

# **Progetto CERTEM: Stazione di Prova per la Caratterizzazione di Materiali e Componenti Eserciti ad Alta Temperatura ed in Condizioni di Lavoro Gravose**

**D. Aquaro<sup>1</sup>, E. Fontani<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Dip. di Ing. Mec., Nuc. e della Prod., Università di Pisa, via Diotisalvi n. 2, Pisa*

**A. Calza Bini<sup>2</sup>, B. Sardella<sup>2</sup>**

<sup>2</sup>*ENEA CR Casaccia, via Anguillarese 301, S. Maria di Galeria (Roma)*

**C. Esposito<sup>3</sup>**

<sup>3</sup>*CNRS-Pastis, Cittadella della Ricerca, S S 7 per Mesagne km 7.3, Brindisi*

**B. Gentile<sup>4</sup>, M. Bet<sup>4</sup>, R. Scarpellini<sup>4</sup>**

<sup>4</sup>*Ansaldo Ricerche s.r.l., C.so F. M. Perrone 118, Genova*

**L. Risso<sup>5</sup>, Anguilla<sup>5</sup>**

<sup>5</sup>*CSM S.p.A., Corso Perrone 24/A, Genova*

## **Sommario**

Questo lavoro descrive le attività svolte nell'ambito del progetto CERTEM (Corrosione, ERosione, TEMperature elevate), finanziato dalla Comunità Europea. Principale scopo del progetto è la realizzazione presso il polo tecnologico di Brindisi di una stazione di prova per la qualifica e lo studio di materiali e componenti, eserciti in condizioni di lavoro gravose quali alte temperature, ambiente corrosivo ed erosivo, al fine di migliorarne il loro livello di sicurezza nelle applicazioni industriali. La stazione di prova comprende uno dei più avanzati burner rig per le alte temperature e le velocità dei fumi che si raggiungono, ormai in fase di ultimazione.

Sono, inoltre, esaminate le prove programmate su strutture in materiale ceramico composito e monolitico e su leghe ODS, utilizzate nei settori siderurgico ed energetico.

## **Abstract**

*This paper deals with the description of the activities performed in the frame of the CERTEM project, financed by the European Community. The main aim of the project is to realize in the research centre of Brindisi an experimental apparatus for the assessment and study of materials and components, operated at high temperature and in corrosive and erosive environmental, in order to improve their safety level in the industrial applications. The experimental setup includes an advanced burner rig operated at very high temperature and gas velocity.*

*In the following the planned tests are described. These tests refer to components made of monolithic and composite materials used for applications in the energy production and steel*

*industries.*

## **1. Introduzione**

L'erosione provocata da particelle solide è un problema che si presenta nelle turbine a gas, negli scambiatori di calore, nei separatori a ciclone, nelle valvole, nelle pompe ed in varie tubazioni che trasportano fluidi. L'erosione è un processo di abrasione nel quale l'impatto ripetuto di particelle, trasportate da una corrente fluida, determina la rimozione di materiale dalla superficie urtata. La rimozione del materiale avviene attraverso un processo di deformazione microplastica e di frattura fragile. In passato, la necessità di avere dati che consentissero di fare previsioni sulla durata di un componente ha portato ad effettuare una larga serie di esperienze sul comportamento dei materiali, in special modo metallici, sottoposti ad erosione. Le nuove tecnologie metallurgiche consentono oggi di preparare materiali adatti a vari tipi di applicazione (aerospaziali, per alte temperature, ecc.). In particolare, i materiali per applicazioni ad alte temperature sono quelli che vengono considerati in questo lavoro. Si tratta di leghe particolari o di materiali ceramici monolitici o compositi il cui utilizzo è oggi sempre più elevato. Di questi materiali, allo stato attuale, non sono disponibili tutte quelle conoscenze che si hanno ad esempio per i materiali metallici, da qui la necessità di eseguire esperienze sul loro comportamento.

Questo lavoro è stato elaborato nell'ambito del progetto CERTEM (Corrosione, ERosione, TEMperature elevate) finanziato dall'Unione Europea (UE) tramite il Ministero dell'Università, Ricerca e Sviluppo (MURST) coordinato dall'ENEA a cui partecipano l'Ansaldo Ricerche, il CNRS-Pastis, il CSM e il Dipartimento di Ingegneria Meccanica, Nucleare e della Produzione dell'Università di Pisa. Il programma CERTEM ha lo scopo di realizzare una stazione di prova per la qualifica di materiali e componenti in condizioni di lavoro severe. La stazione di prova consentirà la qualifica di materiali ad alta temperatura (1600-1800°C). Essa è costituita da un impianto per prove sperimentali di erosione in ambiente aggressivo e da laboratori avanzati per le misure delle proprietà fisiche dei materiali [1].

Nel seguito è riportato lo stato di avanzamento del lavoro ed una dettagliata descrizione delle prove di erosione e corrosione che sono previste su componenti di interesse nel settore energetico e siderurgico.

## **2. Erosione dei materiali**

Il danneggiamento superficiale provocato dall'impatto di particelle è un problema industriale per il quale ancor oggi non esiste una ben chiara conoscenza del fenomeno. Molti studi hanno però messo empiricamente in luce che esistono due differenti modi di erosione per due differenti classi di materiali. Il modo duttile, caratteristico degli acciai, ha il massimo valore del tasso di erosione per un angolo di impatto di 20-30°. Questo è dovuto alle fessurazioni che le particelle producono urtando la superficie. Il modo fragile, caratteristico dei materiali ceramici, ha il massimo valore del tasso di erosione per angoli di 90°. Questo è stato interpretato come consistente con la meccanica della frattura dei materiali fragili.

Il meccanismo di erosione dei materiali fragili avviene tramite una microfrattura provocata dalla impronta elasto-plastica lasciata dalla particella urtante e la conseguente formazione di una superficie di frattura al di sotto della zona plastica. In Figura 1 è riportata la propagazione della fessura formata su vetro a seguito della pressione esercitata da una sfera [2].

In letteratura si trovano due formulazioni analitiche che permettono di valutare il volume di materiale

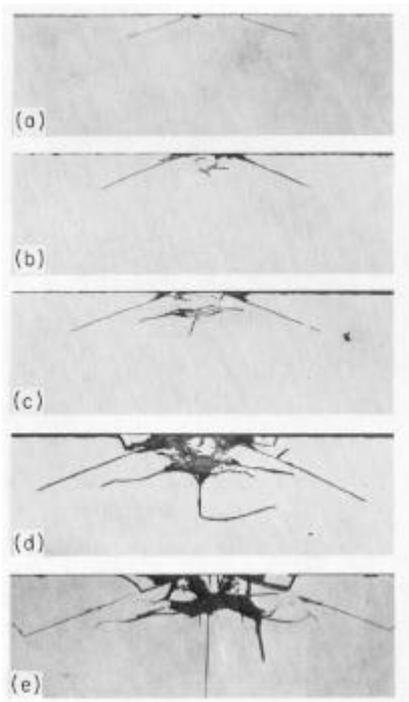


Figura 1 - Propagazione della fessura per impatto su materiali fragili [2].

eroso per impatto di una particella. Wiederhorn [3] e Ruff [4] trattano l'impatto della particella come un evento quasi statico in cui si assume che l'energia cinetica della particella sia completamente dissipata nella deformazione plastica del materiale. Assumendo che la deformazione hertziana dia luogo alla formazione di una fessura analoga a quella riportata in Figura 1, il volume di materiale eroso  $v_t$  per particella urtante viene ad essere dato da:

$$v_t \propto V^{22/9} R^{1/3} \rho^{1/9} K_C^{-4/3} H_t^{1/9}. \quad (1)$$

Evans [5], nel calcolo della forza di impatto, include una correzione che tiene conto dell'effetto dinamico. L'espressione del volume eroso per impatto di una particella è:

$$v_t \propto V^{19/6} R^{1/3} \rho^{19/12} K_C^{-4/3} H_t^{-1/4}, \quad (2)$$

dove con i simboli presenti nella (1) e nella (2) si intende:

- $V$  velocità della particella di erodente,
- $R$  raggio della particella di erodente,
- $\rho$  densità della particella di erodente,
- $K_C$  tenacità a frattura del materiale eroso,

$H_t$  durezza del materiale eroso.

Entrambe le relazioni sopra esposte derivano da una analisi analitica del fenomeno di erosione ed i risultati che esse producono nella riproduzione di dati sperimentali non sono sempre soddisfacenti. L'attività svolta nell'ambito del progetto CERTEM è quella di analizzare il comportamento di alcuni materiali ceramici monoliti o compositi e di alcune leghe ODS (*Oxide Dispersion Strengthened*) sottoposte ad erosione da impatto di particelle in condizioni di elevate temperature. Proprio in tale situazione i dati sperimentali presenti in letteratura presentano una forte dispersione ed una notevole dipendenza dalle apparecchiature sperimentali [6]. Il progetto CERTEM ha come obiettivo quello di sottoporre componenti e sezioni di componenti in scala reale alle condizioni operative gravose che si hanno in alcuni processi avanzati dell'industria siderurgica o in quella di produzione di energia elettrica.

### 3. Burner rig esistenti

Lo sviluppo di materiali per prestazioni in condizioni severe caratterizzate da alte temperature ed ambienti corrosivi ed erosivi richiede l'utilizzo di particolari impianti sperimentali in cui possono essere riprodotte le condizioni in cui questi materiali vanno ad operare. Questi impianti sono comunemente indicati come "burner rig". Le condizioni che in essi si riescono a riprodurre sono quelle di alta temperatura (sino a 1800°C), ambiente corrosivo (con aggiunta di agenti corrosivi quali normalmente NaCl, per la simulazione di corrosione in acqua marina, o sali di S) ed ambiente erosivo (attraverso l'introduzione nei fumi di particolato).

In Figura 2 sono riportate le condizioni nominali di temperatura e velocità dei fumi di alcuni impianti

sperimentali attualmente in esercizio [7]. Queste sono messe a confronto con le condizioni nominali dell'impianto CERTEM e con le condizioni di velocità che l'impianto può raggiungere con l'apporto di alcune modifiche già prese in considerazione in fase di progetto. È infatti previsto il raggiungimento di temperature oltre i 1800°C e velocità dei fumi di circa Mach 1 su sezioni di prova di 280 x 100 mm.

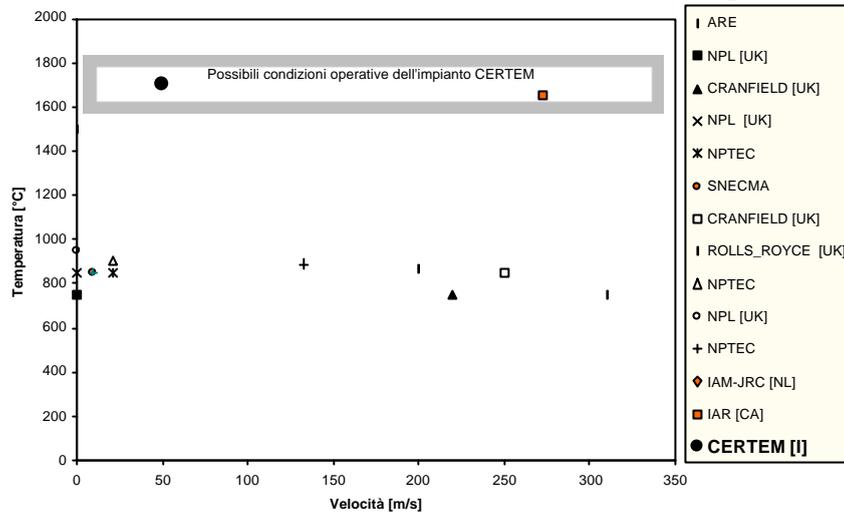


Figura 2 - Confronto tra le prestazioni dei burner rig esistenti [7].

#### 4. Condizioni operative dell'impianto CERTEM

L'impianto CERTEM può funzionare in due diverse condizioni a seconda della pressione nella camera di combustione: funzionamento in pressione (massimo 0.3 MPa) e funzionamento a pressione atmosferica. Al fine di evitare shock termici nella camera di combustione, rivestita di materiale refrattario, questa viene mantenuta ad una temperatura il più possibile costante ed ogni brusco abbassamento della temperatura dei fumi (caso in cui si studi il ciclaggio termico) viene effettuato attraverso una linea di raffreddamento che immette aria a valle della camera di combustione. La potenza termica è prodotta dalla combustione di metano ed aria; nei casi in cui sia richiesto raggiungere elevate temperature (oltre 1600°C), l'aria viene arricchita con ossigeno.

Come mostrato in Figura 3, ai fumi possono essere aggiunti elementi corrosivi ed erosivi in modo da poter studiare il comportamento dei materiali in differenti ambienti.

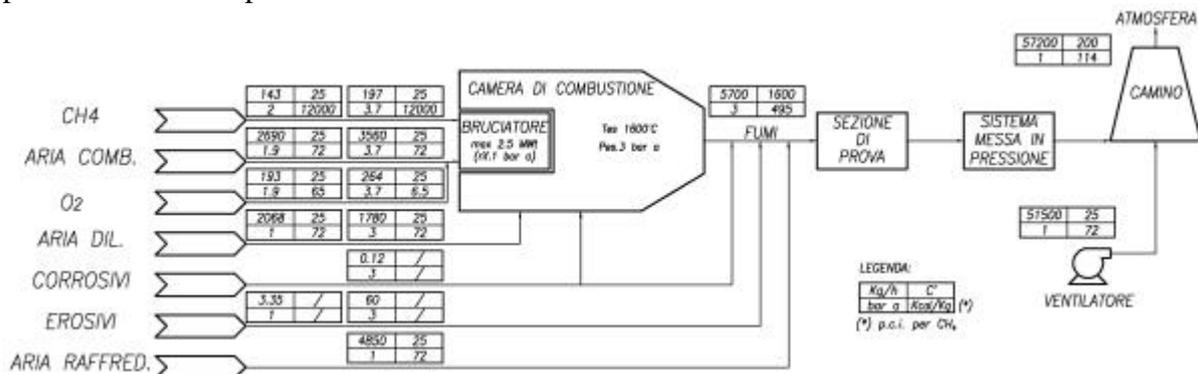


Figura 3 - Schema di processo nelle diverse configurazioni.

#### 5. Descrizione dell'impianto

L'impianto CERTEM può essere suddiviso nelle seguenti parti:

1. Sistema di generazione dei gas caldi;
2. Sistema di raffreddamento e purificazione dei fumi;
3. Sistemi di servizio prova;
4. Sistemi servizi ausiliari;
5. Sistema di controllo e supervisione.

Il generatore di gas caldi è composto da un bruciatore e da una camera di combustione. Il bruciatore in dotazione all'unità di preriscaldamento è dimensionato per la combustione di gas naturale ed aria eventualmente arricchita con ossigeno. La soluzione tecnica adottata prevede l'utilizzo di una camera di combustione di tipo SWIRL in cui i prodotti della combustione e l'aria di diluizione sono iniettati tangenzialmente mentre i gas caldi escono dalla camera di combustione attraverso un'apertura circolare in asse con la camera. A seconda delle tipologie di prove, i provini devono essere sottoposti a prove a temperatura, velocità dei fumi e pressione costanti o a ciclaggi termici.

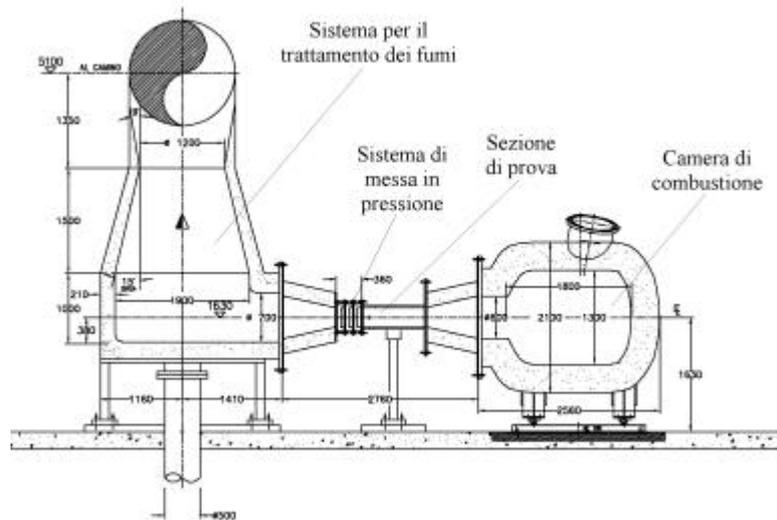


Figura 4 - Principali componenti dell'impianto CERTEM.

Il sistema di raffreddamento e purificazione dei fumi è composto da un eiettore in acciaio al carbonio a cui sono raccordate le varie sezioni di prova e da un camino. All'eiettore viene inviata, attraverso due ventilatori centrifughi in parallelo, la quantità d'aria necessaria all'aspirazione e al raffreddamento dei fumi caldi.

I sistemi di servizio prove sono i principali sistemi che devono essere predisposti per la realizzazione delle singole prove in programma. Essi comprendono: il sistema di messa in pressione, il sistema di iniezione corrosivi ed il sistema di iniezione erosivi. Il sistema di messa in pressione, che deve consentire il raggiungimento della pressione massima di 0.3 MPa, è costituito da tre elementi raffreddati ad acqua ed inseriti a valle della sezione di prova. Il primo elemento, attraverso l'apertura e la chiusura di particolari orifizi, permette la variazione della sezione di passaggio dei fumi in funzione della portata e della pressione che si intende realizzare. Il secondo ed il terzo elemento permettono di ridurre l'energia cinetica dei fumi che vanno al camino. Gli elementi corrosivi che vengono iniettati sono prevalentemente Na, Cl e S. Questi sono inseriti come sali diluiti in soluzione acquosa direttamente nella camera di combustione o a valle della stessa direttamente nei fumi. L'apparecchiatura è fornita di due sistemi di inserzione degli erosivi in funzione della prova da realizzare. Per le prove inerenti il settore energetico il materiale erosivo viene iniettato a monte della sezione di prova in un ambiente dove transitano gas caldi [8]. Per le prove inerenti il settore siderurgico, gli erosivi vengono inviati per mezzo di un fluido vettore (azoto) attraverso delle lance

immerse in un ambiente in cui transitano gas ad alta temperatura e bassa velocità.

I sistemi servizi ausiliari sono quei sistemi che permettono all'impianto di adeguarsi alle esigenze sperimentali delle singole prove. Consistono nel sistema di movimentazione della camera di combustione, nel sistema di alimentazione gas di processo e nelle linee di distribuzione di aria ed acqua di raffreddamento.

Il sistema di controllo e supervisione consente di scegliere la configurazione impiantistica, controllare il processo, memorizzare e controllare le variabili fisiche.

## 6. Attività sperimentali programmate

Le finalità dell'impianto CERTEM sono rivolte allo studio ed alla qualifica di componenti realizzati con materiali ceramici monolitici o compositi, o nuove leghe di tipo metallico per applicazioni ad alte temperature. Questi materiali sono di notevole importanza per lo sviluppo di alcune soluzioni tecnologiche relative, principalmente, ai settori energetico e siderurgico. Nel seguito sono descritte alcune particolari prove relative allo studio di componenti utilizzati in questi settori della tecnologia.

### 6.1. Settore siderurgico

Il panorama tecnologico in cui è inquadrata l'attività svolta in campo siderurgico nell'ambito del progetto CERTEM è quello di una innovazione dei processi industriali per la produzione dell'acciaio. Tra le nuove tecnologie oggi a disposizione, una importanza strategica hanno le così dette tecnologie di *smelting reduction* che prevedono la produzione diretta di ghisa a partire da carbone e minerale di ferro senza la necessità dell'apporto di coke e minerale di ferro sinterizzato. Il sistema preso in

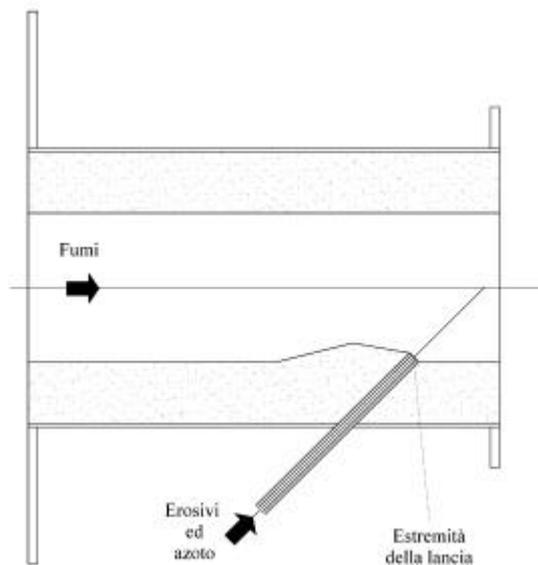


Figura 5 - Configurazione per la prova lance relative al settore siderurgico.

mostrano buone prestazioni ad alta temperatura.

Per effettuare le prove di erosione, una lancia viene inserita nella sezione di prova (Figura 5) in cui fluiscono fumi riducenti o neutri ad una temperatura massima di 1600 °C ed una pressione di 0.3 MPa con una velocità dei fumi compresa tra 1 e 15 m/s. All'interno della lancia viene fatto fluire particolato abrasivo ( $Al_2O_3$ ) con granulometria compresa tra 10 e 100  $\mu m$  trasportato da una corrente di  $N_2$  ad una velocità di 50 m/s. Le prove sono effettuate su provini di lancia del diametro

esame dal CSM per la sua compattezza e le sue potenzialità di elevate prestazioni è il *Cyclone Converter Furnace*. In tali impianti, le materie prime in forma di polvere vengono immesse attraverso due sistemi di iniezione: il primo sistema inietta nel *cyclone* minerale di ferro ed ossigeno; il secondo sistema inietta nello *smelter* polvere di carbone, ossigeno e fondenti in un ambiente composto da scoria fusa ad una temperatura prossima a 1500°C. I sistemi di iniezione sono costituiti da lance la cui estremità è immersa nel reattore. L'alimentazione in continua delle polveri delle materie prime in ambiente ad elevatissima temperatura comporta una notevole erosione delle stesse. Sull'impianto CERTEM sono allo studio nuovi materiali quali le leghe ODS che

esterno di 2 pollici ed interno di 1 pollice ed hanno durata di 2 ore.

## 6.2. Settore energetico

Una delle soluzioni più avanzate per la generazione di elettricità dal carbone è attualmente il ciclo EFCC (*Externally Fired Combined Cycle*) con il quale possono essere raggiunti rendimenti del 41-46%. In esso [9] aria compressa viene riscaldata indirettamente in uno scambiatore di calore alimentato dai fumi caldi della combustione del carbone. L'aria calda espande in turbina e viene poi inserita nella camera di combustione. Usciti dallo scambiatore, i fumi ancora caldi entrano in un

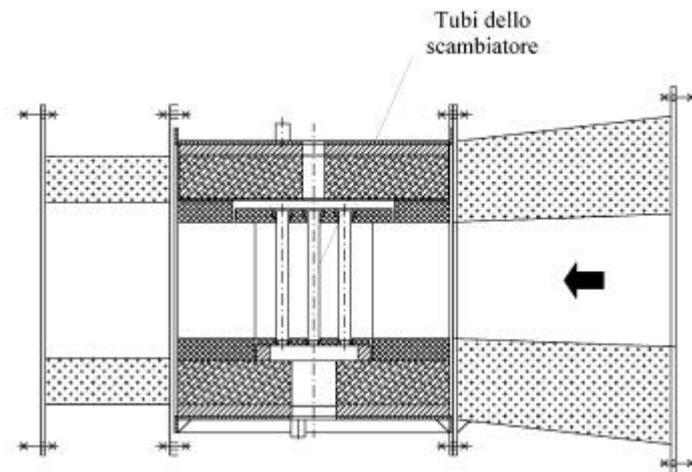
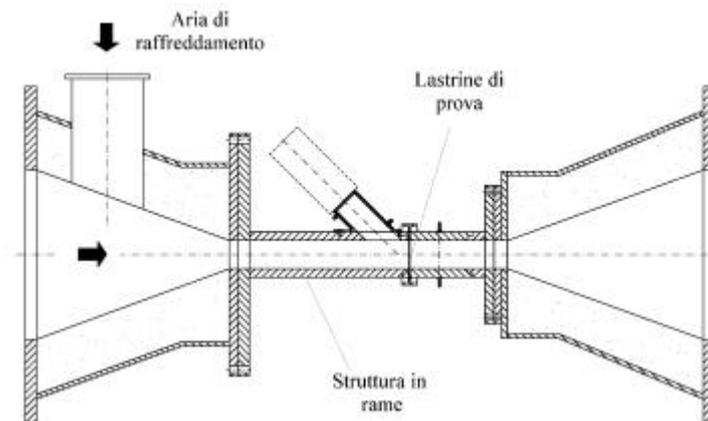


Figura 6 - Configurazione per la prova scambiatore ceramico relativa al settore energetico.



generatore di vapore (*Heat Recovery Steam Generator*) dove viene prodotto vapore da inviare in turbina. Per avere elevati rendimenti termodinamici occorre che l'aria che entra in turbina abbia una temperatura di almeno 1300 °C. Questa temperatura può essere raggiunta attraverso l'uso di uno scambiatore ceramico. Su questo componente è puntata l'attenzione della ricerca svolta con il progetto CERTEM. Come mostrato in Figura 6, un simulacro dello scambiatore di calore, costituito da schiere di tubi in carburo di silicio del diametro 2 pollici è sottoposto a prove di erosione corrosione ad alta temperatura (1400 °C). I fumi hanno una velocità nominale di 10 m/s e trasportano in sospensione particelle di SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con granulometria compresa tra 5 e 10 µm.

Una seconda applicazione dell'impianto CERTEM nel settore energetico riguarda le turbine a gas.

Poiché sempre più spesso i turbogas sono utilizzati per la produzione di energia elettrica a funzionamento continuo piuttosto che per la copertura delle richieste di picco, l'aumento di efficienza di queste macchine permette una notevole riduzione del costo di produzione dell'energia elettrica. L'aumento dell'efficienza è perseguito e raggiunto in gran parte grazie all'utilizzo di nuovi materiali per le parti calde, quali ad esempio le palette. A fianco alle superleghe metalliche a base di nichel, sono allo studio materiali ceramici monolitici e compositi sino ad oggi utilizzati solo come barriera termica nelle camere di combustione. Le prove condotte sull'impianto CERTEM prevedono lo studio di componenti di turbina, rivestimenti di camere di combustione in condizione di elevate temperature ed in ambiente corrosivo ed erosivo. Sono previsti due tipi di prove:

- Prova di corrosione da specie chimiche, durante la quale il provino o il componente viene portato alla temperatura di prova (1400 °C) ed ivi mantenuto a temperatura costante in

presenza di un flusso di gas (velocità maggiore di 60 m/s) arricchito con inquinanti (Na, Cl, S, Pb e Va);

- Prova di ossidazione per ciclaggio termico, durante la quale il provino o il componente è esposto ad un flusso di fumi (contenenti elementi corrosivi) alla temperatura massima di 1500 °C per un tempo di circa 1 ora per poi subire un ciclaggio tra la temperatura massima e quella minima di 400 °C con frequenza di 2-3 minuti, per un numero di cicli di alcune centinaia.

Le prove sono eseguite su tegole, palette, tubi e lastrine. In Figura 7 è riportata la configurazione della sezione di prova per prove su lastrine ceramiche a sezione rettangolare (10 x 3 mm). La sezione portaprovini è composta da due flangie di collegamento e da un corpo centrale formato da quattro pareti unite per mezzo di viti. Al fine di consentire il ciclaggio termico, l'intera struttura è realizzata in rame e ciascuna parte è dotata di canali interni di raffreddamento nei quali è fatta scorrere acqua.

## 7. Conclusioni

Il progetto CERTEM ha permesso di realizzare presso la Cittadella della Ricerca di Brindisi un impianto sperimentale per le prove di erosione e corrosione su componenti o sezioni di componenti in scala reale costruiti in materiali avanzati (ceramici, CMC e leghe ODS) utilizzati in processi tecnologici caratterizzati da elevate temperature ed ambienti erosivi e corrosivi. Le prestazioni attuali dell'impianto (temperatura massima 1800°C, pressione 0.3 MPa e velocità di 50 m/s) sono state determinate sulla base delle condizioni operative di alcuni processi siderurgici ed energetici attualmente allo studio. L'impianto CERTEM ha potenzialità per incrementare la velocità dei fumi fino a 1 Mach permettendo di affrontare problematiche inerenti altri settori industriali quali l'aeronautico o l'aerospaziale.

Gli attuatori del progetto (ENEA, Dip. di Ing. Mec., Nuc. e della Prod. dell'Università di Pisa, Ansaldo Ricerche, CSM e CNRS-Pastis) costituiranno un consorzio per l'esercizio dell'impianto CERTEM a seguito del completamento delle attività previste nel progetto di ricerca finanziato dalla Unione Europea.

## Bibliografia

- [1] Fontani E., Aquaro D. "*Metodiche di prova per i materiali innovativi (ceramici e metallici)*", Dip. di Ing. Mec., Nuc. e della Prod. Università di Pisa, RL 822 (99), Lug. **1999**
- [2] Lawn B. R., Wilshaw T. R., *Journal of Materials Science*, Vol. 10, pp. 1049-1081, **1975**
- [3] Wiederhorn S. M., Lawn B. R., "*Strength degradation of glass impacted with sharp particles: I, annealed surfaces*", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 62, n° 1-2, **1978**
- [4] Ruff A. W., Wiederhorn S. M., "*Erosion by solid particle impact*", in "Treatise on Materials Science and Engineering", Vol. 16, "Erosion", C. M. Preace (Academic Press, New York), pp. 69-126, **1979**
- [5] Evans A. G., Gulden M. E., Rosenblatt M., "*Impact damage in brittle materials*", *Proc. R. Soc. Lond. A*. 361, pp. 343-365, **1978**
- [6] Fontani E., Aquaro D. "*Stato dell'arte relativo alla resistenza ad erosione dei materiali per applicazioni ad alta temperatura e normative di riferimento*", Dip. di Ing. Mec., Nuc. e della Prod. Università di Pisa, RL 821 (99), Lug. **1999**
- [7] Nicholls J. R., Saunders S. R. J., "*Comparison of hot-salt corrosion behaviour of superalloys in high and low velocity burner rig*", *High Temp. Technology*, Vol. 7, n. 4, pp.

193-201, Nov., **1989**

[8] Fontani E., Aquaro D. "*Progetto CERTEM: analisi fluidodinamica del sistema di inserimento degli erosivi*", Dip. di Ing. Mec., Nuc. e della Prod. Università di Pisa, RL 826 (99), Dic. **1999**

[9] Korobitsyn M., Hirs G., "*The use of supplementary firing in an externally-fired combined cycle power plant*", Inter. Conf. on Power Eng., ICOPE '97, Tokyo, 13-17 Lug., **1997**