



Ricerca di Sistema elettrico

Sviluppo di fluidi termici avanzati per CSP:
analisi metallografiche dei materiali
esposti a nuove miscele di sali fusi in
condizioni statiche

E. Mansi, C. D'Ottavi, S. Licocchia

WP1 - LA1.7

Sviluppo di fluidi termici avanzati per CSP: analisi metallografiche dei materiali esposti a nuove miscele di sali fusi in condizioni statiche.

E. Mansi, C. D'Ottavi, S. Licocchia

Dipartimento di scienze e tecnologie chimiche, università di Roma Tor Vergata (UNIRM2)

Maggio 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 – 1^a annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

Progetto: Progetto 1.9 Solare Termodinamico

Linea di attività: LA 1.7 - *Sviluppo di fluidi termici avanzati per CSP: analisi metallografiche dei materiali esposti a nuove miscele di sali fusi in condizioni statiche*

Responsabile del Progetto: Alberto Giaconia, ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
1.1 APPLICAZIONE	5
1.2 TIPOLOGIE DI ACCIAI	5
2 MATERIALI E METODI.....	7
2.1 ACCIAI TESTATI	7
2.2 TEST DI CORROSIONE.....	9
2.2.1 <i>Miscela ternaria</i>	10
2.2.2 <i>Miscela binaria</i>	11
2.3 ANALISI SUI PROVINI METALLICI	12
2.3.1 <i>Diffrazione di Raggi X (XRD)</i>	12
2.3.2 <i>Microscopia a Scansione Elettronica accoppiato allo Spettrometro in Dispersione di Energeta (SEM-EDS)</i> 14	
3 RISULTATI	15
3.1 CAMPIONI NON SOTTOPOSTI A TRATTAMENTO	15
3.1.1 <i>Risultati dell'analisi XRD sui campioni di acciaio vergini</i>	16
3.1.2 <i>Risultati dell'analisi SEM-EDS sui campioni di acciaio vergini</i>	17
3.2 TEST DI CORROSIONE NELLA MISCELA TERNARIA (HITEC XL).....	27
3.2.1 <i>Risultati dell'analisi XRD sui campioni di acciaio sottoposti a trattamento nella miscela ternaria (HITEC XL)</i> 27	
3.2.2 <i>Risultati dell'analisi SEM-EDS sui campioni di acciaio sottoposti a trattamento nella miscela ternaria (HITEC XL)</i>	32
3.2.3 <i>Considerazione dei risultati ottenuti con la miscela ternaria</i>	43
3.3 TEST DI CORROSIONE NELLA MISCELA BINARIA (SOLAR SALT) E STIMA DELLA CINETICA DI FORMAZIONE DELLO STRATO DI OSSIDO 44	
3.3.1 <i>Risultati dell'analisi XRD sui campioni di acciaio sottoposti a trattamento nella miscela binaria (Solar Salt)</i> 44	
3.3.2 <i>Risultati dell'analisi SEM-EDS sui campioni di acciaio sottoposti a trattamento nella miscela binaria (Solar Salt)</i> 46	
3.3.3 <i>Studio della cinetica di formazione dello strato di ossido e modellazione dei risultati ottenuti</i>	58
3.3.4 <i>Considerazioni sui risultati ottenuti nella miscela binaria</i>	61
4 CONCLUSIONI.....	61
BIBLIOGRAFIA	62

Sommario

L'obiettivo di questa linea di attività è lo studio della compatibilità tra fluidi di scambio termico (principalmente miscele di nitrati) e materiali e componenti di impianto CSP (Concentrated Solar Power). La necessità di svolgere un'attività sperimentale dedicata deriva dalla mancanza di letteratura scientifica, specialmente nell'intervallo di temperatura tra i 400 e i 500°C.

Questa attività è stata realizzata dal Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche dell'Università degli Studi di Roma "Tor Vergata" (UNIRM2) con l'obiettivo di effettuare analisi metallografiche (SEM/EDS/XRD) sulle diverse tipologie di acciai sottoposti a prove di compatibilità con miscele di Sali fusi in condizioni statiche e l'elaborazione modellistica dei dati ottenuti. Le prove di compatibilità sono state condotte dal laboratorio TERIN/STSN/SCIS e descritte nel report della linea di attività L.A. 1.5. I test sono stati condotti in condizioni statiche, ossia immergendo i provini di acciaio nel fluido stagnante e a temperatura omogenea.

Lo studio delle proprietà di compatibilità fra fluidi termovettori e materiali e componenti di impianto CSP è di particolare rilevanza per la valutazione della sostenibilità tecnico economica della tecnologia solare a concentrazione. La presente attività è finalizzata ad individuare le migliori combinazioni fluido termovettore - materiale da costruzione in diversi intervalli operativi di temperatura.

Sulla base dei meccanismi tipici di corrosione, sono due i principali parametri da considerare nei modelli predittivi e da rilevare sperimentalmente: la dissoluzione e l'ossidazione dei componenti della lega metallica. In particolare, per quanto riguarda i processi ossidativi, è importante valutare la stabilità dello strato protettivo superficiale e la sua aderenza al bulk della lega metallica, che può portare a una protezione del materiale da fenomeni di degradazione (passivazione). Pertanto, attraverso l'analisi della velocità di corrosione, espressa come perdita di peso del provino rispetto al tempo, sarà possibile valutare la compatibilità, i tempi di utilizzo e gli spessori protettivi dei materiali idonei all'utilizzo in impianti CSP.

L'attività è stata articolata in una fase preliminare di trattamento dei provini metallici, forniti da ENEA e preparati nell'ambito della linea LA1.5, in accordo con i protocolli ASTM, e in una di analisi metallografiche sia dei provini vergini che di quelli sottoposti ai trattamenti finalizzate allo studio dei fenomeni corrosivi. In particolare, mediante le analisi di microscopia elettronica (SEM) sono stati evidenziati i fenomeni di corrosione eventualmente occorsi così come lo spessore e la composizione degli strati ossidati attraverso l'analisi in dispersione energetica (EDS). L'acquisizione dei diffrattogrammi di RX (XRD) hanno permesso l'analisi della composizione delle fasi solide negli strati ossidati oltre a fornire informazioni complementari riguardo il meccanismo di corrosione.

Eventuali variazioni di peso sono state misurate. I risultati ottenuti hanno permesso lo studio della cinetica di formazione dello strato di ossido da utilizzare per lo sviluppo di modelli cinetici.

1 Introduzione

1.1 Applicazione

Lo scopo delle prove è lo studio della corrosione ad alta temperatura degli acciai immersi in sali nitrati fusi in modo tale da scegliere l'acciaio più adatto da utilizzare negli impianti solari che usano le miscele di sali nitrati come fluidi termovettori.

Nell'ambito degli impianti CSP i materiali più utilizzati come fluidi termovettori, sia per lo scambio che per lo stoccaggio termico, sono i sali fusi. Presentano infatti una serie di vantaggi rispetto agli altri materiali comunemente usati (ad esempio acqua o oli termici), sotto diversi aspetti che vanno dalle considerazioni tecnico economiche a quelle ambientali ^{[1][2]}. In quest'ottica, appare evidente la necessità di studiare la compatibilità dei principali materiali di costruzione degli impianti CSP con le varie miscele di sali fusi.

Lo scopo del lavoro è quello di testare la resistenza di diverse tipologie di acciai con i Sali fusi ad oggi utilizzati, per lo più basate su miscele di nitrati.

1.2 Tipologie di acciai

L'acciaio è una lega metallica composta principalmente di ferro e carbonio con un tenore di carbonio generalmente inferiore al 2%. Poiché il comportamento del materiale può variare in base al tenore di carbonio e della presenza di altri leganti i vari tipi di acciaio sono generalmente classificati in base al tenore di carbonio e di altri leganti che possono essere naturalmente presenti nell'acciaio o aggiunti per conferire caratteristiche specifiche. Ad oggi, si contano più di 3500 classi di acciaio date le numerose combinazioni chimiche effettuabili con il ferro e il carbonio.

L'American Iron and Steel Institute (AISI) ha definito l'esistenza di quattro principali categorie di acciaio:

1. Acciaio al carbonio: rappresenta circa il 90% della produzione totale di acciaio. È il meno pregiato, facilmente lavorabile è però soggetto a corrosione e modificazioni a causa delle alte o basse temperature. È diviso in altre 3 sottocategorie differenziate per la presenza di carbonio: in dolci, medi e ad alto tenore di carbonio.
2. Acciaio legato: usato soprattutto nella meccanica e nella realizzazione di condotti, con elementi leganti come manganese, silicio, nichel e altri. In base alla percentuale presente dei vari elementi sono detti alto o basso legati (per convenzione sono basso legati se nessuno dei leganti presenti supera un tenore del 5 %).
3. Acciaio Inox: altamente resistente all'ossidazione grazie a un contenuto di cromo tra il 10 e il 20%. Tale caratteristica è dovuta alla loro proprietà di passivarsi in ambiente ossidante (quindi anche all'aria). La passivazione consiste nella formazione di uno strato invisibile di ossido (variabile in funzione della composizione chimica dell'acciaio, del trattamento termico e del tipo di ambiente ossidante) che costituisce una barriera al proseguimento dell'ossidazione e quindi della corrosione e che, in caso asportazione, si riforma spontaneamente. Gli acciai inox si dividono in:
 - Acciai Austenitici: acciai inossidabili costituiti da un tenore di cromo tra il 16 % e il 20% e di nichel tra il 7 % e il 18%. L'aggiunta di una percentuale del 2-6% di molibdeno permette la formazione di carburi di molibdeno che conferiscono un'ulteriore resistenza alla corrosione del materiale mentre la presenza di elementi stabilizzanti, come ad esempio il titanio, migliora ulteriormente la resistenza alla corrosione, e contemporaneamente dà una maggior resistenza ad alta temperatura. Data la presenza di notevoli percentuali di componenti pregiati (Ni, Cr, Ti, Nb, Ta) gli acciai austenitici sono fra i più costosi tra gli acciai di uso comune;

- Acciai Martensitici: acciai al solo cromo (11% - 18%) contenenti eventualmente piccole quantità di altri elementi. Caratteristica fondamentale di questi acciai è l'attitudine a migliorare le loro proprietà meccaniche mediante un trattamento termico di tempra e di rinvenimento;
 - Acciai Ferritici: hanno un contenuto di cromo variabile tra l'11 % e il 30% ed un tenore di carbonio minore rispetto agli acciai martensitici. L'aggiunta di altri elementi come, ad esempio, il molibdeno ne aumenta la resistenza all'ossidazione così come l'aumento del tenore di cromo. A causa della struttura ferritica non possono essere temprati o comunque essere sottoposti a trattamenti termici ad alta temperatura per cui in genere le proprietà meccaniche vengono migliorate tramite trattamenti a freddo (deformazione a freddo, trafilatura e simili).
4. Acciaio per utensili, con caratteristiche peculiari quali la resistenza al calore e la durabilità, ideali per il taglio e la perforazione.

2 Materiali e metodi

2.1 Acciai testati

Nell'ambito dell'accordo di programma WP1 L.A. 1.7 sono stati selezionati, come materiali da sottoporre ai test di corrosione, quattro tipi diversi di acciaio. In particolare, è stato scelto un acciaio al carbonio, un acciaio legato a contenuto intermedio di cromo e due diverse tipologie di acciai inox; uno di tipo austenitico ed uno ferritico. I materiali sono stati selezionati al fine da studiare la resistenza alla corrosione di diversi tipi di acciaio comunemente più utilizzati.

- **Campione A** - Acciaio inox austenitico **AISI 316 L**. La composizione dell'acciaio testato è riportata in Tabella 1, i provini analizzati hanno uno spessore medio di 3 mm e dimensioni di circa 2.5 cm x 2.0 cm.

In Tabella 2 sono riportate le principali proprietà fisiche dell'acciaio ^[3]. Data l'elevata resistenza alla corrosione inter granulare anche dopo saldatura, questo tipo di acciaio è molto utilizzato nell'industria chimica e trova generalmente impiego in ambienti particolarmente aggressivi.

Tabella 1 – Composizione dell'acciaio AISI 316 L

Elemento	(%)
Cr	18
Ni	8
Mo	3
C	≤0.08

Tabella 2 - Proprietà fisiche dell'acciaio AISI 316 L^[3]

Densità	7.99 g/cm³
Modulo elastico di tensione	193000 Mpa
Modulo elastico di torsione	77000 MPa
Calore specifico	0.5 Kj/ Kg K
Conduktività termica	
100 °C	16.2 W/m K
500 °C	21.4 W/m K
Resistività elettrica	74 μΩ cm
Coefficiente di espansione termica medio	
0 – 100 °C	16 μm/m K
0 – 315 °C	16.2 μm/m K
0 – 538 °C	17.5 μm/m K
0 – 649 °C	18.5 μm/m K
Range di fusione	1371 - 1399 °C
Permeabilità magnetica (200 Oersted)	1.02 H/m

- **Campione B** - Acciaio inox ferritico **AISI 430SS**. L'acciaio selezionato ha un contenuto di cromo medio tra il 16 % e il 18 % e un tenore di carbonio dello 0.08 %, la composizione è riportata in Tabella 3. Il materiale ha un'ottima resistenza all'ossidazione anche a temperature elevate, la massima temperatura di esercizio raccomandata è in genere di 700-800 °C. Dato il contenuto medio di cromo, l'acciaio ha una buona resistenza alla corrosione in condizioni di stress corrosivo moderato.

In Tabella 4 sono riportate le principali proprietà fisiche così come dichiarate dal costruttore ^[4]. I provini analizzati hanno uno spessore medio di 3 mm e dimensioni di circa 2.5 cm x 2.0 cm.

Tabella 3 – Composizione dell'acciaio AISI 430 SS

Elemento	(%)
Cr	16-18
C	≤0.08

Tabella 4 - Proprietà fisiche dell'acciaio AISI 430 SS ^[4]

Densità	7800 Kg/m ³
Modulo elastico di tensione	200 GPa
Modulo elastico di torsione	65 GPa
Calore specifico	4.60 Kj/Kg K
Conduktività termica	
100 °C	26.1 W/m K
500 °C	26.3 W/m K
Resistività elettrica	600 Ω m
Coefficiente di espansione termica medio	
0 – 100 °C	10.4 μm/m K
0 – 315 °C	11.0 μm/m K
0 – 540 °C	11.4 μm/m K
0 – 700 °C	12.1 μm/m K
Range di fusione	1425 – 1510 °C
Permeabilità magnetica relativa	Ferromagnetico

- **Campione C** - Acciaio legato **T91** a contenuto intermedio di cromo. La composizione dell'acciaio è riportata in Tabella 5^[5], è una tipologia di materiale alto legato con ottime proprietà di resistenza meccanica e una resistenza alla temperatura fino a circa 650 °C. Viene generalmente utilizzato in applicazioni che richiedono un'elevata resistenza al creep e in regimi di scorrimento viscoso a caldo in genere. In particolare, data la sua resistenza al vapore ad alte temperature, viene spesso impiegato nei generatori di vapore (caldaie etc.), ma trova impiego anche nei reattori nucleari di IV generazione dove il materiale è sottoposto ad elevate temperature ed elevate dosi di irraggiamento neutronico ^[6]. I provini analizzati hanno uno spessore medio di 3 mm e dimensioni di circa 1.5 cm x 1.5 cm. Le principali proprietà fisiche dell'acciaio sono riportate in Tabella 6.

Tabella 5 – Composizione dell'acciaio T91

Elemento	(%)
Cr	9
Ni	0.4
Mo	1
C	0.08

Tabella 6 – Proprietà fisiche dell'acciaio T91 ^[5]

Densità	7770 Kg/m³
Modulo elastico di tensione	585 MPa
Calore specifico	6.22 Kj/Kg K
Conduktività termica	
100 °C	27 W/m K
500 °C	30 W/m K
Resistività elettrica	6*10 ⁻⁷ Ω m
Coefficiente di espansione termica medio	
20 - 300 °C	12.9 *10 ⁻⁶ (K-1)
20 - 400 °C	13.5 *10 ⁻⁶ (K-1)
20 - 500 °C	13.9 *10 ⁻⁶ (K-1)
20 - 600 °C	14.1 *10 ⁻⁶ (K-1)
Range di fusione	1370 – 1530 °C

- **Campione D** – Acciaio al carbonio **AISI 516 Gr 70**. L'acciaio selezionato per i test ha un tenore di carbonio variabile tra lo 0.05 e il 2.1 %. Come tutti gli acciai al carbonio trova per lo più impiego in ambito strutturale in quanto hanno una scarsa resistenza alle alte temperature e in ambienti ossidativi aggressivi. Essendo un materiale a basso costo rimane comunque l'acciaio più utilizzato. I provini analizzati hanno uno spessore medio di 3 mm e dimensioni di circa 2.5 cm x 1.5 cm. Le principali proprietà fisiche dell'acciaio sono riportate in Tabella 7^[7].

Tabella 7 - Proprietà fisiche dell'acciaio AISI 516 Gr 7 ^[7]

Densità	7800 Kg/m³
Modulo elastico di tensione	620 MPa
Modulo elastico di torsione	260 MPa
Calore specifico	0.47 j/g K
Conduktività termica	
20 °C	52 W/m K
Resistività elettrica	1.7 * 10 ⁻⁵ Ω cm
Range di fusione	1300 - 1500 °C

2.2 Test di corrosione

Al fine di testare la compatibilità degli acciai selezionati con le miscele di sali fusi ad oggi principalmente utilizzati nell'ambito del solare termodinamico, è stata condotta un'attività sperimentale presso i laboratori del centro ricerche ENEA La Casaccia afferenti al dipartimento TERIN/STSN/SCIS. I test sono stati condotti utilizzando un apposito setup sperimentale in cui i vari provini sono stati immersi per circa 1500 ore in diverse miscele di sali fusi, mantenendo il bulk ad una temperatura costante. Nello specifico, sono state condotte due campagne sperimentali distinte; una utilizzando come fluido una miscela ternaria composta da calcio, potassio e sodio nitrato commercialmente nota come HITEC XL e una seconda con una miscela binaria commercialmente nota come Solar Salt composta da potassio e sodio nitrato. A valle dei test i campioni sono stati sottoposti ad un opportuno trattamento di lavaggio in acqua deionizzata a caldo e poi in acetone, al fine

di rimuovere l'eccesso di sale rimasto sui provini. I test di corrosione effettuati sono descritti nel dettaglio nel report della linea di attività L.A. 1.5.

Sui campioni forniti dall'ENEA è stata effettuata l'analisi metallografica presso il dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche dell'Università di Roma "Tor Vergata" (UNIRM2). Per meglio mettere in evidenza eventuali cambiamenti strutturali e morfologici nel materiale esaminato, per ogni tipologia di acciaio un campione non sottoposto ai test è stato analizzato ed utilizzato come materiale di riferimento da confrontare con i rispettivi provini trattati. L'analisi diffrattometrica è stata effettuata sui campioni tal quali mentre, prima dell'analisi SEM-EDS, una faccia di ogni provino è stata trattata con acido ossalico 1 M a caldo al fine di rimuovere l'ossido superficiale e quindi massimizzare l'informazione ottenuta dallo strumento.

Il test condotto nella miscela binaria ha anche permesso lo studio della cinetica di formazione dello strato di ossido. In questo caso, infatti, sono stati immersi 3 provini diversi per ogni tipologia di acciaio in esame; ogni 500 ore un provino di ogni tipo è stato tolto e sottoposto ad un trattamento chimico definito "descaling" finalizzato alla rimozione dell'eventuale strato di ossido formato. Dalla differenza di peso del campione prima e dopo il "descaling" è possibile avere una stima della cinetica di formazione dello strato di ossido. Il trattamento di descaling è stato effettuato in accordo con la normativa presente nella letteratura scientifica [8] e varia al variare della tipologia di acciaio in esame ed è descritta nel dettaglio nel report della linea di attività L.A. 1.5.

Le analisi metallografiche sono state effettuate solo sui campioni prelevati dal sistema sperimentale al terzo ed ultimo step (1500 ore) in modo che siano comparabili con quelli della miscela ternaria.

2.2.1 Miscela ternaria

Il primo test è stato condotto in una miscela ternaria commercialmente nota come HITEC XL composta da $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-KNO}_3\text{-NaNO}_3$. Le principali proprietà della miscela sono riportate in Tabella 8.

Un provino per ogni tipo di acciaio testato è stato immerso in circa 1 L di sale fuso alla temperatura costante di circa 420 °C e tenuti in condizioni statiche per 1500 ore. A valle dei test i provini sono stati puliti con acqua deionizzata a caldo per rimuovere eventuali residui di sale e quindi analizzati. Come visto sopra la procedura sperimentale è descritta nel dettaglio nel report della linea di attività L.A. 1.5.

Tabella 8 – Proprietà della miscela ternaria HITEC XL [9][10]

Composizione (%)	
	NaNO₃ 7
	KNO₃ 45
	Ca (NO₃)₂ 48
Temperatura di inizio solidificazione (°C)	140
Calore specifico (J/g*K)	1.6-1.7 (140-505 °C)
Viscosità dinamica (cP)	≈200 – 3.5 (140-505 °C)
Densità (g/ml)	2.10-1.89 (140-500 °C)
Conducibilità termica (W/K*m)	0.52 (140-550°C)
Stabilità termica (°C)	425

2.2.2 Miscela binaria

Il secondo test in statico è stato condotto in una miscela binaria ($\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$ 60:40 wt.%), denominata “Solar Salt” selezionata per il suo largo impiego negli impianti solari a concentrazione. Le principali proprietà sono riportate in Tabella 9. Il Solar Salt presenta bassi costi e un’elevata stabilità termica, il principale svantaggio dell’utilizzo di questo fluido come termovettore risiede nel fatto che ha un punto di inizio solidificazione alto (238°).

Tabella 9 – Proprietà della miscela binaria Solar Salt ^{[1][11]}

Composizione (%)		
	NaNO₃	60
	KNO₃	40
Temperatura di inizio solidificazione (°C)		238
Calore specifico (J/g*K)		1.6 (238-600 °C)
Viscosità dinamica (cP)		4.5-1.6 (238-600 °C)
Densità (g/ml)		1.95 – 1.7 (238-600 °C)
Conducibilità termica (W/K*m)		0.5 – 0.55 (320-550 °C)
Stabilità termica (°C)		600

Nel corso del test nel Solar Salt, è stato inoltre effettuato lo studio della cinetica di formazione dello strato di ossido. Lo studio è stato fatto in questo caso date la temperatura molto più elevata del test. Per ogni tipologia di acciaio sono stati immersi tre provini, un campione per ogni tipo è stato tenuto in condizioni isoterme a 550 °C per 500, 1000 e 1500 ore. I campioni tolti dal sistema sperimentale a 500 e 1000 ore sono stati sottoposti direttamente al trattamento di descaling mentre i provini trattati per 1500 h, essendo destinati all’analisi strumentale, sono stati prima analizzati e quindi sottoposti a descaling. Come visto sopra la procedura sperimentale è descritta nel dettaglio nel report della linea di attività L.A. 1.5.

Dalla perdita di peso dopo il descaling viene quantificato lo strato di ossido formato, i risultati ottenuti su campioni testati a tempi diversi permettono di avere informazioni sull’evoluzione dello strato di ossido nel tempo e quindi sulla cinetica di formazione.

In Tabella 10 sono stati riportati schematicamente i vari trattamenti effettuati con i relativi campioni.

Tabella 10 – Trattamenti effettuati

Campione	Descrizione	Miscela	T (°C)	Tempo (h)
A	AISI 316 L	-	-	-
B	AISI 430 SS	-	-	-
C	T 91	-	-	-
D	516 Gr 70	-	-	-
Ternaria A1	AISI 316 L	HITEC XL	420	1500
Ternaria B1	AISI 430 SS	HITEC XL	420	1500
Ternaria C1	T 91	HITEC XL	420	1500
Ternaria D1	516 Gr 70	HITEC XL	420	1500
Binaria A1	AISI 316 L	Solar Salt	550	500
Binaria A2	AISI 316 L	Solar Salt	550	1000
Binaria A3	AISI 316 L	Solar Salt	550	1500
Binaria B1	AISI 430 SS	Solar Salt	550	500
Binaria B2	AISI 430 SS	Solar Salt	550	1000
Binaria B3	AISI 430 SS	Solar Salt	550	1500

Binaria C1	T 91	Solar Salt	550	500
Binaria C2	T 91	Solar Salt	550	1000
Binaria C3	T 91	Solar Salt	550	1500
Binaria D1	516 Gr 70	Solar Salt	550	500
Binaria D2	516 Gr 70	Solar Salt	550	1000
Binaria D3	516 Gr 70	Solar Salt	550	1500

2.3 Analisi sui provini metallici

Per studiare la compatibilità degli acciai testati con le diverse miscele di sali fusi occorre mettere in evidenza eventuali modifiche morfologiche e chimiche che possono avvenire nella struttura del metallo in esame a seguito dei test di corrosione effettuati sopra riportati.

Tecniche strumentali comunemente utilizzate nello studio di matrici metalliche sono la microscopia elettronica a scansione accoppiata alla spettrometria in dispersione energetica (SEM-EDS) e la diffrazione di raggi X (XRD); dall'analisi comparativa dei risultati ottenuti su campioni di acciaio vergini e su quelli sottoposti ai diversi trattamenti è possibile ottenere informazioni sui processi di corrosione e sulla composizione dello strato di ossido eventualmente formato. Queste tecniche permettono inoltre lo studio di eventuali modifiche morfologiche e chimiche del materiale in esame.

A valle dei test di corrosione, i campioni sottoposti a 1500 h di trattamento nelle due diverse miscele di sali fusi sono stati analizzati presso il dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche dell'università di Roma "Tor Vergata" (UNIRM2). Dopo un'accurata attività sperimentale preliminare, è stato possibile stabilire la procedura analitica più opportuna da seguire sia in termini strumentali che di eventuali trattamenti preliminari da effettuare sui campioni. In particolare, al fine di ottimizzare le informazioni contenute nei provini in esame, è stato deciso di effettuare un trattamento preliminare di pulizia di una faccia del campione prima dell'analisi al microscopio elettronico (SEM). In accordo con quanto riportato nel report dell'accordo di programma PAR 2014^[12], mediante trattamento con acido ossalico 1 M a caldo, lo strato di ossido eventualmente formato viene rimosso permettendo di ottenere immagini in cui sia ben distinto rispetto la matrice metallica.

Infatti, studiando il campione posizionato di taglio rispetto alla faccia trattata con acido ossalico, non solo è possibile quantificare lo strato di ossido e determinarne la bontà o meno dell'adesione alla matrice metallica, ma anche mettere in evidenza eventuali modifiche strutturali nel bulk dell'acciaio.

Di seguito sono descritte, nel dettaglio, le tecniche strumentali utilizzate.

2.3.1 Diffrazione di Raggi X (XRD)

I raggi X hanno lunghezze d'onda comparabili alle distanze interatomiche ed è quindi possibile determinare la struttura molecolare di una sostanza misurando l'intensità diffratta, proveniente da un campione su cui si è inviata l'intensità proveniente da un'opportuna sorgente di raggi X, con un opportuno rivelatore.

I raggi X vengono prodotti dalla decelerazione, in materiali pesanti, di elettroni emessi per effetto termoelettrico da un filamento metallico incandescente e accelerati da una differenza di potenziale generato da uno specifico anticatodo ovvero da una griglia di un materiale tenuto a un potenziale maggiore rispetto al filamento. Ogni lampada, caratterizzata da una coppia filamento-anticatodo, ha un caratteristico profilo di emissione e quindi uno specifico range di lavoro.

Quando il fascio di RX incide su un qualsiasi materiale ad angolo diverso da zero, il principale fenomeno osservabile è la diffrazione che permette di correlare misure d'intensità alla struttura del campione.

Secondo la teoria classica, elaborata da Thomson, un elettrone colpito da una radiazione elettromagnetica riemette onde alla stessa lunghezza d'onda, e quindi senza scambi energetici, ma con direzione diversa da quella incidente (Figura 1). In accordo con le leggi di Maxwell, il campo elettrico dell'onda diffratta è perpendicolare alla direzione di propagazione ed è scomponibile rispetto a due assi perpendicolari con due fasi diverse: le onde diffuse da atomi in posizioni diverse avranno dunque la stessa lunghezza d'onda ma mostreranno un diverso sfasamento delle fasi, e proprio sfruttando la dipendenza di questo fenomeno dalla posizione degli atomi e quindi dalla loro struttura che è possibile correlare misure d'intensità alla struttura di un campione.

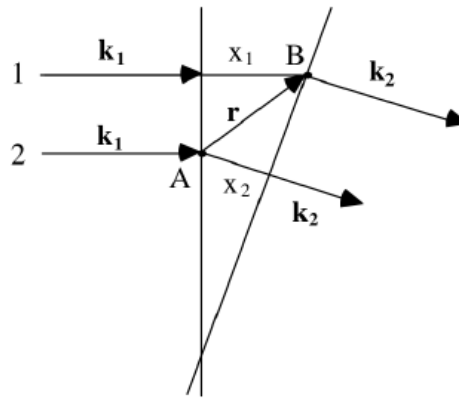


Figura 1 – Rappresentazione schematica dell'onda diffratta

Ciò che sperimentalmente si va a misurare è l'intensità della radiazione diffratta in funzione di un parametro, detto appunto di scattering (q), funzione dell'energia dell'onda incidente e dell'angolo di incidenza. Le misure possono quindi essere effettuate sia scansione angolare (ADX) che energetica (EDXD).

Lo strumento utilizzato, riportato in Figura 2, è un diffrattometro X'Pert dotato di una sorgente costituita da un filamento di rame che produce lo spettro energetico sotto riportato (Figura 3).



Figura 2 – Immagine dello strumento di diffrazione utilizzato

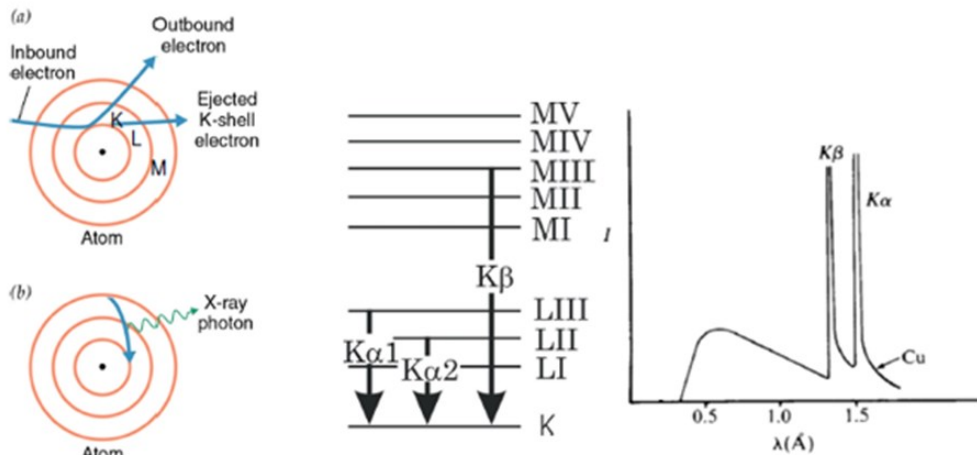


Figura 3 – Rappresentazione schematica della sorgente

2.3.2 Microscopia a Scansione Elettronica accoppiato allo Spettrometro in Dispersione di Energeta (SEM-EDS)

Il microscopio a scansione elettronica è un tipo di microscopio elettronico che utilizza come sorgente luminosa un fascio di elettroni focalizzato. In particolare, viene sfruttata l'interazione tra il fascio di elettroni e gli atomi costituenti il materiale in esame, essendo le lunghezze d'onda comparabili a quelle interatomiche. È una tecnica non distruttiva che permette l'analisi di campioni di dimensioni estremamente ridotte.

Gli elettroni sono emessi da un filamento metallico (in genere Tungsteno) e accelerati da una differenza di potenziale variabile tra 0,3 e 30 KeV. Il fascio di elettroni accelerato viene convogliato da diverse lenti magnetiche che controllano il fascio elettronico che raggiunge l'obiettivo e le lenti obiettivo che determinano il fascio di elettroni incidente sulla superficie del campione.

Dall'interazione sorgente- campione i principali segnali prodotti sono:

- **Elettroni** retrodiffusi (Back scattered electron **BSE**) generati dall'interazione elastica tra gli elettroni del fascio e nuclei degli atomi costituenti il campione. Vengono raccolti dal Back Scatter Detector (BSD) e permettono di ottenere un'immagine composizionale, nella quale la scala di grigio è funzione della composizione del campione; le zone più scure corrisponderanno ad elementi più leggeri mentre quelle più chiare ad elementi a peso atomico maggiore. Dall'analisi degli elettroni retrodiffusi è quindi possibile avere indicazioni sulla composizione chimica del campione analizzato;
- **Elettroni secondari (Secondary electrons SE)** emessi dal materiale in esame a seguito dell'impatto con gli elettroni del fascio. Trattandosi di un'interazione anelastica, nella quale parte dell'energia viene persa, gli elettroni secondari hanno energia sensibilmente più bassa rispetto ai retrodiffusi. Solo i SE vicino alla superficie elettroni del fascio (nel range di poche decine di nm) riescono ad emergere dal campione e raggiungere il detector. L'immagine ottenibile sfruttando il detector per elettroni secondari (SED) non restituisce informazioni composizionali ma presenta maggiori dettagli superficiali e quindi dà informazioni sulla morfologia del campione;
- **Raggi-X** che presentano un'energia caratteristica e permettono di identificare gli elementi che costituiscono il campione. Nel microscopio elettronico quest'analisi viene realizzata misurando l'energia e la distribuzione delle intensità dei raggi X generati dal fascio elettronico sul campione utilizzando un rivelatore a dispersione di energia (energy dispersive spectroscopy **EDS**).

L'immagine che si ottiene è data dalla scansione che il fascio elettronico finemente focalizzato esegue sulla superficie del campione da analizzare. Il microscopio opera in alto vuoto (10^{-2} - 10^{-3} Pa): in queste condizioni si possono ottenere immagini ad elevati ingrandimenti con un potere risolutivo dell'ordine di 1 nm.

La microscopia a scansione elettronica è una tecnica molto utilizzata nell'analisi morfologica di superfici metalliche o di materiali conduttivi.

La configurazione e la disposizione dei rivelatori dei due tipi di elettroni emessi sono tali che vengono sfruttate al meglio le peculiarità del meccanismo di emissione. In particolare, gli elettroni secondari vengono utilizzati per la costruzione di immagini ingrandite fino a 200.000x e risolte fino a 5 nm. La corrente elettronica emessa è raccolta dai rivelatori e amplificata contemporaneamente alla scansione del fascio elettronico sul campione. L'ingrandimento prodotto dal microscopio elettronico a scansione è il rapporto tra le dimensioni tra l'immagine finale prodotta e il campo esplorato dal fascio elettronico sul campione. Normalmente l'ingrandimento può andare da 10 a 200.000x e il potere risolutivo può spingersi fino a 4 nm (40 Angstrom).

Accoppiato alla spettroscopia in dispersione di energia (EDS), il microscopio elettronico permette di studiare la composizione chimica del materiale in esame mediante l'identificazione e la quantificazione degli elementi che compongono l'area analizzata.

L'analisi chimica viene realizzata misurando l'energia e la distribuzione delle intensità dei raggi X generati dal fascio elettronico sul campione utilizzando un rivelatore a dispersione di energia (EDS). L'analisi che viene prodotta può essere sia dell'area che in quel momento viene ingrandita, oppure, fermando la scansione del fascio elettronico, di un punto di interesse sulla superficie del campione (spot). Dato che la porzione di spazio eccitata dal fascio elettronico, che produce lo spettro X, è un intorno del punto di pochi micron, è un potente mezzo di indagine su solidi chimicamente disomogenei a scala microscopica.

Lo strumento utilizzato (Figura 4) è un microscopio elettronico TESCAN VEGAN dotato della sonda EDS.



Figura 4 – Immagine del microscopio elettronico utilizzato per l'analisi dei provini di acciaio

3 Risultati

3.1 Campioni non sottoposti a trattamento

Un campione di ogni tipologia di acciaio non trattato (Figura 5) è stato analizzato e utilizzato come campione di riferimento. Di seguito sono riportati i risultati ottenuti dalle analisi strumentali.



Figura 5 – Foto dei provini metallici prima dei test di corrosione

3.1.1 Risultati dell’analisi XRD sui campioni di acciaio vergini

Gli spettri acquisiti sui campioni di acciaio non sottoposti ai test di corrosione in statico, sono riportati in Figura 6. Come si può vedere in Figura 7, dal confronto dei risultati ottenuti, ogni tipologia di acciaio testato produce uno spettro caratteristico ben distinguibile dagli altri.

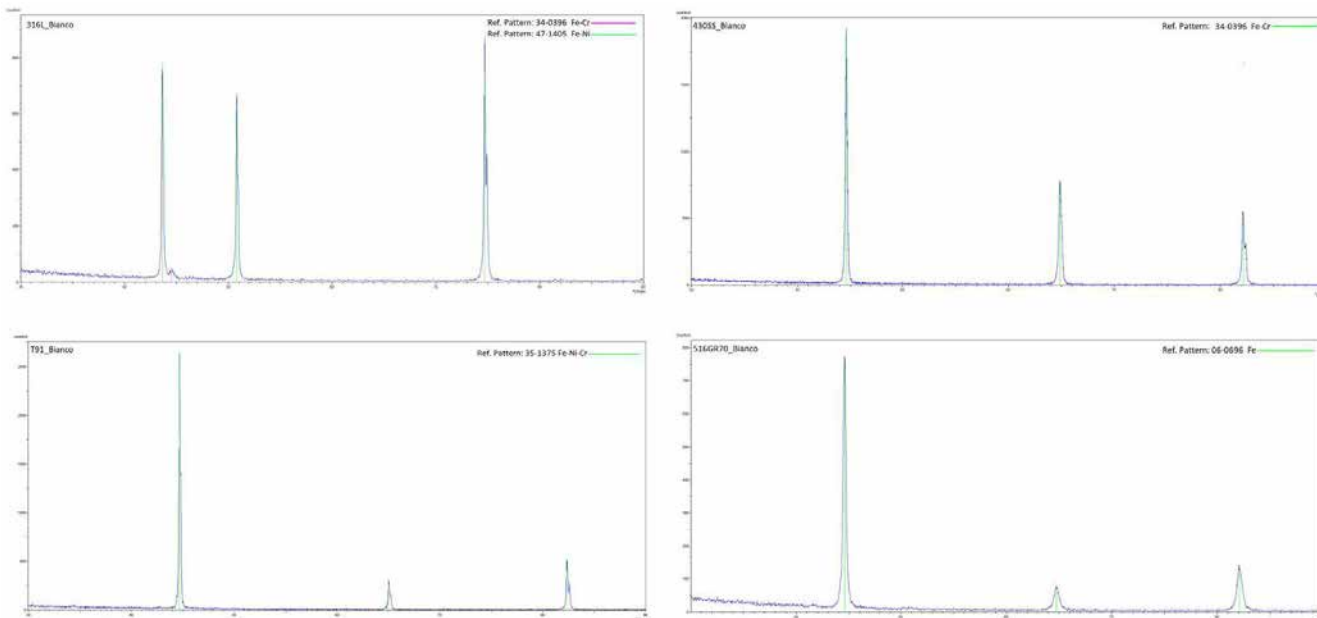


Figura 6 – Risultati dell’analisi XRD sui campioni vergini (campione A in alto a sinistra, campione B in alto a destra, campione C in basso a sinistra e campione D in basso a destra)

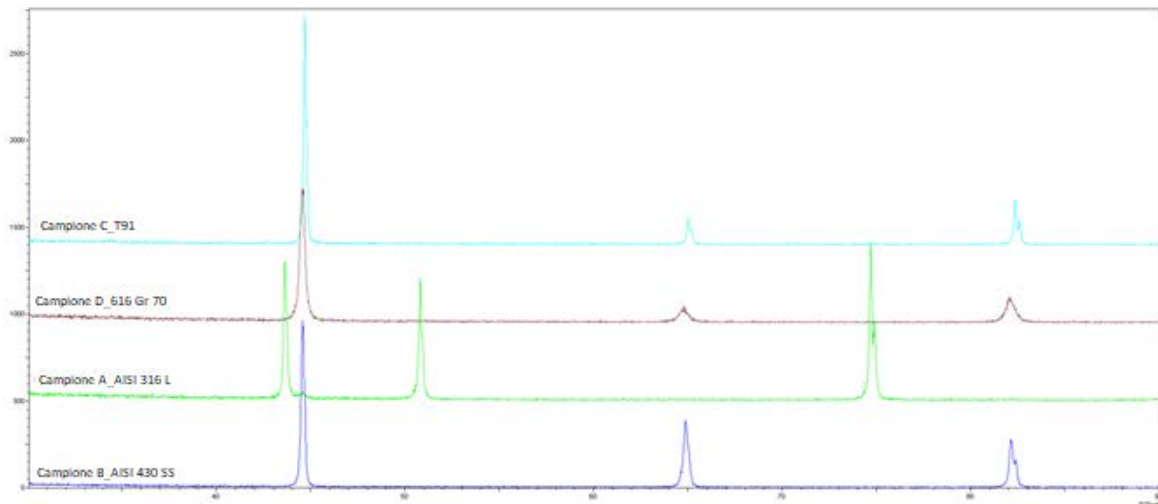


Figura 7 – Risultati dell’analisi XRD sui campioni di acciaio non trattati riportati a confronto (campione A linea verde, campione B linea viola, campione C linea azzurra e campione D linea rossa)

I risultati ottenuti sono congruenti con la composizione dei vari tipi di acciaio testati sopra riportati (paragrafo 2.1).

3.1.2 Risultati dell’analisi SEM-EDS sui campioni di acciaio vergini

Per ogni campione sono state acquisite le immagini SEM con ingrandimenti crescenti, generalmente da una scala di 500 μm ad una di 50 μm , sfruttando sia il detector per gli elettroni retro diffusi (Back Scatter Detector – **BSD** di seguito) che quello per gli elettroni secondari (Secondary Electrons Detector – **SED** di seguito). Sui massimi ingrandimenti acquisiti è stata fatta l’analisi con la sonda EDS ottenendo così la composizione chimica media dell’area studiata. Di seguito sono riportati i risultati ottenuti.

- **Campione A – Provino di acciaio AISI 316 L vergine**

Le immagini acquisite con un ingrandimento di 100x, 400x e 1000x, sono riportate, rispettivamente in Figura 8, Figura 9 e Figura 10. Per ogni ingrandimento viene riportata sia l’immagine ottenuta con il detector per gli elettroni secondari emessi (SED) che con quello degli elettroni retro-diffusi (BSD) permettendo in questo modo sia un’analisi morfologica che chimica della superficie studiata.

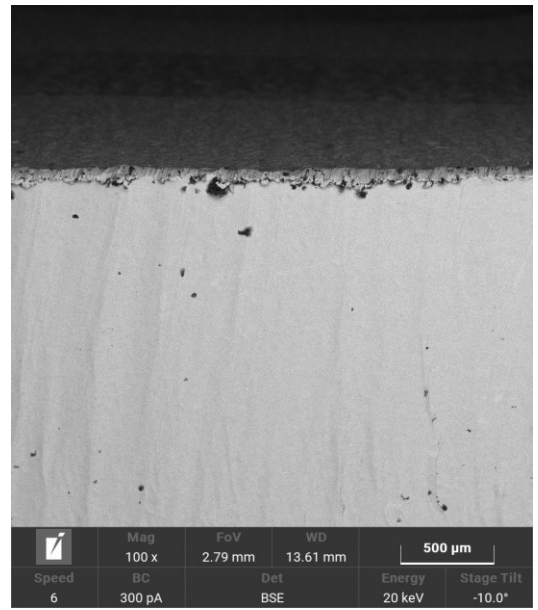
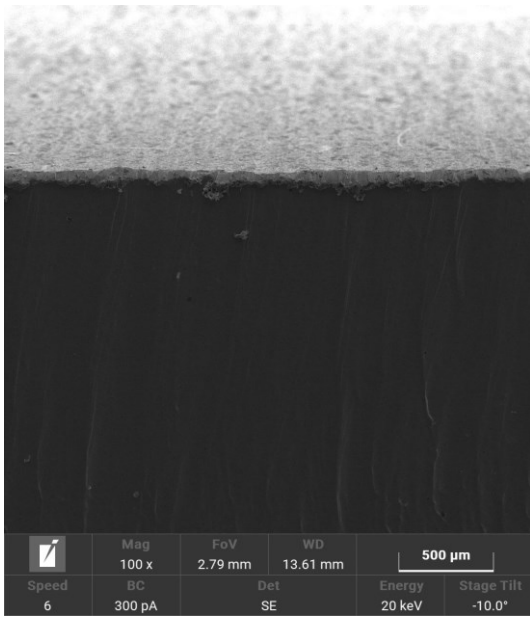


Figura 8 - Analisi SEM del campione A effettuata con un ingrandimento di 100x, l'immagine acquisita con gli elettroni secondari (SED) a sinistra e quella con gli elettroni retro diffusi (BSD) a destra

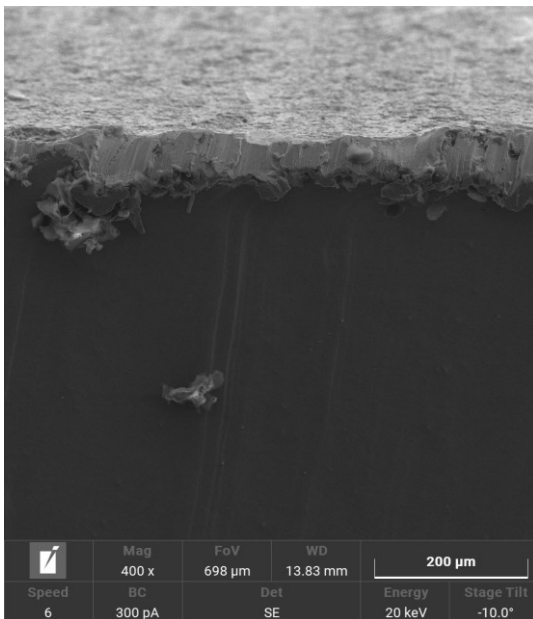


Figura 9 - Analisi SEM del campione A effettuata con un ingrandimento di 400x, l'immagine acquisita con gli elettroni secondari (SED) a sinistra e quella con gli elettroni retro diffusi (BSD) a destra

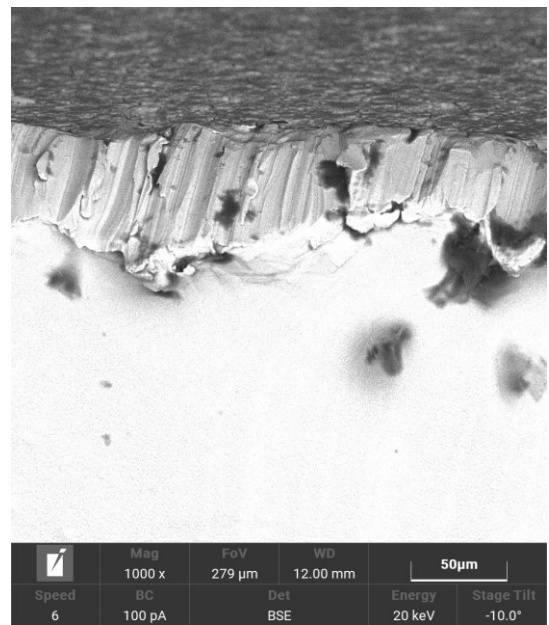
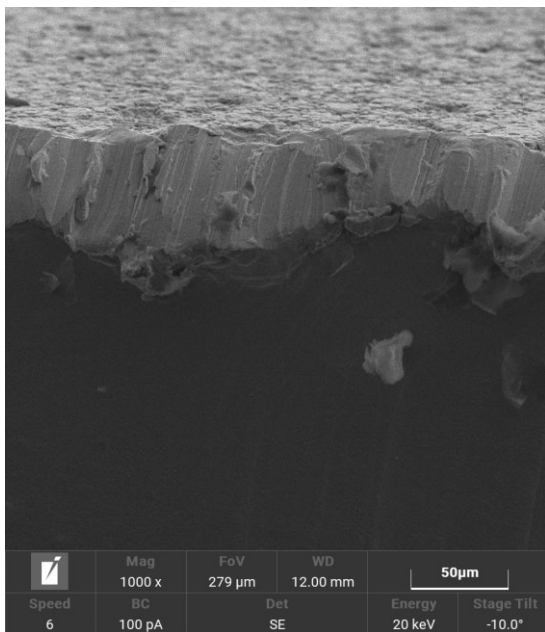


Figura 10 - Analisi SEM del campione A effettuata con un ingrandimento di 1000x, l'immagine acquisita con gli elettroni secondari (SED) a sinistra e quella con gli elettroni retro diffusi (BSD) a destra

Le immagini SEM mostrano un sottile e omogeneo strato di ossido presente sulla superficie del campione di AISI 316 L non sottoposto ai test indicando la tendenza alla passivazione di questo tipo di acciaio.

Sull'immagine acquisita con un ingrandimento di 5000 volte è stata effettuata l'analisi EDS, i risultati sono riportati in Figura 11. La relativa composizione chimica e mapping superficiale sono riportati in Tabella 11 e Figura 12.

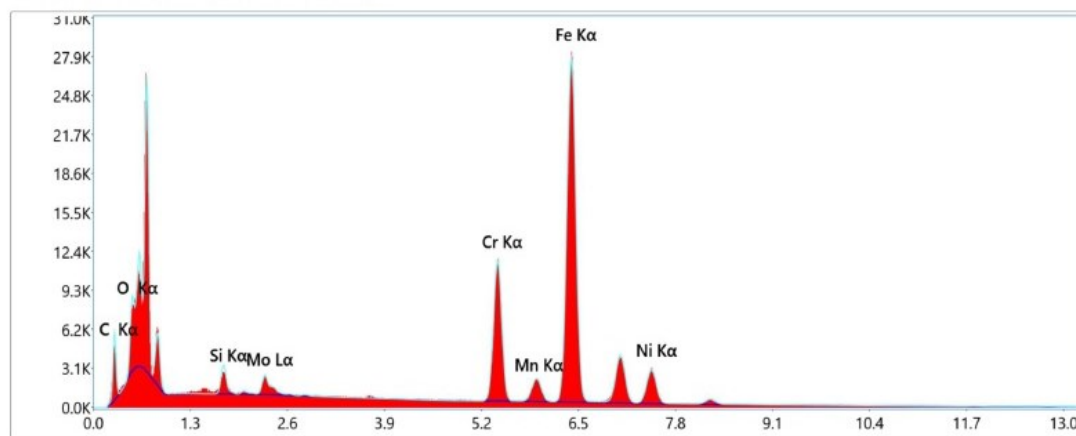
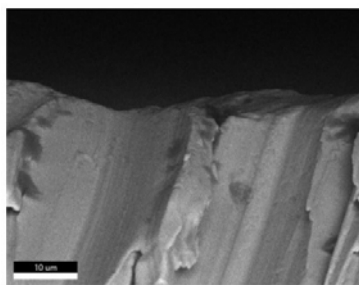


Figura 11 - Immagine SEM del campione A ottenuta con ingrandimento 5000x su cui è stata fatta l'analisi EDS (a destra) e relativo spettro (a sinistra)

Tabella 11 – Composizione chimica dell'area analizzata con la sonda EDS del campione A

Elemento	Linea	Peso (%)	Errore (%)
C	K	15.8	11.2
O	K	8.2	11
Si	K	1.6	8.5
Cr	K	8.6	3.2

Mn	K	0.6	8.7
Fe	K	32.5	2.3
Ni	K	4.4	3.9
Mo	L	0.6	9.5
Total:		72.3	

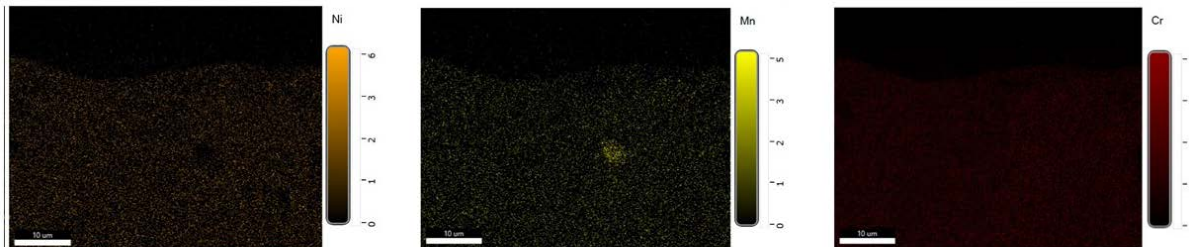
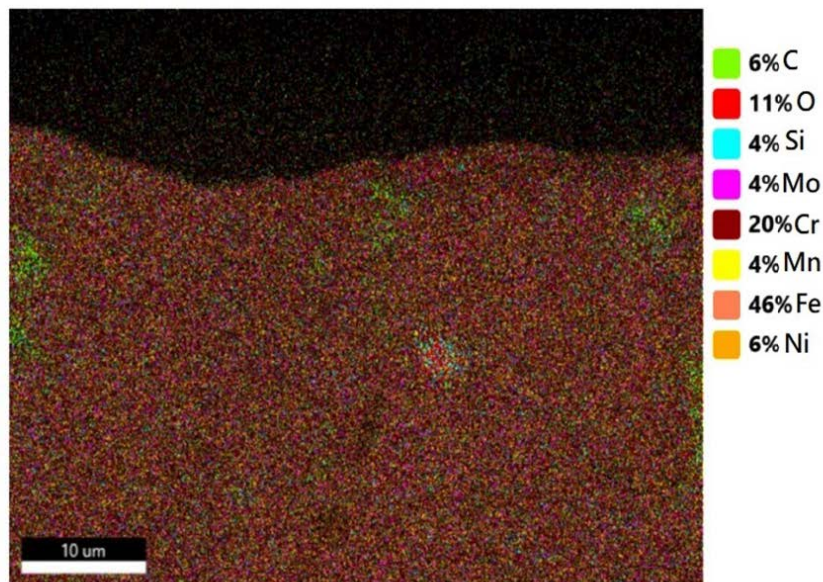


Figura 12 – Mapping superficiale della superficie analizzata con la sonda EDS del campione A

La composizione chimica dell’area analizzata con la sonda EDS e la relativa rappresentazione del mapping sopra riportati sono in linea con la composizione dell’acciaio studiato come riportato dalla scheda tecnica del produttore (Tabella 2)

- **Campione B – Provino di acciaio AISI 430 SS vergine**

L’analisi SEM è stata effettuata sfruttando gli elettroni secondari emessi acquisendo le immagini con un ingrandimento crescente di 100x, 200, 1000x e 5000x. I risultati sono riportati in Figura 13 e Figura 14 e mostrano l’analisi visiva di una zona che va dall’ordine dei 500 µm ad una di 10 µm.

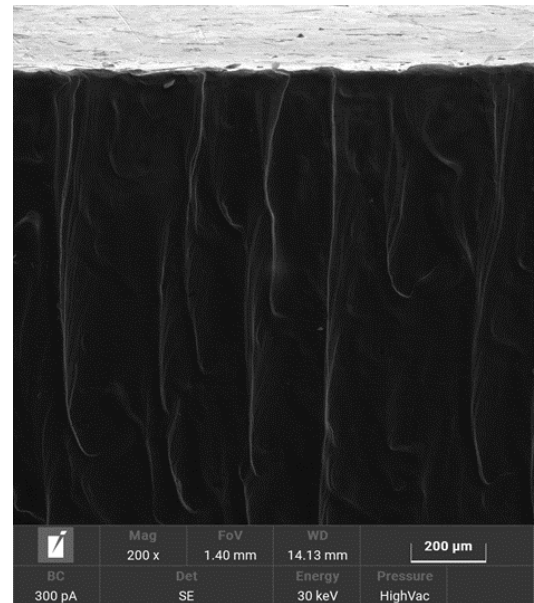
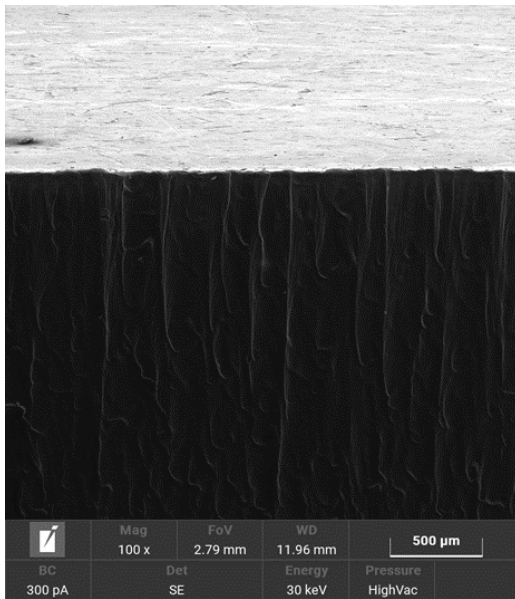


Figura 13 - Analisi SEM del campione B ottenuta con gli elettroni secondari (SED), a sinistra ingrandimento 100x a destra ingrandimento 200x

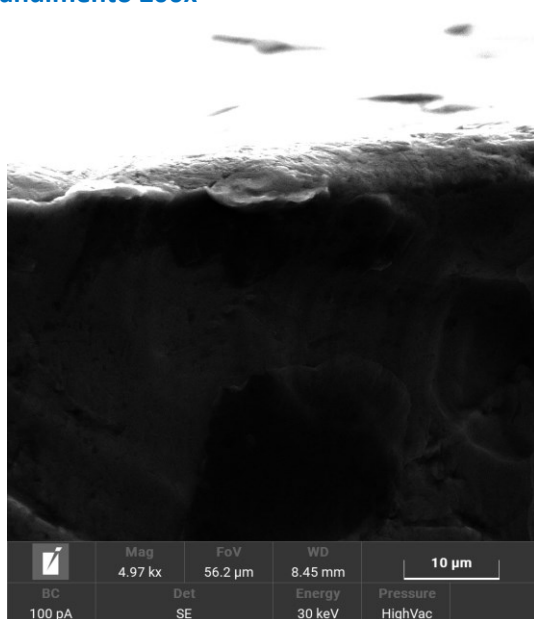
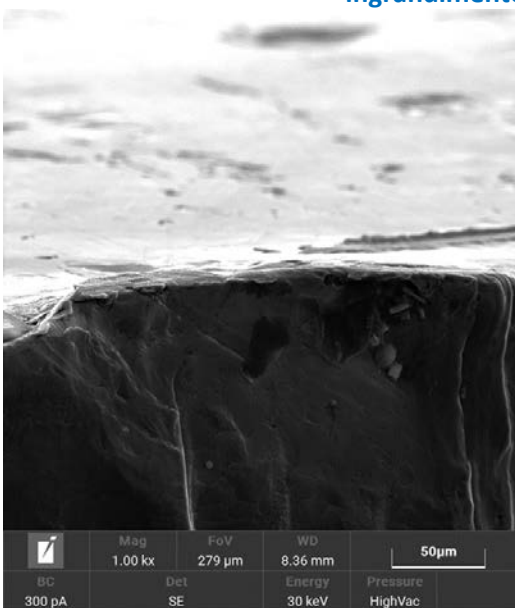


Figura 14 - Analisi SEM del campione B ottenuta con gli elettroni secondari (SED), a sinistra ingrandimento 1000x a destra ingrandimento 5000x

La Figura 14 mostra chiaramente la presenza di uno strato di ossido ben adeso alla superficie metallica del provino analizzato.

Su un'immagine acquisita con un ingrandimento di 50x (scala 1 mm) è stata effettuata l'analisi EDS (Figura 15), in Tabella 12 viene riportata la composizione chimica media della superficie analizzata.

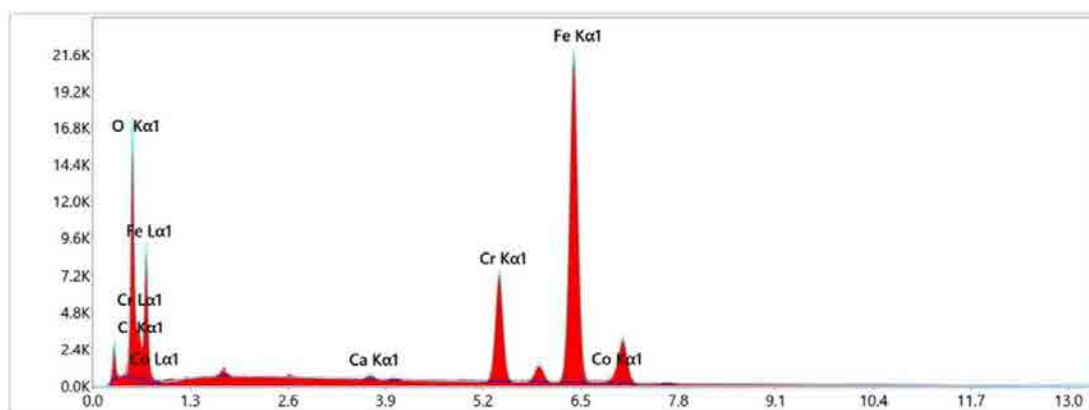
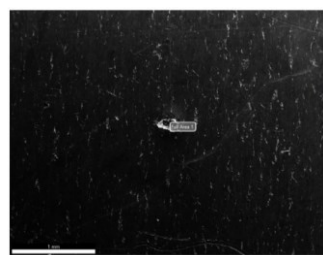


Figura 15 – Immagine SEM del campione B ottenuta con ingrandimento 50x su cui è stata fatta l’analisi EDS (a destra) e relativo spettro (a sinistra)

Tabella 12 – Composizione chimica dell’area analizzata con la sonda EDS del campione B

Elemento	Linea	Peso (%)	Errore (%)
C	K	4.3	12.7
Si	K	0.9	9.1
Cr	K	15.2	3.5
Mn	K	0.6	13.6
Fe	K	79	2.2
Total:		100	

L’area analizzata mostra risultati compatibili con quanto riscontrato in letteratura (Tabella 3).

- **Campione C –Provino di acciaio T 91 vergine**

Analogamente a quanto visto per il campione di acciaio AISI 316L, le immagini acquisite con un ingrandimento di 100x, 200x e 1000x, sia con il detector per gli elettroni secondari emessi (SED) che con quello degli elettroni retro-diffusi (BSD) sono riportate di seguito (rispettivamente Figura 16, Figura 17 e Figura 18).

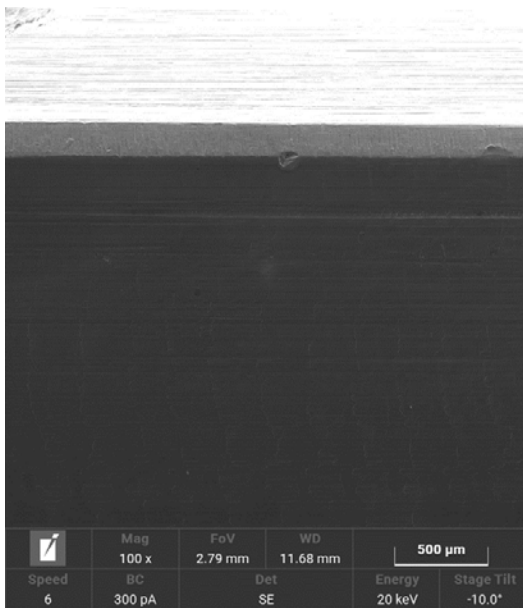


Figura 16 - Analisi SEM del campione C effettuata con un ingrandimento di 100x, l'immagine acquisita con gli elettroni secondari (SED) a sinistra e quella con gli elettroni retro diffusi (BSD) a destra

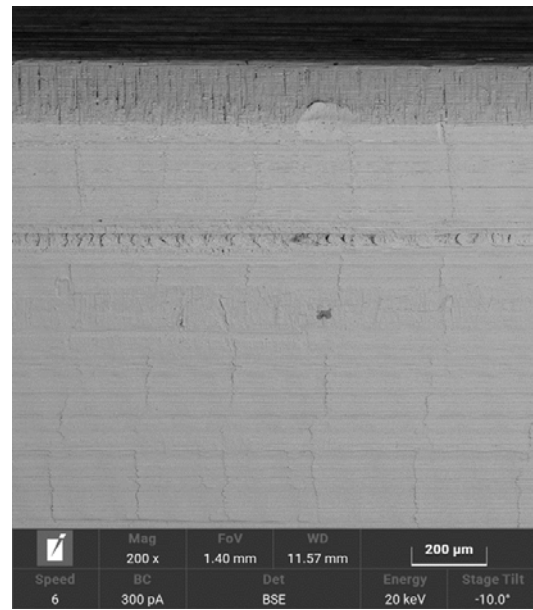
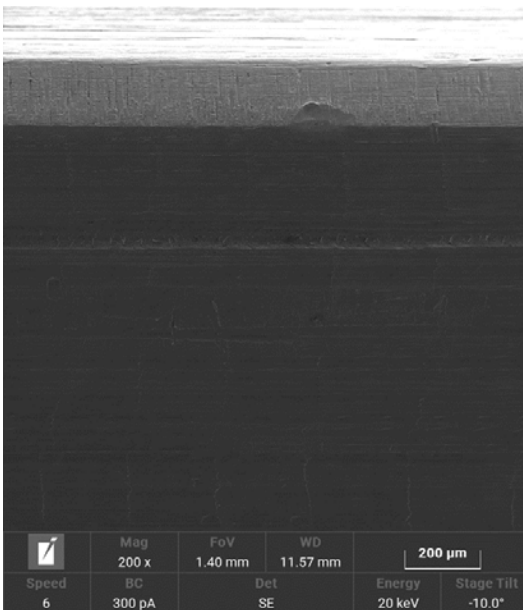


Figura 17 - Analisi SEM del campione C effettuata con un ingrandimento di 200x, l'immagine acquisita con gli elettroni secondari (SED) a sinistra e quella con gli elettroni retro diffusi (BSD) a destra

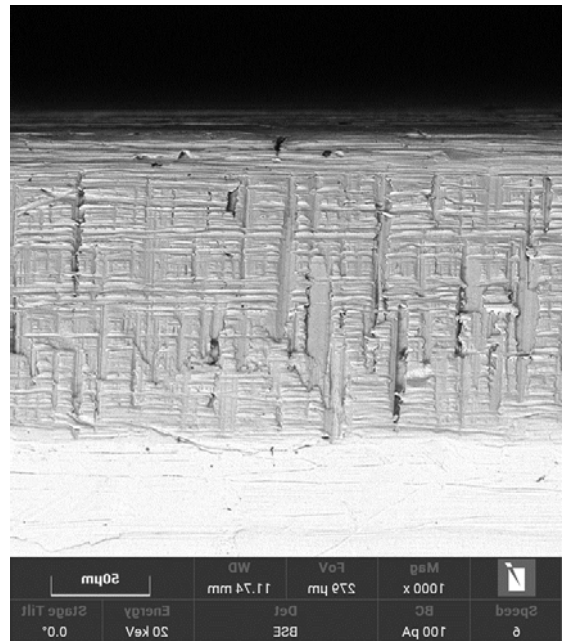
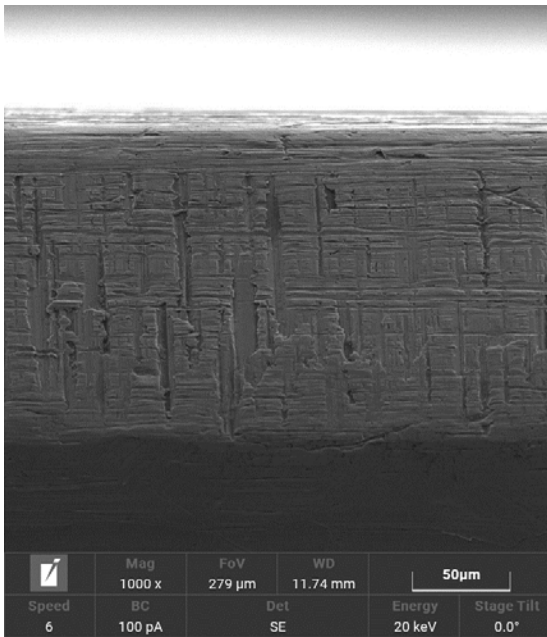


Figura 18 - Analisi SEM del campione C effettuata con un ingrandimento di 1000x, l'immagine acquisita con gli elettroni secondari (SED) a sinistra e quella con gli elettroni retro diffusi (BSD) a destra

I risultati dell'analisi SEM effettuata indicano la tendenza alla passivazione dell'acciaio in esame che presenta uno strato di ossido uniforme e ben adeso.

In questo caso l'analisi EDS è stata effettuata su un'immagine ottenuta da un ingrandimento di 5000 volte ed è riportata in Figura 19. La composizione media relativa viene mostrata in Tabella 13.

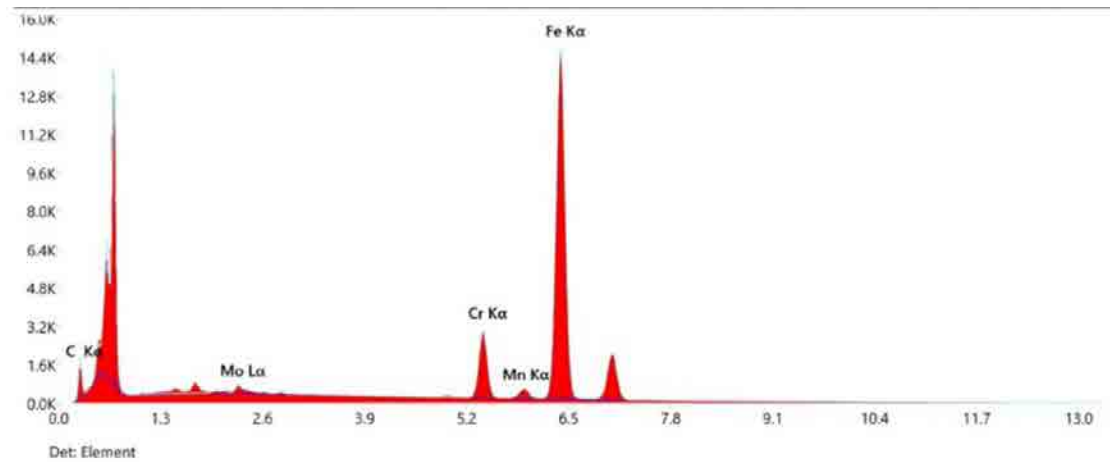
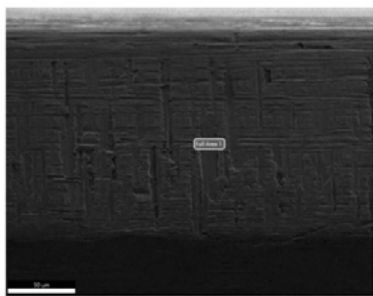


Figura 19 - Immagine SEM del campione C ottenuta con ingrandimento 5000x su cui è stata fatta l'analisi EDS (a destra) e relativo spettro (a sinistra)

Tabella 13 – Composizione chimica dell'area analizzata con la sonda EDS del campione C

Elemento	Linea	Peso (%)	Errore (%)
C	K	13.3	11.9
Cr	K	8.1	4.3
Mn	K	0.5	22.6
Fe	K	76.9	2.2
Mo	L	1.2	13.8

Total: 100

I risultati dell'analisi EDS sono congruenti con la composizione dell'acciaio (Tabella 5)

- **Campione D – 516 Gr. 70**

I risultati dell'analisi SEM effettuata su un'area ottenuta da un ingrandimento di 100 e 200 volte sono riportati in Figura 20. Analogamente a quanto visto per il campione di AISI 430 SS vengono riportate le immagini ottenute con il detector degli elettroni secondari favorendo quindi l'analisi morfologica.

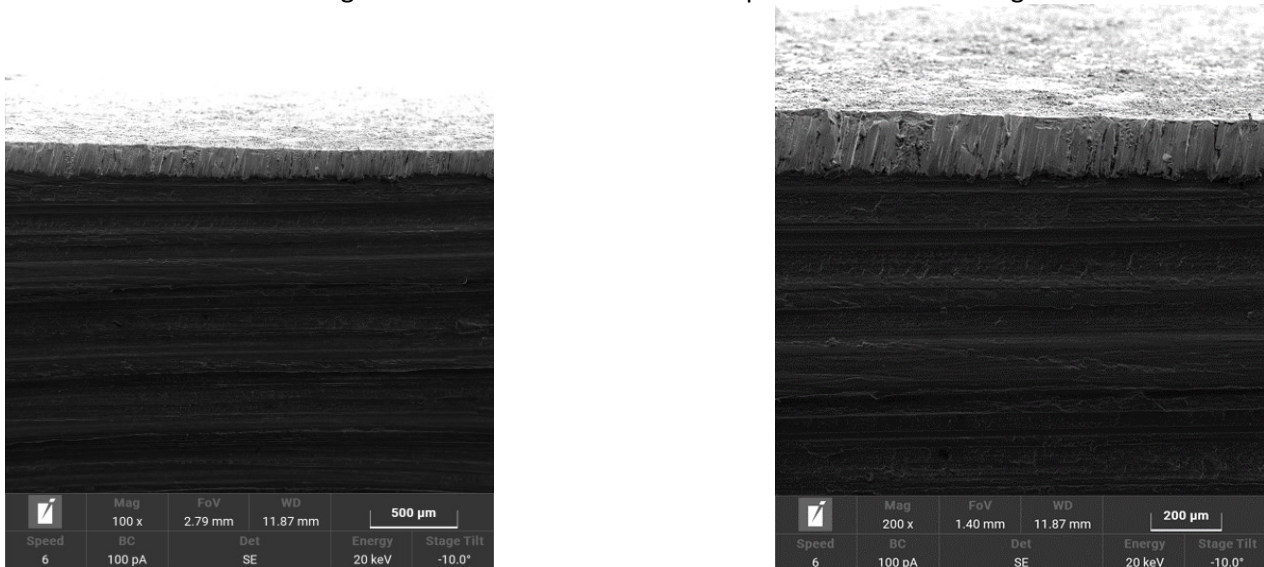


Figura 20 - Analisi SEM del campione D ottenuta con gli elettroni secondari (SED), a sinistra ingrandimento 100x a destra ingrandimento 200x

Come si può vedere dai risultati ottenuti il campione vergine dell'acciaio al carbonio analizzato mostra la presenza di uno strato di ossido superficiale indicando che il provino è andato incontro a fenomeni di passivazione.

Sull'immagine ottenuta con un ingrandimento di 200 x è stata effettuata un'analisi EDS (Figura 21), la relativa composizione dell'area analizzata è riportata in Tabella 14 mentre il mapping superficiale dei principali elementi trovati in Figura 22.

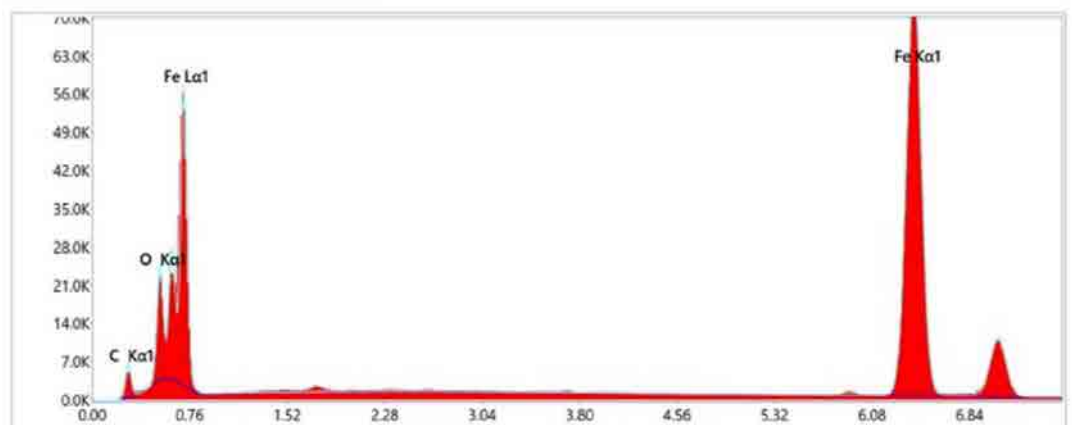
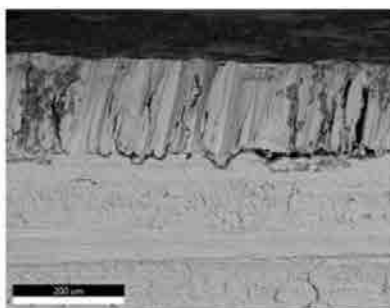


Figura 21 - Immagine SEM del campione D ottenuta con ingrandimento 200x su cui è stata fatta l'analisi EDS (a destra) e relativo spettro (a sinistra)

Tabella 14 – Composizione chimica dell'area analizzata con la sonda EDS del campione D

Elemento	Linea	Peso (%)	Errore (%)
C	K	10	11.1
O	K	10.1	9.7
Fe	K	79.9	1.9
Total:		100	

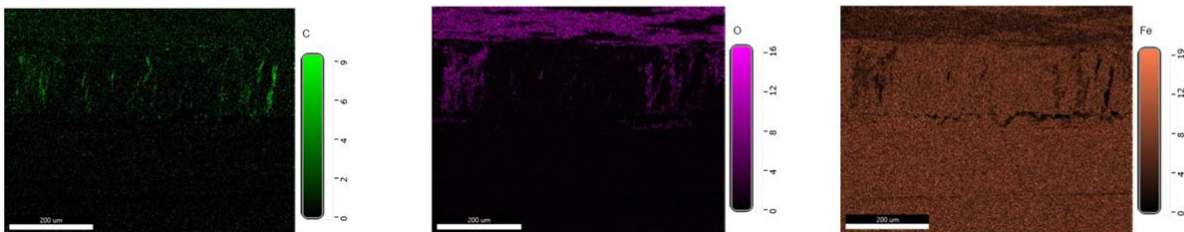
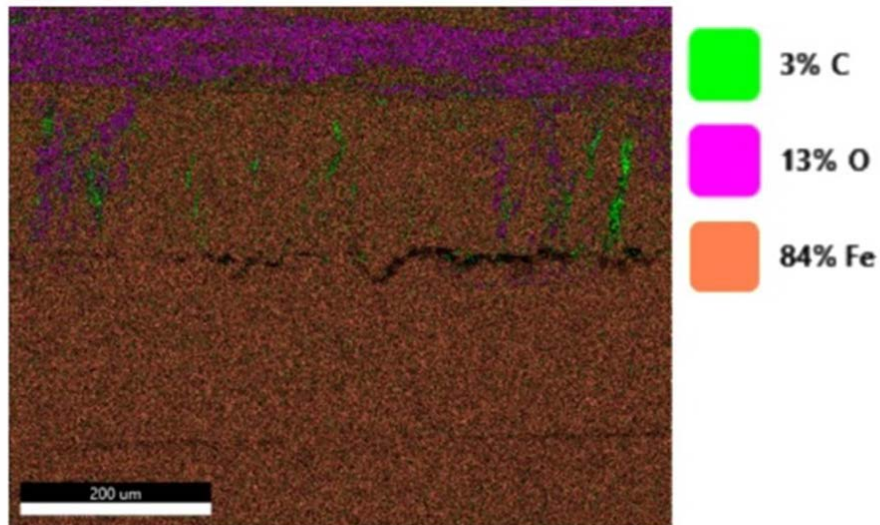


Figura 22 – Mapping superficiale della superficie analizzata con la sonda EDS del campione D

Sia la composizione chimica (Tabella 14) che la distribuzione degli elementi (Figura 22) sono in linea con quanto riportato in letteratura per quanto riguarda la composizione dell'acciaio in esame.

3.2 Test di corrosione nella miscela ternaria (HITEC XL)

Come descritto (paragrafo 2.2.1) e, più nel dettaglio nel Report della linea di attività 1.5, il primo test è stato effettuato mantenendo i campioni di acciaio in condizioni isoterme (circa 420 °C) per 1500 ore in condizioni statiche a contatto con una miscela ternaria commercialmente nota come HITEC XL. Le principali proprietà della miscela sono state riportate in precedenza nella Tabella 8. In Figura 23 è riportata la foto dei campioni trattati dopo una preliminare pulizia in acqua deionizzata a caldo e acetone al fine di eliminare l'eventuale sale in eccesso rimasto sulla superficie dei provini.



Figura 23 – Foto dei provini dopo 1500 h nella miscela di HITEC XL

3.2.1 Risultati dell'analisi XRD sui campioni di acciaio sottoposti a trattamento nella miscela ternaria (HITEC XL)

- **Campione Ternario A1 – AISI 316 L dopo 1500h nella miscela ternaria**

L'analisi XRD effettuata sul campione di AISI 316 L dopo il test di compatibilità con la miscela di HITEC XL è riportata in Figura 24, per mettere meglio in evidenza le eventuali modifiche avvenute durante le prove in Figura 25 viene riportato il confronto degli spettri acquisiti sul campione di acciaio vergine e quello trattato.

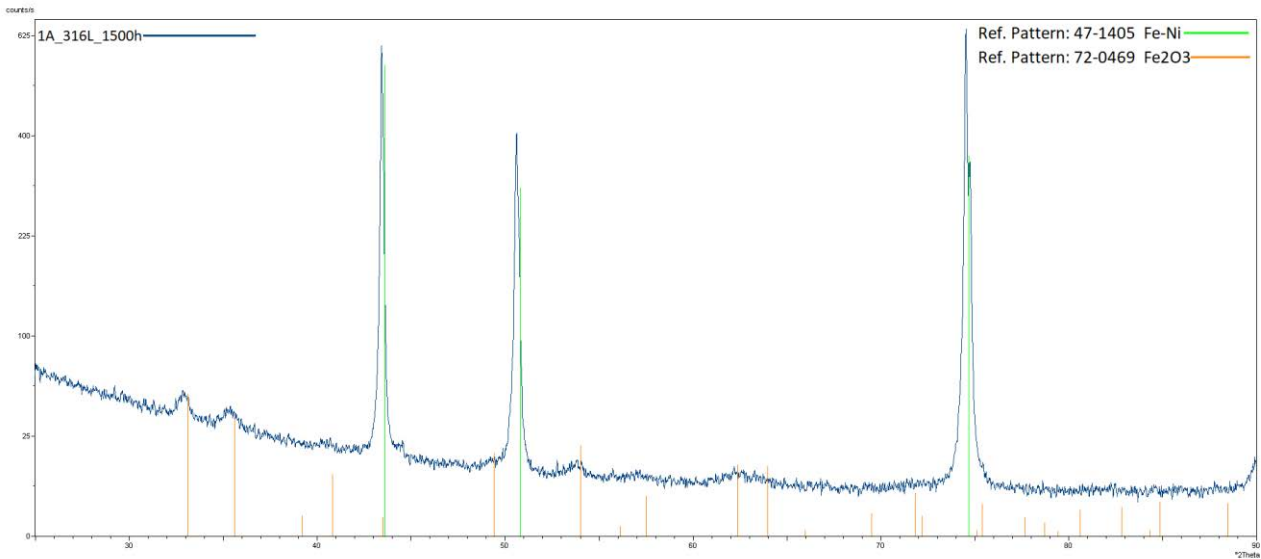


Figura 24 – Risultati dell’analisi XRD sul campione A1

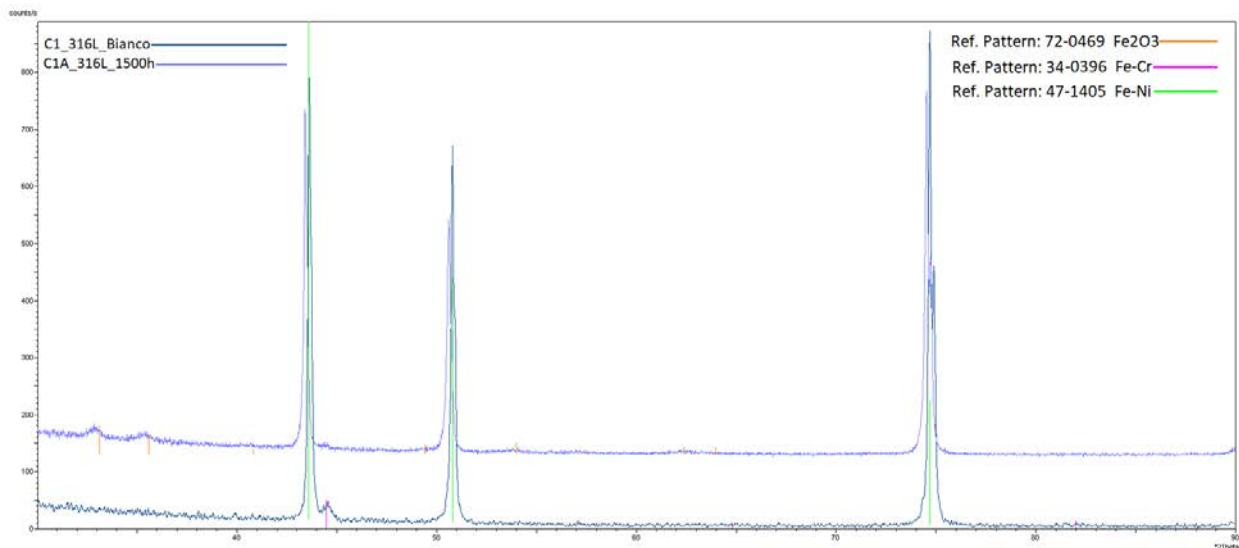


Figura 25 – Comparazione dello spettro ottenuto dall’analisi del campione A1 con quello del rispettivo campione vergine (Campione A)

Come si evince dalla comparazione degli spettri sul provino di acciaio trattato e quello vergine, dopo il trattamento nella miscela ternaria si ritrovano i picchi caratteristici dell’acciaio studiato indicando che non ci sono state modifiche nella conformazione del materiale e che lo strato di ossido non è tale da impedire ai RX di penetrare nella matrice metallica. Non sembra inoltre esserci evidenza di nuovi picchi rispetto all’acciaio vergine.

- **Campione Ternario B1 – AISI 430 SS dopo 1500h nella miscela ternaria**

Il risultato dell’analisi XRD effettuata sul campione di AISI 430 SS dopo 1500 ore nella miscela ternaria è mostrato in Figura 26. Anche in questo caso viene riportato in Figura 27 il confronto degli spettri acquisiti sul campione di acciaio vergine e quello trattato.

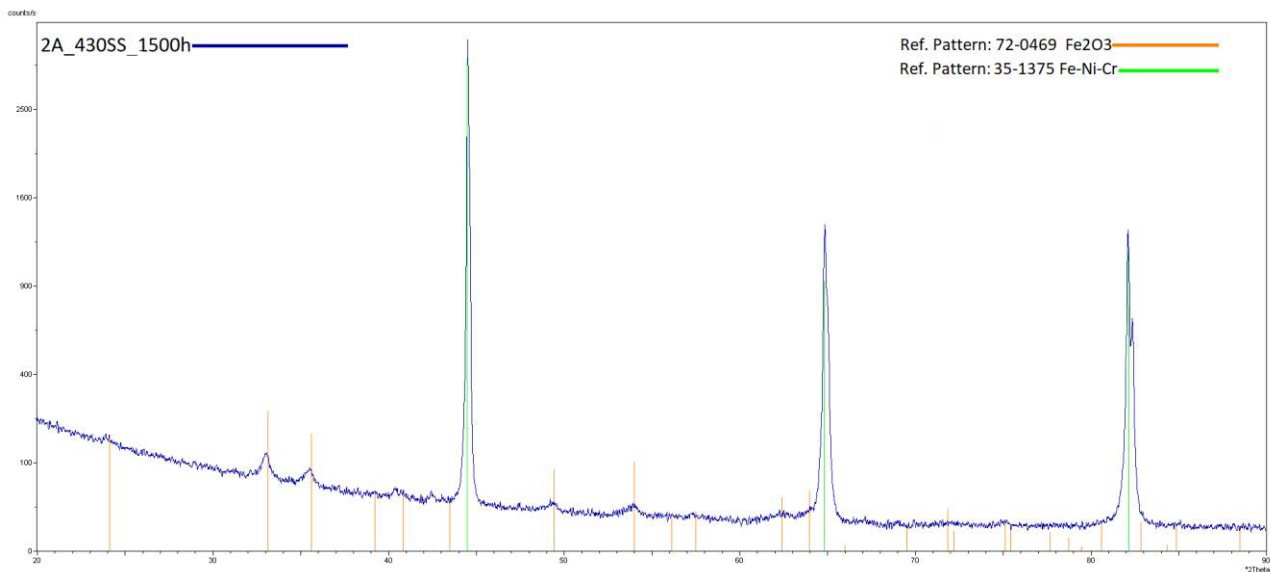


Figura 26 – Risultati dell’analisi XRD sul campione B1

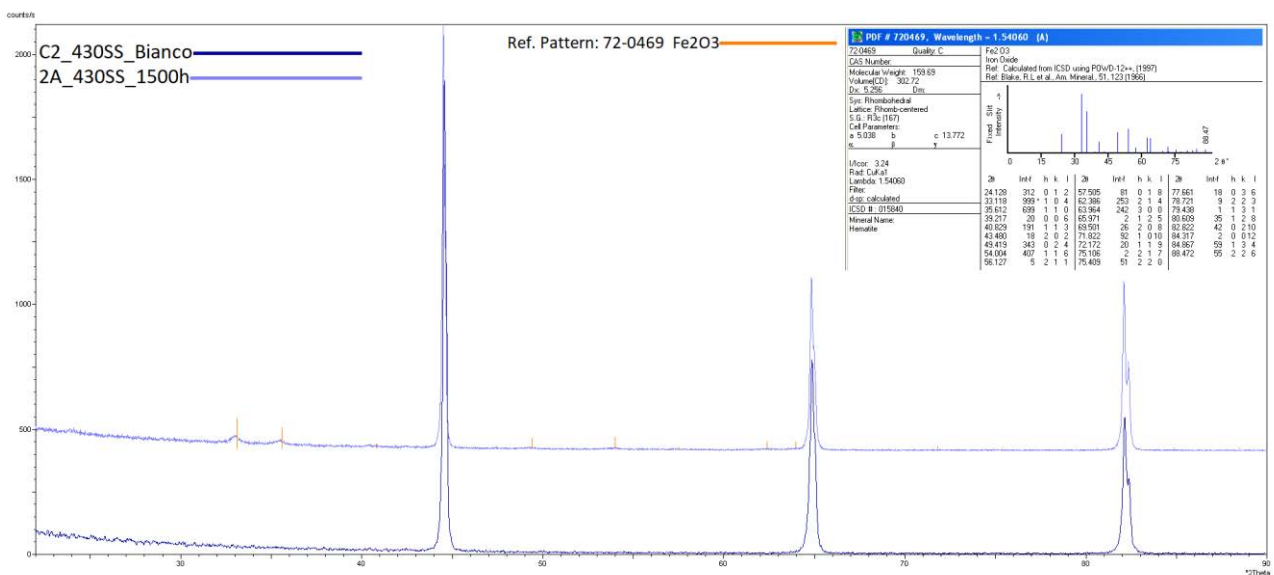


Figura 27 – Comparazione dello spettro ottenuto dall’analisi del campione B1 con quello del rispettivo campione vergine (Campione B)

Analogamente a quanto visto per l’acciaio inox AISI 316 L, la prova di compatibilità con la miscela di HITEC XL non sembra produrre significative modifiche nella composizione del materiale; il risultato dell’analisi diffrattometrica condotto sul campione trattato mostra i picchi caratteristici della matrice metallica così come ottenuti dall’analisi del campione non trattato. Oltre a dare informazioni sul bulk dell’acciaio questo sta anche a significare che lo strato di ossido eventualmente formato sulla superficie non ha uno spessore tale da impedire la penetrazione del fascio di RX nel metallo.

- **Campione Ternario C1 – T91 dopo 1500h nella miscela ternaria**

L'analisi diffrattometrica del campione T91 dopo il test è riportata in Figura 28, il confronto dell'analisi effettuata sul campione di acciaio vergine e quello trattato in Figura 29.

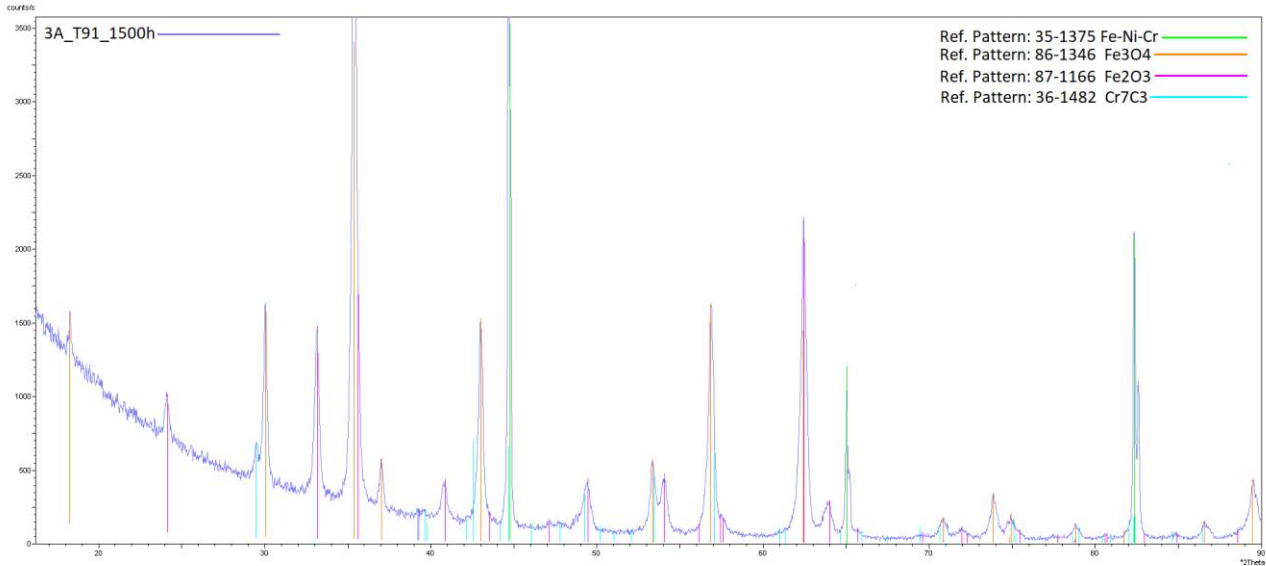


Figura 28 – Risultati dell'analisi XRD sul campione C1

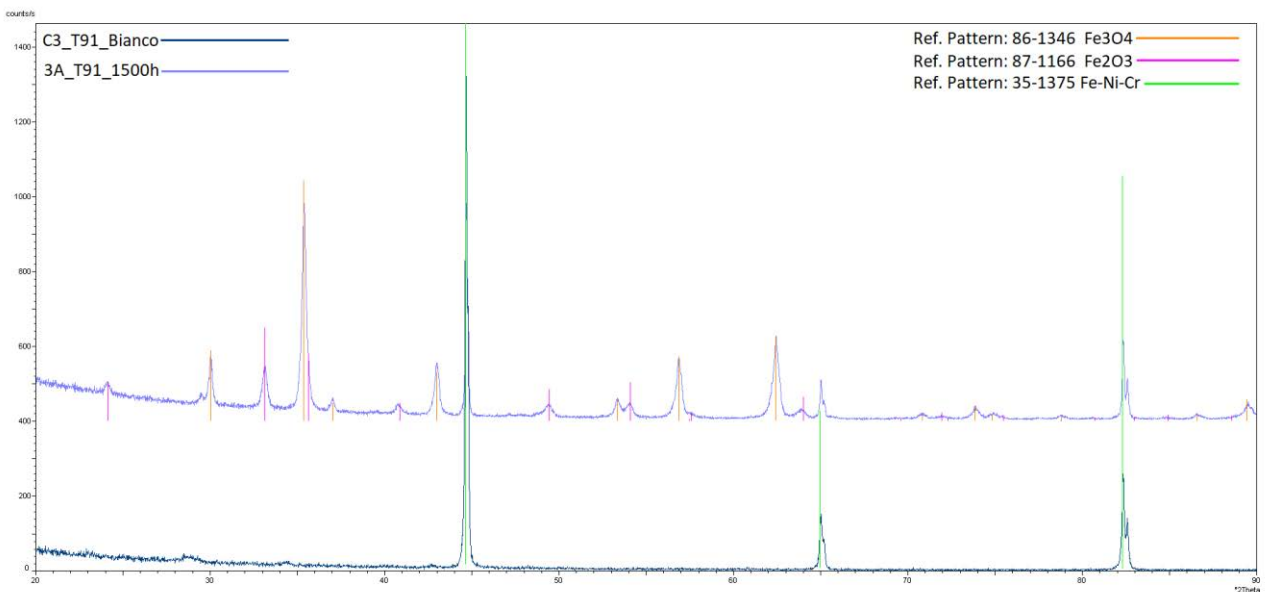


Figura 29 – Comparazione dello spettro ottenuto dall'analisi del campione C1 con quello del rispettivo campione vergine (Campione C)

Anche in questo caso, lo spettro ottenuto dall'analisi XRD sul campione sottoposto a trattamento mostra i principali picchi ritrovati nel corrispondente provino vergine dando informazioni sia su eventuali modifiche nel bulk metallico che sull'eventuale strato di ossido formato.

- **Campione Ternario D1 – AISI 516 Gr 70 dopo 1500h nella miscela ternaria**

Lo spettro acquisito con XRD del provino di acciaio al carbonio (AISI 516 Gr 70) dopo il test nella miscela ternaria è riportato in Figura 30, analogamente a quanto visto per gli altri acciai testati Figura 31 viene riportato il confronto degli spettri acquisiti sul campione di acciaio vergine e quello trattato.

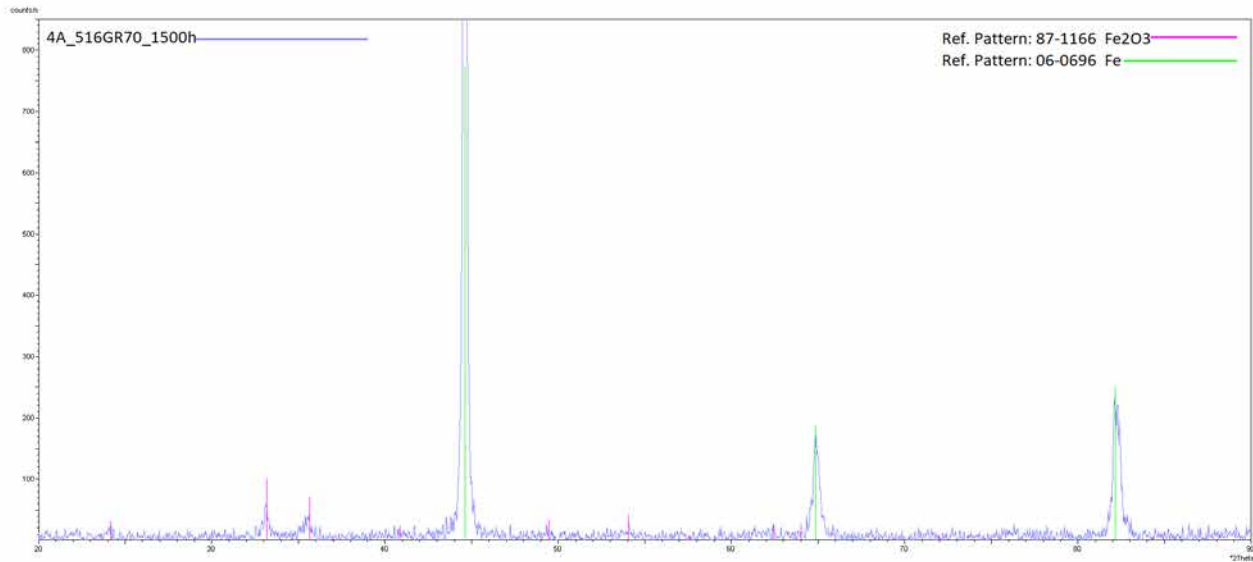


Figura 30 – Risultati dell’analisi XRD sul campione D1

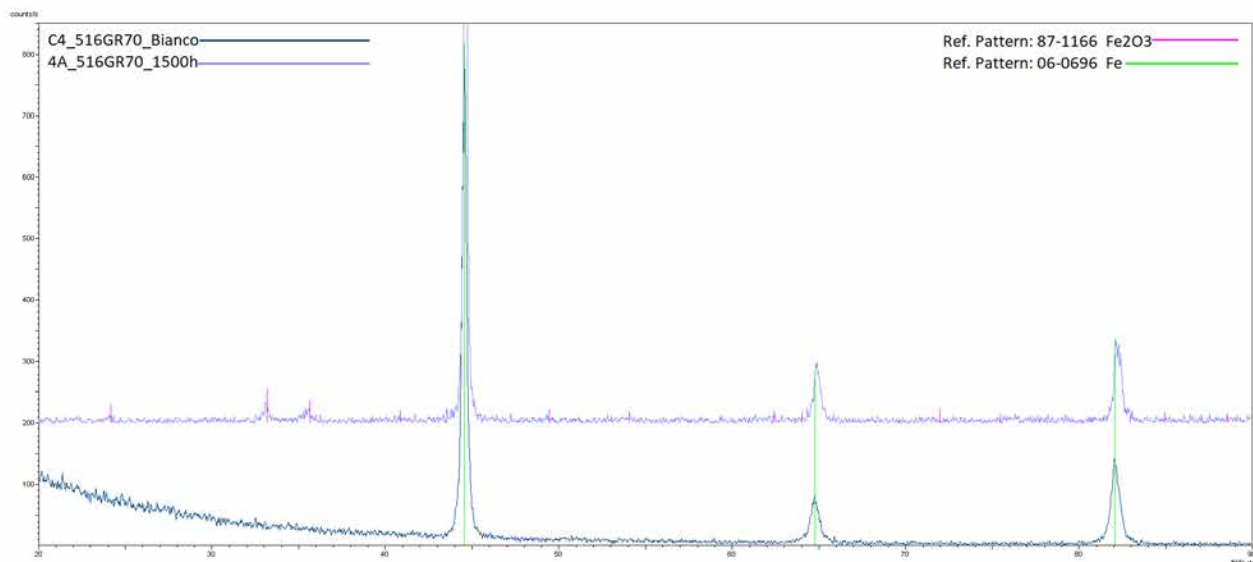


Figura 31 – Comparazione dello spettro ottenuto dall’analisi del campione D1 con quello del rispettivo campione vergine (Campione D)

La Figura 31 mostra che il test di corrosione condotto con la miscela di sale ternaria non ha prodotto significative modifiche nella struttura e nella composizione del campione di acciaio.

3.2.2 Risultati dell’analisi SEM-EDS sui campioni di acciaio sottoposti a trattamento nella miscela ternaria (HITEC XL)

Come riportato sopra (paragrafo 2.2), prima di effettuare le analisi SEM-EDS sui campioni trattati, una superficie di ogni provino è stata sottoposta ad un trattamento chimico con acido ossalico 1 M a caldo finalizzato alla rimozione dello strato di ossido. Acquisendo le immagini sul bordo della superficie trattata è possibile quindi distinguere chiaramente sia il bulk dell’acciaio che lo strato di ossido.

- **Campione Ternario A1 – AISI 316 L dopo 1500 h nella miscela ternaria**

Analogamente a quanto visto per il campione di AISI 316 L vergine, le immagini sono state acquisite con un ingrandimento crescente di 100x, 200x e 1000x (rispettivamente Figura 32, Figura 33 e Figura 34) sia con il detector per gli elettroni secondari emessi (SED) che con quello degli elettroni retro-diffusi (BSD) permettendo quindi lo studio del provino sia da un punto di vista chimico che morfologico.

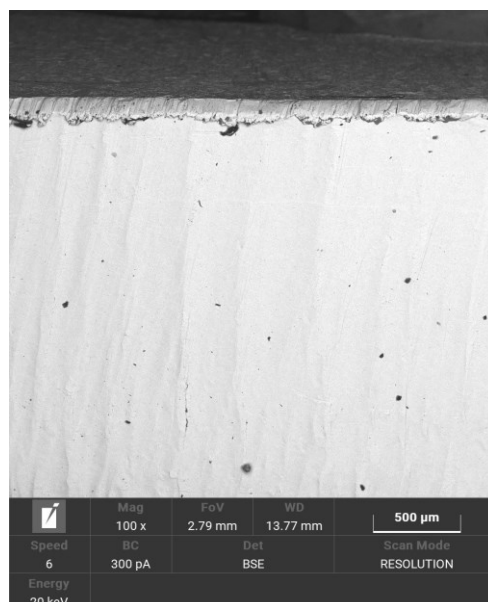
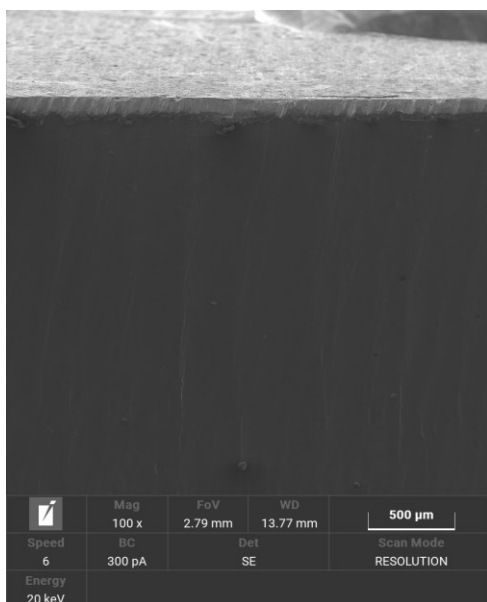


Figura 32 - Analisi SEM del campione A1 effettuata con un ingrandimento di 100x, l’immagine acquisita con gli elettroni secondari (SED) a sinistra e quella con gli elettroni retro diffusi (BSD) a destra

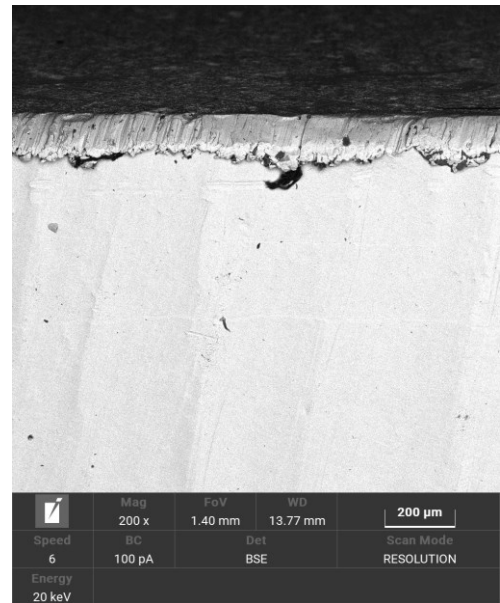
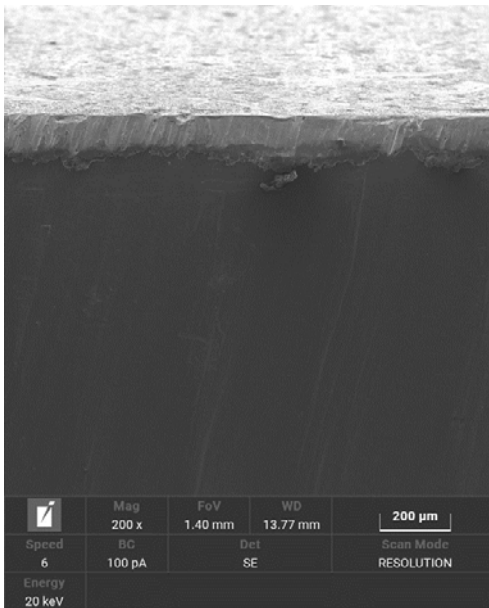


Figura 33 - Analisi SEM del campione A1 effettuata con un ingrandimento di 200x, l'immagine acquisita con gli elettroni secondari (SED) a sinistra e quella con gli elettroni retro diffusi (BSD) a destra

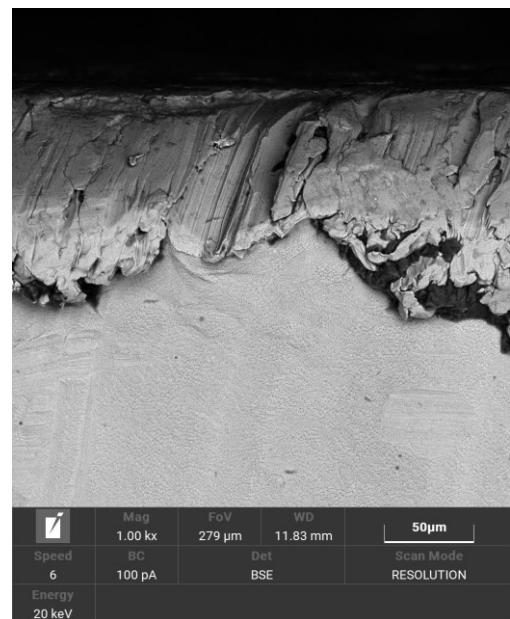
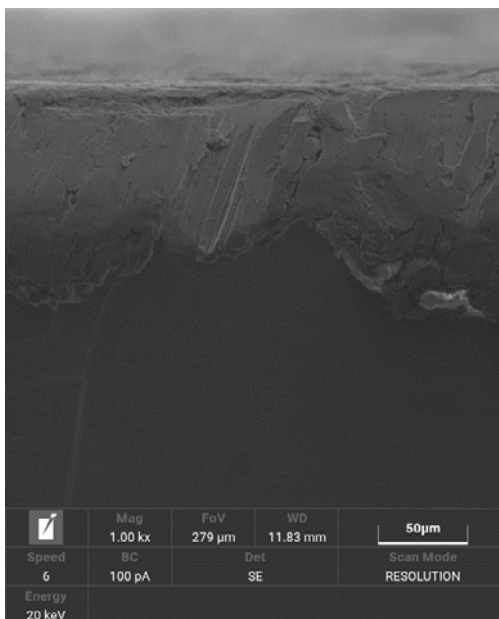


Figura 34 - Analisi SEM del campione A1 effettuata con un ingrandimento di 1000x, l'immagine acquisita con gli elettroni secondari (SED) a sinistra e quella con gli elettroni retro diffusi (BSD) a destra

Le immagini acquisite con il microscopio elettronico mostrano che il campione sottoposto al test nella miscela ternaria non presenta fenomeni di corrosione intergranulare (pitting). Inoltre, lo strato di ossido formato è omogeneo e ben adeso alla superficie metallica come ben visibile nella Figura 32.

Sull'area analizzata con un ingrandimento di 1000x è stata effettuata l'analisi EDS (Figura 35). La composizione chimica dell'area analizzata e il relativo mapping con i principali componenti del materiale sono riportati, rispettivamente, in Tabella 15 e Figura 36.

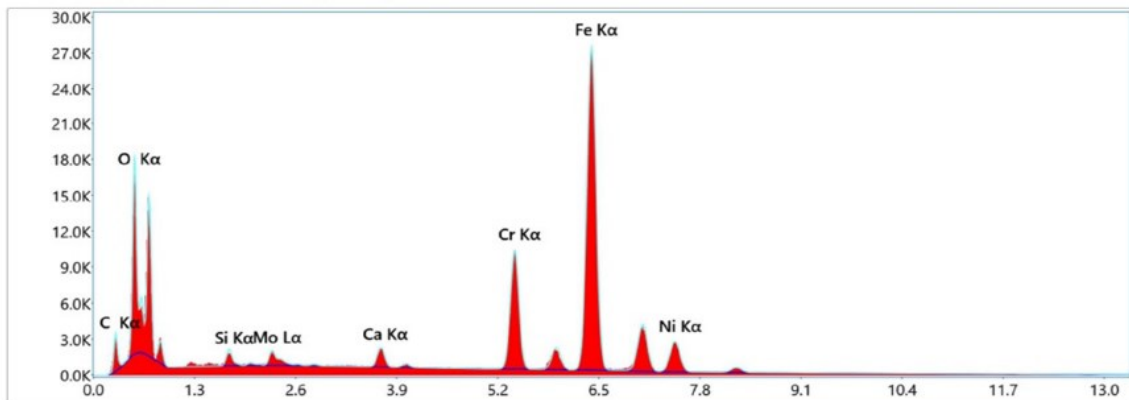
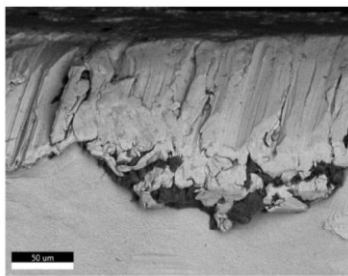


Figura 35 - Immagine SEM del campione A1 ottenuta con ingrandimento 1000x su cui è stata fatta l'analisi EDS (a destra) e relativo spettro (a sinistra)

Tabella 15 – Composizione chimica dell'area analizzata con la sonda EDS del campione A1

Elemento	Linea	Peso (%)	Errore (%)
C	K	8.4	11.5
O	K	14.2	9.8
Si	K	0.8	9.3
Ca	K	1.3	5.1
Cr	K	12	3.3
Fe	K	54.4	2.3
Ni	K	7.4	3.8
Mo	L	1.4	8.7
Total:		99.9	

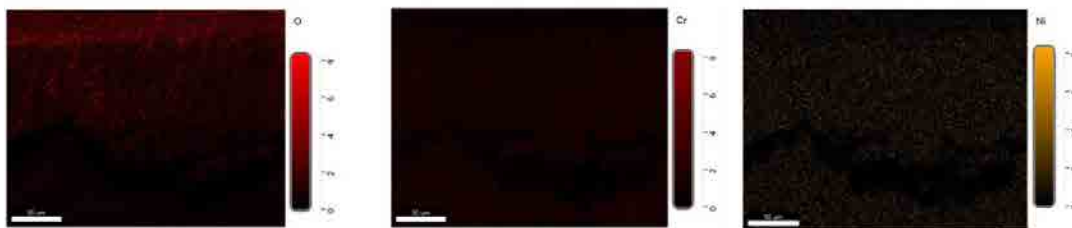


Figura 36 – Mapping superficiale della superficie analizzata con la sonda EDS del campione A1

I risultati dell'analisi EDS, ed in particolare la rappresentazione del mapping superficiale riportata in Figura 36, confermano quanto visto con BSE e BSD. L'ossigeno è concentrato sulla superficie in accordo con l'assenza di fenomeni di corrosione intergranulare, il nichel ed il cromo sono uniformemente distribuiti sull'area del campione studiato sembrano essere presenti nello stesso cluster (sono legati insieme).

- **Campione Ternario B1 – AISI 430 SS dopo 1500 h nella miscela ternaria**

I risultati dell'analisi superficiale condotta con un ingrandimento di 200x, 500x e 1000x sono riportate, rispettivamente in Figura 37, Figura 38 e Figura 39. Anche in questo caso, per ogni ingrandimento, viene riportata sia l'immagine acquisita con il detector per gli elettroni secondari emessi (SED) che con quello degli elettroni retro-diffusi (BSD).

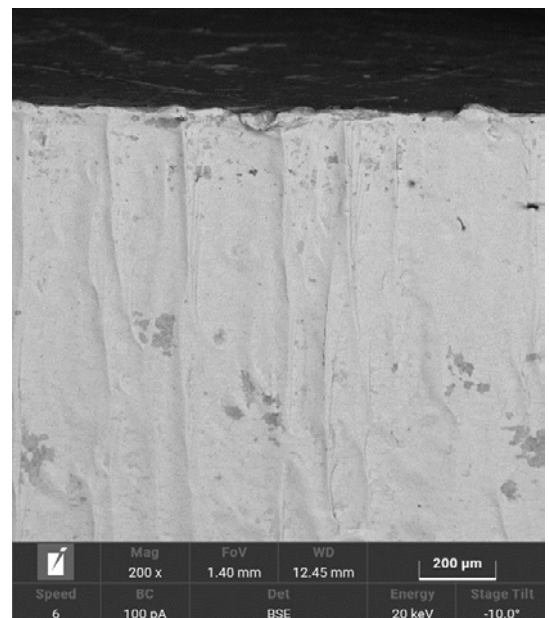
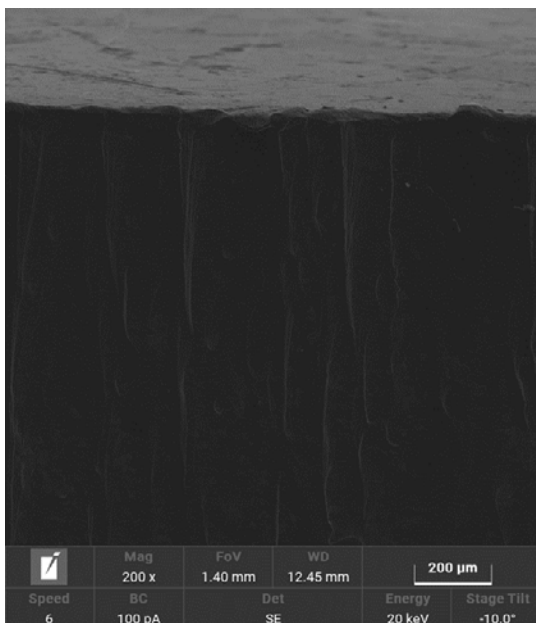


Figura 37 - Analisi SEM del campione B1 effettuata con un ingrandimento di 200x, l'immagine acquisita con gli elettroni secondari (SED) a sinistra e quella con gli elettroni retro diffusi (BSD) a destra

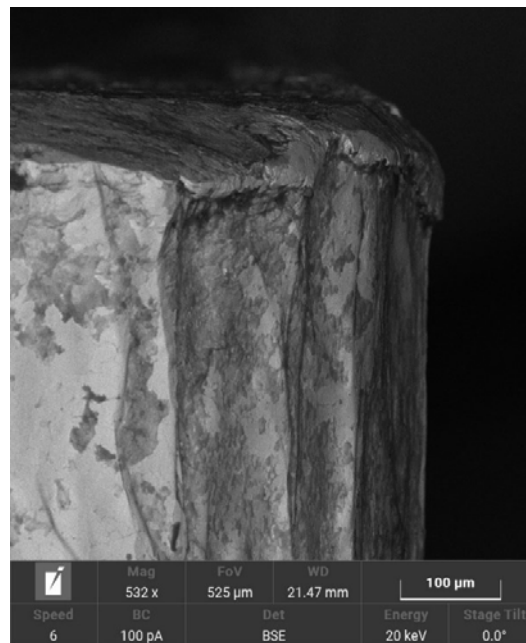


Figura 38 - Analisi SEM del campione B1 effettuata con un ingrandimento di 500x, l'immagine acquisita con gli elettroni secondari (SED) a sinistra e quella con gli elettroni retro diffusi (BSD) a destra

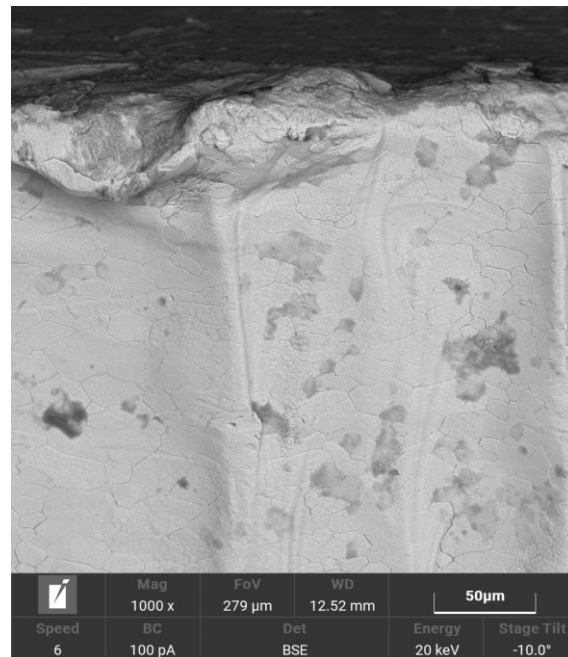
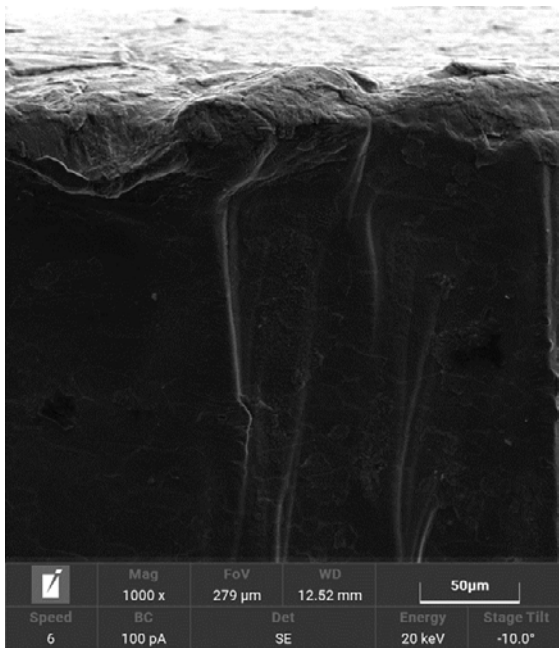


Figura 39 - Analisi SEM del campione B1 effettuata con un ingrandimento di 1000x, l'immagine acquisita con gli elettroni secondari (SED) a sinistra e quella con gli elettroni retro diffusi (BSD) a destra

L'analisi SEM non mette in evidenza fenomeni di corrosione nel campione sottoposto a trattamento. Lo strato di ossido è uniforme e ben adeso alla superficie dell'acciaio che non sembra mostrare fenomeni di perdita di peso (descaling) o pitting.

In Figura 40 viene riportata l'analisi EDS effettuata su un'area relativa ad un ingrandimento di 500x mentre la relativa composizione chimica media è riportata in Tabella 16. In questo caso il mapping superficiale dell'area analizzata mostra solo l'ossigeno (Figura 41) in modo tale da mettere in evidenza la distribuzione dello strato di ossido.

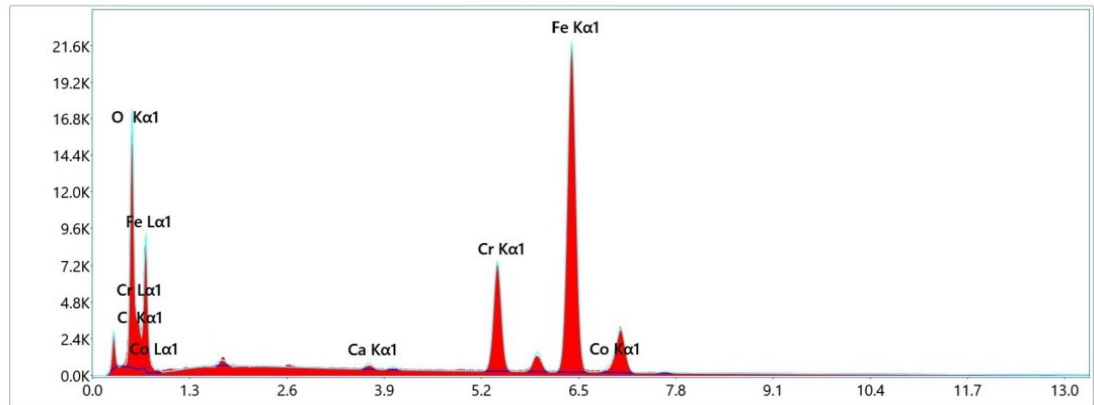
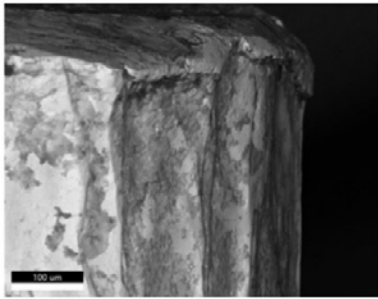


Figura 40 - Immagini SEM del campione B1 ottenuta con ingrandimento 500x su cui è stata fatta l'analisi EDS (a destra) e relativo spettro (a sinistra)

Tabella 16 – Composizione chimica dell'area analizzata con la sonda EDS del campione B1

Elemento	Linea	Peso (%)	Errore (%)
C	K	8.5	11.5
O	K	15	8.9
Ca	K	0.4	8.2
Cr	K	12	3.4
Fe	K	62.5	2.1
Co	K	1.2	8.5
Total:		99.6	

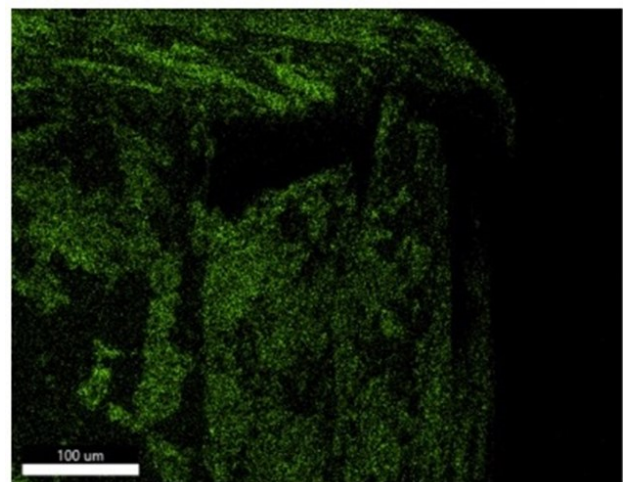
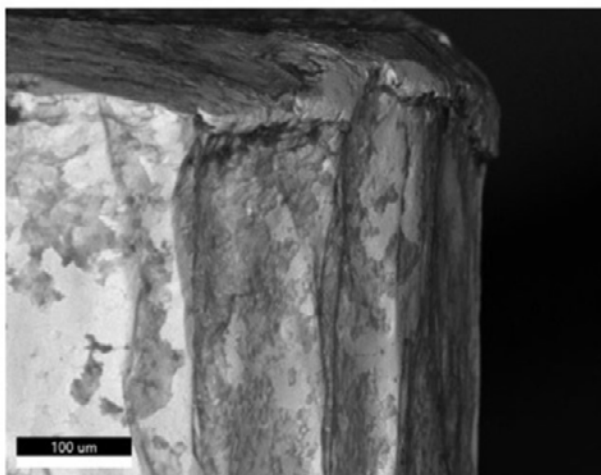


Figura 41 – Mapping superficiale (a destra) della superficie analizzata (a sinistra) con la sonda EDS del campione B1

Come mostrato in Figura 41, l'analisi EDS mette in evidenza la distribuzione uniforme, sulla superficie in esame, dell'ossigeno e quindi dell'ossido formato congruentemente con quanto visto dalle immagini ottenute sfruttando sia gli elettroni secondari (SED) che quelli retrodiffusi (BSD).

- **Campione Ternario C1 – T91 dopo 1500 h nella miscela ternaria**

Le immagini acquisite con un ingrandimento crescente di 100x, 200x e 1000x sono riportate, rispettivamente in Figura 42, Figura 43 e Figura 44. Si riportano i risultati ottenuti sia con il detector per gli elettroni secondari emessi (SED) che con quello degli elettroni retro-diffusi (BSD).



Figura 42 - Analisi SEM del campione C1 effettuata con un ingrandimento di 100x, l'immagine acquisita con gli elettroni secondari (SED) a sinistra e quella con gli elettroni retro diffusi (BSD) a destra

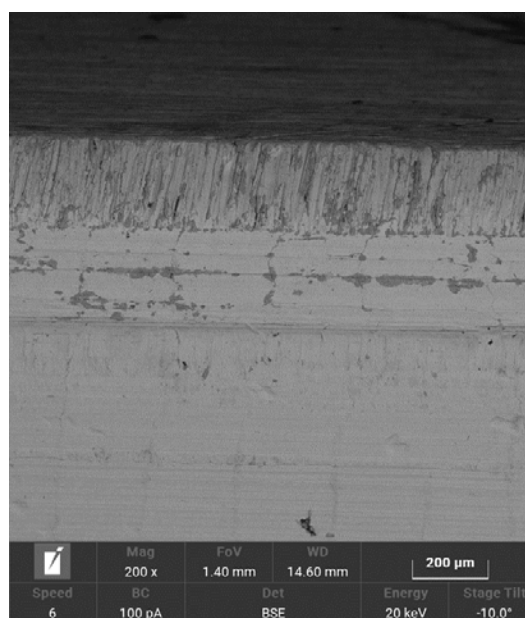
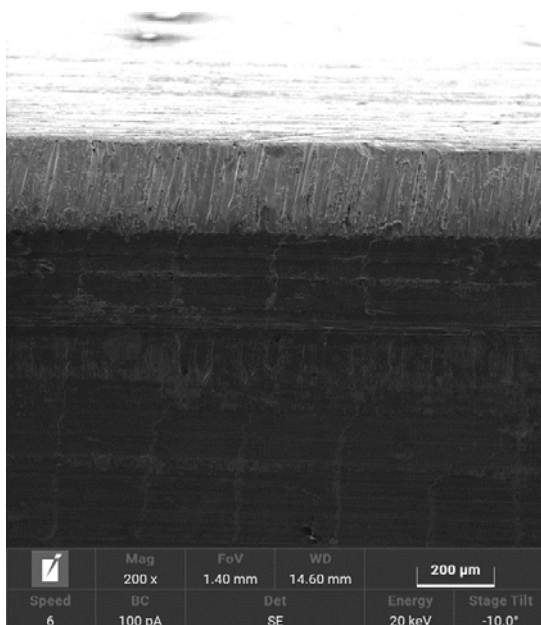


Figura 43 - Analisi SEM del campione C1 effettuata con un ingrandimento di 200x, l'immagine acquisita con gli elettroni secondari (SED) a sinistra e quella con gli elettroni retro diffusi (BSD) a destra

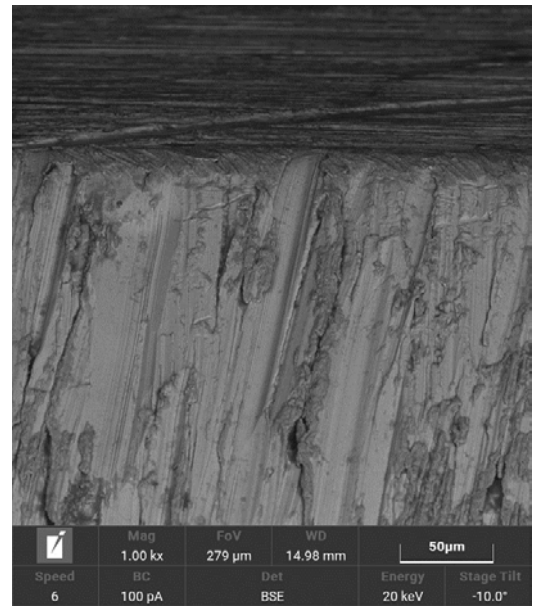
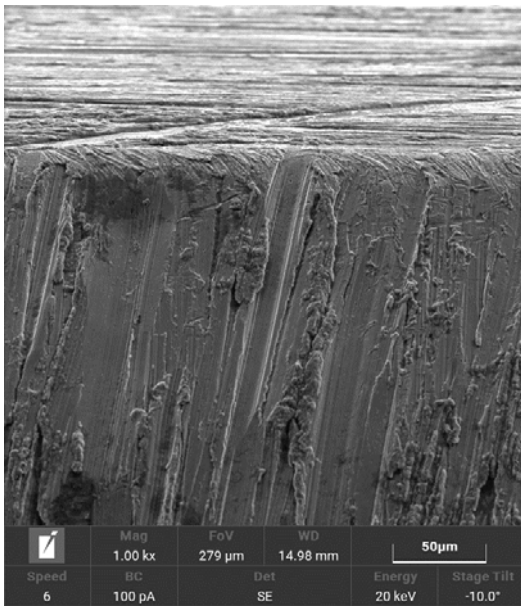


Figura 44 - Analisi SEM del campione C1 effettuata con un ingrandimento di 1000x, l'immagine acquisita con gli elettroni secondari (SED) a sinistra e quella con gli elettroni retro diffusi (BSD) a destra

Come si può vedere, non sembrano esserci modifiche evidenti della struttura del provino analizzato. Considerando i principali fenomeni di corrosione, come il pitting e il descaling, il campione non mostra significative alterazioni in seguito al test.

Sull'immagine ottenuta con un ingrandimento di 100 x è stata effettuata un'analisi EDS (Figura 45), la relativa composizione chimica media dell'area analizzata è riportata in Tabella 17 mentre il mapping superficiale in Figura 46.

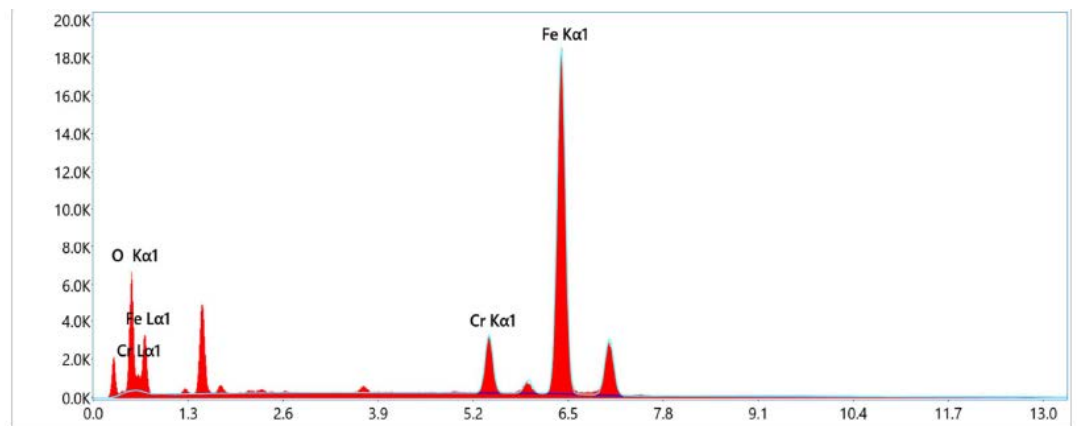
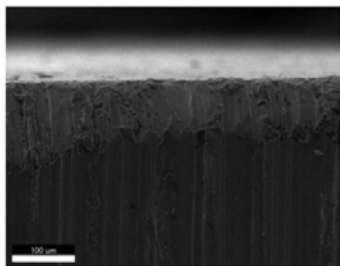


Figura 45 – Immagine SEM del campione C1 ottenuta con ingrandimento 100x su cui è stata fatta l'analisi EDS (a destra) e relativo spettro (a sinistra)

Tabella 17 – Composizione chimica dell’area analizzata con la sonda EDS del campione C1

Elemento	Linea	Peso (%)	Errore (%)
O	K	0	8.9
Cr	K	7.8	3.4
Fe	K	92.2	2.1
Total:		100	

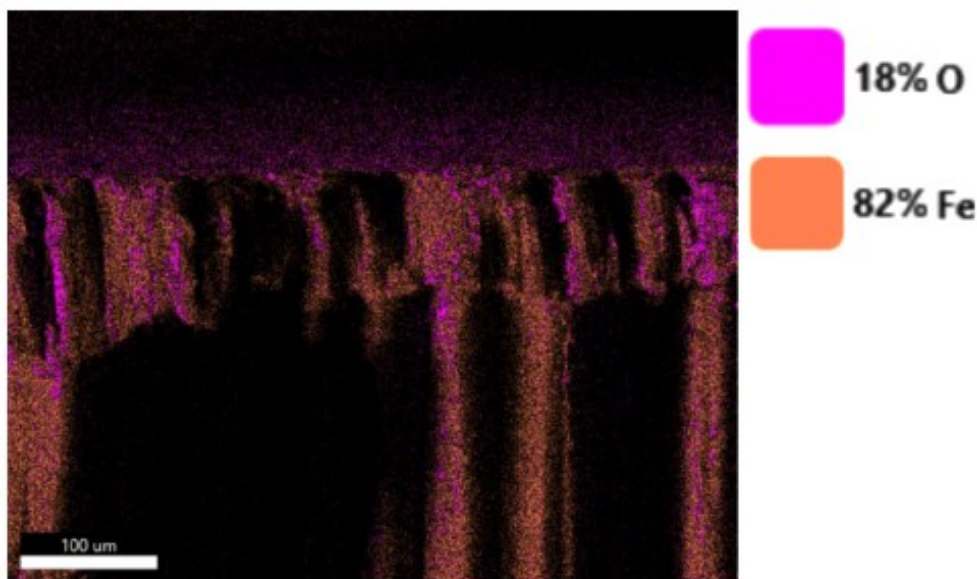


Figura 46 – Mapping superficiale della superficie analizzata con la sonda EDS del campione C1

A supporto di quanto visto dai risultati sopra riportati, l’ossigeno è concentrato nella zona superficiale (Figura 46).

- **Campione Ternario D1 – AISI 516 Gr 70 dopo 1500 h nella miscela ternaria**

I risultati ottenuti dall’analisi del provino a diversi ingrandimenti, vengono mostrati in Figura 47, Figura 48 e Figura 49 per le immagini acquisite con ingrandimenti di rispettivamente 100x, 200x e 1000x. Anche in questo caso, per ogni ingrandimento, è stata acquisita sia l’immagine ottenuta con il detector per gli elettroni secondari emessi (SED) che con quello degli elettroni retro-diffusi (BSD) permettendo sia un’analisi morfologica che chimica.

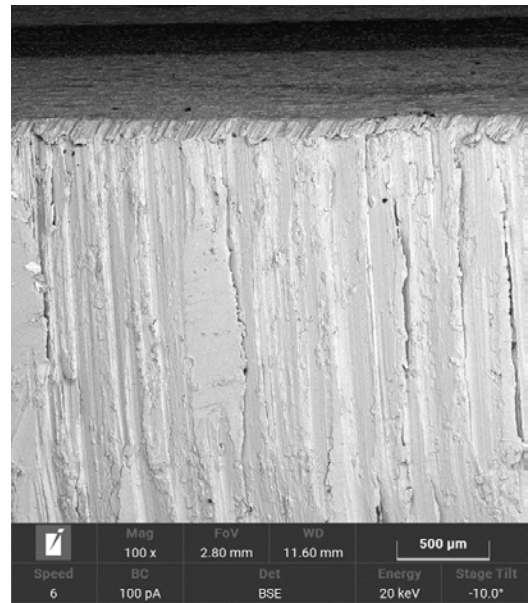
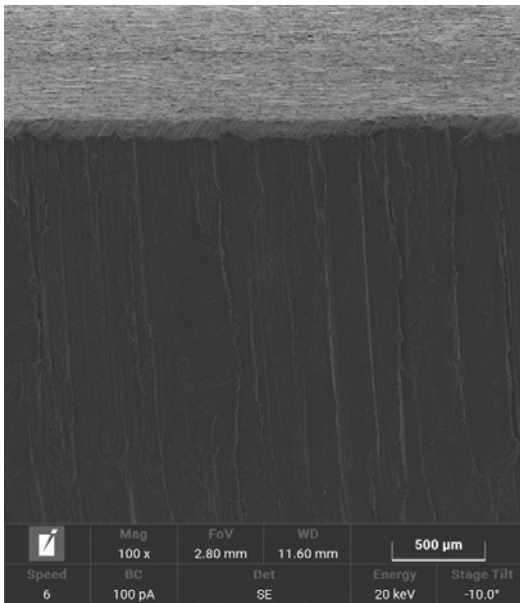


Figura 47 - Analisi SEM del campione D1 effettuata con un ingrandimento di 100x, l'immagine acquisita con gli elettroni secondari (SED) a sinistra e quella con gli elettroni retro diffusi (BSD) a destra

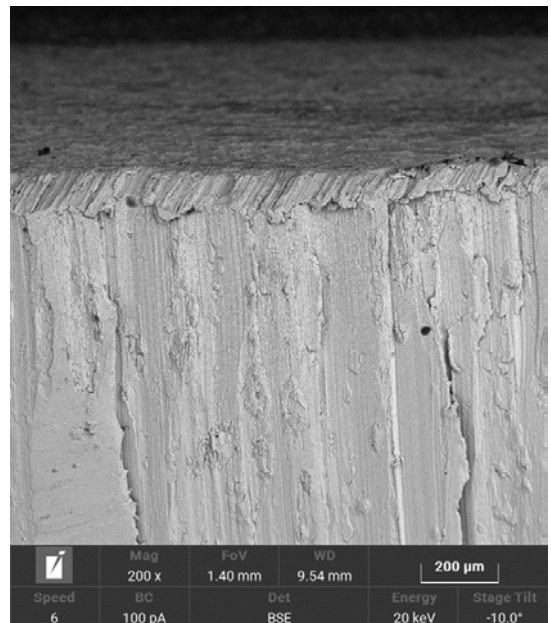
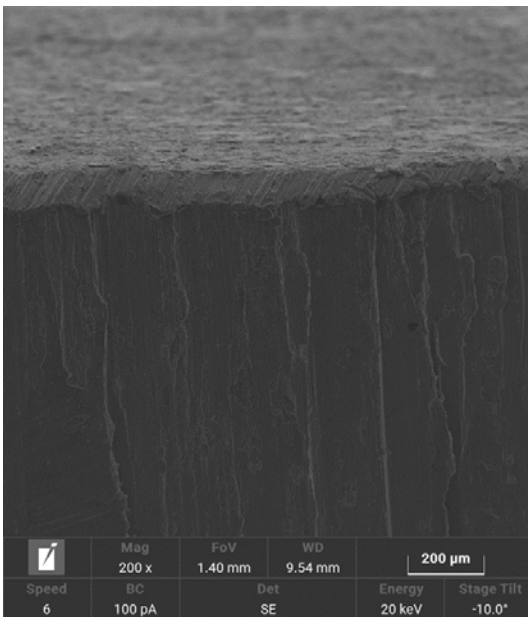


Figura 48 - Analisi SEM del campione D1 effettuata con un ingrandimento di 200x, l'immagine acquisita con gli elettroni secondari (SED) a sinistra e quella con gli elettroni retro diffusi (BSD) a destra

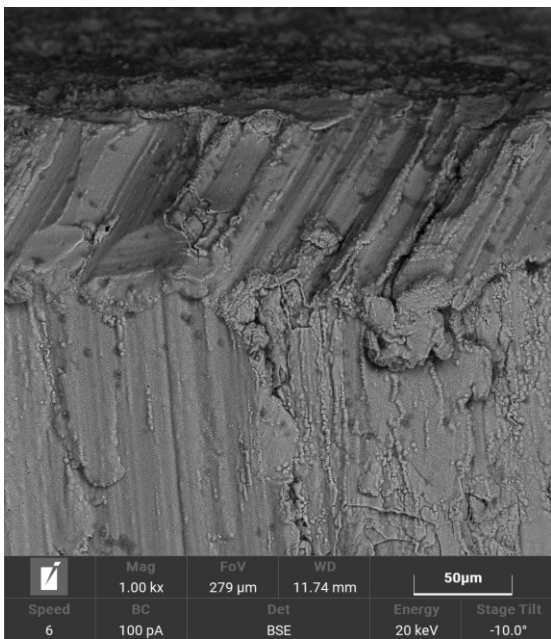
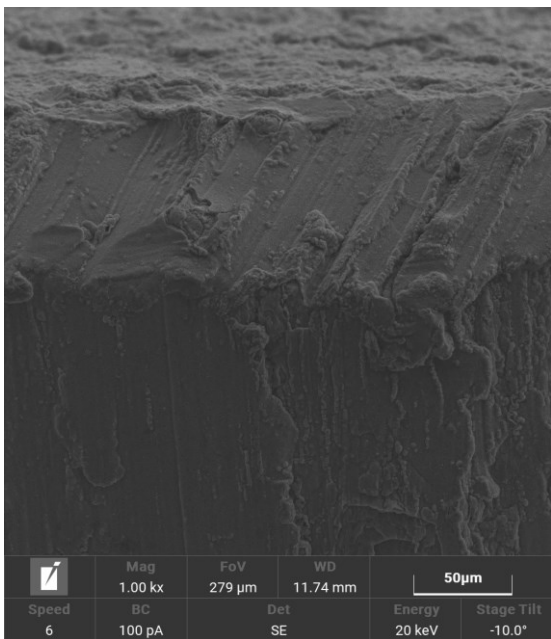


Figura 49 - Analisi SEM del campione D1 effettuata con un ingrandimento di 1000x, l'immagine acquisita con gli elettroni secondari (SED) a sinistra e quella con gli elettroni retro diffusi (BSD) a destra

Le immagini acquisite con il SED e con il BSD riportate mostrano che il materiale sembra avere una buona resistenza nella miscela ternaria e nelle suddette condizioni sperimentali (paragrafo 2.2.1). Oltre a non riportare evidenti modifiche della struttura del provino analizzato, lo strato di ossido non mostra fenomeni di sfogliatura e/o distacco causa del descaling.

Su una superficie relativa ad un ingrandimento di 2500x, è stata condotta l'analisi EDS (Figura 50). Anche in questo caso si riporta la relativa composizione (Tabella 18) e il mapping superficiale dei principali elementi (Figura 51).

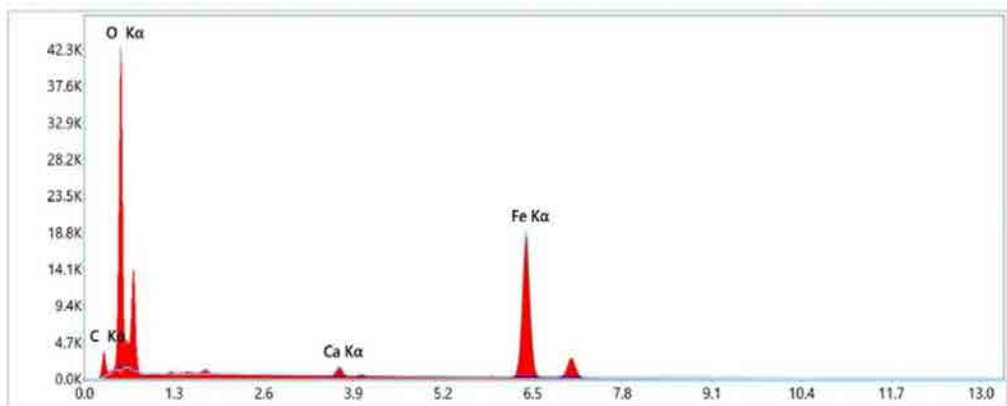


Figura 50 – Immagine SEM del campione D1 ottenuta con ingrandimento 1000x su cui è stata fatta l'analisi EDS (a destra) e relativo spettro (a sinistra)

Tabella 18 – Composizione chimica dell’area analizzata con la sonda EDS del campione D1

Elemento	Linea	Peso (%)	Errore (%)
C	K	0	100
O	K	0	9.8
Ca	K	2.1	5.9
Fe	K	97.9	2.1
Totale		100	

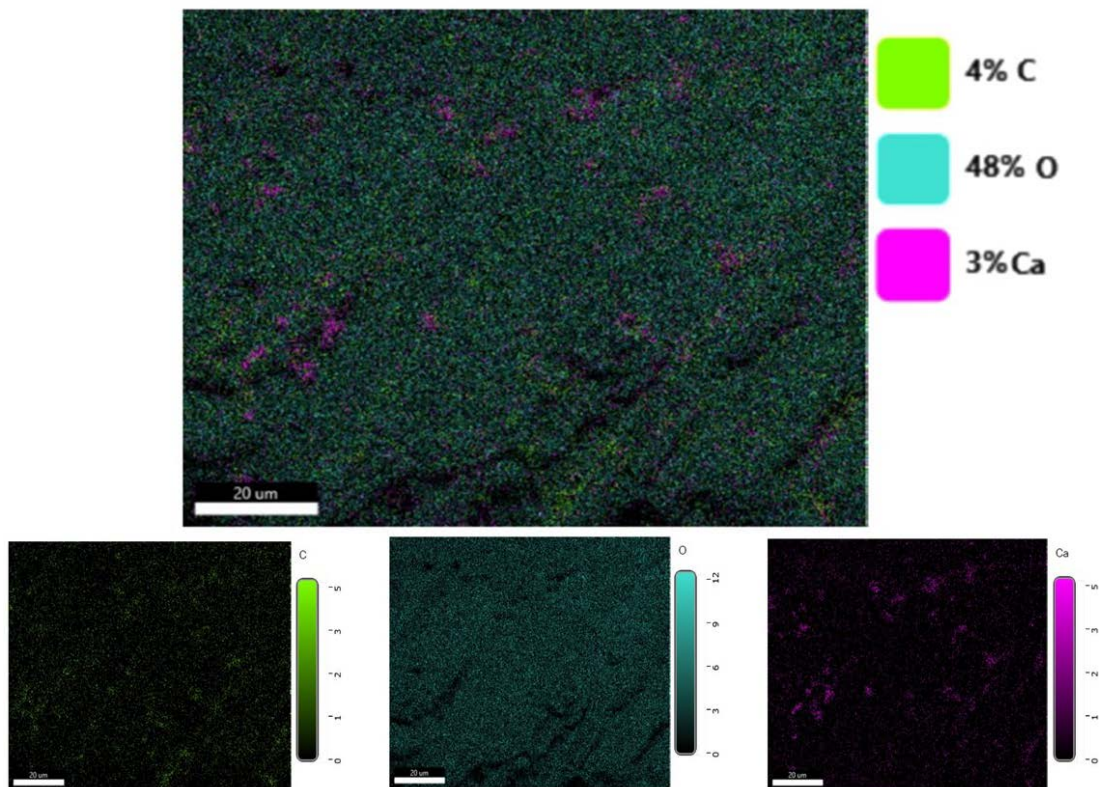


Figura 51 – Mapping superficiale della superficie analizzata con la sonda EDS del campione D1

Il mapping mostrato in Figura 51 dà ulteriori informazioni sullo strato di ossido mediante l’analisi dell’ossigeno presente e la sua distribuzione nel campione. Dall’analisi visiva dei risultati questo risulta uniformemente distribuito sulla superficie dell’area studiata.

3.2.3 Considerazione dei risultati ottenuti con la miscela ternaria

Come atteso, i due acciai inox (aisi 316 L e AISI 430 SS) e l’acciaio legato T91 sembrerebbero avere prestazioni migliori rispetto a quello al carbonio testato (AISI 516 Gr 70) nelle condizioni operative in cui sono stati condotti i test descritte nel dettaglio nel report della linea di attività 1.5(vedere paragrafo 2.2.1).

Nel particolare, nessuno degli acciai testati sembra aver subito fenomeni di corrosione inter granulare (o pitting) mentre si osservano diversi comportamenti dal punto di vista dell’ossidazione superficiale. Infatti, per i due acciai inox si ha una distribuzione omogenea dello strato di ossido su tutta la superficie che non sembra presentare fenomeni di distacco o di sfogliatura superficiale. Lo strato di ossido formato sull’acciaio T91 risulta essere uniforme sulla superficie piana ma non sulla cross section. Inoltre, sembrano presenti altri

fenomeni, che coinvolgono lo strato superficiale del provino quali migrazione di elementi verso la superficie e un cambiamento della struttura superficiale.

Infine, il campione di AISI 516 Gr 70 mostra una resistenza all'ossidazione molto minore ma anche in questo caso non sono state riscontrate alterazioni importanti della struttura del materiale.

3.3 Test di corrosione nella miscela binaria (Solar Salt) e stima della cinetica di formazione dello strato di ossido

Come descritto (paragrafo 2.2.2) e, più nel dettaglio nel Report della linea di attività L.A. 1.5, il secondo test è stato effettuato mantenendo i campioni di acciaio in condizioni isoterme (circa 550 °C) per 1500 ore in condizioni statiche a contatto con la miscela di Sali fusi commercialmente nota con Solar Salt, le principali proprietà della miscela sono state riportate in precedenza nella Tabella 9.

In Figura 52 è riportata la foto dei campioni trattati dopo una preliminare pulizia in acetone e acqua deionizzata al fine di eliminare l'eventuale sale in eccesso rimasto sulla superficie dei provini. Ulteriore finalità di questa prova è stata quella di studiare la cinetica di formazione dello strato di ossido nelle condizioni operative sopra citate. L'analisi metallografica è stata eseguita solo sui campioni sottoposti a 1550 ore di trattamento come già riportato.

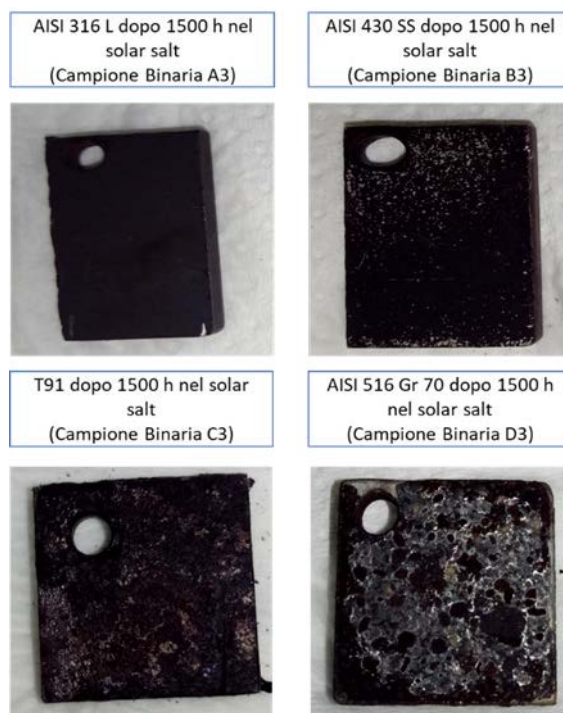


Figura 52 - Foto dei provini dopo 1500 ore di trattamento nel Solar Salt

3.3.1 Risultati dell'analisi XRD sui campioni di acciaio sottoposti a trattamento nella miscela binaria (Solar Salt)

- **Campione Binario A3 – AISI 316 L dopo 1500h in Solar Salt**

Il risultato dell'analisi XRD effettuata sul provino di acciaio AISI 316 L dopo trattamento di 1500 ore in Solar Salt a 550 °C è riportato in Figura 53.

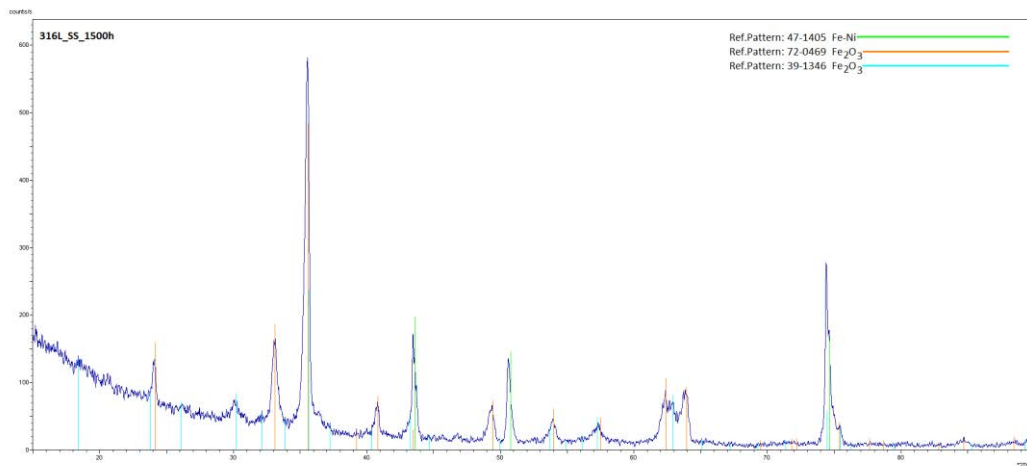


Figura 53 – Risultato dell’analisi diffrattometrica del campione A3

I principali picchi della matrice metallica sono presenti anche se con una diminuzione d’intensità tale da essere imputata ad uno spessore di ossido sufficientemente spesso.

- **Campione Binario B3 – AISI 430 SS dopo 1500h in Solar Salt**

L’analisi diffrattometrica del campione di acciaio AISI 430 SS dopo il trattamento nella miscela binaria è riportata in Figura 54. Come si può vedere i picchi della matrice non sono visibili stando ad indicare che lo strato di ossido è tale da impedire la penetrazione del fascio di RX nel bulk metallico del provino.

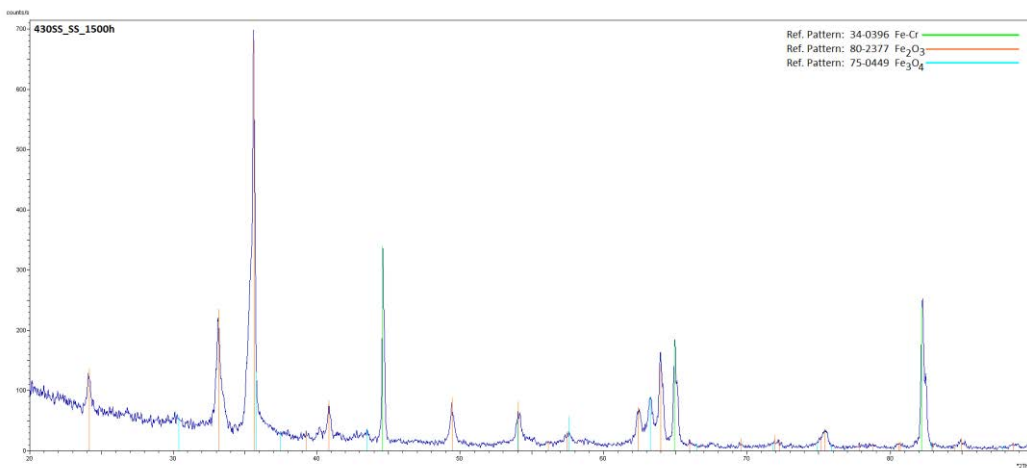


Figura 54 - Risultato dell’analisi diffrattometrica del campione B3

- **Campione Binario C3 – T91 dopo 1500h in Solar Salt**

Lo spettro X ottenuto dall’analisi diffrattometrica effettuata sul provino di acciaio T91 dopo il trattamento di 1500 ore nel Solar Salt è mostrata in Figura 55. I picchi caratteristici dell’acciaio studiato non sono ben visibili a causa dello spessore dello strato di ossido formato in seguito al test nella miscela binaria.

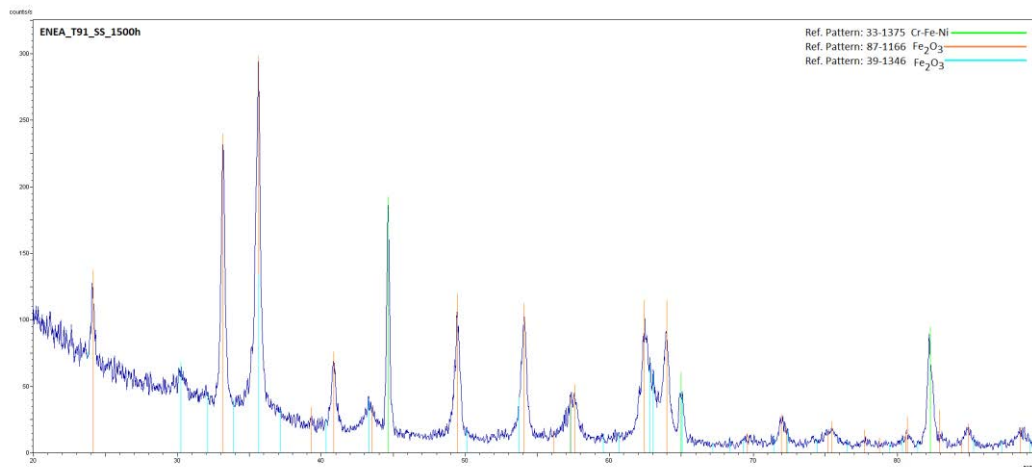


Figura 55 - Risultato dell'analisi diffrattometrica del campione C3

- **Campione Binario D3 – AISI 516 Gr 70 dopo 1500h in solar salt**

Il risultato dell'analisi diffrattometrica effettuata sul provino di acciaio AISI 516 Gr 70 dopo trattamento di 1500 ore in Solar Salt a 550 °C è riportato in Figura 56. Anche in questo caso, nel campione sottoposto al test il bulk dell'acciaio non è ben visibile a causa dello spesso strato di ossido formatosi.

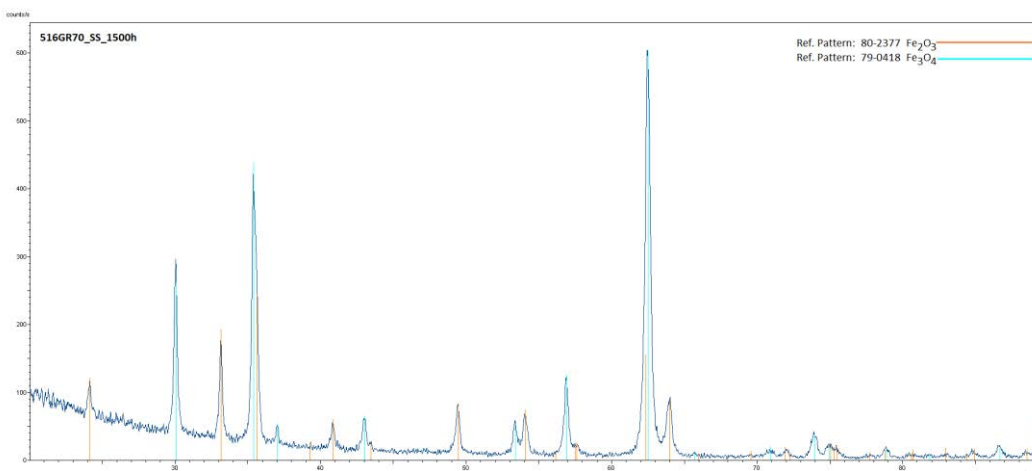


Figura 56 - Risultato dell'analisi diffrattometrica del campione D3

3.3.2 Risultati dell'analisi SEM-EDS sui campioni di acciaio sottoposti a trattamento nella miscela binaria (Solar Salt)

Come già visto per la miscela ternaria, anche in questo caso una superficie di ogni provino è stata trattata con acido ossalico al fine di rimuovere lo strato di ossido e quindi mettere meglio in evidenza quest'ultimo rispetto alla matrice metallica.

- **Campione Binario A3 – AISI 316 L dopo 1500h in Solar Salt**

I risultati dell'analisi effettuata con un ingrandimento crescente di 100x, 200x, 1000x e 3000x sono riportate, rispettivamente in Figura 57, Figura 58, Figura 59 e Figura 60. Analogamente a quanto visto per le analisi precedenti, vengono riportati sia i risultati acquisiti sfruttando il detector per gli elettroni secondari (SED) che con quello degli elettroni retro diffusi (BSD).



Figura 57 - Analisi SEM del campione A3 effettuata con un ingrandimento di 100x, l'immagine acquisita con gli elettroni secondari (SED) a sinistra e quella con gli elettroni retro diffusi (BSD) a destra

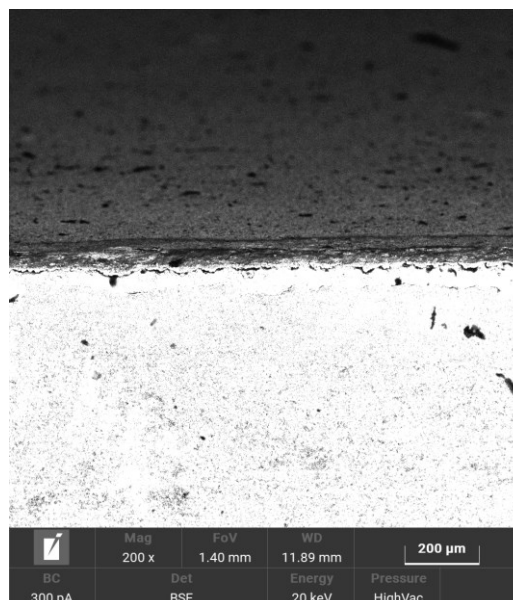
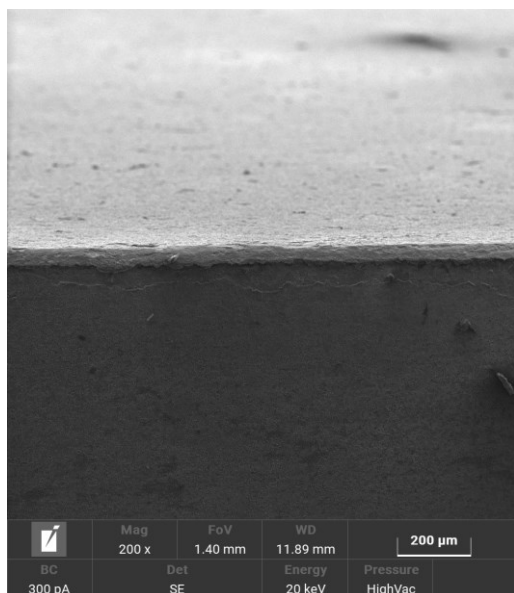


Figura 58 - Analisi SEM del campione A3 effettuata con un ingrandimento di 200x, l'immagine acquisita con gli elettroni secondari (SED) a sinistra e quella con gli elettroni retro diffusi (BSD) a destra

Nella Figura 56 e nella Figura 57 lo strato di ossido è ben visibile così come la struttura dell'acciaio che non presenta cricche o punti di rottura.

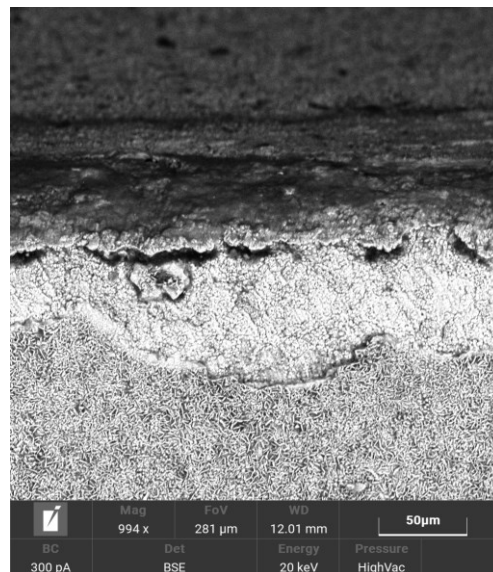
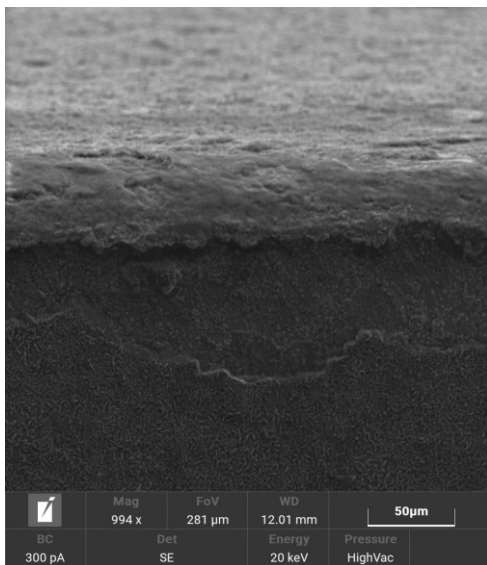


Figura 59 - Analisi SEM del campione A3 effettuata con un ingrandimento di 1000x, l'immagine acquisita con gli elettroni secondari (SED) a sinistra e quella con gli elettroni retro diffusi (BSD) a destra

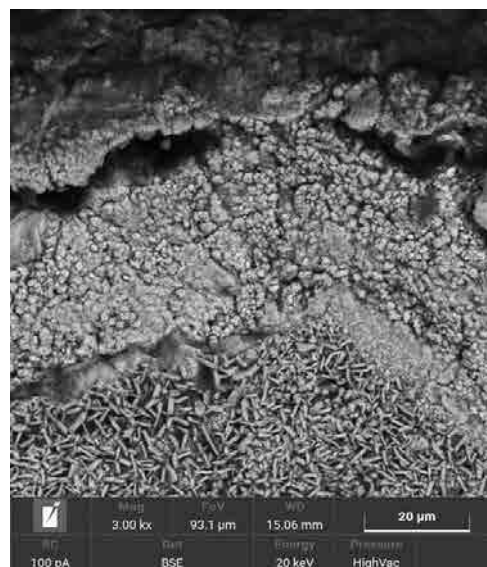
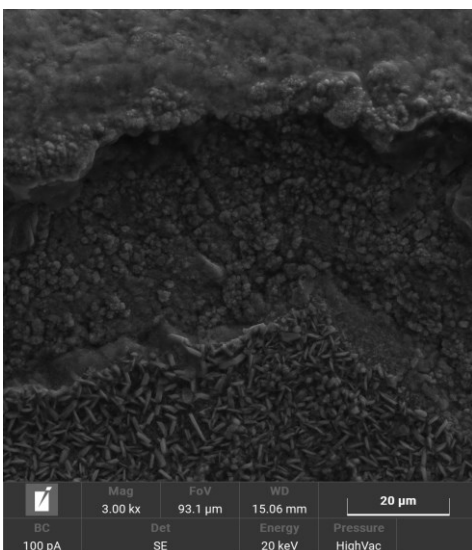


Figura 60 - Analisi SEM del campione A3 effettuata con un ingrandimento di 3000x, l'immagine acquisita con gli elettroni secondari (SED) a sinistra e quella con gli elettroni retro diffusi (BSD) a destra

Lo strato di ossido formato, ben visibile nelle immagini acquisite con un ingrandimento di 1000x e 3000x (rispettivamente Figura 59 e Figura 60) presenta un'omogeneità e un'adesione alla superficie metallica mediamente buoni. In Figura 60 in particolare viene mostrata la struttura dell'ossido in una zona che presenta un certo grado di disomogeneità.

Sull'immagine acquisita con un ingrandimento di 5000x è stata effettuata l'analisi EDS mostrata in Figura 61 mentre la relativa composizione chimica viene riportata in Tabella 19.

La Figura 62 mostra il risultato di un mapping superficiale ottenuto su un'area relativa ad un ingrandimento di 50x e quindi su scala del mm, vengono riportati i principali elementi trovati.

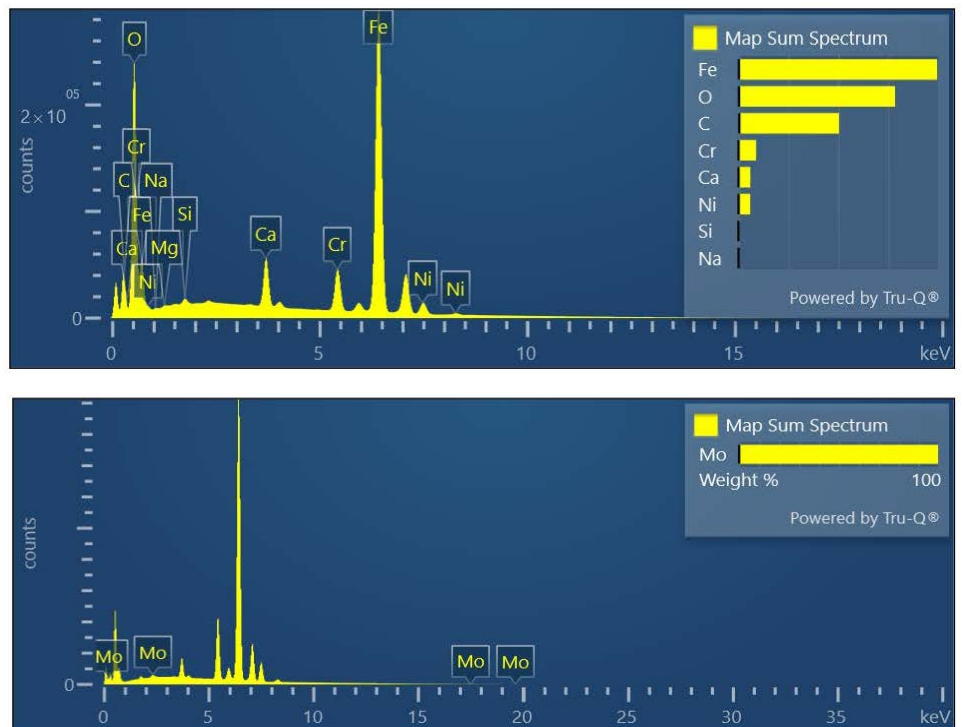
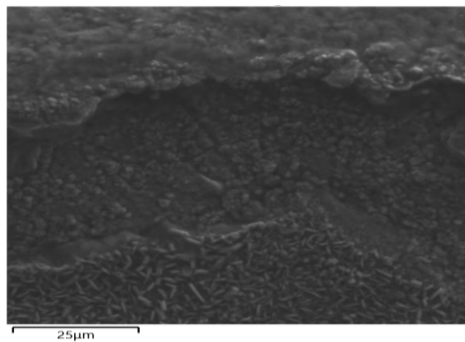


Figura 61 - Immagine SEM del campione A3 ottenuta con ingrandimento 5000x su cui è stata fatta l'analisi EDS (a destra) e relativo spettro (a sinistra)

Tabella 19 – Composizione chimica dell'area analizzata con la sonda EDS del campione A3

Elemento	Linea	Peso (%)	Errore (%)
C	K	10.71	9
O	K	19.56	5
Cr	K	8.75	1
Fe	K	52.45	7
Ni	K	6.71	2
Impurezze		1.83	1
Totale		100	

La composizione ottenuta dall'analisi EDS, riportata Tabella 19, è congruente con un'elevata concentrazione sulla superficie dell'ossido prodotto a sostegno dell'assenza di fenomeni di ossidazione interna.

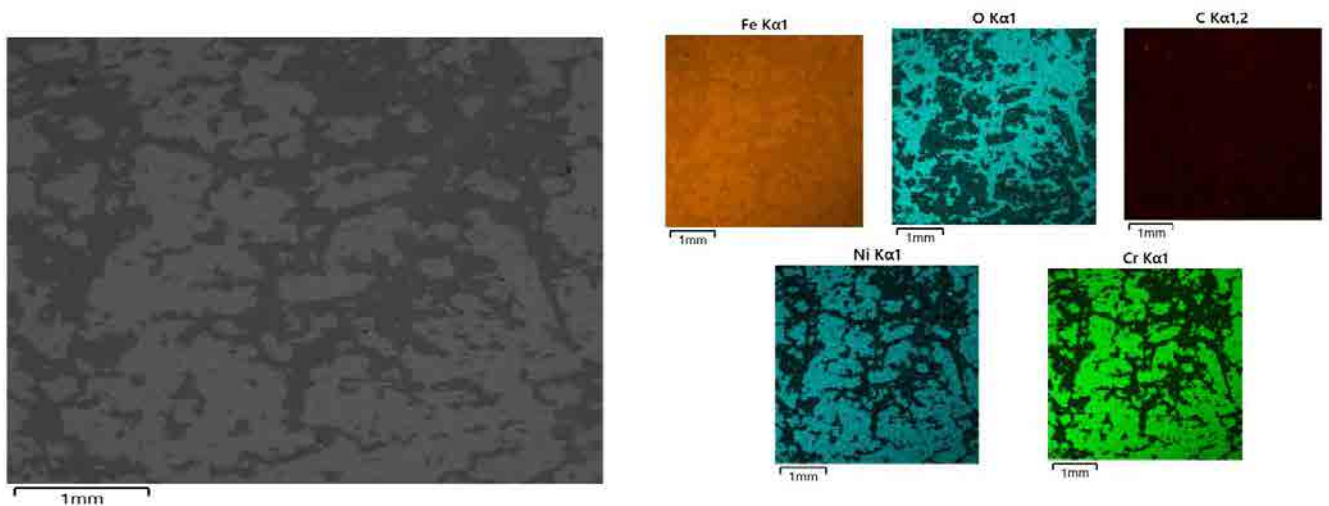


Figura 62 – Mapping superficiale della superficie analizzata con la sonda EDS del campione A3

Il mapping della superficiale su cui è stata fatta l’analisi EDS (Figura 62) mostra la presenza dell’ossigeno sulla superficie in un cluster complementare rispetto a quello in cui è stata riscontrata la presenza del nichel e del cromo. Il ferro è invece uniformemente distribuito su tutta l’area analizzata.

- **Campione Binario B3 – AISI 430 SS dopo 1500h in Solar Salt**

Le immagini sono state acquisite con un ingrandimento crescente di 100x, 200x e 1000x e i risultati ottenuti, sia con il BSD che con il SED, sono riportati, rispettivamente in Figura 63, Figura 64 e Figura 65.

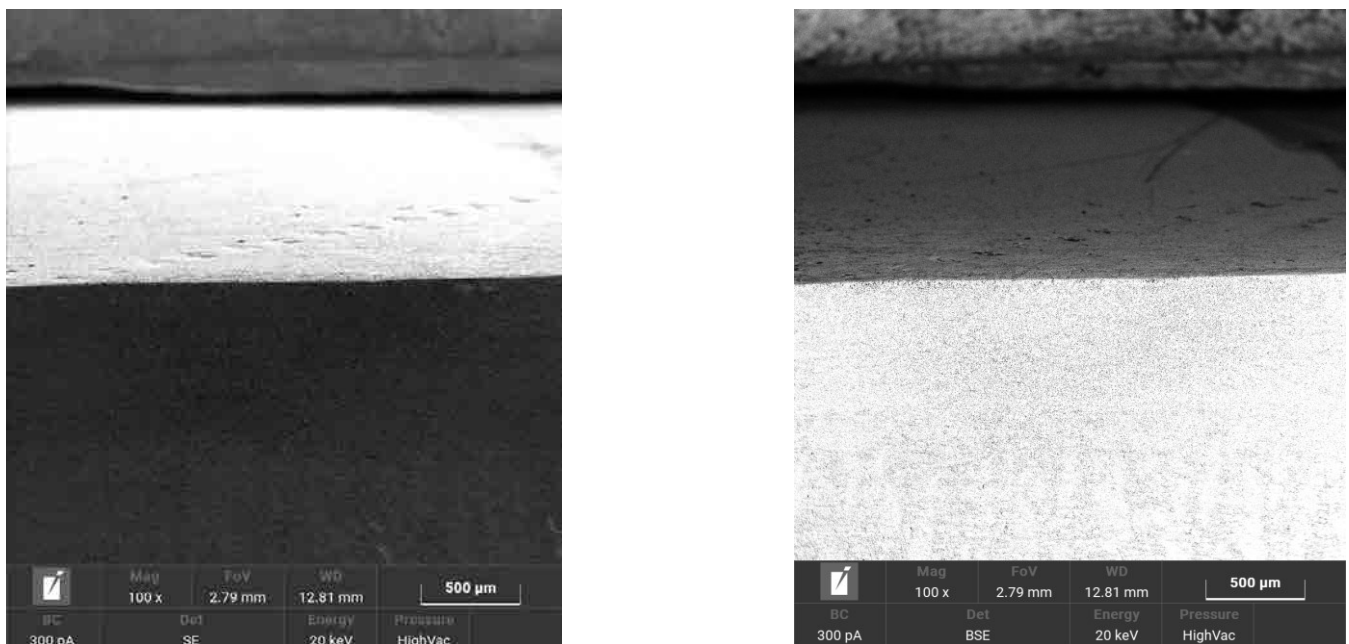


Figura 63 - Analisi SEM del campione B3 effettuata con un ingrandimento di 100x, l’immagine acquisita con gli elettroni secondari (SED) a sinistra e quella con gli elettroni retro diffusi (BSD) a destra

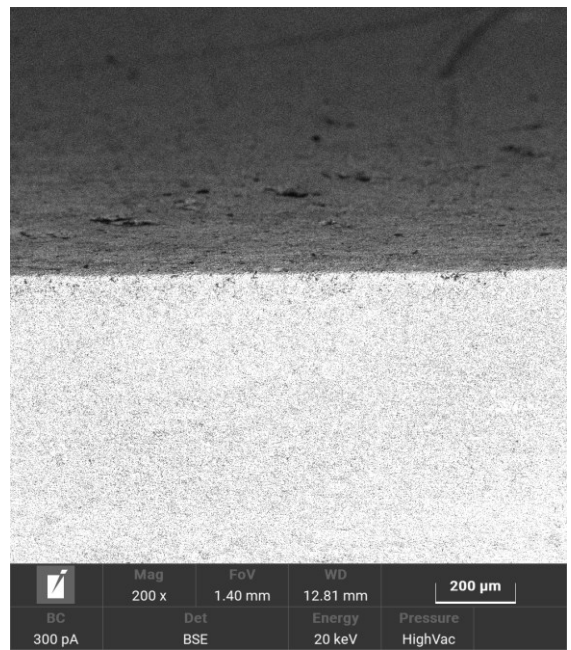
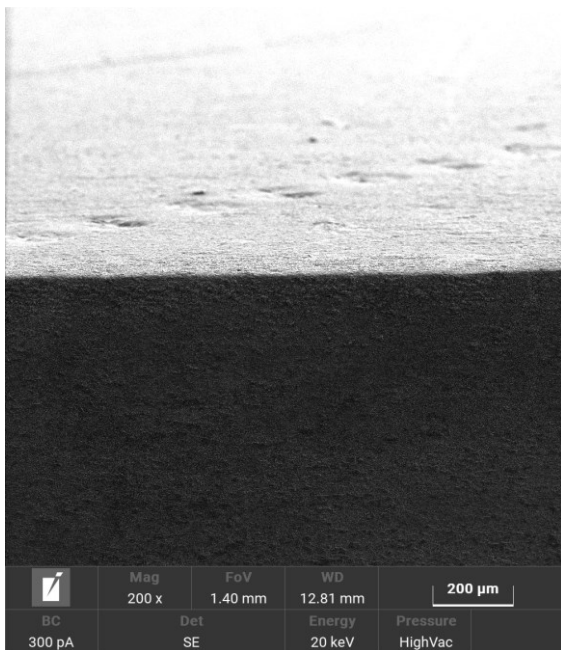


Figura 64 - Analisi SEM del campione B3 effettuata con un ingrandimento di 200x, l'immagine acquisita con gli elettroni secondari (SED) a sinistra e quella con gli elettroni retro diffusi (BSD) a destra

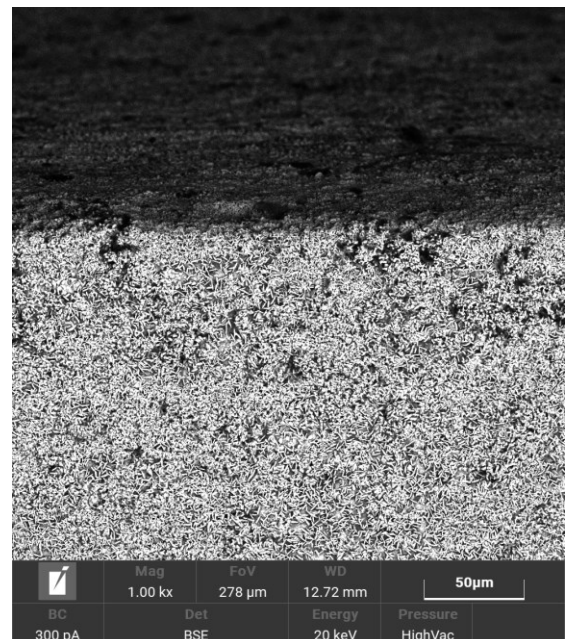
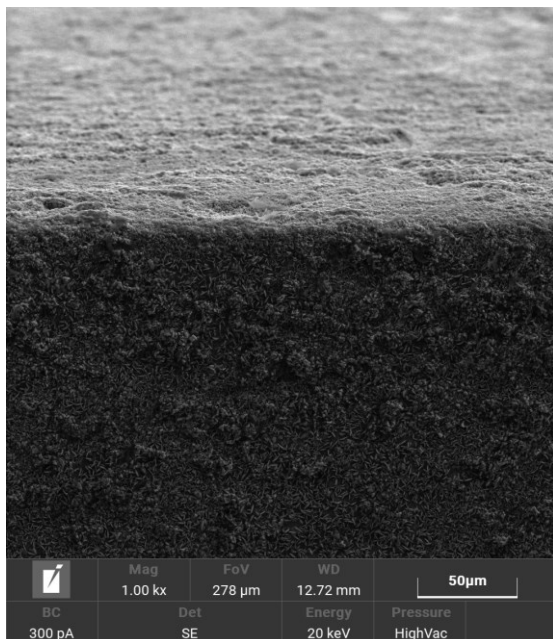


Figura 65 - Analisi SEM del campione B3 effettuata con un ingrandimento di 1000x, l'immagine acquisita con gli elettroni secondari (SED) a sinistra e quella con gli elettroni retro diffusi (BSD) a destra

In accordo con quanto visto con l'analisi diffrattometrica, dai risultati SEM emerge che in questo caso il trattamento effettuato con l'acido ossaliconon ha rimosso correttamente lo strato di ossido che risulta omogeneo e ben adeso alla superficie.

Su un'area analizzata relativa ad un ingrandimento di 3000x è stata fatta l'analisi EDS (Figura 66). In Tabella 20 è riportata la composizione chimica media dell'area analizzata e il relativo il mapping superficiale (Figura 67).

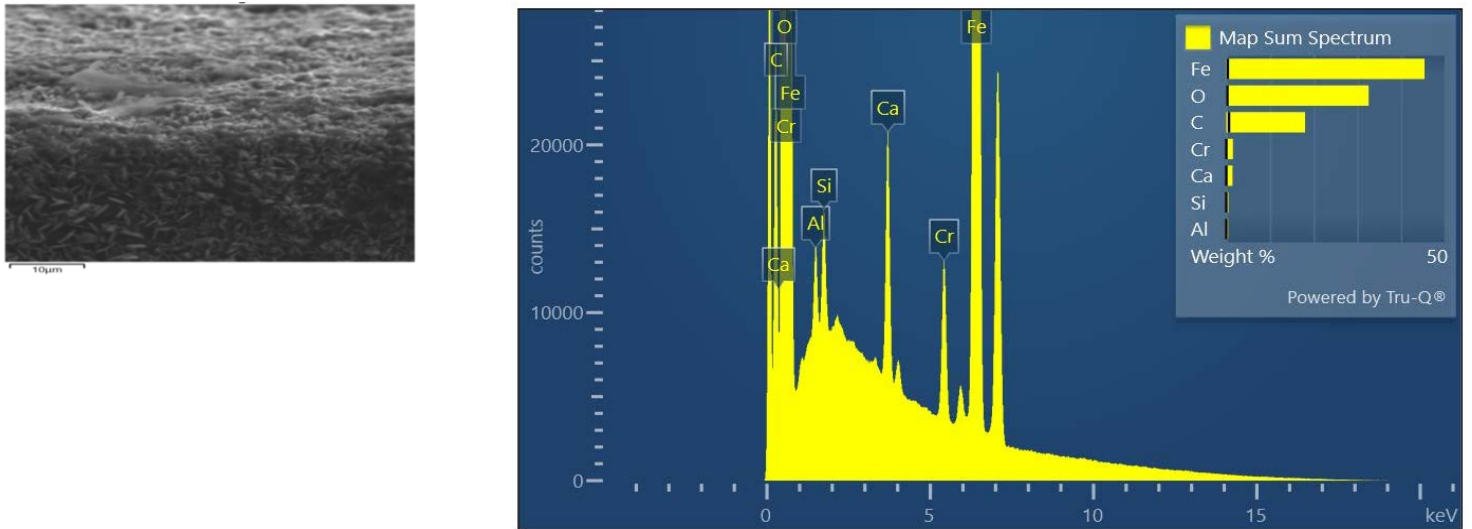


Figura 66 – Immagine SEM del campione B3 ottenuta con ingrandimento 3000x su cui è stata fatta l’analisi EDS (a destra) e relativo spettro (a sinistra)

Tabella 20 – Composizione chimica dell’area analizzata con la sonda EDS del campione B3

Elemento	Linea	Peso (%)	Errore (%)
C	K	18.07	6.2
O	K	32.62	2.6
Cr	K	1.52	2
Fe	K	45.44	3.5
Impurezze		2.35	1
Totale		100	

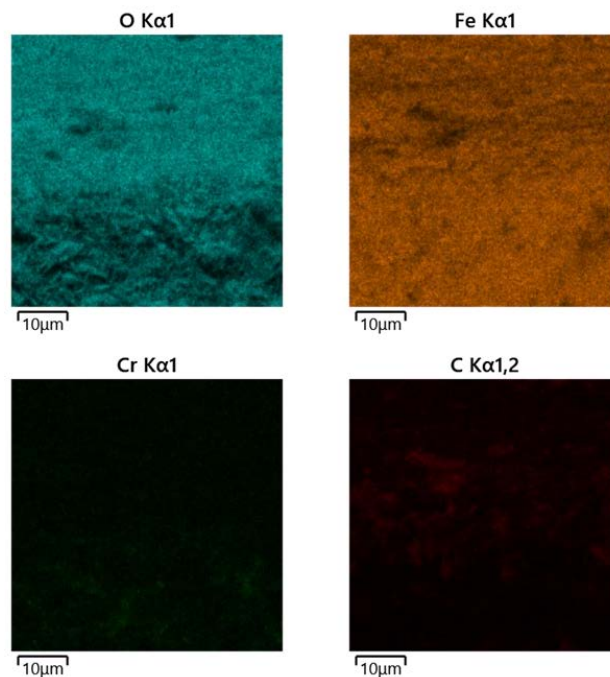


Figura 67 – Mapping superficiale della superficie analizzata con la sonda EDS del campione B3

L'analisi EDS effettuata sullo strato di ossido mostra, come atteso, che questo è principalmente composto da ossidi di ferro come chiaramente visibile in Figura 67.

- **Campione Binario C3 – T91 dopo 1500h in Solar Salt**

Le immagini sono state acquisite con un ingrandimento crescente di 200x e 1000x sono riportate, rispettivamente in Figura 68 e Figura 69. Anche in questo caso, per ogni ingrandimento, è stata acquisita sia l'immagine ottenuta con il detector per gli elettroni secondari emessi (SED) che con quello degli elettroni retro-diffusi (BSD).

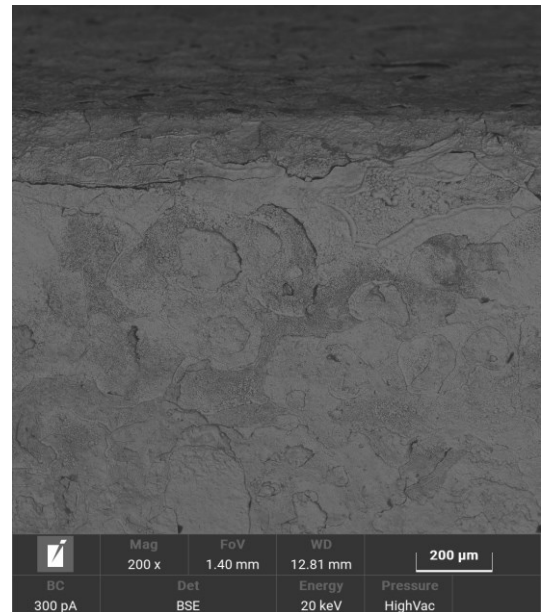
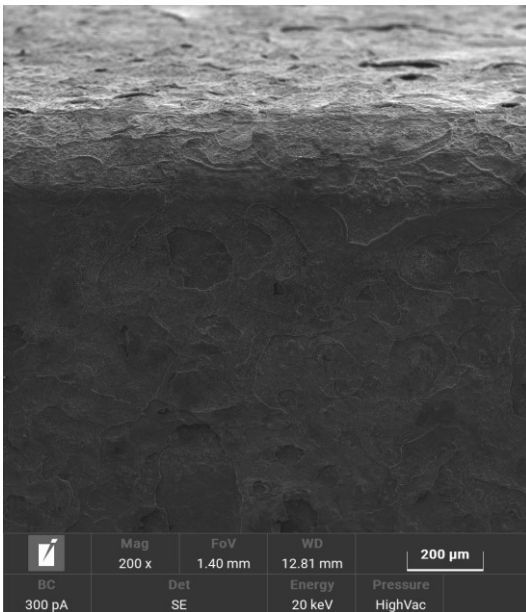


Figura 68 - Analisi SEM del campione C3 effettuata con un ingrandimento di 200x, l'immagine acquisita con gli elettroni secondari (SED) a sinistra e quella con gli elettroni retro diffusi (BSD) a destra

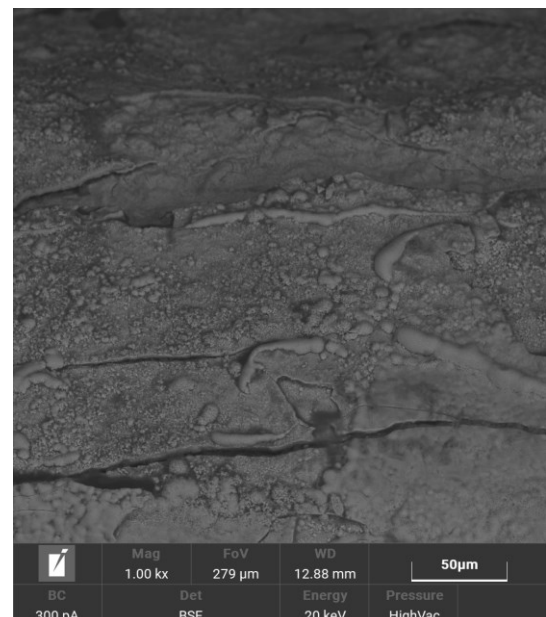
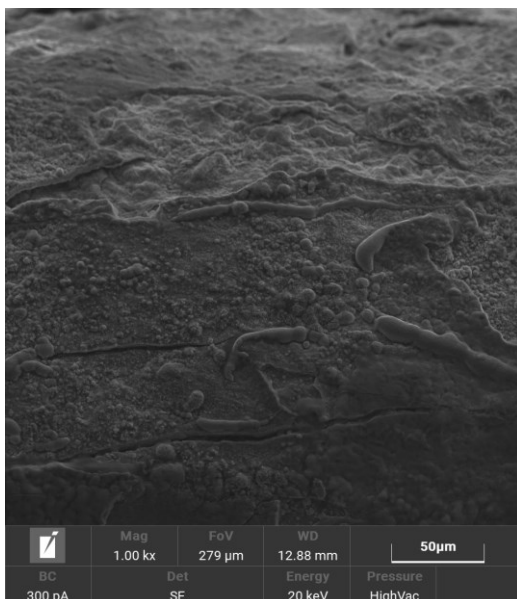


Figura 69 - Analisi SEM del campione C3 effettuata con un ingrandimento di 1000x, l'immagine acquisita con gli elettroni secondari (SED) a sinistra e quella con gli elettroni retro diffusi (BSD) a destra

Le immagini mostrano un importante ispessimento dello strato di ossido. Come visto con il campione di AISI 430 SS, il trattamento effettuato con acido ossalico non ha rimosso l'ossido superficiale impedendo una corretta analisi della matrice metallica.

L'analisi EDS è stata eseguita su un'area ottenuta da un ingrandimento di 3000 volte, i risultati sono riportati in Figura 70. La relativa composizione chimica e il mapping superficiale dei principali elementi sono riportati, rispettivamente, in Tabella 21 e Figura 71.

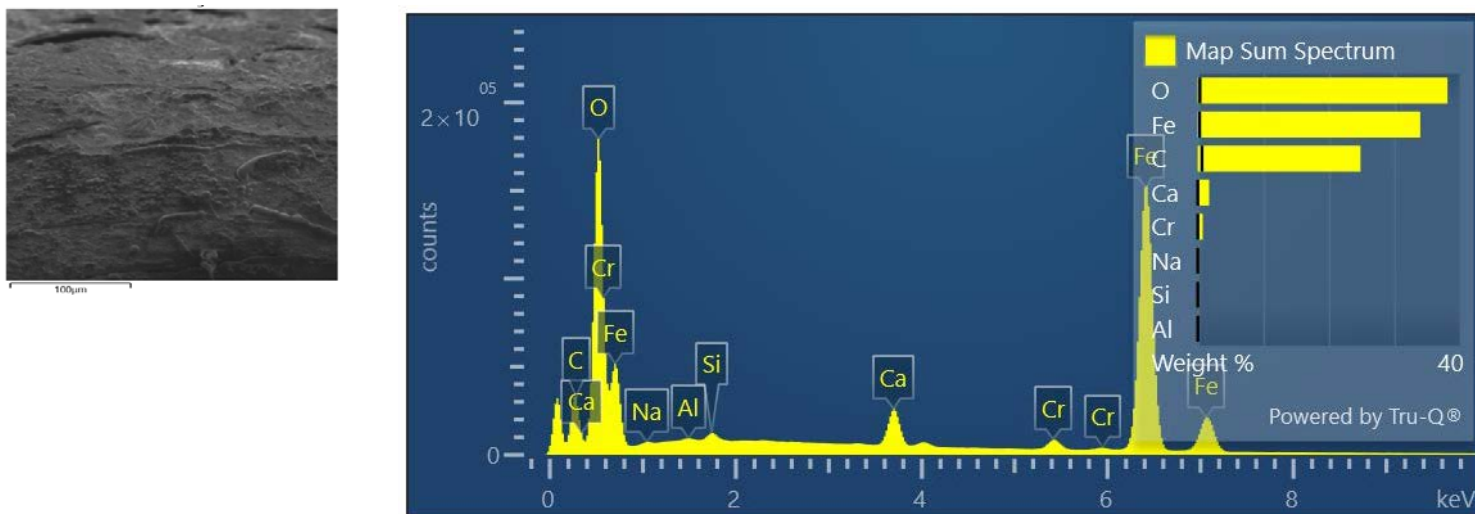


Figura 70 – Immagine SEM del campione C3 ottenuta con ingrandimento 3000x su cui è stata fatta l'analisi EDS (a destra) e relativo spettro (a sinistra)

Tabella 21 – Composizione chimica dell'area analizzata con la sonda EDS del campione C3

Elemento	Linea	Peso (%)	Errore (%)
C	K	24.86	6.5
O	K	38.14	3.4
Cr	K	0.75	1
Fe	K	33.96	3
Impurezze		2.28	1
Totale		100	

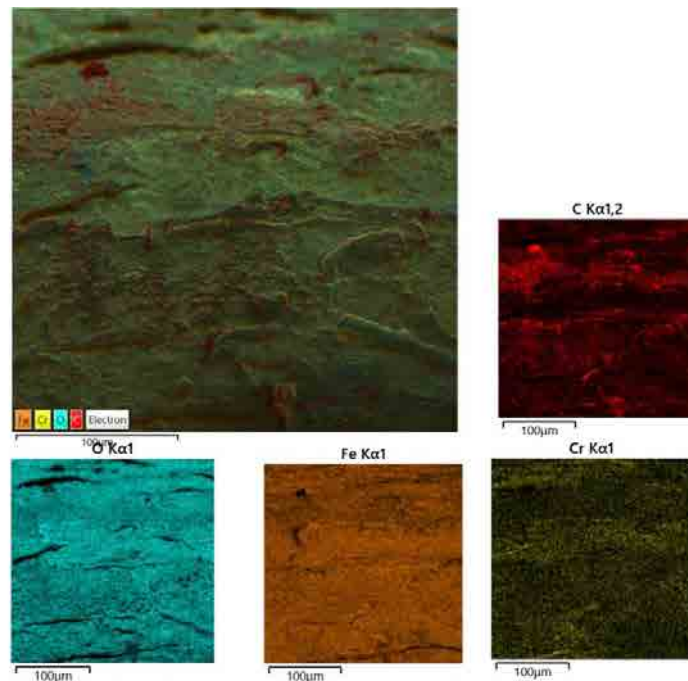


Figura 71 – Mapping superficiale della superficie analizzata con la sonda EDS del campione C3

A sostegno di quanto visto con i risultati sopra riportati, l'area analizzata con la sonda EDS mostra un'elevata concentrazione superficiale dell'ossigeno e del ferro presupponendo la formazione di ossidi di ferro.

- **Campione Binario D3 – AISI 516 Gr 70 dopo 1500h in Solar Salt**

I risultati degli ingrandimenti di 100, 200x e 1000x sono riportati, rispettivamente in Figura 72, Figura 73 e Figura 74. Per ogni ingrandimento, è stata acquisita sia l'immagine ottenuta con il detector per gli elettroni secondari emessi (SED) che con quello degli elettroni retro-diffusi (BSD).

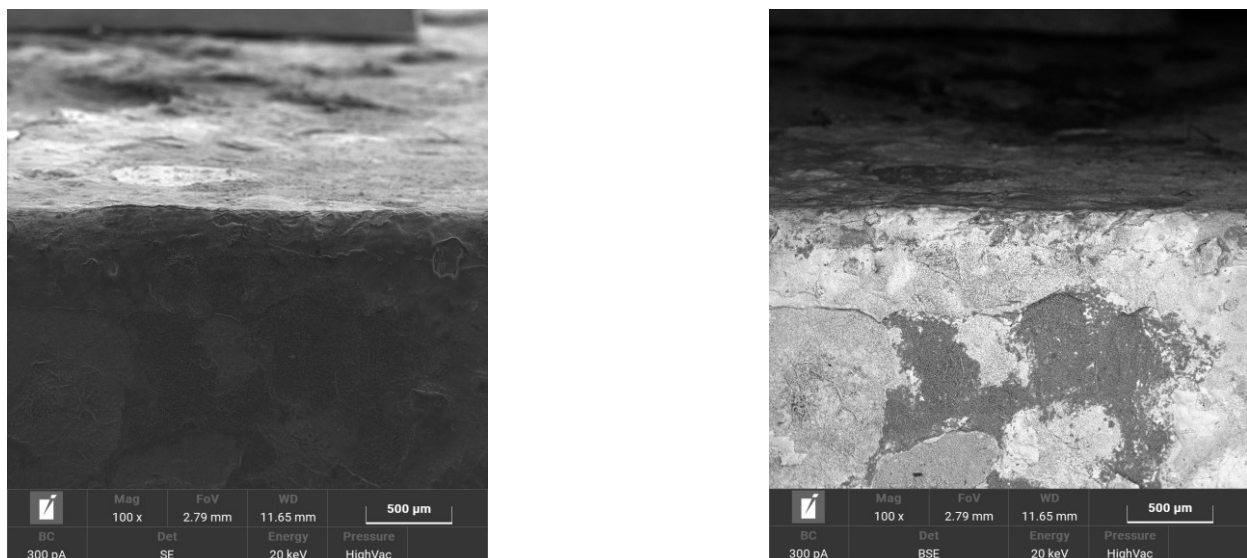


Figura 72 - Analisi SEM del campione D3 effettuata con un ingrandimento di 100x, l'immagine acquisita con gli elettroni secondari (SED) a sinistra e quella con gli elettroni retro diffusi (BSD) a destra

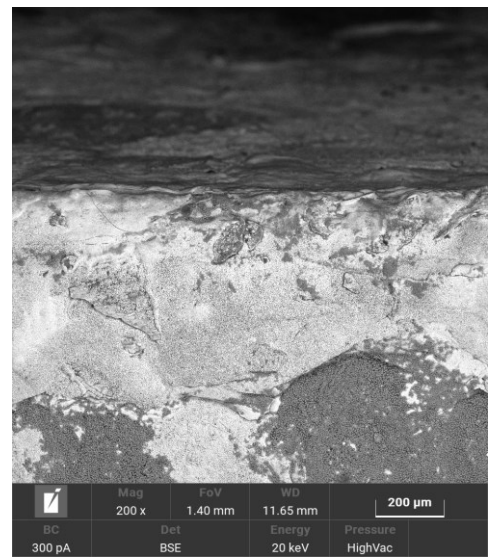
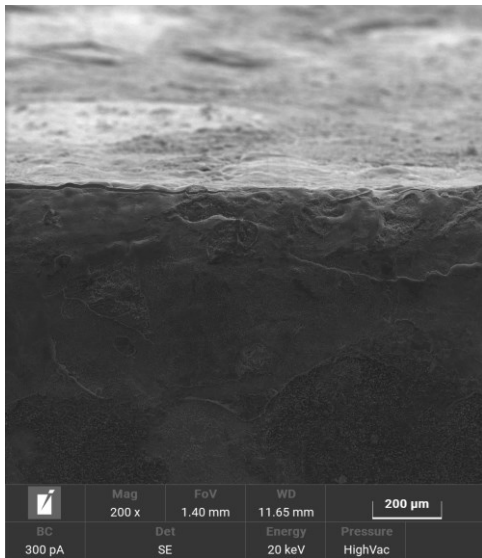


Figura 73 - Analisi SEM del campione D3 effettuata con un ingrandimento di 200x, l'immagine acquisita con gli elettroni secondari (SED) a sinistra e quella con gli elettroni retro diffusi (BSD) a destra

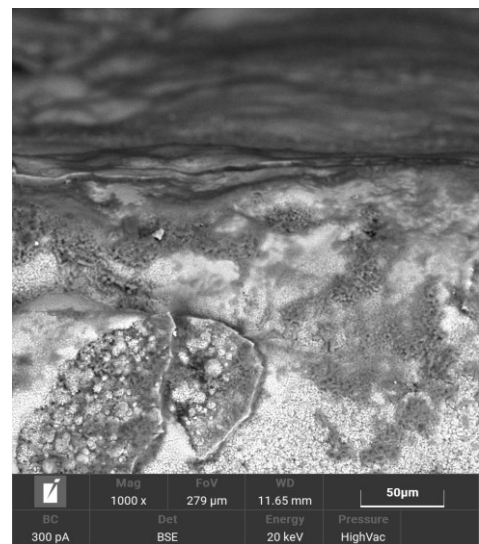
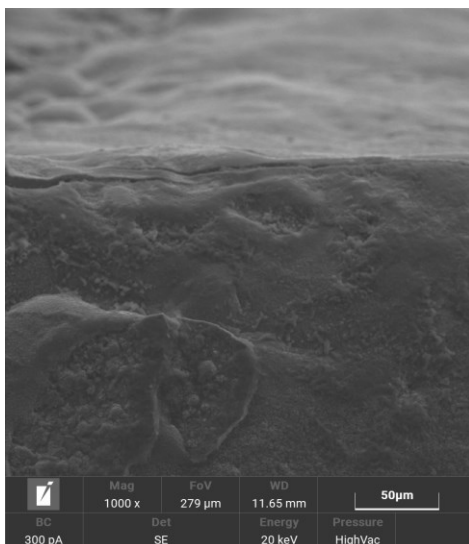


Figura 74 - Analisi SEM del campione D3 effettuata con un ingrandimento di 1000x, l'immagine acquisita con gli elettroni secondari (SED) a sinistra e quella con gli elettroni retro diffusi (BSD) a destra

Lo strato di ossido formato nel corso della prova non solo risulta fortemente ispessito ma anche piuttosto morfologicamente disomogeneo. Benché la matrice metallica non sia ben visibile, non sembra comunque aver riportato fenomeni di corrosione intergranulare (pitting).

L'analisi EDS è stata effettuata su un ingrandimento di 3000 x e viene riportata in Figura 75. La Tabella 22 e la Figura 76 mostrano, rispettivamente, la composizione chimica dell'area analizzata e il relativo mapping.

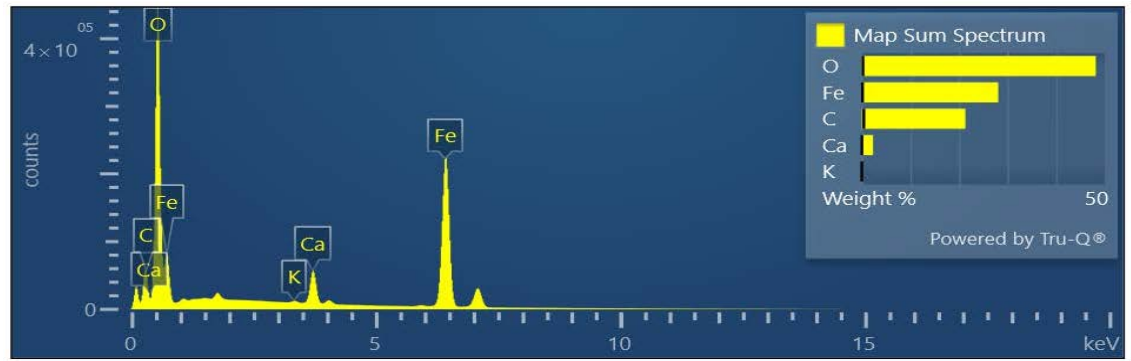
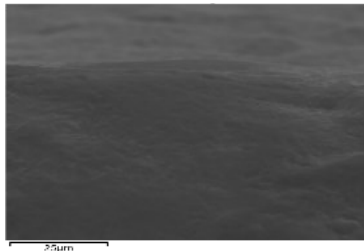


Figura 75 – Immagine SEM del campione D3 ottenuta con ingrandimento 3000x su cui è stata fatta l'analisi EDS (a destra) e relativo spettro (a sinistra)

Tabella 22 – Composizione chimica dell'area analizzata con la sonda EDS del campione D3

Elemento	Linea	Peso (%)	Errore (%)
C	K	21.34	4.1
O	K	48.15	2.5
Fe	K	28.1	1.5
Impurezze		2.41	1
Totale		100	

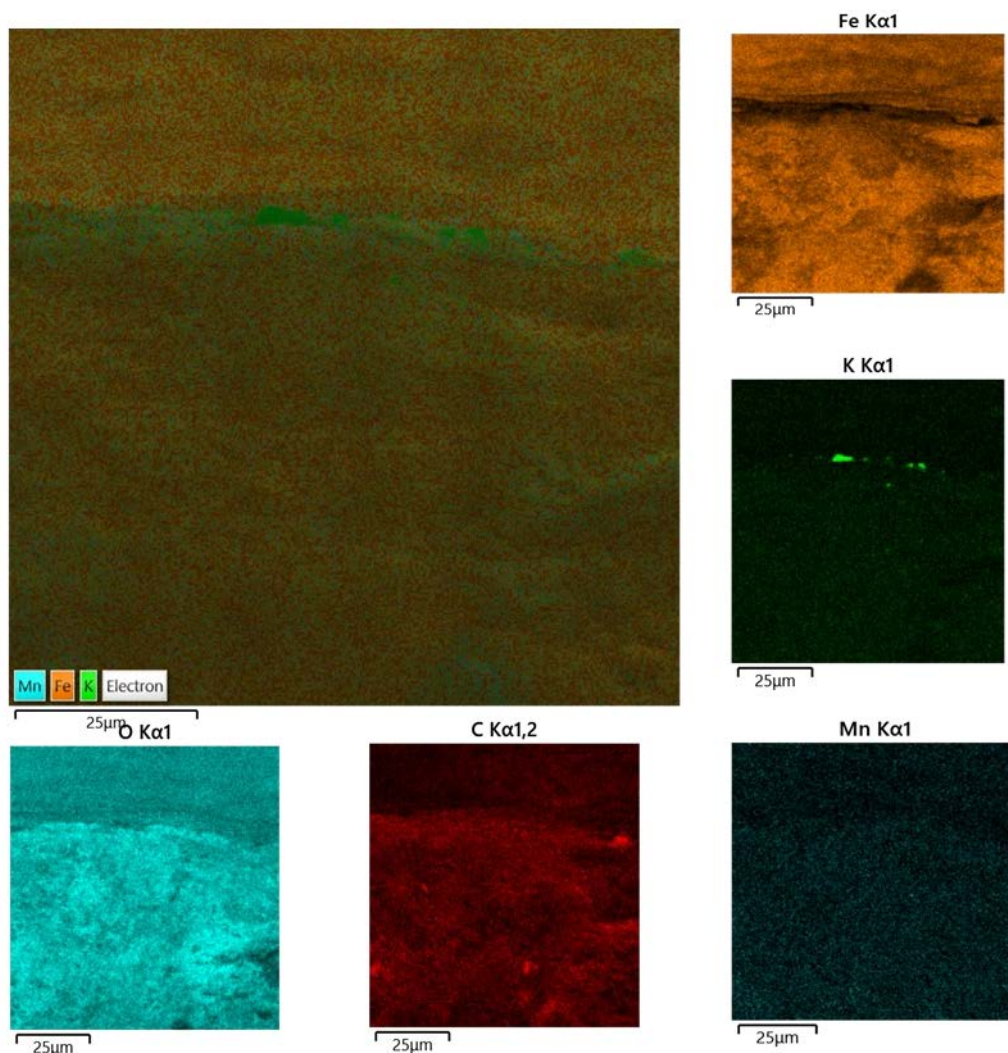


Figura 76 – Mapping superficiale della superficie analizzata con la sonda EDS del campione D3

I risultati dell’analisi EDS effettuata su un’area ottenuta da un ingrandimento di 3000 volte della superficie in esame mostrano un’elevata concentrazione dell’ossigeno e del ferro nello strato di ossido.

3.3.3 Studio della cinetica di formazione dello strato di ossido e modellazione dei risultati ottenuti

Come riportato nel dettaglio nel Report della linea di attività L.A. 1.5, l’attività sperimentale durante il test nel Solar Salt è stata anche volta a uno studio preliminare della cinetica di ossidazione della superficie dei campioni trattati. A tale scopo, per ogni acciaio in questo caso sono stati immersi nel bagno di sale 3 provini e ogni 500 ore ne è stato tolto uno per ciascun tipo (vedere paragrafo 2.2.2). Dal quantitativo di ossido formato sulla superficie dei vari provini dopo 500, 1000 e 1500 ore è stata stimata la velocità in quelle condizioni sperimentali.

I risultati ottenuti sono riassunti in Tabella 23, dove sono riportate solo le perdite di peso non normalizzate, essendo i pesi iniziali dei provini tutti uguali.

Al fine di confrontare l’entità e il trend della formazione dello strato di ossido per i vari acciai in esame l’intero set di dati ottenuti è rappresentato graficamente in Figura 77.

Tabella 23 – Evoluzione dello strato di ossido in funzione del tempo

Acciaio	Ossido 500h (mg)	Ossido 1000h (mg)	1500h (mg)
AISI 316 L	13.57	15.5	27.1
AISI 430 SS	7.25	9.52	11.5
T91	63.04	101.81	176.4
AISI 516 Gr 70	186.04	258.05	322.3

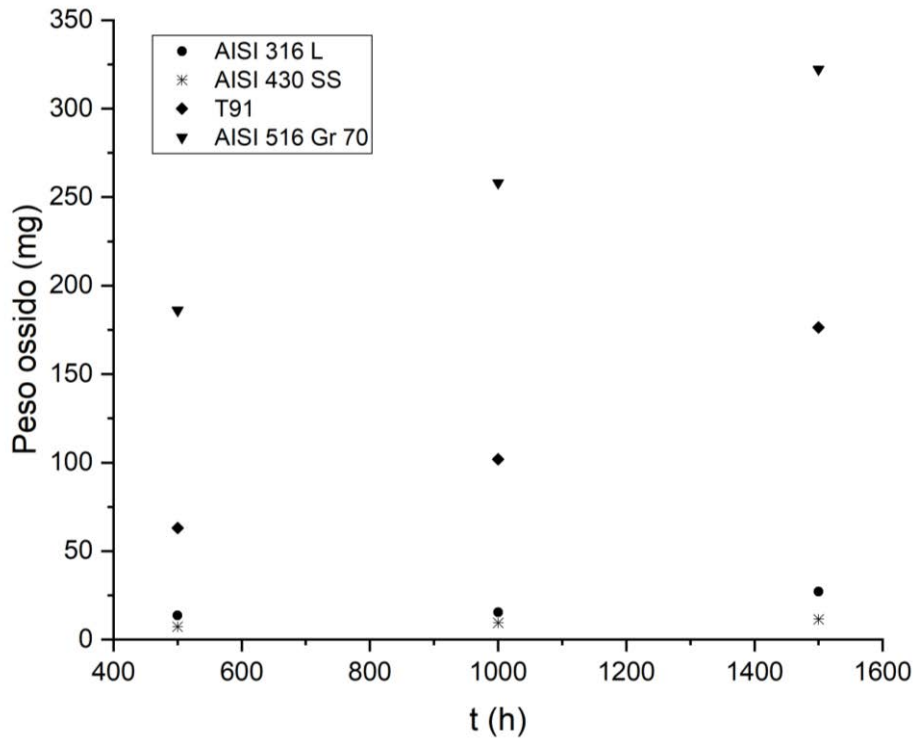
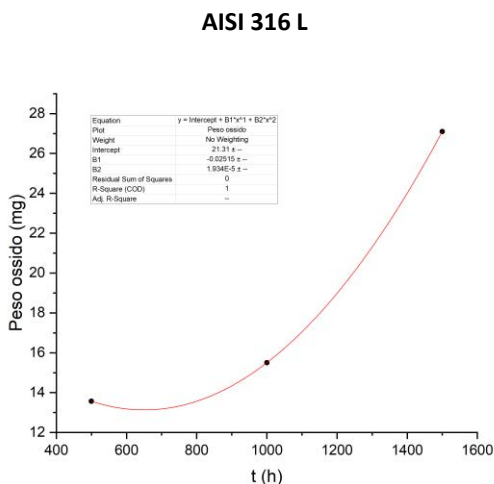
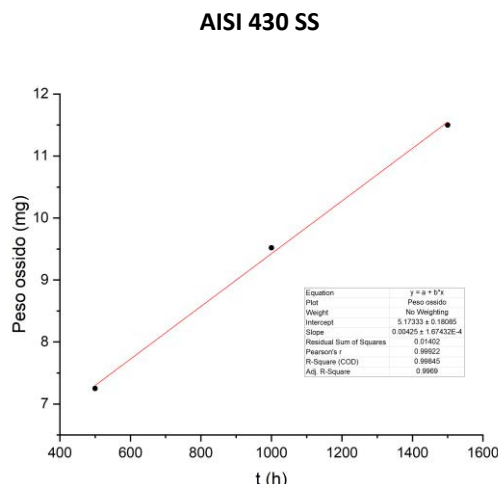


Figura 77 – Evoluzione nel tempo della formazione dello strato di ossido per i diversi acciai testati

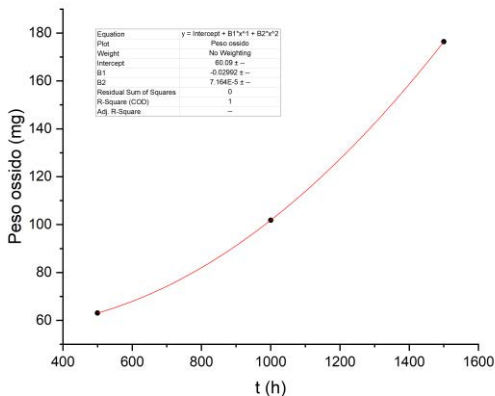
Il trend di formazione dello strato di ossido per ogni acciaio è stato utilizzato per lo sviluppo di modelli matematici predittivi che permettono di stimarne l'evoluzione nel tempo. In Figura 78 vengono riportati i dati ottenuti per i vari acciai con le relative curve di fitting mentre le rispettive equazioni di fitting in Tabella 24.



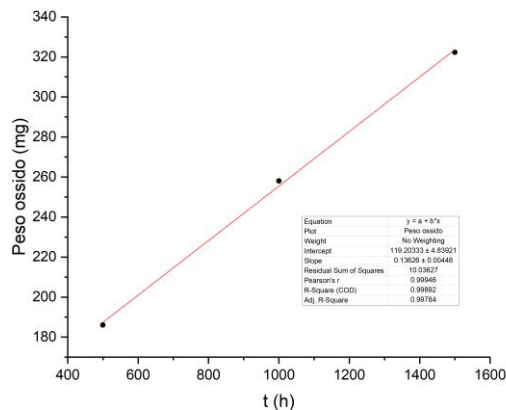
$y = 21.3 - 0.026x + 1.93 * 10^{-5}x^2$ (Eq. 1)
T91



$y = 5.17 + 4.25 * 10^{-3}x$ (Eq. 2)
AISI 516 Gr 70



$y = 60.09 - 0.03x + 7.16 * 10^{-5}x^2$ (Eq. 3)



$y = 119.2 + 0.14x$ (Eq. 4)

Figura 78 – Modellazione dei risultati

Tabella 24 – Equazioni di fitting

AISI 316 L	$y = 21.3 - 0.026x + 1.93 * 10^{-5}x^2$	(Eq. 1)
AISI 430 SS	$y = 5.17 + 4.25 * 10^{-3}x$	(Eq. 2)
T91	$y = 60.09 - 0.03x + 7.16 * 10^{-5}x^2$	(Eq. 3)
AISI 516 Gr 70	$y = 119.2 + 0.14x$	(Eq. 4)

In accordo con i risultati ottenuti dall’analisi diffrattometrica e con la microscopia elettronica, la formazione dello strato di ossido nei campioni di T91 e AISI 516 Gr.70 è più importante sia in termini quantitativi che di aumento nel tempo. È importante osservare che anche il valore dell’intercetta è congruente con quanto precedentemente visto; se da una parte con le analisi SEM (paragrafo 3.1.2) è emerso che tutti i campioni di acciaio vergini presentano uno strato di ossido, è stato anche evidente che nel caso del T91 e dell’AISI 516 Gr 70 lo spessore era notevolmente maggiore indicando una maggiore tendenza all’ossidazione in ambiente atmosferico.

Dall’analisi cinetica emerge inoltre che la formazione dell’ossido nel tempo ha un andamento lineare per i campioni di acciaio AISI 430 SS e AISI 516 Gr. 70 mentre risulta avere un trend parabolico per l’AISI 316 L e per il T91.

3.3.4 Considerazioni sui risultati ottenuti nella miscela binaria

Nelle condizioni operative in cui sono stati condotti i test descritti nel dettaglio nel report della linea di attività L.A. 1.5 (vedere paragrafo 2.2.2) le diverse tipologie di acciaio mostrano un comportamento congruente con quanto atteso e con quanto ottenuto dal primo test condotto (paragrafo 3.2.3).

Nel caso del Solar Salt occorre tenere presente le condizioni operative più aggressive, rispetto alla miscela ternaria utilizzata per il primo test, dovute alla temperatura del bulk molto più elevata. Anche in questo caso nessuno degli acciai testati sembra aver subito fenomeni di corrosione inter granulare (o pitting).

L'omogeneità e l'adesione alla matrice metallica dello strato di ossido è anche in questo caso migliore nei due acciai inox (AISI 316 L e AISI 430 SS) rispetto all'acciaio legato T91.

Per il campione di acciaio al carbonio AISI 516 Gr 70 le analisi SEM hanno evidenziato un ispessimento importante dello strato di ossido che risulta disomogeneo e mostra fenomeni di distacco dalla matrice e di sfogliatura superficiale. Lo studio della cinetica di formazione dello strato di ossido è congruente con i risultati ottenuti dalle analisi metallografiche sia per quanto riguarda la quantità che la l'ispessimento con il tempo.

4 Conclusioni

Lo studio della compatibilità tra i principali fluidi termovettori utilizzati in campo CSP e i vari materiali di costruzione è di fondamentale importanza al fine di individuare la migliore soluzione in termini di rapporto prestazioni-costi. Questo studio è stato volto allo studio dei fenomeni di corrosione che avvengono sul materiale a contatto con diverse tipologie di Sali fusi in condizioni simili a quelle di esercizio. Anche se gli acciai inossidabili sono indubbiamente i più impiegati in applicazioni che prevedano condizioni di lavoro aggressive, presentano lo svantaggio dell'elevato costo. Al contrario, l'acciaio al carbonio è il più conveniente economicamente ma è generalmente poco resistente in condizioni operative aggressive.

Pertanto, in questo studio sono state testate diverse categorie di acciaio.

Come atteso le due tipologie di acciaio inox in esame (AISI 316 L e AISI 430 SS) hanno mostrato una maggiore resistenza alla corrosione, lo strato di ossido sul materiale è risultato essere omogeneo e ben adeso apportando un'ulteriore protezione al materiale (passivazione) dopo entrambi i test. Dalle analisi dei campioni di T91 trattati nelle due diverse miscele di Sali fusi è emerso che la resistenza alla corrosione del materiale è buona nella miscela ternaria ma non nel Solar Salt.

Per quanto riguarda l'acciaio al carbonio, si ha un certo grado di resistenza con l'HITEC XL (420°C) mentre con il Solar Salt dopo 1500 la struttura è molto corrosa presentando dunque un forte descaling.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Bradshaw R.W., Meeker D.E., High-temperature stability of ternary nitrate molten salts for solar thermal energy systems, *Solar Energy Materials* 1990; 21: 51-60
- [2] Siegel N., Glatzmaier G. - Molten Salt Heat Transfer Fluids and Thermal Storage Technology - CIMTEC 2010, 5th Forum on New Materials - Montecatini Terme, Italy June 13th-18th, 2010
- [3] <https://www.metallurgicaveneta.it/wp-content/uploads/2019/03/AISI-316.pdf>
- [4] North America stainless (NAS) long products stainless steel grade sheet AISI 430 SS
- [5] <http://matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=71396e57ff5940b791ece120e4d563e0&ckck=1>
- [6] The microstructure and mechanical properties of T91 steel processed by ECAP at room temperature Author links open overlay panel Z. Q. Fana T. Hao S. X. Zhaob G. N. Luob C. S. Liao Q .F.Fanga
- [7] <http://www.matweb.com/search/datasheet.aspx?matguid=9ccee2d0841a404ca504620085056e14&ckck=1>
- [8] Gomes, M. Navas, N. Uranga,, T. Paiva, I. Figueira, T.C. Diamantino, High-temperature corrosion performance of austenitic stainless steels type AISI 316L and AISI 321H, in molten Solar Salt. *Solar Energy* 177 (2019) 408–419.
- [9] Y.Y. Chen, C.Y. Zhao, Thermophysical properties of Ca(NO₃)₂-NaNO₃-KNO₃ mixtures for heat transfer and thermal storage, *Solar Energy*, Volume 146, 2017, Pages 172-179, ISSN 0038-092X, <https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.02.033>.
- [10] Siegel N., Glatzmaier G. - Molten Salt Heat Transfer Fluids and Thermal Storage Technology - CIMTEC 2010, 5th Forum on New Materials - Montecatini Terme, Italy June 13th-18th, 2010
- [11] Reilly H.E., Gregory G.J. - An Evaluation of Molten-Salt Power Towers Including Results of the Solar Two Project - SANDIA report SAND2001-3674, November 2001
- [12] https://www.enea.it/it/Ricerca_sviluppo/documenti/ricerca-di-sistema-elettrico/biomasse/2014/rds-par2014-160.pdf