

Stress Corrosion Cracking su palette di turbine geotermiche in superlega di nichel

T. Persico, L. Nani, S. Lorenzi, M. Cabrini, T. Pastore, L. Tampucci, L. Pratelli, M. Poggiali, N. Betti

Gli impianti geotermici offrono un'alternativa particolarmente competitiva rispetto ad altre fonti rinnovabili, grazie alle loro capacità di garantire una produzione di energia continua, a basso impatto ambientale e indipendente dai fattori climatici. Tuttavia, le condizioni operative critiche, sia dal punto di vista meccanico sia ambientale, richiedono un'approfondita analisi e selezione dei materiali utilizzati, con particolare riguardo a componenti più sollecitate come i rotori di turbina. Tali elementi sono soggetti ad alte temperature, elevate sollecitazioni e sono a contatto con specie chimiche aggressive che possono indurre fenomeni di severa corrosione, come corrosione-erosione e *stress corrosion cracking*.

Questo studio, frutto di una *failure analysis*, confronta il comportamento a corrosione di palette rotoriche in superleghe di nichel 718 e 725 che hanno esercito in ambiente geotermico. I campioni sono stati prelevati dagli stadi di turbina a vapore sottoposti alle condizioni operative più corrosive, dove si ha il raggiungimento del punto di rugiada. Le analisi condotte hanno permesso di identificare i meccanismi di corrosione coinvolti sulle superleghe di nickel e di approfondire la relazione tra la propagazione delle cricche e la microstruttura del materiale.

PAROLE CHIAVE: CORROSIONE; STRESS CORROSION CRACKING; SUPERLEGHE DI NICHEL; GEOTERMICO;

INTRODUZIONE

Gli impianti geotermici sono un'alternativa competitiva rispetto ad altre fonti rinnovabili, per la loro capacità di garantire una produzione di energia continua, a basso impatto ambientale e indipendente dai fattori climatici [1]. Larderello fu il primo luogo al mondo dove si impiegavano fluidi geotermici per la produzione di energia elettrica. In questi impianti, a ciclo diretto, il vapore geotermico estratto dal sottosuolo è inviato direttamente alla turbina [2]. Questa configurazione consente di sfruttare al massimo il potenziale del pozzo geotermico rispetto agli impianti a ciclo indiretto, ma comporta la possibile insorgenza di condizioni di elevata aggressività [3, 4, 5, 6]. Nelle sezioni delle turbine degli impianti toscani operanti in condizioni di incipiente condensazione (al dew-point - DwP) si possono formare condense dovute al passaggio di cloruri volatili dal vapore nella condensa, in primo luogo cloruro di ammonio, con la separazione di acqua di prima condensazione particolarmente acida e salina [3, 4].

Per prevenire la corrosione sulle palette operanti in queste sezioni si rende così necessario ricorrere a leghe resistenti alla corrosione, necessarie soprattutto se si con-

**Tommaso Persico, Lorenzo Nani,
Sergio Lorenzi, Marina Cabrini,
Tommaso Pastore**

Università degli studi di Bergamo, DISA, Bergamo, Italia

**Lorenzo Tampucci, Luca Pratelli,
Massimo Poggiali**

Enel Green Power, Larderello (PI), Italia

Nazareno Betti

CONCERT S.r.l. (Enel), Milano, Italia

sidera che l'adozione di trattamenti di lavaggio del vapore con soluzioni alcaline condurrebbe inevitabilmente a una perdita di potenza dell'impianto, quantificabile in 0,5 MW su una turbina da 15 MW [7]. Così l'uso di leghe resistenti alla corrosione (CRAs) rappresenta una soluzione efficiente in termini energetici [4] e, in definitiva, anche economici.

Le leghe a base di nichel sono ampiamente impiegate nelle applicazioni geotermiche, grazie alla loro eccellente resistenza meccanica e a corrosione; tuttavia, non sempre gli usuali gradi diffusi per gli impieghi ad alta temperatura appaiono adeguati, rendendo quindi necessarie delle soluzioni specifiche.

Lo scopo di questo lavoro è documentare i fenomeni di danneggiamento di due pale realizzate in superlega di nichel provenienti dalle sezioni al DwP di turbine geotermiche per rilevare le principali forme di corrosione insorte

durante l'esercizio. Il primo materiale considerato, lega 718, è una lega di ampio utilizzo per turbine ad alta temperatura il secondo è la lega 725 particolarmente adatta agli ambienti geotermici grazie all'elevata resistenza alla corrosione dovuta al suo maggiore contenuto di cromo e, soprattutto, molibdeno [8] unita alle eccellenti proprietà meccaniche.

METODOLOGIA SPERIMENTALE

Le palette analizzate hanno operato in condizioni ambientali caratterizzate da temperature di circa 150 °C, a contatto con condensa di composizione stimata intorno a pH 3,5, con 7 000 ppm di cloruri, 60 000-80 000 ppm di acido borico [4]. Le palette della turbina sono realizzate in due diverse superleghe a base di nichel, note come lega 718 (UNS N07718) e lega 725 (UNS N07725) con composizione riportata in tabella 1.

Tab.1 - Composizioni chimiche palette di turbina / *Chemical compositions of turbine blades.*

Lega	Condizione	HRC	PREN	Ni	Cr	Fe	Nb+Ta	Mo	Ti	Al
718	Invecchiata	41	29	52.6	19.0	18.4	5.6	3.0	1.0	0.4
725	Invecchiata	37	51	56.7	21.2	7.2	4.0	9.0	1.5	0.3

Poiché entrambe le leghe sono soggette a indurimento per precipitazione, i due componenti sono stati sottoposti a trattamento termico di invecchiamento a 710 °C per 6 ore e a 621 °C per 7 ore prima della messa in esercizio, raggiungendo valori di durezza pari rispettivamente a 41 HRC per la lega 718 e 37 HRC per la lega 725. La documentazione dello stato delle palette a seguito della messa in opera è stato effettuato tramite un microscopio ottico digitale Keyence VHX-7100 (OM). Le analisi microstrutturali e di frattura sono state realizzate grazie a un microscopio elettronico a scansione Zeiss Gemini Sigma 300, equipaggiato con una sonda Oxford x-act per la spettroscopia a dispersione di energia dei raggi X (EDS). Un reagente a base di acidi misti (15 mL HCl, 10 mL HNO₃, 10 mL CH₃COOH) è stato utilizzato per evidenziare la microstruttura. Le prove di corrosione sono state condotte secondo lo standard ASTM G28 metodo A per valutare la suscettibilità alla corrosione intergranulare. I provini, aventi diametro 15 mm e altezza 5 mm, sono stati estratti dalle palette di

turbina tramite elettroerosione, preparati superficialmente con carte abrasive in SiC fino a grana 4000 e successivamente lucidati con sospensione diamantata da 1 µm. I provini sono stati misurati con un calibro ventesimale con risoluzione di 0,05 mm e pesati con una bilancia analitica con sensibilità di 10⁻⁵ g, prima e dopo ciascun test, per determinare la perdita di peso e calcolare le velocità medie di corrosione.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Il passaggio di un flusso bifasico sulle palette ha portato alla formazione di crateri, segni caratteristici di danneggiamento per corrosione erosione (figura 1A). I crateri dovuti a questo fenomeno sono evidenti principalmente sugli intradossi delle palette. La palette in lega 718, oltre ai fenomeni di corrosione erosione, presenta cricche trasversali di rilevante lunghezza ai bordi di ingresso e di uscita del flusso e all'estradosso della palette in lega 718 (figura 1B).

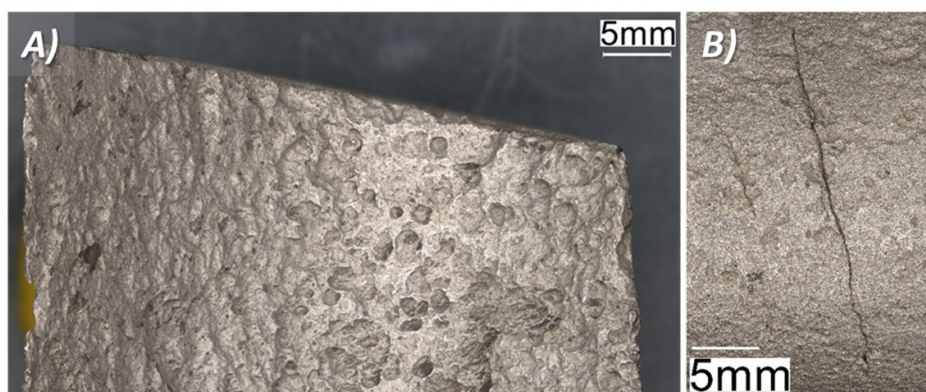


Fig.1 - A) Cricche presenti su estradosso di paletta di turbina in lega 718; B) superficie intradosso di paletta di turbina in lega 725 / A) Cracks on the pressure side of a turbine blade in Alloy 718; B) surface of the suction side of a turbine blade in Alloy 725.

Le cricche in sezione mostrano una propagazione prevalentemente intergranulare (figura 2A), con presenza di ramificazioni che sono tipiche di fenomeni di *Stress Cor-*

rosion Cracking (SCC). All'interno delle cricche sono presenti dei prodotti di corrosione, le cui analisi EDS evidenziano la presenza di cloro e zolfo (Figura 2B).

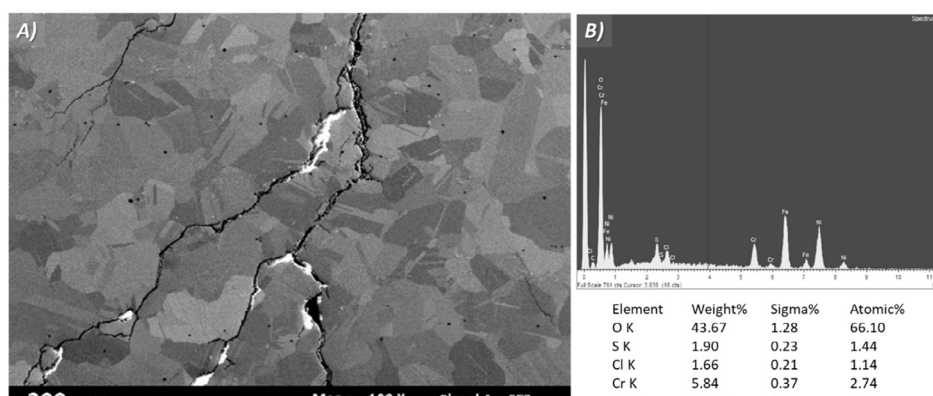


Fig.2 - Cricca in sezione su paletta di turbina in lega 718 / Crack in section of turbine blade made of alloy 718.

Sulla paletta in lega 725 non sono state evidenziate cricche in alcuna zona, denotando un'immunità a fenomeni di SCC. Le osservazioni di campo sono state quindi comparate con i risultati ottenuti in una precedente sperimentazione, eseguita su provini di tipo U-bend esposti direttamente in fluidi geotermici differenti, correlando quindi la suscettibilità a SCC delle leghe in funzione del loro contenuto di nichel e del *pitting resistance equivalent number* (PREN) [4]. In questo studio, i test condotti su provini in camera di prova replicante le condizioni di esercizio di palette di turbina, non avevano mostrato fenomeni di SCC sia sulla lega 725 sia 718, tuttavia quest'ultima presentava fenomeni di corrosione localizzata. Diversamente, le indagini condotte direttamente su palette di turbina, se da un lato hanno confermato l'ottimo comportamento della

lega 725, dall'altro hanno evidenziato cricche da SCC oltre che attacchi localizzati sulla lega 718. Queste differenze possono essere legate alla differente modalità di sollecitazione; le prove di laboratorio sono infatti state condotte su provini a deformazione costante, mentre la paletta in esercizio è sottoposta a carichi complessi, che possono inoltre variare nel tempo a seconda delle condizioni di funzionamento della turbina. La lega 718 non risulta pertanto idonea per l'impiego a contatto con fluidi geotermici, specialmente in presenza di cloruri acidi.

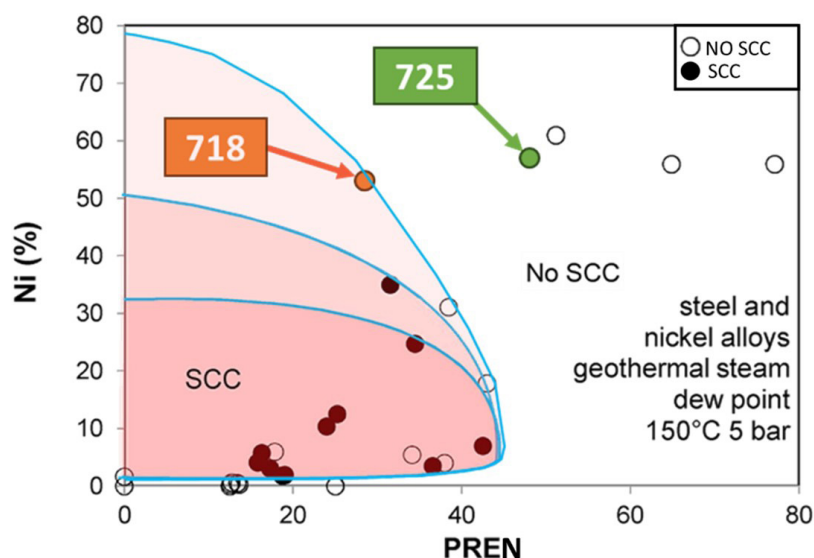


Fig.3 - Effetto del contenuto di nichel e del valore di PREN sulla resistenza a stress corrosion cracking in un fluido geotermico a 150°C a 5 bar, figura adattata da Cabrini et Al [4] / *Effect of nickel content and PREN value on stress corrosion cracking resistance in a geothermal fluid at 150 °C and 5 bar, figure adapted from Cabrini et Al [4].*

Le differenze di comportamento delle due leghe possono essere ascritte alla diversa composizione chimica, la lega 725 è più ricca in nichel, cromo e molibdeno, ma anche alla microstruttura delle stesse a seguito del trattamento termico. La microstruttura di entrambe le leghe è costituita da grani austenitici equiassici e diverse fasi precipitate. Per analizzare l'effetto delle seconde fasi sulla resistenza a corrosione delle leghe sono state eseguite le prove di corrosione intergranulare, in accordo alla norma ASTM G28-A. I risultati, visibili in figura 4, ottenuti hanno mostrato elevate velocità di corrosione per entrambe le leghe, 1200 mdd per la lega 718 e 1800 mdd per la 725, evidenziando quindi una notevole suscettibilità a forme di attacco selettivo, facilitate dalla presenza di seconde fasi lungo il bordo dei grani di entrambi i materiali.

Le fasi presenti a bordo di grano sono principalmente nitruri di titanio. Queste seconde fasi sono tipiche delle superleghe, in quanto l'azoto ha una bassa solubilità nel nichel formando nitruri durante la solidificazione [9]. Queste fasi sono distribuite in modo discontinuo lungo i bordi di grano; la lega 718 mostra, inoltre, delle fasi globulari ricche in Nb e Mo, distribuite omogeneamente nel materiale. Queste ultime sono verosimilmente dei carburi primari che comunemente si formano durante il processo di solidificazione per via della segregazione di Nb e di C [10]. Queste distribuzioni di seconde fasi sono coerenti con lo stato metallurgico delle palette di turbina, in quanto il trattamento termico di invecchiamento porta alla nucleazione di fasi finemente sparse sia in modo omogeneo nel materiale sia lungo i bordi grano.

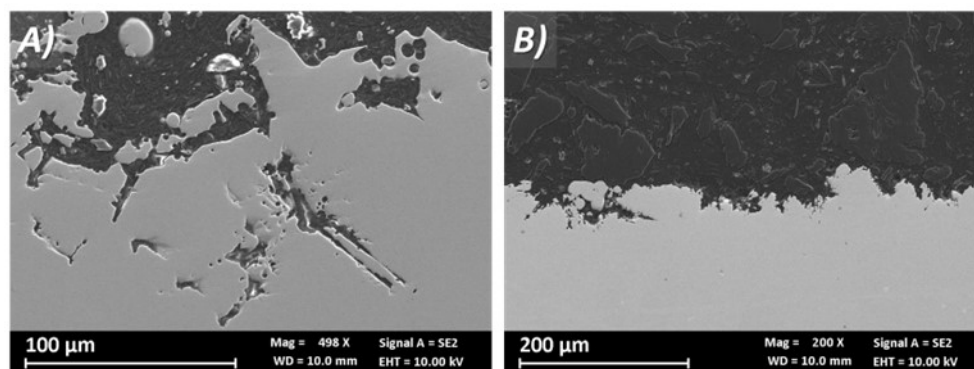


Fig.4 - Provini in sezione a seguito della prova ASTM G28 metodo A. A) Lega 725; B) lega 718 / *Specimens in cross-section after ASTM G28 method A test. A) Alloy 725; B) alloy 718.*

Sebbene le leghe 718 e 725, a seguito del trattamento termico di invecchiamento, subiscano indurimento per precipitazione mediante le stesse identiche fasi γ' (Ni_3X , cubico a facce centrate) e γ'' (Ni_3Nb , tetragonale a corpo centrato), tendono a formare fasi differenti lungo il bordo dei grani. La lega 718 sviluppa la fase δ (Ni_3Nb , ortorombica) che industrialmente è sfruttata per bloccare la crescita del grano. Hassan et Al. hanno scoperto come questa fase tende a formarsi inizialmente ai bordi grano come placche sottili e per lunghi periodi fra 700°C e 1000°C inizi a svilupparsi anche in modo intragranulare se presente la fase γ'' [11]. Diversi studi [12, 13, 14, 15] hanno evidenziato come questa fase peggiori la resistenza a SCC portando alla formazione di cricche intergranulari. Diversamente, la lega 725 non tende a formare fase δ , specialmente per tempi di invecchiamento commercialmente usati. Mannan et al., attraverso studi per diagrammi TTT della lega 725, hanno documentato come il materiale sia propenso alla precipitazione di carburi ($\text{M}_{23}\text{C}_6/\text{M}_6\text{C}$, NbC, TiC) ai bordi di grano mentre la fase δ non è normalmente presente nella microstruttura se non per tempi molto lunghi di invecchiamento [16]. Antonov et al. [17] non hanno osservato la fase δ in invecchiamenti a temperature e tempi elevati (800 °C/20 h + 750 °C/8 h), ma è stata rilevata solo su test per la stabilità termica (~725 °C per 500/1000 h), dove si è manifestata prevalentemente ai bordi di grano.

CONCLUSIONI

Questo studio ha indagato lo stato di danneggiamento di palette di turbina per valutare l'idoneità di due superle-

ghe di nichel per applicazioni in impianti geotermici. Le analisi condotte hanno evidenziato presenza di corrosione erosione su entrambi i materiali, ma fenomeni di SCC solamente sulla lega 718. La suscettibilità alla SCC della lega 718 è dovuta al minore contenuto di nichel e al PREN inferiore rispetto alla lega 725, ma anche alla diversa microstruttura.

Entrambe le leghe hanno una microstruttura caratterizzata da grani austenitici con seconde fasi lungo i bordi di grano che provocano suscettibilità a corrosione selettiva; tuttavia, la presenza di fase δ nella lega 718, ha effetti particolarmente deleteri sia nei confronti della corrosione intergranulare sia nei confronti dell'insorgenza di SCC intergranulare.

La lega 718 mostra, pertanto, dei limiti per l'impiego a contatto con fluidi geotermici caratterizzati dalla presenza di cloruri volatili, a differenza della lega 725 che mantiene una buona resistenza alla corrosione localizzata e sotto sforzo unitamente all'elevata resistenza meccanica.

RINGRAZIAMENTI

La presente ricerca è stata finanziata dall'Unione Europea, programma NextGenerationEU: MICS – Made in Italy circolare e sostenibile, spoke 6.04 "Sviluppo di nuove leghe con proprietà migliorate e ridotto impatto ambientale per la produzione di polveri destinate alla manifattura additiva".

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. H. Dickson and M. Fanelli, "Geothermal background," in Geothermal energy: utilization and technology, M. H. Dickson and M. Fanelli, Eds., 2003.
- [2] M. El Haj Assad, E. Bani-Hani, and M. Khalil, "Performance of geothermal power plants (single, dual, and binary) to compensate for LHC-CERN power consumption: comparative study," Geothermal Energy, vol. 5, no. 1, pp. 1–16, Dec. 2017, doi: 10.1186/S40517-017-0074-Z/FIGURES/18.
- [3] G. Allegrini and G. Benvenuti, "Corrosion characteristics and geothermal power plant protection (collateral processes of abrasion, erosion and scaling)," Geothermics, pp. 2462–2466, 1970.
- [4] M. Cabrini, S. Lorenzi, T. Pastore, M. Favilla, R. Perini, and B. Tarquini, "Materials selection for dew-point corrosion in geothermal fluids containing acid chloride," Geothermics, vol. 69, pp. 139–144, Sep. 2017.
- [5] F. Brownlie, T. Hodgkiess, A. Pearson, and A. M. Galloway, "A study on the erosion-corrosion behaviour of engineering materials used in the geothermal industry," Wear, vol. 477, p. 203821, Jul. 2021, doi: 10.1016/J.WEAR.2021.203821.
- [6] P. Iberl, N. S. A. Alt, and E. Schluecker, "Evaluation of corrosion of materials for application in geothermal systems in Central Europe," Materials and Corrosion, vol. 66, no. 8, pp. 733–755, Aug. 2015, doi: 10.1002/MACO.201407864.

- [7] R. Parri, F. Lazzeri, and R. Cataldi, "Larderello: 100 years of geothermal power plant evolution in Italy," *Geothermal Power Generation: Developments and Innovation*, pp. 537–590, Jan. 2016, doi: 10.1016/B978-0-08-100337-4.00019-X.
- [8] S. McCoy, B. Puckett, and E. H. Balance, "High performance age-hardenable nickel alloys solve problems in sour oil and gas service," *Stainless Steel World*, 2002.
- [9] Y. C. Wang et al., "Effect of nitrogen on the microstructure evolution and mechanical properties of Ni-Fe base superalloys during long-term thermal exposure," *Mater Charact*, vol. 203, p. 113058, Sep. 2023, doi: 10.1016/J.MATCHAR.2023.113058.
- [10] A. M.-S. 718 and Derivatives and undefined 2010, "Primary carbides in alloy 718," *tms.org*, Accessed: Sep. 23, 2025. [Online]. Available: https://www.tms.org/Superalloys/10.7449/2010/Superalloys_2010_161_167.pdf
- [11] B. Hassan, J. C.-M. S. and Technology, and undefined 2017, "Grain boundary precipitation in Inconel 718 and ATI 718Plus," *journals.sagepub.com* B Hassan, J Corney *Materials Science and Technology*, 2017 • *journals.sagepub.com*, vol. 33, no. 16, pp. 1879–1889, Nov. 2017, doi: 10.1080/02670836.2017.1333222.
- [12] J. Deleume, J. M. Cloué, and E. Andrieu, "Influence of δ phase precipitation on the stress corrosion cracking resistance of alloy 718 in PWR primary water," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 382, no. 1, pp. 70–75, Nov. 2008, doi: 10.1016/J.JNUCMAT.2008.09.018.
- [13] G. Stenerud and A. Barnoush, "The Susceptibility to Hydrogen Induced Stress Cracking for Alloy 718 and Alloy 725," 76, 2014, Accessed: Apr. 23, 2025. [Online]. Available: <https://ntnuopen.ntnu.no/ntnu-xmlui/handle/11250/249561>
- [14] R. B. Bhavsar, A. Collins, and S. Silverman, "USE OF ALLOY 718 AND 725 IN OIL AND GAS INDUSTRY," *tms.org*, Accessed: Apr. 22, 2025. [Online]. Available: https://www.tms.org/superalloys/10.7449/2001/Superalloys_2001_47_55.pdf
- [15] J. Wang et al., "The effect of nano-sized precipitates on stress corrosion cracking propagation of Alloy 718 under constant loads in PWR primary water," *Corros Sci*, vol. 242, p. 112577, Jan. 2025, doi: 10.1016/J.CORSCI.2024.112577.
- [16] S. Mannan and F. Veltry, "Time-Temperature-Transformation diagram of alloy 725," in *Superalloys 718, 625, 706 and various derivatives*, TMS., E.A. Loria, Ed., 2001. [Online]. Available: <https://www.tms.org/superalloys/10.7449/2001/01-5107-345.pdf>
- [17] S. Antonov, C. Y. Hung, J. A. Hawk, P. D. Jablonski, and M. Detroids, "Tailoring the γ - γ' - γ " Dual Superlattice Microstructure of INCONEL® 725 by High Temperature Aging and Nb/Ta Additions for Superior Creep Properties," *Springer* S Antonov, CY Hung, JA Hawk, PD Jablonski, M Detroids *TMS Annual Meeting & Exhibition*, 2023 • *Springer*, pp. 147–164, 2023, doi: 10.1007/978-3-031-27447-3_10.

Stress Corrosion Cracking on geothermal turbine blades made of nickel-based superalloy

Geothermal power plants provide a particularly competitive alternative to other renewable energy sources, owing to their ability to ensure continuous energy production with low environmental impact and independence from climatic factors. However, the critical operating conditions, both mechanical and environmental, demand a careful analysis and selection of materials, especially for highly stressed components such as turbine rotors. These elements are exposed to high temperatures, severe mechanical loading, and aggressive chemical species that can promote severe degradation phenomena, including erosion–corrosion and stress corrosion cracking.

This study, developed within the framework of a failure analysis, compares the corrosion behaviour of turbine rotor blades manufactured from nickel-based superalloys 718 and 725 after service in a geothermal environment. Samples were extracted from steam turbine stages operating under the most corrosive conditions, specifically in the dew-point region. The analyses allowed the identification of the corrosion mechanisms affecting the nickel-based superalloys and provided insights into the relationship between crack propagation and the material microstructure.

KEYWORDS: CORROSION; STRESS CORROSION CRACKING; NICKEL SUPERALLOYS; GEOTHERMAL;

TORNA ALL'INDICE >