

Università degli Studi di Padova – Dipartimento di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in Ingegneria Chimica e dei Materiali

Relazione per la prova finale

Studio di materiali esposti all'acqua ultrapura nei reattori sperimentali da fusione

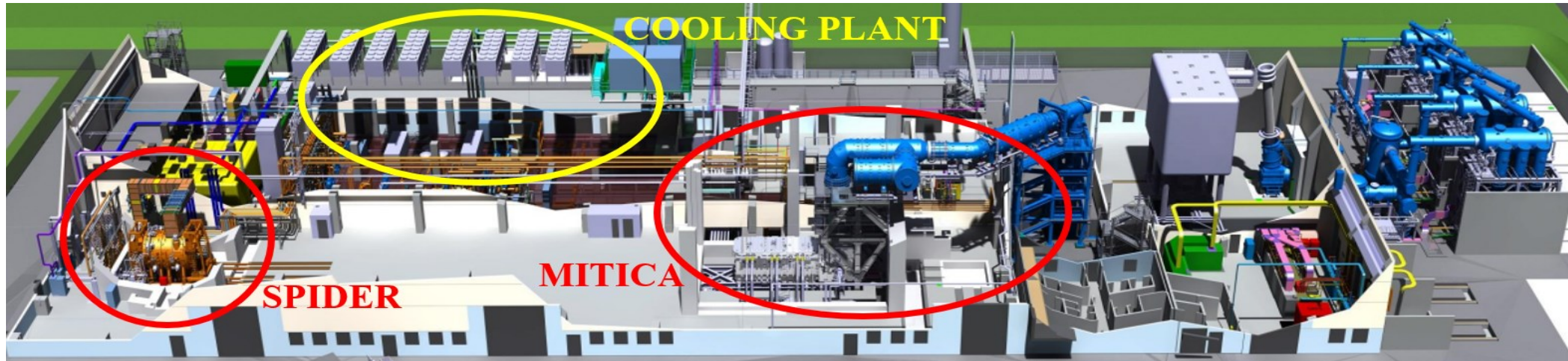
Tutor universitario: Prof. Piergiorgio Sonato

Laureanda: Sara Zampieri

Padova, 18/07/2023



www.dii.unipd.it





SPIDER e MITICA
sono soggetti ad
elevati flussi termici
e tensioni elettriche

«Ultrapure water»
(UPW) prodotta dal
«Chemical Control
System» (CCS)
all'interno di NBTF

L'impianto è
costituito da più di
5,5 km di tubazioni

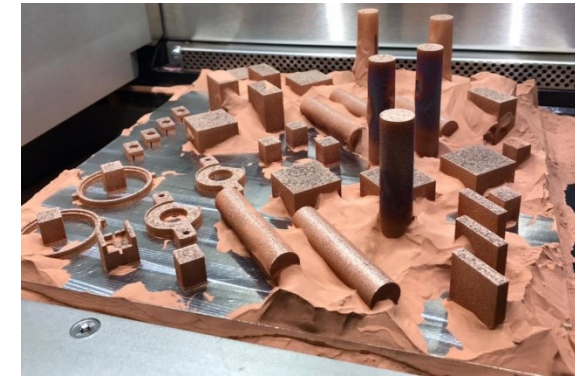
- Necessitano di essere raffreddati e isolati elettricamente

- Caratterizzata da elevate proprietà dielettriche e termiche

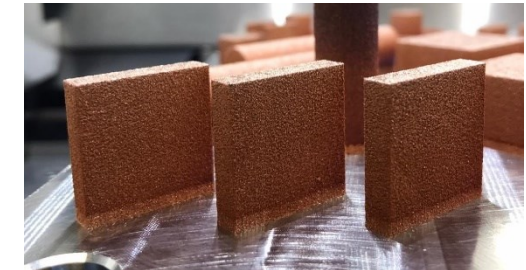
- Principali materiali di cui è costituito: Cu, CuCrZr, acciaio inossidabile 304L e 316L



Utilizzo di campioni di Cu (99.9%) «oxygen free» e CuCrZr con wt.% ($\sim\text{Cu}_{98.9}\text{Cr}_{0.88}\text{Zr}_{0.06}$), questi ultimi preparati dall'Istituto Nazionale di Fisica Nucleare (INFN) di Padova con la tecnica di fusione laser a letto di polvere (stampa 3D)



Lappatura dei campioni effettuata presso l'Istituto ICMATE (Istituto di Chimica della Materia Condensata e di Tecnologie per l'Energia)



Analisi SEM delle superfici dei campioni effettuate presso il CEASC (Centro di Analisi e Servizi Per la Certificazione) prima e dopo il processo di lappatura



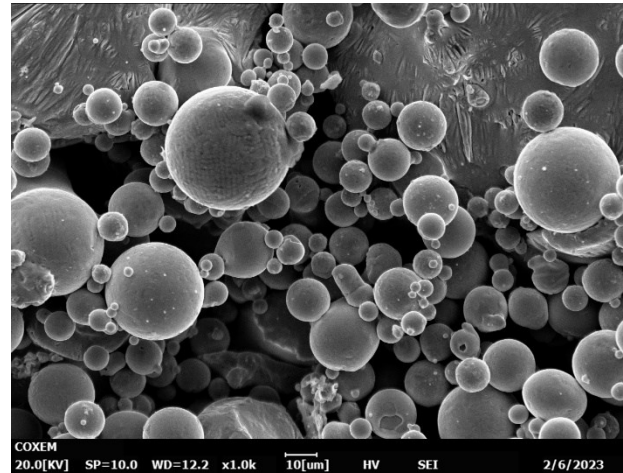
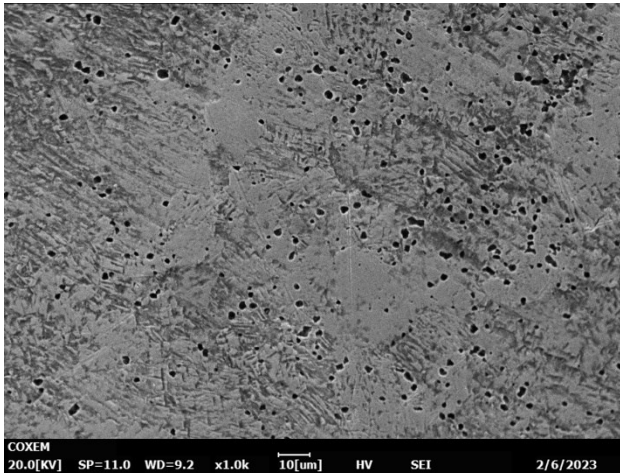
UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA



Cu

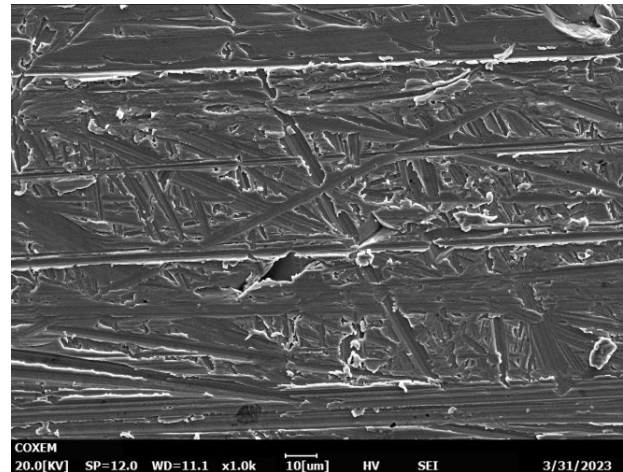
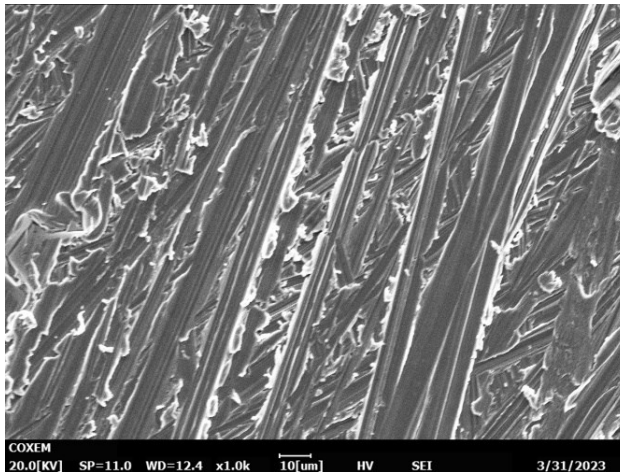
CuCrZr

Prima della lappatura



- Superfici non uniformi in particolare per i campioni di CuCrZr a causa della presenza della polvere utilizzata nel processo di stampa 3D e non completamente rimossa

Dopo la lappatura



- Sulle superfici sono visibili i segni della grana delle carte utilizzate durante la lappatura

CONDIZIONI SPERIMENTALI

Esperimenti condotti in atmosfera "High Oxygen" (HO) e "Low Oxygen" (LO)

- Ossigeno: fattore critico che influenza la corrosione
- Operatività nominale dell'impianto: $O_2 < 50$ ppb

Esperimenti condotti a temperatura ambiente

- Circuiti dell'impianto di raffreddamento operano in un intervallo di T di 20 - 45 °C

Immersione dei campioni in UPW in condizioni stazionarie

- Presenza di aree nel circuito in cui l'acqua non riesce a circolare

PROCEDURA DI IMMERSIONE E DI CAMPIONAMENTO DI UPW svolta per entrambi gli esperimenti HO e LO (tempi di immersione dei campioni = 3h, 24h, 1 settimana, 4 settimane)

- Immersione dei campioni di Cu e CuCrZr in UPW per il tempo t
- Prelievo (solo per CuCrZr) di campioni d'acqua da 10 ml secondo procedura standard ISO 17294-2:2016
- Sostituzione dell'acqua dei vessel e nuova immersione dei campioni di Cu e CuCrZr per un tempo t crescente



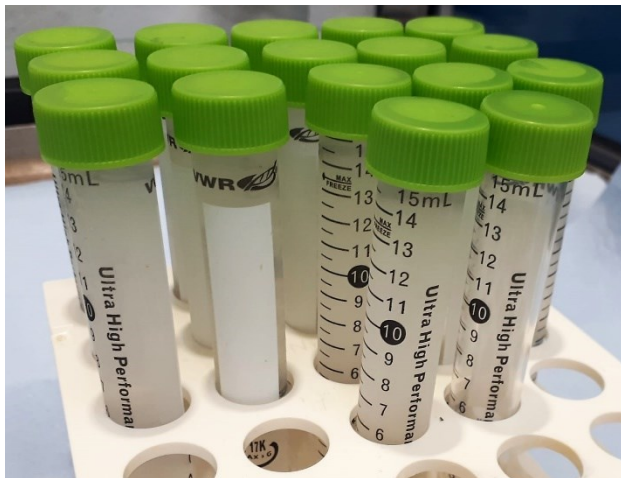
Glove Box per gli esperimenti in atmosfera LO



Vessel utilizzati per le immersioni dei campioni

LAVAGGIO DELLE PROVETTE SVOLTO SECONDO PROCEDURA STANDARD ASTM D4453-17

- Riempire le provette con soluzione diluita di HCl
- Dopo 48h: svuotare le provette dall'acido cloridrico (HCl) e riempirle con soluzione diluita di HNO₃
- Dopo 48h: svuotare le provette dall'acido nitrico (HNO₃) e riempirle con acqua ultrapura
- Provette pulite pronte per i campionamenti di UPW



Provette pulite con procedura standard e utilizzate per i campionamenti di UPW



Acido cloridrico (HCl) e acido nitrico (HNO₃) utilizzati per la procedura di pulizia delle provette

CAMPIONAMENTO DI UPW SVOLTO SECONDO PROCEDURA ISO 17294-2:2016

Con la pipetta prelevare 10 ml di acqua dai vessel contenenti i campioni di CuCrZr e versarla nella provetta

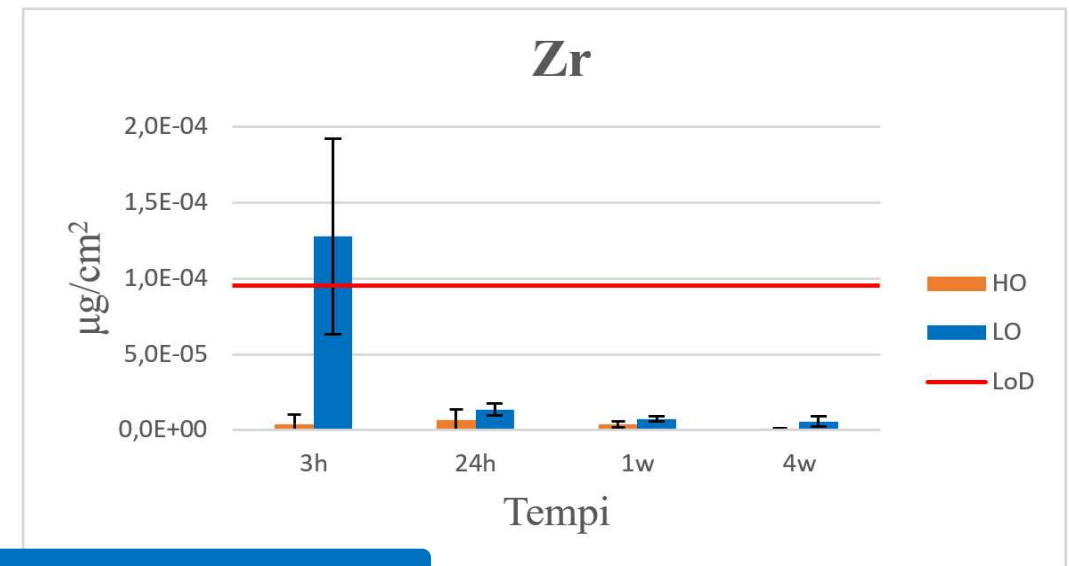
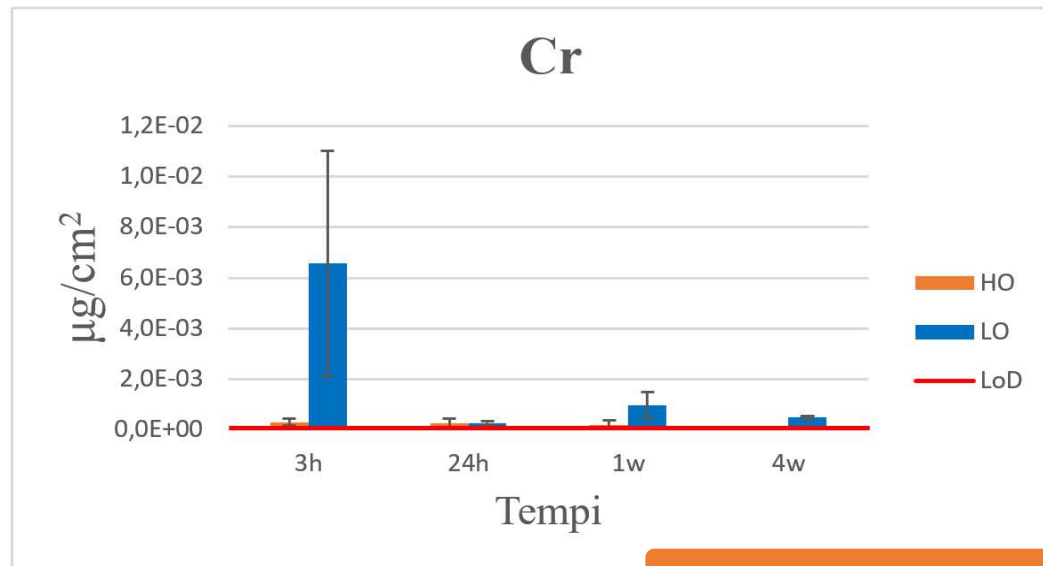
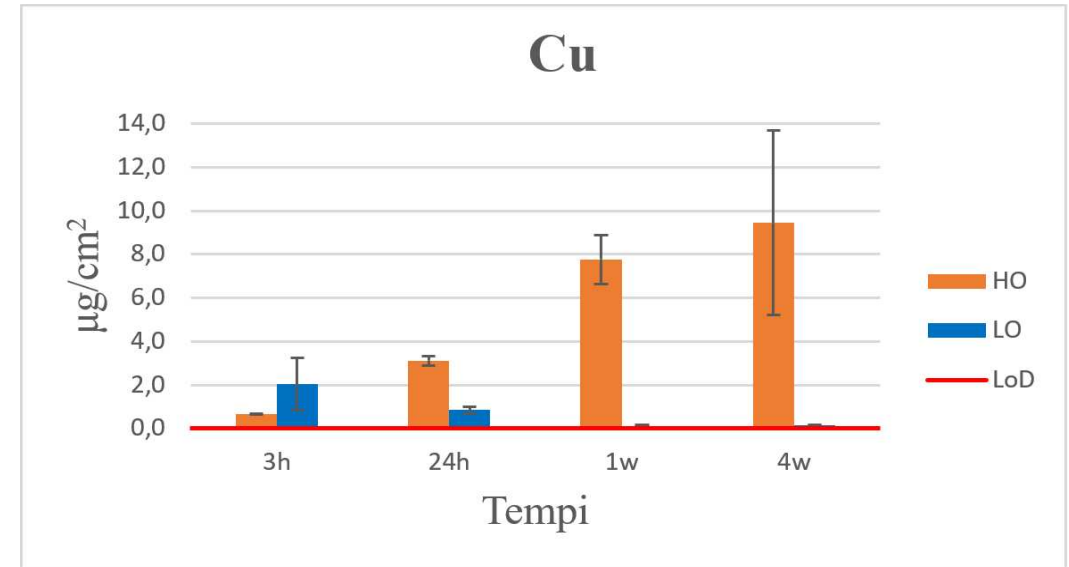
Con la pipetta aggiungere alla provetta 0,5 ml di soluzione diluita al 10 % di HNO₃

Il contenuto della provetta è pronto per essere analizzato con tecnica ICP-MS

- La concentrazione degli ioni rilasciati in acqua dal CuCrZr è rilevata tramite test di rilascio, utilizzando la tecnica della spettrometria di massa al plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS) dal Laboratorio di Scienze Chimiche dell'Università di Padova

LIMITI DI RILEVABILITÀ DELLO STRUMENTO DI ANALISI ICP-MS

	Cu	Cr	Zr
LoD ($\mu\text{g cm}^{-2}$)	$5 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$9,5 \cdot 10^{-5}$



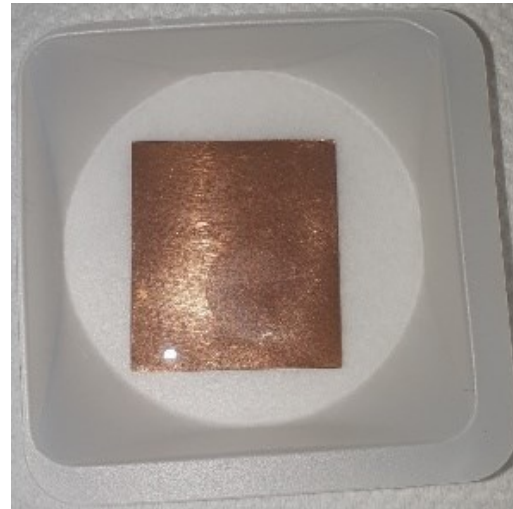
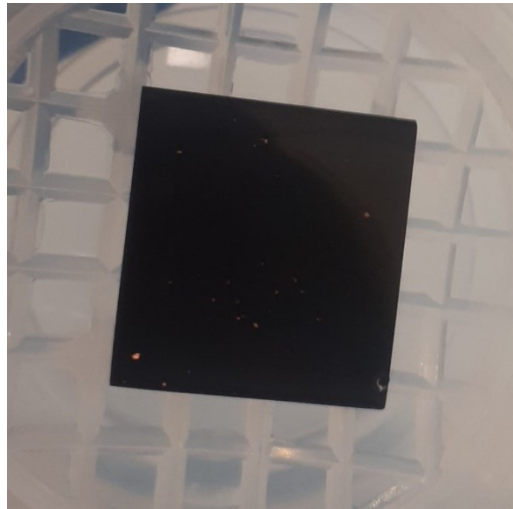
HO = «High Oxygen»

LO = «Low Oxygen»

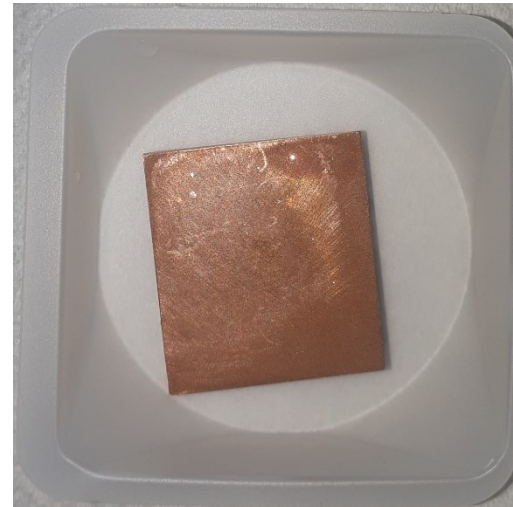
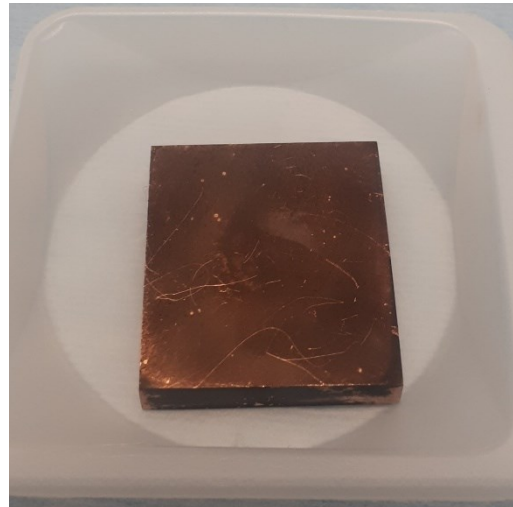
Atmosfera
ossidante (HO)

Atmosfera
riducente (LO)

Cu



CuCrZr

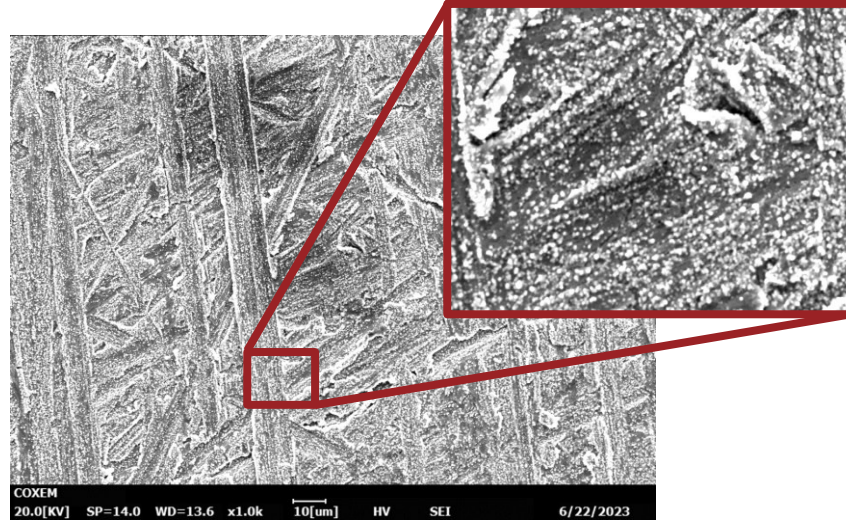
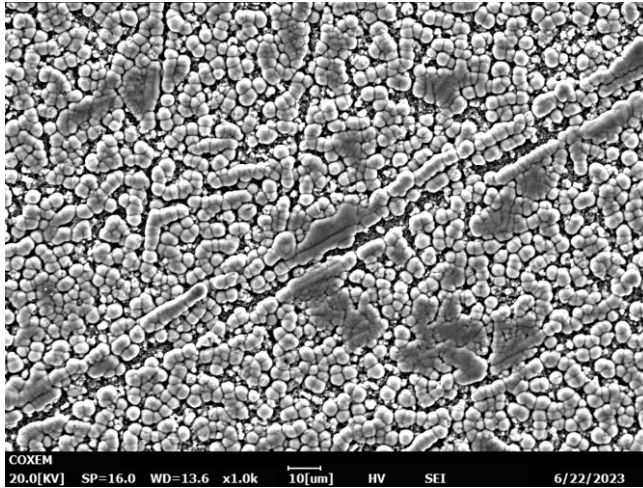


- La quantità di ossigeno influenza la tipologia e la morfologia degli ossidi superficiali che si formano
- Al termine delle immersioni si formano ossidi più scuri in atmosfera HO e più chiari e opachi in atmosfera LO

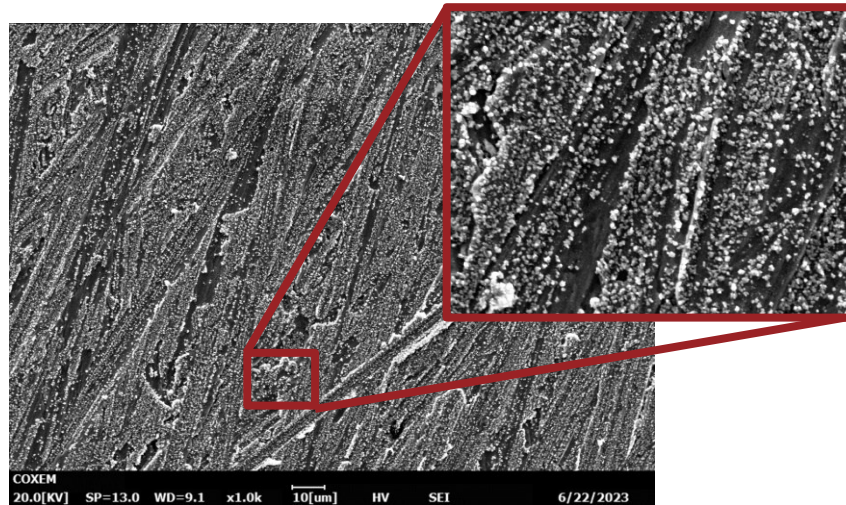
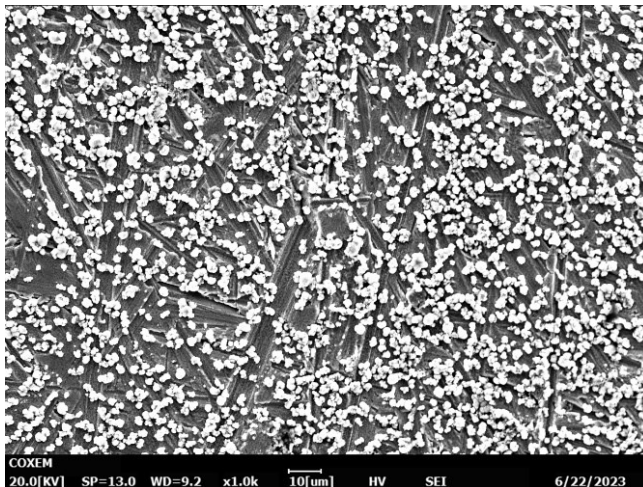
Atmosfera ossidante (HO)

Atmosfera riducente (LO)

Cu



CuCrZr

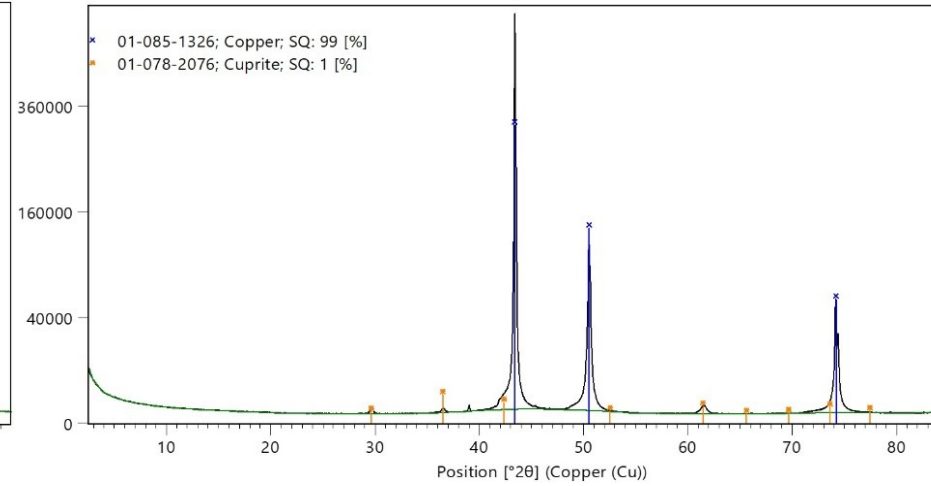
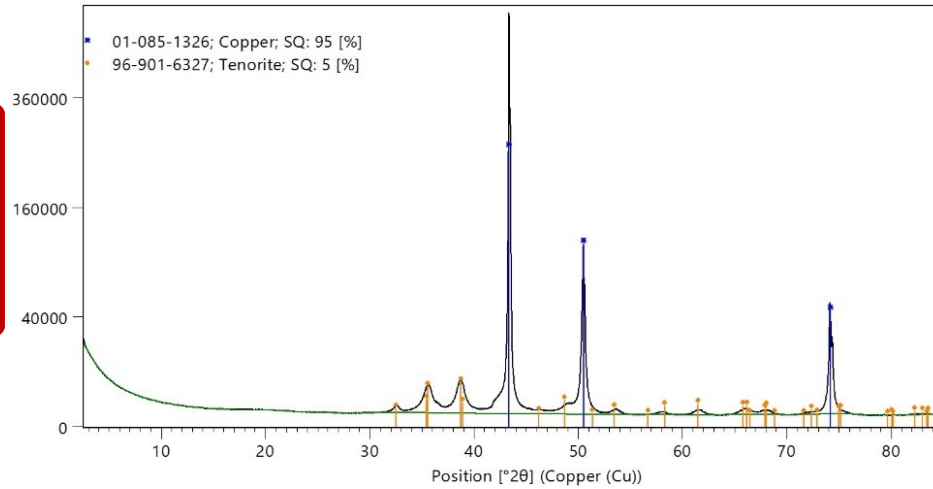


- In ambiente HO gli ossidi sono di dimensioni maggiori rispetto a quelli formati in ambiente LO
- In atmosfera HO si formano strati di ossido compatti di forma sferica
- In ambiente LO si formano ossidi di forma più irregolare e distribuiti in maniera meno uniforme e più dispersa sui campioni
- Dal confronto dell'ossido del Cu con quello del CuCrZr, in entrambi gli ambienti HO e LO, l'ossido del CuCrZr è caratterizzato da agglomerati di dimensioni inferiori

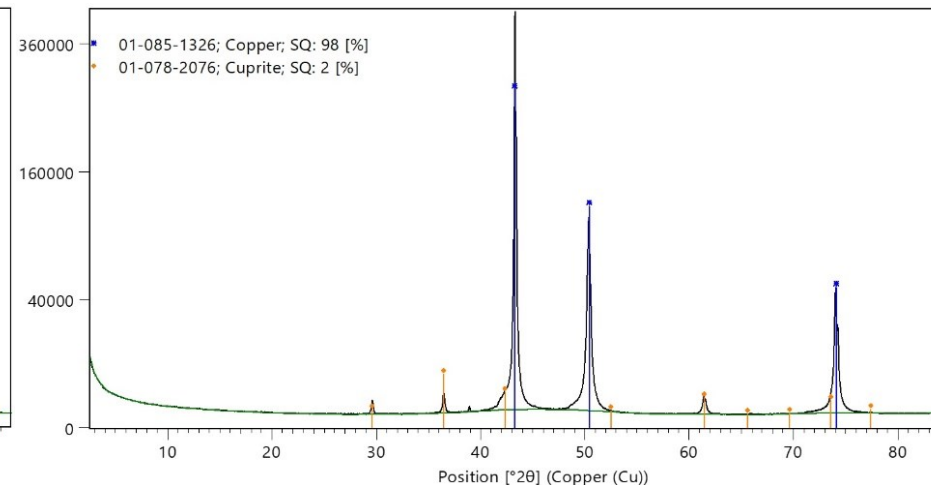
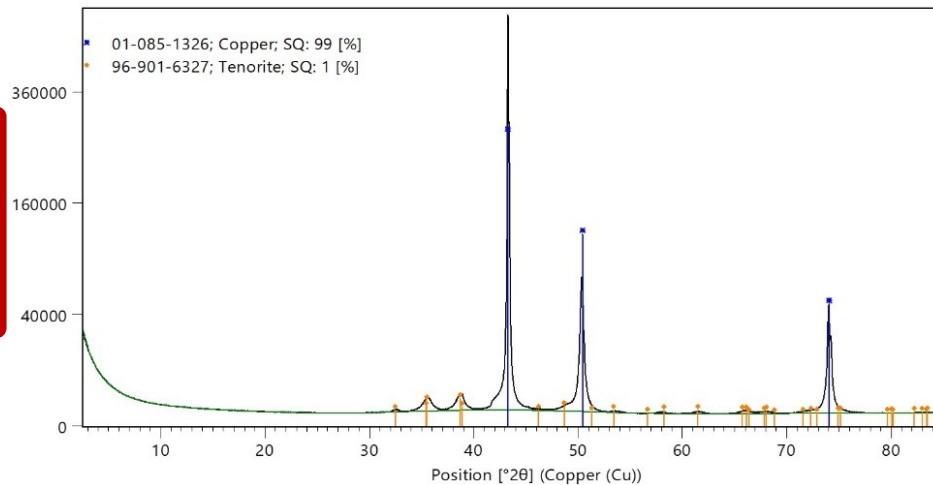
Atmosfera ossidante (HO)

Atmosfera riducente (LO)

Cu



CuCrZr



- Caratterizzazione degli ossidi tramite la tecnica della Diffrazione di raggi X
- L'ossido che si forma in atmosfera ossidante è tenorite (CuO) sia per il Cu che per il CuCrZr
- In atmosfera riducente si forma cuprite (Cu_2O) in entrambi i materiali

Gli esperimenti condotti nelle due atmosfere “High Oxygen” e “Low Oxygen” confermano l’influenza della chimica dell’acqua sulla corrosione del CuCrZr e del Cu

L’ossigeno ha un impatto diretto sul rilascio degli ioni metallici e sulla formazione di determinate tipologie di ossidi sulla superficie. Il rilascio degli ioni di rame e l’ossidazione delle superfici aumenta con la sua concentrazione

Possibile prosecuzione della sperimentazione aumentando i tempi di immersione dei campioni per valutare l’influenza dell’ossigeno sulla corrosione nel lungo periodo

La contezza delle cause e degli effetti della corrosione derivanti dalla presenza di ossigeno all’interno dei circuiti dell’impianto di raffreddamento permette di valutare le diverse possibilità di intervento per controllarne la concentrazione

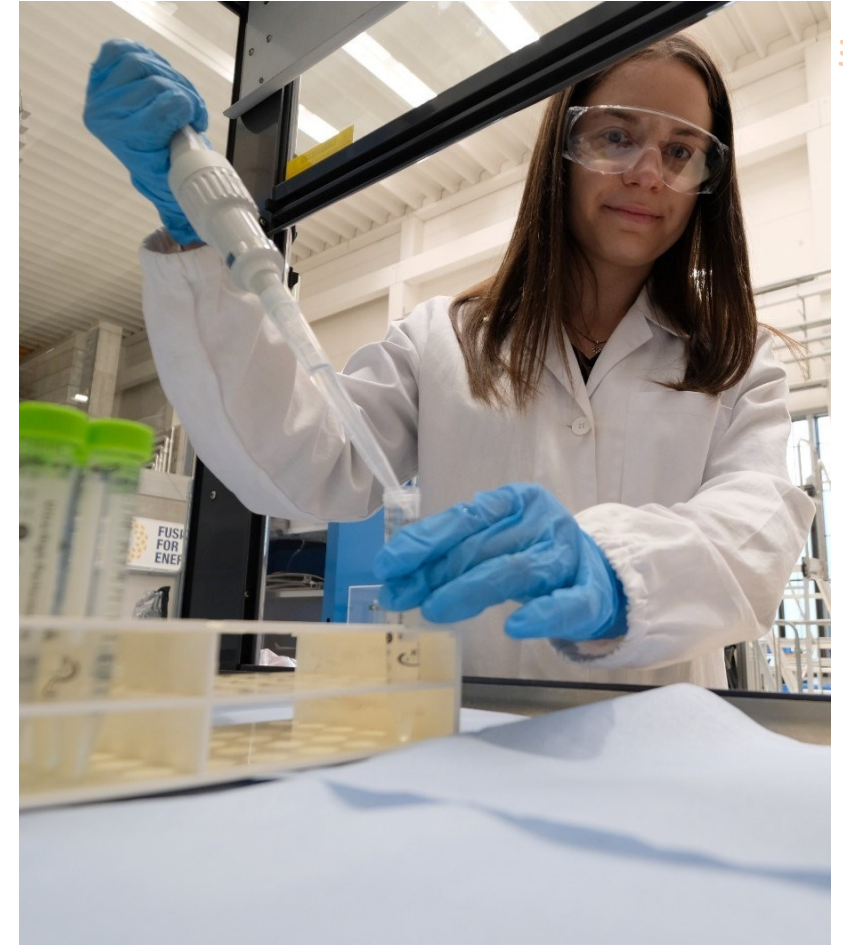
Operare per la prima volta in un laboratorio chimico

Lavorare con la Glove Box

Utilizzare apparecchiature per la preparazione dei materiali (es. lappatrice automatica, vasca ad ultrasuoni, etc.)

Operare con il Microscopio Elettronico a Scansione (SEM) con il supporto dei tutor

Maneggiare l'acqua ultrapura secondo procedure standard: lavaggio provette e preparazione campioni d'acqua ultrapura (utilizzo di strumenti da laboratorio, quali pipette, becher, vessel, bilancia elettronica, etc.)



*Ringrazio il Consorzio RFX per l'importante e stimolante esperienza di tirocinio
che ho potuto svolgere.*

*Ringrazio i tutor aziendali, Caterina Cavallini e Francesco Montagner, per il
costante e prezioso supporto ed il tutor universitario prof. Piergiorgio Sonato.*

Grazie per l'attenzione!