

Materiali avanzati per cicli a vapore ultraefficienti per la generazione "pulita" di energia elettrica

F. Bregani, A. Di Gianfrancesco, C. Guardamagna, F. Rosatelli

Le attuali tecnologie di generazione di energia elettrica, basate prevalentemente sulla produzione da combustione di prodotti fossili, appaiono suscettibili di significativi margini di miglioramento sia in termini di efficienza (con riduzione delle emissioni di CO₂), sia di ottimizzazione dei costi di generazione. Per il carbone o altri combustibili a basso costo, in competizione con i cicli combinati a gas naturale, ipotizzando cicli, cosiddetti ultrasupercritici (USC), operanti con vapore a 700 °C si può arrivare ad efficienze del 50-52% con raffreddamento in ciclo chiuso (torri) e fino al 55%, con raffreddamento in ciclo aperto con acqua di mare, e con una riduzione delle emissioni del 15% in confronto con l'attuale best-of-technology (600°C) e del 40% in confronto con gli impianti più vecchi. Questo lavoro è volto a presentare lo stato dell'arte su tali cicli USC, fornendo in particolare una panoramica sui materiali già impiegati e in fase di sviluppo, più o meno avanzato, nei componenti di nuova concezione, e sulle azioni che si stanno svolgendo in campo europeo sui materiali innovativi.

Parole chiave: produzione energia, impieghi ad alta temperatura

INTRODUZIONE

Lo sviluppo di un sistema di generazione moderno, caratterizzato da una crescente compatibilità ambientale con il territorio, da semplicità di gestione, elevata efficienza e sicurezza della fornitura, appare un elemento indispensabile per un utilizzo sostenibile della energia elettrica.

Le attuali tecnologie di generazione, per il sistema Italia basate prevalentemente sulla produzione da combustione di prodotti fossili, appaiono suscettibili di significativi margini di miglioramento sia in termini di efficienza (con riduzione delle emissioni di CO₂) sia di ottimizzazione dei costi di generazione. L'attuale parco termoelettrico nazionale ha una vita media elevata e si pone per il prossimo futuro la necessità di attuare politiche di intervento per un suo miglioramento e un rinnovo accelerato, interventi peraltro contemplati nelle "Linee guida e misure nazionali di riduzione dei gas serra" approvate dal Cipe [1].

In ambito internazionale è indicato un calendario di attività in campo scientifico e politico (Fig. 1), condiviso dai governi delle Nazioni Unite, orientato a proteggere il clima terrestre, con l'obiettivo di ridurre sotto un livello tollerabile la percentuale di emissioni di CO₂; l'ultimo evento rilevante è stato il *protocollo di Kyoto* del 1997 [2], la cui ratifica è peraltro ancora in discussione. Nel corso dell'ultimo secolo la concentrazione di CO₂ nell'atmosfera è aumentata di circa un quarto e più del 20% di quella prodotta da attività umane deriva dalla generazione di energia elettrica. In Europa entro il 2010 le emissioni di CO₂ dovranno essere ridotte dell'8% rispetto ai valori del 1990 [3]; per l'Italia l'obiettivo è del 6,5% di cui oltre il 20% dovrà essere a cura del sistema elettrico [1].

Il processo di generazione più diffuso è certamente il ciclo a vapore, tipico della generazione con carbone e olio, ma anche con combustibili poveri. In Italia oltre l'80% del parco

di generazione termoelettrica utilizza questa tecnologia la cui efficienza di generazione è determinata dalla temperatura del vapore in ingresso turbina. La disponibilità di nuovi materiali (acciai e leghe speciali), operanti in modo sicuro e affidabile a temperature più elevate, permette significativi aumenti di efficienza e notevoli riduzioni delle emissioni di CO₂.

Ipotizzando infatti cicli operanti con vapore a 700 °C si può arrivare ad efficienze del 50-52% con raffreddamento in ciclo chiuso (torri) e fino al 55%, con raffreddamento in ciclo aperto con acqua di mare, con una riduzione delle emissioni del 15% in confronto con l'attuale *best-of-technology* (600°C) e del 40% in confronto con gli impianti più vecchi. In Fig. 2 è mostrato l'aumento di efficienza negli impianti a vapore ottenuto negli ultimi decenni con i cosiddetti cicli ultrasupercritici (USC), grazie soprattutto alla applicazione di nuovi materiali [4].

A supporto di una estensiva diffusione dei cicli USC sono in atto programmi di ricerca, nazionali ed internazionali, in Europa, in Giappone e negli Stati Uniti (Fig. 3), che coinvolgono i maggiori operatori mondiali del settore energetico [3]. Per quanto riguarda il panorama italiano della ricerca in questo campo, allo scopo di presentare le azioni in corso in ambito nazionale e discutere i possibili sviluppi sui cicli a vapore, il Comitato Tecnico Materiali per l'Energia dell'AIM ha indetto una Giornata di Studio dal titolo "Generazione di energia efficiente e pulita: il ruolo dei materiali per i cicli a vapore a più alta temperatura" che si è tenuta a Milano il 23 Giugno 2000: in quest'occasione sono stati riuniti industrie operanti nel settore, produttori di materiali e costruttori, enti, centri di ricerca e università interessati al tema.

Questo lavoro è volto a presentare lo stato dell'arte sui cicli a vapore ultrasupercritici, fornendo in particolare una panoramica sui materiali già impiegati e in fase di sviluppo, più o meno avanzato, nei componenti di nuova concezione, e sulle azioni che si stanno svolgendo in campo europeo sui materiali innovativi per tali cicli. Esso costituisce una sintesi di alcune delle principali memorie presentate alla giornata di studio sopra citata.

F. Bregani, C. Guardamagna, CESI, Milano
A. Di Gianfrancesco, Centro Sviluppo Materiali, Roma
F. Rosatelli, Ansaldo Ricerche, Genova

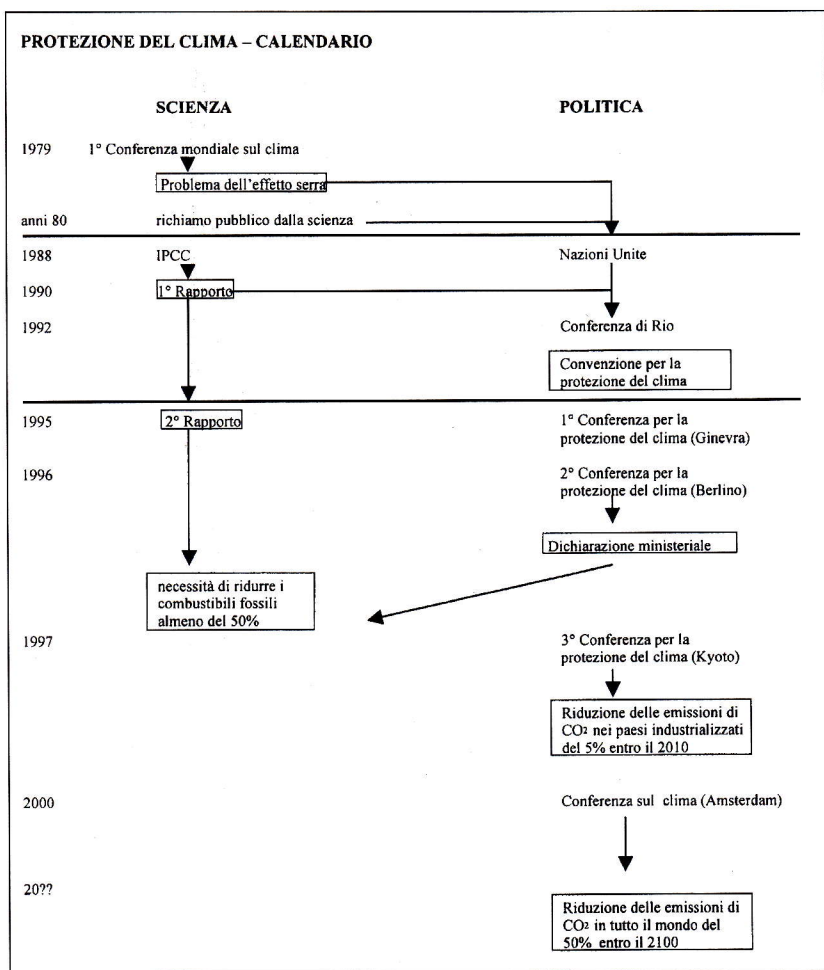


Fig. 1 - Calendario delle attività in campo scientifico e politico al fine di proteggere il clima terrestre [2].

Fig. 1 - Calendar of activities in science and politics to protect the earth climate.

	Unità	MW
ARGENTINA	3	930
AUSTRIA	1	405
CINA	2	1.254
DANIMARCA	8	2.663
GERMANIA	29	7.228
ITALIA	16	10.440
GIAPPONE	99	60.515
RUSSIA	1	100
COREA DEL SUD	2	1.000
SPAGNA	3	1.035
PAESI BASSI	4	2.560
GRAN BRETAGNA	1	375
USA	164	110.009
Totale in esercizio	333	198.514

Tab. 1: Impianti super critici operativi nel mondo [5].

Table 1: Super critical power plants operating in the world.

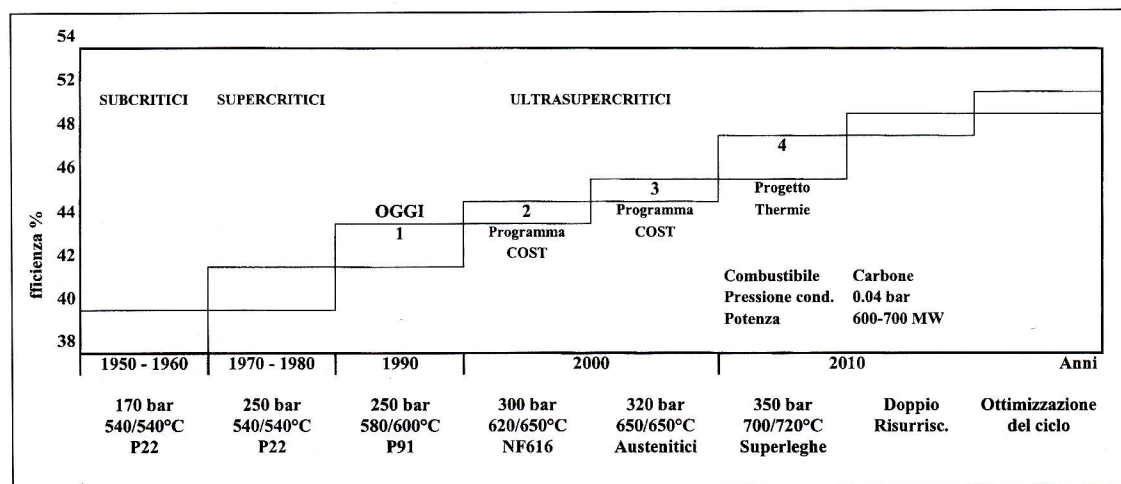


Fig. 2 - Sviluppo degli impianti a vapore: verso rendimenti del 50% [5].

Fig. 2 - Steam power plant development: the efficiency trend is to 50%.

CICLI A VAPORE ULTRASUPERCRITICI

L'utilizzo del carbone nella generazione di energia elettrica rimarrà un fattore critico di sviluppo ancora per molti anni. In Europa esso è una valida alternativa alla continua espansione del gas naturale nei cicli convenzionali; i Paesi ad elevato tasso di crescita economica dell'Estremo Oriente, invece, si baseranno prevalentemente sul carbone per la loro capacità produttiva, che sta aumentando ad un tasso di crescita annuo impressionante. Il 62% del mercato di impianti a vapore, infatti, è ubicato in Asia e la domanda è concentrata nelle taglie da 300-400 MW e superiori a 600 MW, ad opera dei cosiddetti *Independent Power Producers* - IPP. La richiesta di impianti a vapore ad alta efficienza cresce pertanto anche nei mercati in via di sviluppo. D'altro canto, nonostante il mercato degli impianti per la ge-

nerazione di energia in Europa e in Nord America sia attualmente dominato dagli impianti turbogas a ciclo combinato [5], nuovi impianti produttivi a carbone sono stati realizzati e sono in fase di costruzione per ragioni strategiche anche in vari paesi sviluppati come la Germania, il Giappone e i Paesi Scandinavi. Un incremento dell'uso del carbone è propugnato da alcuni anche in Italia nell'ambito della diversificazione energetica per fronteggiare il rincaro dei prezzi del petrolio: è auspicato un aumento dal 7 al 10% del carbone, con l'utilizzo di tecnologie più pulite [6].

La tecnologia per la produzione di energia elettrica in impianti a vapore alimentati a polverino di carbone è rimasta praticamente bloccata per molti anni al limite tradizionale dei 1000 °F (538 °C di temperatura del vapore surriscaldato), principalmente per i limiti imposti dall'utilizzo di acciai ferritici basso-legati della classe P22/T22.

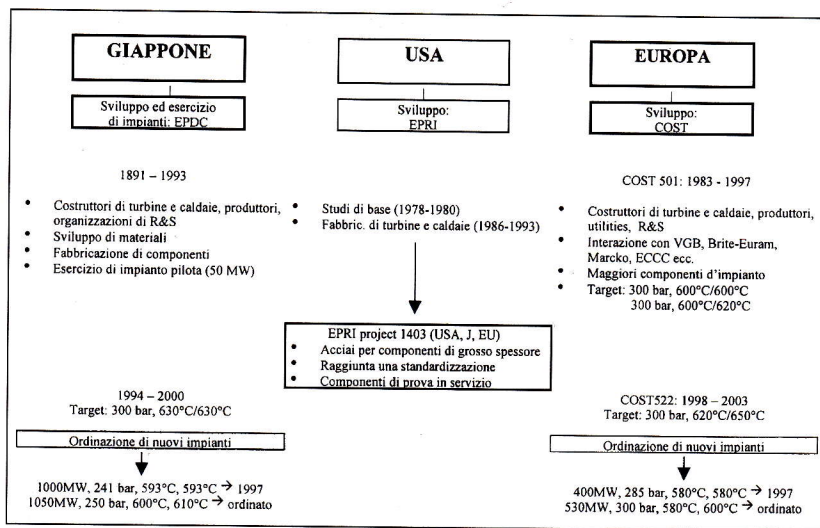


Fig. 3 - Progetti internazionali su impianti a vapore di tipo avanzato [3].

Fig. 3 - International projects on advanced steam power plants.

Impianto	Unità	MW	Anno	Combustibile
Brindisi Sud	4	660	1992	Carbone
Porto Tolle	4	660	1980	Olio
Torvaldliga N	4	660	1984	Olio
Montalto di Castro	4	660	1995	Olio/Gas N.
La Spezia	2	600	1967	Carbone
Bahia Blanca	2	310	1987	Olio/Carbone
Esbjerg	1	430	1992	Carbone
Avedøre 2	1	430	1999	Carbone

Tab. 2: Esperienza Ansaldo negli impianti supercritici [5].

Table 2: Ansaldo experience in supercritical power plants.

	Convenzionali Sotto Critici	Super Critici Convenzionali	Super Critici Avanzati
Pressione vapore SH (bar)	170	250	300
Temp. vapore SH1/SH2 (°C)	540 / 540	540 / 540	583 / 600
Temperatura acqua alimento (°C)	290	290	310
Temperatura acqua condens. (°C)	30	30	30
Consumo di carbone (t/h)	236	236	236
Efficienza netta (%)	40	42	44
Output netto (MW)	642	674	706
Costi relativi (%)	100	101.3	103.4
Costo relativo per kW (%)	100	96.45	94.04

Tab. 3: Confronto costi/prestazioni per gli impianti supercritici [5].

Table 3: Costs/performances for supercritical power plants.

Contaminante	Unità di misura	Carbone			Olio			Gas Naturale		
		C	ASC	USC	C	ASC	USC	C	ASC	USC
SOx	g/kWh	1.339	1.157	1.018	1.227	1.06	0.932	0	0	0
NOx	g/kWh	0.669	0.578	0.508	0.614	0.53	0.466	0.609	0.542	0.477
Polveri	g/kWh	0.168	0.145	0.127	0.153	0.132	0.116	0	0	0
CO ₂	kg/kWh	0.921	0.796	0.7	0.743	0.642	0.565	0.491	0.437	0.384

C = Sub Critico Convenzionale ASC = Super Critico Avanzato USC = Ultra Super Critico

Tab. 4: Rilascio dei contaminanti per categoria di impianto e tipo di combustibile [5].

Table 4: Contaminants for different types of cycle and fuel.

Sono ormai numerosi gli impianti cosiddetti supercritici, quelli in cui la temperatura del vapore supera i citati 538 °C, attualmente operativi nel mondo: si veda in Tab. 1 la loro ubicazione e la potenza complessiva in essi installata. In particolare Ansaldo ha partecipato alla progettazione e alla realizzazione di ben 9 impianti supercritici le cui caratteristiche sono riportate in Tab. 2. Di importanza per il panorama italiano è l'impianto Enel-Produzione di La Spezia (2x600 MW), progettato e costruito negli anni '60: alimentato a carbone ed olio costituisce uno degli impianti più avanzati dell'epoca, con doppio surriscaldamento a temperature superiori a 1000 °F (primo surriscaldamento a 555 °C e secondo a 568 °C).

In Tab. 3 vengono posti a confronto i costi e le prestazioni degli impianti super critici, convenzionali e avanzati, con quelli sub critici: i punti di forza degli impianti super critici di tipo avanzato sono essenzialmente una efficienza superiore ed un minore impatto ambientale. Questi impianti risultano essere lo "stato dell'arte" dal punto di vista tecnologico ancora per i prossimi 5-7 anni.

L'impianto supercritico più avanzato del mondo è attualmente quello di Avedøre 2, in costruzione a Copenhagen (DK), il cui rendimento netto previsto è pari al 47.2%.

I parametri del vapore dell'impianto sono:

- pressione di 300 bar;
- temperatura SH 583 °C;
- temperatura RH 600 °C.

L'impianto è previsto avere una potenza elettrica pari a 535 MW e potenza termica fino a 618 MJ/s.

Ansaldo Energia sta realizzando per questo impianto la turbina a vapore, il generatore e la caldaia per biomasse.

La tecnologia degli impianti supercritici è in continuo sviluppo, così come mostrato in Fig. 2 dove è riportato il trend per il raggiungimento di rendimenti sempre maggiori in relazione all'impiego di nuovi materiali in corrispondenza all'innalzamento dei parametri operativi. Si noti che attualmente l'utilizzo di acciai ferritici alto legati, quale ad esempio il P91, permette di arrivare a rendimenti del 45% con pressioni di 250 bar e temperature di 580/600°C.

Infine la Tab. 4 presenta una stima del rilascio di emissioni contaminanti per categoria di impianto (sub critico convenzionale, super critico

Memorie

Tipo	Sigla	C	Si	Mn	Cr	Mo	W	V	Nb	Co	Ti	Cu	B	N	Altri	10 ⁵ h a 600°C (MPa)	Livello di sviluppo
2Cr	T22	0.12	0.3	0.45	2.25	1.0										41	1
	T23	0.07	<0.5	0.35	2.25	0.15	1.6	0.25	0.06			<0.1				50	3
	T24	0.8	0.3	0.5	2.4	1		0.25			0.075					60	3
	2S*	0.06	0.2	0.5	2.28	0.09	1.6		0.27	0.04			0.0044			79 ?	4
	2C*	0.06	0.01	0.01	2.23	0.11	1.64		0.27	0.05			0.98	0.0028		83 ?	4
	2R*	0.06	0.06	0.05	2.3	0.1	1.54		0.24	0.04				0.0035	Re0.56	115 ?	4
5CrTS	0.11	0.35	0.5	4.8	0.5										29	1	

Tab. 5 - Componenti caldaia (540-580°C): acciai ferritici bassoalegati.
Table 5: Low alloy ferritic steels for boiler components (540-580 °C).

Tipo	Sigla	C	Si	Mn	Cr	Mo	W	V	Nb	Co	Cu	B	N	Altri	10 ⁵ h a 600°C (MPa)	Livello di sviluppo	
9-12	T9	0.12	0.6	0.45	9.0	1.0									31	1	
Cr	X20	0.2	0.3	0.55	12.0	1.0		0.25							53	1	
	T91	0.1	0.4	0.45	9.0	1.0		0.2	0.08				0.05		94	1	
	E911	0.1	0.2	0.35	9.0	1.0	1.0	0.2	0.05				0.07		105	3	
	NF616	0.07	0.06	0.45	9	0.5	1.8	0.2	0.05				0.004	0.06		115	3
	HCM 12A	0.1	0.1	0.6	11	0.4	2.0	0.2	0.05			1.0	0.003	0.06		134?	3
	12R	0.08	0.06	0.51	11.5	0.15	2.68	0.2	0.08	2.5			0.002 8	0.046	Re0.5 7	95?	3
	COST 522	.12 .19	0.1 0.3	0.5 0.8	11.1 12.2	1.5	0-0.55	0.25	0.06	0-3.1	0-0.5	0.003 0.006	0.01 0.06	Ti		>115?	4 4
Thermie	0.12	.28 .74	.22 .83	8.6 12.3	0.16 1.86	0.7-2	2-37	0.06	1.3-4.8		0.002 0.006	0.1 0.1	Ce0.0 5		>115?	4	

Tab. 6 - Componenti caldaia (580-650°C): acciai ferritici altoalegati.
Table 6: High alloy ferritic steels for boiler components (580-650 °C).

Acciaio	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	W	Nb	Co	V	Cu	B	N	Ti	10 ⁵ h aT°C (MPa)	Livello di sviluppo
Esshete 1250	0.06	0.2	5.5	14-16	9-11	0.8		0.75		0.3		0.03			700-50	1
	0.15	1.0	7.0			1.2		1.25				0.09				
Super 304H	0.07	<0.3	<1.0	17-19	7.5			0.3			2.5		0.05		700-72	2
	0.13				10.5			0.6			3.5		0.12			
AISI 310N	0.05	0.25	0.9	24	17-23			0-0.6					0.03		650-104	1
	0.07	0.5	1.2	25.7									0.35			
NF709	0.08	0.05	1.1	20	25	1.5		0.27				0.005	0.2	0.035	700-70	2
18Cr10Ni2CuTiNb	0.1	0.2	1.6	18	10			0.3			3.0	0.003		0.2	700-78	3
17Cr14Ni3CuMo	0.11	0.5	0.8	15.7	14	2.5		0.4			3.0	0.003		0.2		3
I.4910	<0.04	<0.75	<2.0	17	13	2.4							0.003 5	0.14		3
TP347H FG	0.07	<0.75	<2.0	18.5	11			0.56							700-48	3
HR6W	<0.1	<1.0	<2.0	23	40	6		<0.4				0.003		0.2	700-90	4
SAVE 25	0.1	0.1	1	23	18.5		1.5				3.3		0.2			4
JAP 1	0.05	0.5	2	18	13	0.2	3	0.3		0.2			0.12	0.06	700 110 ?	4
JAP 2	0.05	1	1	22	25	0.2	3.5	0.35					0.12	0.06	700 120 ??	4
New Thermie	0.08	0.02	0.5	22-24	25	<0.01	2-3.5	0.3 0.5	0-1.5		0-3	0.004	0.18 0.35	0-0.04	700 100?	4

Tab. 7 - Componenti caldaia (650-720°C): acciai inossidabili austenitici.
Table 7: Austenitic stainless steels for boiler components (650-720 °C).

5/2001

Acciaio	C	Si	Mn	Cr	W	Mo	Ni	V	Nb	N	B	Co	Livello di sviluppo
BO	0.1	0.18	0.55	9.21	-	1.5	0.11	0.23	0.063	0.015	0.018		1
B2	0.17	0.07	0.06	9.34	-	1.55	0.15	0.27	0.064	0.015	0.01		2
FB4	0.18	0.08	0.76	9.2		1.49	0.15	0.25	0.05	0.012	0.008		
E	0.12	0.1	0.45	10.39	0.81	1.06	0.74	0.18	0.045	0.052	0.0002		2
F	0.11	0.03	0.52	10.2		1.42	0.58	0.18	0.05	0.056	0.001		3
FB2	0.13	<0.8	0.45	9.2	<0.05	1.5	0.15	0.2	0.05	0.025	0.008		3
New COST522	0.025-0.18	<0.14	0.05-2.3	9.9-11.5	0-1	0-1.6	0.1-0.5	0.2-0.6	0.02-0.07	0.015-0.15	0.008-0.01	2.8-6.2	4

Tab. 8 - Componenti di turbina: acciai per rotori integrali forgiati.

Table 8: Forged steels for turbine rotor.

Acciai di base	G-X22CrMoV 12 I (DIN 17245)	X10CrMoVNbN 9 I (P 91)	X7CrCoMoVNb 11 6 (FV 535) e COST 501 Acciai per Rotori
Tipo	Boro	Mo, MoW	WNb, CoB, CoWNB, CoWB
COST 501 Round 1 (83-85)	Plus: B = 250ppm Nb = 0.08% Mod.: C, Cr, Mo, V G-X10CrMoVNbB 9 I G-X19CrMoVNbB 9 I Creep test: 10.000h		
COST 501 Round 2 (86 - 92)		Plus: (W=1%) Mod.: C, Cr, Trattamenti termici C: G-X12CrMoVNbN 10 I	
COST 501 Round 3 (93 - 97)		Migliori candidati C: G-X12CrMoVNbN 10 I CT: G-X12CrMoWVNbN 10 I I CD2: G-X12CrWCoMoVNbNB 9 2 I CE2: G-X12CrCoMoWVNbN 9 2 I CF2: G-X10CrMoCoVNbN 10 I CB2: G-X12CrMoCoVNbB 9 I	Plus: (W=1-2%), B=40-110ppm Mod.: C, Mn, Ni, Cr, Co, Mo, V, Nb, (N) CB1: G-X12CrCoMoVNbB 9 I
COST 522 (96 - 02)		CT: G-X12CrMoWVNbN 10 I I Creep test max: 60.000h	Candidato migliore R.3 → CB2: G-X12CrCoMoVNbB 9 I Sulla base di CB2 → influenza di C, Cr, Co, W CB5: G-X13CrCoMoVNbB 10 3 I CB6: G-X13CrCoMoVNbB 11 3 I CB6: G-X17CrCoMoVNbB 11 3 I CB9: G-X17CrCoMoVNbB 11 5 I CB10: G-X13CrCoMoWVNbB 10 3 I CB11: G-X17CrCoMoWVNbB 11 3 I

Tab. 9 : Nuovi acciai per casse turbina e corpi valvola sviluppati nei programmi COST.

Table 9: New cast steels for turbine casing and body chest valves developed in COST Programmes.

Acciaio	C	Ni	Fe	Cr	Mo	V	Co	Nb	Mn	Si	N	W	Al	Ti	Livello di sviluppo
155	0,12	20	bal	21	3	2.5	20	1	1.5	<1	0.15				1
230	0.1	bal	3	22	2		<5		0.5	0.4		14	0.3		1
263	0.06	51		20	5.9		20		0.4	0.25			0.45	2.2	1
Waspaloy	0.08	bal	2	19.5	4.2		13.5		0.1	0.15			1.3	3	1
IN617	0.1	53	1.5	22	9		12						1.2	0.3	3
IN625	0.05	61	2	21	9			3.6					0.2	0.2	3
IN718	<0.08	52.5	bal	19	3.1		<1	5.2	<0.35	<0.35			0.6	1	3
IN901	0.05	42.5	bal	13	5.8		<1		<0.4	<0.4			0.3	2.9	3

Tab. 10 - Superleghe per rotori integrali forgiati o dischi turbina o casse turbina per 700°C.

Table 10: Superalloys for turbine forged rotors, discs and casing at 700°C.

Acciaio	C	Ni	Fe	Cr	Mo	V	Co	Nb	Mn	Si	N	W	Al	Ti	Cu	Livello di sviluppo
AISI 403	<0.15		bal	12.5					<1.0	<0.5						1
AISI 410	<0.15	<0.75	bal	12.5	<0.5				<1.0	<1.5					<0.5	1
AISI 416	<0.15	<0.5	bal	112.5					<1.25	<1.0					<0.5	1
PH17-4	<0.07	4	bal	16.5					<1.0	<1.0					4.0	1
PH15-7	<0.09	7.2	bal	15	2.5				<1.0	<1.0			1.2			1
PH17-7	<0.09	7.0	bal	17					<1.0	<1.0			1.1			1
Waspaloy	0.08	bal	2	19.5	4.2		13.5		0.1	0.15			1.3	3		3
IN738 LC	0,12	bal	0,2	16	1,5		8,0	1,0	<0,1	<0,1		2,5	3,4	3,3	<0,1	3

Tab. 11 - Acciai e leghe per pale turbina forgiate o microfuse.

Table 11: Steels and alloys for forged and microcast blades.

Acciaio	C	Ni	Fe	Cr	Mo	V	Co	Nb	Mn	Si	N	Cu	Al	Ti	Livello di sviluppo
40CrMoV 4 6	0.4		bal	1.1	0.6	0.3			0.65	<0.4					1
21CrMoV 5 7	0.21	<0.6	bal	1.35	0.6	0.3			0.65	<0.4			<0.03		1
20CrMoVTiB 4 10	0.2	<0.2	bal	1.35	0.65	0.3			0.6	<0.4		B 0.005		0.05	1
X19CrMoNiNbV 11 1	0.2	0.4	bal	10.8	1.0	0.7		0.4	0.65	<0.5	0.075				2
X21CrMoNiV 12 1	0.12	0.6	bal	10.8	1.0	0.3			0.65						2
IN783		28.5	bal	3				34	3			<0.5	5.4		3
Haynes 242	0.03	bal	<2	8	25		<2.5		<0.8	<0.8					3
Termospan		24.5	bal	5.5				29	4.8	0.25			0.45	0.85	3
Nimonic 80A	<0.1	bal	<5	19.5			<2		<1.0	<1.0			1.2	2.2	3
IN718	<0.08	52.5	bal	19	3.1		<1	5.2	<0.35	<0.35			0.6	1	1
A286	0.04	26	55	15	1.25	0.3						B 0.005	0.2	2.0	1

Tab. 12 - Materiali per bulloneria di turbina.

Table 12: Turbine bolting materials.

avanzato e ultra super critico) e tipo di combustibile (carbone, olio, gas naturale).

EVOLUZIONE E STATO DELL'ARTE SUI MATERIALI

In questo paragrafo si presentano in modo sintetico le linee di sviluppo dei materiali per impieghi in componenti di centrali termoelettriche a vapore [7]. I requisiti che questi devono avere sono una elevata resistenza a creep a lungo termine, una sufficiente resistenza all'ossidazione, elevata tenacità e resistenza all'infragilimento, oltre a possedere una buona lavorabilità ai fini della realizzazione di componenti anche di grandi dimensioni quali i rotori, le casse turbina e le tubazioni e i collettori del vapore [8, 9].

Vengono presi in considerazione le principali tipologie di componenti:

1. componenti caldaia (*waterwall*) con temperature di esercizio fino a 580 °C;
2. tubazioni scambiatore con temperature di esercizio fino a 650 °C;
3. tubazioni surriscaldatore e risurriscaldatore con temperature di esercizio a 650-720 °C;
4. rotori integrali con temperature di esercizio inferiori fino a 650 °C;
5. casse turbina con temperature di esercizio inferiori fino a 650 °C;
6. rotori o dischi turbina e casse turbina con temperature di esercizio inferiori fino a 700 °C;
7. pale turbina;
8. bulloneria.

Per ogni tipologia sono indicati i materiali già impiegati o candidati all'impiego negli impianti a vapore di nuova realizzazione in diverse categorie corrispondenti alle fasi di sviluppo raggiunto:

- consolidato, cioè quelli sviluppati negli anni '60-80 e di uso corrente in impianti sub critici,
- attuale, cioè quelli sviluppati nella prima metà degli anni '90 e già in esercizio in impianti super critici
- immediato futuro, cioè quelli sviluppati nella seconda metà degli anni '90 e dei quali è iniziata o è prossima la sperimentazione a livello industriale in impianti ultra super critici
- a medio e lungo termine, attualmente in fase di studio, per i nuovi programmi di impianti ultra super critici ad elevate temperature e pressioni del vapore.

Nelle tabelle da 5 a 12, per ogni tipologia di componenti, sono riportati i materiali impiegati o di possibile impiego classificati con numeri da 1 a 4, come indice dei diversi livelli di sviluppo:

- (1) materiali consolidati;
- (2) materiali in esercizio negli impianti supercritici;
- (3) materiali in fase di sperimentazione e di impiego nell'immediato futuro;
- (4) materiali per l'impiego nel futuro, a lungo termine, a più alte temperature.

Una sintesi delle tabelle evidenzia quanto segue [8, 10]. Per quanto riguarda i componenti di caldaia (*waterwall*), il target dei 580 °C non può essere raggiunto con i materiali convenzionali del tipo T22 (2.25 Cr): un sostanziale aumento della resistenza a creep ed un livello non elevato di durezza (al fine di evitare problemi di *stress-corrosion* in corri-

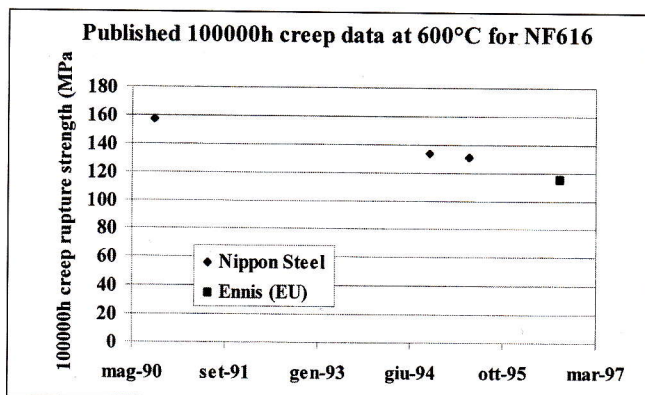


Fig. 4 - Previsione di carico per ottenere la rottura in 100000 ore per l'acciaio NF616 [7].

Fig. 4 - NF616 steel: stress levels prevision for rupture in 100000 hrs.

spondenza delle saldature) possono essere ottenuti grazie all'aggiunta in lega di elementi quali il W e il Ti (T23 e T24), in modo da poter aumentare la temperatura sul componente di 50-70 K.

Per i componenti di grosso spessore (collettori e tubazioni del vapore) gli acciai ferritici alto legati (9-12% Cr) sono stati man mano migliorati e si è passati al P91 e ai nuovi acciai contenenti 1-2% di tungsteno, quali l'E911, sviluppato nel programma europeo COST501, o i giapponesi NF616 (P92) e HCM12A/P122. In particolare con questi ultimi la resistenza a creep è stata migliorata addirittura del 35%. Infine sono segnalati i materiali attualmente in fase di sviluppo nell'ambito della nuova azione COST522 e del progetto Thermie USC-700, descritti nel successivo paragrafo.

La complessità delle leghe in particolare per i componenti caldaia in nuovi ferritici è così elevata che non risultano agevoli le previsioni del comportamento a creep e della evoluzione della microstruttura. A titolo di esempio nella Fig. 4 viene riportata la sequenza delle previsioni effettuate sul carico che genera a 600 °C la rottura in 100000 ore per l'acciaio NF616 dai giapponesi nella prima fase di sviluppo, e quindi basate su alte sollecitazioni e tempi brevi, e quella ricavata dopo alcuni anni e un numero maggiore di dati sperimentali a carichi più bassi e tempi a rottura più lunghi. Si noti che si è passati da 158 a 118 MPa con una riduzione del 25% dalla prima previsione.

Per le tubazioni surriscaldatore e risurriscaldatore, date le condizioni di esercizio molto severe sia dal punto di vista della corrosione che della resistenza a stress meccanici (il target in temperatura è 650-720°C), devono essere impiegati acciai inossidabili austenitici, in quanto le temperature in gioco non permettono l'utilizzo dei martensitici, limitati ad un massimo di 575-625°C. Per parametri del vapore sempre più spinti, il 18% di Cr può non essere più sufficiente: sono dunque in fase di sviluppo (in Giappone ma anche in Europa nel Thermie) acciai contenenti il 20 e anche 25% di Cr.

Acciai forgiati per rotor integrali sono stati sviluppati nell'ambito del progetto europeo COST501, come evoluzione della classe dei materiali al 12% Cr, grazie all'aggiunta di elementi come Mo, W, B: in questo modo è stata aumentata la resistenza a creep senza peraltro che venissero modificate le altre proprietà fondamentali come la tenacità a frattura e la resistenza a fatica oligociclica. Anche in questo caso, quanto sviluppato attualmente nel progetto europeo COST522 costituisce l'ultimo stadio dell'evoluzione di questi materiali.

Un discorso analogo vale per gli acciai fusi per casse turbine e valvole, dove variazioni del contenuto di elementi in lega come B, Co e N hanno determinato l'aumento della resistenza a creep dei 9Cr tradizionali.

In alcuni casi specifici, quali ad esempio i rotor, le casse turbina e le pale previste nei progetti più innovativi si ipotizza l'impiego non solo di acciai, ma di leghe a base Ni ormai consolidate per altre applicazioni, per esempio aeronautiche. In questo caso sono necessarie però sperimentazioni aggiuntive in quanto i tempi di utilizzo previsti sono nettamente superiori e non si conoscono le caratteristiche di scorrimento a tempi superiori alle 5000-10000 ore o il comportamento a ossidazione-corrosione in vapore per tempi lunghi. Pertanto anche in questo caso nelle tabelle, a tali materiali è stato attribuito il numero 3 o 4.

Infine, leghe di Fe e/o Ni sono già utilizzate o in fase di sperimentazione per pale turbina forgiate o microfuse, mentre acciai al 12% Cr e leghe a base Ni sono state introdotte per la bulloneria di turbina.

ATTIVITÀ DI SVILUPPO E PROGETTI DI RICERCA IN CORSO

A livello nazionale, europeo e mondiale sono in corso programmi di ricerca volti in particolare allo studio e allo sviluppo di nuovi materiali per gli impianti ultrasupercritici.

In Giappone numerosi produttori di acciai, costruttori di impianti e anche utilities sono impegnati in programmi di sviluppo di acciai al 9-12 %Cr, coordinati dall'EPDC (Electric Power Development Co.), che prendono origine dagli studi sui materiali ferritici resistenti al creep e che già attualmente trovano applicazione in impianti operanti a 600 °C. EPDC ha già completato la sperimentazione relativa a impianti ultrasupercritici operanti a 650 °C; attualmente obiettivo delle attività di ricerca è il raggiungimento di 700°C con un'efficienza pari a 46%: come materiali di caldaia si adottano leghe a base nichel, oltre agli acciai ferritici e/o austenitici.

Negli Stati Uniti, l'EPRI (Electric Power Research Institute) si è fatto promotore di un progetto di ricerca (Improved Coal Fired Power Plant ICPP-RP 1403), che coinvolge le utilities americane e industrie manifatturiere, anche europee e giapponesi, il cui obiettivo finale è la validazione di acciai ad alto Cr quali NF616 e l'HCM12A per l'impiego in componenti a grosso spessore (collettori). Inoltre, il Dipartimento dell'Energia (DoE) statunitense ha stanziato finanziamenti per programmi di ricerca volti allo sviluppo di materiali avanzati il cui utilizzo permetta di ottenere i seguenti obiettivi:

- efficienza 45%, 1200 °F (650 °C), 3500 Psi entro il 2005;
- efficienza 50%, 1400 °F (760 °C), 4500 Psi entro il 2010;
- efficienza 55%, 1600 °F (870 °C), 4500 Psi entro il 2015.

In Europa [11], a partire dal gennaio 1998 è stato avviato un progetto per lo sviluppo di un impianto a vapore di tipo avanzato (700 °C) alimentato a carbone polverizzato (pulverised coal-fired), la cui prima fase della durata di 6 anni è prevista concludersi nel 2003, con un impegno di oltre 21 Meuro. Esso è supportato dalla Unione Europea (DG XVII) nell'ambito dei programmi Thermie del 4° Programma Quadro e dal governo svizzero. Obiettivo principale del progetto è la costruzione e la dimostrazione dell'esercizio di un impianto di tipo avanzato, alimentato a carbone polverizzato, che risponda in particolare ai seguenti requisiti:

- temperatura del vapore di 700-720°C;
- efficienza del 50-55%;
- riduzione delle emissioni di CO₂ pari al 15%.

Lo schema di principio dell'impianto è riportato in Fig. 5. Sono considerate due taglie, rispettivamente con potenza di 400 e 1000 MW. Lo studio intende valutare la possibilità di utilizzare anche le biomasse come combustibile. La durata totale del progetto è prevista di 17 anni, con l'inizio della costruzione dell'impianto dimostrativo pianificata per il 2007.

L'ipotesi guida del progetto considera di fondamentale importanza lo sviluppo di nuovi materiali in grado di offrire

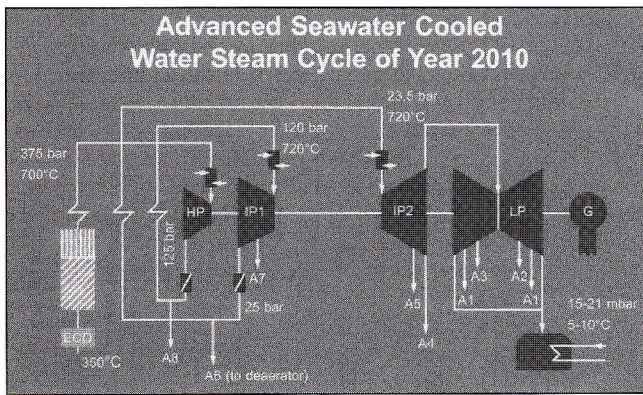


Fig. 5 - Schema dell'impianto USC allo studio nell'ambito del progetto Thermie USC-700.

Fig. 5 - Diagram of the advanced USC steam plant developed in the frame of the USC-700 Thermie project.

maggiori prestazioni in termini di condizioni di esercizio. Al progetto, coordinato da *Elsamprojekt* (Danimarca), partecipano 40 organizzazioni provenienti da 11 Paesi europei (Danimarca, Gran Bretagna, Francia, Germania, Paesi Bassi, Portogallo, Svezia, Italia, Svizzera, Spagna, Finlandia): partecipano produttori di materiali, costruttori di componenti e impianti, tra cui Ansaldo, *utilities* e società ed istituti di ricerca, tra cui CSM e CESI.

Il progetto è articolato in tre gruppi: Generatore di Vapore (caldaia), Turbina e Processo. Esso prevede in tutto 7 fasi di sviluppo, che riguardano lo studio di fattibilità, la valutazione proprietà dei materiali, la progettazione dei componenti critici e la loro dimostrazione/realizzazione, i criteri di costruzione da adottare e la effettiva progettazione e costruzione dell'impianto dimostrativo, e da ultimo l'esercizio dell'impianto stesso.

Nel gruppo Generatore di Vapore, le attività sui materiali sono articolate in tre *task*, rispettivamente sugli acciai ferritici per tubazioni o collettori che rispondano ai requisiti di resistenza al *creep* di 650°C/100MPa/10⁵h, sugli acciai austenitici per tubazioni con requisiti di 700°C/100MPa/10⁵h e sulle leghe a base Ni per collettori e tubazioni con requisiti di 700°C/100MPa/10⁵h.

L'attività di sviluppo è basata su prove meccaniche (*creep* isoterme, trazione, duttilità, *CreepCrackGrowth*, *Fatigue-CrackGrowth*), sviluppo di procedure di saldatura, prove di ossidazione e di corrosione, prove di invecchiamento e di fabbricabilità.

La base di sviluppo per la selezione dei materiali è la seguente:

- per gli acciai ferritici si considera la categoria degli acciai al 9-12% Cr, con l'aggiunta di elementi rafforzanti quali il W, il Co, il Nb o il B;
- per gli acciai austenitici il riferimento sono le leghe Super 304, NF709 e Save 25;
- per le leghe a base Ni si parte da leghe speciali tipo Alloy 263 e Alloy 4020.

Per il gruppo Turbina, le attività riguardanti i materiali consistono nella valutazione delle proprietà dei materiali candidati all'impiego in turbine USC e della possibilità di realizzare con essi dei manufatti; inoltre si intende arrivare ad un progetto iniziale della turbina a vapore in questione. Le attività consistono in prove di screening delle leghe candidate (tipo Alloy 263, 617, 625, 718, *Waspalloy*), nella valutazione della tolleranza ai difetti, della saldabilità e del comportamento ciclico di tali leghe, fino ad arrivare a selezionare le leghe su cui verrà intrapreso un programma di prove a lungo termine (fino a 100000 ore) per la loro reale qualifica.

Un altro rilevante progetto europeo sui materiali di cicli USC riguarda l'azione COST 522 "Ultraefficient, Low

Emission Power Plant for the 21st Century".

Le azioni COST (*CO*operation in the field of Science and Technology), che coinvolgono paesi europei, sono rivolte ad attività di ricerca pre-competitive. L'azione COST 522, aperta nell'aprile 1998 e prevista concludersi nel 2003, è indirizzata ai materiali per l'energia e costituisce la continuazione di precedenti azioni sui materiali [12]. Essa coinvolge 15 nazioni: Austria, Belgio, Repubblica Ceca, Danimarca, Finlandia, Germania, Ungheria, Irlanda, Italia, Paesi Bassi, Norvegia, Polonia, Spagna, Svizzera, Gran Bretagna, Slovacchia; altre nazioni (ad esempio la Francia) stanno ancora valutando se aderire.

Risultano impegnate oltre 70 organizzazioni, tra costruttori, *utilities*, società e centri di ricerca e università, con più di 100 progetti di ricerca, per un valore complessivo di oltre 50 Meuro (circa 100 miliardi di Lire).

Obiettivo dell'azione COST 522 è quello di dimostrare la fattibilità della realizzazione di componenti avanzati, operanti a temperature più elevate di quelle attualmente impiegate, per caldaie e turbine a vapore e per turbine a gas [13, 14].

Il gruppo di lavoro dedicato ai cicli a vapore, con *target* a 650°C, risulta articolato come segue:

- linea turbine a vapore suddivisa nei sottogruppi sui materiali forgiati (*forgings*), fusi (*castings*), e per bulloneria (*bolts*);
- linea su caldaie suddivisa in due sottogruppi che si occupano di tubazioni (*tubes & pipes*) e tubi di caldaia (*waterwall*);
- attività comuni (prove meccaniche e analisi dati, saldature, processo e sviluppo dei materiali d'apporto, metallografia e definizione dei materiali, corrosione e sistemi di protezione, modellistica e comportamento dei componenti).

A latere dei suddetti gruppi è stato costituito anche un gruppo "metallografia" per lo studio delle microstrutture e delle loro evoluzioni per effetto delle condizioni di esercizio

Il programma e gli obiettivi generali del gruppo sui cicli a vapore riguardano lo sviluppo e qualifica di acciai al 9-12% Cr di tipo innovativo, i meccanismi di rafforzamento agenti in queste leghe e lo sviluppo e l'ottimizzazione di metodologie di saldatura e di produzione per questi materiali. L'attività del gruppo comprende inoltre la valutazione di materiali per bulloneria a base Ni, lo studio di ricoprimenti resistenti all'ossidazione, la stabilità microstrutturale, studi di modellazione del materiale e quindi la previsione di vita.

In particolare per la linea sulle turbine a vapore i materiali allo studio sono:

- per i forgiati, acciai alto-legati caratterizzati dal contenuto di B, alcuni contengono anche W e Co;
- per i fusi, acciai derivati dai più promettenti della precedente azione COST 501, quale E91, con composizioni simili ai forgiati;
- per la bulloneria, leghe a base Ni, in particolare Haynes 242 e Nimonic 80A.

Per la linea sulla caldaia, i materiali considerati sono acciai ferritici ad alto contenuto di Cr (11-12%), con o senza W, ed austenitici tipo Eshete 1250 modificato per le tubazioni, mentre si considerano due acciai ferritici basso legati tipo T22 modificati per i tubi di caldaia, denominati T23 (HCM2S) e T24 (7CrMoVTiB10-10).

L'Italia partecipa all'attività sui cicli a vapore con 10 progetti di ricerca, di Ansaldo Energia, Centro Sviluppo Materiali, Dalmine, Lucchini, Società delle Fucine, Acciaieria Fonderia Cividale e CESI.

CONCLUSIONI

Le attività di ricerca e sviluppo attualmente in corso in campo nazionale ed internazionale sono indice del grande interesse che riveste la tematica dei cicli a vapore ultrasupercri-

tici (USC) per la generazione di energia efficiente e pulita. Tali cicli sono una valida alternativa al crescente e continuo uso del gas naturale in cicli combinati con turbine a gas. Nei cicli USC è stato evidenziato il ruolo centrale che giocano i nuovi materiali strutturali, acciai e superleghe. Affinché i nuovi materiali siano pienamente utilizzati nella progettazione e realizzazione dei componenti critici degli impianti a più alta temperatura e si assista ad uno sviluppo completo dell'ultrasupercritico in Italia appare tuttavia ancora necessario uno sforzo congiunto e finalizzato da parte di tutti gli operatori, produttori costruttori ed istituti di ricerca, che operano nel settore della produzione di energia.

BIBLIOGRAFIA

1. Autorità per l'energia elettrica e il gas, Relazione annuale sullo stato dei servizi e sull'attività svolta (1998), Presidenza del Consiglio dei Ministri - Dipartimento per l'Informazione e l'Editoria; Roma 3 Giugno 1999.
2. K.Heinloth, Energy and Environment (Wishful Thinking and Reality), Material for Advanced Power Engineering 1998, Proceeding of the 6th Liege Conference, J.Lecomte-Beckers, F.Schubert, P.J.Hennis Ed., p. 19.
3. E.Metcalf, B.Scarlin, Advanced High Efficiency Steam Power Plant, Material for Advanced Power Engineering 1998, Proceeding of the 6th Liege Conference, J.Lecomte-Beckers, F.Schubert, P.J.Hennis Ed., p. 35.
4. R.Kehlhofer, Power Engineering - Status and Trends, Material for Advanced Power Engineering 1998, Proceeding of the 6th Liege Conference, J.Lecomte-Beckers, F.Schubert, P.J.Hennis Ed., p. 3.
5. F.Rosatelli, G.Sormani, Cicli a vapore ultrasupercritici per la generazione di energia elettrica, Giornata di Studio "Generazione di energia efficiente e pulita: il ruolo dei materiali per i cicli a vapore a più alta temperatura", Associazione Italiana di Metallurgia, Milano, 23 Giugno 2000.
6. U.Colombo, Corriere della Sera, 8 Settembre 2000.
7. A.DiGianfrancesco, Acciai e leghe in nichel per impieghi ad elevata temperatura, Giornata di Studio "Generazione di energia efficiente e pulita: il ruolo dei materiali per i cicli a vapore a più alta temperatura", Associazione Italiana di Metallurgia, Milano, 23 Giugno 2000.
8. M.E.Staubli, K.H.Mayer, T.U.Kern, R.W.Vanstone, COST501/COST522 - The European Collaboration in Advanced Steam Turbine Materials for Ultra Efficient, Low Emission Steam Power Plant, Proceeding of the 5th International Charles Parsons Turbine Conference, 3-7 Luglio 2000, Cambridge (UK), p. 98.
9. R.B.Scarlin, M.Cybulsk, R.Listmann, Materials for Combined Cycle Plant, Proceeding of the 5th International Charles Parsons Turbine Conference, 3-7 Luglio 2000, Cambridge (UK), p. 188.
10. G.Scheffknecht, Q.Chen, Material Issue for Supercritical Boilers, Proceeding of the 5th International Charles Parsons Turbine Conference, 3-7 Luglio 2000, Cambridge (UK), p. 249.
11. F.Bregani, C.Guardamagna, Cicli a vapore ad alta temperatura: attività e progetti di ricerca europei, Giornata di Studio "Generazione di energia efficiente e pulita: il ruolo dei materiali per i cicli a vapore a più alta temperatura", Associazione Italiana di Metallurgia, Milano, 23 Giugno 2000.
12. M.Staubli, W.Bendick, J.Orr, F.Deshayes, Ch.Henry, European Collaborative Evaluation of Advanced Boiler Materials, Material for Advanced Power Engineering 1998, Proceeding of the 6th Liege Conference, J.Lecomte-Beckers, F.Schubert, P.J.Hennis Ed., p. 87.
13. D.H.Allen, J.E.Okakey, B.Scarlin, The New COST Action 522 - Power Generation in the 21th Century: Ultra Efficient, Low Emission Plant, Material for Advanced Power Engineering 1998, Proceeding of the 6th Liege Conference, J.Lecomte-Beckers, F.Schubert, P.J.Hennis Ed., p.1825.
14. J.E.Oakey, D.H.Allen, M.Staubli, Power Generation in the 21st Century - The New European COST Action, Euromat 99, 27-30 Settembre 1999.

A B S T R A C T

**MATERIALI AVANZATI PER CICLI A VAPORE
ULTRAEFFICIENTI PER LA GENERAZIONE "PULITA"
DI ENERGIA ELETTRICA**

The present power plant technologies, based on fossil fuel combustion, seem to be open to improvement in terms of efficiency (with a CO₂ emission reduction) and of production costs optimization.

For coal or low cost fuels, in alternative to gas fired combined cycles, the so-called ultrasupercritical cycles (USC), in

which the steam temperature is 700 °C, can reach efficiency of 50-52% with cooling towers and up to 55% with seawater; moreover these cycles show a CO₂ emission reduction of 15% compared to the present best-of technology (600°C) and of 40% compared to the oldest plants.

This paper presents the state of the art on these cycles.

It gives an overview on the materials already used or to be developed for the new USC components and presents the research activities in progress on the innovative materials.