosione, il cui spessore cresce linearmente con il tempo.

Con un adeguato controllo della concentrazione di ossigeno nel metallo liquido, si ottiene la formazione di film di ossido sulla superficie del materiale, che limita l'ulteriore dissoluzione.

Lo strato di ossido protettivo, su acciaio ferritico/austenitico in LBE o Pb contenente il tenore di ossigeno necessario, è uno strato di ossido duplex, mentre gli acciai austenitici tendono a sviluppare parte duplex e parte singoli strati sottili di ossido.

La Figura 40 mostra un esempio di strato di ossido duplex su acciaio T91: lo strato di ossido duplex con una zona di ossidazione interna (IOZ) sviluppato sulla superficie dell'acciaio in LBE dopo 2000 ore a 480°C. Lo strato esterno è costituito da Fe e O, il secondo strato contiene anche Cr; la IOZ è costituita da ossidi di ricchi

di Cr a bordo grano. Lo strato esterno è magnetite (Fe_3O_4), poroso e penetrato da LBE. Il secondo strato è costituito da spinelli di Fe-Cr ed è più compatto, costituisce lo strato di protezione stabile sulla superficie dell'acciaio. LBE penetra lo strato di magnetite ma è fermato all'interfaccia tra la magnetite e lo strato a spinelli.

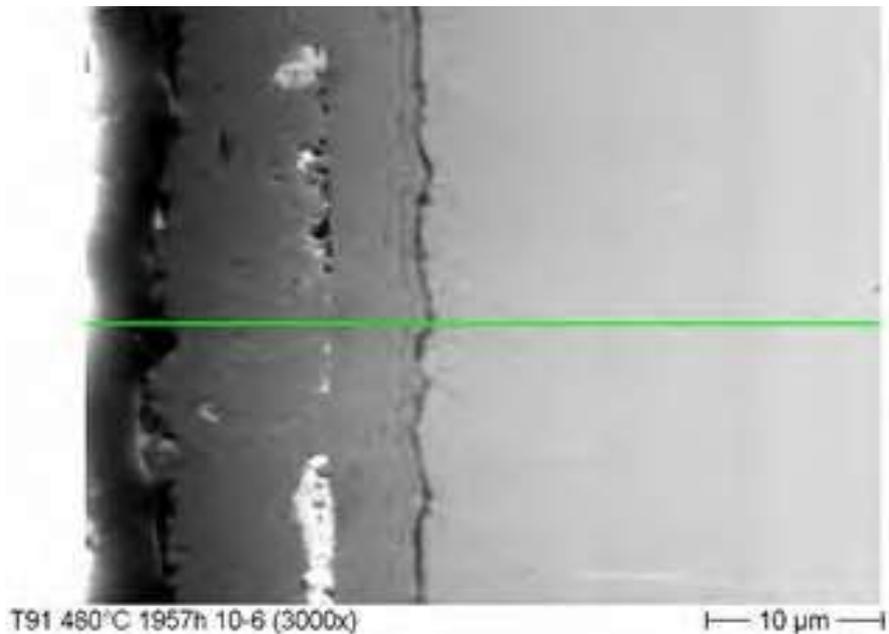


Figura 40: strato di ossido sull'acciaio T91.

Gli acciai austenitici hanno un comportamento di ossidazione diverso perché generalmente contengono più Cr e Ni. Lo strato di ossido formato su acciai austenitici ha le seguenti possibili strutture:

- Per temperature inferiori a 450°C, lo strato di ossido è molto sottile e composto da singolo strato Fe-Cr a spinello o ossido di Cr, che può impedire la dissoluzione diretta.
- Per temperature superiori a 450°C, lo strato di ossido può essere costituito da due tipi di strati, sia duplex che struttura a strato singolo, a seconda delle condizioni della superficie e delle condizioni di funzionamento. L'ossido duplex può anche prevenire la dissoluzione, anche se per esposizione a lungo termine vi è un aumento del rischio di attacco da dissoluzione.
- Per temperature superiori a 550°C, si verifica un attacco pesante.

Il fenomeno dell'ossidazione agisce secondo dinamiche diverse. L'ossidazione non è uniforme e si manifesta con la formazione localizzata di cavità di ossido. La prolungata esposizione ad LBE dell'acciaio di solito porta alla crescita ed alla coalescenza delle cavità, quindi alla formazione di uno strato continuo di ossido. L'analisi elementare EDS di queste cavità indica la presenza di ossidi misti Fe-Cr, così come di spinelli poveri di Cr. La formazione di scaglie di ossido piuttosto spesse è stata principalmente associata alla presenza di ossidi misti Fe-Cr. Tali ossidi sono ritenuti essere meno protettivi rispetto agli strati di ossido molto sottili (<1 µm) ricchi di Cr e Si che coprono inizialmente la superficie dell'acciaio.

Questi ultimi sono più protettivi e possono mantenere il loro spessore sub-micrometrico per più di 15000h. La matrice d'acciaio sotto tali scaglie di ossido sottile di solito è arricchita in Ni, fatto che sottolinea la loro efficienza come barriere nei confronti della diffusione, e quindi la loro azione protettiva contro l'attacco LMC.

Tuttavia, la segregazione di Ni sotto scaglia di ossido comporta il seguente rischio: se la continuità della scaglia di ossido è localmente interrotta e LBE raggiunge lo strato di acciaio arricchito di Ni, la dissoluzione dell'acciaio può procedere molto velocemente a causa della elevata solubilità del Nichel nel LBE, per temperatura superiore a 450 °C.

Sono state sviluppate alcune procedure per controllare l'attività dell'ossigeno nei sistemi in cui scorre metallo liquido. Una descrizione dettagliata di queste procedure è data manuale LBE HANDBOOK, NEA, che tratta il controllo di ossigeno nei sistemi al piombo o LBE. Sono stati sviluppati sensori elettrochimici per misure di attività in varie condizioni, per il monitoraggio dell'ossigeno on-line.

Se il metallo liquido scorre ad alta velocità, i materiali strutturali potrebbero essere soggetti ad erosione-corrosione. L'erosione può essere classificata in base alle condizioni della superficie più danneggiata (lungo il flusso del fluido) sulla quale il materiale di superficie è rimosso a causa di una forte pressione dinamica; può essere inoltre classificata come erosione da *pitting* in cui il materiale è estratto anche in profondità attraverso superfici strette.

La scaglia di ossido può essere rimossa a causa della corrosione per trasferimento di massa dalla superficie al fluido. In pratica, l'erosione può verificarsi in punti dell'impianto dove il flusso cambia improvvisamente la sua direzione, come una curva, un'espansione oppure in punti dove il vortice del flusso è vicino alla superficie dei materiali, zone di ricircolo, ecc.. Il flusso di metallo liquido può erodere lo strato protettivo e l'elevato sforzo di taglio lo può strappare via. Tali attacchi possono accelerare il meccanismo dell'ossidazione e portare a una velocità di degradazione più elevata a livello della superficie.

I fenomeni di erosione-ossidazione possono essere suddivisi in quattro categorie:

- i) erosione del solo ossido;
- ii) ossidazione intensificata da erosione;
- iii) ossidazione interessata da erosione;
- iv) erosione semplice.

Combinati processi di corrosione/erosione possono portare a gravi danni degli strati protettivi e devono essere indagati a fondo.

Esiste poi il *fretting*: è un tipo specifico di usura che si manifesta nei reattori nucleari raffreddati al piombo fuso, a causa delle vibrazioni indotte dal moto del fluido e che colpisce soprattutto i rivestimenti del combustibile e tubi scambiatori di calore.

Il danno da fretting aumenta al crescere del numero di cicli, tempo e temperatura. Lo sfregamento interagisce con i meccanismi della corrosione che si verificano a causa del Pb liquido (ruggine di contatto) e destabilizza le barriere alla corrosione, favorendo ad esempio attacchi da dissoluzione. Dato l'elevato contenuto di Ni, l'acciaio 15-15Ti risente del fretting con dissoluzione avanzata; d'altro canto il fretting da ossidazione avanzata caratterizza l'acciaio T91 a temperature superiori a 500°C.

Prove di corrosione per acciai martensitici

Negli acciai martensitici è stato osservato che dopo lunga esposizione al LBE (15000 ore di esposizione a LBE a 550°C), lo strato di ossido diventa molto spesso e contiene numerose inclusioni LBE. Il contatto della superficie del materiale con LBE è impedito da uno strato a spinello intatto. In ogni caso, in questo intervallo di

temperatura sono richiesti strati di protezione aggiuntivi, per garantire l'integrità della superficie.

Lo strato di ossido può fornire una buona protezione contro la dissoluzione in LBE liquido e Pb, ma a causa della bassa conduttività termica la crescita dello spessore di questo strato deve essere tenuto sotto controllo. Ciò riguarda principalmente la superficie delle pareti del cladding e gli scambiatori di calore che sono esposti ad elevati flussi termici.

La seguente relazione empirica consente di determinare la crescita di ossido come funzione del tempo e della temperatura (Weisenburger, 2013):

$$\delta_s(t,T) = (-0.98 + 2.54 \cdot 10^{-3}T)\sqrt{t} \quad [420^\circ\text{C} < T < 550^\circ\text{C}]$$

$\delta_s(t,T)$ è lo spessore dello strato di ossido in funzione del tempo.

Elevati flussi di calore provocano nel tempo un aumento del gradiente di temperatura attraverso lo strato di ossido a causa dello spessore crescente. La conseguenza è una temperatura più elevata sulla superficie dei tubi che porta a ratei di ossidazione più elevati.

A causa della loro suscettibilità alla dissoluzione e ferritizzazione ad alte temperature e per basse concentrazioni di ossigeno in LBE, componenti in pareti sottili in 316L (ad esempio tubi di scambiatori di calore) ed in 15-15Ti (ad esempio cladding) non devono essere esposti a tali condizioni. Ad esempio, in caso di attacco da dissoluzione profonda (~220 micron) e successiva ferritizzazione di un tubo di acciaio 1.4970, 15-15Ti, dopo l'esposizione a LBE (stagnante) impoverito di ossigeno per 7200 ore a 550°C, la propagazione di una cricca potrebbe causare la rottura prematura (<1 anno) di tale tubo. In questo caso la superficie esterna del

tubo può trovarsi in contatto con LBE fluente (velocità di flusso: 0,5 m/s), mentre l'interno del tubo può essere in contatto con LBE stagnante, che penetra nel tubo. La concentrazione di ossigeno del liquido LBE in contatto con la superficie esterna del tubo può raggiungere $10^{-6}\%$ in peso, mentre LBE liquido all'interno del tubo è impoverito di ossigeno [22].

L'analisi di campioni in T91 ed in 316L con superfici finite di tipo diverso (allo stato di fornitura, molate, molate e lucidate, lucidate con lucidatura elettrolitica) testati in LBE ha mostrato un comportamento generale del tipo indicato nel seguito. T91 testato a 500 e 550°C in atmosfera ossidante ($10^{-6}\%$ in peso di Ossigeno) mostrava scaglie di ossido compatte e uniformi, con spessori di circa 30 e 50 micron rispettivamente. Lo stesso acciaio testato in atmosfera riducente ($10^{-8}\%$ in peso di Ossigeno) ha presentato sulla superficie uno stato di dissoluzione generale, dopo 2000 ore di esposizione in LBE. Il campione in acciaio inossidabile 316L lavorato a macchina, testato nelle stesse condizioni dell'acciaio T91 fornisce risultati secondo le aspettative. Infine, il comportamento di campioni molati, lucidati ed elettrolucidati non era differente dal risultato ottenuto con altri campioni lavorati a macchina, per ognuna delle condizioni testate. Pertanto, la conclusione generale è che l'effetto di finitura superficiale sui processi di corrosione/protezione non è significativo per le condizioni testate. Per quanto riguarda i materiali di saldatura (T91-T91 TIG e T91-316L) le conclusioni generali sono state che, mentre i giunti saldati T91-T91 hanno mostrato le stesse proprietà di corrosione come i materiali base alle condizioni testate, le saldature miste AISI 316L-T91 presentano un'importante dissoluzione nella zona del cordone, dissoluzione che è stata associata al particolare processo di fabbricazione.

Previsioni a lunga scadenza sull'andamento della corrosione

Due diversi approcci sono possibili per la previsione delle prestazioni a lungo termine del T91 in eutettico piombo-bismuto: un modello basato sul trasferimento di massa e un modello meccanicistico.

A bassa velocità del metallo liquido la velocità di dissoluzione è controllata dal trasferimento di massa, mentre ad alte velocità è controllata dall'attivazione. Nel primo caso il coefficiente di trasferimento di massa è molto inferiore al tasso di precipitazione, nel secondo caso è molto più alto. Considerando una velocità di dissoluzione controllata sia dal trasferimento di massa che dall'attivazione, si ottengono risultati in linea con i dati sperimentali, anche se non seguono la legge di Arrhenius sulla velocità di un processo chimico in funzione della temperatura.

Anche il modello meccanicistico non è ancora applicabile a causa della scarsità di dati per lunghe durate, mentre per intervalli di tempo minori i risultati sembrano in buon accordo con i risultati sperimentali ottenuti.

In ogni caso, l'analisi dei dati per acciai F/M è stata eseguita; è stato valutato il comportamento generale della corrosione in funzione della temperatura e della concentrazione di ossigeno. A tal proposito è possibile affermare che ad un iniziale periodo di formazione dello strato protettivo di ossido, segue il periodo di attacco da parte di LBE. Il confine tra le due regioni è una curva che passa per il punto rappresentativo $300^{\circ}\text{C}/10^{-8}\%$ in peso di ossigeno, per il punto rappresentativo di $450^{\circ}\text{C}/10^{-8}\%$ in peso di ossigeno e poi con l'aumentare della concentrazione di ossigeno fino a $550^{\circ}\text{C}/10^{-4}\%$ in peso di ossigeno. Il diagramma mostra che esistono le condizioni di compatibilità tra acciaio e LBE all'interno di un grande intervallo di temperatura, fino a 550°C e ossigeno con concentrazioni

fino a 10^{-8} % in peso. Per temperature superiori a 550°C vi è un grande rischio di cedimento dell'ossido e di attacco per dissoluzione dell'acciaio. Test per durate superiori di 4000 ore hanno dimostrato che le previsioni sono abbastanza attendibili e che le probabilità di cedimento dello strato di ossido sono molto basse.

Per quanto riguarda l'acciaio austenitico, i dati a disposizione sono ancora scarsi, ma sembra che le probabilità di cedimento siano maggiori.

In conclusione, gli acciai F/M (Fe-Cr) e austenitici (Fe-Cr-Ni) manifestano un comportamento diverso quando esposti a LBE liquido o Pb. Questo è principalmente dovuto al contenuto di Ni e Cr, che è a maggiore concentrazione negli acciai austenitici.

Le seguenti proprietà sono caratteristiche per queste tipologie di acciai:

- acciaio Fe-Cr:

- Si osserva la formazione di scaglie di ossido duplex che crescono fino a diverse decine di micron a seconda della temperatura, del tempo di esposizione e della concentrazione di ossigeno.

- limite *inferiore* dell'intervallo di concentrazione di ossigeno per la formazione stabile di ossido: 10^{-8} % in peso per temperature minori di 450°C , aumentando fino a 10^{-4} fra 450 e 550°C .

- Per temperature e concentrazioni di ossigeno al di fuori della gamma esposta sopra, si osserva un attacco per dissoluzione dopo la distruzione locale delle

scaglie di ossido. Tuttavia procede molto più lentamente che negli acciai austenitici.

- Temperatura di massima stabilità di una superficie di acciaio protetto, 550°C.
- Ablazione dello strato di magnetite in loop con velocità di flusso $\geq 2\text{m/s}$. Però, lo strato a spinello $\text{Fe}_3\text{C}_2\text{O}_4$ rimane intatto e assicura protezione superficiale.
- Dopo lunghi tempi di esposizione ad alte temperature lo strato di ossido può diventare troppo spesso per il trasferimento di calore richiesto, specialmente a basse velocità di flusso ($< 2\text{m/s}$). Lo spessore tipico dello strato in LBE con $10^{-6}\%$ in peso di Ossigeno, dopo un tempo di esposizione di 10000 ore dipende dalla temperatura, per esempio a 480°C \rightarrow 23micron; 500°C \rightarrow 28micron; 550°C \rightarrow 41micron.
- acciaio Fe-Cr-Ni:
 - Formazione di scaglie di ossido molto sottili ad alto contenuto di Cr per temperature minori di 450°C e scaglie duplex al di sopra di questa temperatura che coprono parte della superficie per lunghi tempi di esposizione.
 - Intervallo di concentrazione di ossigeno per la formazione stabile di ossido (10^{-6} - $10^{-4}\%$ in peso) a seconda della temperatura.
 - Temperatura massima di superficie dell'acciaio protetto, 500°C.
 - Rischio di lisciviazione di Ni sui difetti delle scaglie, con alta temperatura ($> 450^\circ\text{C}$) e /o bassa concentrazione di ossigeno, in LBE e Pb, seguita da ferritizzazione dell'acciaio.

Esecuzione dei test in LBE o in Pb

L'approccio alla sperimentazione in LBE o Pb comporta la progettazione del corretto posizionamento dei campioni, la progettazione del sistema di test, il controllo e il monitoraggio delle condizioni di test e la misurazione e la valutazione dei danni da corrosione.

In particolare, nella fase preliminare:

- L'analisi della purezza di LBE o Pb dovrebbe essere effettuata prima e dopo ogni test.
- Massa totale di LBE/Pb. Il rapporto tra l'area superficiale del campione e volume di LBE liquido deve essere sufficiente a garantire che LBE non sia saturo di prodotto della corrosione alla fine della prova.

Per quanto riguarda il materiale:

La composizione, i trattamenti termici e le proprietà meccaniche, nonché il tipo di prodotto (piastra, tubo, tubo a parete spessa, ecc..) dei materiali da testare devono essere certificati. Deve essere eseguita la caratterizzazione di base della microstruttura.

È pratica comune testare un solo esemplare di ciascun materiale o lotto di materiali per ogni condizione di test. Tuttavia, come minimo, il doppio e preferibilmente il triplo dei campioni devono essere testati per un dato periodo di prova, per determinare la variabilità nel comportamento dell'ossidazione e della corrosione.

Dimensioni e forma dei campioni possono variare secondo necessità: piastre rettangolari, dischi, cilindri, tubi, ecc.. Per i campioni piatti, la preparazione della superficie è più facile.

I bordi tagliati si possono corrodere molto più velocemente rispetto al resto della superficie. Per questo motivo un elevato rapporto superficie/massa e un piccolo rapporto area del bordo/area totale sono raccomandati. La superficie del campione deve avere una finitura riproducibile.

Tipi di finitura quali tornitura o finitura elettrolitica, sono adeguati. In alcuni casi, il materiale deve essere testato allo stato di fornitura. È consigliata la misura della rugosità della superficie. La finitura della superficie dovrebbe essere eseguita con cura per evitare l'incrudimento. I campioni devono essere sgrassati, sciacquati in acqua e in un solvente adatto (ad esempio acetone, metanolo, ecc..) ed infine essiccati.

I campioni essiccati devono essere pesati su una bilancia analitica con una precisione di almeno $\pm 0,01$ mg e la superficie totale esposta del campione dovrebbe essere calcolata con una precisione di almeno 1%.

Il metodo di preparazione dei campioni deve essere descritto nella relazione sui risultati dei test, per facilitare l'interpretazione dei dati. I campioni devono essere identificati correttamente utilizzando una tecnica che garantisca la tracciabilità anche al termine della prova.

Analisi dopo il test

Dovrebbero essere eseguiti:

- esame metallografico,
- misurazioni di cambiamento di peso
- possibilmente anche misurazioni dello spessore residuo al netto dello strato di ossido.

Il metodo di misurazione del cambiamento di peso richiede una procedura appropriata per rimuovere le scaglie di ossido dalla superficie dell'acciaio.

Effetti di LBE e Pb sulle proprietà degli acciai F/M e degli acciai austenitici

L'uso di metalli liquidi pesanti, specialmente LBE e PB, richiede la valutazione della loro compatibilità con i materiali strutturali, con o senza radiazioni.

Il degrado delle proprietà meccaniche dovuto all'uso di metallo liquido può essere classificato come *liquid metal embrittlement* (LME), *liquid metal-assisted damage* (LMAD) ed *environmentally assisted cracking* (EAC). Tale degrado implica lo sviluppo di processi chimico-fisici e meccanici, la cui interpretazione è basata sul concetto di bagnabilità.

Dal punto di vista pratico, esistono una serie di applicazioni che in gran parte beneficiano di una migliore comprensione dei fenomeni di bagnabilità, consentendo previsioni delle reazioni di interfaccia quando un liquido viene posto a contatto con una fase solida. In generale occorre sottolineare che l'analisi dell'interazione solido liquido è un problema molto complesso, tale da non consentire previsioni affidabili.

Sistemi ideali solido/liquidi

In un sistema ideale, una goccia di liquido su una superficie solida rimane sferica, se la goccia è piccola abbastanza da poter trascurare l'effetto della gravità.

Il coefficiente di diffusione del liquido S sulla superficie del solido può essere calcolato tramite la seguente formula:

$$S = \gamma_{lv} (\cos \theta_E - 1)$$

Dove γ_{lv} è la tensione superficiale liquido-vapore e ϑ_E è l'angolo fra la tangente alla goccia e la superficie (angolo di contatto in situazione di equilibrio). Se S è minore di zero si ha una goccia deformata, ma ancora resistente sulla superficie, ovvero "partial wetting". Se S è maggiore di zero si ha diffusione completa (spargimento totale del liquido sulla superficie), ovvero "total wetting".

In situazioni meno ideali non abbiamo un angolo di equilibrio, ma uno stato stazionario e condizioni simili a seconda del moto del fluido, ovvero un angolo in caso di fluido avanzante ϑ_A ed un angolo (minore) in caso di fluido retrocedente ϑ_R . Quindi la differenza $\vartheta_A - \vartheta_R$ assume valori positivi. Tale differenza fornisce informazione sulla distanza della condizione reale presa in esame rispetto alla condizione ideale, dipende dalla rugosità della superficie, dal tipo di fluido ecc..

La bagnabilità di un fluido su una superficie è normalmente migliore se il liquido è meno polarizzato del solido.

Per sistemi acciaio/HLM, come T91-LBE e T91-piombo, o 316L-LBE e 316L-piombo, i seguenti punti sono immediatamente evidenti:

- È molto difficile fare previsioni sulla bagnabilità da HLM degli acciai contenenti Cr.
- Essendo imprevedibile la bagnabilità di acciai come T91 e 316L al piombo, LBE e altri metalli liquidi, occorre determinarla in ogni situazione sperimentale, in funzione della composizione e struttura del film di ossido all'interfaccia solido-liquido.

- Si osserva in generale che un metallo ossidato o una lega è al massimo parzialmente bagnata ($\vartheta_E < 90^\circ$) o scarsamente bagnata ($90^\circ \leq \vartheta_E \leq 130^\circ$) dal metallo liquido.

Quindi l'acciaio tipo T/P91 è generalmente poco bagnabile dal piombo nell'intervallo di temperatura 380-450°C. Per temperature superiori tale dato è incerto.

Liquid Metal Embrittlement (LME)

LME è la perdita di duttilità di un acciaio che, posto a contatto con metallo liquido, può assumere un comportamento tendente alla rottura fragile. LME è considerato un particolare tipo di rottura fragile, intergranulare (IG) o transgranulare (TG), che avviene per sfaldamento in assenza di ambiente inerte e per basse temperature. In questo caso non si manifesta la penetrazione di atomi di liquido nella superficie del solido. Il cedimento avviene a causa della nucleazione di una cricca all'interno del solido e successiva propagazione fino alla rottura.

Affinché si manifesti LME, devono verificarsi le seguenti condizioni:

- 1) Contatto completo o direttamente su scala atomica tra le fasi metalliche solide e liquide.
- 2) Stato tensionale sufficiente a produrre una deformazione plastica, anche se la deformazione richiesta può essere prodotta su scala microscopica, per sollecitazioni molto al di sotto del limite di snervamento.

3) In misura inferiore rispetto ai precedenti, esistenza di punti di concentrazione della tensione oppure di ostacoli preesistenti al movimento delle dislocazioni (tipo effetto pinning delle fasi presenti nella microstruttura iniziale del P91).

Va osservato che la condizione necessaria per il verificarsi di LME è il contatto completo su scala atomica tra le fasi metalliche solide e liquide (anche adsorbimento); questo implica diversi processi macroscopici fisico-chimici: i) dissoluzione e formazione di strati *de-legati* possibilmente fragili (come nella *Stress Corrosion Cracking*), nel caso di LM corrosivo; ii) miscelazione inter-atomica e formazione di leghe superficiali le cui conseguenze dipendono dal sistema SM/LM in caso di solubilità limitata tra le due fasi metalliche; iii) nessuna sostituzione, su scala atomica, tra le due fasi solida e liquida, considerate immiscibili.

Danneggiamento assistito da metallo liquido (LMAD)

In questo caso il metallo liquido funge da catalizzatore per la propagazione della cricca senza influenzare le modalità di frattura ed in assenza di processo corrosivo. Le condizioni di innesco sono le stesse già viste per LME.

Environmental Assisted Cracking (EAC)

Si tratta di danneggiamento prematuro e catastrofico di un materiale in presenza contemporanea di una tensione di trazione ed ambiente leggermente corrosivo.

Le condizioni per l'innesco sono caratterizzate da:

- 1) Corrosione indotta da metallo liquido (LMC), che può essere localizzata, intergranulare o uniforme, o al contrario, che può portare alla crescita di una pellicola di ossido sulla superficie del metallo solido.
- 2) La deformazione plastica, interagendo con la corrosione, caratterizza tutte le fasi del processo.

Si tratta di processi (EAC ed LMC) dipendenti dal tempo.

Effetti di LME su T/P91

Grazie alla sperimentazione attuata nel corso di progetti internazionali, è stato possibile evidenziare il danneggiamento di tipo LME degli acciai martensitici utilizzati in componenti posti a contatto con Pb liquido o LBE. In alcuni casi sono state anche proposte soluzioni per proteggere il T91 da LME.

Una delle prove che può essere utilizzata per studiare LME applicato al T/P91 è la prova di trazione. Una serie di prove di trazione in piombo o LBE, comparate con prove di trazione classiche, hanno dimostrato che LBE può modificare il comportamento a trazione del T91, ma soprattutto in caso di grandi deformazioni, al momento della strizione, allorché si formano crepe in superficie. Un altro parametro da tenere sotto controllo ai fini del danneggiamento da LME è la percentuale di ossigeno nel HLM.

Tale comportamento può essere in parte modificato agendo, ad esempio, sui parametri del trattamento termico del T91 oppure introducendo intagli nei campioni.

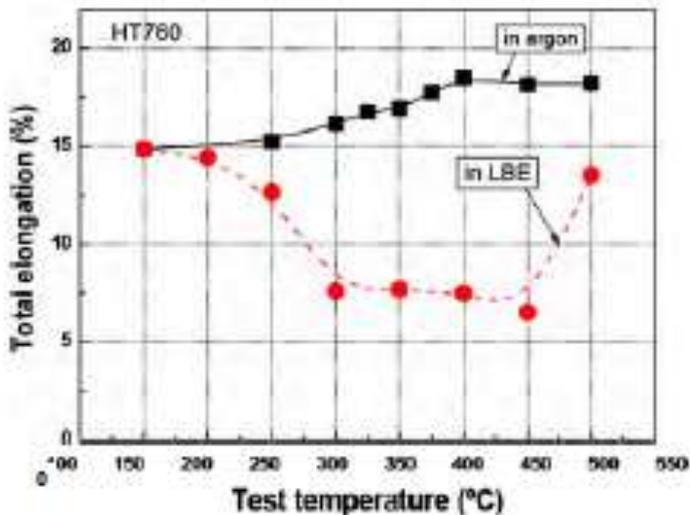


Figura 41: effetti dell'esposizione ad LBE del campione, durante la prova di trazione.

Un altro parametro da tenere sotto controllo è lo spessore dello strato di ossido sul campione. A tal proposito occorre ricordare che il T91 è un acciaio al 9 Cr, altamente ossidabile e passivabile. Lo strato di ossido è difficilmente attaccabile, almeno fino a temperature dell'ordine dei 400°C. Un comportamento peggiore è stato rilevato in caso di utilizzo di provini intagliati.

Nel caso di giunti saldati, si osserva un generale aumento del danneggiamento da LME ed in particolare la presenza di rottura fragile in alcuni punti della superficie di frattura, oltre ad una riduzione generalizzata della deformazione a rottura.

Le seguenti condizioni devono essere soddisfatte per evitare gli effetti LME:

- 1) Eccellente finitura superficiale, che deve essere priva di difetti e anche priva di inclusioni o precipitati che potrebbero agire come concentratori di stress e avviare processi LME.
- 2) Applicazione di una pellicola di ossido protettivo sulla superficie dell'acciaio. Tale strato può essere soggetto ad "auto-ripristino" utilizzando HLM saturo di ossigeno per tutta la durata dell'esercizio.
- 3) Nessuna raccomandazione specifica sullo spessore del film di ossido, a condizione che il film rimanga aderente alla superficie dell'acciaio, con sufficiente plasticità.
- 4) La temperatura deve essere scelta al di fuori dell'intervallo di duttilità, al di sopra del limite superiore di temperatura di tale intervallo.
- 5) Controllo della presenza di impurità; zinco, antimonio, stagno, ecc.. del metallo liquido, ma anche in tutte le fasi di preparazione del campione. La loro presenza può influenzare significativamente le proprietà meccaniche.

Infragilimento da radiazioni

Un'area di studio di interesse per l'utilizzo degli acciai F/M nei reattori moderati ad acqua, nei reattori a neutroni veloci e per i futuri reattori a fusione è l'effetto delle radiazioni sulla tenacità alla frattura. È noto che l'irraggiamento neutronico causa un innalzamento della temperatura di transizione duttile/fragile (DBTT) [23].

Il processo di infragilimento da radiazioni negli acciai F/M è causato dall'indurimento del reticolo cristallino, a sua volta causato dalla precipitazione ed

indotto dalle radiazioni stesse. L'effetto inizia per temperature pari a circa il 40% della temperatura di fusione.

Alcuni studi sul comportamento degli acciai ferritici ad alto contenuto di cromo, hanno mostrato che l'innalzamento della DBTT tende a saturazione all'aumentare del flusso. Anche l'indurimento del materiale tende a saturazione in modo simile.

Il controllo delle impurezze può contribuire ad aumentare la resistenza all'infragilimento. Anche il trattamento termico ottimizzato può contribuire a diminuire gli effetti della variazione della DBTT.

Un ulteriore forma di infragilimento è legata, invece, all'invecchiamento dei materiali. Questo avviene soprattutto in caso di esposizione per lunghi periodi ad alta temperatura (500-600°C) ed in caso di ambienti aggressivi. È stato anche dimostrato che fosforo e zolfo contribuiscono all'innalzamento della temperatura di transizione. L'effetto dello zolfo è maggiore rispetto a quello del fosforo.

In generale l'esposizione ad alta temperatura per tempi prolungati determina la variazione della microstruttura che abbiamo già esaminato nel capitolo sul creep termico.

Small Punch Test

Questo metodo di prova è stato particolarmente apprezzato in campo nucleare, perché richiede quantità di materiale molto piccole.

Il metodo prevede l'impiego di un provino cilindrico di dimensioni estremamente ridotte (8 mm di diametro per 0.5 mm di spessore) che viene posizionato in un banco di prova; questo è dotato anche di forno a temperatura ed atmosfera

controllate. Sul provino si applica meccanicamente un carico costante, che provoca nel tempo una deformazione [24, 25, 26].

Durante uno small punch test viene in realtà registrata una curva dello spostamento del trasduttore in funzione del tempo, che non è esattamente coincidente con la deformazione vera e propria. E' comunque possibile risalire a quest'ultima grandezza mediante un'apposita equazione basata sulla teoria sulle membrane di Chakrabarty, che prevede una relazione tra lo spostamento misurato e la deformazione (ϵ , o strain) subita dal campione [27]:

$$\epsilon = 0,17959\Delta + 0,09357 \Delta^2 + 0,0044 \Delta^3$$

con ϵ = deformazione e Δ = spostamento misurato dal trasduttore.

Utilizzando detta relazione, la curva spostamento vs tempo viene convertita in una curva deformazione vs tempo (figura 41), che per molti aspetti è analoga a quella che si ricava dai dati di una prova uniassiale di creep [28, 29, 30].

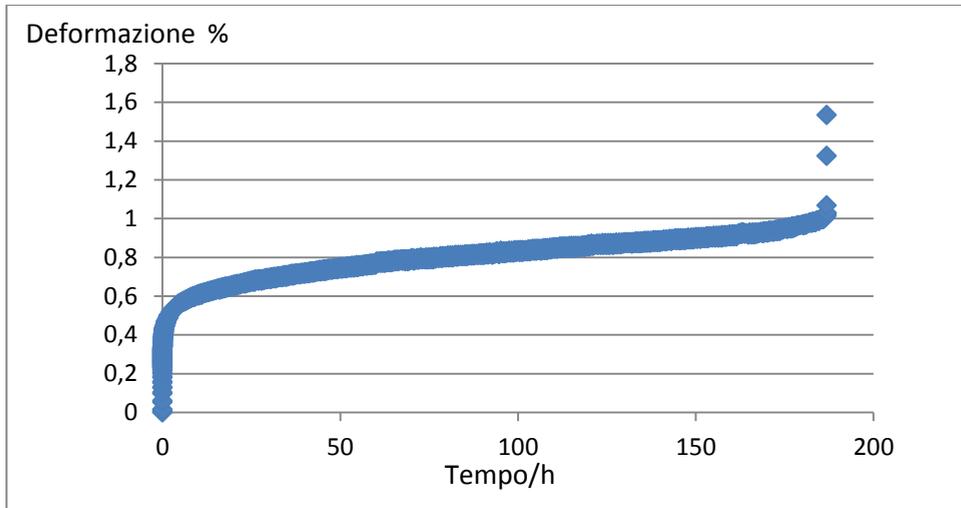


Figura 41: curva deformazione vs tempo.

Le prove devono essere eseguite con un macchinario appositamente progettato e costruito per eseguire “Small Punch Creep test” in accordo con la norma CWA 15627 parte A. Il campione viene posizionato in un forno a temperatura controllata (25-650°C), sotto flusso protettivo di argon; si applica, quindi, meccanicamente un carico costante (30-500N), tramite una pallina di ceramica certificata nei parametri durezza, sfericità e rugosità di superficie. Il campione è soggetto ad una deformazione misurata da un trasduttore con un range di 5mm, ripetibilità 0,2 micron e linearità 0,9%.

Per minimizzare l’incrudimento nella superficie del provino, il disco deve essere lavorato fino ad uno spessore di circa 0,55 millimetri e quindi levigato con carta abrasiva da 200 su entrambi i lati (un lato per campioni rivestiti), per raggiungere la dimensione finale 0,5 millimetri con una tolleranza non superiore a $\pm 0,5\%$. Il diametro del disco deve essere generalmente pari a 8 millimetri $\pm 1\%$. Lo spessore del provino deve essere misurato in quattro posizioni intorno al perimetro a

intervalli di 90° e in posizione centrale. Il diametro dovrebbe essere misurato in due posizioni a 90°.

La parte B del CWA riguarda invece le prove di trazione e le prove di meccanica della frattura, sempre mediante metodo small punch.

Altri parametri di prova possono essere monitorati, come inizio della cricca o misure di crescita o campo di spostamento sia con metodi continui o discontinui.

La velocità di prova in caso di prove di creep è legata ai parametri del degrado, ovvero al moto delle dislocazioni. Nel caso di prove di trazione o di meccanica della frattura, invece, deve essere scelta in modo che i ratei di sforzo e deformazione rientrino nei limiti indicati nella norma EN 10002 per le prove di trazione.

A causa della geometria del punzone, i ratei di deformazione e sforzo sul campione non sono costanti durante la prova, anche per velocità di spostamento del punzone costante. Per la geometria raccomandata nella CWA 15627, la seguente formula dà una buona stima del rateo di deformazione massima misurato in $[s^{-1}]$ a seconda della velocità v del punzone misurata in $[m/s^{-1}]$:

$$\dot{\epsilon}_{SP}^{max} \approx 1000m^{-1}v$$

L'obiettivo della prova in questo caso è quello di produrre dati sulla deformazione elasto-plastica e sulla resistenza del materiale. Le seguenti caratteristiche, ottenute dalla curva di carico/spostamento, vengono utilizzate per la determinazione del comportamento a trazione e frattura:

F_m [N] - carico massimo registrato durante la prova SP,

F_e [N] – carico che caratterizza la transizione lineare/non lineare associata alla diffusione della zona plastica nello spessore del provino,

d_m [mm] - spostamento corrispondente al carico massimo F_m ,

E^{SP} [J] - energia di frattura SP ottenuta dall'area sottesa alla curva fino a frattura.

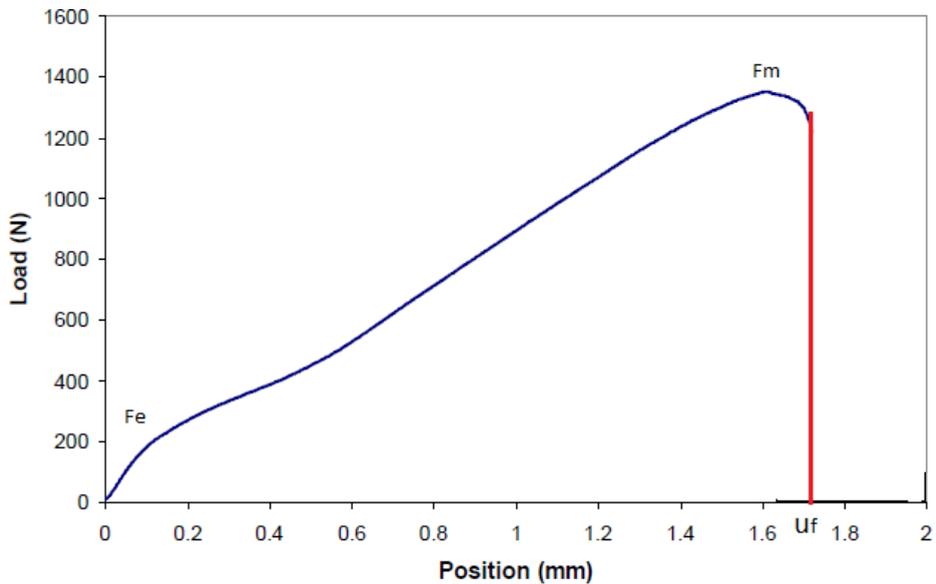


Figura 42: curva di carico/spostamento registrata durante una prova SP.

L'energia di frattura E^{SP} si ottiene quindi dall'area:

$$E^{SP} = \int_0^{U_f} F(u) du$$

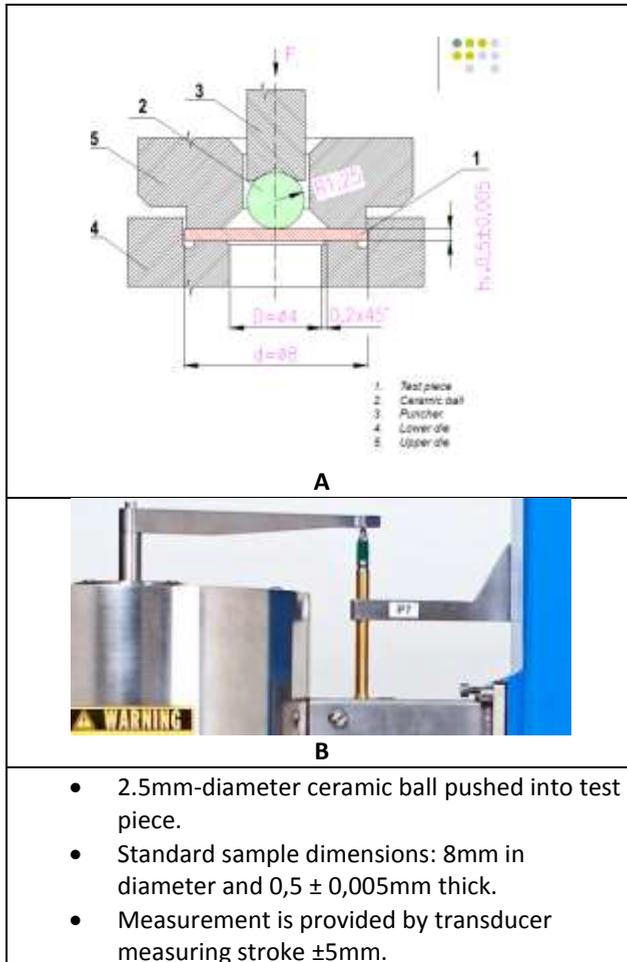


Figura 43: (a) schema di funzionamento dello small punch test; (b) particolare del sensore di spostamento.



Figura 44: visione d'insieme del macchinario;

Tramite questo metodo è possibile valutare il comportamento del materiale ed in particolare la possibile trasformazione verso comportamento di tipo fragile, come nel caso di LME o nel caso di infragilimento dovuto all'invecchiamento.

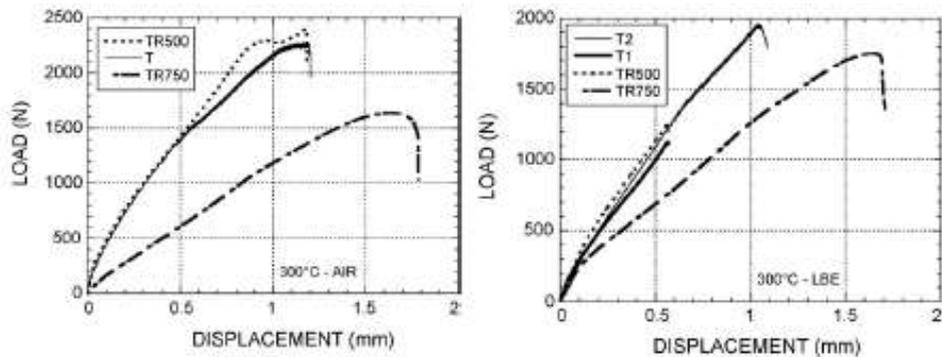


Figura 45: confronto fra risultati di test SPT, in aria a sinistra ed in LBE a destra.

In particolare nel comportamento fragile si osserva un carico massimo molto minore ed un comportamento lineare fino a rottura, con assenza di deformazione plastica.

L'ingravidimento è confermato anche dall'analisi al SEM illustrata nella figura successiva. A differenza dei campioni aventi comportamento duttile, in caso di ingravidimento si ha presenza di frattura intergranulare.

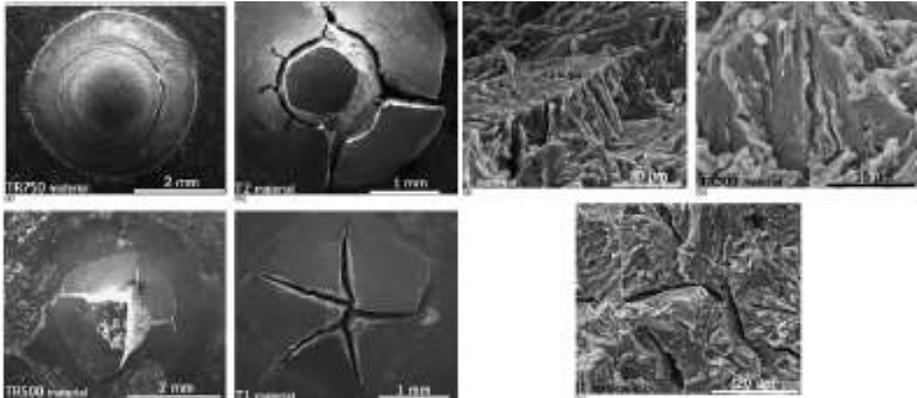


Figura 46: confronto al SEM della microstruttura, dopo SPT.

Meccanica della frattura

La meccanica della frattura è definita come la resistenza di un materiale alla propagazione di cricche instabili in campo elastico. È una proprietà del materiale da tenere in considerazione in fase di progettazione, in quanto l'insorgere di difetti non è completamente evitabile nella lavorazione, fabbricazione o utilizzo di materiali e/o componenti. I difetti possono apparire come fessure, vuoti, inclusioni metallurgiche, difetti di saldatura, discontinuità varie o una combinazione di questi. L'approccio della meccanica della frattura elastica lineare (LEFM) è spesso impiegato per la progettazione di componenti critici. Questo approccio utilizza la dimensione del difetto e caratteristiche come la geometria del componente, le condizioni di carico e la tenacità strutturale del materiale per valutare la capacità di un componente difettoso di resistere alla rottura.

I parametri principali della meccanica della frattura sono il K_I (fattore che rappresenta la tenacità alla frattura), e l'integrale J ovvero il tasso di rilascio di energia in componenti ad elasticità non lineare contenenti difetti.

La rottura avrà luogo allorché K_I raggiunge un valore critico K_{Ic} , parametro tipico del materiale in esame ottenuto da prove in stato piano di deformazione. L'intero stato di sollecitazione all'apice di una fessura è univocamente determinato nel momento in cui risulta noto il fattore dimensionale K_I , che definisce l'ampiezza della singolarità all'apice.

L'integrale J è funzione del rilascio di energia dovuta alla propagazione della cricca ed è valido anche se c'è un'apprezzabile plasticizzazione all'apice di essa. Infatti essendo J indipendente dal percorso di integrazione, può essere scelto convenientemente (ad esempio lungo gli spigoli del provino) in zone in cui la soluzione è certamente elastica.

Applicando questa tipologia di test al T91 bagnato in LBE, si è osservata una marcata riduzione della curva rappresentante l'integrale J , già a 300°C, rispetto alla curva risultante da prove a 160°C.

Scorrimento viscoso

Il danneggiamento da scorrimento viscoso è ampiamente trattato in altre sezioni di questo lavoro. Per quanto riguarda le metodologie di prova, di particolare interesse è la prova di creep in piombo o in LBE, illustrata in dettaglio nello specifico paragrafo, insieme alle prove effettuate.

In questo paragrafo si mettono in evidenza gli aspetti generali delle prove di creep ed il comportamento a creep degli acciai F/M [31, 32]. Il T91 è apprezzato proprio

per la particolare microstruttura, conformata in modo da poter mantenere una buona stabilità se sottoposta a stress ad elevata temperatura. La contemporanea presenza di HLM, invece di un ambiente inerte, provoca soltanto una piccola riduzione della resistenza a scorrimento viscoso. Da rilevare che l'effetto dell'alta temperatura non è sempre lo stesso in tutte le condizioni di carico; ad esempio è stato rilevato un sensibile aumento della cavitazione in campioni sottoposti a prove di flessione invece che di trazione. Lo stesso effetto, però, non si manifesta con prove di small punch ad alta temperatura, quanto meno in ambiente inerte.

La velocità di deformazione (strain rate) aumenta anche in caso di prove di creep monoassiale su campioni preossidati in LBE. Si nota una sensibile riduzione della resistenza ed un contemporaneo aumento del danneggiamento dello strato superficiale di ossido. Trattando la superficie in modo opportuno, ad esempio con Al, è possibile aumentare la resistenza dello strato di ossido e la durata del campione, soprattutto nella fase di creep secondario. Da rilevare anche che il danneggiamento dello strato di ossido aumenta in caso di prove con carico più elevato; questa differenza fra carico basso e carico elevato è dovuta all'assenza di infragilimento del P91 in queste condizioni, dovuto ad LBE. La stessa cosa non si può confermare per altri materiali F/M, come il P92, che presenta invece un marcato comportamento fragile nelle stesse condizioni. Questo comportamento è però atteso anche per il P91 per lunghe esposizioni, per prove di lunga durata, in quanto le stesse determinano un cambiamento della microstruttura, con precipitazione di seconde fasi e la presenza di elementi grossolani come le fasi di Laves, al posto degli MX. La descrizione di questi elementi è riportata in un altro capitolo.

Per quanto riguarda, invece, le prove di creep in piombo, si nota un comportamento abbastanza omogeneo, in quanto la presenza del piombo ha un'influenza minore sul danneggiamento da scorrimento viscoso e la situazione non cambia neanche in caso di campioni preossidati.

Creep da Irraggiamento

In campo nucleare il creep da irraggiamento fa riferimento a deformazione dovuta all'effetto combinato dell'irraggiamento e della tensione applicata. Lo scorrimento viscoso a caldo interviene per temperature superiori alla metà della temperatura di fusione, mentre lo scorrimento viscoso da irraggiamento interviene per temperature molto più basse.

Il creep da irraggiamento è predominante per temperature da 300°C a 500°C, mentre il creep termico diventa predominante per temperature superiori a 550°C. Inoltre, un esame comparato dei due meccanismi di scorrimento viscoso, mostra l'assenza di creep primario (normalmente presente in caso di creep termico), mentre lo stato stazionario (creep secondario) è molto simile.

Si tratta, in ogni caso, di un fenomeno molto complesso che comporta *stress relaxation* e deformazioni irreversibili. È basato principalmente sul moto delle dislocazioni. Sono in corso lavori a livello internazionale per definire i modelli matematici applicabili al fenomeno, in particolare lo sviluppo di equazioni per descrivere l'andamento della deformazione unitaria in funzione della dose d'irraggiamento.

Fatica

La fatica è il progressivo cambiamento strutturale, di carattere localizzato e permanente, che si verifica nei materiali sottoposti a sollecitazioni cicliche; questo può causare cricche o fratture dopo un numero sufficiente di cicli. Le diverse fasi della fatica comprendono [33]:

- innesco della cricca di fatica;
- accrescimento;
- frattura definitiva.

Diversi tipi di test consentono di valutare il danneggiamento dovuto alla fatica. Fra questi esamineremo LCF (Low Cycle Fatigue) e FCP (Fatigue Crack Propagation).

Le prove LCF forniscono dati inerenti la resistenza della cricca sotto carichi ciclici. Sono eseguite con provini lisci (cilindrici, o con tratto utile a forma di clessidra, oppure piatti). Le prove LCF sono controllate in deformazione (totale o plastica), con $\Delta\varepsilon$ compresa fra 0,4% e 0,5%, generalmente con una forma d'onda triangolare, e velocità di deformazione costante (nell'intervallo da 10^{-2} a 10^{-4} s⁻¹). Cicli di isteresi sollecitazione-deformazione vengono periodicamente registrati durante il ciclo permettendo la misura dell'intervallo di sollecitazione $\Delta\sigma$. La vita LCF è uguale al numero di cicli necessari per avviare cricche superficiali e per avviare la propagazione di almeno una di esse verso il cedimento.

I test FCP consentono di determinare la velocità di propagazione di cricche di dimensioni maggiori. I campioni utilizzati sono di tipo Compact Test (CT). Il test viene generalmente eseguito in controllo di carico e richiede la misurazione del singolo avanzamento cricca che si propaga in tutto il campione. I risultati sono

sintetizzati in un rapporto di tipo $da/dN = f(\Delta K)$ dove da/dN è la velocità di propagazione della cricca espressa in mm/ciclo e ΔK è il range di variazione del fattore di intensificazione degli sforzi ciclico.

Sono state condotte prove LCF su P91 a 300°C in aria e in LBE saturato di ossigeno, utilizzando macchine con capacità di carico di 100 kN. Il danneggiamento osservato è di tipo *softening* ciclico. Inoltre, si è osservato che LBE è in grado di danneggiare la superficie, ma non di penetrare in profondità. Infine, la presenza di LBE comporta la diminuzione della resistenza a fatica del materiale in esame.

Tramite esami metallografici si è notato un aumento sensibile delle indicazioni lineari di dimensioni minori.

In aria come in LBE, le cricche corte sono generate da un processo di estrusione-intrusione classica. In aria, le cricche di dimensione di un grano sono fermate dai bordi del grano, ma possono riprendere ad avanzare dopo un certo numero di cicli. Questi cicli ulteriori sono necessari per superare le barriere microstrutturali, quindi avviene una crescita intercrystallina; successivamente le cricche possono essere arrestate di nuovo dai bordi di grano adiacenti e contemporaneamente si possono aggregare nuove cricche più corte. La lunghezza della cricca raggiunge ora la dimensione di tre o quattro grani e nuovi cicli permettono il successivo accrescimento. Cricche più lunghe si possono formare per coalescenza delle più piccole.

Una volta che si è formata una microcricca all'interno di un grano, la resistenza del bordo grano alla crescita intercrystallina svanisce a contatto con il metallo liquido, consentendo l'allungamento della cricca lungo i grani confinanti, fino rottura

finale. Il bordo grano non costituisce una efficiente barriera microstrutturale in presenza di LBE.

Tutti questi passi descritti per la fatica in aria contribuiscono a diminuire il numero di cicli a rottura, cosa che non succede in caso di utilizzo di LBE. Questo spiega la grande differenza di resistenza a fatica tra i test eseguiti in aria e in LBE.

Inoltre, la presenza di un hold time può determinare anch'essa una riduzione del numero di cicli a fatica, come noto dallo studio della fatica LCF. In questa tipologia di prove è possibile riscontrare una variazione più marcata introducendo un hold time in tensione ed effettuando le prove in LBE, più che in aria.

Per quanto riguarda l'effetto dell'esposizione preliminare dei campioni ad LBE, i risultati sono i seguenti:

- la durata a fatica è significativamente diminuita in caso di esposizione ad LBE riducente.
- La durata a fatica è leggermente variata in caso di esposizione ad LBE ossidante.

Effetti dell'irraggiamento

La combinazione di Pb o LBE con l'irraggiamento porta ad effetto sinergico fra i meccanismi di danneggiamento che accelera il degrado del materiale.

Il primo aspetto da porre in evidenza è la difficoltà di maneggiamento dei campioni, altamente attivati, per eseguire prove di caratterizzazione. Tra queste, per campioni altamente attivati, è possibile utilizzare EPMA (Electron Probe Micro-Analysis) che sfrutta un raggio elettronico focalizzato per ottenere un'emissione di raggi X.

La dose ricevuta dai campioni può avere influenza sullo spessore dello strato di ossido, anche se questo dipende in parte dalla percentuale in peso di ossigeno. Inoltre, si conferma che con più alti livelli di dose l'infragilimento risulta maggiore. Ovviamente, maggiore è lo strato di ossido e minore è la possibilità di infragilimento.

I campioni in P91 testati dopo irraggiamento mostrano indurimento ed infragilimento. In pratica l'irraggiamento favorisce l'effetto di infragilimento di LBE e ne aumenta gli effetti [34, 35, 36].

Misure preventive della corrosione

La compatibilità dei materiali con LBE liquido è un problema chiave per sistemi raffreddati al Pb e LBE. Gli acciai vengono attaccati per dissoluzione dei loro componenti in Pb e LBE. Questo effetto deve essere minimizzato.

Una misura utilizzata per temperature fino a 500 °C è la dissoluzione di ossigeno in Pb e LBE fino ad una concentrazione che permette l'ossidazione del materiale strutturale ma non l'ossidazione del LBE.

Elementi di lega in superficie sviluppano lentamente crescenti strati di ossido protettivo, per reazione con l'ossigeno. Queste scaglie sono adatte per la protezione di parti come rivestimenti, involucri e scambiatori di calore a temperature elevate superiori a 500°C, fino a 650°C. Ad esempio, Al e Si se mantenuti all'interno di intervalli di concentrazione appropriati, sviluppano scaglie di ossido sottili, stabili e protettive, per mezzo di un meccanismo di diffusione sulla superficie, dove reagiscono con l'ossigeno disciolto in LBE o piombo.

Queste scaglie protettive sono un'efficace barriera contro la diffusione di cationi, nonché di anioni, e quindi impediscono una crescita rapida dello strato di ossido che viene spesso osservato con gli strati di magnetite e spinello, su acciai Fe/Cr. La scala di ossido a crescita lenta garantisce una protezione a lungo termine senza ossidazione dell'acciaio su vasta scala. Meccanismi di auto-riparazione si possono verificare per temperature superiori.

Valutazione del limite di scorrimento viscoso non significativo (Negligible Creep - NC)

Questo tipo di valutazione è essenziale in campo nucleare, dovendo garantire durate intorno alle 400.000 ore di funzionamento. Limitando opportunamente i parametri di funzionamento nella progettazione, si può escludere il dimensionamento a scorrimento viscoso dei componenti in pressione [37, 38].

Il limite NC viene valutato applicando modelli matematici ritenuti affidabili, in grado di consentire previsioni per temperature relativamente basse, per le quali i risultati di prove sperimentali sono difficilmente reperibili ed ottenuti, per lo più, a fronte di estrapolazioni di prove di breve durata.

Il metodo di Wilshire è ritenuto uno dei più affidabili per questo tipo di previsione ed è basato sulla seguente formula:

$$t_{\varepsilon} = \left[-\frac{1}{k} \ln\left(\frac{\sigma}{\sigma_{UTS}}\right) \right]^{\frac{1}{u}} \cdot \exp\left(\frac{Q}{R \cdot T}\right)$$

σ è lo stress applicato durante il test di laboratorio, σ_{UTS} è *ultimate tensile strength* ovvero la resistenza ultima alla rottura, i.e. σ/σ_{UTS} è lo stress normalizzato, Q è l'energia di attivazione, R è la costante dei gas e T la temperatura in K. Vi sono poi i parametri sperimentali k ed u .

Nella seguente curva sono rappresentati i risultati ottenuti impostando limiti nella deformazione da creep (deformazione permanente da scorrimento viscoso del 1%, 0,5% e 0,2%). Si può verificare che le curve ottenute fittano i risultati dei test sperimentali evidenziati nel grafico con le figure colorate.

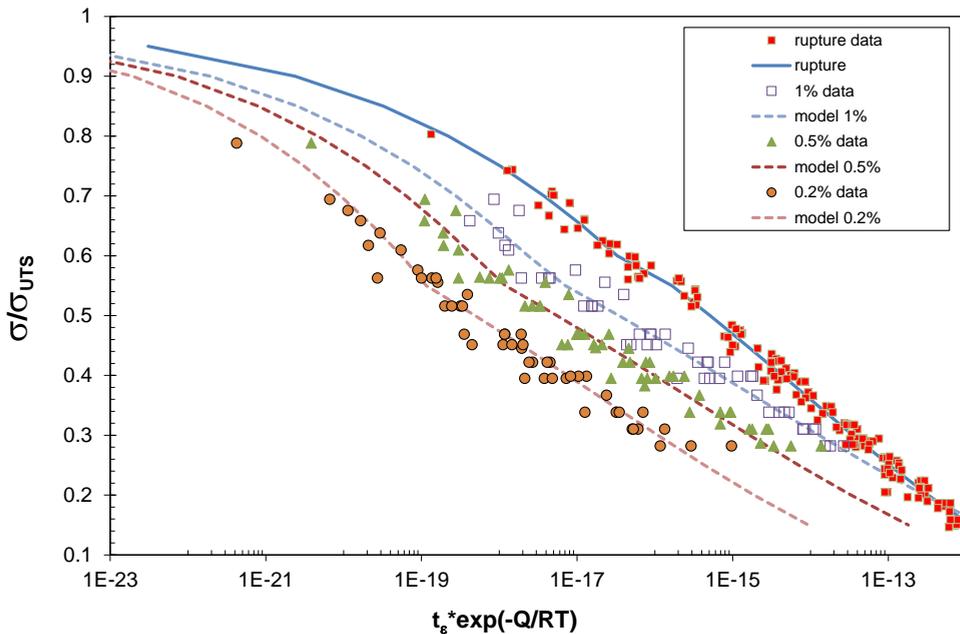


Figura 47: rappresentazione grafica del modello di Wilshire.

Per la definizione delle curve T_{NEC} dell'acciaio X10CrMoVNb9-1 (grado 91), si può utilizzare una metodologia messa a punto nell'ambito dei lavori del progetto FP7 MATTER. Le curve di T_{NEC} , così ottenute, sono risultate in buon accordo con i dati già presenti nelle norme. L'andamento di T_{NEC} ottenuto è indipendente dalla geometria del semilavorato; in particolare risulta indipendente dallo spessore del tubo. La metodologia semplificata proposta per la definizione delle curve di T_{NEC} è stata anche applicata per ricavare l'andamento di T_{NEC} per tutti gli acciai ferritici/ferritico-martensitici (F/M) presenti nella norma EN10028-2 e per lo studio della resistenza a creep degli acciai austenitici della norma EN10028-7.

Come detto, la metodologia proposta è basata sulle equazioni di Wilshire. Le curve di T_{NEC} per gli acciai F/M e austenitici sono state ottenute fissando il tempo

ammissibile di scorrimento (t_{NEC}) a 1/1000 (vedi equazione precedente) del corrispondente tempo di rottura (t_r) per un dato carico. Nelle tabelle 20 e 21 (per gli acciai F/M e per gli acciai austenitici, rispettivamente) sono elencate le tipologie di dati ricavabili dalle norme EN10028 utili per costruire le curve. In particolare si tratta delle temperature di creep e i relativi campi di carico per scorrimento plastico (1%) e per rottura a dati intervalli di tempo di esercizio. In tabella 20 la T_H è la massima temperatura per la quale R_{p02} (valore minimo di carico unitario di scostamento dalla proporzionalità 0,2% a temperature elevate) è dato dalle norme; T_{min} e T_{max} sono i valori di temperatura per cui sono disponibili i dati di rottura per creep ($R_{m/t/T}$) per un dato intervallo di sollecitazione (σ_{min} e σ_{max}) e di tempo (t_{min} , t_{max}); è poi indicata la disponibilità del dato “tempo per il quale è nota la resistenza alla deformazione plastica per scorrimento dell’1% ($R_{p1/t/T}$)”.

Tipo di acciaio	T _H (°C)	T _{min} (°C)	T _{max} (°C)	σ _{min} (MPa)	σ _{max} (MPa)	t _{min} (kh)	t _{max} (kh)	t per R _{p1/t/T}
P235GH	400	380	480	33	229	10	200	ok
P265GH	400	380	480	33	229	10	200	ok
P295GH	400	380	500	30	291	10	200	ok
P355GH	400	380	500	30	291	10	200	ok
16Mo3	500	450	530	45	298	10	200	ok
18MnMo4-5	450	425	525	69	421	10	100	ok
20MnMoNi4-5	400	450	490	194	290	10	100	-
15NiCuMoNb5-6-4	450	400	500	69	385	10	100	ok
13CrMo4-5	500	450	570	26	285	10	200	ok
13CrMoSi5-5	450	450	570	31	313	100	100	-
10CrMo9-10	500	450	600	28	306	10	200	ok
12CrMo9-10	500	400	520	107	355	10	100	-
X12CrMo5	500	475	600	27	147	10	10	ok
13CrMoV9-10	450	400	550	108	430	10	100	-
12CrMoV12-10	450	400	550	108	414	10	100	-
X10CrMoVNb9-1	500	500	670	35	289	10	200	-

Tabella 20: valori di resistenza caratteristici dei materiali della norma EN10028-2.

In tabella 21 sono elencati i dati ricavabili dalla norma EN10028-7 per gli acciai austenitici: la temperatura massima T_H per la quale sono noti i valori di RP1 (valore minimo di carico unitario di scostamento dalla proporzionalità 1%), i valori di temperatura T_{min} e T_{max} per cui sono disponibili i dati di rottura per creep per

un dato intervallo di sollecitazione (σ_{\min} e σ_{\max}) e di tempo (t_{\min} , t_{\max}); è poi indicata la disponibilità del dato “tempo per il quale è nota la resistenza alla deformazione plastica per scorrimento dell’1%”.

Tipo di acciaio	T_{H-nc} (°C)	T_{\min} (°C)	T_{\max} (°C)	σ_{\min} (MPa)	σ_{\max} (MPa)	t_{\min} (kh)	t_{\max} (kh)	t per $R_{p1/t/T}$
X3CrNiMoBN17-13-3	600	550	800	27	164	10	100	-
X6CrNiTiB18-10	600	550	700	29	290	10	200	-
X6CrNi18-10	600	500	700	22	250	10	200	Ok
X6CrNi23-13	600	550	800	7.5	160	10	100	Ok
X6CrNi25-20	600	600	910	9	137	10	250	-
X5NiCrAlTi31-20	600	500	700	38	290	10	200	Ok
X5NiCrAlTi31-20 (+RA)	600	500	700	26	315	10	200	Ok
X8NiCrAlTi32-21	600	700	1000	2.8	73	10	200	Ok
X8CrNiNb16-13	600	580	750	15	182	10	200	Ok

Tabella 21: valori di resistenza caratteristici dei materiali della norma EN10028-7.

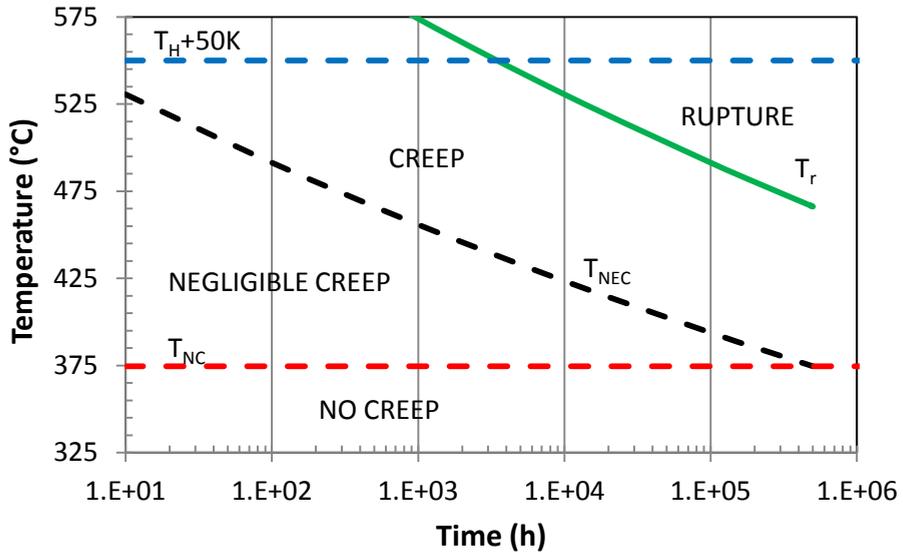


Figura 48: rappresentazione della curva T_{NEC} .

In figura 48 sono rappresentati i quattro diversi campi di temperatura possibili per gli acciai, per diversi tempi di esercizio nonché la forma della curva di T_{NEC} in funzione del tempo.

Il limite superiore della temperatura è fissato in $T_H + 50K$. La curva di rottura T_r è ricavata con i valori di resistenza a rottura forniti dalle norme. La curva T_{NEC} si ricava applicando a T_r un fattore correttivo RTF (rupture time factor). La curva di T_{NEC} al di sotto di una certa temperatura critica restituisce un tempo di rottura superiore a 500.000 h. Questa temperatura è definita di "no-creep" (T_{NC}), ovvero rappresenta il limite inferiore di temperatura per il quale la progettazione del componente diventa indipendente dal tempo. Nelle RCC-MRx (regole di progettazione e costruzione per i componenti meccanici degli impianti nucleari) tale temperatura è fissata a 375°C per gli acciai F/M, da 425°C a 450°C per gli

acciai austenitici. Per ogni acciaio si è ricavata una sola curva di T_{NEC} mettendosi nelle condizioni peggiori di forma e spessore del prodotto. Pertanto per i componenti con spessore più elevato i valori di T_{NEC} risultano più conservativi.

Le curve di temperatura T_{NEC} si ottengono applicando l'equazione Wilshire per rottura da creep. T_{NEC} è calcolata per ogni acciaio a un specifico valore di riferimento dello sforzo σ_{ref} . Per gli acciai F/M legati e non, come valore di riferimento per lo sforzo si è assunto R_{p02} diviso per un coefficiente di sicurezza pari a 1,5 (EN13445-3; 6.2.1.). Per gli acciai austenitici si è assunto un valore di riferimento, desunto dal codice di progettazione nucleare francese RCC-MRx, pari a $0,9 * R_{p02}$ per valori di deformazione dello 0,01% e un valore di riferimento pari a $1,25 * R_{p02}$ fissato dal codice britannico R5 per una percentuale di rilassamento degli sforzi del 20% [39].

Tuttavia, poiché la tensione presente nella norma, alle diverse temperature, è R_{p1} , si assume di dividerla per un fattore 1,2 (EN 13445-3; 6.5.1).

La curva T_{NEC} è dunque ottenuta, per le sollecitazioni di riferimento sopra menzionate, attraverso l'utilizzo di 4 parametri specifici per ogni materiale e del tempo massimo di creep trascurabile t_{NEC} (prima e seconda equazione). I parametri C1-C4 sono versioni semplificate dei parametri di Wilshire (WE model, terza equazione).

$$T_{NEC} = \frac{C_1}{\ln(t_{NEC} \cdot RTF \cdot [C_2 \ln(C_3)]^{C_4})}$$

$$t_{NEC} = \frac{t_r}{RTF}$$

$$\frac{\sigma_{u/t/T}}{A \cdot R_p} = \exp \left[-k(t_r \cdot \exp(\frac{-Q}{R \cdot T}))^u \right]$$

Nella terza equazione i parametri Q, k e u sono parametri di correlazione, R è la costante dei gas e A è un parametro di normalizzazione, specifico per ogni materiale, che serve da fattore correttivo della tensione di snervamento R_p (R_{p02} per gli acciai F/M e R_{p1} per gli acciai austenitici) per simulare lo sforzo di resistenza a trazione. T è la temperatura assoluta e σ_{u/t/T} è la tensione di rottura delle tabelle della norma per un determinato tempo di rottura (tr). Nell'equazione 1 si pone C1=Q/R, C2=-1/k, C3=1 A/F (tensione di riferimento normalizzata pari a F = 1/1,5 per acciai F/M e F=1/1.2 per gli acciai austenitici) e C4= -1/u.

Per ciascun acciaio l'energia di attivazione Q è ottimizzata per evitare incongruenze tra dati isotermi e dati isocroni. Per la maggior parte degli acciai un valore tipico di Q è 300 kJ/mol. Per alcuni acciai Q deve essere modificato per tenere conto delle differenze tra isoterme.

Il valore di R_p ad una certa temperatura da inserire nella terza equazione è ottenuto con una polinomiale di correlazione dei valori di R_{p02} e R_{p1} presenti nelle norme (quarta equazione dove D1-D4 sono i parametri di correlazione):

$$R_p = D_1 + D_2 \cdot T_c + D_3 \cdot T_c^2 + D_4 \cdot T_c^3$$

Per alcuni materiali il carico di snervamento deve essere estrapolato per temperature non presenti nelle tabelle, fissando il limite superiore della T_{NEC} a T_H + 50K.

Con questi modelli, le curve dei dati di resistenza allo scorrimento e i modelli di correlazione possono essere tracciate ponendo in ordinata lo sforzo normalizzato e in ascissa $\ln(t_r \cdot \exp(-Q/RT))$ (figura 49). La figura si riferisce all'acciaio 10CrMo910 (EN10028-2); nei calcoli si è assunto $Q=300$ kJ/mol e normalizzazione con $2,5 R_{p02}$. Lo stress di riferimento è la linea orizzontale a 0,27. La curva in rosso è ottenuta col fattore RTF di correzione.

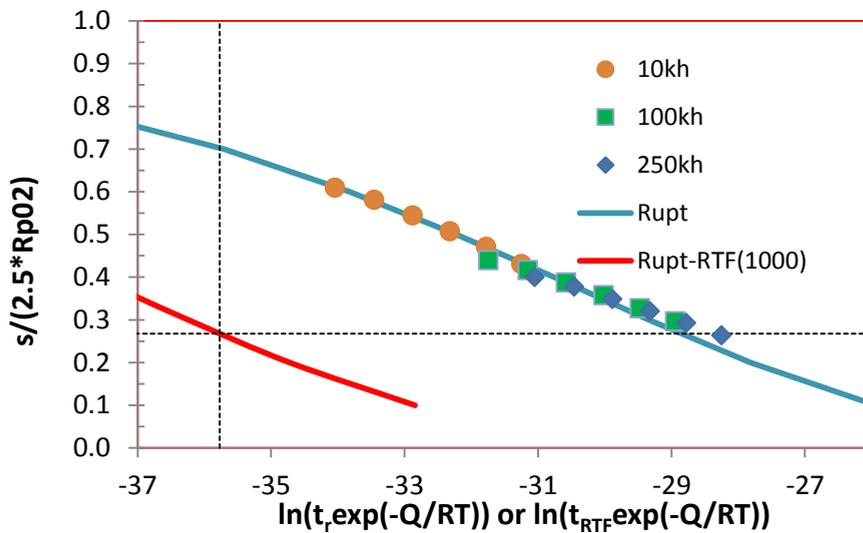


Figura 49: resistenza a creep acciaio 10CrMo910 (EN10028-2).

Per ricavare la curva T_{NEC} nella prima equazione è utilizzato lo stress di riferimento normalizzato $C3 = 1/A/F$ e fattore di rottura RTF pari a 1000.

Per valutare se le curve T_{NEC} ottenute siano conservative o meno, si è pensato di utilizzare il modello WE anche con i valori di scorrimento plastico dell'1%. Nel modello è stata utilizzata la stessa energia di attivazione del modello a rottura. Il

fattore temporale di deformazione (STF) è calcolato come differenza di tempo tra la curva T_{NEC} e la curva di deformazione per creep dell'1%; si ottiene:

$$t_{NEC}(\sigma, T) = t_{1\%}(\sigma, T)/STF.$$

Nel caso di materiale saldato l'equazione da utilizzare è la successiva, in cui si inserisce il fattore di correzione Weld Creep Strength Factor WCSF pari a $1/(z \cdot z_c)$, come definito al punto 19.6 della EN13445-3.

$$T_{NEC-W} = \frac{C_1}{\ln \left(t_{NEC} \cdot RFT \cdot \left[C_2 \ln \left(\frac{C_3}{z \cdot z_c} \right) \right]^{C_4} \right)}$$

Nelle tabelle che seguono sono elencati i parametri ottenuti per i modelli WE (tabelle 22, 23, 24 e 25) e le temperature T_{NEC} , con i relativi valori di tensione di riferimento, calcolate a $t_{NEC} = 10h, 100h, 1.000h, 10.000h, 100.000h$ e $200.000h$ (tabelle 26 e 27).

Tipo di acciaio	Q (J/mol)	K	u	A
P265GH	256000	1.8548E+02	1.4828E-01	2.9
16Mo3	300000	5.5279E+04	2.9591E-01	2.8
15NiCuMoNb5-6-4	300000	2.1988E+02	1.3962E-01	1.9
12CrMo9-10	300000	2.1438E+02	1.4306E-01	1.9
13CrMoV9-10	300000	4.1302E+01	1.0146E-01	1.9
12CrMoV12-10	300000	6.8283E+01	1.0676E-01	1.9
X10CrMoVNb9-1	300000	6.5557E+01	1.2321E-01	1.7

Tabella 22: $t_{NEC} = 10$ h.

Tipo di acciaio	Q (J/mol)	K	u	A
X3CrNiMoBN17-13-3	300000	6.7652E+02	2.1770E-01	2.6
X6CrNiTiB18-10	270000	6.6368E+01	1.5035E-01	3.0
X6CrNi18-10	200000	2.5552E+01	1.9107E-01	3.2
X6CrNi23-13	200000	2.2305E+01	1.5908E-01	3.0
X6CrNi25-20	300000	1.7005E+02	1.6584E-01	3.0
X5NiCrAlTi31-20	300000	3.7009E+02	1.8935E-01	3.8
X5NiCrAlTi31-20 (+RA)	350000	7.0224E+01	1.0219E-01	3.1
X8NiCrAlTi32-21	300000	2.3526E+01	9.6186E-02	3.8
X8CrNiNb16-13	320000	1.1037E+02	1.3533E-01	2.9

Tabella 23: $t_{NEC} = 100$ h.

Tipo di acciaio	C_1	C_2	C_3	C_4
P265GH	30791	-5.39100E-03	0.23103	-6.7441
16Mo3	36084	-1.80000E-05	0.23929	-3.3794
15NiCuMoNb5-6-4	36084	-4.54800E-03	0.35263	-7.1623
12CrMo9-10	36084	-4.66457E-03	0.35263	-6.9899
13CrMoV9-10	36084	-2.42116E-02	0.35263	-9.8558
12CrMoV12-10	36084	-1.46449E-02	0.35263	-9.3672
X10CrMoVNb9-1	36084	-1.52540E-02	0.39412	-8.1163

Tabella 24: $t_{NEC} = 1000$ h.

Tipo di acciaio	C_1	C_2	C_3	C_4
X3CrNiMoBN17-13-3	36084	-0.001478151	0.32051	-4.5935
X6CrNiTiB18-10	32475	-0.015067609	0.27778	-6.651
X6CrNi18-10	24056	-0.039135456	0.26042	-5.2336
X6CrNi23-13	24056	-0.044833151	0.27778	-6.2863
X6CrNi25-20	36084	-0.005880624	0.27778	-6.0299
X5NiCrAlTi31-20	32475	-0.003974411	0.2193	-4.8841
X5NiCrAlTi31-20 (+RA)	42098	-0.01424023	0.26882	-9.7858
X8NiCrAlTi32-21	36084	-0.042505277	0.2193	-10.3965
X8CrNiNb16-13	38489	-0.009060362	0.28736	-7.3892

Tabella 25: $t_{NEC} = 10000$ h.

Tipo di acciaio		10 h	100 h	10 ³ h	10 ⁴ h	10 ⁵ h	2·10 ⁵ h	T _{NEC}
P265GH	T _{NEC}	450	424	390	358	330	322	312
	σ _{ref}	97	99	102	106	110	112	114
16Mo3	T _{NEC}	533	493	458	425	395	385	375
	σ _{ref}	94	95	98	102	108	109	112
15NiCuMoNb5-6-4	T _{NEC}	486	451	419	390	375	375	346
	σ _{ref}	210	222	230	237	241	241	245
12CrMo9-10	T _{NEC}	500	468	434	404	376	368	358
	σ _{ref}	178	184	188	191	193	194	194
13CrMoV9-10	T _{NEC}	500	483	448	416	387	379	369
	σ _{ref}	226	229	234	237	240	240	241
12CrMoV12-10	T _{NEC}	473	440	409	380	354	347	337
	σ _{ref}	231	235	238	240	242	242	242
X10CrMoVNb9-1	T _{NEC}	550	511	474	440	417	409	389
	σ _{ref}	196	212	225	234	239	240	244

Tabella 26: t_{NEC} = 100000 h.

Tipo di acciaio		10 h	100 h	10 ³ h	10 ⁴ h	10 ⁵ h	2·10 ⁵ h	T _{NC}
X3CrNiBN17-13-3	T _{NEC}	650	610	563	521	482	472	458
	σ _{ref}	123	125	128	130	132	132	133
X6CrNiTiB18-10	T _{NEC}	643	587	537	493	454	452	428
	σ _{ref}	112	119	124	128	131	131	133
X6CrNi18-10	T _{NEC}	650	621	550	490	438	424	406
	σ _{ref}	83	87	95	99	103	104	105
X6CrNi23-13	T _{NEC}	613	543	484	433	388	376	360
	σ _{ref}	94	98	101	104	107	108	109
X6CrNi25-20	T _{NEC}	650	607	560	518	480	470	456
	σ _{ref}	91	95	97	100	102	102	103
X5NiCrAlTi31-20	T _{NEC}	650	617	564	518	476	464	449
	σ _{ref}	78	79	80	81	83	84	85
X5NiCrAlTi31-20 (+RA)	T _{NEC}	602	561	525	492	461	452	441
	σ _{ref}	112	116	119	122	124	125	126
X8NiCrAlTi32-21	T _{NEC}	650	629	580	536	496	485	471
	σ _{ref}	78	78	79	81	82	83	83
X8CrNiNb16-13	T _{NEC}	636	589	547	509	474	464	471
	σ _{ref}	118	119	121	123	125	126	126

Tabella 27: t_{NEC} = 200000 h.

Predisposizione di prove di creep in piombo

Sono state esaminate le prove di creep eseguite dai partner del progetto di ricerca MATTER, finanziato dalla Commissione Europea, in particolare i risultati riportati nel report finale [40].

Prove di creep sono state condotte a 600°C con campioni di barre di acciaio tondo Gr.91. I risultati dei test di creep per BM (sui due lati del giunto), HAZ e WM, sotto vari carichi sostenuti, sono illustrati nelle figure successive.

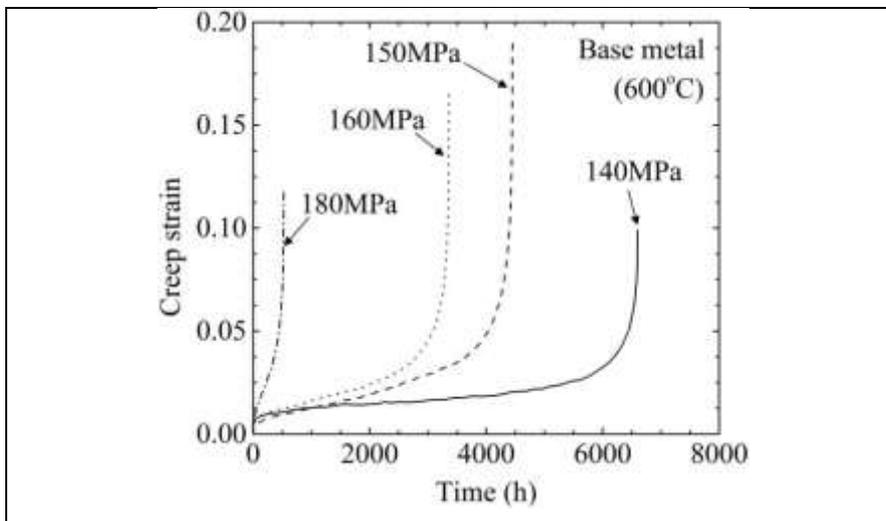


Figura 50: curve di creep per materiale base (BM).

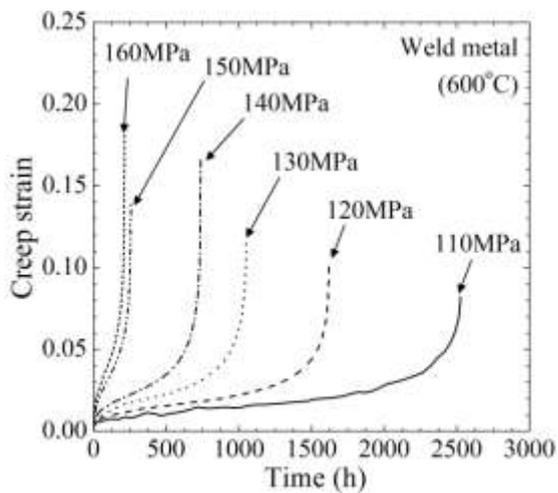


Figura 51: curve di creep per zona termicamente alterata (HAZ).

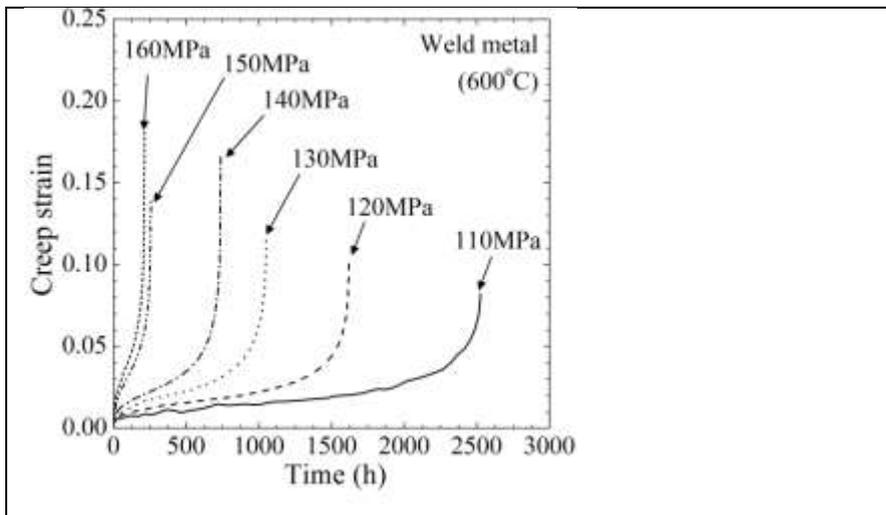


Figura 52: curve di creep per zona fusa (WM).

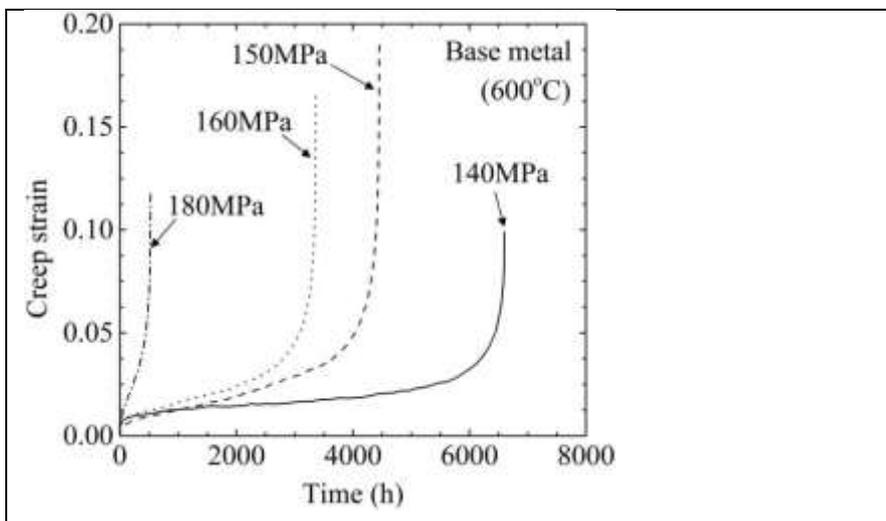


Figura 53: curve di creep per materiale base (BM, sul secondo lato del giunto).

Tali andamenti sono molto simili a quelli relativi agli acciai austenitici, come illustrato nella figura successiva (la parte finale della curva di creep, nel caso degli austenitici, non è stata inclusa in quanto la prova è stata interrotta in anticipo per rottura prematura).

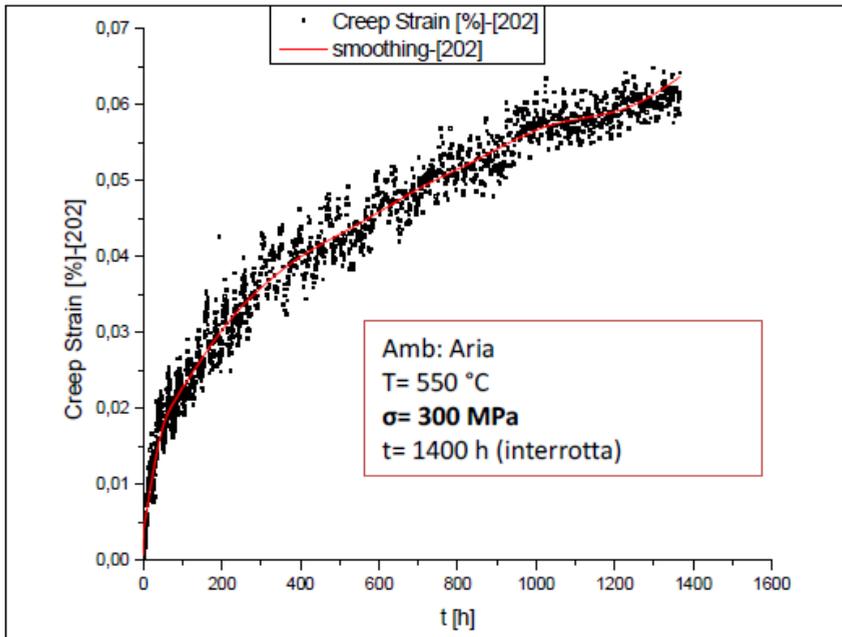


Figura 54: curve di creep per acciai austenitici.

Sempre per confronto si riportano curve analoghe ottenute con SPCT (Small Punch Creep Test).

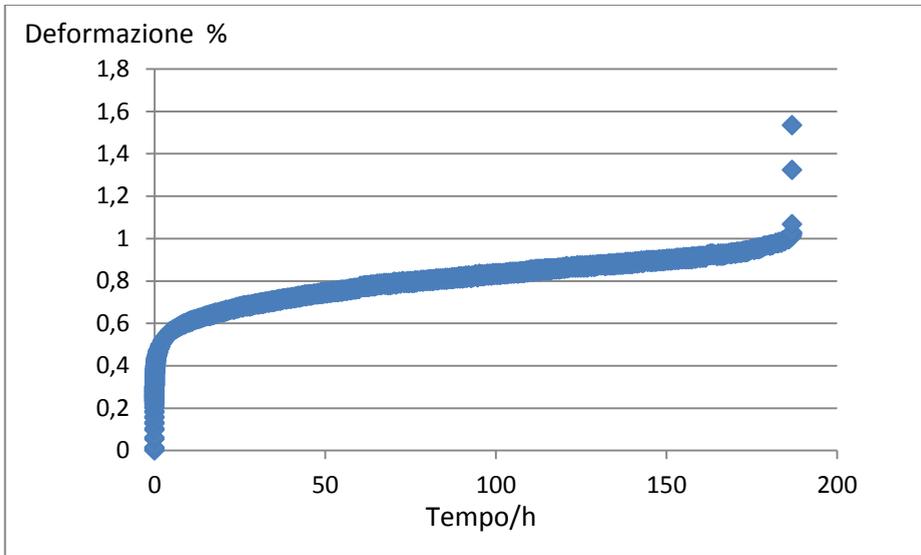


Figura 55: curve di creep ottenute da SPCT.

Sono state, quindi, predisposte le prove di creep in piombo. Le prove da svolgere presso ENEA, laboratori di Faenza, sono eseguite su macchine di prova che realizzano test di *creep-rupture* in metallo liquido pesante. Sono stati in precedenza verificati e tarati dei trasduttori di spostamento; è stata anche verificata la tenuta delle camere di prova [41, 42].

Le prove sono state avviate nel corso del mese di novembre 2015, procedendo con le seguenti azioni di intervento:

- test di CREEP in aria di un acciaio austenitico 15-15 Ti (Si) a due differenti livello di carico (successivamente annullata);
- confronto dei risultati ottenuti con i dati di un acciaio martensitico, tipo T/P91.

La macchina di prova, costituita da una macchina di trazione equipaggiata con forno elettrico per il mantenimento del campione alla temperatura prevista durante la trazione stessa; è dotata di bicchieri per il contenimento del metallo liquido fuso. Nella figura 56 è illustrato il bicchiere, non presente nelle normali macchine di trazione per prove di scorrimento viscoso.

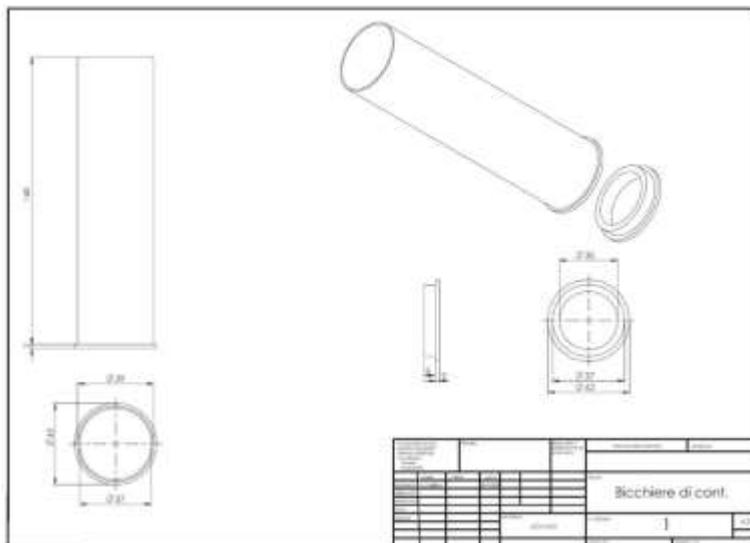


Figura 56: bicchiere, per macchina di trazione per prove di creep in Piombo.

Il dispositivo contenitore del piombo liquido è molto simile al dispositivo messo a punto a Oak Ridge National Laboratory (ORNL).

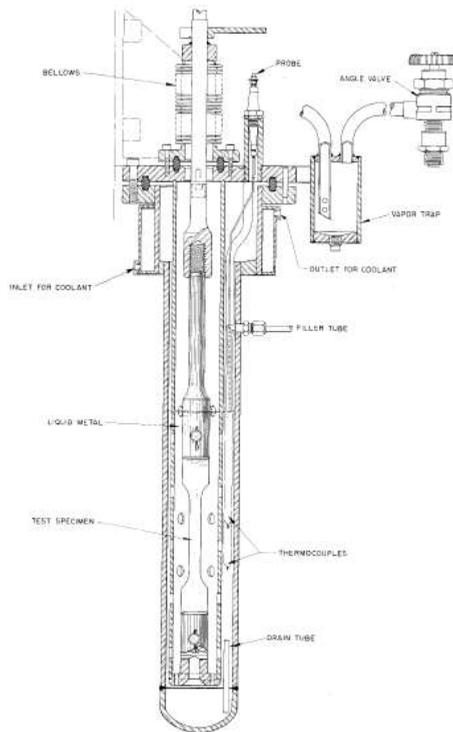


Figura 57: bicchiere, per macchina di trazione per prove di creep in Piombo, dispositivo messo a punto da ORNL.

Nel corso del programma di ricerca MATTER è stata riscontrato sui campioni provati danneggiamento dovuto a infragilimento da metallo liquido (LME). Questo rende il materiale Gr.91 non utilizzabile per molte delle applicazioni inizialmente previste. Per tali applicazioni, quindi, è stato selezionato un altro materiale, il 15-15Ti, acciaio di tipo austenitico caratterizzato dalla presenza del titanio allo 0,4%.

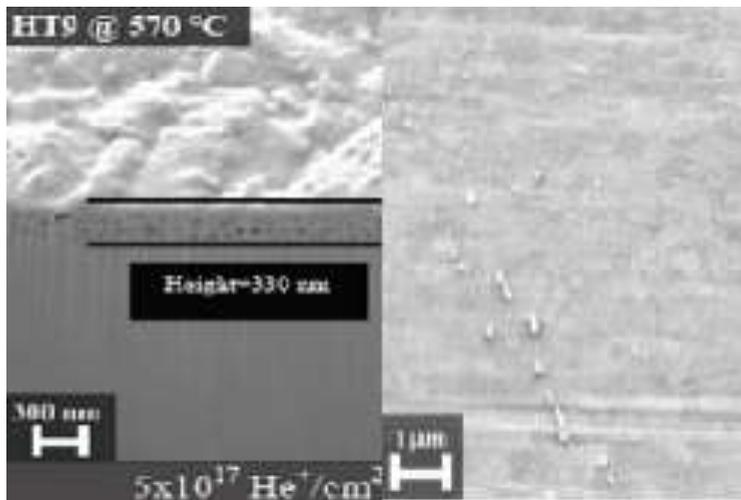


Figura 58: un confronto fra P91 non irradiato e irradiato.

Il cladding è il componente più critico. Difatti, è sottoposto a flusso di neutroni veloci, pressione interna, interazione (chimico/meccanica) del rivestimento con il materiale fissile, alta temperatura, variazione delle proprietà meccaniche dovute al piombo e piombo corrosione. Le condizioni di funzionamento sono: temperatura 400-550°C, dose fino a 200 dpa, stress ammissibile 150MPa per garantire 100.000 h di funzionamento. Il materiale deve essere di tecnologia collaudata e certificato per l'utilizzo in ambienti con alta radiazione di neutroni, protetto contro la corrosione/erosione del metallo liquido. Nella figura 58 un confronto fra P91 non irradiato e irradiato.

A questo punto si è deciso di continuare la caratterizzazione del Gr.91 sia per completare quanto avviato, fornendo tutti i dati, inclusi quelli che ne hanno comportato l'esclusione in alcuni ambiti, sia per determinare le caratteristiche necessarie per la progettazione delle parti rimanenti, ovvero tutte quelle parti che non entrano in contatto con il coolant allo stato liquido.

In tale ambito appare anche utile proseguire le prove di invecchiamento su T91, con determinazione della composizione chimica delle seconde fasi; anche con esame delle repliche estratte dagli stessi campioni con microscopio elettronico a trasmissione (TEM), con diffrattometria a raggi X e con esame al microscopio elettronico a scansione.

Effettuazione di prove di creep in piombo

I test di creep sono eseguiti con macchina di trazione MAYER & SON T.C. 20 che ha le seguenti caratteristiche:

- Carico max applicabile: 20kN
- Tmax \approx 1000 °C

Di seguito alcune immagini che illustrano la macchina.

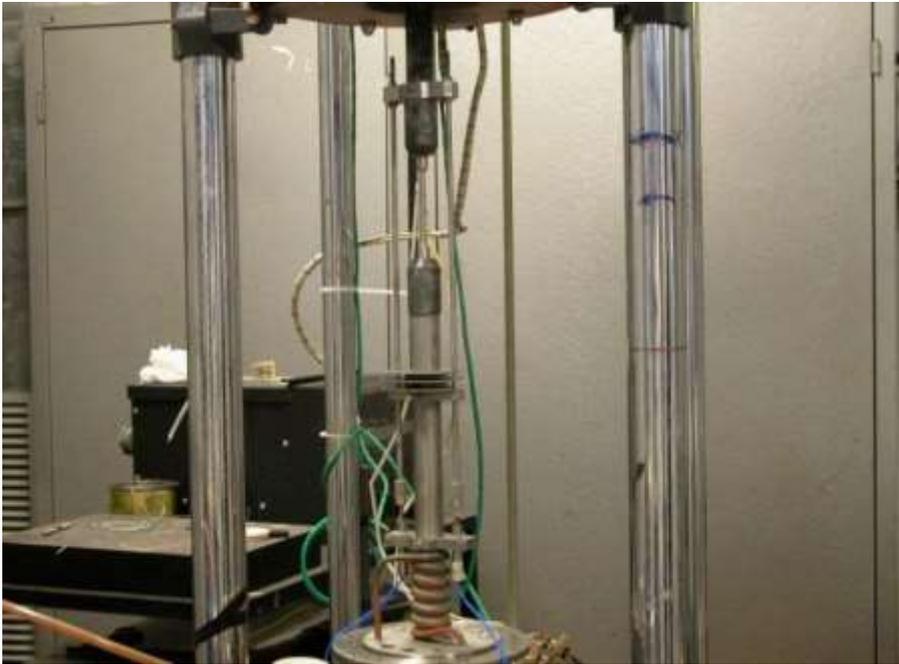


Figura 59: sistema di afferraggio del provino nella macchina per prova di trazione.

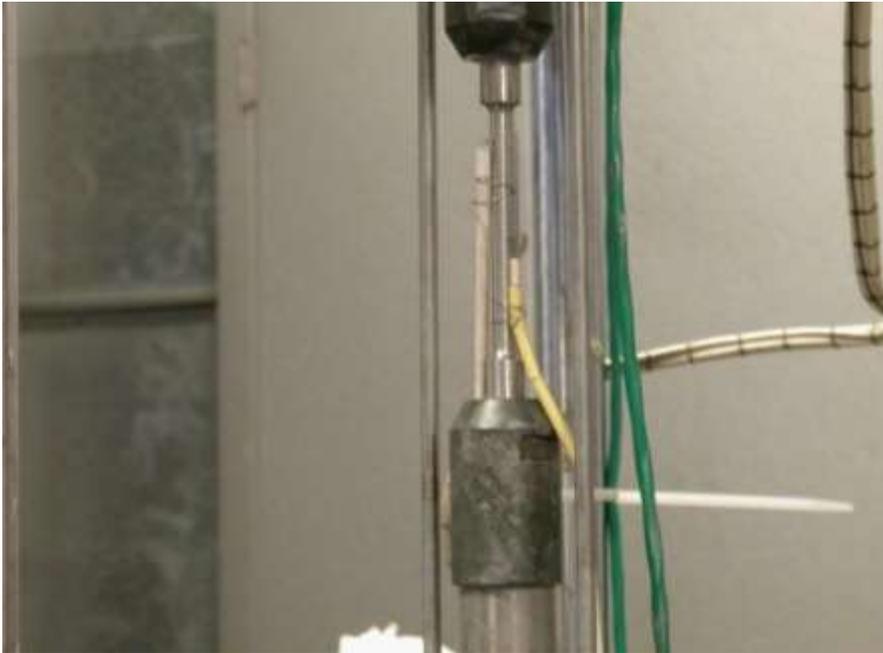


Figura 60: dettagli relativi agli afferraggi del provino nella macchina per prova di trazione.



Figura 61: predisposizione del forno per prova di creep.

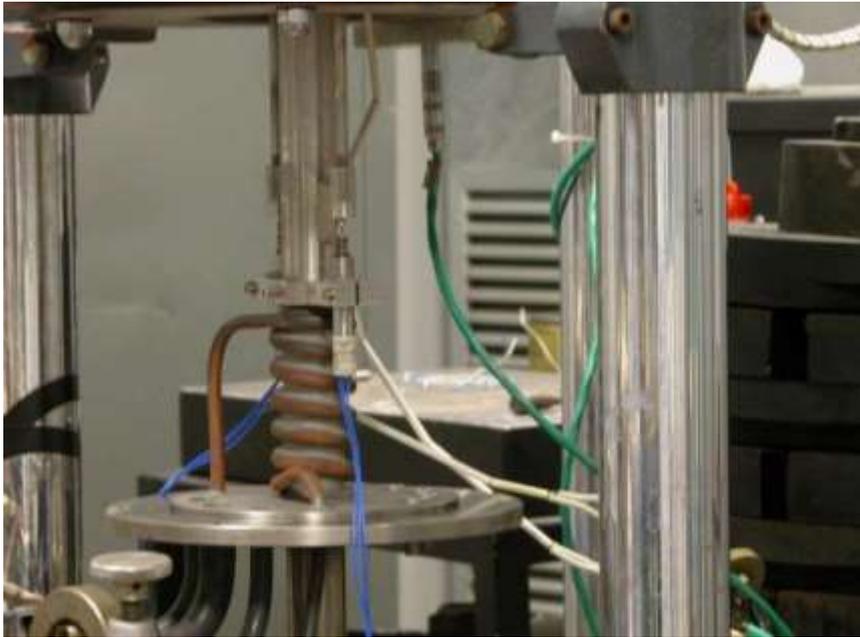


Figura 62: dettagli dei vari trasduttori applicati.

I parametri utilizzati per i test, in particolare temperatura e carico, sono stati scelti a partire da dati significativi disponibili in letteratura e da esperienza diretta su altre tipologie di impianti (soprattutto dal settore termoelettrico).

Sono disponibili molti dati inerenti le proprietà meccaniche del materiale di interesse, dati provenienti dal database di ECCC (European Creep Collaborative Committee), dal NIMS (Giappone) e da altre raccolte di dati. I dati di base sono disponibili direttamente da ASME II ed ASME III div. NH.

Durante le prove deve essere calcolato uno dei parametri più importanti del test di creep: la steady state creep rate (sscr), ossia la velocità di deformazione del

creep secondario, che è costante; per una maggiore validità del risultato, devono essere utilizzate varie metodologie :

- individuazione del punto minimo della derivata della curva time vs creep strain;
- pendenza della retta interpolante il tratto lineare.

Di seguito si riportano i dati estratti dai certificati del materiale di prova. In particolare l'analisi chimica:

colata	C	Mn	P	S	Si	Cu	Ni	Cr	Mo	Al	Nb	Zr
23653	0.114	0.415	0.019	0.0003	0.228	0.075	0.294	9.100	0.898	0.017	0.077	0.006
	V	Ti	B	N								
	0.201	0.004	0.0005	0.0465								

Tabella 28: analisi chimica dei campioni in P91.

Per quanto riguarda le caratteristiche meccaniche:

Sp.(mm)	Colata	Saggio n.	T(°C)	TRAZIONE TRANSVERSALE		
				Transverse tensile test		
16.00	23653	393852.1001	20	Rp0.2%	Rm/UTS	A 50
				MPa	MPa	%
				574	729	25.0

Tabella 29: caratteristiche meccaniche dei campioni in P91.

Prodotto: Lamiere – secondo ASTM A387 Gr.91 Classe 2.

Stato di fornitura: normalizzato e rinvenuto.

Procedimento di elaborazione: forno ad arco, degassato, completamente calmato, fine grain practice (controllo sul contenuto di alluminio, con conseguenze sulla finitura del grano nella microstruttura).

Temperatura di normalizzazione 1050°C mantenuta per 1 minuto, raffreddamento in aria calma

Temperatura di rinvenimento 770°C mantenuta per 3 minuti, raffreddamento in aria calma

Risultati e discussione

Prove di creep in aria

Nel grafico seguente è illustrato l'esito della prima prova eseguita, con un carico di 281 MPa.

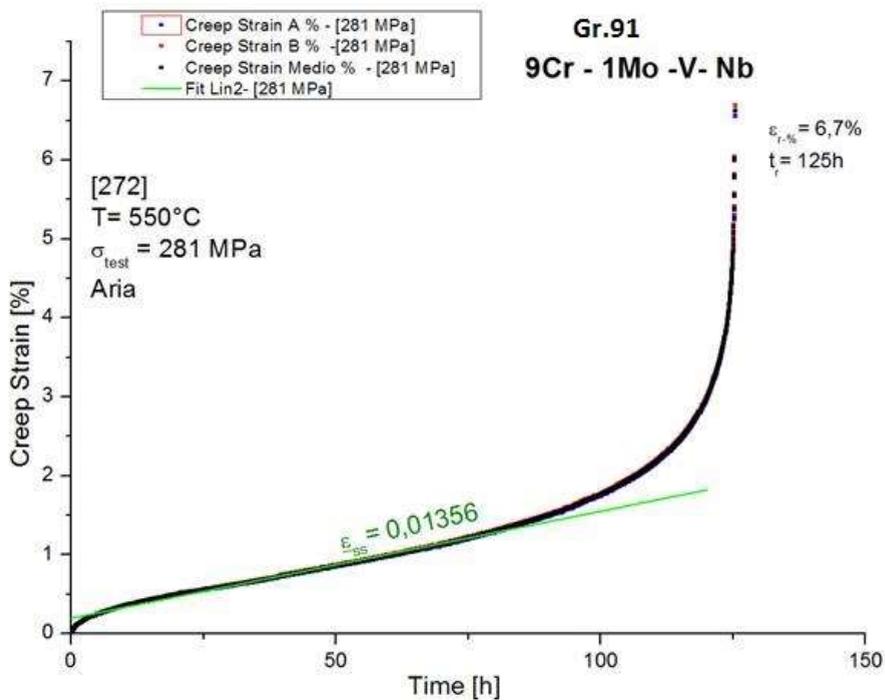


Figura 63: prova di creep n.272, eseguita in aria.

Per la prova 272 è stato calcolato il tempo a rottura, applicando il metodo Omega:

$$t_r = 1 / \Omega \epsilon'_0 \quad \text{Dove } \Omega = 57$$

t_r = tempo a rottura (otteniamo circa 175 ore)

$\epsilon'_0 = 1 \cdot 10^{-4}$ è la velocità di scorrimento alla fine del primario (valutata direttamente dai dati)

Utilizzando lo stesso valore di omega abbiamo calcolato il tempo che impiega il materiale per raggiungere una deformazione pari al 3% ($\epsilon=0,03$)

$t = [1/(\Omega \epsilon_0')] * (1 - \exp(-\Omega \epsilon 3\%))$; ottenuto $t=144$ ore.

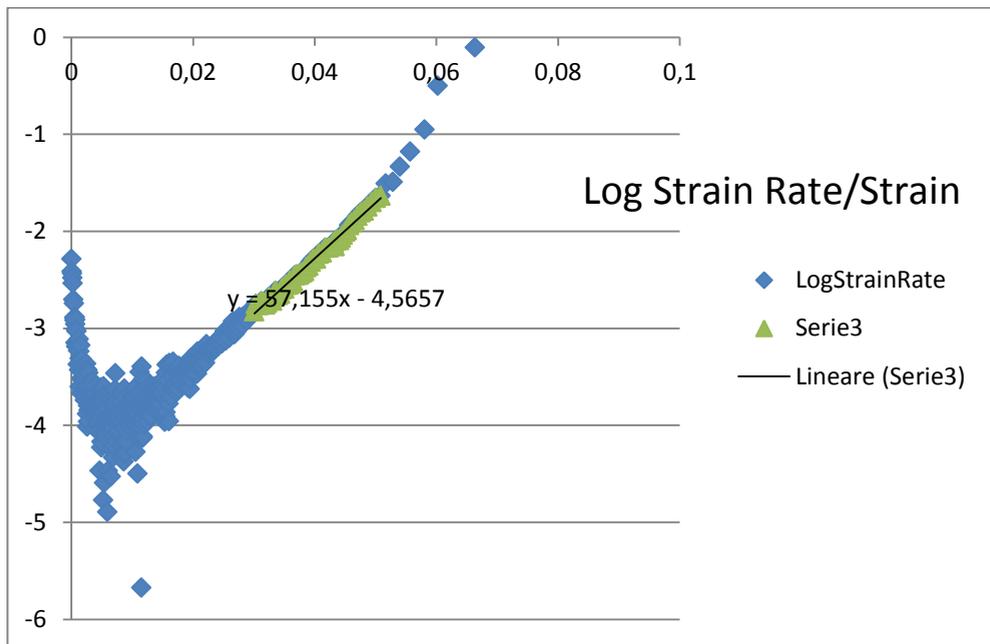


Figura 64: applicazione del metodo Omega.

Prove a carico ridotto in piombo ed in aria

Avendo riscontrato un tempo a rottura pari a 125 ore, il carico per le prove successive è stato ridotto a 231MPa.

Le nuove prove avviate sono effettuate parte in aria e parte in piombo.

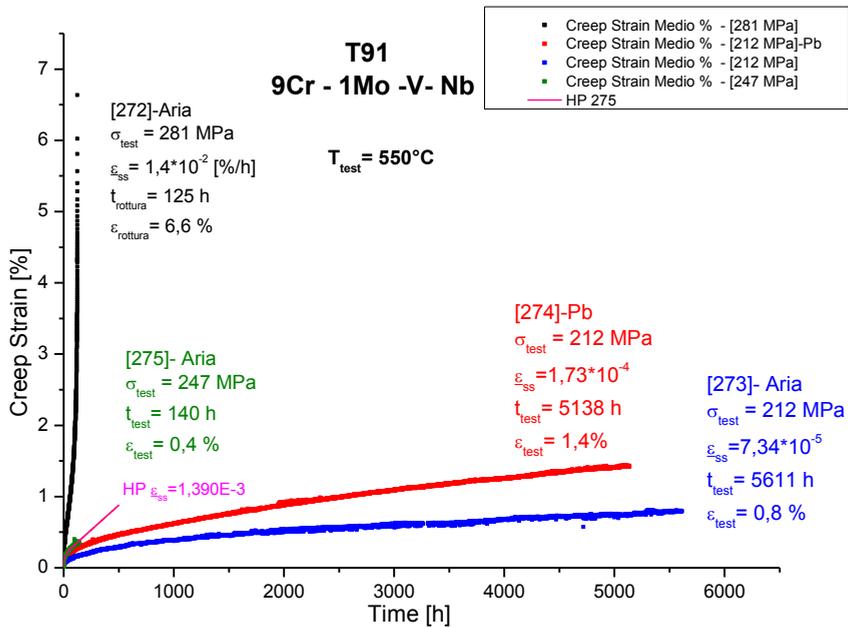


Figura 64: prove di creep a carico ridotto.

Nella prima parte del grafico è possibile vedere la curva riportata nella figura precedente. Il fattore scala sull'asse delle ascisse provoca una forte deformazione della curva stessa, verso l'asse delle ordinate. In questo modo è possibile apprezzare la forte differenza rispetto alle curve relative alle prove con carico ridotto. In particolare la durata estremamente limitata della prova a 281MPa, rispetto alle prove con carico limitato a 212MPa. Questo effetto non è soltanto dovuto alla riduzione del carico; l'effetto di tale riduzione è anche intensificato dalla formazione dello strato di ossido superficiale che protegge il materiale dagli effetti della temperatura ed anche del metallo liquido. La formazione dello strato di ossido, a sua volta, è favorita dall'aumento della durata della prova. Si precisa,

inoltre, che essendo il metallo liquido stagnante, gli effetti dell'erosione sono praticamente assenti.

Nel grafico in questione è riportato l'andamento delle curve a carico ridotto, effettuate in aria ed in piombo. La temperatura di prova è sempre pari a 550°C. Nel momento in cui il grafico è stato prodotto, le prove non erano ancora terminate, ma i campioni erano già entrati nella fase di creep secondario. La durata delle prove ha ormai superato le 8800 ore (più di un anno). La linearizzazione della curva nella fase di creep secondario è già abbastanza buona, al contrario della curva relativa alla prova a 281MPa. Per questo motivo entrambe le curve sono selezionate per il calcolo della vita residua tramite il metodo Omega. Da sottolineare, comunque, una maggiore deformazione del campione in Piombo, rispetto a quello in aria, a parità di carico.

Allo stato non è possibile valutare il tempo di rottura per le prove a carico ridotto. Dal grafico fino ad ora ottenuto, non sembra che i campioni si stiano avvicinando alla fase di creep terziario, in quanto la curva ancora non presenta il flesso proprio della fase di creep secondario. Quindi la concavità ancora non si è rivolta verso l'alto e questo è indice di un ulteriore fase di rallentamento del creep strain rate. Del resto, dall'esame del grafico del creep strain rate, si può verificare che la curva di interpolazione non sta ancora "linearizzando", quindi non è ancora possibile calcolare il tempo a rottura.

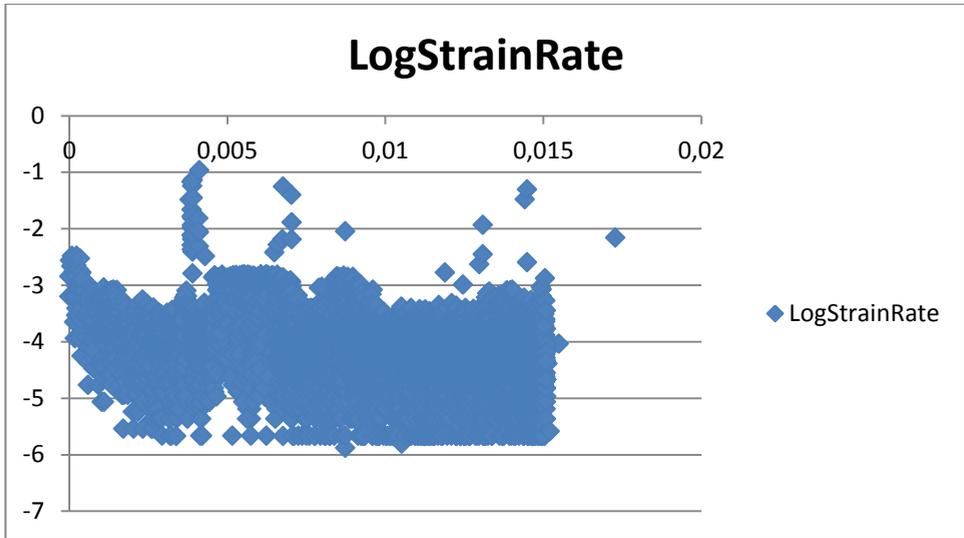


Figura 65: rappresentazione grafica della velocità di deformazione unitaria a creep per il campione 274, provato in piombo.

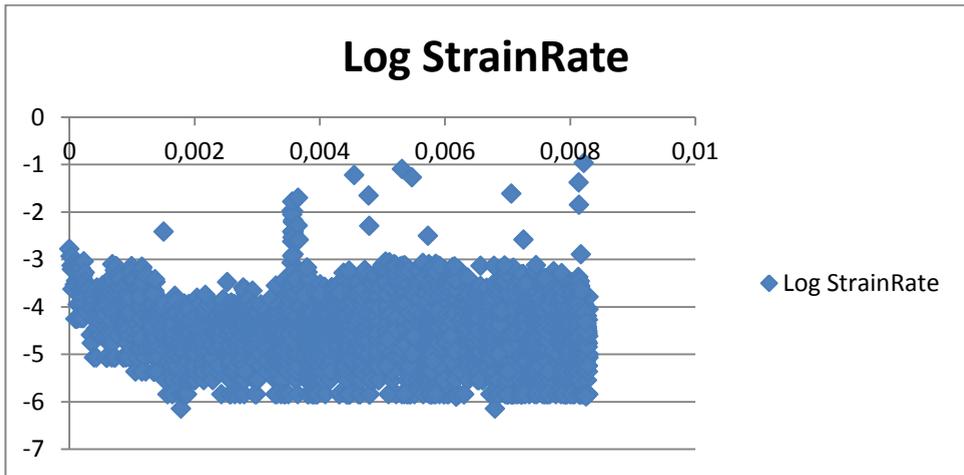


Figura 66: velocità di deformazione unitaria a creep per il campione 273, provato in aria.

Esami al FEG-SEM ed al LOM

Sono state eseguiti controlli al FEG-SEM (Field Emission Gun – Scanning Electron Microscope) per il campione allo stato di fornitura e sullo stesso campione al termine della prova. I risultati sono riportati in Fig. 67 (prima della prova 272) e nelle figure successive (che mostrano lo stato della microstruttura dopo la prova). Da rilevare che il campione esaminato dopo la prova 272 è stato tagliato in zona afferraggio e quindi non risente della sollecitazione applicata. Successivamente saranno esaminate le parti vicine alla zona di rottura.

Da quanto è possibile vedere, i risultati ottenuti sono in linea con quanto già segnalato, relativamente agli invecchiamenti senza sollecitazione applicata. Senza carico applicato, l'evoluzione microstrutturale è generalmente più graduale, non sono presenti effetti dovuti a brusche variazioni, le varie fasi evolutive sono ben differenziate nel tempo.

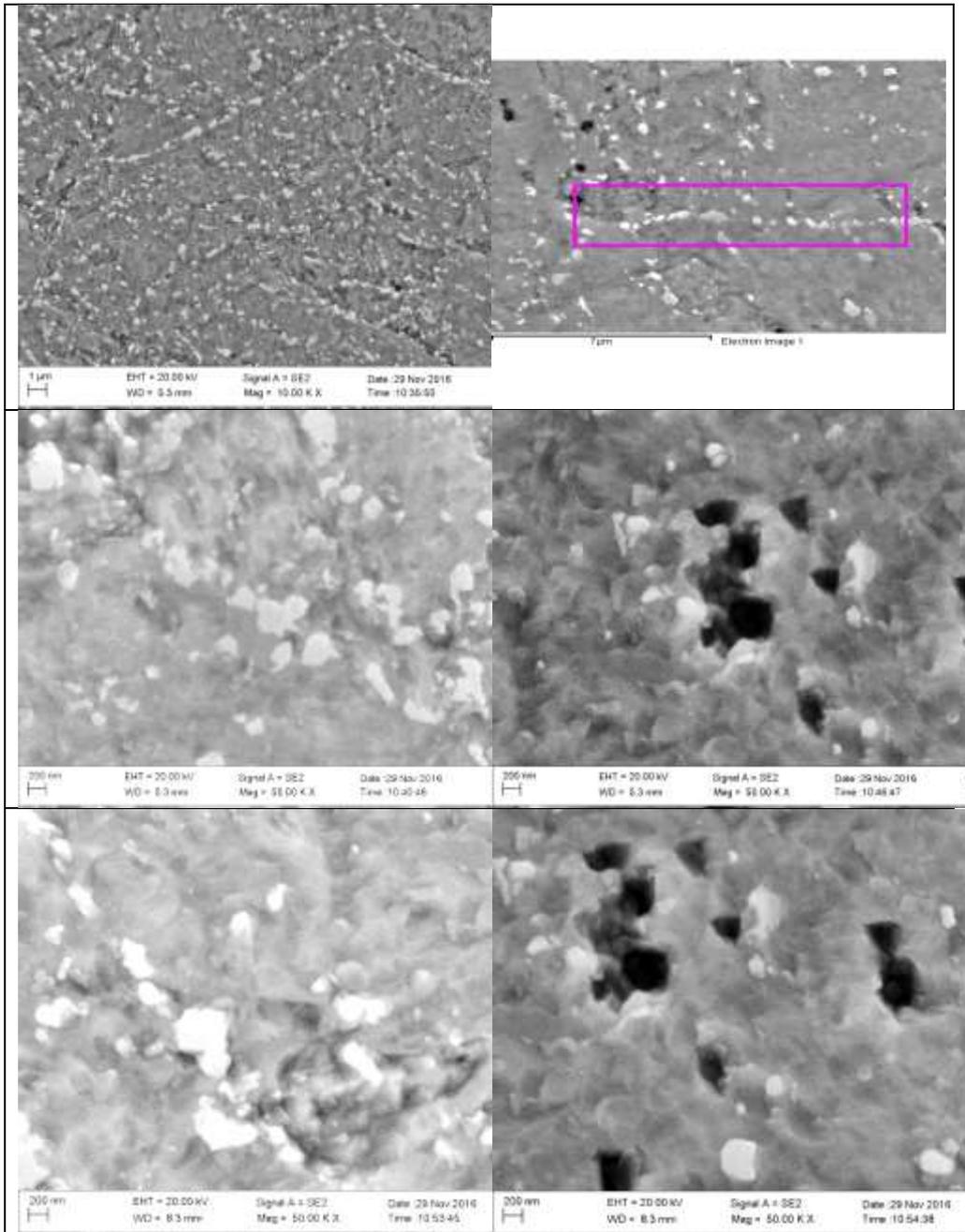


Figura 67: campione n.272 immagini al FEG-SEM al tempo t=0s.

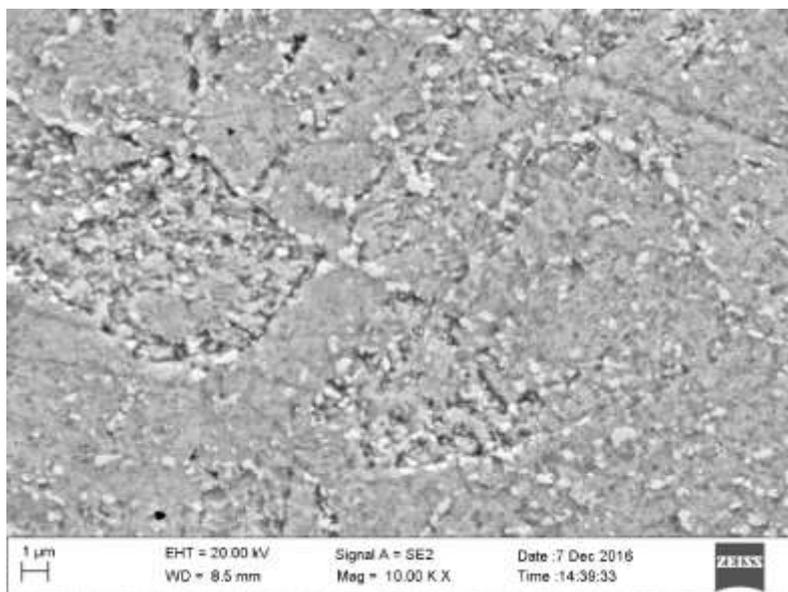


Figura 68: immagine al FEG-SEM al termine della prova 272.

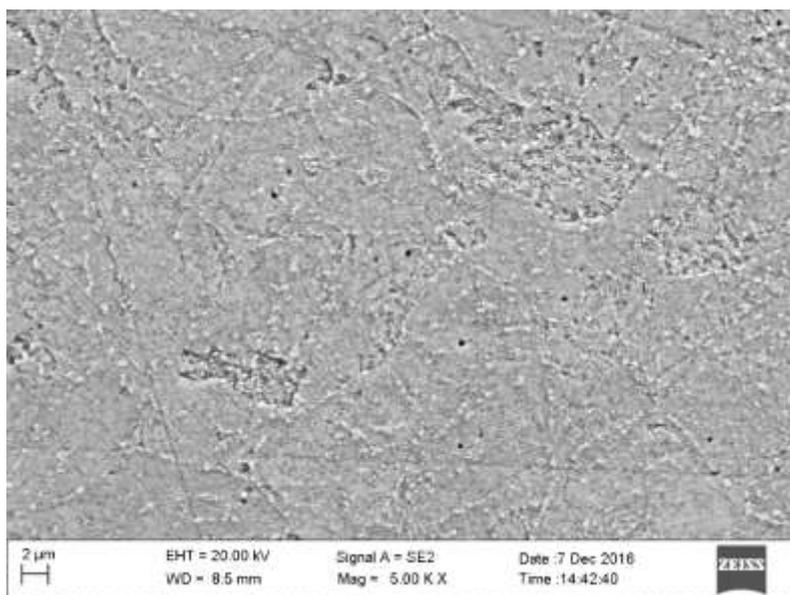


Figura 69: immagine al FEG-SEM dopo la prova 272.

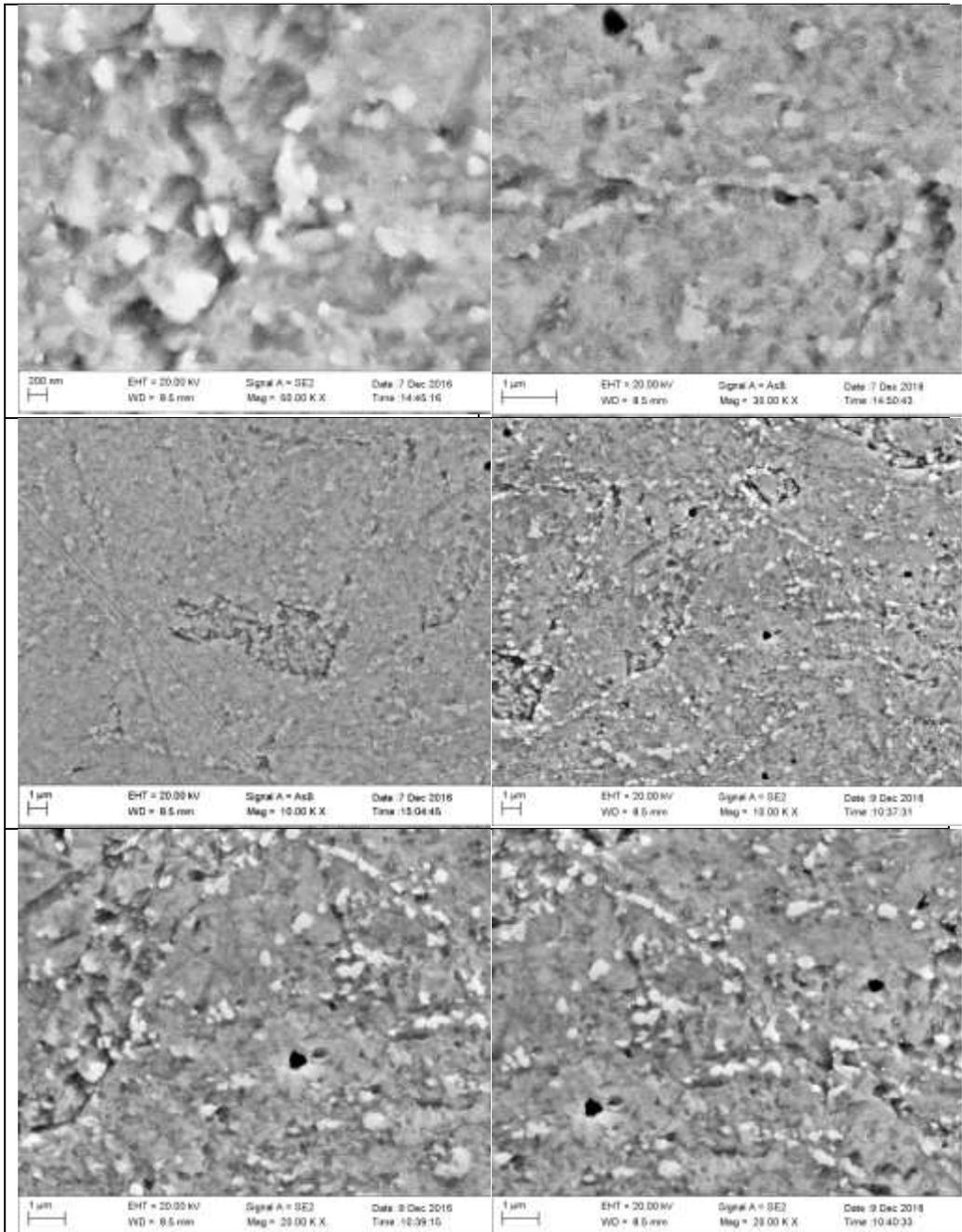


Figura 70: immagini al FEG-SEM ridotte dopo la prova 272.

I campioni sono stati anche esaminati al LOM (Light Optical Microscope). Nella figura seguente è illustrato il risultato dell'esame del campione allo stato di fornitura ed in quella successiva l'esame al LOM eseguito dopo la prova.

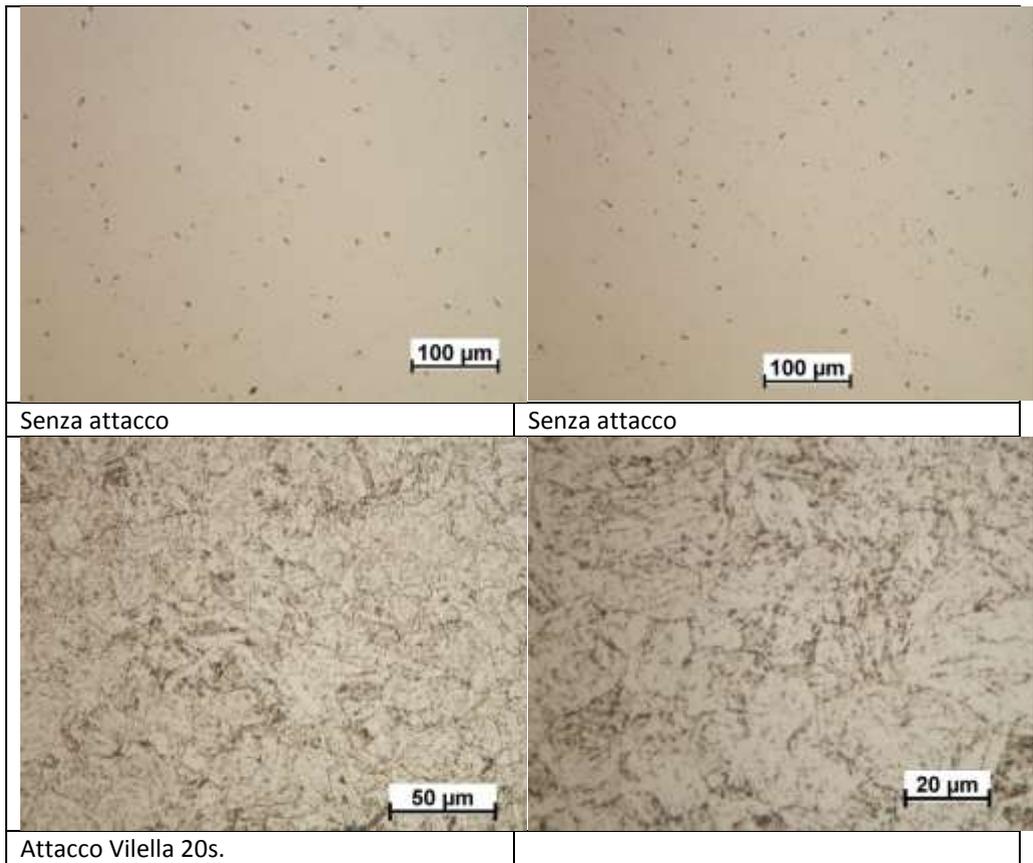


Figura 71: analisi al microscopio ottico del campione 272 al tempo $t=0$.

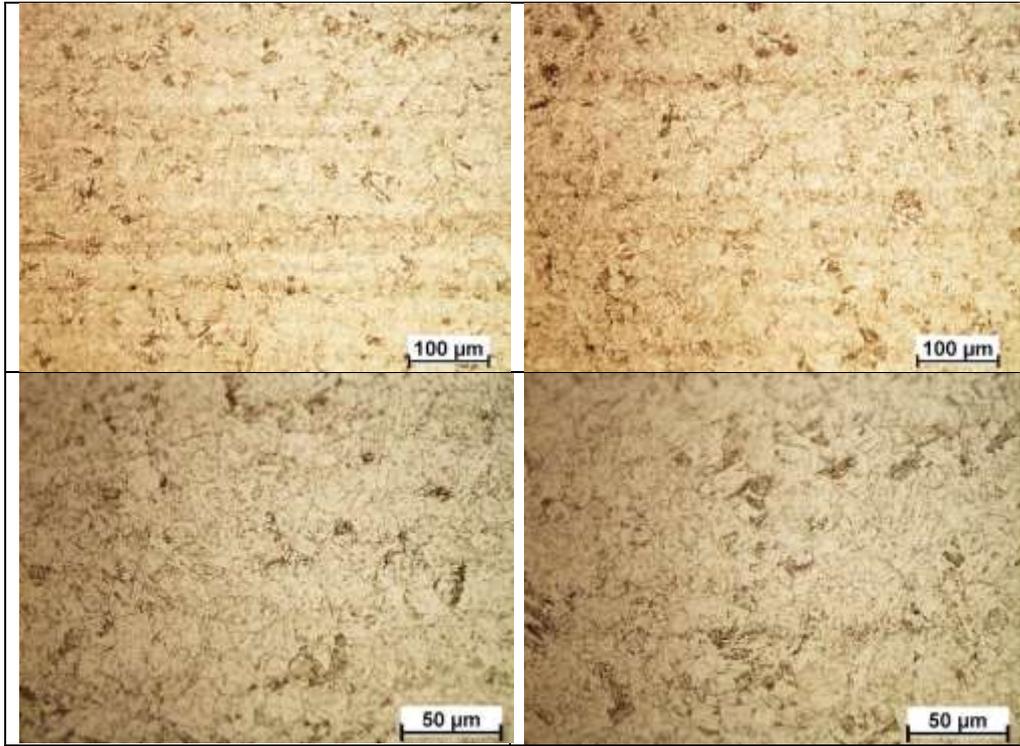


Figura 73: esame al LOM dopo la prova 272.

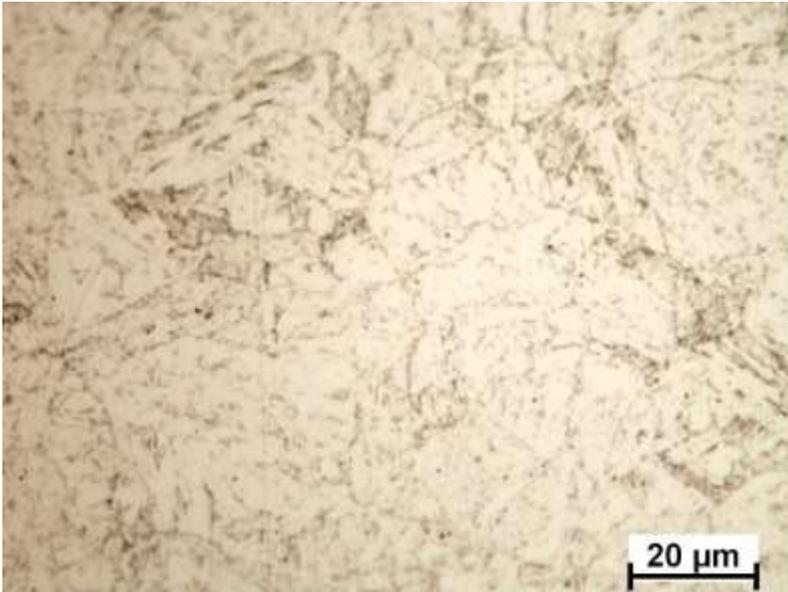


Figura 74: esame al LOM dopo la prova 272, ingrandimento 100x.

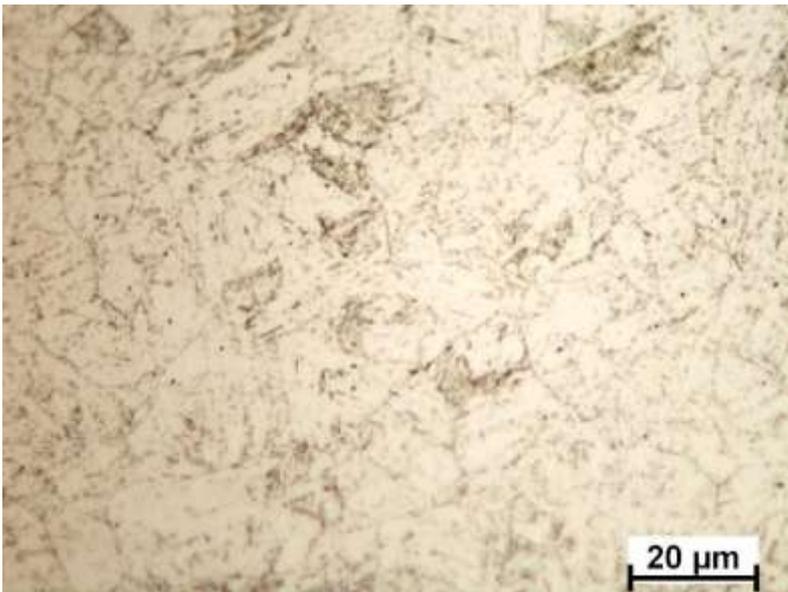


Figura 75: esame al LOM dopo la prova 272, ingrandimento 100x.

Nelle mappe seguenti è illustrata nel dettaglio la situazione dei precipitati.

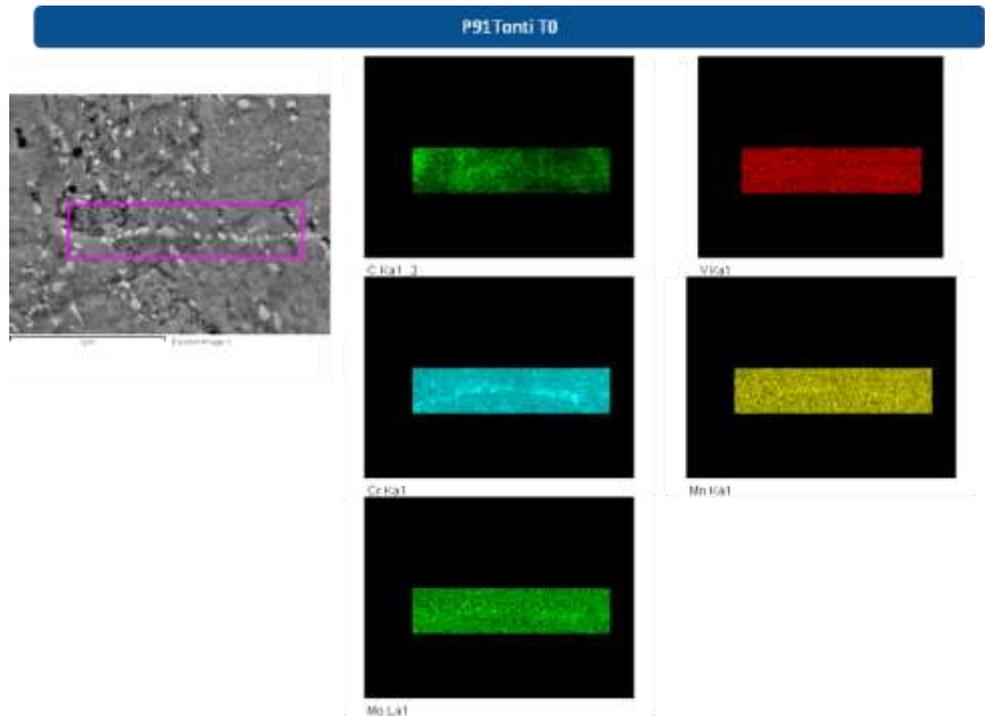


Figura n. 76: mappa dei precipitati al tempo $t=0s$.

Al tempo 0 si evidenziano i carburi di cromo ($M_{23}C_6$) allineati prevalentemente al bordo dei PAGB (Prior Austenitic Grain Boundaries), come già ben evidente in tutte le precedenti immagini elaborate al FEG-SEM.

Prova 272

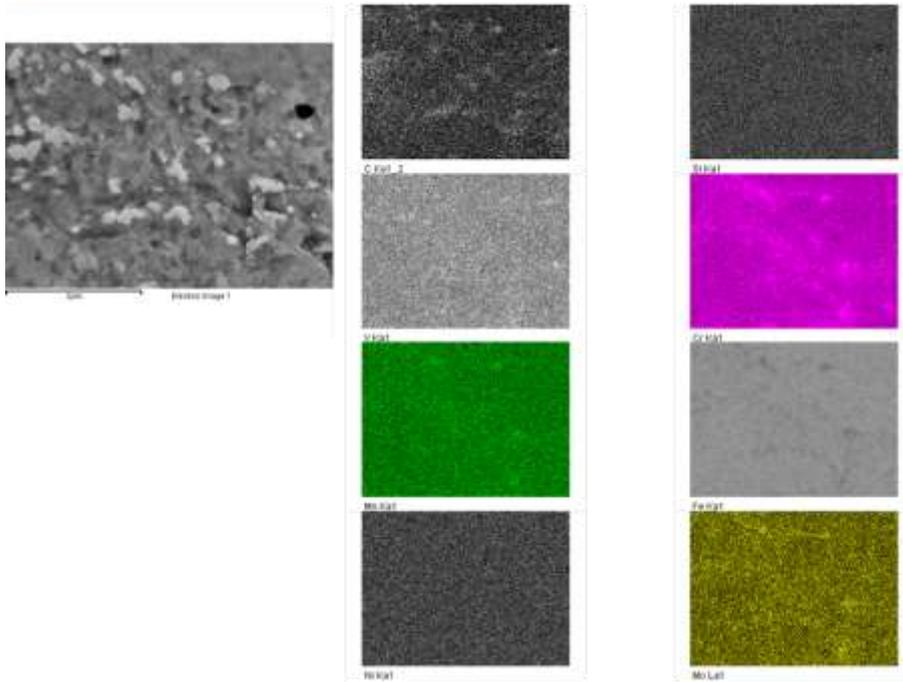


Figura 77: mappa dei precipitati dopo la prova 272.

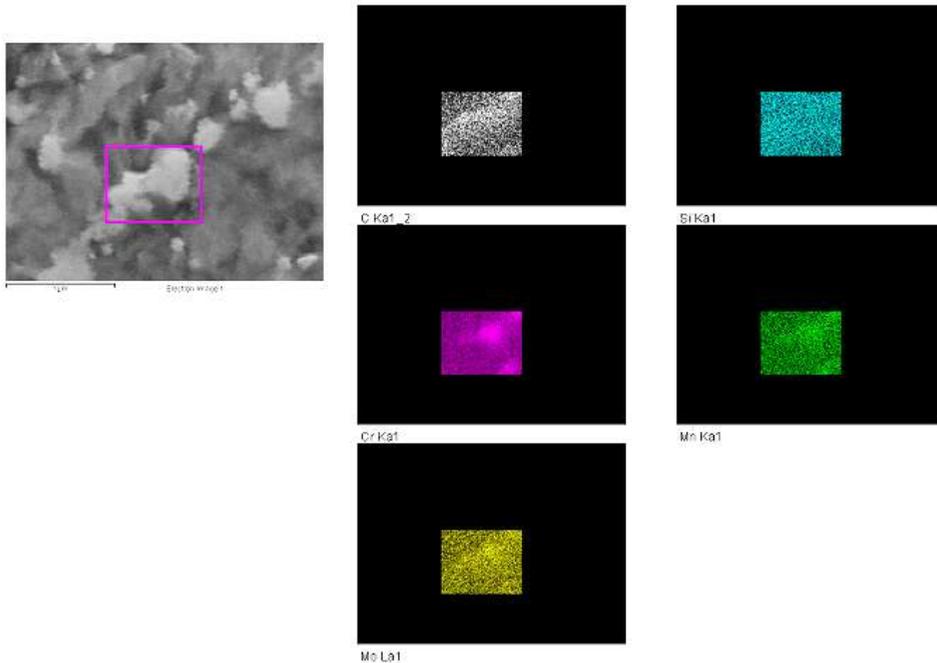


Figura 78: mappa dei precipitati a bordo grano, particolare del carburo di cromo.

Dalla figura 78 è possibile apprezzare il dettaglio del carburo di cromo ($M_{23}C_6$), i cui elementi risultano ancora ben distribuiti. Non si notano segregazioni e quindi segni che possano far intuire l'inizio di una coalescenza delle fasi di Laves all'interno del precipitato.

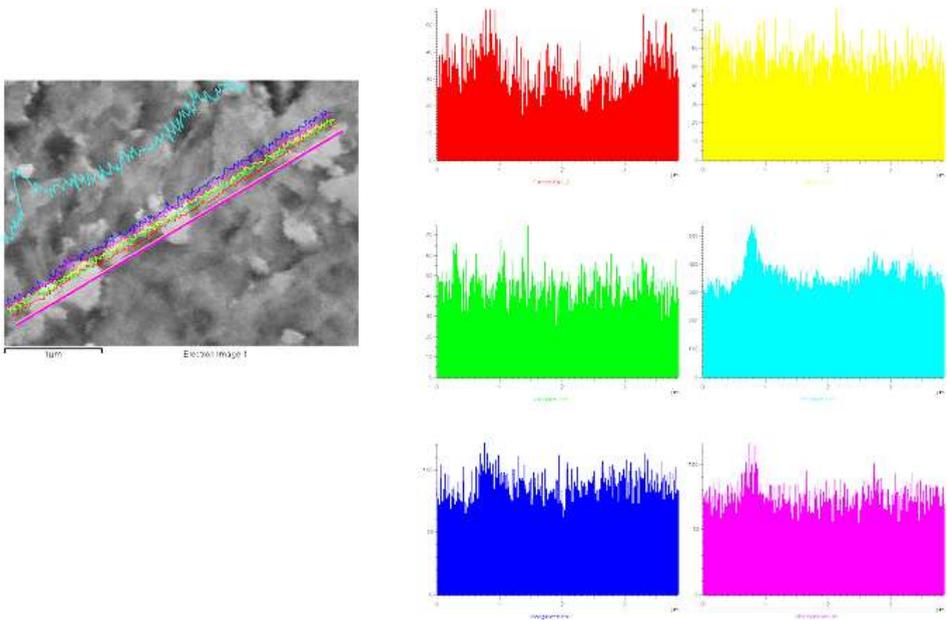


Figura 79: line scan del bordo grano austenitico.

Dall'esame dei precipitati si constata che la situazione dopo 125 ore, pur in presenza di rottura del campione, non appare variata nella zona dell'afferraggio, ovvero nella zona in cui non è presente la sollecitazione. Questo conferma che l'esame di questa zona può fornire valide indicazioni sull'evoluzione microstrutturale del campione. In particolare, a livello di microstruttura, permane la tipica martensite rinvenuta del Grado 91.

In sintesi, sono presenti diverse tipologie di particelle:

- Precipitati ricchi in Nb che rappresentano gli MX primari;
- Precipitati ricchi in Cr, molto probabilmente carburi $M_{23}C_6$, principalmente allineati a bordo grano.

Pianificazione di campagne sperimentali inerenti l'irraggiamento di acciai F/M Grade 91

In Italia mancano delle test facility idonee per simulare l'irraggiamento neutronico su campioni di acciaio, prove che sarebbero utili per la caratterizzazione neutronica della resistenza del materiale selezionato per i reattori raffreddati al piombo o all'LBE.

In questo capitolo viene presentato il risultato di uno studio sulla possibilità di utilizzare test facility progettate per altri impieghi.

Fission – Fusion – Spallation: Three different irradiation loadings

Karlsruhe Institute of Technology

	Fission (Gen. I)	Fission (Gen. IV)	Fusion (DEMO/PROTO)	Spallation (MYRRHA)
Structural alloy T_{max}	<300°C	500-1000°C	550-1000°C	400-600°C
Max dose for core internal structures	~1 dpa	~30-150 dpa	~150 dpa	≤60 dpa/fpy
Max transmutation helium concentration	~0.1 appm	~3-10 appm	~1500 appm (~10000 appm for SiC)	~2000 appm/fpy
Particle Energy E_{max}	<1-2 MeV	<1-3 MeV	<14 MeV	several hundred MeV

Figura 80: confronto fra diversi sistemi di irraggiamento.

Questa figura riassume le caratteristiche di diversi sistemi di irraggiamento [43]. Per quanto riguarda GEN IV, il flusso neutronico in un reattore al piombo, come ad esempio quello previsto nel progetto ALFRED, come ordine di grandezza è circa 10^{14} - 10^{15} n cm⁻² s⁻¹.

La principale differenza tra fusione e la fissione è la coda ad alta energia. Quando un "neutrone veloce" (14 MeV) colpisce un bersaglio l'impatto elastico è simile a quello creato dalla fissione - i.e. il nucleo di un atomo colpito da un neutrone a 14 MeV si rompe in diversi nuclei di elementi più leggeri (una reazione simile a quella provocata dai neutroni nella "fissione").

La differenza è nella parte "anelastica", cioè con neutroni ad alta energia la probabilità di emissioni alfa e beta è molto maggiore, e questo comporta un aumento del tasso di generazione di He (per dpa), che negli acciai è di circa un fattore 40 superiore alla fissione.

Studio sull'applicabilità di sistemi di irraggiamento innovativi

Innanzitutto si analizza la possibilità di effettuare irraggiamento con reattori a fissione a neutroni veloci, visto che lo scopo di questo lavoro è relativo a questa tipologia di reattori. Successivamente sono esaminati gli impianti di interesse per la fusione [44, 45, 46, 47].

Il reattore TAPIRO

TAPIRO è un reattore sperimentale a neutroni veloci, installato nel centro ricerca di ENEA "Casaccia", in funzione dal 1971. Il carburante è una lega metallica (U 98,5%, Mo 1,5%), con ^{235}U arricchito al 93,5%. Questo costituisce la principale peculiarità del reattore, praticamente ^{235}U puro, la cui energia media è intorno ad 1 MeV. La potenza del reattore è pari a 5kW. Il flusso neutronico è come ordine di grandezza 10^{12} , quindi almeno 100 volte inferiore a quello necessario per effettuare irraggiamenti comparabili con le effettive condizioni previste per i reattori di potenza a neutroni veloci [48, 49].

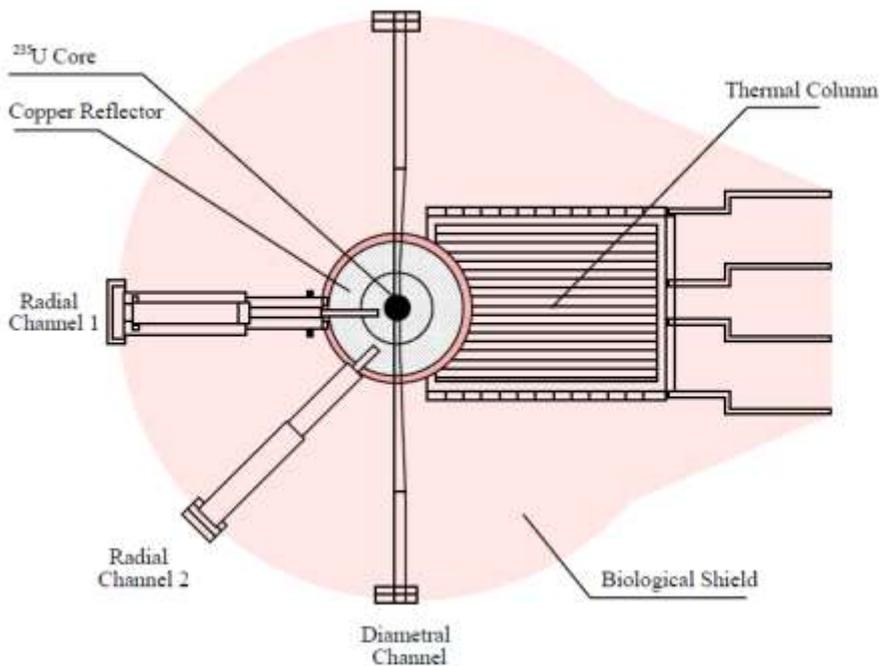


Figura 81: Sezione orizzontale del reattore di ricerca TAPIRO.

Il Neutral Beam Test Facility

Nell'ambito della sperimentazione per il progetto internazionale ITER, relativo alla fusione nucleare, è in corso di realizzazione, in Italia, un impianto di prova in cui sarà testato il sistema di riscaldamento a particelle neutre ad alta energia del plasma [50].

In Italia è prevista la realizzazione di un impianto pilota per la generazione dei "neutri", particelle non dotate di carica elettrica, destinate a produrre gli ioni necessari al riscaldamento del gas contenuto nel reattore, fino alla temperatura di

150 milioni di gradi Celsius, temperatura necessaria per attivare la reazione di fusione. I componenti dell'impianto sono attualmente in costruzione in parte in Europa ed in parte in Giappone. Infine, un contributo sarà fornito anche dall'India.

L'impianto sarà assemblato nell'area del CNR di Padova e affidato al Consorzio RFX, che curerà anche l'avviamento, la messa a regime e le successive fasi di test.

ITER sarà il primo impianto a fusione in grado di mantenere attiva la fusione nucleare fino a 3600 s (fino ad oggi il massimo è stato 390 s, raggiunti nel reattore Tore Supra in Francia), e a produrre energia netta, ovvero energia in quantità superiore a quella necessaria per l'attivazione della reazione nucleare (JET arriva al 70%).

La quantità di energia da fusione che un tokamak è capace di produrre è un risultato diretto del numero di reazioni di fusione che avvengono nel suo nucleo. Più grande è il reattore, più grande è il volume di plasma e maggiore è il potenziale di energia che può essere prodotta. Con dieci volte il volume del plasma della più grande macchina costruita fino ad oggi, ITER Tokamak sarà uno strumento sperimentale in grado di generare plasmi più lunghi e meglio confinati.

La fusione è la fonte di energia del sole e delle stelle. Temperature altissime e forte gravità sono elementi essenziali al centro di questi corpi stellari, in cui i nuclei di idrogeno si scontrano, si fondono in più pesanti atomi di elio e rilasciano enormi quantità di energia nel processo.

Tre condizioni devono essere soddisfatte per ottenere la fusione in laboratorio: altissima temperatura (dell'ordine di 150.000.000 °C, tenendo conto che non è possibile ottenere la gravità presente nel nucleo delle stelle, occorre aumentare la

temperatura); sufficiente densità di particelle del plasma (per aumentare la probabilità che si verifichino le collisioni); tempo di confinamento sufficiente (per contenere il plasma, che ha una propensione a espandersi, in un volume definito).

A temperature estreme, gli elettroni sono separati dai nuclei ed il gas diventa un plasma spesso indicato come il quarto stato della materia. Il plasma da fusione fornisce l'ambiente in cui elementi leggeri possono fondersi e produrre energia.

Per ottenere il riscaldamento del plasma fino alle altissime temperature previste per il progetto ITER, si utilizzano due sistemi di riscaldamento ausiliario, uno a radiofrequenza (RF) e l'altro a iniezione di neutri.

L'iniezione di fasci energetici di atomi neutri (fino a 1 MeV) sarà uno dei metodi primari utilizzati per riscaldare il plasma e per guidare la corrente di plasma all'interno di esso. Il progetto richiede per ogni linea fino a 16,5 MW di potenza. Inizialmente sono previste due linee per iniettare in direzione parallela alla direzione della corrente di plasma, e con la possibilità di eventuale aggiunta di una terza linea. Il design generale degli iniettori ha preso forma nel corso degli ultimi 17 anni, ed ora è basato su una sorgente di ioni negativi e un acceleratore elettrostatico derivato da acceleratori di ioni negativi sviluppati dalla Japan Atomic Energy Agency (JAEA), ora Agency for Quantum and Radiological Science and Technology (QST). Nel corso degli ultimi anni, il concetto di base del sistema è stato ulteriormente perfezionato e sviluppato.

Il progetto ITER richiede, quindi, un sistema di riscaldamento aggiuntivo rispetto ai sistemi a radiofrequenza, costituito da due iniettori di fascio neutro, ognuno in grado di fornire un'accelerazione di 1 MV ad un fascio di ioni negativi di deuterio di 40 A, fornendo al plasma una potenza di circa 17 MW per un'ora. Questi valori

non sono mai stati sperimentalmente provati, pertanto è stato deciso di costruire una Test Facility. Tale Test Facility, denominata PRIMA (Padova Research on ITER Megavolt Accelerator), è in corso di costruzione a Padova e comprende una sorgente full-size di ioni negativi, SPIDER, ed un prototipo in scala uno a uno dell'iniettore di ITER, MITICA, con l'obiettivo di sviluppare e mettere a punto gli iniettori di riscaldamento da installare in ITER.

MITICA è un prototipo scala 1:1 dell'iniettore a fascio neutro di ITER (vedi figura 82), identico ad ITER HNB, compreso il sistema di alimentazione e la linea di trasmissione ad alta tensione (vedi figura 83).

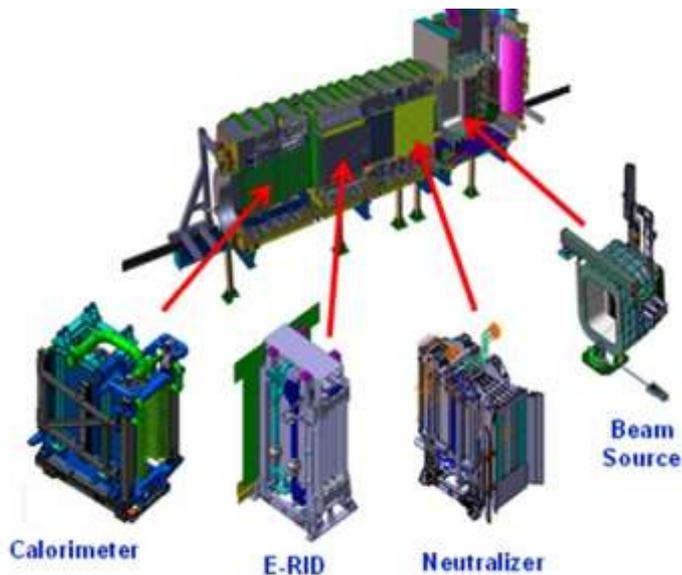


Figura 82: Sezione di MITICA.

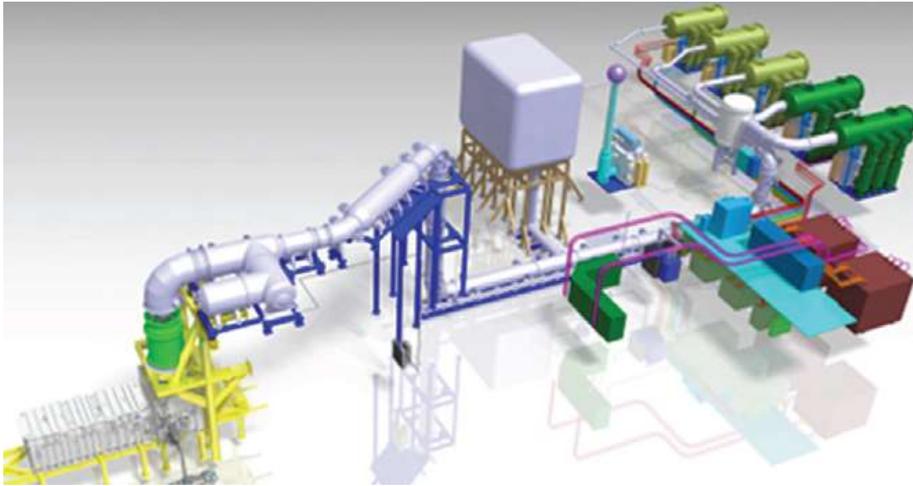


Figura 83: prospetto generale di MITICA, compresa la Transmission Line.

La sorgente del fascio MITICA, illustrata in figura 84 è la parte più complessa dell'iniettore; include una sorgente RF di ioni e l'acceleratore di particelle. La sorgente RF di ioni, posta nella parte posteriore della sorgente di fascio, è dedicata alla produzione di ioni negativi, operando con idrogeno o deuterio a 0,3 Pa. Una serie di griglie conduttrici (dimensioni $1600 \times 600 \text{ mm}^2$, 10-17 mm di spessore e 1280 aperture), mantenute a differenti potenziali elettrici, costituiscono l'estrattore di ioni e acceleratore elettrostatico per produrre un fascio di ioni negativi di idrogeno a 46A (o deuterio a 40A) formato da 1280 fasci singoli. Gli ioni negativi disponibili nella sorgente di plasma (operante ad un potenziale elettrico negativo di circa 1000 kV per il funzionamento con D_2 e 870 kV per il funzionamento con H_2) vengono estratti attraverso lo spazio tra la griglia plasma (PG) e la griglia di estrazione (EG) e accelerati verso la griglia a massa (GG). Quattro griglie di accelerazione supplementari (AG1-AG4) a potenziale

elettrico intermedio, situate tra l'EG ed il GG, costituiscono un acceleratore elettrostatico a 5 stadi.

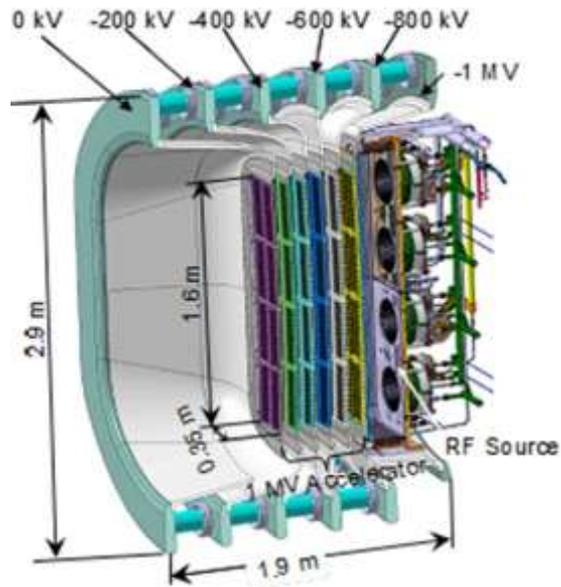


Figura 84: Sorgente di ioni di MITICA.

Il fascio di ioni negativi risultante a 1 MeV D⁻ o 870 keV H⁻, attraverserà in successione il neutralizzatore, la cui funzione è quella di neutralizzare gli ioni ad alta energia e lo “scaricatore” degli ioni residui (E-RID), la cui funzione è quella di eliminare gli ioni ancora presenti nel fascio. All’uscita del E-RID il fascio completamente neutro e con una potenza di circa 17 MW, in MITICA, verrà intercettato da un calorimetro in grado di assorbire la potenza di 17MW per tutta la durata dell’impulso massimo e cioè fino a 3600 s, mentre in ITER verrà iniettato all’interno del tokamak.

Tutti i componenti dell'iniettore MITICA saranno contenuti in un recipiente sotto vuoto, in acciaio inox AISI 304 L, che è composto di due parti, il contenitore dei componenti Neutralizzatore, E-RID e Calorimetro (denominati "Beam Line Components"), denominato Beam Line Vessel (BLV) ed il contenitore della sorgente del fascio (BSV). Il BLV e il BSV saranno saldati insieme in loco per motivi di trasporto. Sono previsti diversi circuiti dell'acqua di raffreddamento per raffreddare attivamente i componenti della sorgente, rimuovendo una potenza totale di 10 MW e garantendo un accurato controllo della temperatura durante il funzionamento dell'iniettore.

Il neutralizzatore, il cui scopo è quello di neutralizzare gli ioni ad alta energia cedendo la carica a molecole di gas dello stesso tipo, è composto da 4 canali con pareti laterali raffreddate ad acqua tramite pannelli di rame che ricevono una potenza totale di fino a 5 MW. Gas D_2 o H_2 viene iniettato a metà percorso, lungo ciascun canale neutralizzante. L'efficienza di neutralizzazione è di circa il 60%, quindi una notevole quantità di ioni positivi e negativi devono essere filtrati a valle del neutralizzatore. Questa funzione è svolta da E-RID per effetto di un campo elettrico trasversale. L'E-RID è progettato per assorbire e rimuovere una potenza complessiva di circa 19 MW e di sopportare densità di potenza fino a 8 MW/m^2 . Dati i carichi termici elevati applicati a questo componente e le conseguenti sollecitazioni termiche, i pannelli sono in lega CuCrZr.

Il calorimetro consiste di due pannelli in configurazione a V, il cui scopo è quello di assorbire l'energia del fascio neutro, fino a 18 MW. Data l'enorme potenza assorbita, cui corrisponde un altrettanto elevata densità di flusso di particelle neutre, campioni di acciaio potrebbero essere posizionati sul calorimetro; l'irraggiamento ricevuto sarebbe comparabile a quello degli impianti di

irraggiamento a fissione citati in precedenza (circa 1 MeV). Tale flusso sarebbe idoneo per lo studio della resistenza meccanica del materiale in questione ovvero acciaio F/M se fosse di tipo neutronico. In realtà si tratta di un flusso di atomi di deuterio, quindi la penetrazione del flusso nel materiale irraggiato, anche se di pari livello energetico, è sicuramente inferiore. Le dimensioni dell'atomo sono circa 10^6 volte le dimensioni del neutrone, per questo motivo gli effetti di questa tipologia di irraggiamento sono notevolmente diversi. Lo studio dell'irraggiamento da atomi pesanti, inoltre, non rientra nello scopo di questa tesi.

A livello informativo si può affermare che esistono diversi studi sugli effetti dell'irraggiamento da Neutral Beam. Alcuni sono stati realizzati al JET (Joint European Torus). Tra questi lo studio dell'effetto sui *divertori*, ovvero gli scambiatori destinati a smaltire gran parte del flusso termico proveniente dal plasma. La superficie era rivestita di piastrelle al berillio, saldate per mezzo di brasatura. L'effetto degli impulsi lanciati sullo strato protettivo in berillio era quello di un forte surriscaldamento, determinante una fusione localizzata e, in alcuni casi, il distacco delle piastrelle.

Il calorimetro del Neutral Beam contiene elementi in lega di Zr, quindi la sperimentazione sul Neutral Beam potrà fornire dati da comparare con quelli provenienti da irraggiamento neutronico sullo stesso materiale.

Il Frascati Neutron Generator (FNG)

Anche questa facility viene utilizzata per esperimenti nell'interesse della Fusione e di ITER, oltre ad altri esperimenti d'interesse per settori diversi. Ad oggi non è stata utilizzata per valutare gli effetti dell'irraggiamento sui materiali, ma solo per valutarne l'attivazione.

Si tratta di un acceleratore lineare elettrostatico in cui ioni di D^+ sono accelerati a 300keV verso un target di trizio, producendo neutroni a 14MeV. Può anche essere utilizzato con solo deuterio ed in tal caso il flusso neutronico raggiunge i 2,5MeV.

FNG e' stato progettato per effettuare esperimenti di neutronica nell'ambito delle ricerche europee sulla fusione termonucleare controllata [51, 52, 53, 54, 55, 56].

Un fascio di ioni deuterio atomico e molecolare viene prodotto mediante una sorgente di tipo duoplasmatron e ripulito da un magnete analizzatore tramite una rotazione di 90° . In questo modo solo gli ioni atomici vengono iniettati all'interno di un tubo acceleratore a gradiente costante. Il fascio viene poi focalizzato sul bersaglio mediante una terna di quadripoli. La sorgente di ioni, il magnete analizzatore, l'elettronica e gli alimentatori a loro necessari sono mantenuti al potenziale di alta tensione. La terna di quadripoli, l'impianto da vuoto e il bersaglio sono a potenziale di terra. La regolazione e le misure di corrente/tensione dei vari alimentatori è effettuata mediante una connessione in fibra ottica.

Durante il bombardamento del fascio, del trizio viene rilasciato dal bersaglio verso le pompe da vuoto.

Quando è necessario produrre neutroni da 2.5 MeV, viene montato un bersaglio deuterato al posto di quello triziato. L'intensità' dell'emissione è però cento volte inferiore rispetto a quella da 14 MeV a causa della minore sezione d'urto della reazione D-D.

Le prestazioni attuali di FNG:

- Energia del fascio 230keV

- Dimensioni del fascio sul bersaglio 10mm
- Distanza minima per esporre i campioni 4mm
- Emissione totale di neutroni da 14 MeV
- Tempo di dimezzamento dell'intensita' neutronica prodotta da un bersaglio triziato circa 25h
- Emissione totale di neutroni da 2.5 MeV

FNG e' alloggiato all'interno di un bunker ed il bersaglio è posto a circa 4 m di distanza dalle pareti, pavimento e soffitto. Questo ha permesso di ridurre al massimo i neutroni riflessi dal bunker. Anche il supporto del bersaglio è stato progettato in maniera da minimizzare la contaminazione dello spettro dei neutroni prodotti dai neutroni diffusi o riflessi.

Il fatto che i neutroni da fusione hanno significativamente maggiore energia rispetto neutroni da fissione, da luogo ad un più elevato rendimento. Tali reazioni producono, però, elio nei materiali sotto irraggiamento neutronico. La produzione di elio diventa significativa se l'energia dei neutroni supera ~ 2 MeV nel caso di berillio e ~ 5 MeV nel caso di acciaio ferritico/martensitico. L'accumulo di elio nella massa del materiale, dove forma bolle e migra anche a bordo grano, promuovendo de-coesione e fratture, è un fattore che potrebbe limitare la durata dei componenti in un impianto a fusione nucleare. La diffusione dell'elio potrebbe comportare fragilimento a bordo grano, come abbiamo visto per gli impianti al Piombo. Inoltre, la stabilità delle fasi nella microstruttura è influenzata anche dal magnetismo ed in ITER sono presenti forti campi magnetici per il confinamento del Plasma. Alcuni studi sono stati condotti in un impianto simile installato nel Regno Unito.

Il generatore è stato utilizzato per ricerche sui materiali ceramici, per ricerche sul decadimento dello Zirconio, per esperimenti su acciaio di tipo austenitico, per irraggiamenti su acciai F/M come F82H ed Eurofer 97; inoltre è stato utilizzato per prove di irraggiamento sul TBM (Tritium Breeder Module) di ITER, realizzato in AISI 303 ed AISI 316 [57, 58, 59].

Da quanto esposto sembrerebbe che la reazione D-D sia più promettente per l'acciaio martensitico, in quanto il livello 2,5MeV può consentire di evitare l'infragilimento da He. Il problema della bassa fluensa legato al particolare generatore potrebbe essere superato utilizzando campioni miniaturizzati. La massima fluensa ottenibile è dell'ordine di grandezza 10^{13} , quindi circa 10^2 inferiore al valore di riferimento per i reattori a neutroni veloci come il progetto ALFRED. Inoltre la durata dell'impulso è limitata dalla durata del target alla massima fluensa [60, 61]

Un impianto con caratteristiche simili è l'IFMIF in Giappone. Questo impianto utilizzerà reazioni di Li per generare neutroni in modo simile alle condizioni in cui avviene la reazione D-T in un impianto a fusione. Una volta avviato dovrebbe consentire irraggiamento efficace per un ampio spettro neutronico.

Nella figura 85 è rappresentata la distribuzione del flusso sul target, mentre nella figura 86 è riportato lo spettro di emissione neutronica. Nella tabella 30, invece, sono riportate le condizioni [62, 63, 64].

ISOFLUX CONTOURS

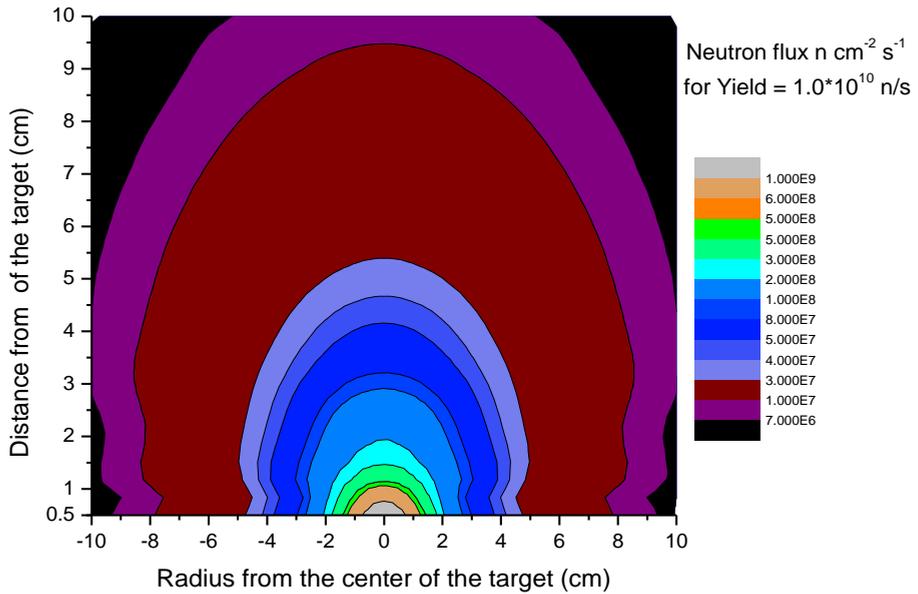


Figura 85: distribuzione del flusso neutronico sul target di FNG.

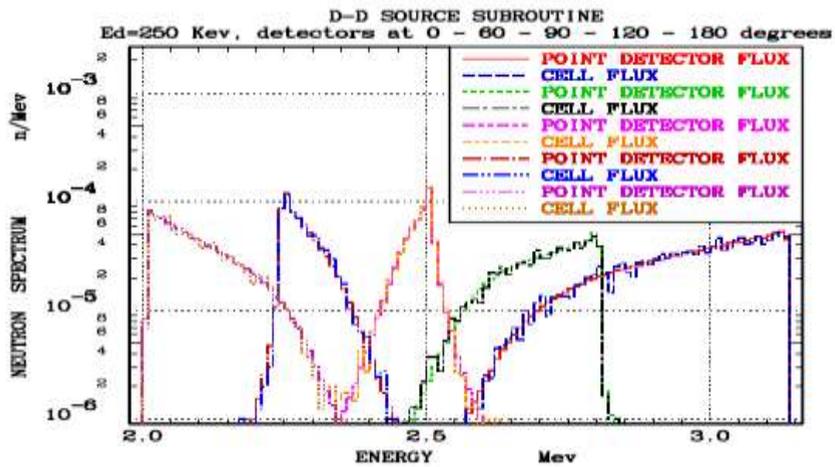


Figura 86: Spettro di emissione del FNG con reazione D – D.

	D-T mode	D-D mode
Max neutron yield	1×10^{11} n/s	1×10^9 n/s
Max neutron flux → volume	5×10^9 neutrons $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ → 1cm^3	5×10^7 neutrons $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ → 1cm^3
Max irradiation volume → flux	A few cm^3 → $10^7/\text{s}/(4\pi\text{m}^2)$	A few cm^3 → $10^5/\text{s}/(4\pi\text{m}^2)$
Max irradiation time-targets	25 hours (one target)	Continuous
Average utilization/year	> 150 hours/years	
Free time available for	200 hours/years	
Maximum achievable	1×10^{15} n/ cm^2 on a 1cm^3	1×10^{13} n/ cm^2 on a 1cm^3

Tabella 30: caratteristiche tabellari del Frascati Neutron Generator.

Conclusioni

Dal lavoro svolto in questa tesi, si conferma che uno dei punti fondamentali nello studio del core e dei componenti principali dei reattori nucleari innovativi è la qualificazione dei materiali strutturali.

In tale ambito sono state sviluppate azioni volte alla caratterizzazione delle proprietà termomeccaniche dei materiali, ed nello specifico il comportamento a creep in metallo liquido pesante.

È stato studiato il comportamento degli acciai martensitici, in particolare il P91, in previsione di una futura applicazione quale materiale per il cladding degli elementi di combustibile dei reattori veloci innovativi refrigerati a metallo liquido pesante. Sulla base di tali risultati, è stato possibile supportare l'aggiornamento delle normative di progettazione esistenti con particolare riferimento alle norme nucleari francesi RCC-MR e RCC-MRx, fornendo contributi al CEN/TC54 WG59 (Creep) che opera con la collaborazione di esperti impegnati in questo settore e contribuisce all'armonizzazione delle normative di riferimento, incluse quelle nucleari.

L'attività è stata organizzata, suddividendola nelle seguenti fasi operative:

1. Acquisizione del know-how attraverso ricerca bibliografica relativamente all'utilizzo degli acciai F/M Grade 91 in sistemi nucleari. Identificazione delle problematiche concernenti l'applicazione di tali materiali come cladding per le barre di combustibile nei sistemi LFR. Stato dell'arte relativamente alle campagne sperimentali di irraggiamento su tali materiali. Acquisizione di competenze sui fenomeni di corrosione in metallo liquido pesante a basso ed elevato tenore di ossigeno disciolto; del know-how relativo alle tecniche di deposizione di coatings per applicazioni in sistemi LFR; acquisizione di competenze inerenti la normativa tecnica di settore (ASTM, RCC-MR, ASME ..).
2. Pianificazione e realizzazione di campagne sperimentali concernenti prove di creep-rupture in piombo (con controllo dell'ossigeno) su campioni non irraggiati presso laboratori ENEA. Nell'ambito di tale attività sono state

verificate l'effetto dell'ossidazione nei confronti della corrosione e del creep, in particolare un aumento esponenziale della durata delle prove. Analisi dei risultati.

3. Si è cercato di pianificare campagne sperimentali inerenti l'irraggiamento di acciai F/M Grade 91, al fine di caratterizzare gli effetti dell'irraggiamento neutronico sulle prestazioni a creep-rupture di tali acciai. Sono stati analizzati i risultati del Post Irradiation Examination (PIE) disponibili, attraverso apposita ricerca bibliografica.

Come accennato in precedenza, poiché l'abbassamento del livello di carico utilizzato durante le prove di creep ha comportato un innalzamento esponenziale della durata delle prove stesse, non è stato possibile portarle a termine. Sono state avviate quattro prove e soltanto la prova con carico pari a 281MPa è arrivata al termine dopo 125 ore. Altre due prove (una in aria ed una in piombo) sono state avviate con carico ridotto a 212MPa, e sono ancora in corso dopo più di 8800 ore. L'ultima prova è stata avviata soltanto di recente. È intenzione dell'autore completare il lavoro appena saranno concluse le prove.

Non è stato possibile effettuare i previsti studi sull'innesco del regime di creep terziario mediante il supporto di microscopia ottica avanzata. Oltre alla mancata conclusione delle prove di creep a carico ridotto, la prova a carico più elevato si è conclusa in tempi brevi (125 ore) e per questo motivo è stata ritenuta analizzabile soltanto al fine di valutare l'evoluzione delle seconde fasi del materiale, senza esaminare, per il momento, le zone limitrofe alla linea di frattura. Anche questo lavoro sarà concluso successivamente, insieme all'analisi dei risultati delle prove a carico ridotto.

In sintesi, l'autore ritiene che sia stata dimostrata la validità dell'impiego del P91 quale materiale di base per i reattori nucleari innovativi. Il lavoro avviato in diversi laboratori di tutti i Paesi coinvolti nell'attività di ricerca sui reattori di IV Generazione, consentirà di acquisire le conoscenze necessarie per poter garantire la durata attesa dei materiali, soprattutto nei confronti del danneggiamento dovuto ad infragilimento da metallo liquido. Questa tipologia di danneggiamento costituisce oggi il limite maggiore per l'impiego del P91 in GEN IV. Da rilevare che

il P91 è oggi largamente impiegato in diversi settori: produzione di energia elettrica da fonti fossili, impianti petrolchimici, raffinerie, ecc.. Questo rende più agevole il reperimento di dati e lo scambio di conoscenze tra gli operatori dei diversi settori, con ricadute ovviamente positive nell'attività di ricerca e sviluppo.

D'altro canto il materiale selezionato nel progetto MATTER, il 15-15Ti, presenta anch'esso forti limitazioni dovute al fretting con dissoluzione avanzata, dato l'elevato contenuto di Ni.

Il Grado 91 è in definitiva un materiale ad alta resistenza, soprattutto per applicazioni a temperatura elevata, ma non è stato ancora pienamente qualificato per impiego nel settore nucleare. Attività di ricerca e sviluppo, per la completa caratterizzazione, sono attualmente in corso in diversi Paesi del mondo.

Allo stato il T/P91 resta un'opzione di riferimento per il generatore di vapore del reattore raffreddato al piombo, al fine di massimizzare lo scambio termico, potendo garantire le stesse prestazioni con minore superficie di scambio, oltre a stress termici ridotti. Inoltre il T/P91 resta come opzione di backup per lo scambiatore di calore DHR (Decay Heat Removal).

Riconoscimenti

L'autore riconosce OECD come origine e proprietario dei dati riportati in [18], utilizzati per questa pubblicazione.

Si ringrazia l'ENEA per la collaborazione nella stesura di questa tesi e per l'effettuazione delle prove sui materiali ed in particolare, il Dr. Mariano Tarantino, il Dr. Davide Bernardi, il Dr. Antonino Coglitore e la Dr.ssa Alessandra Strafella.

Si ringrazia la Dr.ssa Daniela Lega, la Dr.ssa Alessandra Antonini ed il Dr. Antonello Alvino per l'effettuazione dei controlli al FEG-SEM.

Riferimenti

- [1] UNI EN 10302:2008, “Acciai e leghe a base di nichel e cobalto resistenti allo scorrimento”, UNI Milano 2008.
- [2] UNI EN 10028-2:2009 “Prodotti piani di acciai per recipienti a pressione - Parte 2: Acciai non legati e legati con caratteristiche specificate a temperatura elevata” UNI Milano 2009.
- [3] UNI EN 10222-2:2001 “Fucinati di acciaio per apparecchi a pressione - Acciai ferritici e martensitici con caratteristiche prescritte a temperatura elevata”, UNI Milano 2001.
- [4] UNI EN 10216-2:2014 “Tubi di acciaio senza saldatura per impieghi a pressione - Condizioni tecniche di fornitura - Parte 2: Tubi di acciaio non legato e legato per impieghi a temperatura elevata”, UNI Milano 2014.
- [5] UNI EN 10253-2:2008 “Raccordi per tubazioni da saldare di testa - Parte 2: Acciai non legati e acciai ferritici legati con requisiti specifici di controllo”, UNI Milano 2008.
- [6] UNI EN13445-3:2016, “Recipienti a pressione non esposti a fiamma - Parte 3: Progettazione”, UNI Milano 2016.
- [7] VERIFICATION OF ALLOWABLE STRESSES IN ASME SECTION III,SUBSECTION NH FOR GRADE 91 STEEL, PART 1: BASE METAL, R. W. Swindeman, CromtechInc, Oak Ridge, TN 37830-7856, M. J. Swindeman, University of Dayton Research Institute, Dayton, OH 45469-0110, B. W. Roberts, BW Roberts Consultants, Chattanooga, TN 37416, B. E. Thurgood, Bpva Engineering, San Diego, CA 92131, D. L. Marriott, Stress Engineering Services, Mason, OH 45040, September, 2007.
- [8] MECHANICAL PROPERTY DATABASE DEVELOPMENT AND CREEP PREDICTION OF CANDIDATE GENERATION IV SCWR ALLOYS, ASME PVP2013-

97290, Su Xu, Canmet MATERIALS, Su-Min Jin, Canmet MATERIALS, Pierre Le Dreff-Kerwin, Canmet MATERIALS, Parigi, 2013.

[9] RCC - MRx 2015, RÈGLES DE CONCEPTION ET DE CONSTRUCTION DES MATÉRIELS MÉCANIQUES DES INSTALLATIONS NUCLÉAIRES HAUTES TEMPÉRATURES, EXPÉRIMENTALES ET DE FUSION, AFCEN, Paris 2015.

[10] DEGRADATION OF NI-ALLOY COMPONENTS IN CANDU REACTOR CORES, Malcolm Griffiths, G.A. Bickel, S.A. Donohue, Frank Albert Garner, Conference: Proc. 16th Inter. Conf. on Environmental degradation of materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, January 2013.

[11] EMBRITTLEMENT OF NICKEL ALLOYS IN A CANDU REACTOR ENVIRONMENT, Colin Judge, Malcolm Griffiths, L. Waters, Frank Albert Garner, Conference: 25th Symposium on Effects of Radiation on Nuclear Materials, Volume: ASTM STP 1547, January 2012.

[12] PREDICTION AND MONITORING SYSTEMS OF CREEP-FRACTURE BEHAVIOR OF 9CR-1MO STEELS FOR REACTOR PRESSURE VESSELS, Dr. Gabriel Potirniche, University of Idaho, Mechanical Engineering Department, October 31, 2013.

[13] MICROSTRUCTURAL FACTORS RELATED TO CREEP-STRENGTH IN MODIFIED 9CR-1MO STEEL, Yuji Nagae from Japan Atomic Energy Agency, 4002, Narita, O-arai-machi, Ibaraki, Japan, ECCC 2014 Conference Rome May 2-4, 2014.

[14] CREEP LIFE PREDICTION FOR MOD.9CR-1MO STEELS UNDER MULTI-AXIAL STRESS CONDITIONS, Kimiaki Yoshida, Masataka Yatomi, IHI Corporation, Yokohama, Kanagawa, Japan, Masaaki Tabuchi, National Institute for Materials Science, Tsukuba, Ibaraki, Japan, Ken-ichi Kobayashi, Chiba University, Chiba, Chiba, Japan, ECCC 2014 Conference Rome May 2-4, 2014.

[15] P91, MICROSTRUCTURE ATLAS AND LIFE ASSESSMENT TOOLS, A. Tonti, G. Augugliaro, D. Lega, D. Ramires Inail Research, Certification and Inspection, Rome

Italy, L. Alleva, A. Di Gianfrancesco, S. Matera, O. Tassa Centro Sviluppo Materiali S.p.A., Rome Italy, ECCO 2014 Conference Rome May 2-4, 2014.

[16] Z-PHASE FORMATION DURING CREEP AND AGING IN 9-12% CR HEAT RESISTANT STEELS Sawada, K., Kushima, H., Kimura, K., ISIJ International 46 (2006) pp.769-775.

[17] TTP DIAGRAMS OF Z PHASE IN 9–12% CR HEAT-RESISTANT STEELS, Sawada, K., Kushima, H., Kimura, K., et al., ISIJ International, 2007, 47(5), pp. 733–739.

[18] HANDBOOK ON LEAD-BISMUTH EUTECTIC ALLOY AND LEAD PROPERTIES, MATERIALS COMPATIBILITY, THERMAL-HYDRAULICS AND TECHNOLOGIES, OECD-NEA 2015.

[19] CREEP-TO-RUPTURE TESTS OF T91 STEEL IN FLOWING Pb–Bi EUTECTIC MELT AT 550 °C, A. Jianu, G. Müller, A. Weisenburger, A. Heinzl, C. Fazio, V.G. Markov, A.D. Kashtanov, Journal of Nuclear Materials 394 (2009) 102–108.

[20] OXIDE SCALES FORMED ON FE–CR–AL-BASED MODEL ALLOYS EXPOSED TO OXYGEN CONTAINING MOLTEN LEAD, A. Weisenburger et al. - Journal of Nuclear Materials, Volume 437, Issues 1–3, June 2013, Pages 282–292.

[21] LIQUID METAL EMBRITTLEMENT SUSCEPTIBILITY OF FERRITIC–MARTENSITIC STEEL IN LIQUID LEAD ALLOYS, Danislav Sapundjiev, Abderrahim Al Mazouzi, Journal of Nuclear Materials, June 2008.

[22] BEHAVIOR UNDER NEUTRON IRRADIATION OF THE 15-15Ti AND EM10 STEELS USED AS STANDARD MATERIALS IN THE PHENIX FUEL SUBASSEMBLY, Seran J.L.- Levy V.- Dubuisson P.- Gilbon D. —Maillard A.- Fissolo A. - Touron H., 15° International Symposium on the Effects of Radiation on Materials, Nashville, TN (US), 18-22 Jun 1990.

- [23] CREEP RESISTANT STEELS – Abe F., Torsten U., Viswanathan R., Woodhead Publishing in Materials, Cambridge 2008.
- [24] LIQUID METAL EMBRITTLEMENT OF T91 MARTENSITIC STEEL EVIDENCED BY SMALL PUNCH TEST, I. Serre, J.-B. Vogt, Nuclear Engineering and Design 237 (2007) 677–685.
- [25] DEVELOPMENT OF A RESIDUAL LIFETIME PREDICTION METHODOLOGY FOR CREEP AND FRACTURE BEHAVIOUR OF FERRITIC-MARTENSITIC STEELS USING SMALL-PUNCH TESTING TECHNIQUE, Ing.Phys. Darina Todorova BLAGOEVA, PhD Thesis, Pisa 2009.
- [26] CWA 15627 SMALL PUNCH TEST METHOD FOR METALLIC MATERIALS (2007), CEN Brussels, 2005.
- [27] A THEORY OF STRETCH FORMING OVER HEMISPHERICAL PUNCH HEADS, Chakrabaty, J. International Journal of Mechanical Sciences 12 (1970) p.315-325.
- [28] STIMA DELLA VITA RESIDUA DI COMPONENTI ESERCITE IN REGIME DI SCORRIMENTO A CALDO, BASATA SULLO SMALL PUNCH TEST, Andrea Tonti, Daniela Lega, Alessandra Antonini, Antonello Alvino, Sfide per i Materiali nella Generazione Termica di Energia nel XXI Secolo, Milano 2013.
- [29] VALUTAZIONE DELLA VITA RESIDUA DI COMPONENTI ESERCITI IN REGIME DI SCORRIMENTO VISCOSO CON IL METODO OMEGA E LA TECNICA DELLO SMALL PUNCH. ESEMPI DI APPLICAZIONE, A.Tonti, C. Delle Site, D. Lega, A. Antonini, A. Alvino, SAFAP 2014 Rome.
- [30] SMALL PUNCH TESTING ON EX-SERVICE P91, Andrea Tonti, Daniela Lega, Antonello Alvino, Alessandra Antonini, Lorian Ricciardi, SSTT 2014, Leibnitz (Austria).

- [31] A LABORATORY FOR THE HIGH-TEMPERATURE CREEP TESTING OF METALS AND ALLOYS IN CONTROLLED ENVIRONMENTS, D. A. Douglas, W. D. Manly, ORNL-2053, 1956.
- [32] CREEP-FATIGUE INTERACTION RULES FOR P91, Rami Pohja, Stefan Holmström, Karl-Fredrik Nilsson, MATTER – EURATOM FP7 Grant Agreement no.269706.
- [33] VALUTAZIONE DELLE PROPRIETÀ MECCANICHE NEI MATERIALI IN ESERCIZIO CON PROVE DI LABORATORIO: LA FATICA TERMOMECCANICA, M. Marchionni (CNR-IENI, Milano), S. Budano (Centro Sviluppo Materiali, Roma), La metallurgia italiana - novembre-dicembre 2008.
- [34] ELEVATED-TEMPERATURE FERRITIC AND MARTENSITIC STEELS AND THEIR APPLICATION TO FUTURE NUCLEAR REACTORS, R. L. Klueh, Oak Ridge National Laboratory, November 2004.
- [35] FERRITIC/MARTENSITIC STEELS FOR NEXT-GENERATION REACTORS, R.L. Klueh, A.T. Nelson, Journal of Nuclear Materials 371 (2007) 37–52.
- [36] IRRADIATION PERFORMANCE OF CLADDING AND STRUCTURAL STEELS IN LIQUID METAL REACTORS, F. A. Garner, Chapter 6: Vol. 10A of Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment, VCH Publishers, 1994, pp. 419-543.
- [37] NEGLIGIBLE CREEP OF P91 STEEL, S. Holmström, JRC-IET, Petten, the Netherlands, N. Luzginova, Formerly NRG, Petten, the Netherlands, ECCO 2014 Conference Rome May 2-4, 2014.
- [38] CURVE DI TEMPERATURA PER NEGLIGIBLE CREEP PER GLI ACCIAI EN-10028-2/7, L. Ricciardi, A. Tonti, SAFAP 2016, Milano 15-16/11/2016.
- [39] R5, “Assessment procedure for the high temperature response of structures”, Goodall I.W. (Ed.), British Energy, Issue 2, 1998.

- [40] SYNTHESIS OF THE EXPERIMENTAL WORK FOR THE DESIGN RULES IMPROVEMENT, D. Bernardi (ENEA), J. Aktaa (KIT), M. Blat-Yrieix (EDF), M.Bruchhausen (JRC), C. Cristalli (ENEA), F. Dolci (JRC), S.Holmström (JRC), H.Y. Lee (KAERI), P. Matheron (CEA), K.-F. Nilsson (JRC), R. Pohja (VTT), W. Vincent (EDF), K. Zhang (KIT), MATTER – EURATOM FP7 Grant Agreement no.269706.
- [41] PROVE DI CREEP-RUPTURE SU MATERIALI STRUTTURALI RICOPERTI PER APPLICAZIONI IN SISTEMI REFRIGERATI A METALLO LIQUIDO PESANTE, A. Coglitore, G. Raiteri, M. Scafè, A. Strafella, ENEA Report RdS/PAR2013/034.
- [42] MESSA A PUNTO DI PROVE MECCANICHE IN PIOMBO LIQUIDO STAGNANTE PER LA CARATTERIZZAZIONE DI MATERIALI STRUTTURALI RICOPERTI PER APPLICAZIONI NUCLEARI, A. Coglitore, G. Raiteri, M. Scafè, ENEA Report RdS/PAR2013/041.
- [43] OVERVIEW ON IRRADIATION EFFECTS IN FUSION MATERIALS, Anton Möslang, 13th PFMC / 1st FEMaS Conference Rosenheim, May 9-13, 2011.
- [44] DOSSIER - ENEA E LA RICERCA SUL NUCLEARE, Aldo Pizzuto, Stefano Monti e Francesco Troiani, Roma 10 Aprile 2008.
- [45] MECHANICAL PROPERTIES AND MICROSTRUCTURE OF F82H STEEL DOPED WITH BORON OR BORON AND NITROGEN AS A FUNCTION OF HEAT TREATMENT, Eiichi Wakai, Michitaka Sato, Tomotsugu Sawai, Kiyoyuki Shiba and Shiro Jitsukawa, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai, Ibaraki 319-1195, Japan, Materials Transactions, Vol. 45, No. 2 (2004) pp. 407 to 410.
- [46] EVALUATION OF IRRADIATION FACILITY OPTIONS FOR FUSION MATERIALS RESEARCH AND DEVELOPMENT, Steven J. Zinklea (Oak Ridge National Laboratory), Anton Möslang (Karlsruhe Institute for Technology, IAM), Fusion Engineering and Design 88 (2013) 472– 482.

[47] A STUDY ON MARTENSITIC PHASE TRANSFORMATION IN 9CR–1W–0.23V–0.063TA–0.56MN–0.09C–0.02N (WT.%) REDUCED ACTIVATION STEEL USING DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY, S. Raju a,* , B. Jeya Ganesh a, Arun Kumar Rai a, R. Mythili a, S. Saroja a, Baldev Raj - Physical Metallurgy Division, Metallurgy and Materials Group (IGCAR), Kalpakkam 603102, India - Indira Gandhi Centre for Atomic Research (IGCAR), Kalpakkam 603102, India, Journal of Nuclear Materials 405 (2010) 59–69.

[48] STUDIO TEORICO-SPERIMENTALE DI UN SPND COMMERCIALE PER APPLICAZIONI A REATTORI RAFFREDDATI AL PIOMBO, L. Lepore, R. Remetti, ENEA Report RdS/PAR2013/196.

[49] NEUTRON FLUX MEASUREMENT AT TAPIRO FAST REACTOR FOR APD'S IRRADIATION FLUENCE EVALUATION, M. Angelone, A. Festinesi, G. Rosi, F. Cavallari, M. Diemoz, E. Longo, G. Organtini, CMS NOTE 1998/060, The Compact Muon Solenoid Experiment, October 14, 1998.

[50] PROCEDURE DI SICUREZZA PER IL NEUTRAL BEAM TEST FACILITY, Tonti A., De Petris C., Panin F., Toigo V., Dal Bello S., Piovan R., SAFAP 2016, Milano 15-16/11/2016.

[51] THE 14 MeV FRASCATI NEUTRON GENERATOR, M. Martone, M. Angelone, M. Pillon, Journal of Nuclear Materials Volumes 212–215, Part B, September 1994, Pages 1661-1664.

[52] FUSION NEUTRONICS EXPERIMENTS AT FNG: ACHIEVEMENTS IN THE PAST 10 YEARS AND FUTURE PERSPECTIVES, Paola Batistoni ENEA – Fusion Division Fast Neutron Physics International Workshop & IEA International Workshop on Fusion Neutronics Dresden, September 5-7, 2002.

[53] BULK SHIELD BENCHMARK EXPERIMENT ON STAINLESS STEEL AT THE FRASCATI NEUTRON GENERATOR, NET Subtask NDB2-1 (ENEA - CEA

Collaboration), P. Batistoni, M. Angelone, M. Martone, M. Pillon, V. Rado, IAEA Consultant Meeting on "Preparation of Fusion Benchmarks in Electronic Format for Nuclear Data Validation Studies" Dec 13-16, 1993 - IAEA Vienna, Austria.

[54] 2006 PROGRESS REPORT, Paola Batistoni, Adriana Romagnoli, Gregorio Vlad, Nuclear Fusion and Fission, and Related Technologies Department, Frascati, December 2006.

[55] Annual Report of the EURATOM/CCFE Fusion Programme 2011/12 - 6 Materials.

[56] NEUTRON-INDUCED DPA, TRANSMUTATIONS, GAS PRODUCTION, AND HELIUM EMBRITTLEMENT OF FUSION MATERIALS, M.R. Gilbert, S.L. Dudarev, D. Nguyen-Manh, S. Zheng, L.W. Packer, J.-Ch. Sublet, Journal of Nuclear Materials Volume 442, Issues 1–3, Supplement 1, November 2013, Pages S755–S760.

[57] FUNDAMENTALS OF FUSION MATERIALS RADIATION EFFECTS, Akihiko Kimura, ICRFM 17 Aachen 2015.

[58] REDUCED-ACTIVATION BAINITIC AND MARTENSITIC STEELS FOR NUCLEAR FUSION APPLICATIONS, R. L. Klueh, Current Opinion in Solid State and Materials Science 8 (2004) 239–250.

[59] MEASUREMENT OF TRANSFORMATION TEMPERATURES AND SPECIFIC HEAT CAPACITY OF TUNGSTEN ADDED REDUCED ACTIVATION FERRITIC–MARTENSITIC STEEL, S. Raju, B. Jeya Ganesh, Arun Kumar Rai, R. Mythili, S. Saroja, E. Mohandas, M. Vijayalakshmi, K.B.S. Rao, Baldev Raj, Journal of Nuclear Materials 389 (2009) 385–393.

[60] MONTE CARLO MODEL FOR NEUTRON PRODUCTION BY THE INTERACTIONS OF LOW ENERGY DEUTERONS IN SOLID TARGETS, Alberto Milocco, PhD Thesis, Maribor, February 2012.

[61] A MONTE CARLO MODEL FOR LOW ENERGY D–D NEUTRON GENERATORS, Alberto Milocco, Andrej Trkov, Mario Pillon, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 271 (2012) 6–12.

[62] FUSION TECHNOLOGY DEVELOPMENT FOR DEMO IN THE BROADER APPROACH, T. Nishitani, H. Tanigawa, S. Jitsukawa, T. Nozawa, K. Hayashi, T. Yamanishi, K. Tsuchiya, T. Hoshino, A. Möslang, P. Spaetig, S. Tosti, E.R. Hodgson, R. Laesser, D. Maisonnier, A. Kohyama, K. Morishita, T. Shikama, M. Araki, The 22nd IAEA Fusion Energy Conference (FEC 2008).

[63] THE IMPACT OF MATERIALS R&D ON THE OPERATION OF A WATER-COOLED DEMO DIVERTOR ... AND VICE VERSA, M. Rieth et al., ICFRM-17 Conference 2016.

[64] STRUCTURAL MATERIALS FOR DEMO, D. De Meis, RT/2015/25/ENEA Frascati.