



Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,
l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Supporto scientifico all'ottimizzazione della polvere di Litio Alluminato per matrici MCFC in plastica ed allo studio delle caratteristiche chimico-fisiche e microstrutturali degli elettrodi metallici (anodi, catodi) da ottenere in plastica

Parte A: Ottimizzazione della polvere di litio alluminato per matrici MCFC

Parte B: Studio relativo ad anodi e catodi di MCFC prima e dopo la messa in opera

A. Saccone – M. R. Pinasco



SUPPORTO SCIENTIFICO ALL'OTTIMIZZAZIONE DELLA POLVERE DI LITIO ALLUMINATO PER MATRICI MCFC IN PLASTICO ED ALLO STUDIO DELLE CARATTERISTICHE CHIMICO-FISICHE E MICROSTRUTTURALI DEGLI ELETTRODI METALLICI (ANODI, CATODI) DA OTTENERE IN PLASTICO

Adriana Saccone – Maria Rosa Pinasco, Università di Genova, Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale

Settembre 2010

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione e Fonti Energetiche

Tema: Sviluppo di tecnologie innovative per le applicazioni stazionarie cogenerative delle celle a combustibile anche con utilizzo di biogas e biomasse

Responsabile Tema: Angelo Moreno, ENEA

Rapporto tecnico

Supporto scientifico all'ottimizzazione della polvere di Litio Alluminato per matrici MCFC in plastico ed allo studio delle caratteristiche chimico-fisiche e microstrutturali degli elettrodi metallici (anodi, catodi) da ottenere in plastico

Parte A

Parte A: Ottimizzazione della polvere di litio alluminato per matrici MCFC

Adriana Saccone – Maria Rosa Pinasco



Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale
Via Dodecaneso 31, Genova

Tema di ricerca “Supporto scientifico all’ottimizzazione della polvere di Litio Alluminato per matrici MCFC in plastico ed allo studio delle caratteristiche chimico-fisiche e microstrutturali degli elettrodi metallici (anodi, catodi) da ottenere in plastico”

Relazione conclusiva

1) Ottimizzazione della polvere di Litio Alluminato per matrici MCFC

Introduzione

Obiettivo del progetto è l’ottimizzazione delle caratteristiche della polvere di alluminato di litio da utilizzare come matrice di celle a combustibile a carbonati fusi (MCFC).

Com’è noto l’alluminato di litio esiste in tre differenti forme allotropiche: α -LiAlO₂ (esagonale, < 400°C, densità teorica 3.401 g/cm³), β -LiAlO₂ (monoclina, > 400°C) e γ -LiAlO₂ (tetragonale, > 900-950°C, densità teorica 2.605 g/cm³).

Durante la prima annualità del progetto si è messo a punto un conveniente metodo di sintesi per il prodotto γ -LiAlO₂ con caratteristiche morfologiche e dimensionali analoghe a quelle del prodotto commerciale HSA (High Surface Area, dimensioni dei grani cristallini < 5µm). Nelle matrici costituite esclusivamente da γ -LiAlO₂ tipo HSA, tuttavia, è stata talvolta osservata, durante la fase di condizionamento o durante l’esercizio, l’insorgenza di microfessurazioni che compromettono il buon funzionamento della cella. La via normalmente seguita per ovviare a questo inconveniente è l’utilizzo di una miscela di γ -LiAlO₂ HSA e γ -LiAlO₂ LSA (Low Surface Area, dimensioni dei grani cristallini disperse ma maggiori di 10 µm); la presenza di una frazione più grossolana, infatti, sembra inibire la propagazione delle cricche nella matrice. Nella seconda annualità del progetto una parte del lavoro ha quindi riguardato la messa a punto di un metodo di sintesi che permetta di ottenere γ -LiAlO₂ con caratteristiche analoghe a quelle del prodotto commerciale LSA. Parallelamente è stata messa a punto la sintesi della forma allotropica α -LiAlO₂, per l’ottenimento di matrici composte esclusivamente da questo precursore.

Nonostante ad oggi sia utilizzata esclusivamente la forma γ , i problemi di stabilità connessi a questa forma allotropica hanno promosso un interesse nello sviluppo di matrici a base di α -LiAlO₂, forma che dovrebbe avere una stabilità maggiore alle temperature di esercizio. Intorno a 650°C, infatti, l’allotropo γ -LiAlO₂ non è termodinamicamente stabile e tende perciò a trasformarsi lentamente nella forma alfa. Non è da escludere che la trasformazione $\gamma \rightarrow \alpha$ possa giocare un ruolo nella evidenziata formazione locale di microfessurazioni nella matrice, date le differenze di struttura cristallina e di densità tra i due allotropi. In letteratura è inoltre evidenziato che, a 650°C, una matrice composta solo da γ -LiAlO₂, avrebbe la tendenza a formare nel tempo una struttura mista α - β (la terza forma allotropica dell’alluminato di litio) molto stabile [1].

Le sintesi e le caratterizzazioni sono state effettuate sia presso FN che presso i laboratori del Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale dell’Università di Genova. I metodi di caratterizzazione utilizzati sono i seguenti:

- diffrazione di raggi X da polveri (XRPD)
- microscopia elettronica a scansione (SEM)
- granulometria laser
- misure di area superficiale (BET)

γ -LiAlO₂ puro con dimensioni analoghe a quelle del prodotto commerciale LSA

Per l'ottenimento di questo prodotto sono state adottate le seguenti strategie:

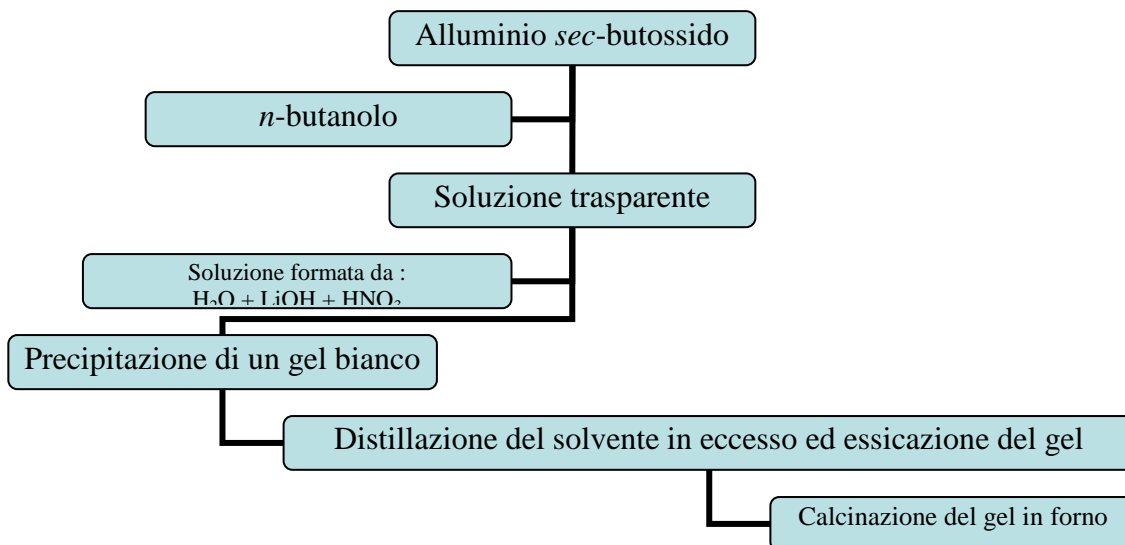
- 1) innalzamento della temperatura massima di sintesi
- 2) utilizzo di un precursore dell'alluminio differente da quello comunemente usato
- 3) sintesi mediante tecnica sol-gel.

I punti 1) e 2) rappresentano modifiche di alcuni parametri della reazione allo stato solido normalmente utilizzata in FN per la preparazione di γ -LiAlO₂ (sintesi allo stato solido da una miscela 2:1 di Al(OH)₃/Li₂CO₃ sottoposta a ciclo termico parzialmente controllato con T_{max}=900 °C), mentre il punto 3) riguarda una diversa tecnica di sintesi.

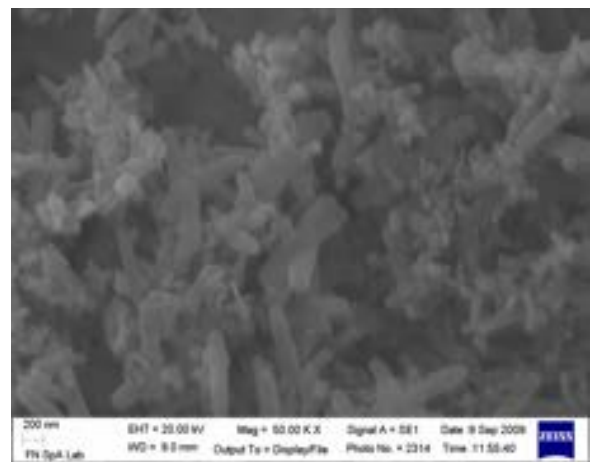
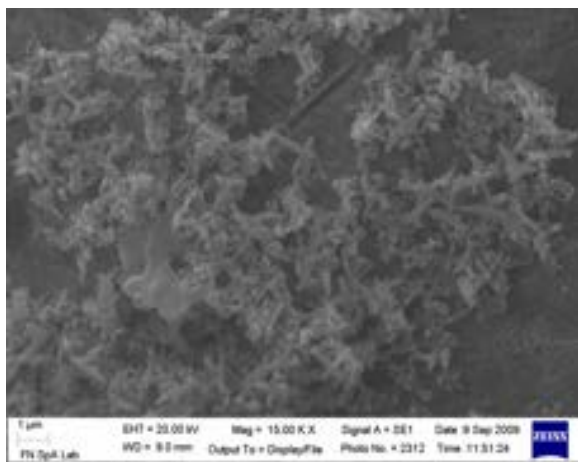
1) La temperatura massima raggiunta durante il ciclo termico di sintesi è stata innalzata a 1200 °C. Fornendo maggiore energia termica si favorisce la migrazione degli atomi e quindi si dovrebbero ottenere grani di dimensioni maggiori; tale approccio è supportato in letteratura da alcuni articoli, i quali indicano temperature dell'ordine indicato come più consone alla reazione considerata. La caratterizzazione XRPD ha confermato la pressoché esclusiva presenza di fase gamma. L'analisi granulometrica fatta sia sul campione tal quale che su quello disaggregato tramite ultrasuoni, evidenzia che il campione tende a formare agglomerati dell'ordine delle centinaia di micrometri mentre, una volta disaggregato, mostra la presenza di cristalli dalle dimensioni molto disperse (da meno di 1µm a circa 100µm). Tali dimensioni sono confermate sia dall'analisi SEM che dalla misura dell'area superficiale. Questi risultati sono del tutto paragonabili con quelli ottenuti per il prodotto normalmente sintetizzato, indicando quindi uno scarso effetto dell'innalzamento della temperatura di sintesi sulla granulometria del prodotto.

2) Allo scopo di studiare l'effetto della granulometria dei reagenti è stata utilizzata allumina (Al₂O₃) di granulometria dell'ordine dei 10 µm, al posto della gibbsite (Al(OH)₃) di granulometria intorno a 1 µm. Analisi preliminari al microscopio elettronico a scansione hanno permesso di confermare per il nuovo reagente utilizzato dimensioni medie dei grani dell'ordine dei 10µm. Il prodotto è stato preparato tramite il ciclo termico classico. La caratterizzazione XRPD ha confermato anche in questo caso la pressoché esclusiva presenza di fase gamma. Le immagini SEM mettono in evidenza la tendenza alla formazione di aggregati. I singoli cristalli appaiono invece dello stesso ordine di grandezza dei prodotti precedentemente ottenuti, con una percentuale più alta di grani di dimensioni >1µm. Tali dimensioni appaiono tuttavia ancora lontane da quelle del prodotto voluto.

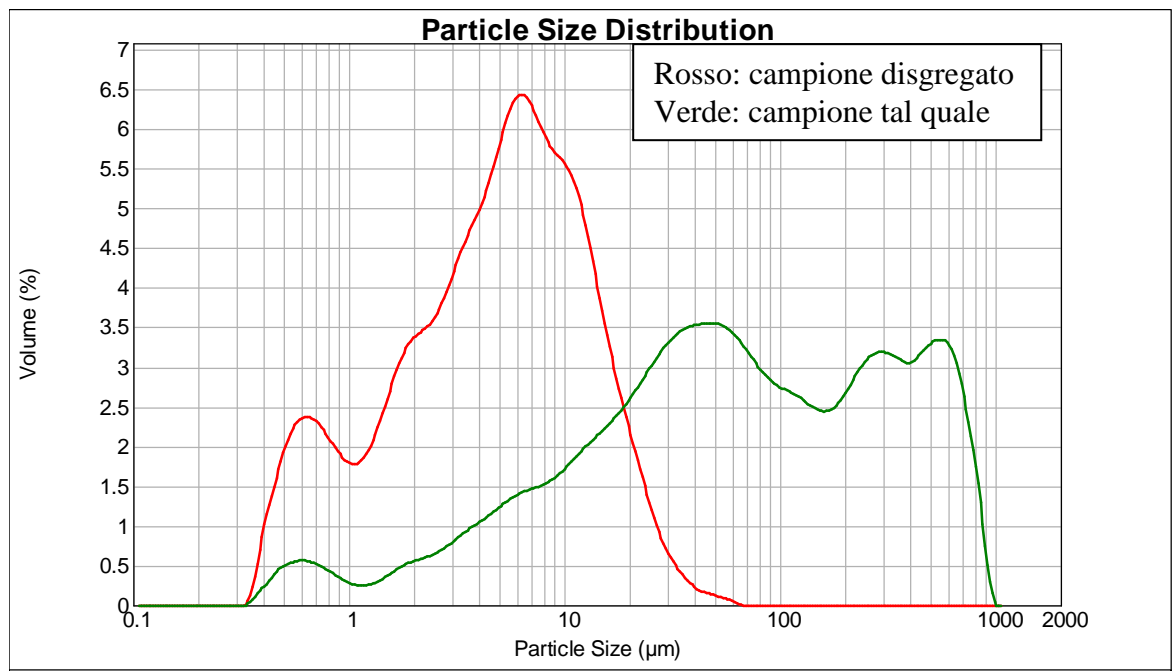
3) La tecnica *sol-gel* prevede di utilizzare opportuni precursori in soluzione del prodotto desiderato. Da questi precursori si ottiene per precipitazione un gel il quale, dopo un opportuno ciclo termico, evolve al prodotto voluto. Le metodiche che sfruttano questa tecnica sono numerose, visto il crescente interesse a questo approccio. Sono stati quindi presi in considerazione due articoli [2,3] che riportano l'ottenimento di cristalli di γ -LiAlO₂ puro dalle dimensioni di circa 10µm. Il procedimento adottato è schematizzato di seguito:



Il precursore dell'alluminio deve essere maneggiato con cura, dato che in presenza di aria tende ad idrolizzarsi a causa dell'umidità presente. La calcinazione è stata eseguita per 4 ore a 800°C seguita da altre 3 ore a 1000°C. Il campione ottenuto è stato osservato al SEM.



Il campione appare costituito principalmente da singoli cristalli di forma allungata delle dimensioni di circa 1 µm per 0.2 µm. I cristalli così costituiti sono affiancati da cristalli più piccoli e tondeggianti, del diametro di circa 0.1 µm. Tali dimensioni sono state confermate da una misura granulometrica fatta sia sul campione tal quale sia sul campione disgregato.



Come si vede dall'istogramma il campione presenta la solita tendenza all'agglomerazione, che diminuisce fortemente dopo i cicli di trattamento in ultrasuoni. Dalla curva riferita al campione disgregato si può considerare la spalla più a sinistra, riferita ai cristalli più allungati osservati al microscopio elettronico. Il picco maggiore posto intorno ai 10 µm può invece essere attribuito ad agglomerati particolarmente resistenti, probabilmente formatisi a causa della lunga permanenza a 1000°C.

La tecnica sol-gel permette quindi l'ottenimento di $\gamma\text{-LiAlO}_2$ con caratteristiche dimensionali paragonabili a quelle del prodotto ottenuto con il metodo già standardizzato in FN.

Sintesi di $\alpha\text{-LiAlO}_2$

L'esperienza acquisita durante la messa a punto della sintesi di $\gamma\text{-LiAlO}_2$ ha suggerito di scegliere per le prime prove su $\alpha\text{-LiAlO}_2$ una temperatura di sintesi di circa 650°C raggiunta in diverse ore, seguite da stasi alla temperatura indicata. Tale procedimento è stato realizzato in più forni con uguali caratteristiche, per conferma dei risultati. La caratterizzazione XRPD ha evidenziato che in tali condizioni la reazione non riesce a raggiungere la completezza: il prodotto voluto, infatti, è accompagnato da circa il 37% di carbonato di litio non reagito. La metodica è stata quindi modificata seguendo tre opzioni diverse:

- 1) introduzione di un flussaggio di aria durante il ciclo
- 2) sintesi a temperatura più basse e tempi di permanenza più lunghi
- 3) sintesi a temperature più elevate.

1) Nel primo approccio si è cercato di portare a completezza la reazione giocando sull'effetto di massa provocato dal flussaggio forzato di aria per tutta la durata del ciclo. Questa prova è stata condotta in un forno con pareti al quarzo presente in FN. Si è scelto di applicare un flusso di aria, in modo da contenere i costi in prospettiva di un ciclo semi industriale. Dopo aver effettuato diversi esperimenti si è osservato che i prodotti ottenuti nelle prove in cui il ciclo veniva svolto sotto flusso di aria, anziché azoto, erano paragonabili a quelli ottenuti da cicli non flussati condotti a temperature nettamente maggiori. Nonostante il risultato ottenuto sia piuttosto

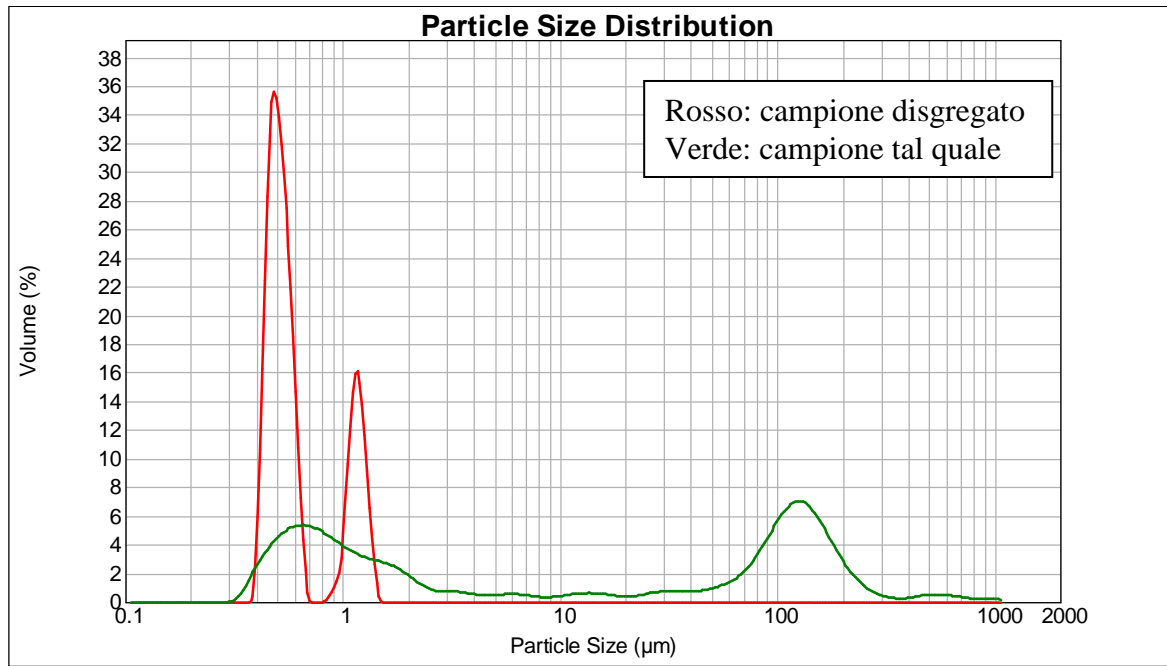
importante, anche perché garantirebbe l'utilizzo di una minore potenza da parte del forno, i cicli con flusso di aria sono stati accantonati in particolare per la scarsa riproducibilità dei risultati ottenuti.

2) Nel secondo approccio alla messa a punto del ciclo ideale per la sintesi di α -LiAlO₂ è stata utilizzata una temperatura inferiore, 450 °C, limite del campo di stabilità della forma allotropica alfa, abbinato a un tempo di permanenza maggiore. In questo modo la reazione dovrebbe avvenire direttamente in campo α , evitando la formazione della forma γ ; il completamento della reazione dovrebbe essere ottenuto tramite tempi di permanenza maggiori. Nel prodotto, tuttavia, si è riscontrato solo il 20% di alfa-alluminato, essendo la parte rimanente carbonato di litio non reagito. Dati i primi risultati questo procedimento è stato momentaneamente accantonato, anche se questo approccio, che si basa sulle caratteristiche termodinamiche e strutturali del prodotto voluto, merita un maggiore approfondimento, effettuando ad esempio uno studio cinetico della reazione alla temperatura di 450 °C (la determinazione quantitativa di α -LiAlO₂ e Li₂CO₃ può essere effettuata tramite XRPD).

3) Nel terzo approccio si è provveduto ad un innalzamento della temperatura. Un primo suggerimento verso una metodica di questo genere è stato dato da una sintesi riportata in letteratura [4]. In tale sintesi, la temperatura è stata portata sopra i 750 °C e si sono utilizzati tempi di permanenza piuttosto lunghi, per ottenere la fase alfa pura. Questa metodica è sembrata ragionevole dato che, sulla base delle conoscenze acquisite durante le sintesi precedenti, la temperatura suggerita, troppo bassa per la formazione di γ -LiAlO₂ (metastabile a 750 °C) avrebbe garantito una buona velocità di reazione. Sulla base dei dati termici disponibili, a 750 °C si dovrebbe generare β -LiAlO₂ che dovrebbe convertirsi in alfa non appena la temperatura scende al di sotto del suo campo di stabilità. Dopo una prima prova i risultati sono stati parzialmente positivi. Infatti, seguendo in modo puntuale la metodica si è trovata la fase alfa assieme a una non trascurabile frazione di fase gamma (circa 30%). Da ciò si può evidenziare che il campo di stabilità della fase gamma si estende ben al di sotto dei 900 °C. Tenuto conto di questi risultati si è condotta una serie di prove modificando di volta in volta la temperatura massima raggiunta ma mantenendo costante il tempo di permanenza in maniera da analizzare singolarmente l'influenza del parametro "temperatura massima di sintesi". A conclusione di queste prove è stato individuato il ciclo ottimale:

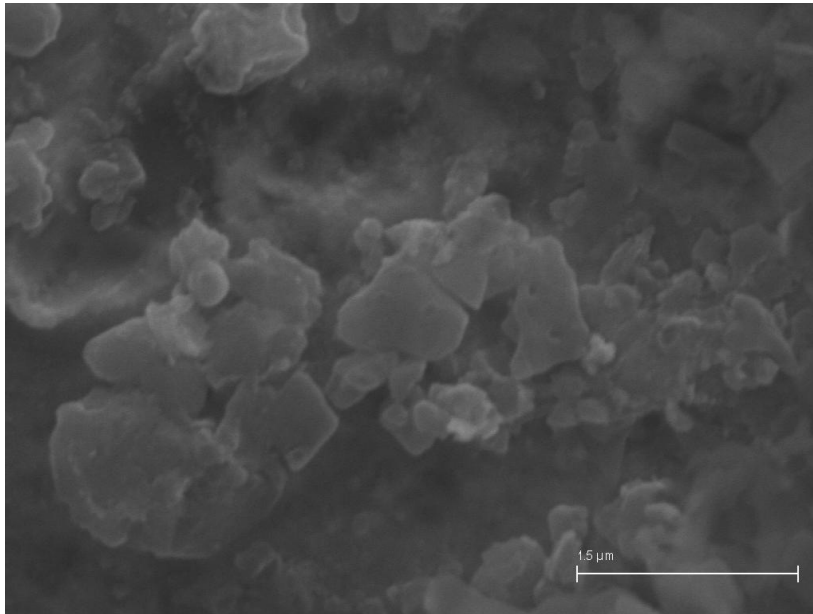
100 g di reagenti in forno senza flusso con raggiungimento di 730 °C in 3 ore seguito da stasi di 6 ore. Discesa a temperatura ambiente con velocità di 150 °C/h.

I prodotti ottenuti col suddetto ciclo sono stati analizzati mediante diffrazione RX. Questo ha mostrato la quasi totale presenza di alfa-alluminato, con piccole quantità di carbonato di litio e di fase gamma (entrambe intorno al 3%). La polvere di α -LiAlO₂ ottenuta è stata caratterizzata tramite analisi granulometrica.



I due grafici appaiono significativamente diversi. Si può osservare che anche la forma allotropica alfa, similmente a gamma, tende ad aggregarsi in macroagglomerati, i quali non permettono di apprezzare direttamente la struttura e le dimensioni dei singoli grani. Nel grafico del campione tal quale si evidenzia un primo picco posto a sinistra formato da cristalli non agglomerati o facenti parte di strutture più fragili, disgregabili con il solo utilizzo del disperdente. Per eliminare anche gli agglomerati più resistenti e più grossi (evidenziati dal picco a destra) si è utilizzato un ciclo a ultrasuoni che ha evidenziato la piccola dimensione dei cristalli. Come si vede dal secondo istogramma questi si dividono in due gruppi, il primo sub-micronico, con dimensioni intorno a $0.5\mu\text{m}$, il secondo intorno al micron. Si può notare come tutto il campione si distribuisca all'interno di queste due mode generando un grafico molto netto. La polvere di alfa-alluminato prodotta è quindi molto fine e poco dispersa.

I risultati sono stati confermati anche osservando il campione al microscopio elettronico a scansione (SEM). In queste prove solitamente sono state analizzate più aliquote dello stesso campione dividendole in due gruppi: il primo è stato osservato tal quale, per evidenziare l'aspetto del campione non ulteriormente trattato, mentre i campioni del secondo sono stati sospesi in etanolo assoluto e la sospensione è stata trattata per tempi brevi in ultrasuoni, in modo da poter osservare i singoli cristalli. La prima osservazione evidenzia la natura del prodotto se usato tal quale; la seconda evidenzia invece l'influenza del ciclo termico sul singolo grano. Di seguito è riportata una microfotografia di un campione appartenente al secondo gruppo.



Si può notare che anche questa analisi conferma i dati granulometrici, la polvere infatti risulta formata da cristalli molto piccoli che, come indica il marker della immagine, presentano dimensioni minori o vicine al micron.

L'analisi B.E.T., effettuata sul campione disgregato, ha fornito un'area superficiale specifica di $24.5 \text{ m}^2/\text{g}$, in accordo con i risultati precedenti riguardo alle dimensioni dei grani cristallini.

Conclusioni

L'ottimizzazione della polvere di alluminato di litio per matrici di celle a combustibile a carbonati fusi è stata condotta attraverso due approcci.

1) La forma allotropica di alta temperatura, $\gamma\text{-LiAlO}_2$, è stata studiata allo scopo di ottimizzare le caratteristiche dei grani per ottenere un prodotto tipo LSA (frazione grossolana). Dalle prove sperimentali condotte è emerso che, utilizzando la reazione allo stato solido già ottimizzata, un aumento della temperatura o del tempo di permanenza alla T_{max} rispetto al ciclo ottimizzato per la produzione di $\gamma\text{-LiAlO}_2$ tipo HSA (frazione fine) non hanno l'effetto desiderato sulle dimensioni dei grani. Un risultato analogo si è ottenuto sostituendo il reagente $\text{Al}(\text{OH})_3$ con Al_2O_3 a granulometria maggiore. In questo caso si è notato però un aumento del numero di particelle con dimensioni $>1\mu\text{m}$: potrebbe essere quindi interessante abbinare l'uso di questo reagente a modifiche del ciclo termico. L'ultima prova effettuata, la reazione sol-gel, ha mostrato come sia possibile ottenere $\gamma\text{-LiAlO}_2$ anche con questa metodica, sebbene il prodotto ottenuto abbia caratteristiche dimensionali simili al prodotto tipo HSA.

2) E' stato messo a punto un metodo di sintesi per l'ottenimento di $\alpha\text{-LiAlO}_2$ puro ($>95\%$). Il procedimento, che utilizza una reazione allo stato solido, produce una polvere costituita da grani piccoli suddivisi in due mode poco disperse. L'utilizzo di $\alpha\text{-LiAlO}_2$ come matrice in celle MCFC, sebbene favorito dalla sua maggiore stabilità alle temperature di esercizio, è tuttavia limitato dalla sua scarsa resistenza meccanica, che può favorire la formazione di cricche. Per risolvere questo problema sono state sviluppate matrici composite in cui $\alpha\text{-LiAlO}_2$ è rinforzato da fibre di allumina [5]. Questa soluzione non è tuttavia ottimale sia per l'alto costo che per la graduale degradazione di

tali fibre nei carbonati fusi. Materiali di rinforzo alternativi sono stati comunque suggeriti, tra i quali fibre dello stesso alfa alluminato [6], o meglio particelle di Al o di Li_2CO_3 [7].

Tenuto conto di quanto sopra riportato, il lavoro di ottimizzazione delle matrici per celle MCFC potrebbe procedere in due direzioni:

- a) studio della cinetica di formazione di $\alpha\text{-LiAlO}_2$ a temperature intorno a $450\text{ }^\circ\text{C}$
- b) realizzazione di matrici composite a base di $\alpha\text{-LiAlO}_2$ e un opportuno materiale di rinforzo.

Riferimenti bibliografici

- [1] V. S. Batra, S. Maudgal, S. Bali, P. K. Tewari, “*Development of alpha lithium aluminate matrix for molten carbonate fuel cell*”, J. Power Sources 112 (2002), 322-325.
- [2] M.A. Valenzuela, L. Tellez, P. Bosch, H. Balmori, “*Solvent effect on the sol-gel synthesis of lithium aluminate*”, Material Letters 41 (2001), 252-257.
- [3] M.A. Valenzuela, J. Jimenez, P. Bosch, S. Bulbulian, V. H. Lara, “*Sol-Gel synthesis of Lithium Aluminate*”, J. Am. Ceram. Soc. 79 (1996), 455-460.
- [4] US Patent 6340454(B1) “*Alpha-Lithium aluminate, its manufacture and molten carbonate fuel cell electrolyte holding material*”.
- [5] Hong SA, Oh IH, Lim TH, Nam SW, Ha HY, Kang BS, et al., “*The fabrication of ceramic fiber-reinforced matrix for molten carbonate fuel cells*”, Korea Patent 10-2001-0038320.
- [6] T. Koichi, H. Akifusa, “*Synthesis of Alpha-Lithium Aluminate Fiber and Its Stability in Molten Carbonate Salt*”, Journal of the Chemical Society of Japan, Chemistry and Industrial Chemistry, 1 (2002) 97-102.
- [7] J.-E. Kim, K.Y. Patil, J. Han, S.-P. Yoon, S.-W. Nam, T.-H. Lim, S.-A. Hong, H. Kim, H.-C. Lim, “*Using aluminum and Li_2CO_3 particles to reinforce the $\alpha\text{-LiAlO}_2$ matrix for molten carbonate fuel cells*”, International Journal of Hydrogen Energy 34 (2009) 9227–9232.

Rapporto tecnico

Supporto scientifico all'ottimizzazione della polvere di Litio Alluminato per matrici MCFC in plastico ed allo studio delle caratteristiche chimico-fisiche e microstrutturali degli elettrodi metallici (anodi, catodi) da ottenere in plastico

Parte B

Parte B: Studio relativo ad anodi e catodi di MC FC prima e dopo la messa in opera

Adriana Saccone – Maria Rosa Pinasco



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI GENOVA
DIPARTIMENTO DI CHIMICA E CHIMICA INDUSTRIALE
P IVA 00754150100

Sezione di Chimica Inorganica e Metallurgia

Via Dodecaneso 31, 16146 Genova
0103536145- fax 0103625051
e-mail: metal@chimica.unige.it



Genova, 29 Luglio 2010

Oggetto: Studio relativo ad anodi e catodi di celle a combustibile a carbonati fusi (MCFC) prima e dopo la messa in opera

Sono state consegnate presso la Sezione di Chimica Inorganica e Metallurgia (DCCI) porzioni di anodi (Ni + 3% Cr) e catodi (Ni) prima e dopo l'utilizzo in esercizio, che si è rivelato estremamente inferiore alle aspettative (mediamente 280h a 650°C).

Gli elettrodi dopo uso presentavano superfici a vario gradi di corrosione; nel caso dei catodi la retina di supporto (acciaio AISI 304) era ancora presente.

La caratterizzazione dei campioni è stata condotta mediante osservazione al microscopio ottico, elettronico, analisi di immagine computerizzata e microanalisi EDS (Energy Dispersive Spectroscopy).

I campioni dopo test sono stati codificati nel modo seguente:

- C3: anodo e catodo più corrosivo;
- C9: anodo e catodo meno corrosivo.

Risultati delle analisi effettuate

Anodi e catodi pre-test

L'osservazione al microscopio ottico ed elettronico (SEM) mostra sia per l'anodo sia per il catodo una buona sinterizzazione esente da difetti.

Le misure di porosità (quantità e distribuzione per area) valutate mediante analisi quantitativa computerizzata di immagine su sezioni opportunamente preparate per il microscopio ottico, sono risultate in buon accordo con quelle effettuate da FN.

Le analisi effettuate sulla matrice metallica rimandano alla composizione prevista.

Sporadicamente su una superficie dell'anodo si sono osservate piccole lamine di alluminio, depositate sulla matrice metallica. Tali depositi casuali sono probabilmente da ricondurre al processo di fabbricazione dell'anodo, in particolare a qualche residuo esterno rimasto sull'impianto.

Sulla superficie del catodo si è riscontrata talvolta la presenza di alcune impurezze presumibilmente dovute a casuali interazioni con l'ambiente di processo o di magazzino



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI GENOVA
DIPARTIMENTO DI CHIMICA E CHIMICA INDUSTRIALE
P IVA 00754150100

Sezione di Chimica Inorganica e Metallurgia

Via Dodecaneso 31, 16146 Genova
0103536145- fax 0103625051
e-mail: metal@chimica.unige.it



Anodi e catodi post-test

Lo stadio di avanzamento del processo corrosivo è notevole sia per gli anodi che per i catodi esaminati. Le zone giudicate ad occhio nudo poco alterate sia per l'anodo sia per il catodo C9 (i meno corrosi), in realtà all'analisi delle superfici e delle sezioni hanno mostrato un tasso di corrosione avanzato con occlusione dei pori da parte dei prodotti di corrosione.

I prodotti di corrosione sono costituiti sempre da composti ossigenati del nichel (prevalenti) e di cromo per gli anodi e da composti ossigenati del nichel per i catodi.

Non sono state evidenziate impurezze di qualche rilievo o inclusioni.

Trascurando l'anodo C3, che a causa di anomalie che si sono verificate è stato a contatto con l'aria, e confrontando le diverse zone delle sezioni dell'anodo e del catodo C9, si segnala un contenuto di ossigeno confrontabile nei prodotti di corrosione. Mentre nella matrice metallica residua al centro del campione, l'ossigeno è presente all'anodo (6-12 % in peso) e assente al catodo. Questi risultati sembrano contrastare quanto prevedibile sulla base del funzionamento della cella.

Inoltre pur tenendo conto delle evidenti differenze di porosità tra anodo e catodo pre-test, si osserva, tuttavia, che dopo l'esercizio, i pori di tutta la sezione dell'anodo risultano occlusi dai prodotti di corrosione; al contrario le porosità al centro della sezione del catodo risultano ancora ben visibili. Quanto osservato induce a ritenere l'ossidazione dell'anodo più pronunciata rispetto a quella del catodo.

A causa dello stato avanzato del processo corrosivo sia agli anodi sia ai catodi non è stato possibile individuare l'innesco di tale processo. A questo scopo sarebbe necessario disporre di elettrodi sottoposti a prove di funzionamento di brevissima durata.

I dati essenziali relativi alle considerazioni esposte e la loro discussione sono riportati nella relazione di analisi estesa e negli allegati.

Ulteriori informazioni possono essere fornite su richiesta.

Il responsabile scientifico
Prof. Maria Rosa Pinasco



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI GENOVA
DIPARTIMENTO DI CHIMICA E CHIMICA INDUSTRIALE
P IVA 00754150100

Sezione di Chimica Inorganica e Metallurgia

Via Dodecaneso 31, 16146 Genova

0103536145- fax 0103625051

e-mail: metal@chimica.unige.it



Relazione di analisi

Anodo e catodo Pre-Test

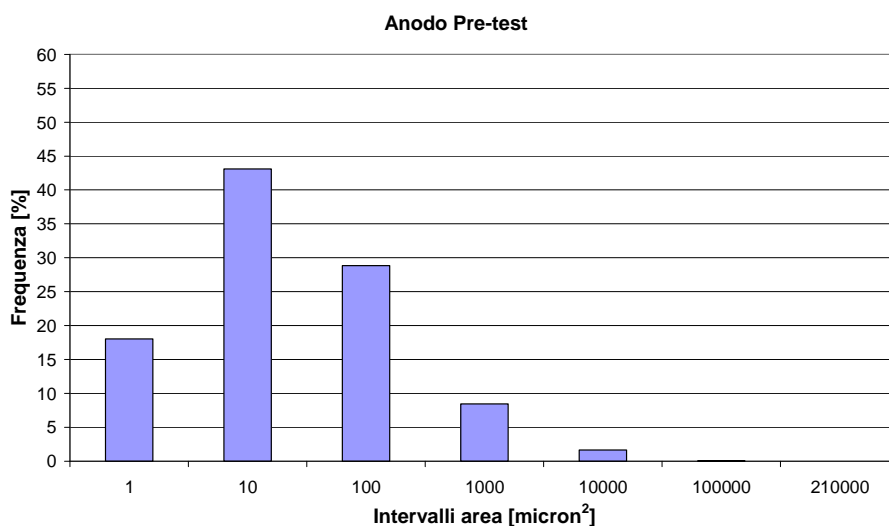
1) Misura della porosità

La valutazione della porosità è stata eseguita mediante analisi di immagine collegata al microscopio ottico. Il valore di porosità riportato deriva dalla media eseguita su dieci campi a 200 ingrandimenti.

Porosità totale anodo: 41%

Porosità totale catodo: 62%

La distribuzione delle aree è rappresentata nei seguenti grafici:



[Figura 1: Anodo pre-test, frequenza delle aree dei pori]



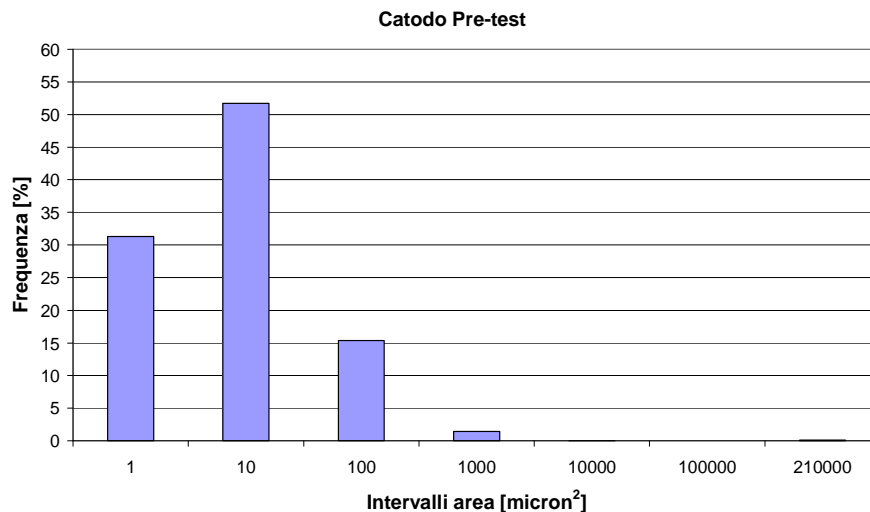
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI GENOVA
DIPARTIMENTO DI CHIMICA E CHIMICA INDUSTRIALE
P IVA 00754150100

Sezione di Chimica Inorganica e Metallurgia

Via Dodecaneso 31, 16146 Genova

0103536145- fax 0103625051

e-mail: metal@chimica.unige.it

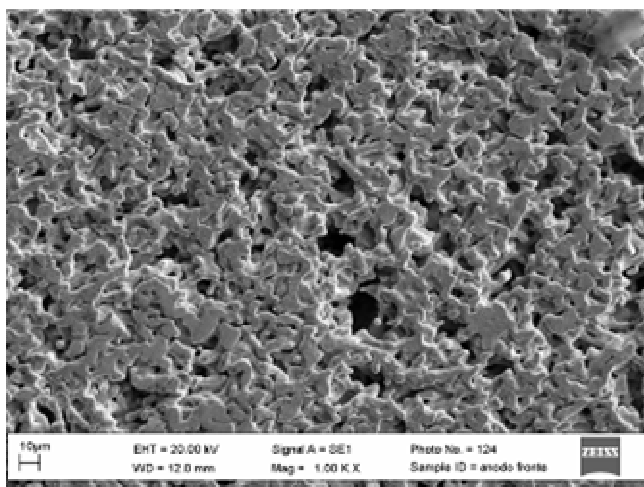


[Figura 2: Catodo pre-test, frequenza delle aree dei pori]

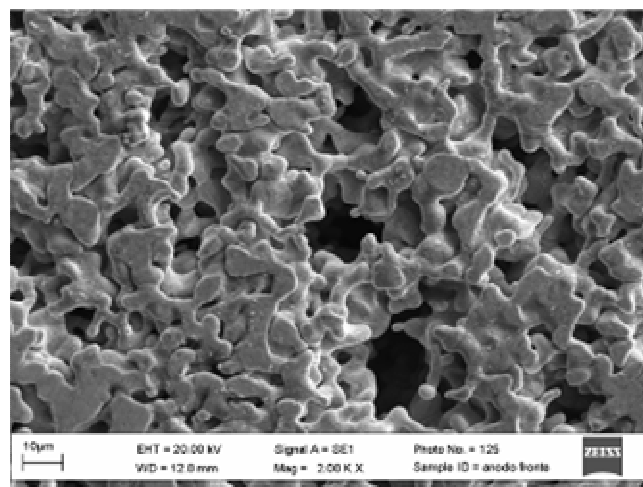
Le misure e la distribuzione delle di porosità sono in discreto accordo con quelle effettuate dalla FN mediante porosimetro a mercurio.

2) Osservazione al microscopio elettronico e analisi EDS delle superfici

L'osservazione al SEM mostra che sia per l'anodo sia per il catodo il processo di sinterizzazione è stato condotto regolarmente; non si sono riscontrati difetti.



[Figura 3 1000x SEM SE: Anodo superficie]



[Figura 4 2000x SEM SE: Anodo superficie]



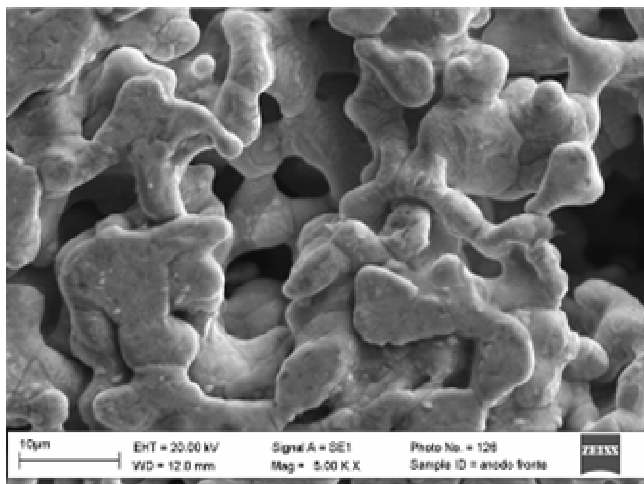
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI GENOVA
DIPARTIMENTO DI CHIMICA E CHIMICA INDUSTRIALE
P IVA 00754150100

Sezione di Chimica Inorganica e Metallurgia

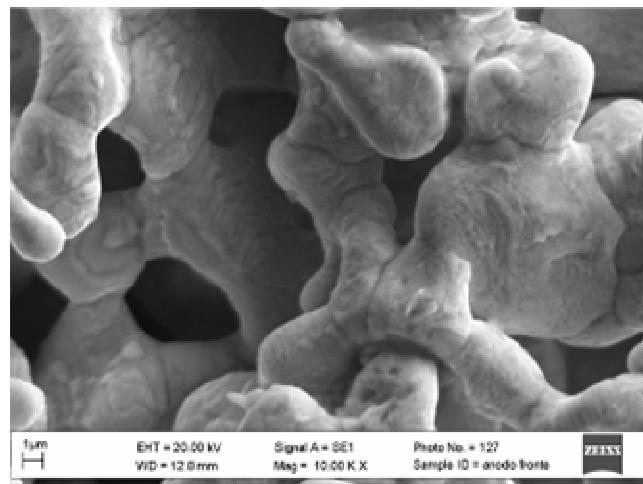
Via Dodecaneso 31, 16146 Genova

0103536145- fax 0103625051

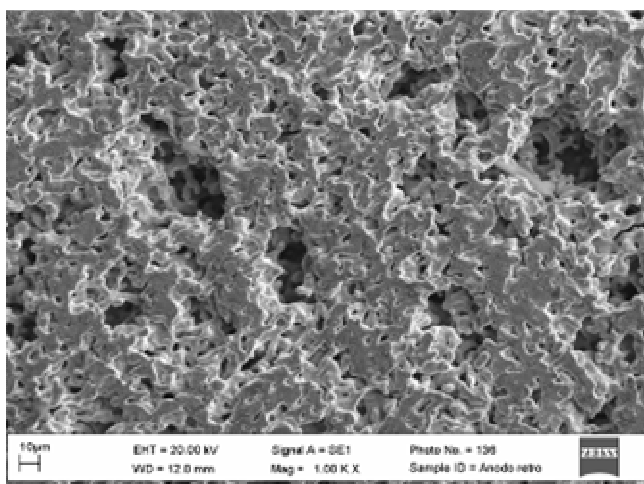
e-mail: metal@chimica.unige.it



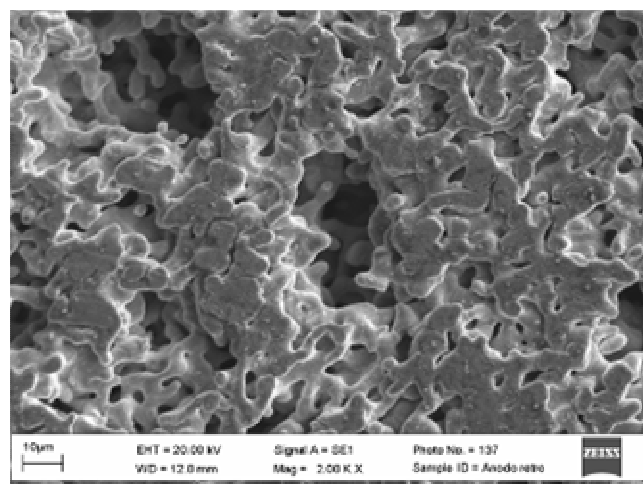
[Figura 5 5000x SEM SE: Anodo superficie]



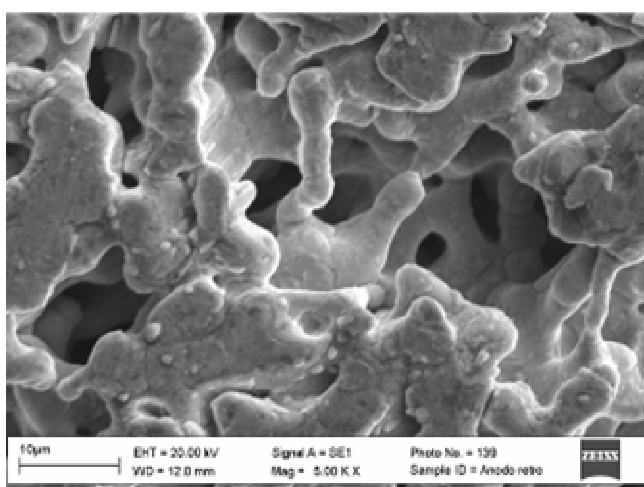
[Figura 6 10000x SEM SE: Anodo superficie]



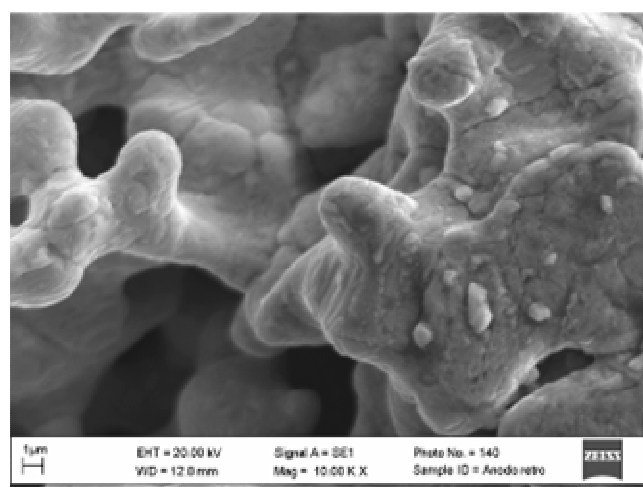
[Figura 7 1000x SEM SE: Anodo superficie opposta]



[Figura 8 2000x SEM SE: Anodo superficie opposta]



[Figura 9 5000x SEM SE: Anodo superficie opposta]



[Figura 10 10000x SEM SE: Anodo superficie opposta]



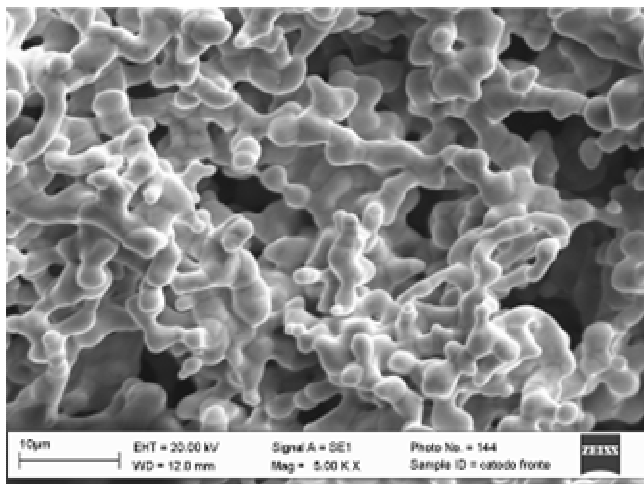
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI GENOVA
DIPARTIMENTO DI CHIMICA E CHIMICA INDUSTRIALE
P IVA 00754150100

Sezione di Chimica Inorganica e Metallurgia

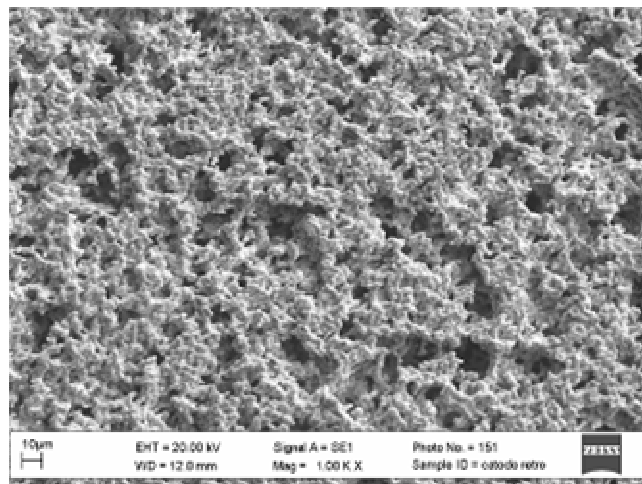
Via Dodecaneso 31, 16146 Genova

0103536145- fax 0103625051

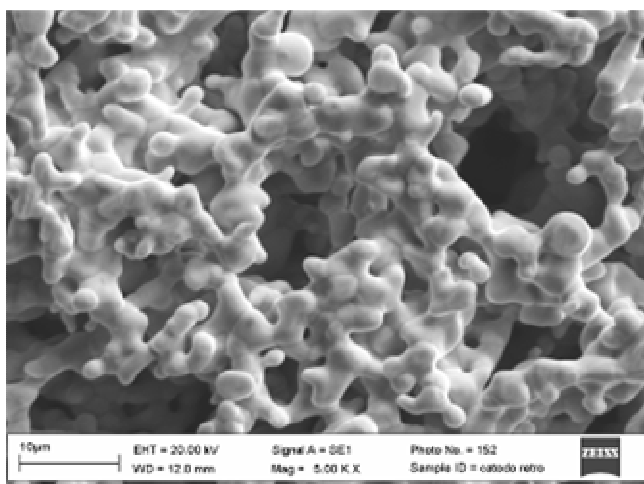
e-mail: metal@chimica.unige.it



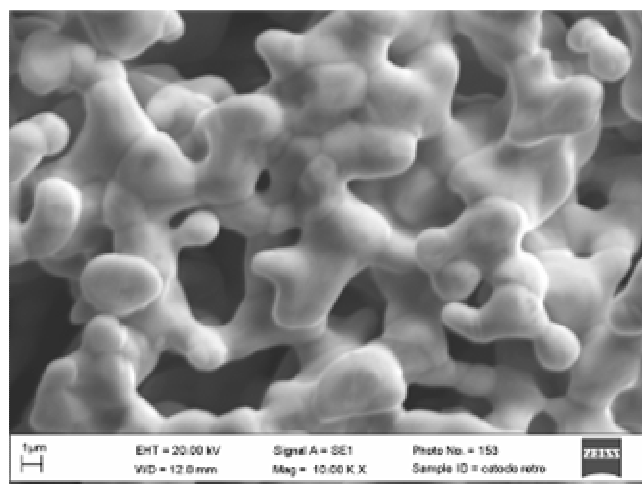
[Figura 11 5000x SEM SE: Catodo superficie]



[Figura 12 1000x SEM SE: Catodo superficie opposta]



[Figura 13 5000x SEM SE: Catodo superficie opposta]



[Figura 14 10000x SEM SE: Catodo superficie opposta]

Le analisi effettuate sulla matrice metallica dei due elettrodi rimandano alla composizione prevista. (allegato 1 e 2, sito 1). Sporadicamente sulla una delle superfici dell'anodo si sono osservate piccole lamine depositate sulla matrice metallica, che all'analisi sono risultate costituite da alluminio (allegato 1, sito 1). Tali depositi casuali sono probabilmente da ricondurre al processo di fabbricazione. Sono inoltre presenti, in qualche punto, polveri di nichel non sinterizzate (allegato 1, sito 3). Al catodo si è riscontrata la presenza di alcune impurezze presumibilmente dovute a casuali interazioni con l'ambiente di processo o di magazzino (allegato 2, sito 2).

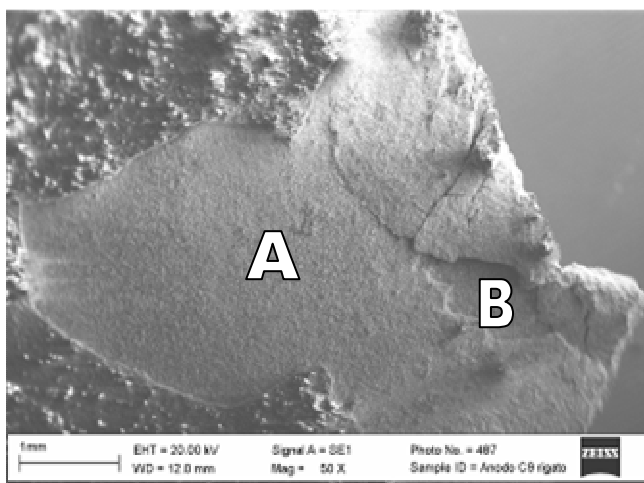


Anodi e catodi dopo test di funzionamento

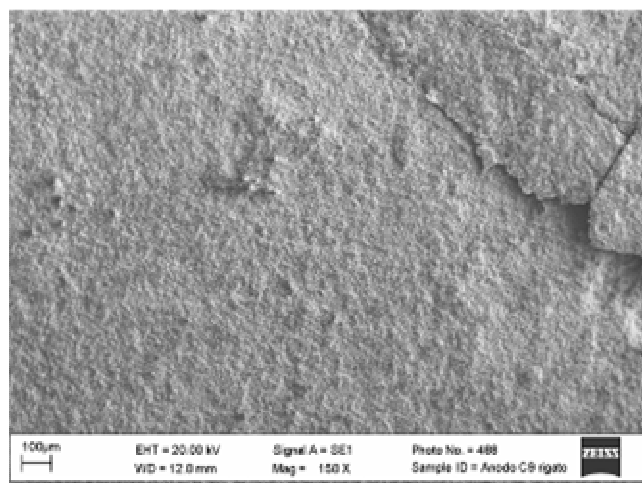
1) Osservazione e analisi superfici

Anodo C9

La superficie dell'anodo C9 si presenta ad occhio nudo ricoperta, in alcuni punti, da uno strato biancastro di corrosione e in altre zone, apparentemente, assai poco corrosivo. In figura 15 sono visibili le zone in cui sono state effettuate le analisi EDS.



[Figura 15 50x SEM SE Anodo C9 superficie: prodotti di corrosione]



[Figura 16 150x SEM SE Anodo C9 superficie: Particolare foto precedente]

A maggior ingrandimento si osserva che nella zona A (Figura 17) l'intera superficie è ricoperta di prodotti di corrosione che riempiono i pori, anche se la superficie conserva ancora il ricordo della morfologia pre-test (Figura 19 e 20).



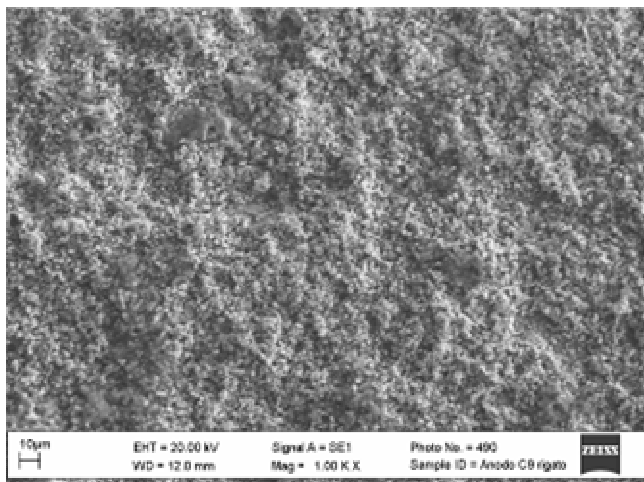
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI GENOVA
DIPARTIMENTO DI CHIMICA E CHIMICA INDUSTRIALE
P IVA 00754150100

Sezione di Chimica Inorganica e Metallurgia

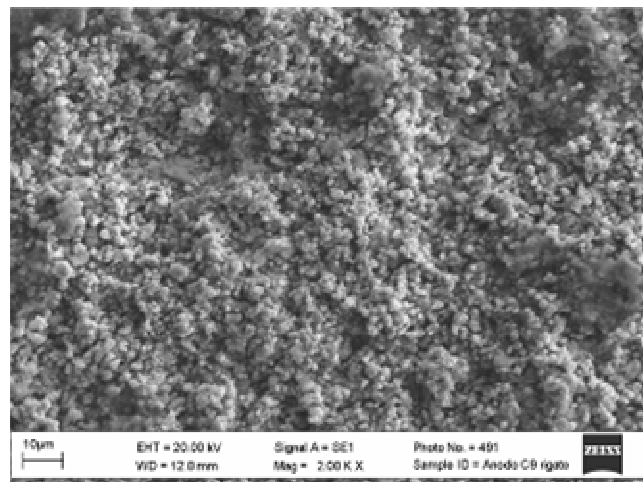
Via Dodecaneso 31, 16146 Genova

0103536145- fax 0103625051

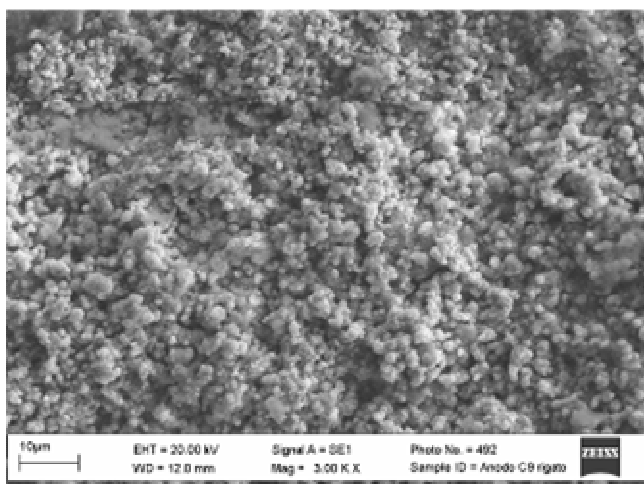
e-mail: metal@chimica.unige.it



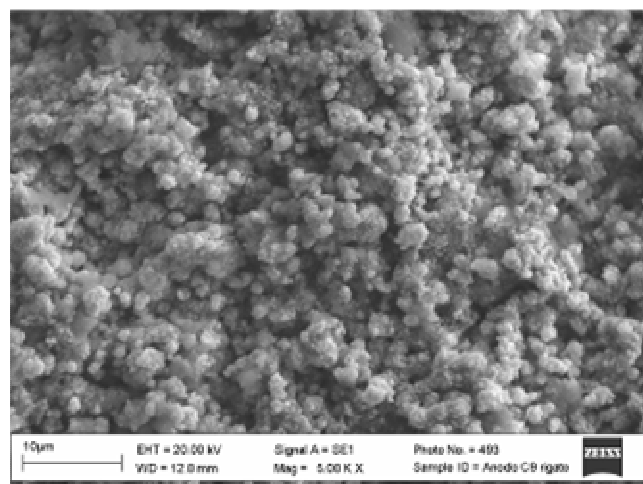
[Figura 17 1000x SEM Anodo C9 superficie: Prodotti di corrosione]



[Figura 18 2000x SEM SE Anodo C9 superficie: Particolare micrografia precedente]



[Figura 19 3000x SEM SE Anodo C9 superficie: Particolare micrografia precedente]



[Figura 20 5000x SEM SE Anodo C9 superficie: Particolare micrografia precedente]

Nella zona B (figura 21 e 22) il processo corrosivo è più avanzato: scompare completamente la morfologia della superficie pre-test a favore di prodotti di corrosione sotto forma di aree più compatte.



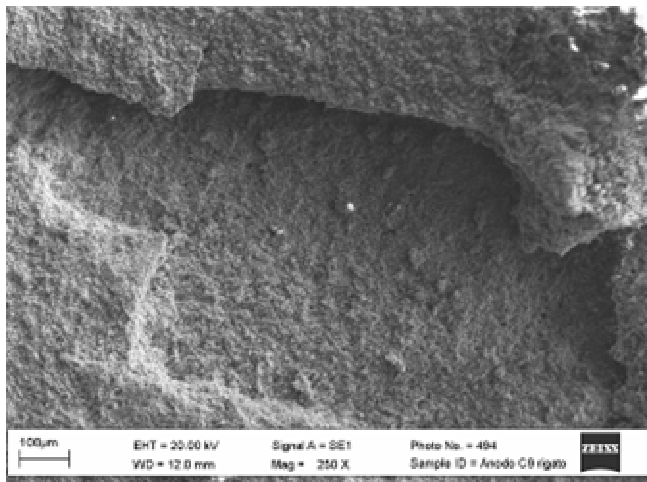
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI GENOVA
DIPARTIMENTO DI CHIMICA E CHIMICA INDUSTRIALE
P IVA 00754150100

Sezione di Chimica Inorganica e Metallurgia

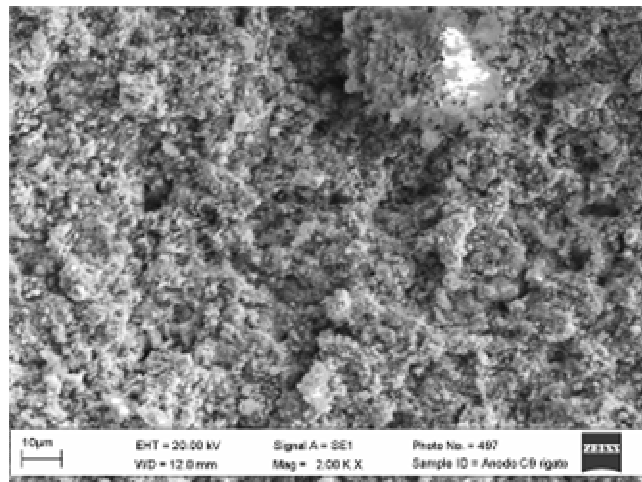
Via Dodecaneso 31, 16146 Genova

0103536145- fax 0103625051

e-mail: metal@chimica.unige.it



[Figura 21 250x SEM SE Anodo C9 Superficie: Area più corrosa]



[Figura 22 2000x SEM SE Anodo C9 Superficie: Particolare micrografia precedente]

I prodotti di corrosione risultano formati da: nichel, cromo, alluminio, ossigeno (allegato 3); in qualche caso l'ossido di Al è prevalente. Si sono rilevate sporadicamente piccole quantità di zolfo (max 2%) e cloro (intorno all'1%).

Benché il tipo di analisi EDS non permetta di considerare quantitativi i valori relativi al carbonio, ma soltanto indicativi per confrontarli con analisi dello stesso tipo, l'assai elevato contenuto di carbonio, osservato in un solo spettro (allegato 3, sito 1), fa presupporre la formazione di carbonato imputabile alle condizioni di esercizio. L'alluminio rivelato in concentrazioni variabili da zona a zona (1-26 % in peso) proviene dalla matrice della cella.



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI GENOVA
DIPARTIMENTO DI CHIMICA E CHIMICA INDUSTRIALE
P IVA 00754150100

Sezione di Chimica Inorganica e Metallurgia

Via Dodecaneso 31, 16146 Genova

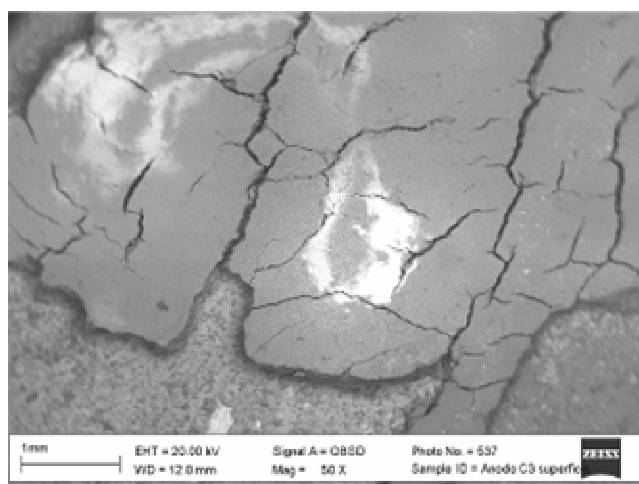
0103536145- fax 0103625051

e-mail: metal@chimica.unige.it



Anodo C3

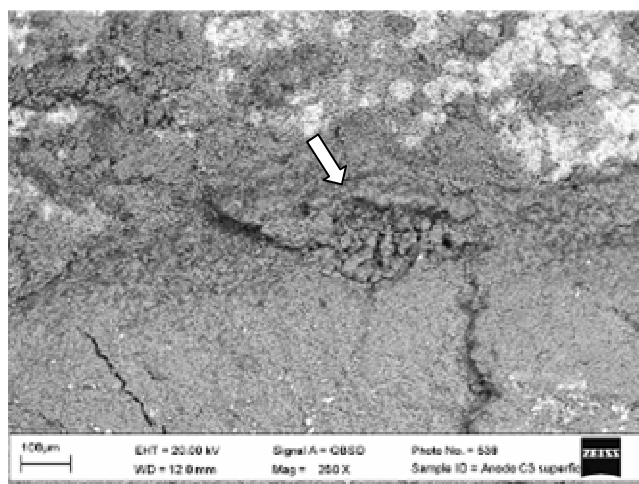
La superficie dell'anodo C3 appare già ad occhio nudo completamente ricoperta da prodotti di corrosione di vario spessore, ben visibili al microscopio elettronico a piccolo ingrandimento. Alcune zone mostrano uno strato compatto molto criccato, e di spessore in apparenza notevole (figura 23)



[Figura 23 50x SEM BSE Anodo C3 superficie: Strato di corrosione criccato]

Le analisi (allegato 4, sito 1) hanno rivelato presenza di alluminio e ossigeno con quantità variabili di potassio, a seguito dell'interazione con la matrice di cella. Nelle zone contigue sono presenti composti ossigenati di nichel con minori quantità di alluminio.

Sono presenti anche, in zone della superficie criccate, prodotti di corrosione a forma di grossi cristalli (figura 24) che sono sempre comunque costituiti solamente da matrice di cella ossidata (ossido di alluminio) (allegato 4, sito 2).



[Figura 24 250x SEM BSE Anodo C3 superficie: Prodotti di corrosione a forma di grossi cristalli (indicati dalla freccia)]



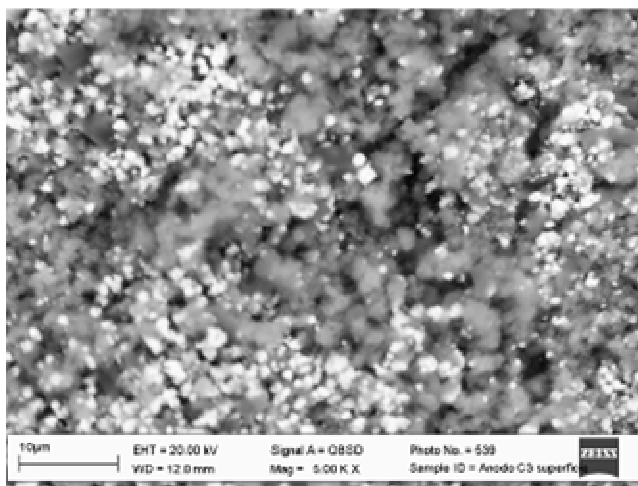
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI GENOVA
DIPARTIMENTO DI CHIMICA E CHIMICA INDUSTRIALE
P IVA 00754150100

Sezione di Chimica Inorganica e Metallurgia

Via Dodecaneso 31, 16146 Genova
0103536145- fax 0103625051
e-mail: metal@chimica.unige.it



Si osservano aree in cui sono riconoscibili prodotti di corrosione meno stratificati, di aspetto tondeggiate e diverso colore.



[Figura 25 500x SEM BSE Anodo C3 superficie: Prodotti di corrosione di aspetto tondeggiate]

I prodotti di colore grigio derivano dalla matrice di cella, come testimoniato dalla presenza di abbondante alluminio (allegato 4, sito 3). I prodotti più chiari contengono minor tenore di alluminio e sono essenzialmente formati da ossidi di nichel.

2) Osservazioni e analisi delle sezioni

Anodo C9

Dall'osservazione metallografica risulta evidente la presenza su un lato di uno strato continuo e irregolare di prodotti di corrosione lungo tutta la sezione (figura 26 e 27). Sul lato opposto del provino a piccolo ingrandimento non è visibile un film continuo di corrosione (figura 26) ma anomalie strutturali lungo tutto il profilo.



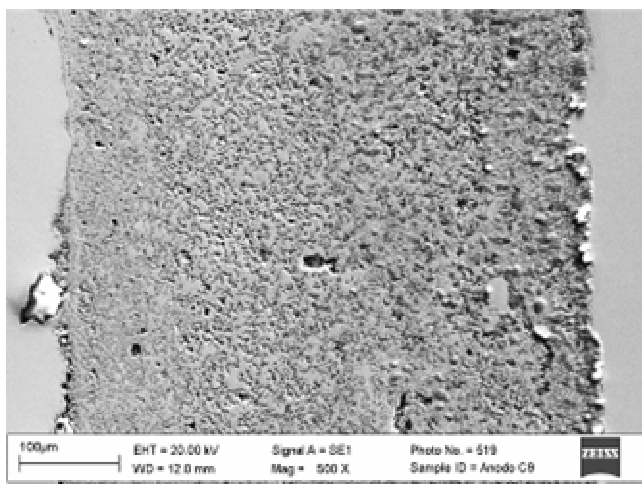
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI GENOVA
DIPARTIMENTO DI CHIMICA E CHIMICA INDUSTRIALE
P IVA 00754150100

Sezione di Chimica Inorganica e Metallurgia

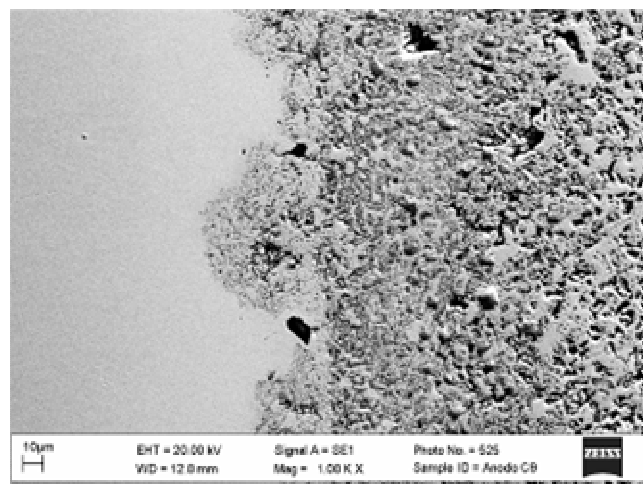
Via Dodecaneso 31, 16146 Genova

0103536145- fax 0103625051

e-mail: metal@chimica.unige.it

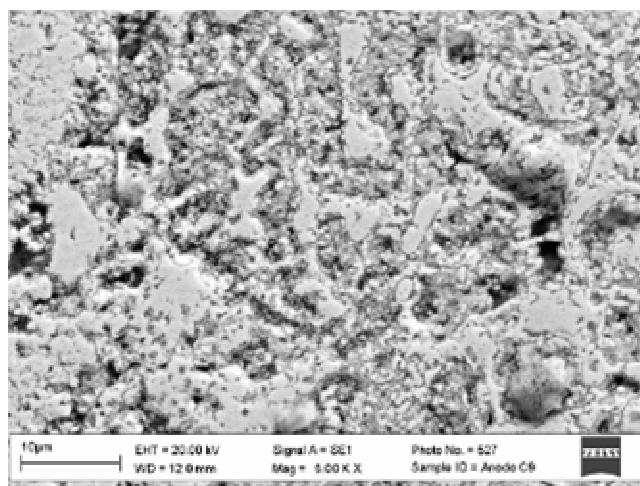


[Figura 26 500x SEM SE Anodo C9 Sezione: Visione di insieme]



[Figura 27 2000x SEM SE: Anodo C9 Sezione: Lato più corroso, irregolarità dello strato]

A più forte ingrandimento, il profilo di prodotti di corrosione appare in parte poroso in quanto costituito da matrice parzialmente corrosa.



[Figura 28 5000x SEM SE Anodo C9 sezione: matrice corrosa]

Nella figura 28 le aree puntiformi chiare sono residui di matrice metallica; essa è circondata da prodotti di corrosione che hanno quasi completamente riempito gli ex-pori dell'anodo pre-test (aree scure).

Le analisi effettuate nella zona centrale del campione (allegato 5) hanno mostrato, all'interno dei pori originali, prodotti di corrosione costituiti essenzialmente da composti ossigenati di nichel e cromo. Si è rivelato anche silicio (intorno all'1% in peso) e calcio (tra l'1% e il 2% in peso). All'interno degli ex-pori si osservano piccole zone chiare di lega residua. Riguardo al carbonio, presente in tenori talvolta significativi (relazione con la presenza di carbonati nelle condizioni di pro



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI GENOVA
DIPARTIMENTO DI CHIMICA E CHIMICA INDUSTRIALE
P IVA 00754150100

Sezione di Chimica Inorganica e Metallurgia

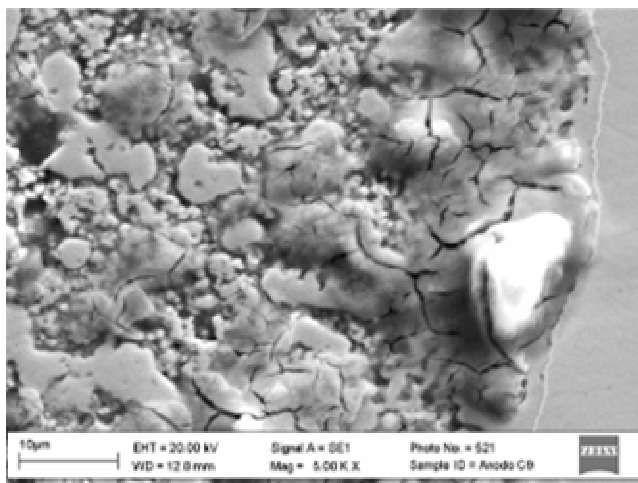
Via Dodecaneso 31, 16146 Genova
0103536145- fax 0103625051
e-mail: metal@chimica.unige.it



cesso), valgono le considerazioni precedentemente espresse (valori solamente indicativi per questo elemento).

Nella zona prossima al bordo di corrosione sono stati rivelati contenuti maggiori sia di carbonio che di ossigeno, rispetto alla zona centrale, a dimostrazione di una maggior interazione con l'ambiente. I prodotti di corrosione sono essenzialmente costituiti da composti ossidati di nichel cromo; le analisi mostrano anche presenza di silicio, intorno all'1%, e di calcio tra l'1% e il 2% in peso. Le tracce di ferro evidenziate sono probabilmente dovute all'interazione con la retina di acciaio inox che sostiene l'anodo (allegato 5, sito 2).

Le anomalie riscontrate nello strato meno corrosivo, a forte ingrandimento si rivelano essere prodotti di corrosione di aspetto criccato e stratificato che occludono, talvolta, totalmente gli ex-pori; sono presenti residui di matrice metallica (figura 29).



[Figura 29 5000x SEM SE: Anodo C9 sezione: lato opposto, prodotti di corrosione di aspetto criccato e stratificato]

I prodotti di corrosione dall'aspetto criccato risultano essenzialmente costituiti da nichel ed ossigeno (allegato 5, sito 3, spettri 1 e 3) o da nichel, ossigeno e cromo (allegato 5, sito 3, spettri 2 e 5). Sporadicamente è presente silicio (intorno all'1%) e ferro (inferiore all'1%). Accanto ai prodotti di corrosione si trovano aree di matrice depauperata di cromo.

Accanto, sono presenti aree grigie costituite essenzialmente da composti ossigenati di alluminio (allegato 5, sito 4). Ossido di alluminio è presente insieme all'ossido di nichel all'interno dello strato corrosivo.

Nella zona più interna (allegato 5, sito 5), le zone corrose sono costituite da composti ossigenati di nichel cromo interconnessi con matrice di lega residua. E' stato trovato anche un certo quantitativo di carbonio, per cui valgono le considerazioni già esposte.

Al centro della sezione si evidenzia una zona molto porosa e corrosa:



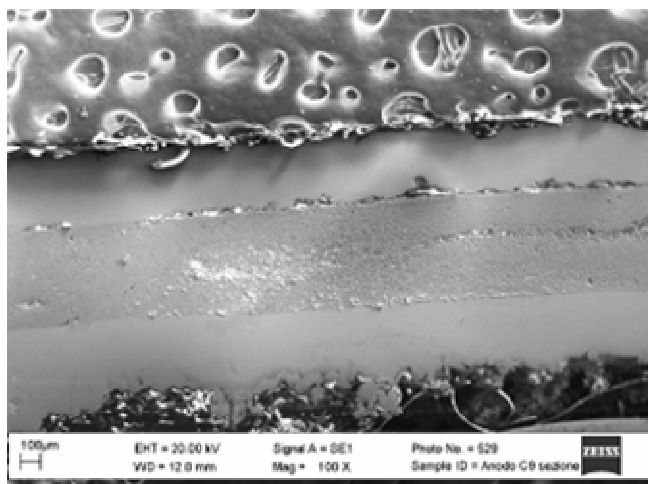
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI GENOVA
DIPARTIMENTO DI CHIMICA E CHIMICA INDUSTRIALE
P IVA 00754150100

Sezione di Chimica Inorganica e Metallurgia

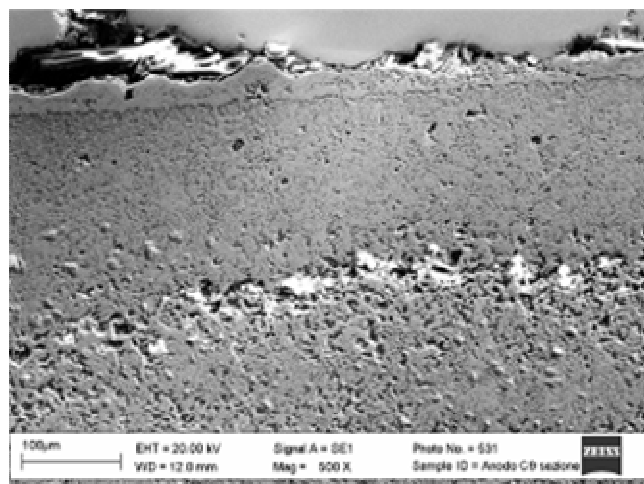
Via Dodecaneso 31, 16146 Genova

0103536145- fax 0103625051

e-mail: metal@chimica.unige.it

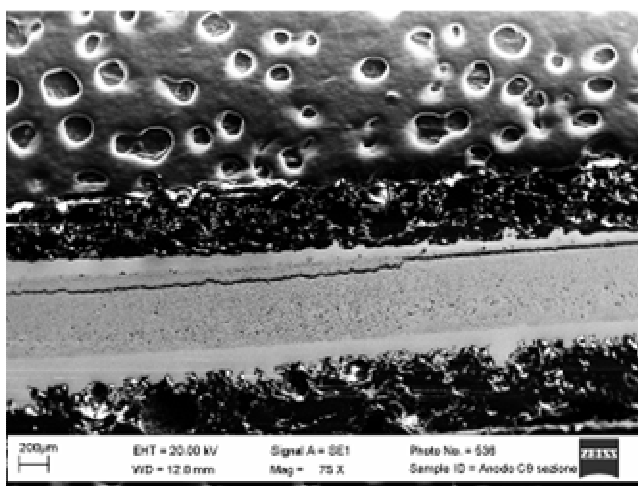


[Figura 30 100x SEM SE Anodo C9 sezione: Zona centrale irregolare]



[Figura 31 500x SEM SE Anodo C9 sezione: Particolare micrografia precedente]

Si notano all'interno della zona porosa (allegato 5, siti 6 e 7), grossi prodotti di corrosione, che risultano formati da nichel, ossigeno e cromo, quest'ultimo in qualche caso, in quantità rilevanti. Estesa lungo quasi tutta la sezione del campione è presente una cricca che si infila all'interno.

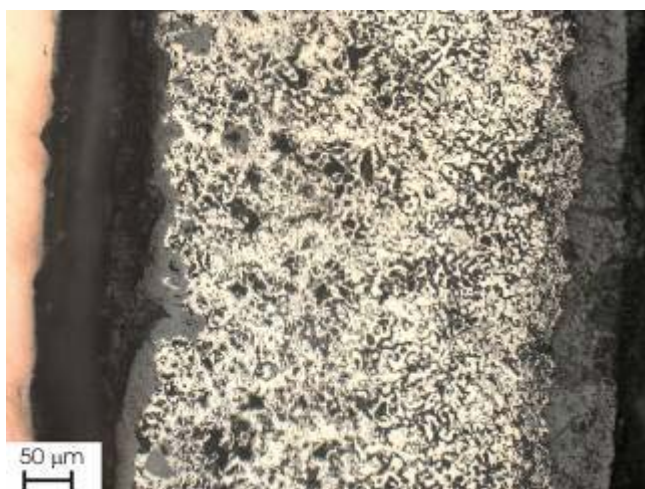


[Figura 32 75x SEM BSE Anodo C9 sezione: ben visibile la cricca]

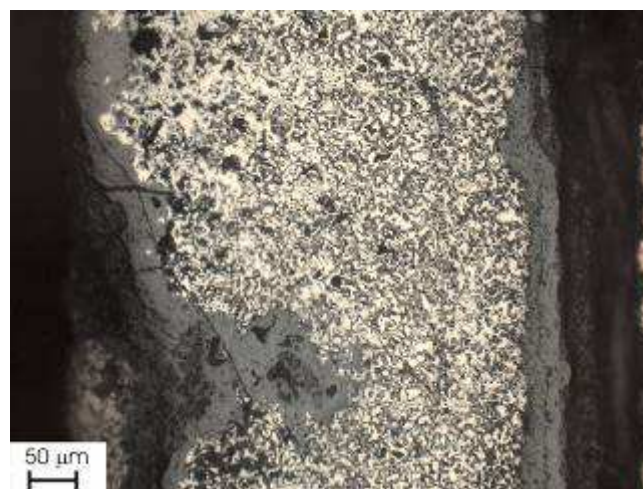


Anodo C3

Al microscopio ottico si distingue chiaramente la formazione di uno strato piuttosto compatto di prodotti di corrosione su entrambi i lati della sezione. Estese cricche perpendicolari alla superficie attraversano tutto il campione. Lo spessore dello strato di corrosione è variabile, in alcuni casi si osserva chiaramente la penetrazione del fenomeno corrosivo verso l'interno del campione.



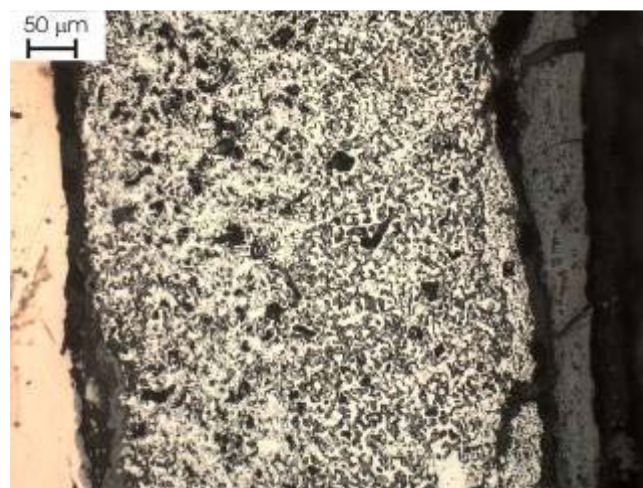
[Figura 33 200x MO Anodo C3 sezione: Visione di insieme]



[Figura 34 200x MO Anodo C3 sezione: Prodotti di corrosione infiltrati]

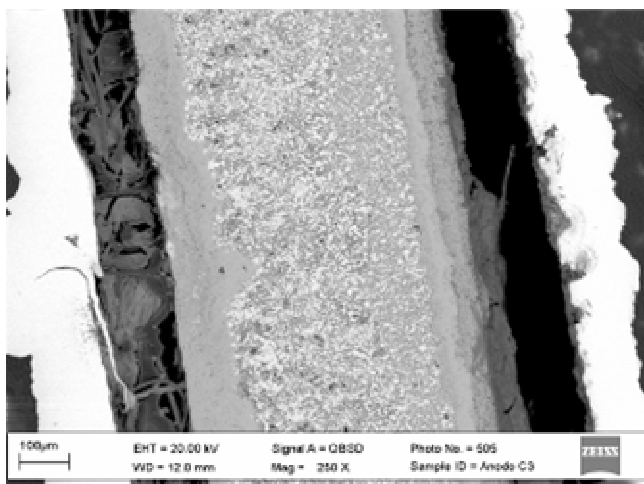


[Figura 35 200x MO Anodo C3 sezione: grossa cricca trasversale]

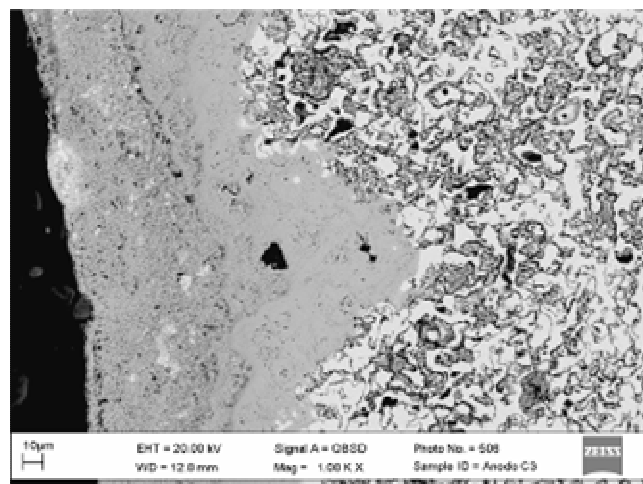


[Figura 36 200x MO Anodo C3 sezione: Cricca parallela alla superficie]

La corrosione sembra più consistente da un lato, con la formazione di due strati piuttosto estesi, che si evidenziano per il diverso colore e corrono in modo continuo lungo tutta la sezione. Dal lato opposto, lo strato è meno regolare e presenta maggiori infiltrazioni.

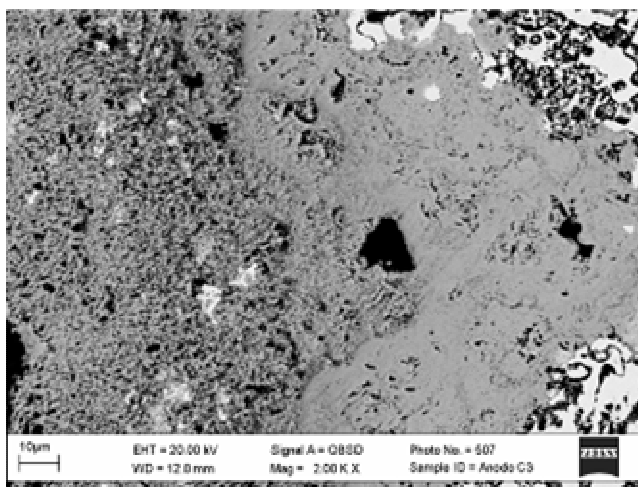


[Figura 37 250x SEM BSE Sezione Anodo C3 Sezione: Visione di insieme]



[Figura 38 1000x SEM BSE Anodo C3 Sezione: Lato più corroso]

La superficie di corrosione più regolare (lato sinistro figura 37), a forte ingrandimento appare costituita da uno strato poroso, all'esterno, e da uno più compatto, verso la matrice.



[Figura 39 2000x SEM BSE Anodo C3 Sezione: Morfologia più compatta o porosa dello strato di corrosione]

Le analisi effettuate (Allegato 6, sito 2-3-4) hanno mostrato che i prodotti di corrosione risultano composti nello strato meno poroso da ossidi di nichel ed in minor misura da ossidi di cromo. Nello strato più poroso compaiono sempre composti ossigenati del nichel con cromo al di sotto del tenore in lega.

Nella parte centrale del campione si osserva matrice residua praticamente non alterata, mista a prodotti di corrosione costituiti essenzialmente da composti ossigenati del nichel (allegato 6, sito 1).

Oltre le analisi (allegato 6, sito 5), è stato effettuato un profilo qualitativo (figura 40) che passa dallo strato più poroso, attraverso il più compatto, fino alla matrice di lega. Sia le analisi sia il profilo mostrano una localizzazione preferenziale all'interfaccia strato compatto - matrice metallica (in fi-



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI GENOVA
DIPARTIMENTO DI CHIMICA E CHIMICA INDUSTRIALE
P IVA 00754150100

Sezione di Chimica Inorganica e Metallurgia

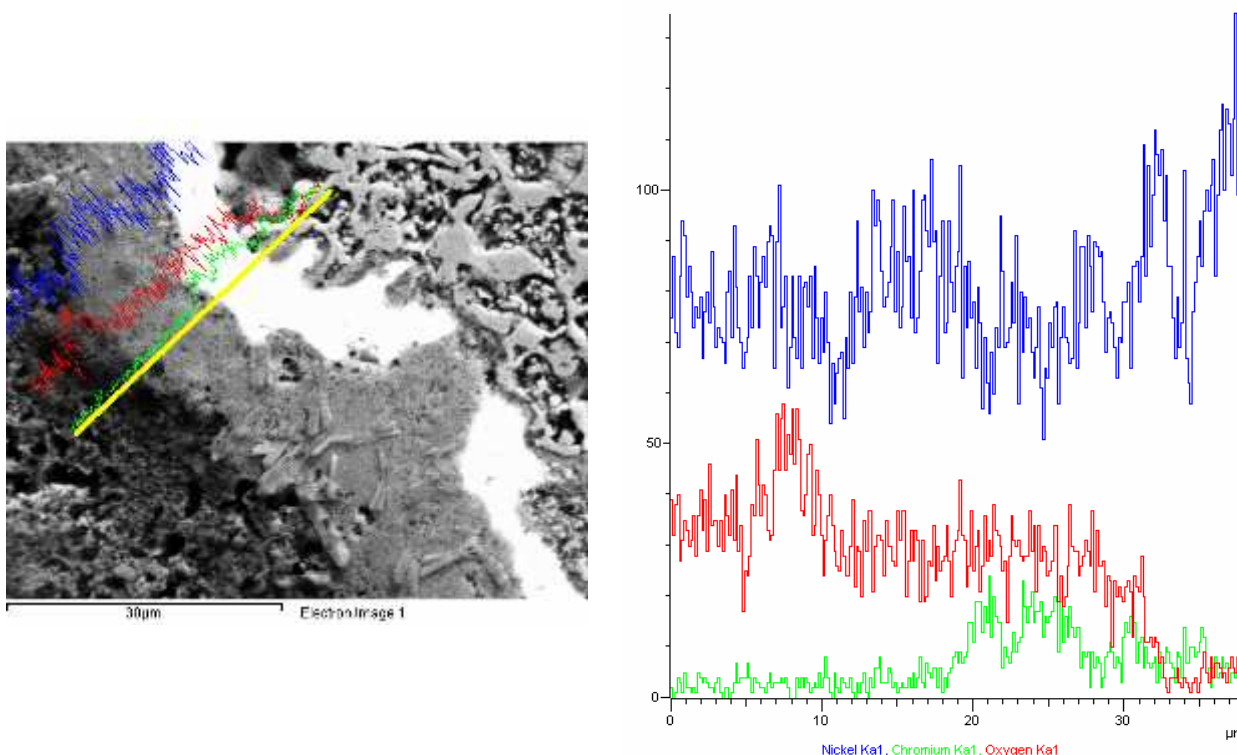
Via Dodecaneso 31, 16146 Genova

0103536145- fax 0103625051

e-mail: metal@chimica.unige.it



gura 40: zona bianca) di composti ossigenati di cromo che compaiono in quantità rilevante insieme all'ossido di nichel.



[Figura 40: 5000x SEM BSE Anodo C3 sezione: Profilo, come indicato, relativo agli elementi Cr, O e Ni]

Le analisi effettuate sul lato opposto della sezione non hanno evidenziato cromo ma solo prodotti di corrosione costituiti essenzialmente da nichel e ossigeno (allegato 6, sito 6).

3) Osservazione e analisi sezione catodo dopo test di funzionamento

Catodo C9

La visione di insieme (figura 41) permette di osservare come la retina di supporto sia ancora presente su una superficie.



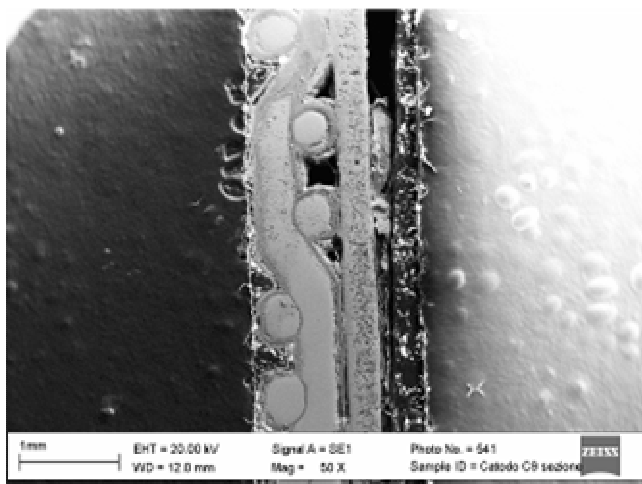
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI GENOVA
DIPARTIMENTO DI CHIMICA E CHIMICA INDUSTRIALE
P IVA 00754150100

Sezione di Chimica Inorganica e Metallurgia

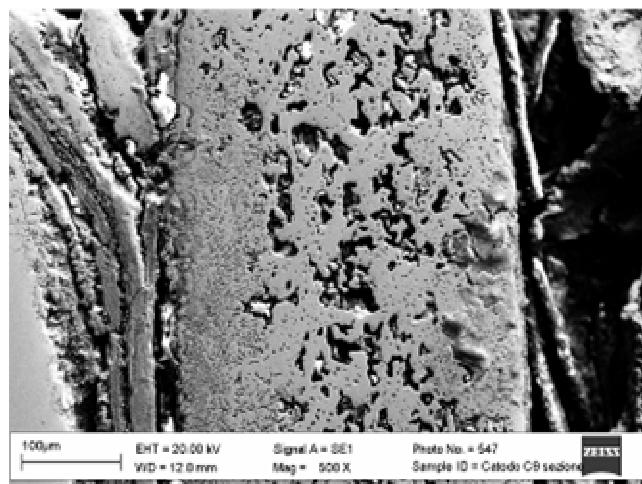
Via Dodecaneso 31, 16146 Genova

0103536145- fax 0103625051

e-mail: metal@chimica.unige.it

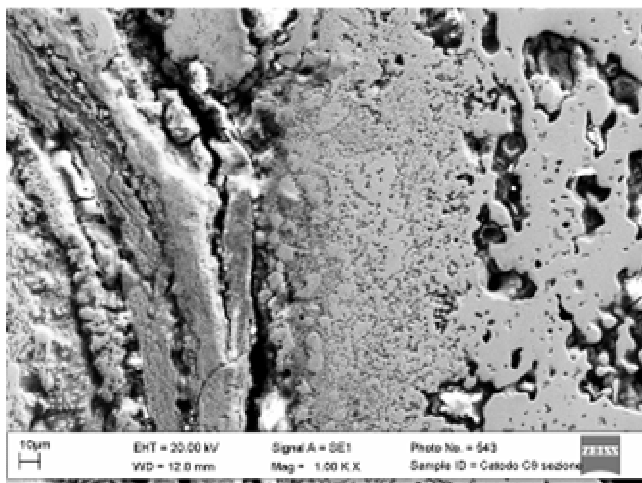


[Figura 41 50x SEM SE Catodo C9 Sezione: Visione di insieme, visibile la retina di sostegno]

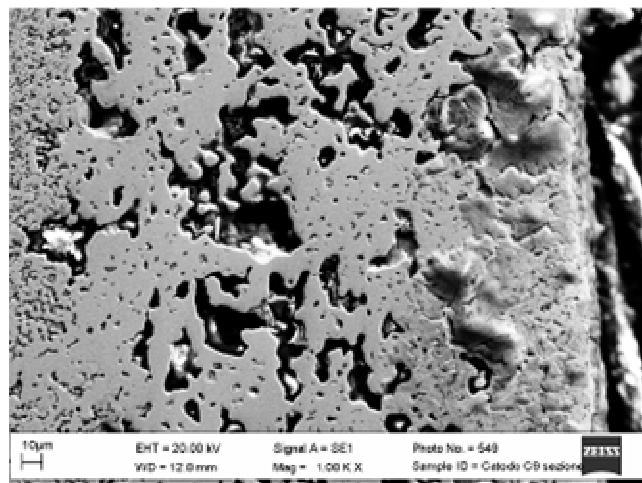


[Figura 42 500x SEM SE Catodo C9 Sezione: Particolare micrografia precedente]

Gli estremi bordi mostrano un diverso grado di corrosione (figura 42), evidenti nelle foto a maggior ingrandimento (figura 43 e 44)



[Figura 43 1000x SEM SE: Catodo C9 Sezione: Bordo più corrosivo]



[Figura 44 1000x SEM SE: Catodo C9 Sezione: Lato opposto, meno corrosivo]

Nello strato più corrosivo si osserva un'interazione più o meno marcata con la rete metallica, testimoniata dall'elevato tenore di cromo e di ferro (composti ossidati di ferro, cromo, e in minor misura di nichel) (allegato 7, sito 1 e 2). La presenza sporadica di rame è legata al processo di ramatura utilizzato nella preparazione del provino.

Al confine con la matrice metallica, i prodotti di corrosione contengono principalmente nichel, in quantità minore ferro, e più modesti tenori di cromo (allegato 7, sito 3). La matrice metallica appare assai poco alterata (allegato 7, sito 4).



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI GENOVA
DIPARTIMENTO DI CHIMICA E CHIMICA INDUSTRIALE
P IVA 00754150100

Sezione di Chimica Inorganica e Metallurgia

Via Dodecaneso 31, 16146 Genova

0103536145- fax 0103625051

e-mail: metal@chimica.unige.it



Il bordo opposto (allegato 7, siti 5 e 6) presenta prodotti di corrosione costituiti essenzialmente da nichel e ossigeno, con una certa quantità di ferro sempre inferiore al 4%. Anche in questo caso la presenza di rame non è significativa, perché dovuta alla procedura di preparazione del provino.



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI GENOVA
DIPARTIMENTO DI CHIMICA E CHIMICA
INDUSTRIALE
P IVA 00754150100
Sezione di Chimica Inorganica e Metallurgia
Via Dodecaneso 31, 16146 Genova
0103536145- fax 0103625051



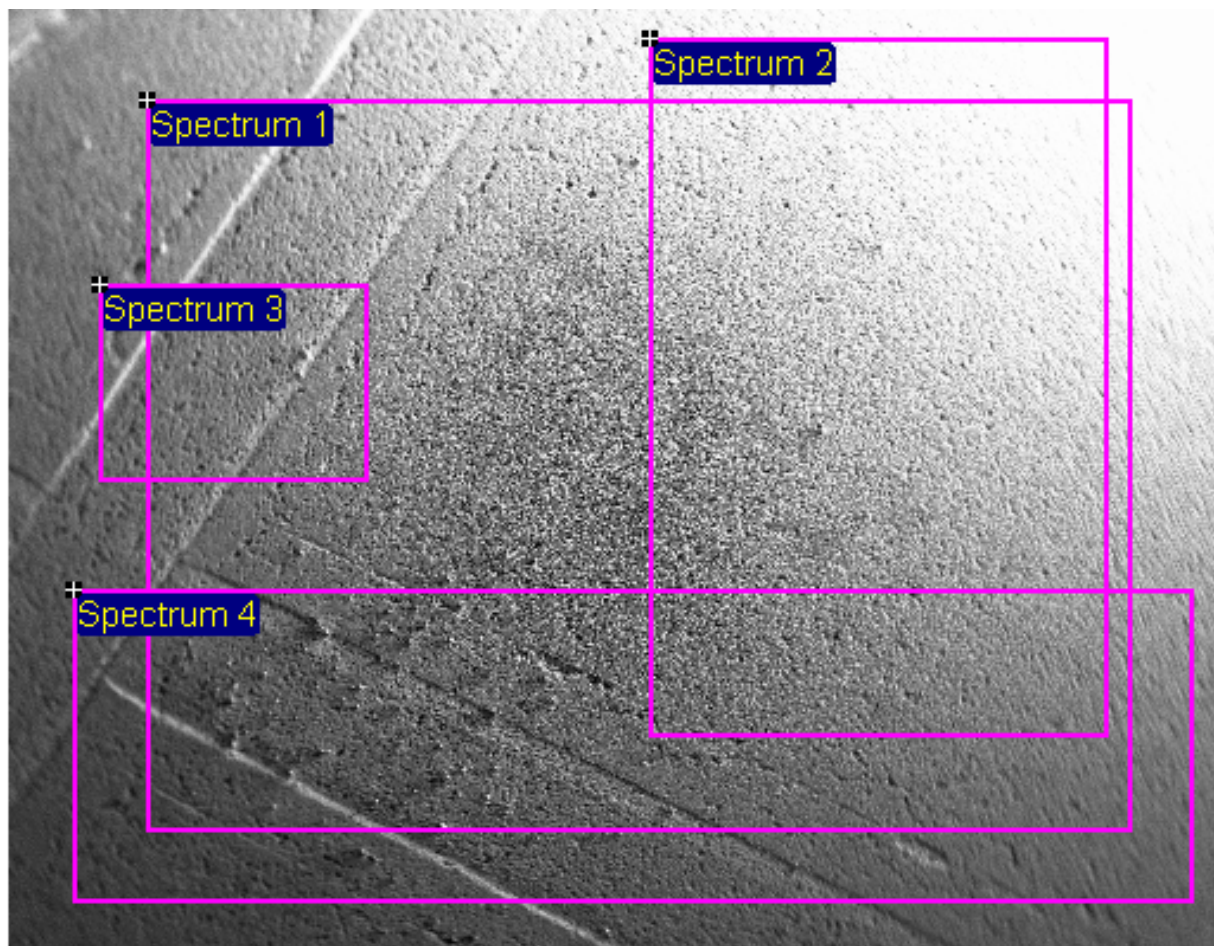
Allegato 1

Anodo Pre-Test

Superficie



Sito 1 50x SE: analisi media



Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	Cr	Ni	Total
Spectrum 1	3.55	96.45	100.00
Spectrum 2	3.48	96.52	100.00
Spectrum 3	3.34	96.66	100.00
Spectrum 4	3.39	96.61	100.00
Mean	3.44	96.56	100.00
Std. deviation	0.09	0.09	
Max.	3.55	96.66	
Min.	3.34	96.45	

All results in weight%

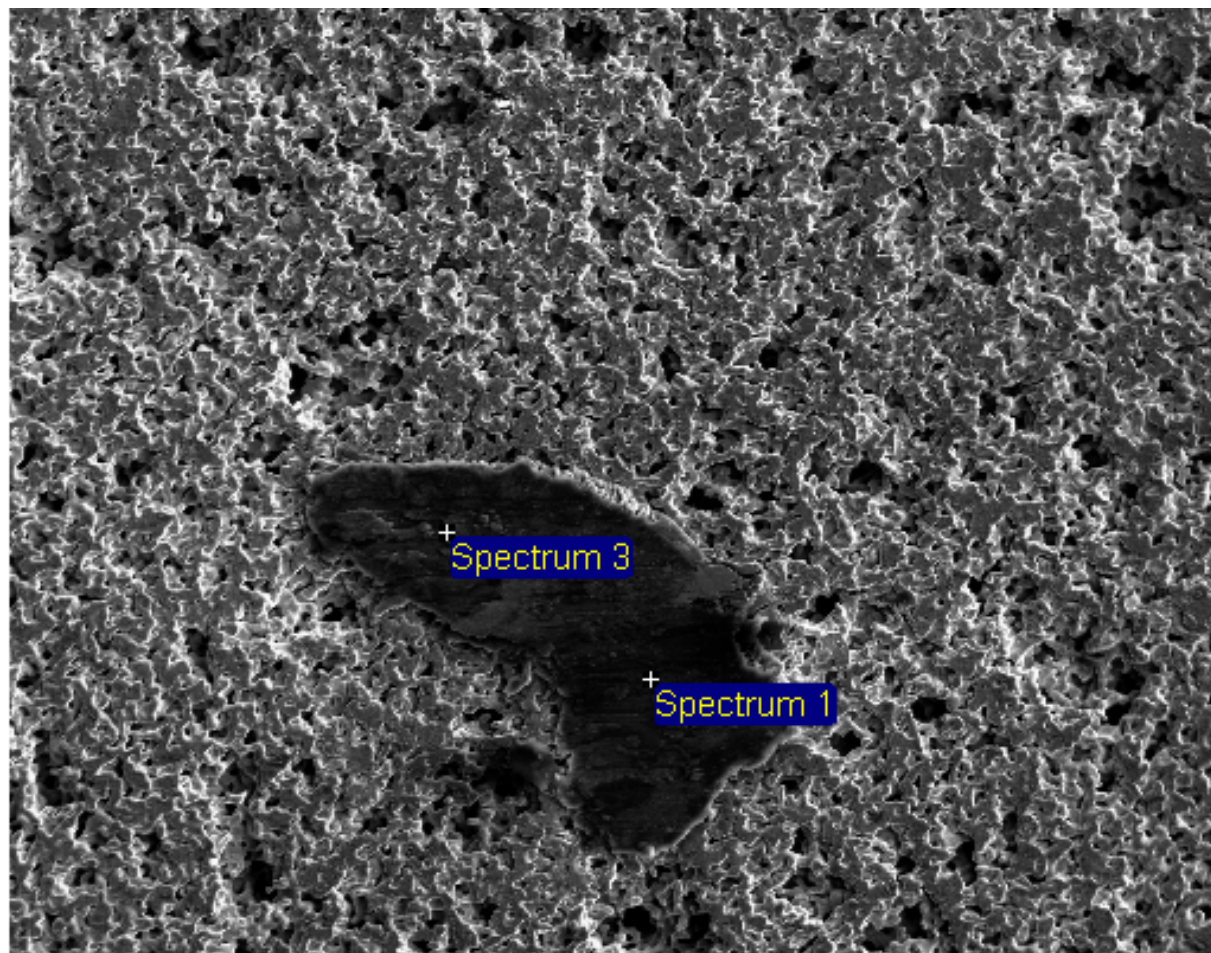
I dati riportati in tabella sono da approssimare al numero intero.

I tenori di Ni e Cr sono perfettamente corrispondenti ai valori nominali della lega costituente l'anodo





Sito 2 500x SE: analisi imperfezioni



300µm

Electron Image 1

Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	O	Mg	Al	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Total
Spectrum 1	3.22	0.53	92.60	1.05		0.70		1.90	100.00
Spectrum 3	5.39	0.39	73.58	0.84	0.69		0.94	18.17	100.00
Max.	5.39	0.53	92.60	1.05	0.69	0.70	0.94	18.17	
Min.	3.22	0.39	73.58	0.84	0.69	0.70	0.94	1.90	

All results in weight%

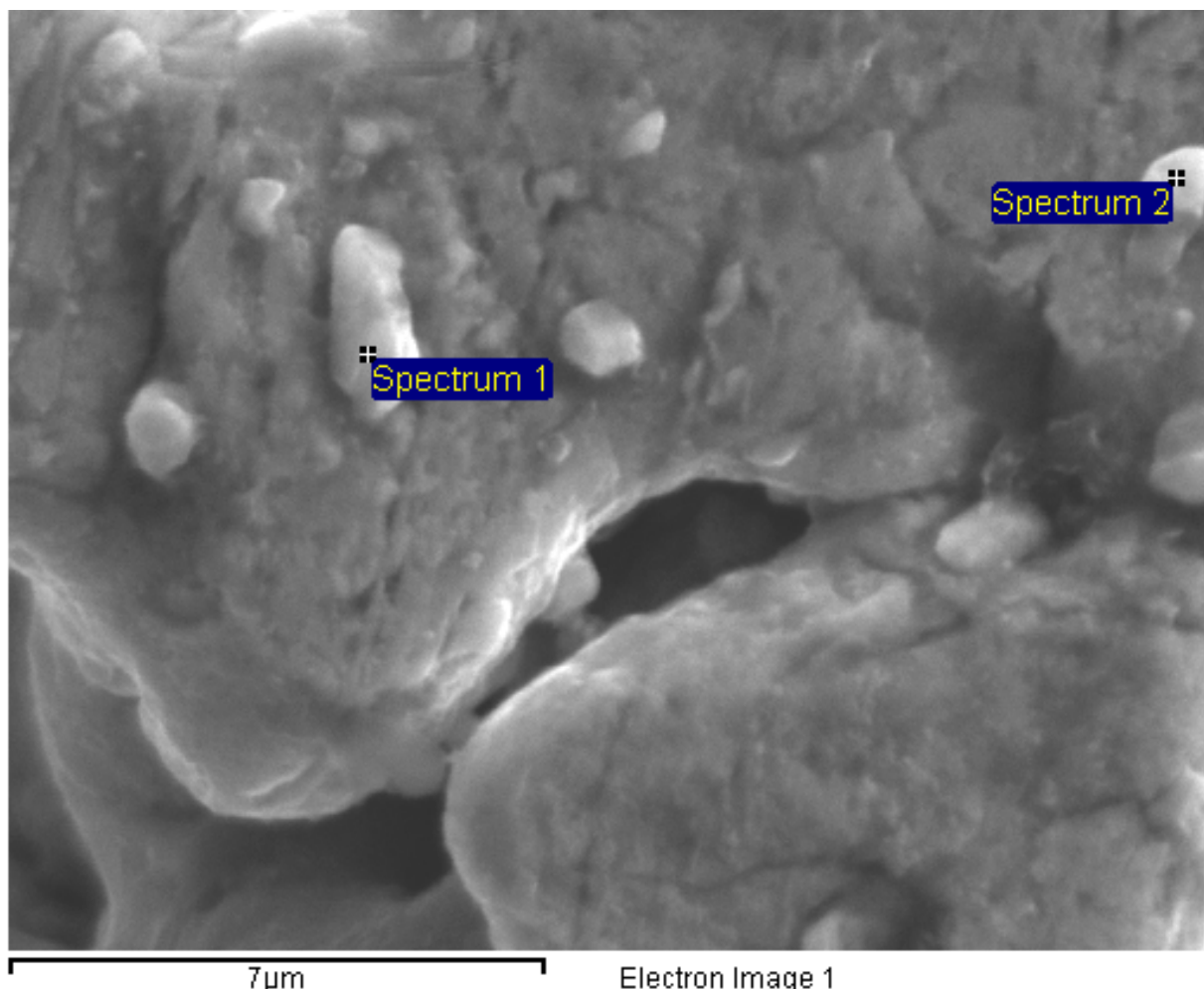
I dati riportati in tabella sono da approssimare al numero intero.

La lamina che appare scura insita nella matrice di lega è costituita essenzialmente da Al con piccolissimi tenori di Fe, Mn, Mg, Si e Ni e O.





Sito 3 20000x SE: polvere di Ni



Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	O	Cr	Fe	Ni	Total
Spectrum 1	1.64	0.78	0.70	96.88	100.00
Spectrum 2	2.44	1.83	0.52	95.21	100.00
Mean	2.04	1.31	0.61	96.04	100.00
Std. deviation	0.57	0.74	0.13	1.18	
Max.	2.44	1.83	0.70	96.88	
Min.	1.64	0.78	0.52	95.21	

All results in weight%

I dati riportati in tabella sono da approssimare al numero intero.

Le analisi mostrano che le piccole particelle sono essenzialmente polvere di lega non sinterizzata.





UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI GENOVA
**DIPARTIMENTO DI CHIMICA E CHIMICA
INDUSTRIALE**
P IVA 00754150100
Sezione di Chimica Inorganica e Metallurgia
Via Dodecaneso 31, 16146 Genova
0103536145- fax 0103625051



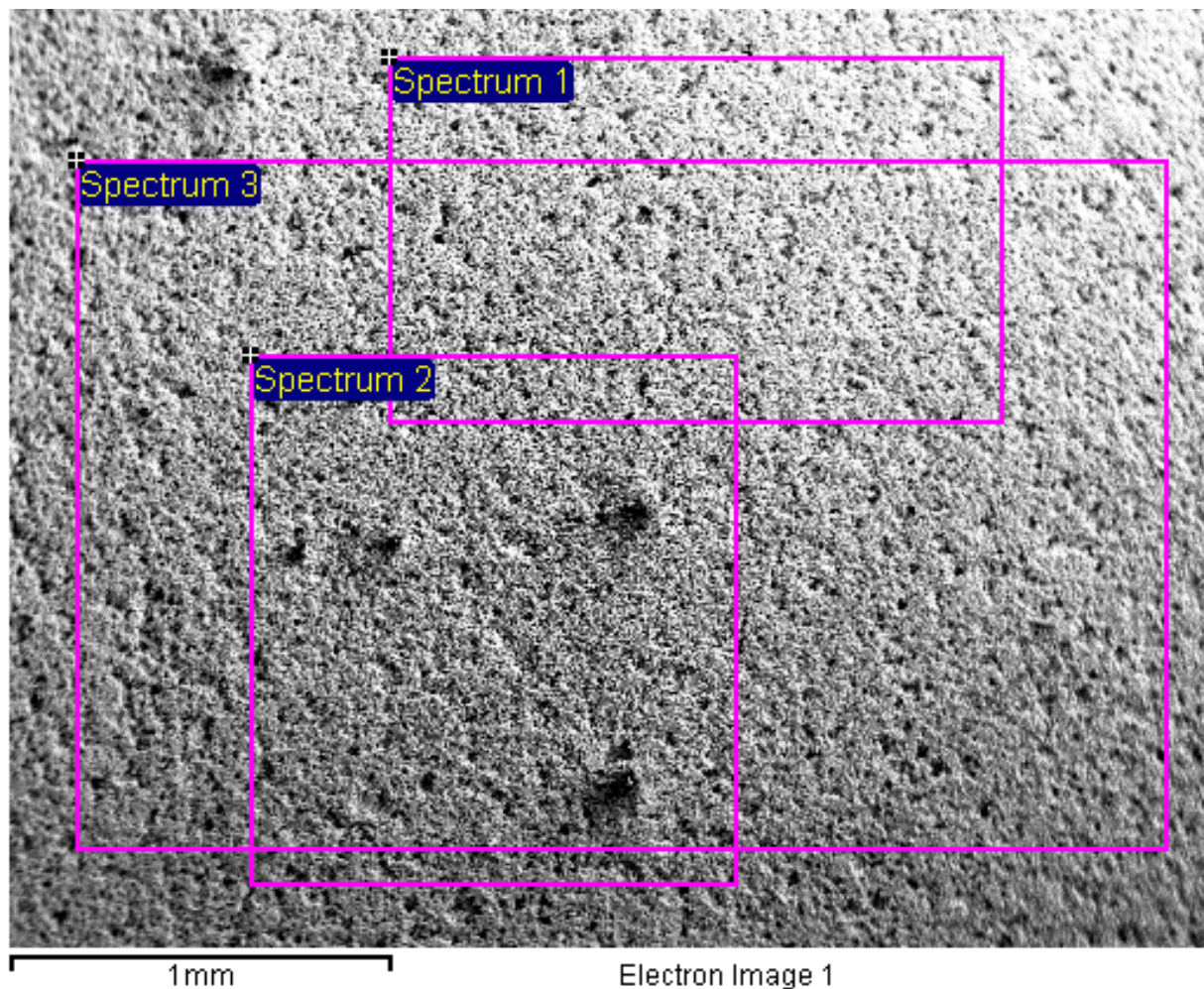
Allegato 2

Catodo Pre-Test

Superficie



Sito 1 100x SE: analisi medie



Processing option : All elements analysed (Normalised)

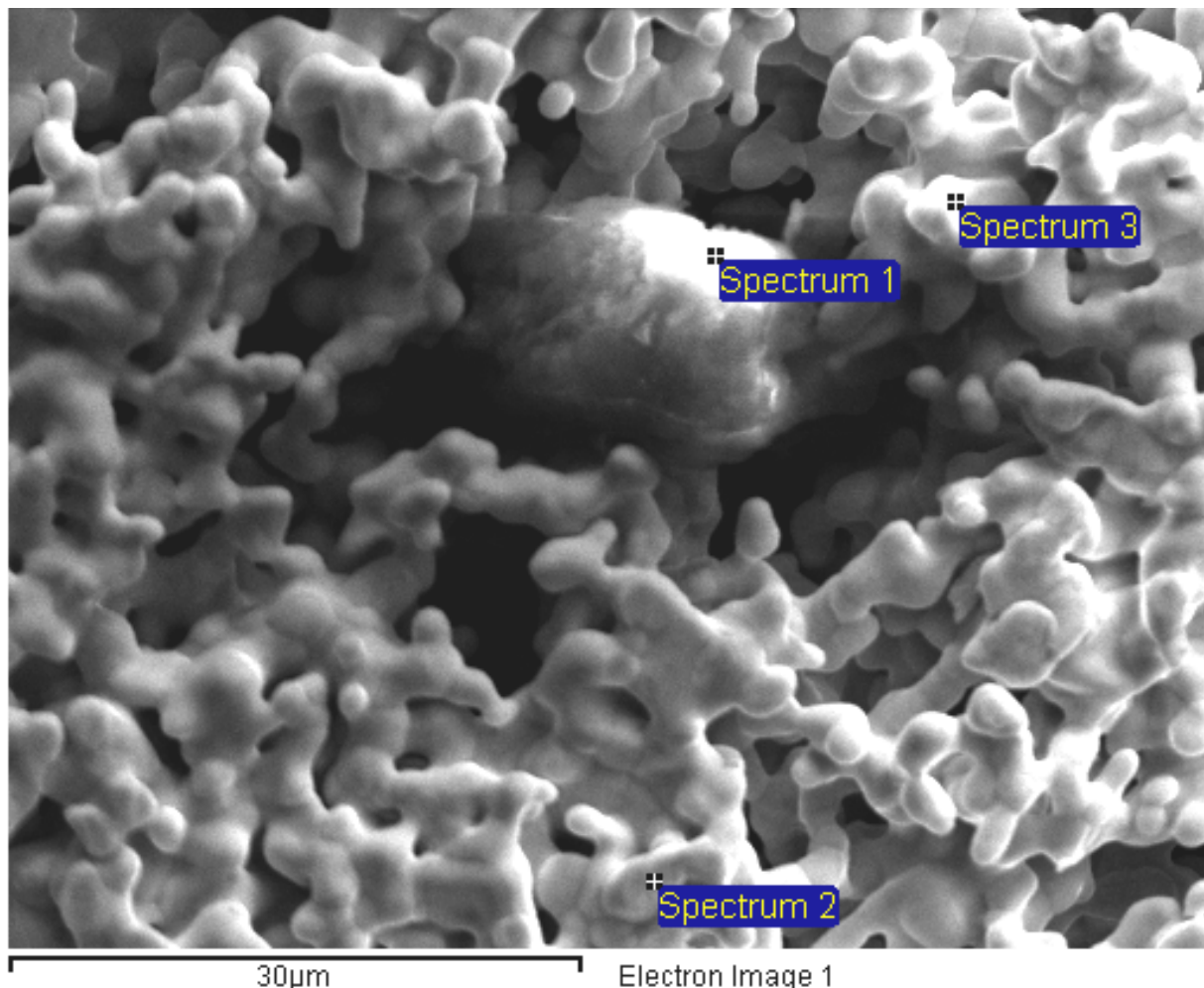
Spectrum	Ni	Total
Spectrum 1	100.00	100.00
Spectrum 2	100.00	100.00
Spectrum 3	100.00	100.00
Mean	100.00	100.00
Std. deviation	0.00	
Max.	100.00	
Min.	100.00	

All results in weight%

Le analisi sono perfettamente coerenti con la composizione nominale del catodo.



Sito 2 5000x SE: impurezze superficiali



Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Fe	Ni	Total
Spectrum 1	7.07	1.21	4.44	3.74	12.12	0.84	8.09	1.45	2.75	18.05	3.62	36.63	100.00
Spectrum 2												100.00	100.00
Spectrum 3												100.00	100.00
Max.	7.07	1.21	4.44	3.74	12.12	0.84	8.09	1.45	2.75	18.05	3.62	100.00	
Min.	7.07	1.21	4.44	3.74	12.12	0.84	8.09	1.45	2.75	18.05	3.62	36.63	

All results in weight%

I dati riportati in tabella sono da approssimare al numero intero.

Le analisi mostrano la presenza di impurezze sulla superficie del catodo presumibilmente dovute a casuali interazioni con l'ambiente di processo o di magazzino.

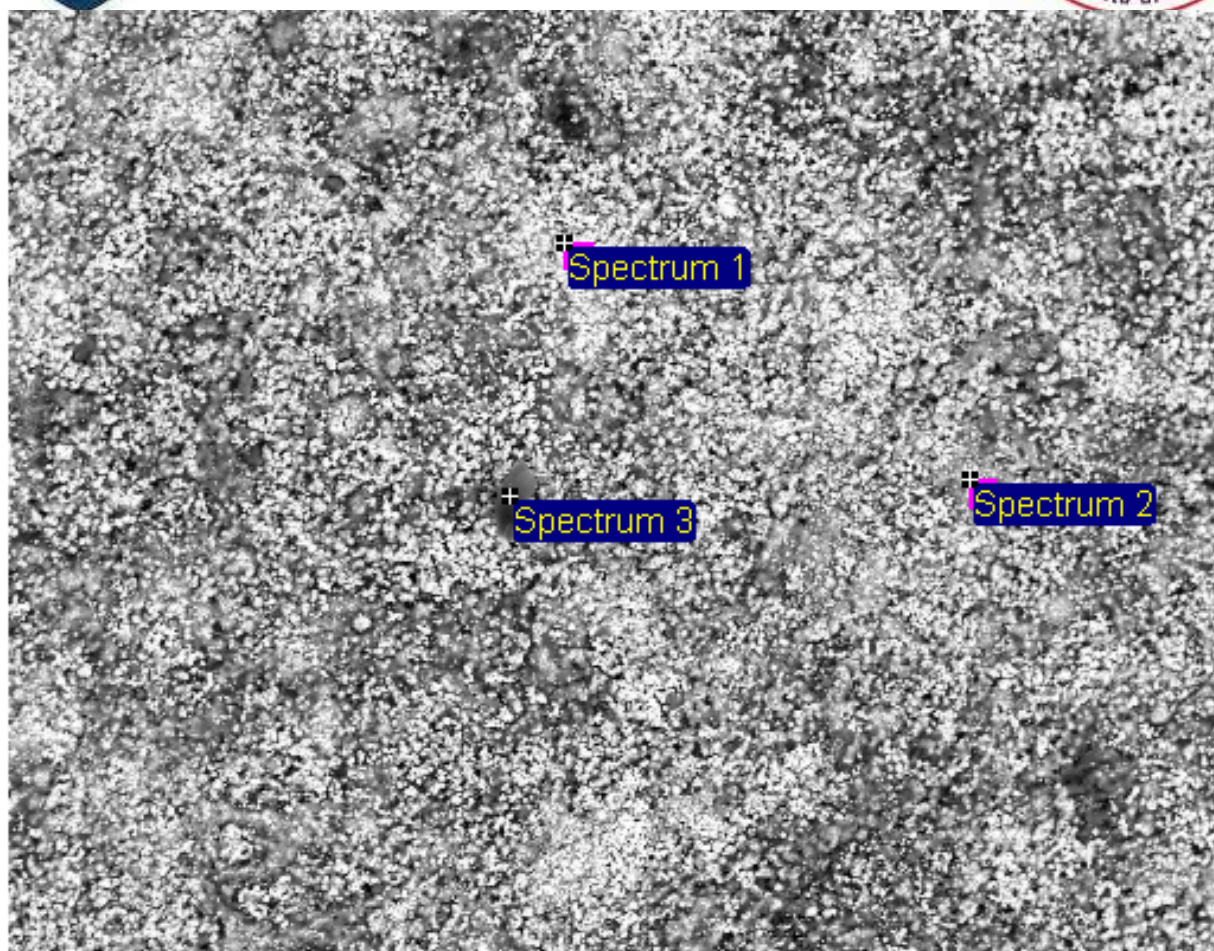


UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI GENOVA
**DIPARTIMENTO DI CHIMICA E CHIMICA
INDUSTRIALE**
P IVA 00754150100
Sezione di Chimica Inorganica e Metallurgia
Via Dodecaneso 31, 16146 Genova
0103536145- fax 0103625051



Allegato 3

Anodo C9 Post-Test Superficie



100µm

Electron Image 1

Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	O	Al	S	Cl	Cr	Ni
Spectrum 1	12.64	3.50			5.90	77.95
Spectrum 2	28.05	10.84			7.35	53.76
Spectrum 3	45.08	11.33	2.22	1.27	4.78	35.33
Max.	45.08	11.33	2.22	1.27	7.35	77.95
Min.	12.64	3.50	2.22	1.27	4.78	35.33

All results in weight%

I dati riportati in tabella sono da approssimare al numero intero.

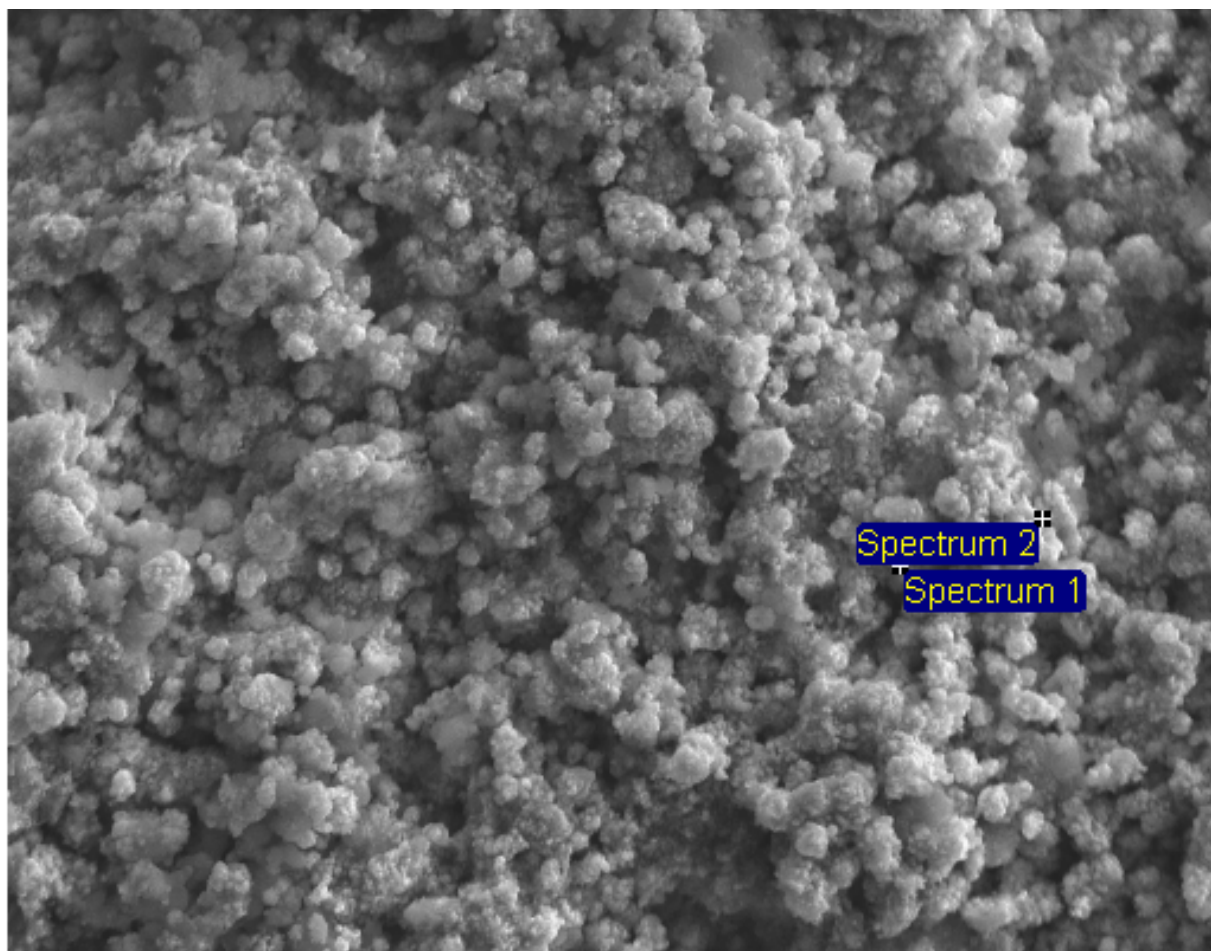
Le zone chiare mostrano la matrice meno corrosa, mentre quelle grigio scure rappresentano i prodotti di corrosione che risultano essenzialmente costituiti da Ni, Cr e O. E' presente anche Al dal 3 all'11%. In qualche caso (spettro 3) è stata rilevata anche la presenza di S e di Cl, in piccola percentuale. In questo punto è stata evidenziato un elevato tenore di C, molto superiore a quello trascurabile, presente negli altri spettri. In questo punto potrebbero essere presenti carbonati a seguito delle condizioni di processo. Occorre però sottolineare che il tipo di analisi EDS non ci permette di considerare i dati riportati dallo strumento come valori quantitativi per il C ma soltanto **indicativi per confrontarli** con analisi dello stesso tipo.



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI GENOVA
DIPARTIMENTO DI CHIMICA E CHIMICA
INDUSTRIALE
P IVA 00754150100
Sezione di Chimica Inorganica e Metallurgia
Via Dodecaneso 31, 16146 Genova
0103536145- fax 0103625051



Sito 2 5000x SE: Zona centrale A, meno corrosa



30µm

Electron Image 1

Processing option : All elements analysed (Normalised)

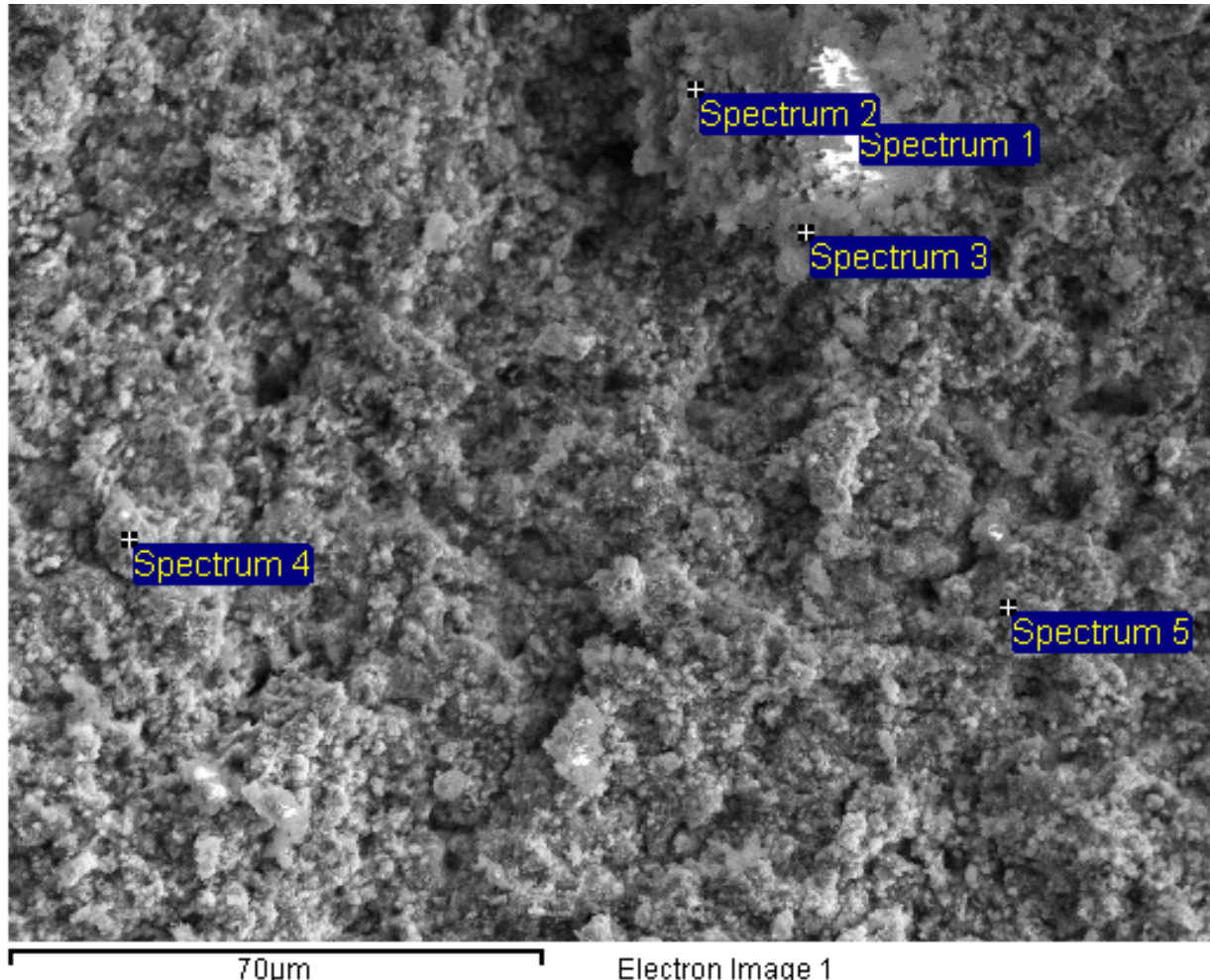
Spectrum	O	Al	Cr	Ni
Spectrum 1	21.21	3.38	6.39	69.02
Spectrum 2	7.75	2.66	4.81	84.77
Mean	14.48	3.02	5.60	76.90
Std. deviation	9.51	0.51	1.11	11.14
Max.	21.21	3.38	6.39	84.77
Min.	7.75	2.66	4.81	69.02

All results in weight%

I dati riportati in tabella sono da approssimare al numero intero.

Le analisi confermano quanto evidenziato dal sito 1. Lo spettro 1 corrisponde a un prodotto di corrosione contenente Ni, Cr, O e, in minor misura, Ossigeno, mentre lo spettro 2 corrisponde a un residuo di matrice di lega parzialmente alterata con formazione di ossido di Cr. Il carbonio è presente in tenori non significativi.





70µm

Electron Image 1

Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	O	Al	Ti	Cr	Ni
Spectrum 1	33.90	27.71	0.38	6.86	31.15
Spectrum 2	27.43	20.65		5.62	46.29
Spectrum 3	56.74	25.65		3.52	14.09
Spectrum 4	26.15	9.95		13.30	50.60
Spectrum 5	17.04	0.89		9.56	72.51
Max.	56.74	27.71	0.38	13.30	72.51
Min.	17.04	0.89	0.38	3.52	14.09

All results in weight%

I dati riportati in tabella sono da approssimare al numero intero.

Nella zona B è sempre presente Al dall'1 al 28%. I prodotti di corrosione (siti 1, 2 e 3) sono costituiti da composti ossigenati di Ni, Cr ed Al. Lo spettro 4 corrisponde principalmente ad ossidi di Ni e Cr. Lo spettro 5 è relativo a matrice di lega alterata con formazione di ossidi di Cr. Il carbonio è presente in tenori non significativi. In questa zona della superficie si trova Cr in maggiore quantità nei prodotti ossigenati.



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI GENOVA
**DIPARTIMENTO DI CHIMICA E CHIMICA
INDUSTRIALE**
P IVA 00754150100
Sezione di Chimica Inorganica e Metallurgia
Via Dodecaneso 31, 16146 Genova
0103536145- fax 0103625051



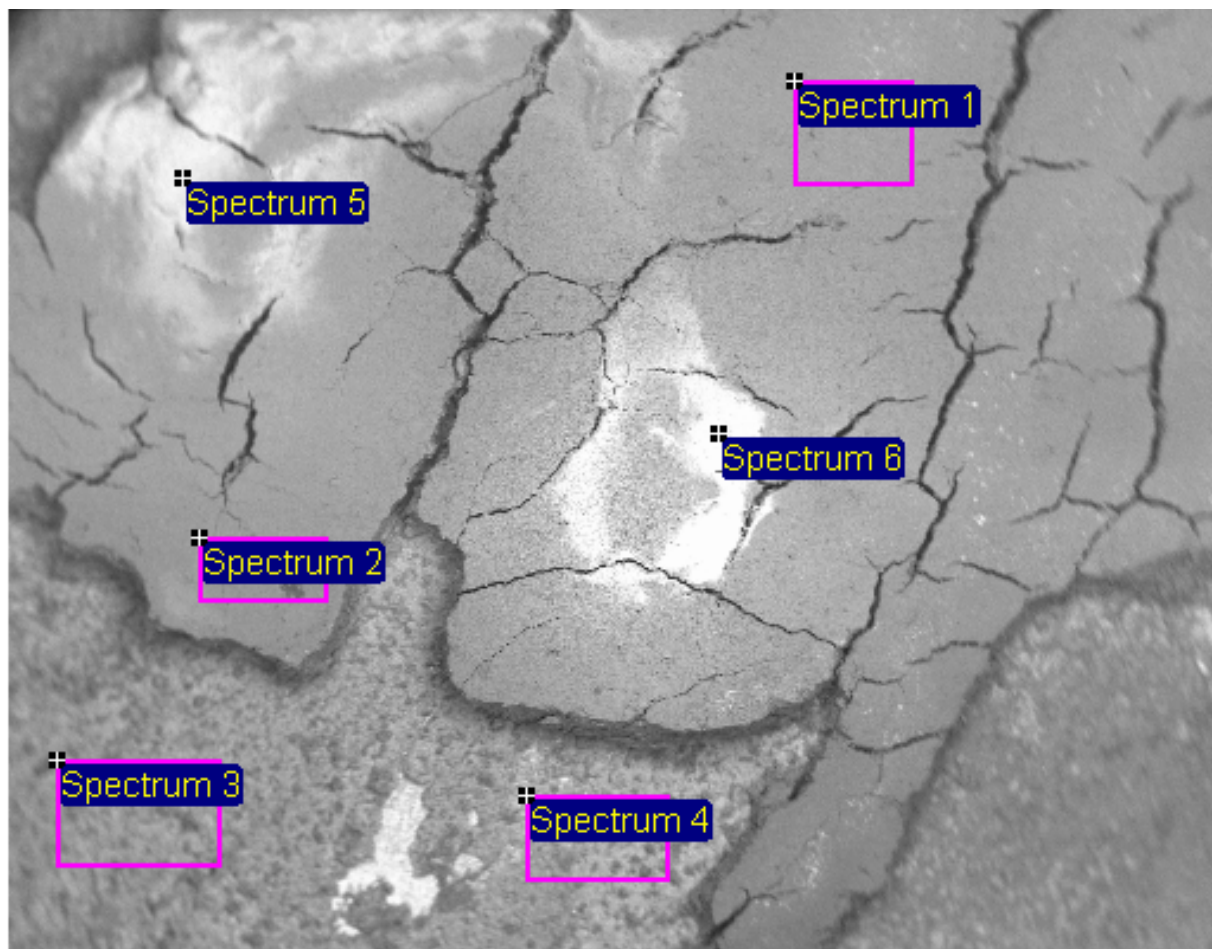
Allegato 4

Anodo C3 Post-Test

Superficie



Sito 1 50x SE: Zona più corrosa del campione



3mm

Electron Image 1

Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	O	Al	K	Ni	Total
Spectrum 1	60.89	26.86	12.25		100.00
Spectrum 2	60.18	30.10	9.72		100.00
Spectrum 3	49.01	11.12	13.04	26.82	100.00
Spectrum 4	45.49	11.44	12.88	30.20	100.00
Spectrum 5	61.81	27.31	10.88		100.00
Spectrum 6	68.82	21.00	10.18		100.00
Max.	68.82	30.10	13.04	30.20	
Min.	45.49	11.12	9.72	26.82	

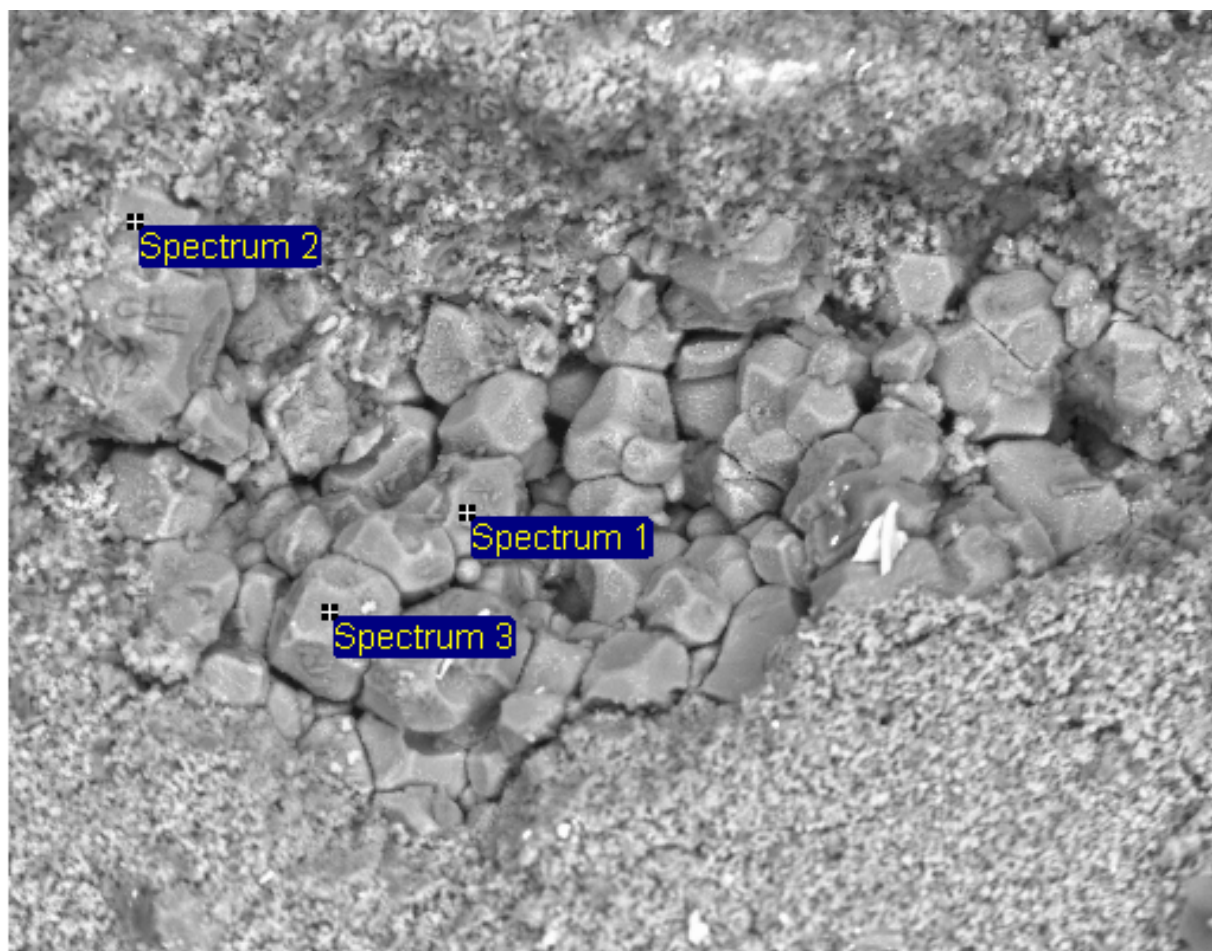
All results in weight%

I dati riportati in tabella sono da approssimare al numero intero.

Lo strato criccato che ricopre parte della superficie è essenzialmente costituito da matrice di cella più o meno alterata (Al, O, K) . I punti relativi agli spettri 3 e 4 corrispondono alla presenza di composti ossigenati di Ni con minore quantità di Al.



Sito 2 1000x BSE: Cristalli poliedrici



100µm

Electron Image 1

Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	O	Al	K	Total
Spectrum 1	57.20	39.77	3.03	100.00
Spectrum 2	62.38	35.72	1.90	100.00
Spectrum 3	56.25	40.29	3.46	100.00
Mean	58.61	38.59	2.79	100.00
Std. deviation	3.30	2.50	0.81	
Max.	62.38	40.29	3.46	
Min.	56.25	35.72	1.90	

All results in weight%

I dati riportati in tabella sono da approssimare al numero intero.

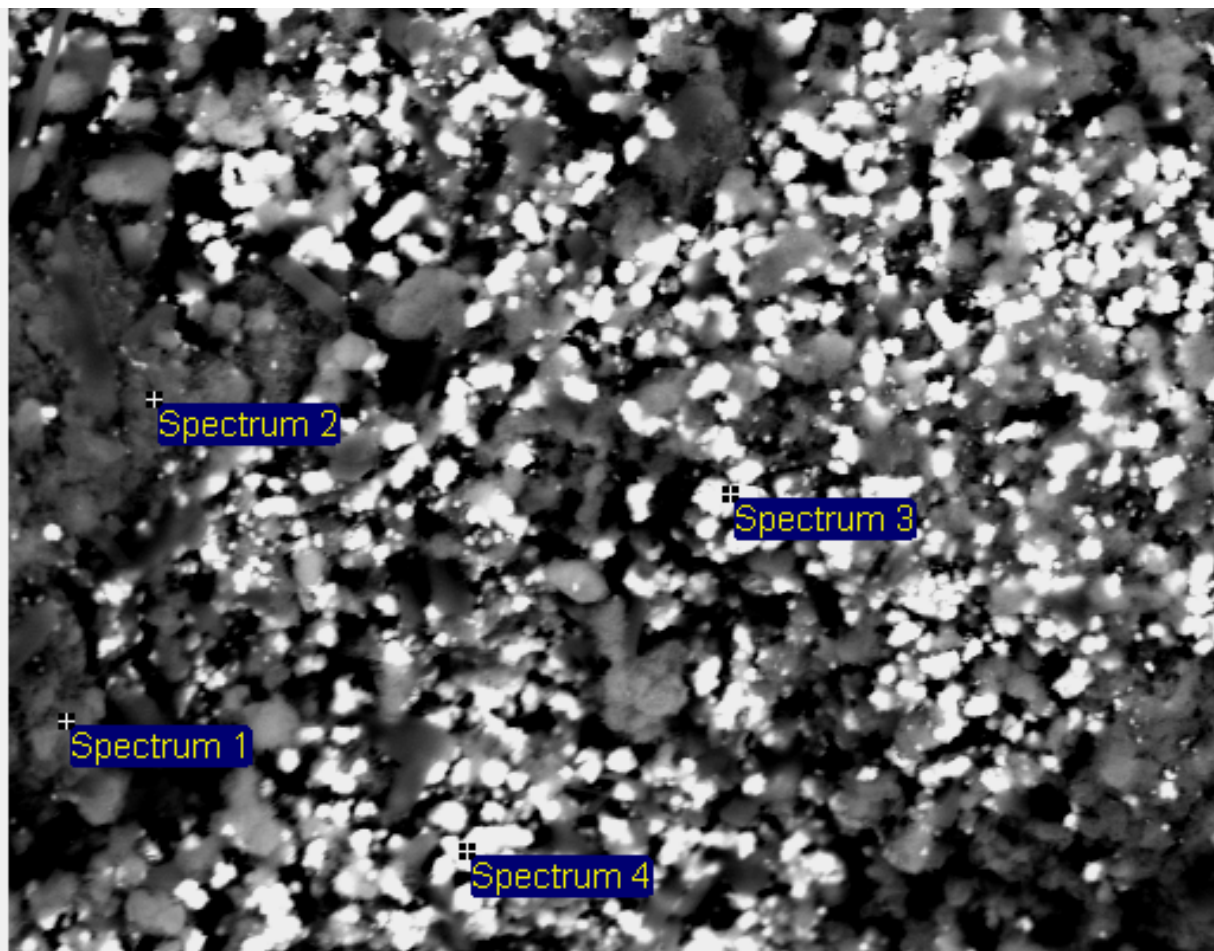
Le analisi mostrano che i grossi cristalli sono costituiti solamente da matrice di cella alterata (ossido di alluminio)



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI GENOVA
DIPARTIMENTO DI CHIMICA E CHIMICA
INDUSTRIALE
P IVA 00754150100
Sezione di Chimica Inorganica e Metallurgia
Via Dodecaneso 31, 16146 Genova
0103536145- fax 0103625051



Sito 3 5000x BSE: Centro del campione



30µm Electron Image 1

Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	O	Al	Si	K	Cr	Ni	Total
Spectrum 1	51.20	36.86		9.63	0.43	1.87	100.00
Spectrum 2	52.33	35.05		11.02		1.60	100.00
Spectrum 3	31.95	5.10	0.44	2.23		60.28	100.00
Spectrum 4	26.85	7.56		3.15		62.45	100.00
Max.	52.33	36.86	0.44	11.02	0.43	62.45	
Min.	26.85	5.10	0.44	2.23	0.43	1.60	

All results in weight%

I dati riportati in tabella sono da approssimare al numero intero.

Aree grigie corrispondono a prodotti di alterazione della matrice di cella (Al, O K) con piccole quantità di Ni . Aree chiare essenzialmente costituite da composti ossigenati di Ni con poco Al. Sporadicamente sono presenti Si e Cr al di sotto dell'1%





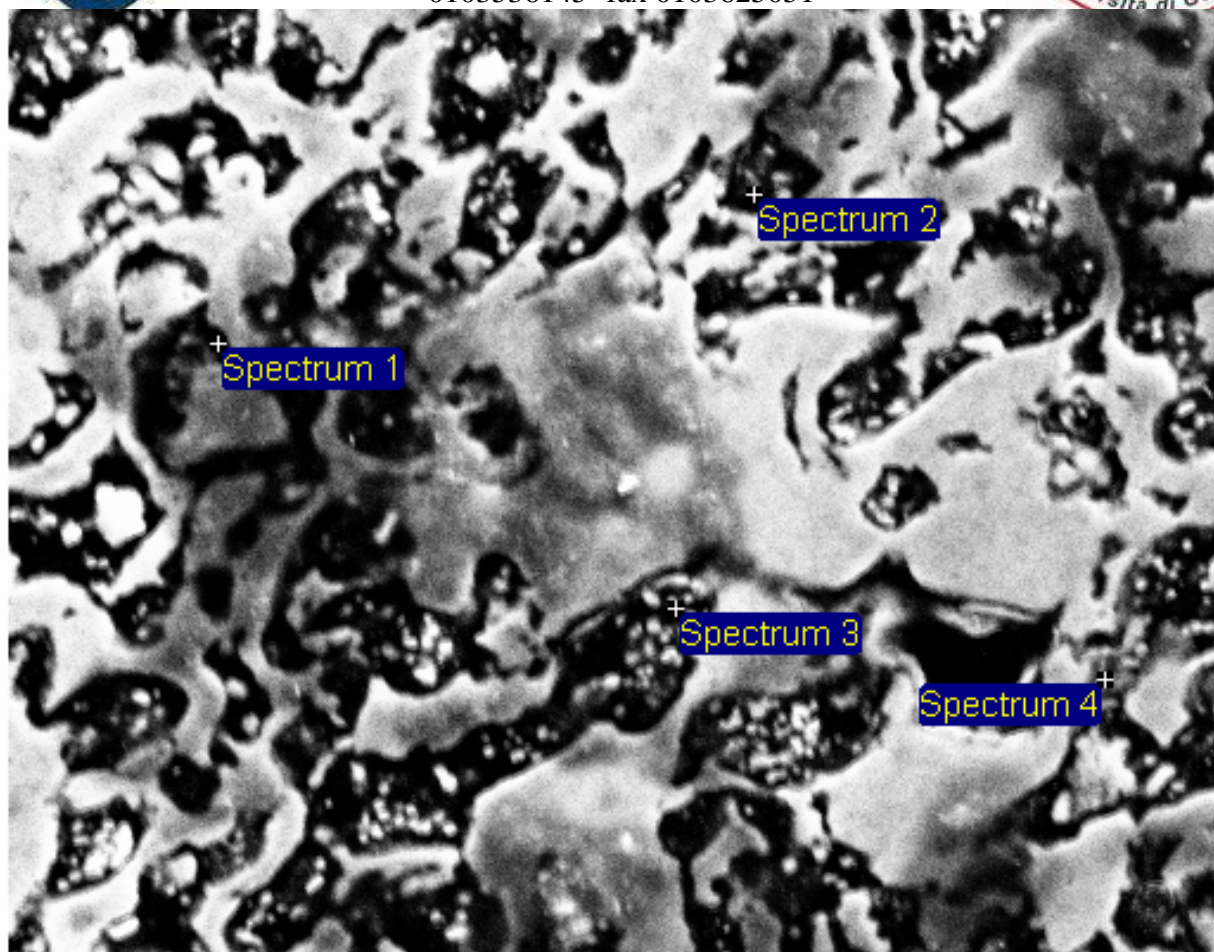
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI GENOVA
**DIPARTIMENTO DI CHIMICA E CHIMICA
INDUSTRIALE**
P IVA 00754150100
Sezione di Chimica Inorganica e Metallurgia
Via Dodecaneso 31, 16146 Genova
0103536145- fax 0103625051



Allegato 5

Anodo C9 Post-Test

Sezione



30µm

Electron Image 1

Processing option : All elements analysed (Normalised)

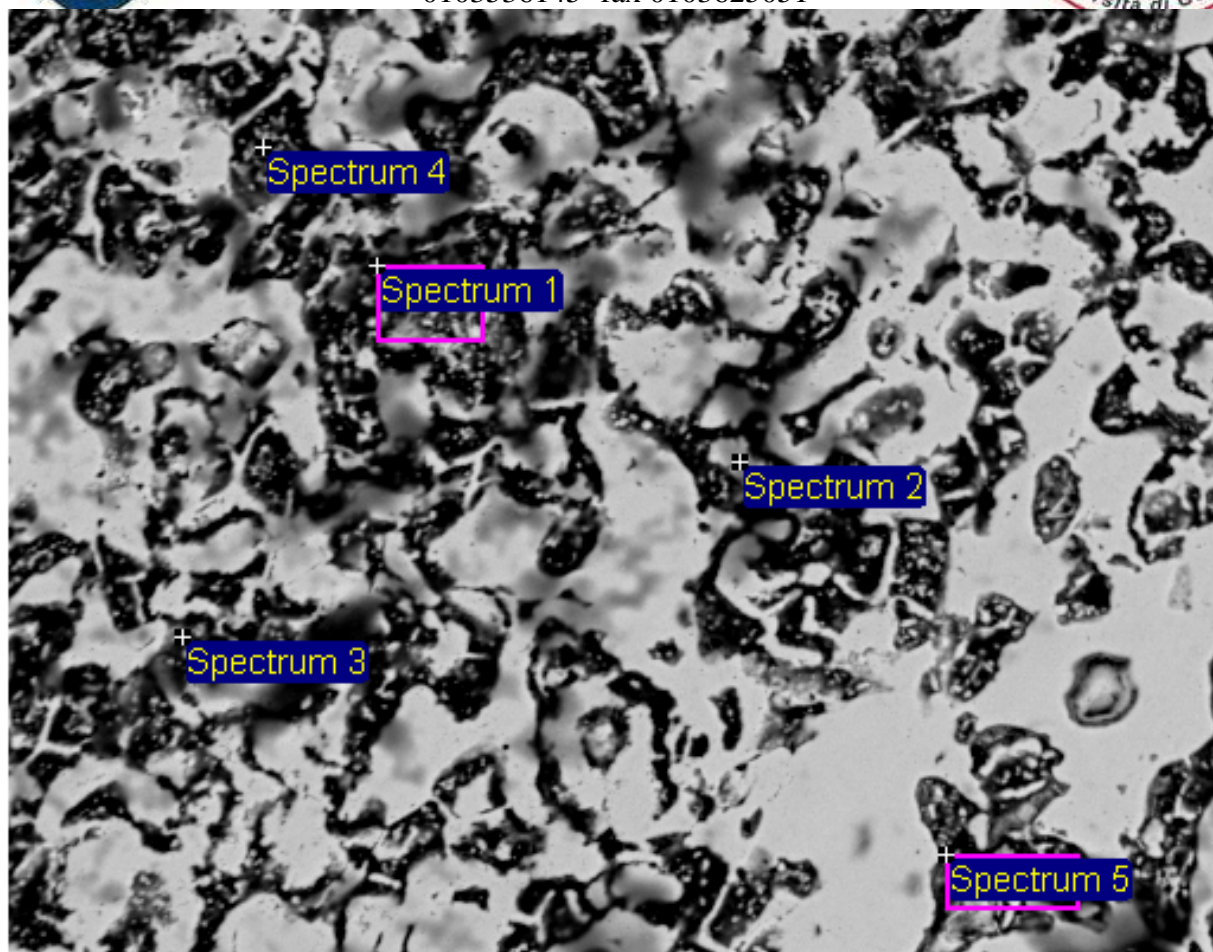
Spectrum	O	Si	Ca	Cr	Ni	Total
Spectrum 1	9.94	1.21	1.63	20.87	66.35	100.00
Spectrum 2	5.71		1.16	5.52	87.61	100.00
Spectrum 3	11.76		2.28	7.13	78.82	100.00
Spectrum 4	11.49		0.54	13.10	74.86	100.00
Max.	11.76	1.21	2.28	20.87	87.61	
Min.	5.71	1.21	0.54	5.52	66.35	

All results in weight%

I dati riportati in tabella sono da approssimare al numero intero.

Il Carbonio è stato trovato in percentuale variabile dal 21 al 23 %. Occorre però sottolineare che il tipo di analisi EDS non ci permette di considerare questi valori quantitativi ma soltanto **indicativi per confrontarli** con analisi dello stesso tipo.

All'interno dei pori originari si notano prodotti di corrosione costituiti essenzialmente da prodotti ossigenati di Ni e Cr al cui interno sono visibili piccole zone di lega residua che appare chiara. E' stato inoltre trovato Si (intorno all'1%) e Ca tra l'1 e il 2%



50µm

Electron Image 1

Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	O	Si	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni	Total
Spectrum 1	15.63	1.44	1.87	7.96			73.11	100.00
Spectrum 2	10.41	1.04	0.30	3.21		0.51	84.54	100.00
Spectrum 3	8.93		0.35	7.76	0.49	0.43	82.04	100.00
Spectrum 4	13.35		1.07	11.74		0.62	73.21	100.00
Spectrum 5	20.65	1.16	2.41	9.56			66.23	100.00
Max.	20.65	1.44	2.41	11.74	0.49	0.62	84.54	
Min.	8.93	1.04	0.30	3.21	0.49	0.43	66.23	

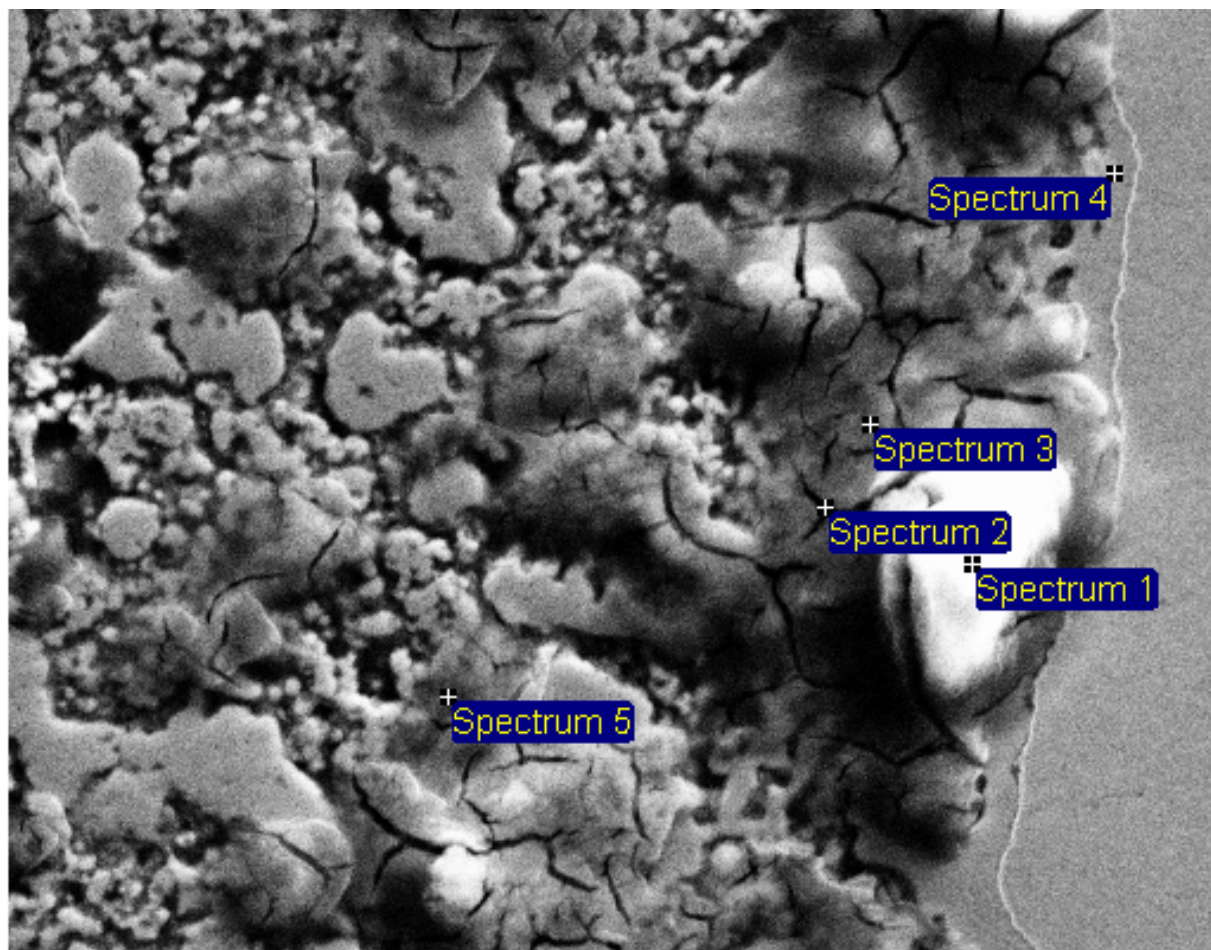
All results in weight%

I dati riportati in tabella sono da approssimare al numero intero.

Il Carbonio è stato trovato in percentuale variabile dal 22 al 41 %. Rispetto alla zona centrale dell'anodo il maggior tenore di C e di O confermano una maggiore interazione di questa con l'ambiente. I prodotti di corrosione sono essenzialmente costituiti da composti ossidati di Ni e Cr. E' stato inoltre trovato Si (intorno all'1%) e Fe al di sotto dell'1% probabilmente dovuto all'alterazione della retina di inox che sostiene l'anodo. E' stato rilevato inoltre Ca tra l'1 e il 2%



Sito 3 5000x SE: bordo opposto- zona esterna



30µm

Electron Image 1

Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	O	Si	Cr	Fe	Ni	Cu	Total
Spectrum 1	43.93	0.76	1.27		45.96	8.08	100.00
Spectrum 2	15.91		3.66		80.43		100.00
Spectrum 3	32.16		2.08		65.76		100.00
Spectrum 4	4.81				95.19		100.00
Spectrum 5	18.38		3.38	0.47	77.76		100.00
Max.	43.93	0.76	3.66	0.47	95.19	8.08	
Min.	4.81	0.76	1.27	0.47	45.96	8.08	

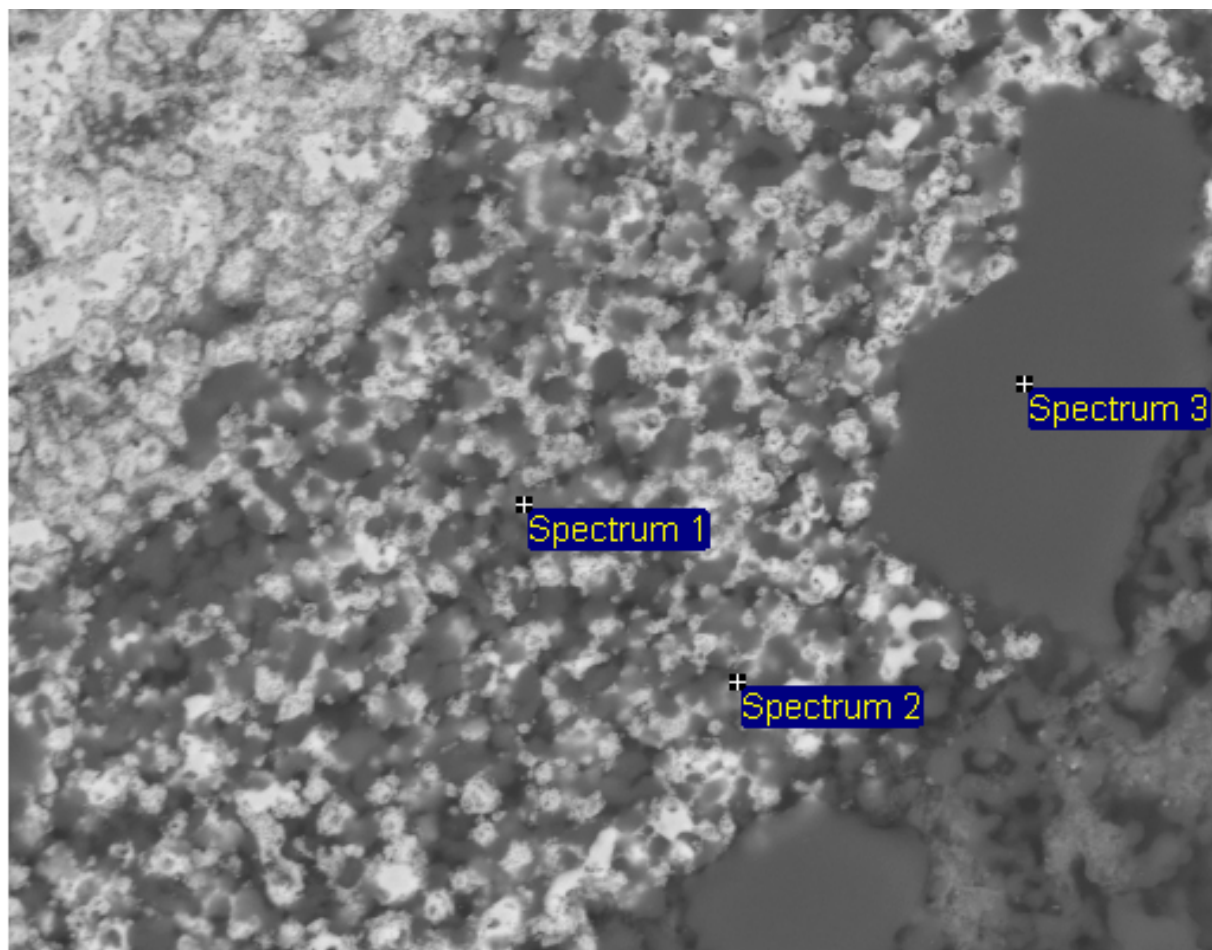
All results in weight%

I dati riportati in tabella sono da approssimare al numero intero.

I prodotti di corrosione dall'aspetto criccato risultano essenzialmente costituiti da Ni e O (spettri 1 e 3) o da Ni, O e Cr (spettri 2 -5). Sporadicamente è presente Si (intorno all'1%) e Fe (inferiore all'1%). Il Cu deriva dalle condizioni preparative. Accanto ai prodotti di corrosione



Sito 4 5000x BSE : bordo opposto –zona esterna



30µm

Electron Image 1

Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	O	Al	Cr	Ni	Total
Spectrum 1	45.02	29.69	0.69	24.60	100.00
Spectrum 2	25.53	23.65	1.08	49.74	100.00
Spectrum 3	57.23	42.10		0.68	100.00
Max.	57.23	42.10	1.08	49.74	
Min.	25.53	23.65	0.69	0.68	

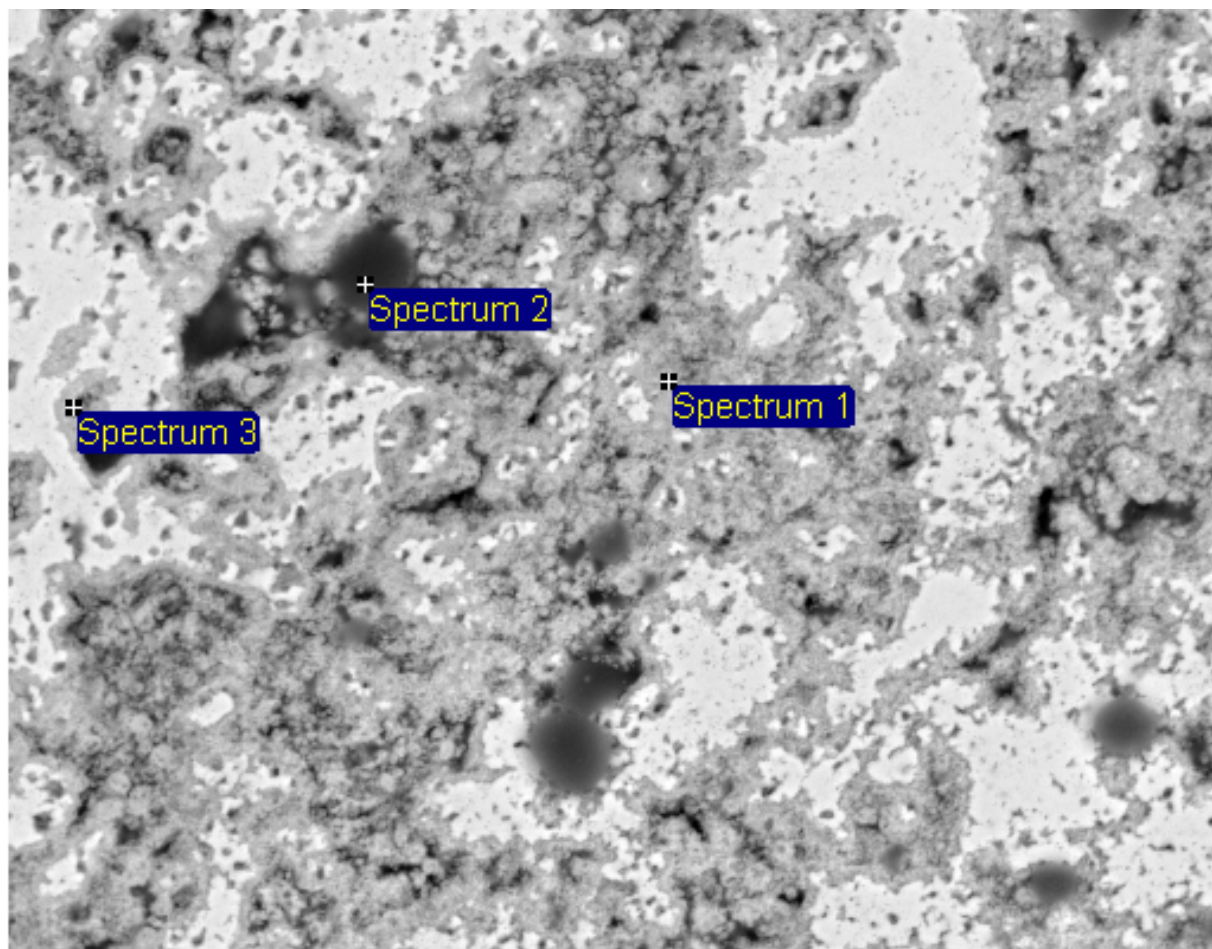
All results in weight%

I dati riportati in tabella sono da approssimare al numero intero.

Sono stati messi in evidenza prodotti di corrosione costituiti da Al in elevata quantità, Ni , Cr e O. Lo spettro 3 corrisponde a una zona più esterna completamente costituito da ossido di Al. Il C è presente in tenori trascurabili



Sito 5 5000x BSE: bordo opposto – zona meno esterna



30µm

Electron Image 1

Processing option : All elements analysed (Normalised)

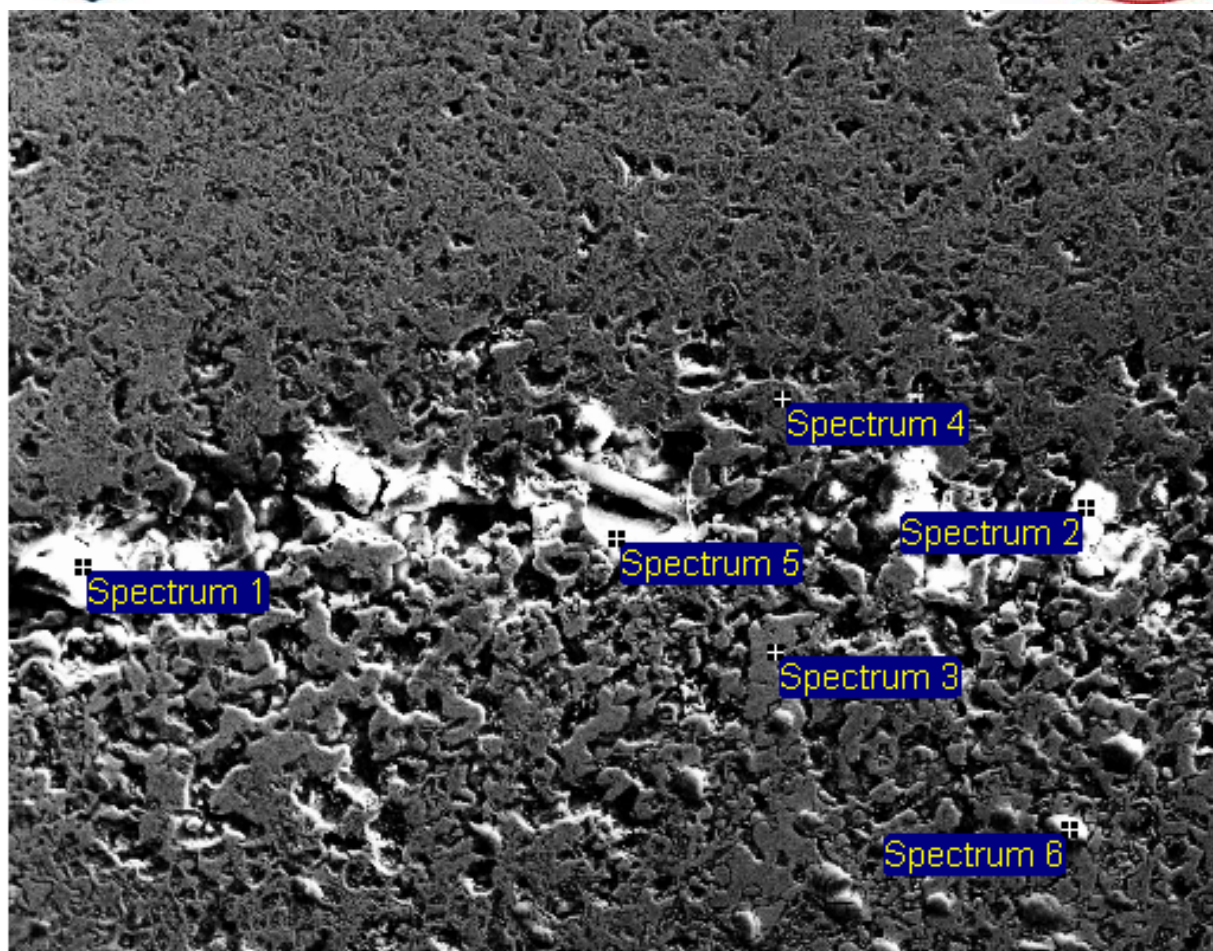
Spectrum	O	Ca	Cr	Ni	Total
Spectrum 1	13.29		5.09	81.62	100.00
Spectrum 2	5.29	5.71	5.71	83.29	100.00
Spectrum 3	13.19	1.63	4.70	80.48	100.00
Max.	13.29	5.71	5.71	83.29	
Min.	5.29	1.63	4.70	80.48	

All results in weight%

I dati riportati in tabella sono da approssimare al numero intero.

Il Carbonio è stato trovato in percentuale variabile dal 10 al 34 %. Occorre però sottolineare che il tipo di analisi EDS non ci permette di considerare questi valori quantitativi ma soltanto **indicativi per confrontarli** con analisi dello stesso tipo.

Le zone corrose che appaiono grigie sono nuovamente costituite da composti ossigenati di Ni, e Cr e da matrice di lega residua. Sono nuovamente stati rilevati tenori di Ca fino al 6%



100µm

Electron Image 1

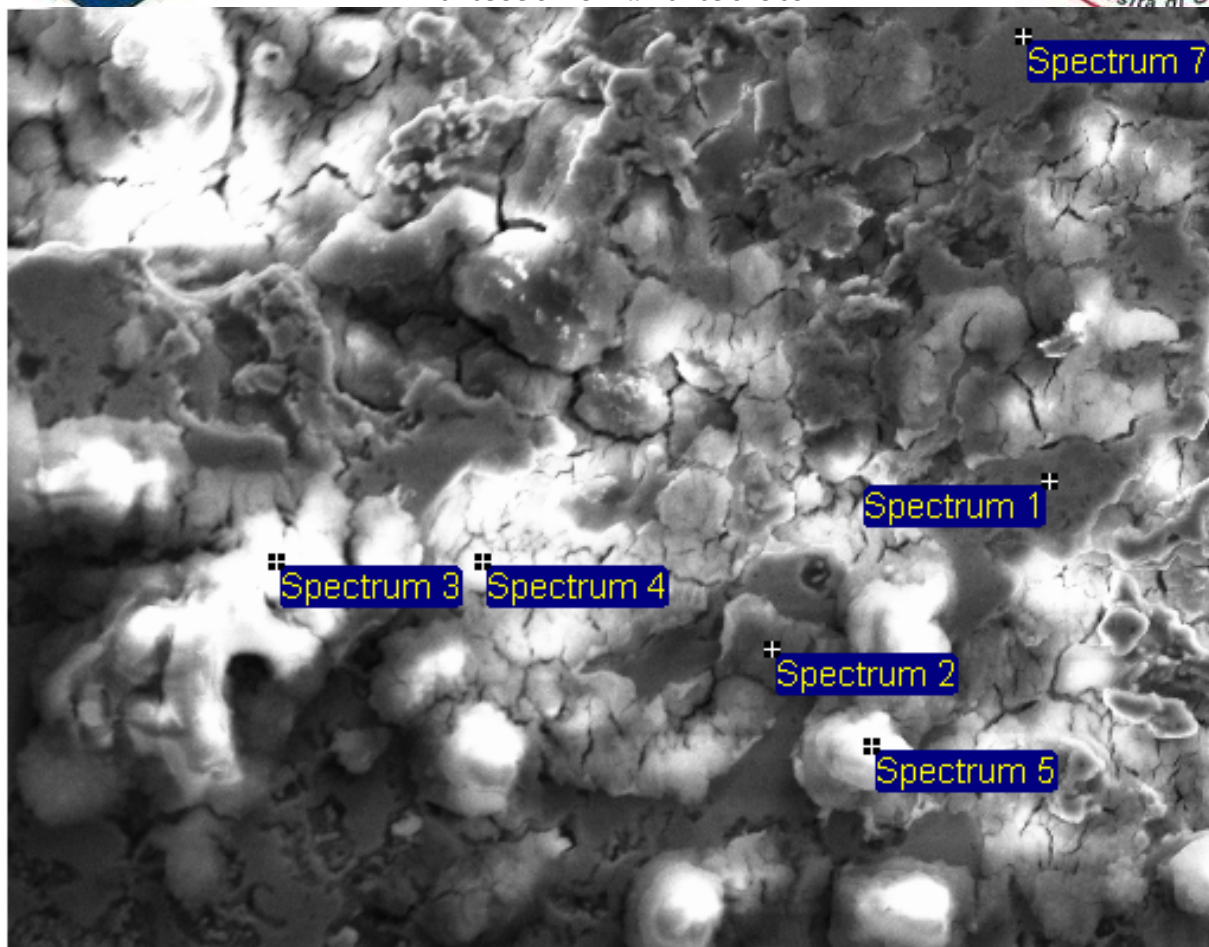
Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	O	Si	Ca	Cr	Fe	Ni	Total
Spectrum 1	17.01	7.35	6.55	1.80	6.78	60.50	100.00
Spectrum 2	3.34	1.52	2.10	13.83	2.64	76.57	100.00
Spectrum 3	1.24			2.72		96.03	100.00
Spectrum 4				0.92		99.08	100.00
Spectrum 5	10.36	1.14		1.68	9.68	77.14	100.00
Spectrum 6	44.05			0.60		55.35	100.00
Max.	44.05	7.35	6.55	13.83	9.68	99.08	
Min.	1.24	1.14	2.10	0.60	2.64	55.35	

All results in weight%

I dati riportati in tabella sono da approssimare al numero intero.

Si notano all'interno della zona porosa grossi prodotti di corrosione, che risultano formati da nichel, ossigeno e cromo che, in qualche spettro, assume tenori rilevanti. In alcuni casi è presente anche carbonio, probabilmente legato al funzionamento. Rivelate, talvolta, piccole quantità di ferro riconducibili probabilmente alla rete metallica. Sono presenti anche aree di matrice di lega praticamente intatta.



50µm

Electron Image 1

Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	O	Si	Cr	Fe	Ni	Cu	Total
Spectrum 1	1.18		0.60		98.22		100.00
Spectrum 2	50.82		1.12		44.31	3.75	100.00
Spectrum 3	31.92		0.71		67.37		100.00
Spectrum 4	38.69	0.68	1.65	2.75	56.23		100.00
Spectrum 5	40.17		0.54		59.29		100.00
Spectrum 7	1.59		1.07		97.35		100.00
Max.	50.82	0.68	1.65	2.75	98.22	3.75	
Min.	1.18	0.68	0.54	2.75	44.31	3.75	

All results in weight%

I dati riportati in tabella sono da approssimare al numero intero.

I prodotti di corrosione criccati sono essenzialmente costituiti da Ni e O (siti 2,3 e 4 e 5). Il Cr risulta inferiore al contenuto in lega. Sporadicamente sono presenti piccole quantità di Fe e Si. Gli spettri 1 e 6 rappresentano la matrice poco alterata. Il C, generalmente presente in tenori non significativi, in qualche punto sale di tenore probabilmente in relazione alla presenza di carbonati relativi alle condizioni di esercizio



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI GENOVA
DIPARTIMENTO DI CHIMICA E CHIMICA
INDUSTRIALE
P IVA 00754150100
Sezione di Chimica Inorganica e Metallurgia
Via Dodecaneso 31, 16146 Genova
0103536145- fax 0103625051



Allegato 6

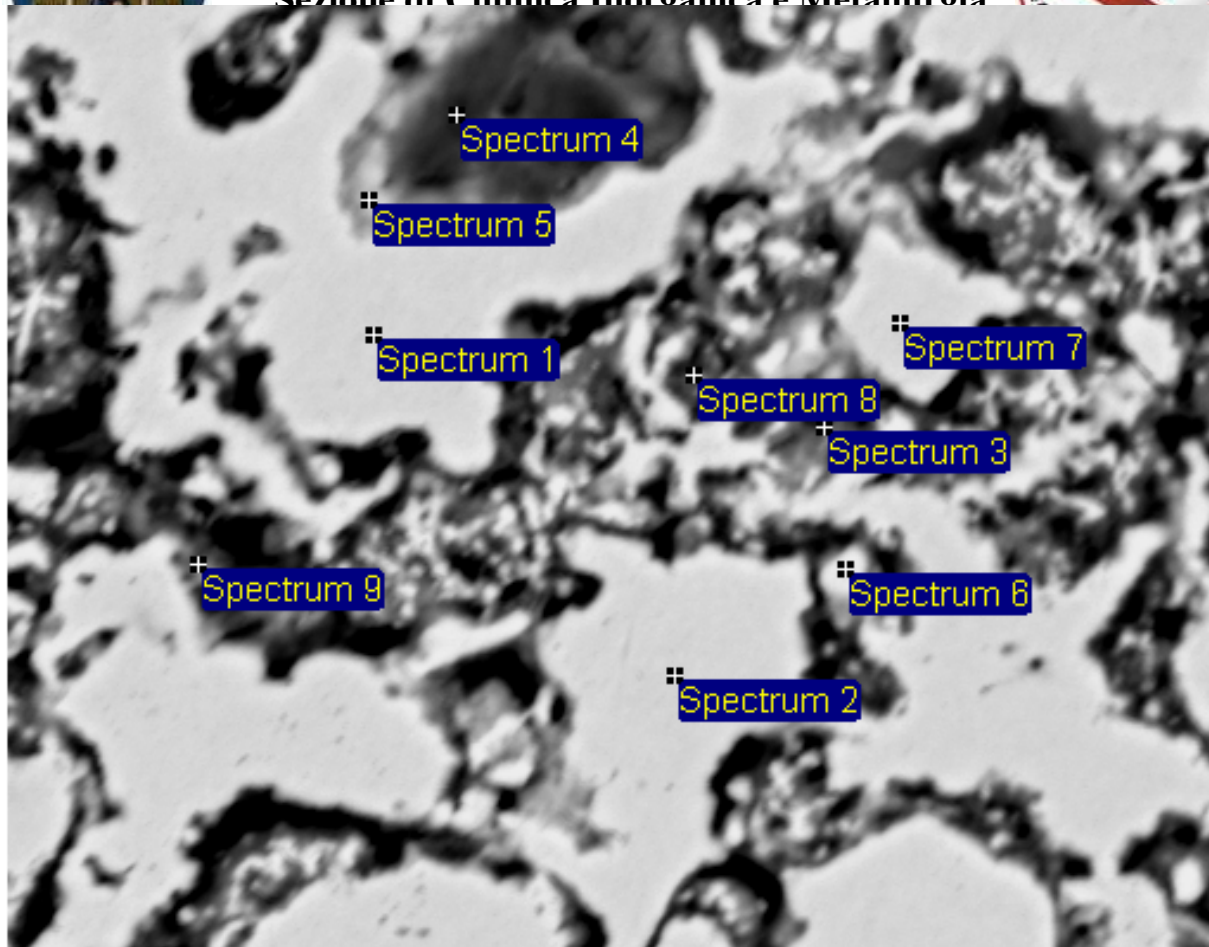
Anodo C3 Post-Test

Sezione



Sito 1 8000x BSE: Zona centrale

Sezione di Chimica Inorganica e Metallurgia



10µm

Electron Image 1

Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	O	Cr	Fe	Ni	Total
Spectrum 1	0.84	0.39		98.77	100.00
Spectrum 2				100.00	100.00
Spectrum 3	12.98	3.27		83.75	100.00
Spectrum 4	14.19	0.51	0.76	84.54	100.00
Spectrum 5		0.58		99.42	100.00
Spectrum 6	1.11	0.74		98.15	100.00
Spectrum 7	6.26	2.25		91.50	100.00
Spectrum 8	14.49	6.80		78.71	100.00
Spectrum 9	3.67	0.78		95.55	100.00
Max.	14.49	6.80	0.76	100.00	
Min.	0.84	0.39	0.76	78.71	

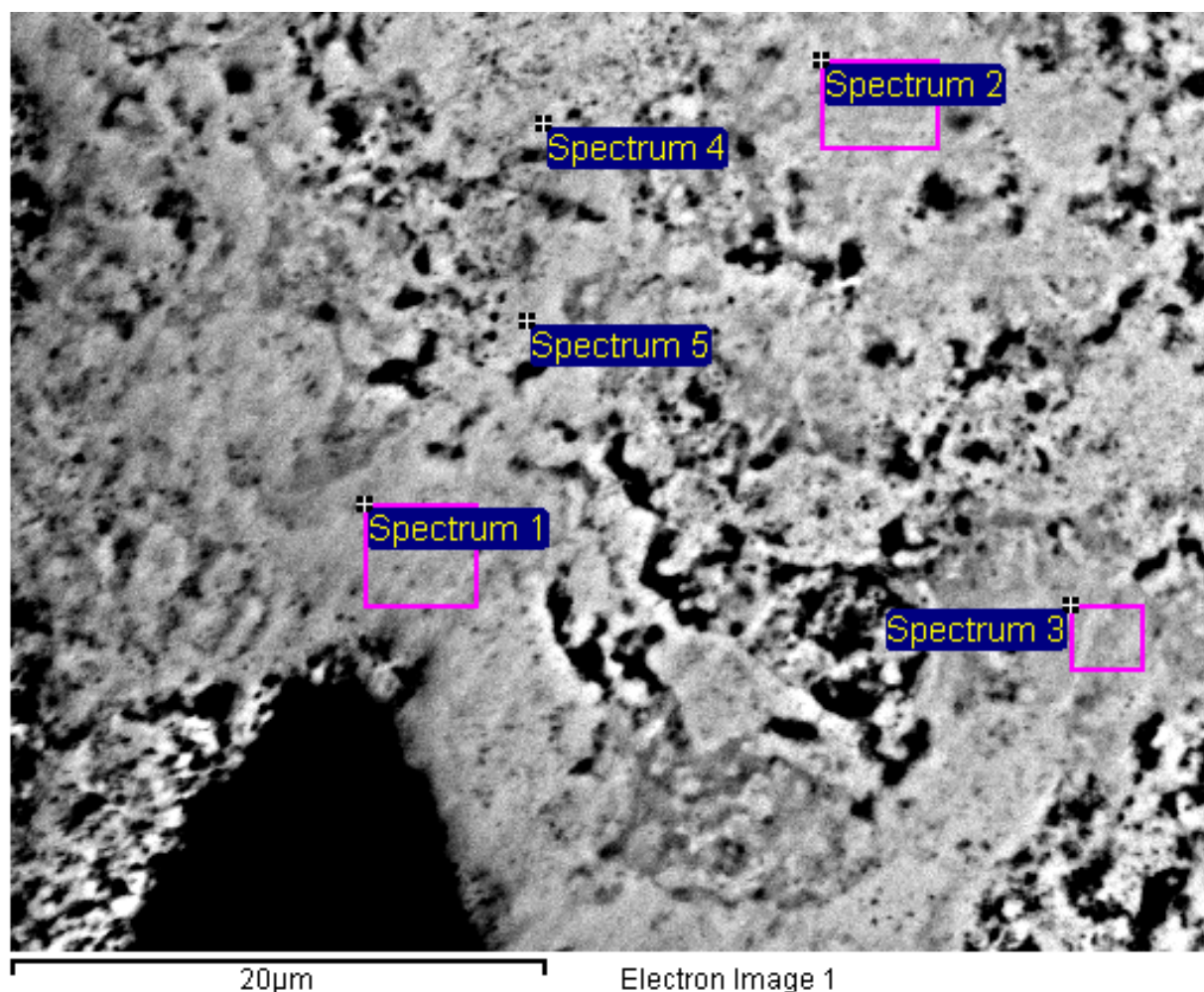
All results in weight%

I dati riportati in tabella sono da approssimare al numero intero.

I prodotti di corrosione risultano composti principalmente da Ni e O e in minor misura da Cr che è presente da un minimo di 1 fino a un massimo del 7%. La matrice di lega residua (zone chiare) appare poco alterata: il tenore di Ni assume valori elevati mentre il Cr assume valori inferiori a quelli di lega. In questi casi l'ossigeno è praticamente assente. In qualche caso presenza di Fe derivante dall'alterazione della retina di inox. I tenori di C non appaiono significativi.



Sito 2 7000x BSE: Lato più corroso – strato meno poroso



Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	O	Cr	Ni	Total
Spectrum 1	25.93	1.18	72.90	100.00
Spectrum 2	25.23	2.89	71.89	100.00
Spectrum 3	25.18	5.10	69.72	100.00
Spectrum 4	25.48	5.13	69.39	100.00
Spectrum 5	24.90	1.51	73.59	100.00
Mean	25.34	3.16	71.50	100.00
Std. deviation	0.39	1.90	1.88	
Max.	25.93	5.13	73.59	
Min.	24.90	1.18	69.39	

All results in weight%

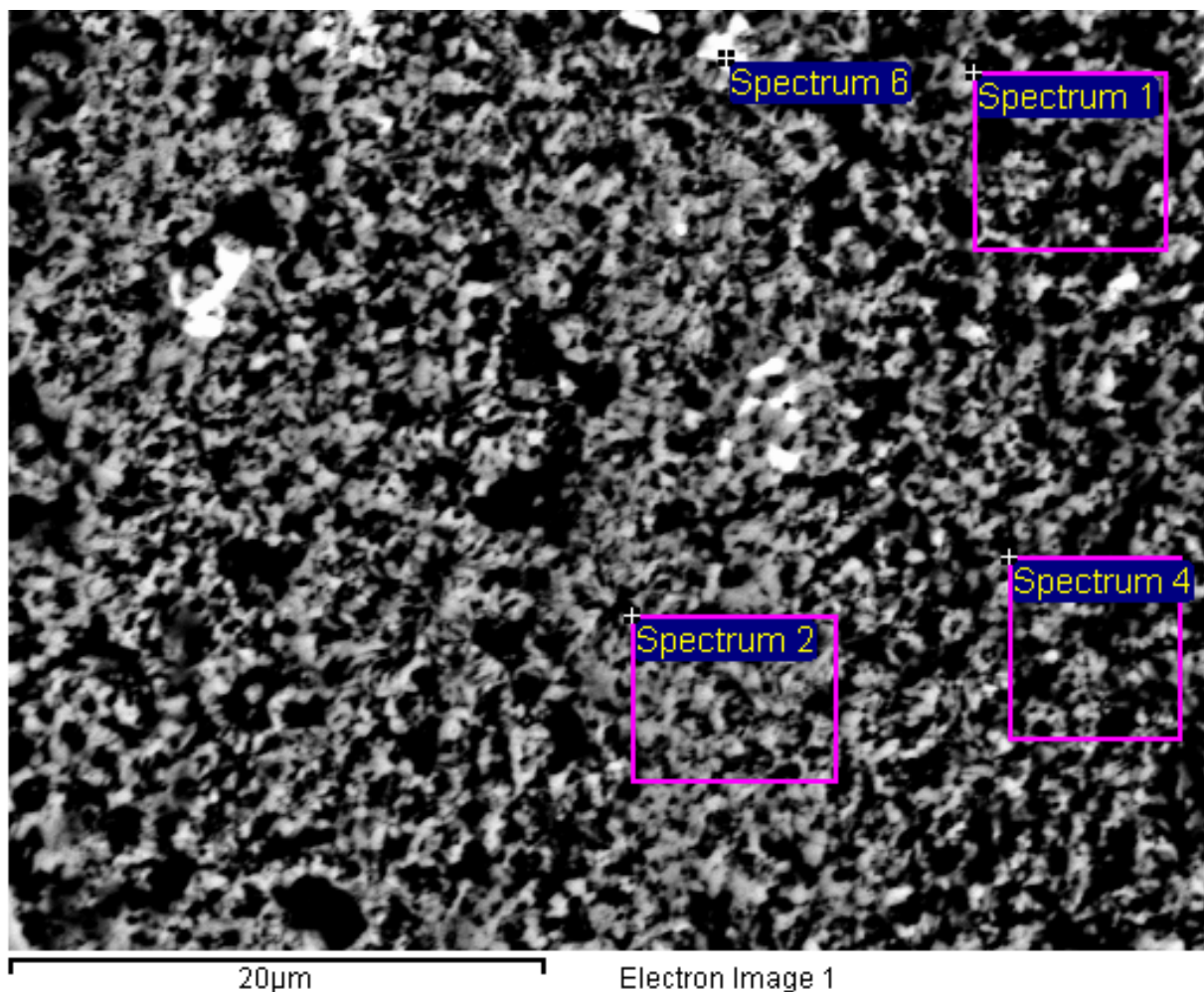
I dati riportati in tabella sono da approssimare al numero intero.

I prodotti di corrosione risultano composti principalmente da Ni e O e in minor misura da Cr che è presente da un minimo di 1 fino a un massimo del 5%.

I tenori di C non appaiono significativi.



Sito 3 7000x BSE: Lato più corroso – strato più poroso



Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	O	Ca	Cr	Ni	Total
Spectrum 1	26.60	2.40	0.76	70.23	100.00
Spectrum 2	24.69	0.60	0.45	74.27	100.00
Spectrum 4	25.61	2.14	0.79	71.46	100.00
Spectrum 6	23.93	0.48	0.39	75.20	100.00
Mean	25.21	1.41	0.60	72.79	100.00
Std. deviation	1.16	1.01	0.21	2.33	
Max.	26.60	2.40	0.79	75.20	
Min.	23.93	0.48	0.39	70.23	

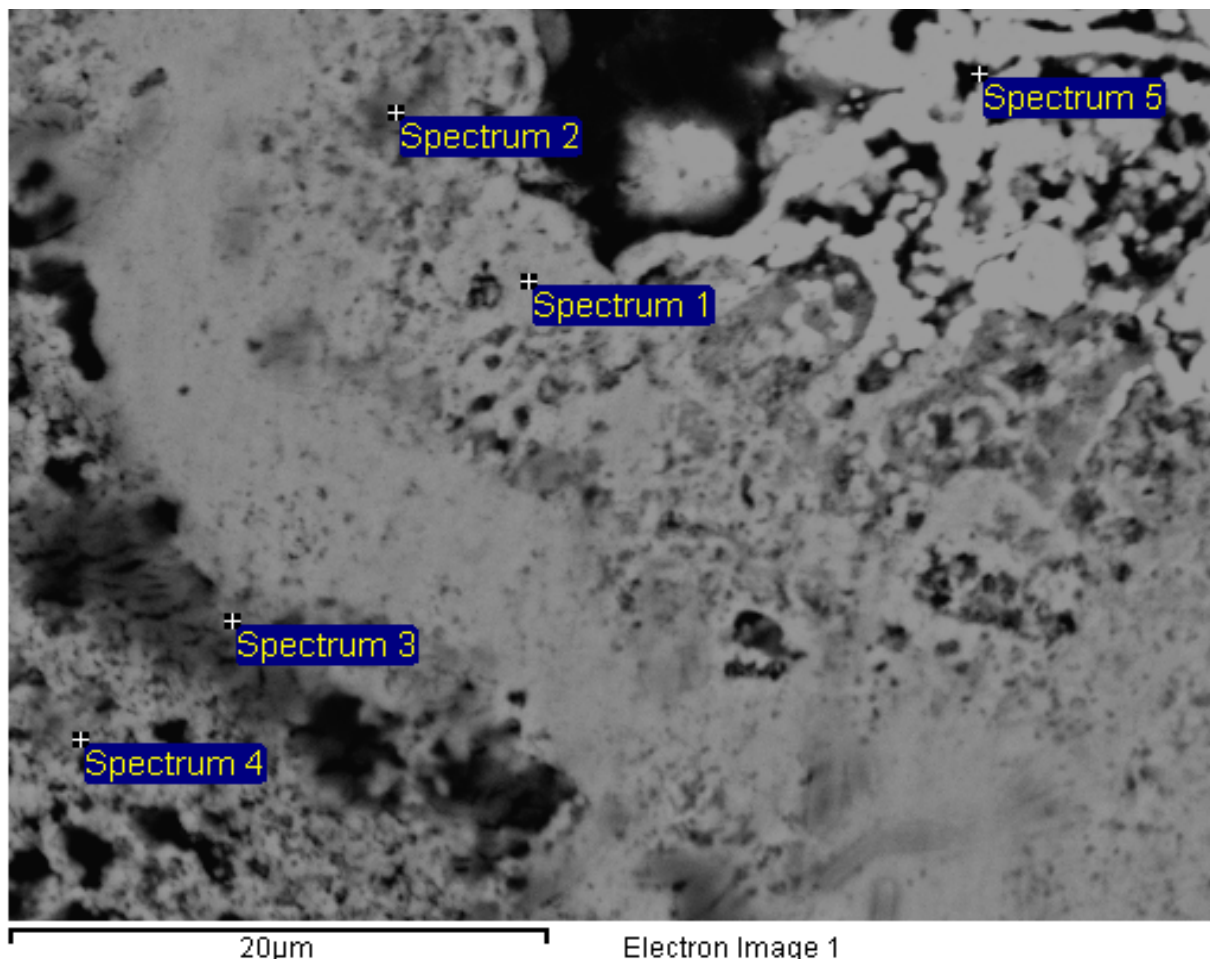
All results in weight%

I dati riportati in tabella sono da approssimare al numero intero.

Lo strato esterno di corrosione più poroso appare essenzialmente costituito da composti ossigenati del Ni. Il Cr è presente al di sotto del tenore in lega. E' stato individuato Ca fino al 2%. I tenori di C non appaiono significativi.



Sito 4 BSE 7000x BSE: Lato più corroso zona transizione strato poroso-strato più compatto-matrice di lega



Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	O	Ca	Cr	Ni	Total
Spectrum 1	23.14		1.73	75.13	100.00
Spectrum 2	32.78	1.00	7.98	58.24	100.00
Spectrum 3	31.72			68.28	100.00
Spectrum 4	32.04			67.96	100.00
Spectrum 5	3.08		1.29	95.63	100.00
Max.	32.78	1.00	7.98	95.63	
Min.	3.08	1.00	1.29	58.24	

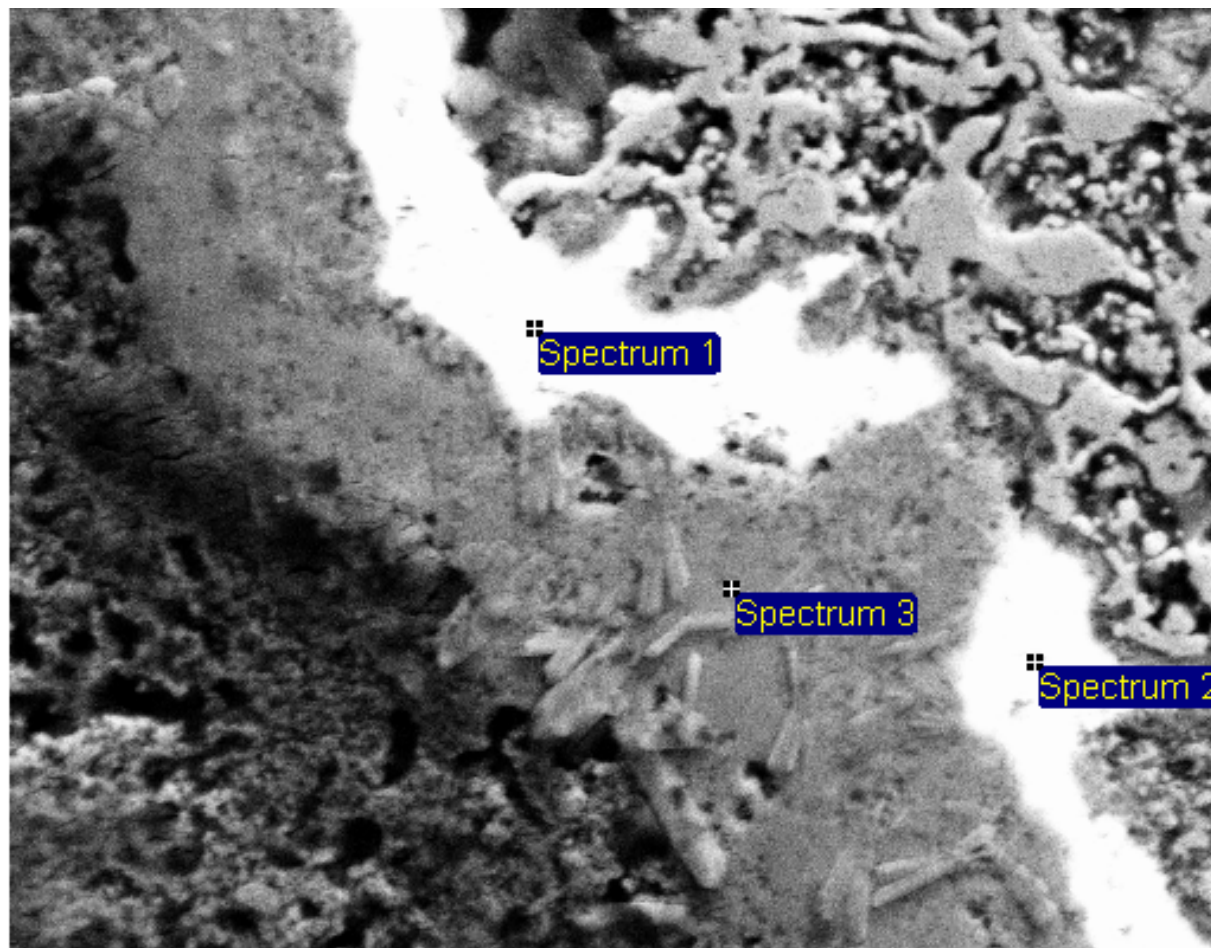
All results in weight%

I dati riportati in tabella sono da approssimare al numero intero.

Nuovamente lo strato più poroso appare costituito essenzialmente (siti 3 e 4) da ossigeno e Ni. Lo strato più compatto (spettro 2) presenta insieme agli ossidi di NI anche ossidi di Cr. La matrice contigua (spettro 5) appare poco alterata E' stato individuato sporadicamente Ca fino al 1%. I tenori di C non appaiono significativi.



Sito 5 5000x SE: Lato più corroso



30µm

Electron Image 1

Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	O	S	K	Ca	Cr	Ni	Total
Spectrum 1	26.33			0.76	3.52	69.39	100.00
Spectrum 2	25.97		0.28		8.22	65.53	100.00
Spectrum 3	23.34				1.74	74.92	100.00
Sum Spectrum	24.44	1.61		0.42	2.07	71.46	100.00
Max.	26.33	1.61	0.28	0.76	8.22	74.92	
Min.	23.34	1.61	0.28	0.42	1.74	65.53	

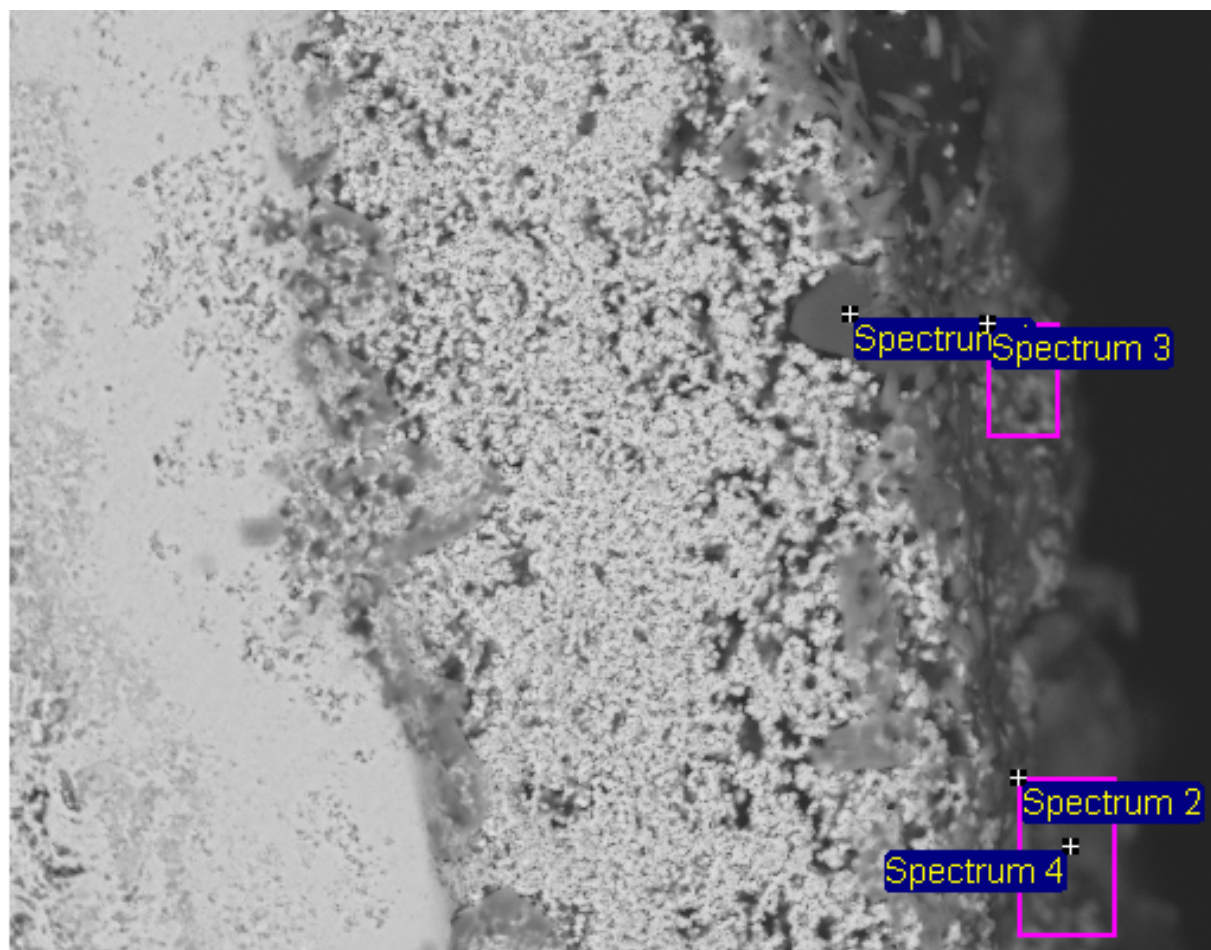
All results in weight%

I dati riportati in tabella sono da approssimare al numero intero.

La localizzazione preferenziale dei composti ossigenati del Cr all'interfaccia strato corroso più compatto – matrice di lega è mostrato dai risultati delle analisi dei siti 1 e 2 che, accanto agli ossidi di Ni testimoniano la presenza degli ossidi di Cr. Sono stati individuati sporadicamente Ca e K fino al 1%. I tenori di C non appaiono significativi.



Sito 6 2500x BSE: Lato meno corrosivo



60µm

Electron Image 1

Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	O	Al	Si	K	Ca	Ni	Total
Spectrum 1	55.14	43.03			0.36	1.47	100.00
Spectrum 2	24.97				1.59	73.44	100.00
Spectrum 3	27.62	1.18	0.60	0.60	4.19	65.81	100.00
Spectrum 4	25.35					74.65	100.00
Max.	55.14	43.03	0.60	0.60	4.19	74.65	
Min.	24.97	1.18	0.60	0.60	0.36	1.47	

All results in weight%

I dati riportati in tabella sono da approssimare al numero intero.

Lo strato meno corrosivo risulta costituito essenzialmente da Ni e O con sporadica presenza di Ca, K e Si. E' assente il Cr. Le aree grigie scure (spettro 1) sono essenzialmente costituite da ossido di Al con scarsa presenza di Ni e assenza di Cr.



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI GENOVA
DIPARTIMENTO DI CHIMICA E CHIMICA
INDUSTRIALE
P IVA 00754150100
Sezione di Chimica Inorganica e Metallurgia
Via Dodecaneso 31, 16146 Genova
0103536145- fax 0103625051



Allegato 7

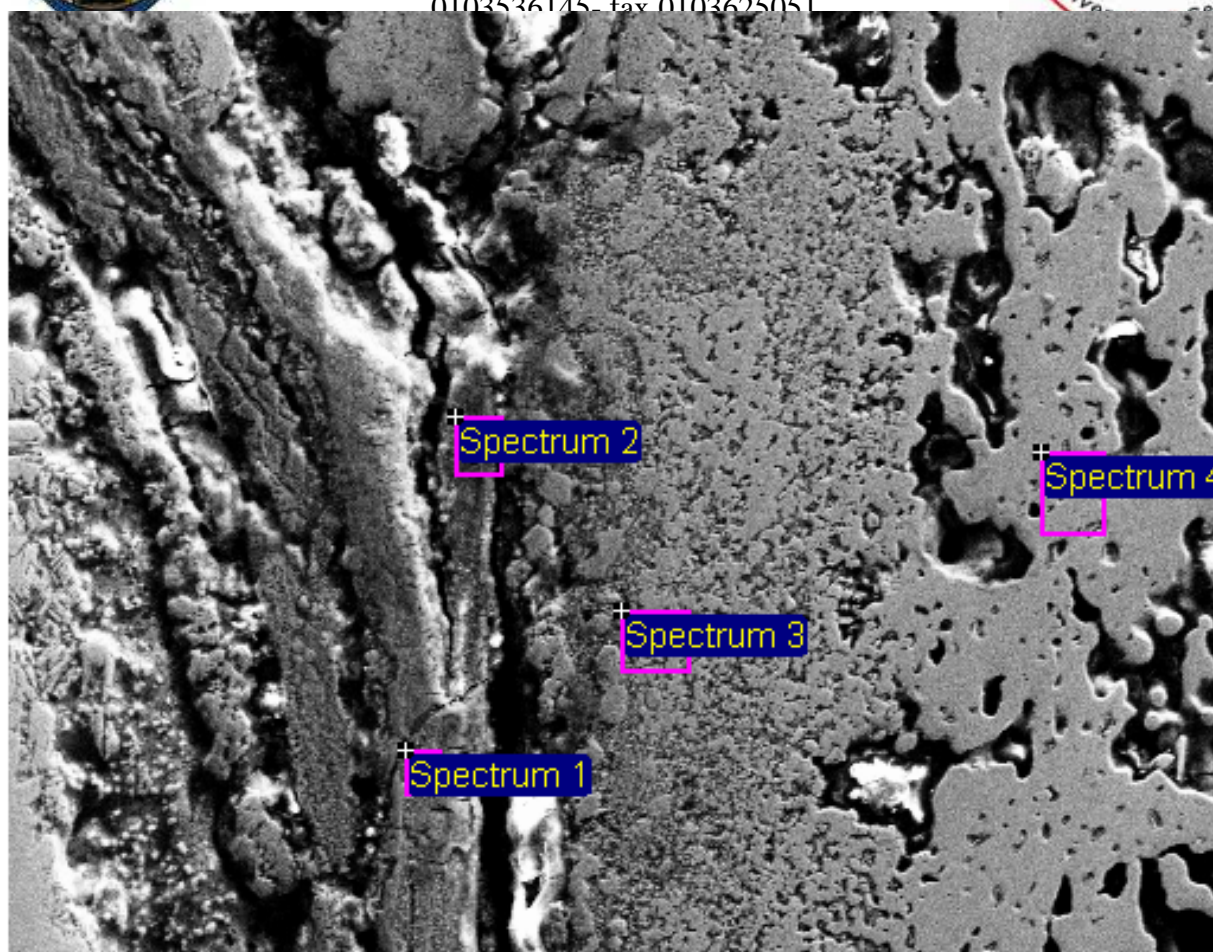
Catodo C3 Post-Test

Sezione



Sito 1 1000x SE: Bordo più corroso lato retina

0103536145 - fax 0103625051



100µm

Electron Image 1

Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	O	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Total
Spectrum 1	33.71		28.86	0.89	18.96	15.34	2.24	100.00
Spectrum 2	35.35	0.32	10.30	1.36	18.60	18.06	16.01	100.00
Spectrum 3	5.29		0.71		12.69	75.65	5.66	100.00
Spectrum 4	3.16				1.50	95.35		100.00
Max.	35.35	0.32	28.86	1.36	18.96	95.35	16.01	
Min.	3.16	0.32	0.71	0.89	1.50	15.34	2.24	

All results in weight%

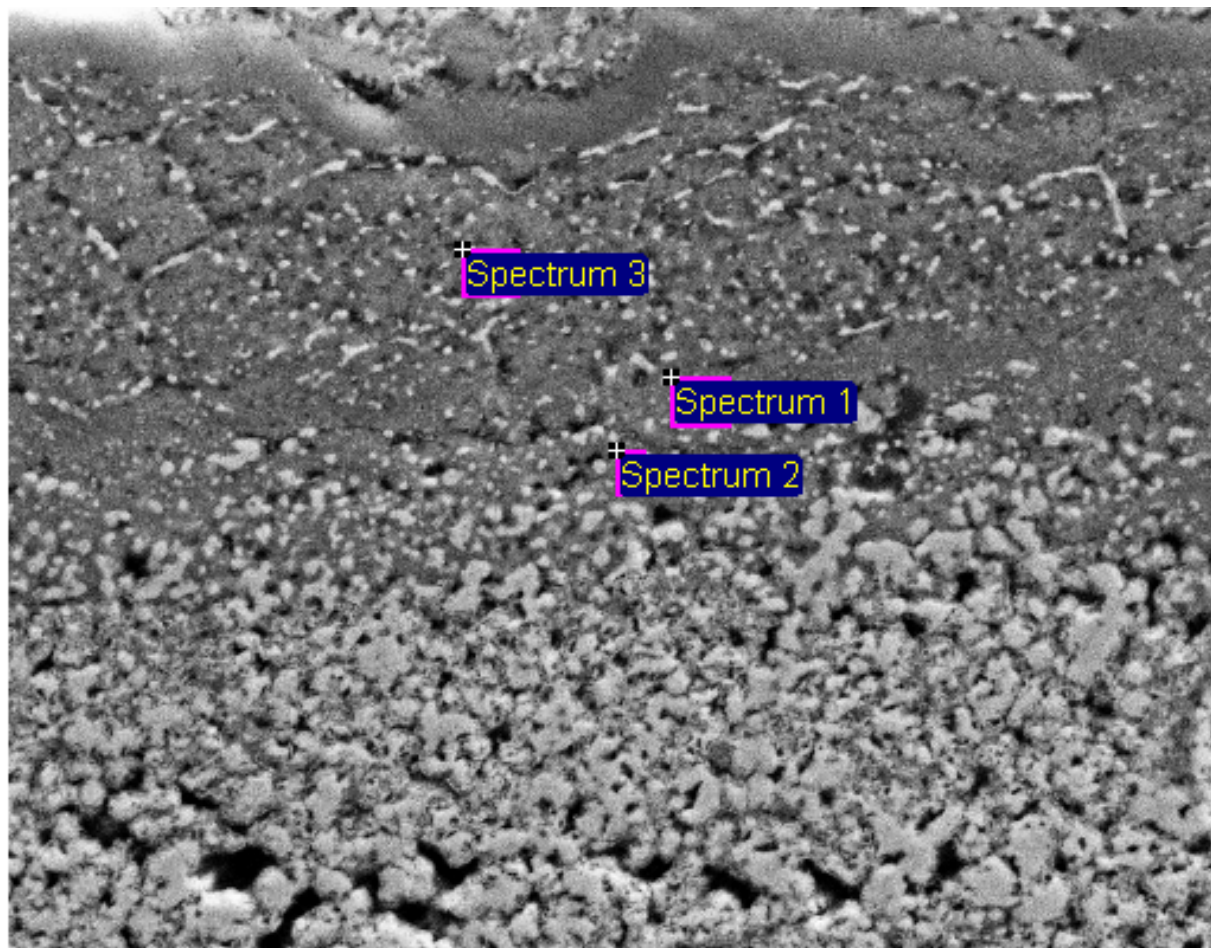
I dati riportati in tabella sono da approssimare al numero intero.

Zona di confine lato più corroso e rete metallica. I prodotti di corrosione derivano anche dall'alterazione della stessa rete metallica, come testimonia l'elevato tenore di cromo e di ferro (composti ossidati di ferro, cromo e in minor misura nichel). Il ferro è presente anche in vicinanza della matrice di lega di nichel originale (spettri 3 e 4) Sono presenti anche, sporadicamente, calcio (inferiore all'1% in peso) e rame proveniente dal processo di ramatura usato nella preparazione del provino. Il sito 4 mostra la composizione della matrice di lega solo lievemente alterata.





Sito 2 5000x SE: Bordo vicino alla rete metallica



30µm

Electron Image 1

Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	O	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Total
Spectrum 1	29.39		3.95	1.30	51.07	14.29	100.00
Spectrum 2	27.61		1.33	2.03	54.88	14.14	100.00
Spectrum 3	30.60	0.37	13.67	1.02	43.21	11.14	100.00
Max.	30.60	0.37	13.67	2.03	54.88	14.29	
Min.	27.61	0.37	1.33	1.02	43.21	11.14	

All results in weight%

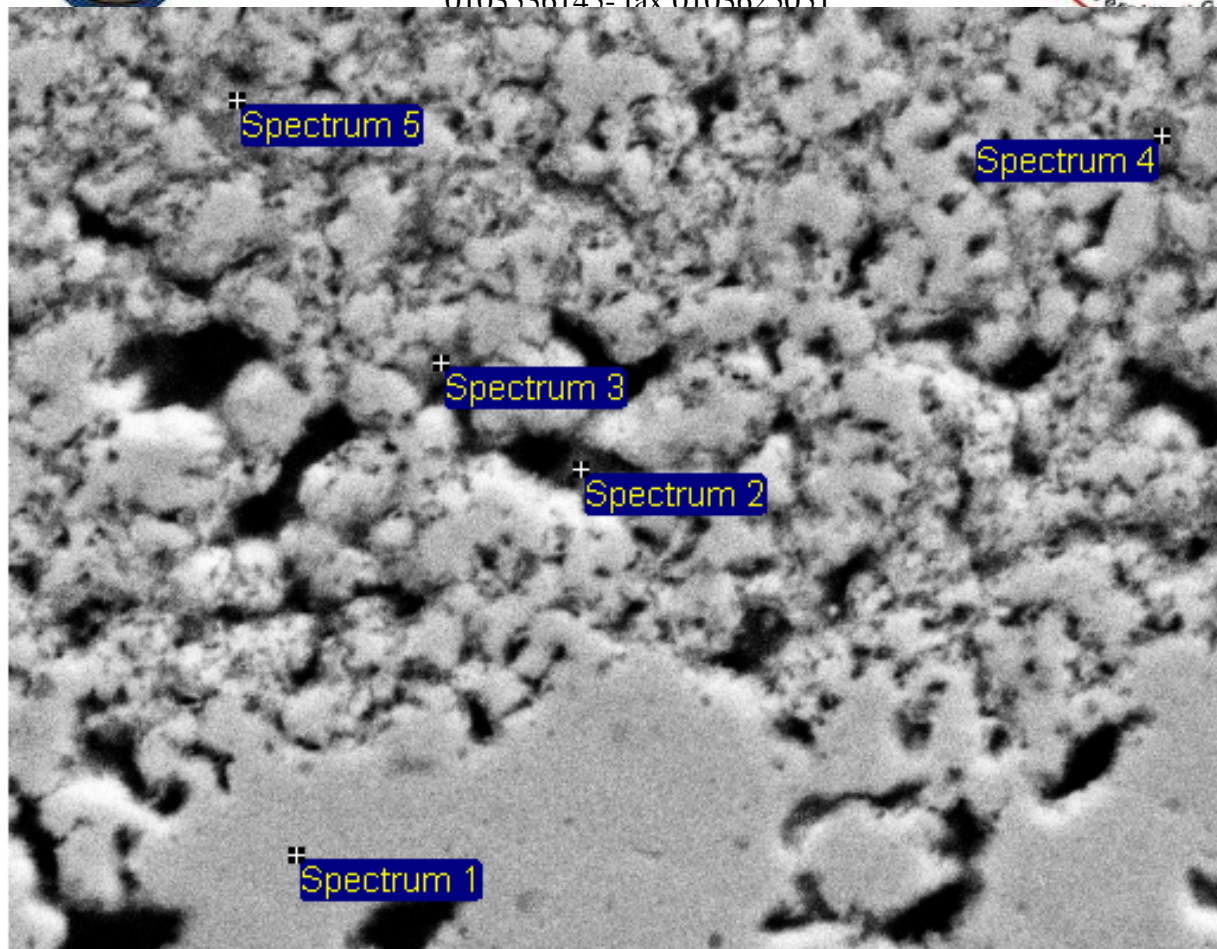
I dati riportati in tabella sono da approssimare al numero intero.

In altre aree della zona corrosa contigua con la rete metallica, i prodotti ossidati di corrosione derivano essenzialmente dall'alterazione della rete metallica inossidabile, come dimostra la presenza di un'elevata quantità di ferro e di percentuali degli altri elementi riconducibili all'analisi dell'acciaio. I tenori di C non appaiono significativi.



Sito 3 10000x: Bordo corroso lato rete a confine con matrice metallica

0103536145- fax 0103625051



10um

Electron Image 1

Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	O	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Total
Spectrum 1					8.18	91.82	100.00
Spectrum 2	8.41	0.30	0.62		17.72	72.95	100.00
Spectrum 3	7.62		0.57		16.68	75.13	100.00
Spectrum 4	19.80		2.40	0.80	26.57	50.42	100.00
Spectrum 5	18.33		2.25	0.58	25.07	53.78	100.00
Max.	19.80	0.30	2.40	0.80	26.57	91.82	
Min.	7.62	0.30	0.57	0.58	8.18	50.42	

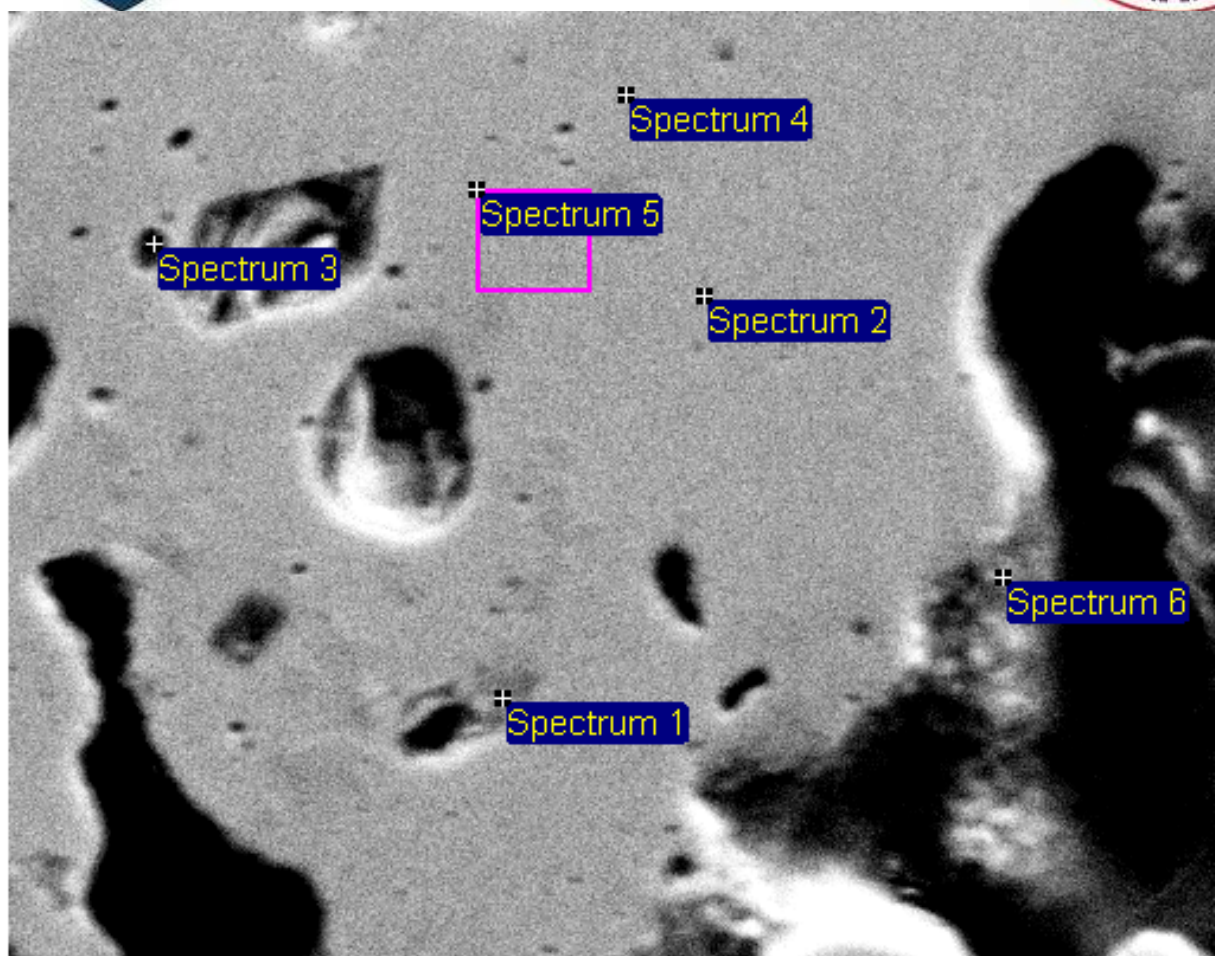
All results in weight%

I dati riportati in tabella sono da approssimare al numero intero.

A confine con la matrice metallica il ferro è ancora presente in considerevole quantità dall'8 al 24%. I prodotti di corrosione contengono principalmente Ni, in minor quantità Fe e ancora in minor quantità Cr, ma il tenore di ossigeno va dall'8 al 19%, denunciando un'alterazione relativamente modesta della matrice metallica originale. Sporadicamente si rileva la presenza di Si e Mn in tenori inferiori all'1%. I siti 2 e 3 contengono una maggiore percentuale di C che, in generale, è presente in tenori non significativi



Sito 4 8000x: Centro – matrice metallica tra pori di grandi dimensioni



10µm

Electron Image 1

Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	O	Si	Cr	Fe	Ni	Total
Spectrum 1	1.21			1.32	97.47	100.00
Spectrum 2	1.10			1.27	97.63	100.00
Spectrum 3	3.44	0.44		2.41	93.71	100.00
Spectrum 4	0.79			0.83	98.38	100.00
Spectrum 5	0.96			0.84	98.20	100.00
Spectrum 6	27.05	2.05	0.69	6.44	63.77	100.00
Max.	27.05	2.05	0.69	6.44	98.38	
Min.	0.79	0.44	0.69	0.83	63.77	

All results in weight%

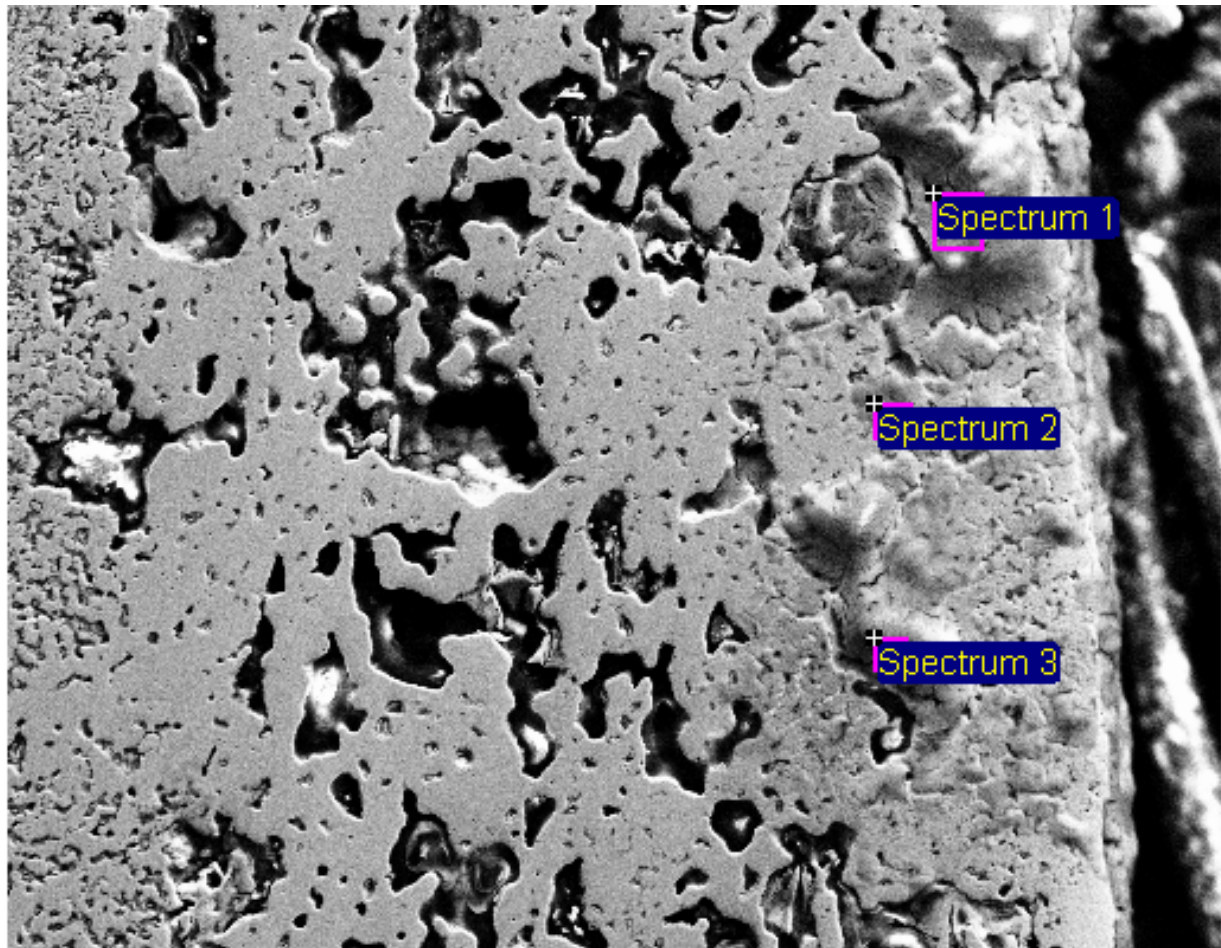
I dati riportati in tabella sono da approssimare al numero intero.

La matrice metallica appare assai poco alterata (siti 1, 2, 4 e 5). Prodotti di corrosione sono visibili nel sito 6 ove è presente Ni, O e anche un elevato tenore di C che negli altri punti non assume valori significativi. Il prodotto di corrosione sembrerebbe un residuo lasciato sulle pareti del foro da un eventuale flusso asportatore. E' ancora presente una piccola quantità di Fe. Si e Cr sono presenti sporadicamente in tenori inferiori all'1%.





Sito 5 1000x SE: Bordo corrosivo lato opposto



100µm

Electron Image 1

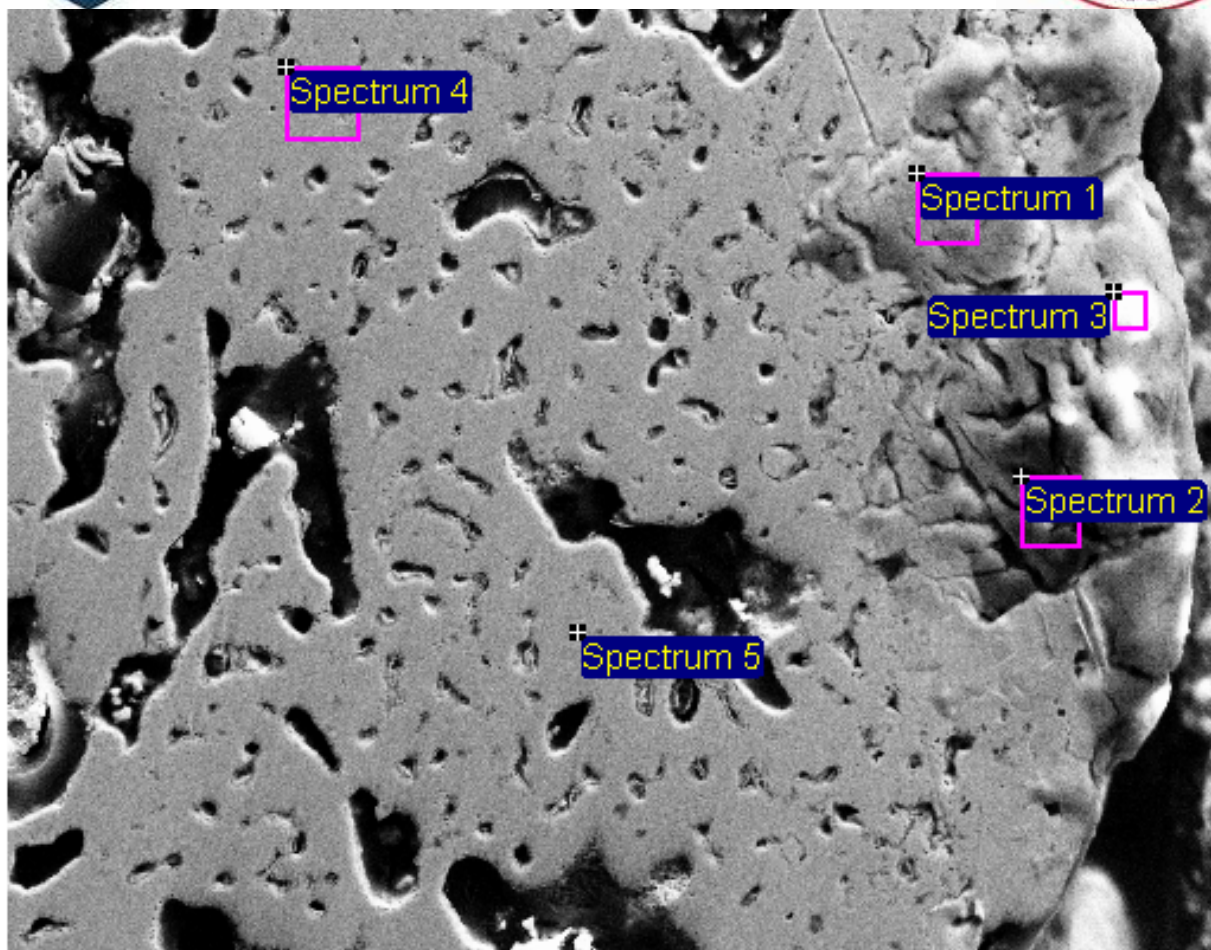
Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	O	Ca	Mn	Fe	Ni	Cu	Total
Spectrum 1	43.85	0.83	0.92	4.55	44.71	5.14	100.00
Spectrum 2	23.34			1.09	75.57		100.00
Spectrum 3	39.33	0.37	0.39	1.86	54.12	3.93	100.00
Max.	43.85	0.83	0.92	4.55	75.57	5.14	
Min.	23.34	0.37	0.39	1.09	44.71	3.93	

All results in weight%

I dati riportati in tabella sono da approssimare al numero intero.

Le analisi mettono in evidenza prodotti di corrosione costituiti essenzialmente da nichel e ossigeno. E' sempre presente una certa quantità di ferro inferiore al 4%. Ca e Mn sono sporadicamente presenti in tenori inferiori all'1%. Il Cu deriva dalla preparazione del provino. Il C è presente in tenori non significativi.



70µm

Electron Image 1

Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	O	Al	Ca	Mn	Fe	Ni	Cu	Total
Spectrum 1	29.96		0.32		1.40	48.79	19.53	100.00
Spectrum 2	47.52	28.45			2.65	11.00	10.38	100.00
Spectrum 3	42.46		2.10	1.17	4.92	34.02	15.33	100.00
Spectrum 4	0.88					99.12		100.00
Spectrum 5						100.00		100.00
Max.	47.52	28.45	2.10	1.17	4.92	100.00	19.53	
Min.	0.88	28.45	0.32	1.17	1.40	11.00	10.38	

All results in weight%

I dati riportati in tabella sono da approssimare al numero intero.

I prodotti di corrosione sono essenzialmente costituiti da composti ossigenati di nichel. In un caso (spettro 2) l'ossido di alluminio è prevalente. Sporadicamente si rivela la presenza di Mn e Ca, inferiori o uguali al 2% in peso. La presenza di Cu non è significativa in quanto dovuta alla procedura di preparazione del provino. La matrice metallica (spettri 4 e 5) appare assai poco alterata. Il C è presente in tenori non significativi.