



## Ricerca di Sistema elettrico

# Sviluppo di fluidi termici avanzati per CSP: studi di compatibilità di nuove miscele di sali fusi con leghe metalliche in condizioni dinamiche

S. Sau, A.C. Tizzoni, A. Spadoni, N. Corsaro, E. Mansi, T. Delise

Sviluppo di fluidi termici avanzati per CSP: studi di compatibilità di nuove miscele di sali fusi con leghe metalliche in condizioni dinamiche

S. Sau, A.C. Tizzoni, A. Spadoni, N. Corsaro, E. Mansi, T. Delise (ENEA)

Marzo 2022

#### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 – 3ª annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

Progetto: Progetto 1.9 Solare Termodinamico

Linea di attività: LA 1.6- *Sviluppo di fluidi termici avanzati per CSP: studi di compatibilità di nuove miscele di sali fusi con leghe metalliche in condizioni dinamiche*

Responsabile del Progetto: Alberto Giaconia, ENEA

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 MATERIALI E METODI.....	6
2.1 ACCIAI TESTATI .....	6
2.2 PROCEDURA SPERIMENTALE .....	8
2.2.1 <i>Descaling dei provini</i> .....	12
3 CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA SALI SOTTOPOSTI A TEST DI CORROSIONE .....	14
3.1 METODI CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA.....	14
3.1.1 <i>Punti di inizio solidificazione e congelamento</i> .....	14
3.1.2 <i>Spettroscopia a emissione atomica al plasma a microonde</i> .....	14
3.2 RISULTATI ANALISI HITEC XL® E SOLAR SALT UTILIZZATI PER LE PROVE DI CORROSIONE .....	14
3.2.1 <i>Punti di fusione e solidificazione</i> .....	14
3.2.2 <i>MP AES</i> .....	15
4 CONCLUSIONI.....	17
5 BIBLIOGRAFIA.....	18

## Sommario

Lo studio della compatibilità fra miscele di nitrati bassofondenti ed acciai da utilizzare negli impianti solari a concentrazione CSP è di fondamentale importanza per individuare le migliori combinazioni fluido termovettore/materiali da costruzioni nei diversi intervalli operativi di temperatura e, pertanto, identificare le soluzioni impiantistiche migliori dal punto di vista dell'affidabilità e dei costi.

L'attività svolta nell'ambito della linea L.A. 1.6 rappresenta un proseguimento della LA1.5, ed è stata focalizzata sulla caratterizzazione della corrosione fra miscele di nitrati metallici, e quattro tipi diversi di acciaio rappresentativi dei materiali da costruzione utilizzati negli impianti CSP. In particolare, come per la linea precedente, sono stati selezionati il "Solar Salt", rappresentativo di miscele operanti sopra i 500°C, e una miscela ternaria commercialmente smerciata come "Hitec XL", che è invece rappresentativa di materiali bassofondenti (sotto i 150°C) e stabili fino intorno ai 400°C. Riguardo le leghe testate, sono state selezionate due diverse tipologie di acciai inox (AISI 316L e AISI 430 SS), un acciaio a basso contenuto di cromo (T91) e un acciaio al carbonio (516 gr 70).

Le prove di corrosione sono state condotte per un periodo di circa 1500 ore con entrambi i sali, utilizzando un setup sperimentale idoneo al testing in condizioni dinamiche, cioè con le miscele di nitrati portate in movimento sulla superficie dei provini metallici.

Per studiare la cinetica di formazione dello strato di ossido sugli acciai sottoposti a test di corrosione, la variazione di peso del provino in funzione del tempo di permanenza nella miscela è stata valutata utilizzando apposite metodologie standardizzate. I risultati di tale attività sono descritti nella L.A 1.7, svolta dall'Università Tor Vergata.

Alla fine di ciascuna delle due prove, le miscele di sali utilizzate sono state caratterizzate in termini di proprietà termofisiche (punti di inizio solidificazione e congelamento) e di composizione chimica (analisi MP AES), per valutare eventuali effetti di inquinamento sulle miscele a causa dei fenomeni corrosivi sui provini.

Terminate le prove di compatibilità di 1500 ore in condizioni dinamiche, i provini sono stati puliti secondo protocollo e, nell'ambito della linea LA1.8, sottoposti ad analisi metallografica (SEM/EDS/XRD) per lo studio degli strati superficiali di ossido formati, osservando l'eventuale presenza di fenomeni di pitting e di attacchi intergranulari.

## 1 Introduzione

Lo scopo della presente attività è lo studio della compatibilità chimica tra miscele di nitrati, utilizzati come fluidi termici, e materiali e componenti di impianti solari a concentrazione. Come rilevato nello stato dell'arte presente in un precedente report (linea attività LA1.5), la letteratura scientifica presenta un numero limitato di dato riguardo questo argomento, e praticamente niente in condizioni "dinamiche", dove cioè leghe metalliche sono messe in contatto con nitrati fusi in condizioni di flusso.

Il fine di questa linea di attività è quindi lo studio i queste situazioni, più realistiche riguardo a successive applicazioni pratiche dei materiali testati.

A questo scopo sono state considerate diverse tipologie di leghe metalliche: acciai inox austenitici e ferritici (AISI 316L, AISI 430SS), leghe a contenuto intermedio di molibdeno e cromo (T91), e acciai a basso contenuto di cromo ("carbon steel", 516 gr70).

Le prove di compatibilità chimica sono state eseguite investigando l'azione corrosiva esercitata da due differenti miscele di sali fusi sulle 4 categorie di acciai sopra menzionate: una miscela binaria "solar salt" ( $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$  60:40% in peso), scelta per il suo largo impiego negli impianti solari a concentrazione, ed una miscela ternaria "HITEC XL<sup>®</sup>", composta da  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$  (42.2:15.3:42.5% in peso).

Quest'ultima miscela è stata selezionata sulla base dei risultati ottenuti nella precedente annualità del PTR 2019-2021 (L.A.1.1) e della letteratura scientifica; infatti l'attenzione è stata rivolta a miscele di nitrati/nitriti di metalli alcalini o di calcio, allo scopo di identificare fluidi termici basso-fondenti e stabili almeno fino a 400 °C, tenendo inoltre in considerazione la disponibilità commerciale ed il costo di tali materiali. La miscela contenente nitrato di calcio presenta un basso costo (minore anche dell'HITECH<sup>®</sup> salt), alta reperibilità dei componenti, un basso punto di congelamento (circa 140 °C), e proprietà termofisiche, almeno lontano dal punto di congelamento, non molto diverse dal solar salt. La stabilità termica è però limitata a circa 425 °C; questo fattore impone la temperatura di utilizzo a poco più di 400 °C, ma potrebbe comunque consentire l'utilizzo di leghe meno pregiate, come "carbon steel", a contenuto di cromo relativamente basso.

I test sono stati eseguiti utilizzando un sistema sperimentale sviluppato nell'ambito del progetto europeo SFERA III (numero di GA: 823802), dove un reattore di acciaio inox (sotto aria) è fornito sia di un sistema di riscaldamento e di controllo della temperatura, che di un sistema di agitazione per una regolare movimentazione del fuso.

Per seguire la cinetica di formazione dello strato di ossido, come previsto nell'ambito della L.A 1.8, ogni circa 500 ore è stato estratto un provino per ciascun metallo considerato, che è stato successivamente sottoposto ad un trattamento chimico definito "descaling" per privarlo dello strato di ossido formatosi.

Alla fine dei due test, i sali sono stati caratterizzati in termini di proprietà termofisiche (punti di inizio solidificazione e congelamento) e di composizione chimica (analisi MP-AES, Spettroscopia di emissione atomica al plasma a microonde), per verificare eventuali effetti di inquinamento sulle miscele a causa dei fenomeni corrosivi sui provini.

Come completamento di questa attività prove, nell'ambito della linea LA1.8, verrà effettuata l'analisi metallografica (SEM/EDS/XRD) sui provini metallici testati, per investigare la resistenza dello strato superficiale alla corrosione ad alte temperature e per verificare l'assenza di fenomeni di pitting e di attacchi intergranulari.

## 2 Materiali e metodi

Facendo seguito alle attività per le prove di corrosione in condizioni statiche, descritte nella L.A. 1.5., anche per i test in dinamico sono stati selezionati gli stessi quattro tipi diversi di acciaio; in particolare, tre diverse tipologie di acciai inox (AISI 316L, AISI 430 SS, T91) e un acciaio al carbonio (516 gr 70), per poter confrontare i risultati delle prove statiche della precedente linea di attività con i test in dinamico qui descritti.

Anche per quanto riguarda le miscele di sali fusi, sono state selezionate sempre la miscela binaria comunemente utilizzata per gli impianti solari a concentrazione (denominata “solar salt”:  $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$  60:40 % in peso[1][2]), stabile fino a circa 600 °C e la miscela ternaria commercializzata come Hitec XL® ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$  42,2:15,3:42,5% in peso[2]), dato il suo basso punto di inizio solidificazione, la relativa facile reperibilità e il costo ridotto, di grande interesse sia per l’utilizzo come fluido di trasporto termico che di accumulo termico.

Le prove di compatibilità fra le miscele e i nitrati fusi in condizioni dinamiche sono state condotte per un periodo di circa 1200 ore per entrambi i sali, al limite delle temperature in cui le miscele risultano ancora stabili termicamente, rispettivamente, 390°C per Hitec XL® e 550°C per il Solar salt.

I test di corrosione condotti hanno anche permesso lo studio della cinetica di formazione dello strato di ossido. Come descritto, infatti, sono stati immersi 3 provini diversi per ogni tipologia di acciaio in esame, denominati con i numeri 1, 2 e 3 per indicare la durata di permanenza nel setup sperimentale a contatto con il sale fuso, cioè, rispettivamente, 500, 1000 e 1200 ore.

Un provino di ogni tipo è stato quindi tolto e sottoposto ad un trattamento chimico definito “descaling”, descritto in dettaglio nel paragrafo 2.2.1, 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.

### 2.1 Acciai testati

Riportiamo, per completezza, le caratteristiche delle diverse tipologie di acciai selezionate, le stesse utilizzate per i test in condizioni statiche oggetto delle linee LA1.5 e LA1.7, per avere una rappresentazione complessiva sulle varie tipologie di acciaio più utilizzate come materiale da costruzione per scambiatori, tubi, valvole e parti di pompe nell’ambito CSP.

L’acciaio **Inox** è un tipo di acciaio altamente resistente all’ossidazione grazie ad un contenuto di cromo compreso tra il 10 e il 20%. Tale caratteristica è dovuta alla loro proprietà di passivarsi in presenza di un ambiente ossidante (quindi anche in presenza di aria). La passivazione consiste nella formazione di uno strato superficiale 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 di asportazione, si riforma spontaneamente.

L’acciaio al **carbonio** è il meno pregiato, facilmente lavorabile ma anche soggetto a corrosione e modificazioni a causa delle alte o basse temperature.

- **Campione A** - Acciaio inox austenitico **AISI 316 L**.

Negli acciai inox austenitici, acciai inossidabili contenenti Cromo tra il 16 % e il 20% e di Nichel tra il 7 % e il 18%, l’aggiunta di Molibdeno (2-6%) 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 fornisce una maggior resistenza ad alta temperatura. Data la presenza di significative percentuali di componenti pregiati, gli acciai austenitici sono fra i più costosi tra gli acciai di uso comune.

La composizione dell’acciaio testato è riportata in Tabella 1.

**Tabella 1 - Composizione AISI 316L**

Elemento	Min (%)	Max (%)
C	-	0.03
Mn	-	2
Mo	2	3
Ni	10	14-15
Cr	16	18
S	-	0.03
Si	-	1
P	-	0.045

- **Campione B** - Acciaio inox ferritico **AISI 430SS**.

Questo acciaio ha un contenuto medio di Cromo compreso tra il 16 % e il 18 % e un tenore di carbonio dello 0.08 % (composizione riportata in Tabella 2). 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. L'assenza di nichel e molibdeno lo rende un prodotto meno costoso rispetto agli austenitici.

**Tabella 2 - Composizione AISI 430 SS**

Elemento	Min (%)	Max (%)
C	-	0.12
Mn	-	1
Mo	-	-
Ni	-	0.5
Cr	16	18
S	-	0.03
Si	-	1
P	-	0.04

- **Campione C** - Acciaio legato **T91** a contenuto intermedio di cromo.

L'acciaio legato T91, la cui composizione è riportata in Tabella 3, è una tipologia di materiale alto legato con ottime proprietà di resistenza meccanica e una resistenza alla temperatura fino a circa 650 °C. Si tratta di un acciaio con un contenuto di cromo inferiore rispetto ad un'inossidabile, ma in assoluto non trascurabile (circa 9%). Tale materiale può essere definito come un caso intermedio fra acciai economici a contenuto di cromo minore del 5% (in genere denominati "carbon steels") e acciai inox più pregiati. La valutazione della sua resistenza alla corrosione è interessante per un avviare lo studio della resistenza alla corrosione di leghe economiche a basso contenuto di cromo a temperature uguali o inferiori a 400 °C.

**Tabella 3- Composizione T91**

Elemento	Min (%)	Max (%)
C	0.08	0.12
Mn	0.3	0.6
Mo	0.85	1.05
Ni	0.4	0.4
V	0.18	0.25

<b>Cr</b>	8	9.5
<b>S</b>	0.01	0.01
<b>Si</b>	0.2	0.5
<b>P</b>	0.02	0.02
<b>N</b>	0.03	0.07

- Campione D** – Acciaio al carbonio **516 Gr 70**  
 Questo acciaio 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, avendo scarsa resistenza alle alte temperature e ad ambienti ossidativi aggressivi. Essendo un materiale a basso costo rispetto ad altri tipi di acciaio, esso rimane comunque il più utilizzato.

In Figura 1 sono riportati i provini vergini dei quattro tipi di acciai studiati nell’ambito del presente lavoro, già descritti nella L.A. 1.5 e qui riportati, denominati con la lettere A, B, C e D per indicare, rispettivamente, AISI 316L, AISI 430 SS, T 91 e il carbon steel 516 gr 70.



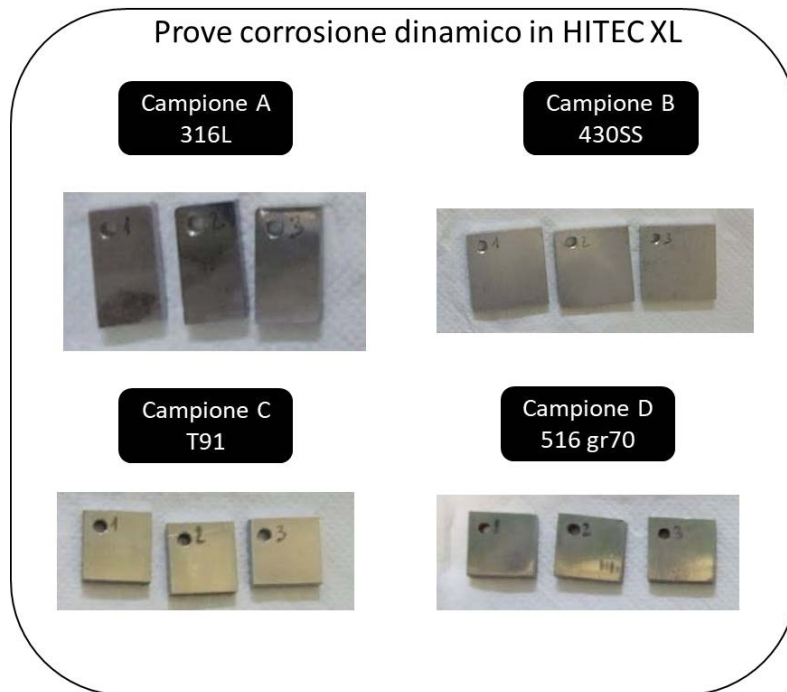
Figura 1 – Tipi di acciai studiati nell’ambito del presente lavoro

## 2.2 Procedura sperimentale

La campagna sperimentale si è svolta presso i laboratori TERIN/STSN/SCIS del centro ricerche ENEA Casaccia. Le prove di compatibilità degli acciai selezionati con le miscele di sali fusi sono state condotte utilizzando un apposito setup sperimentale per test in dinamico, costruito nell’ambito del progetto europeo SFERA III (GA 823802).

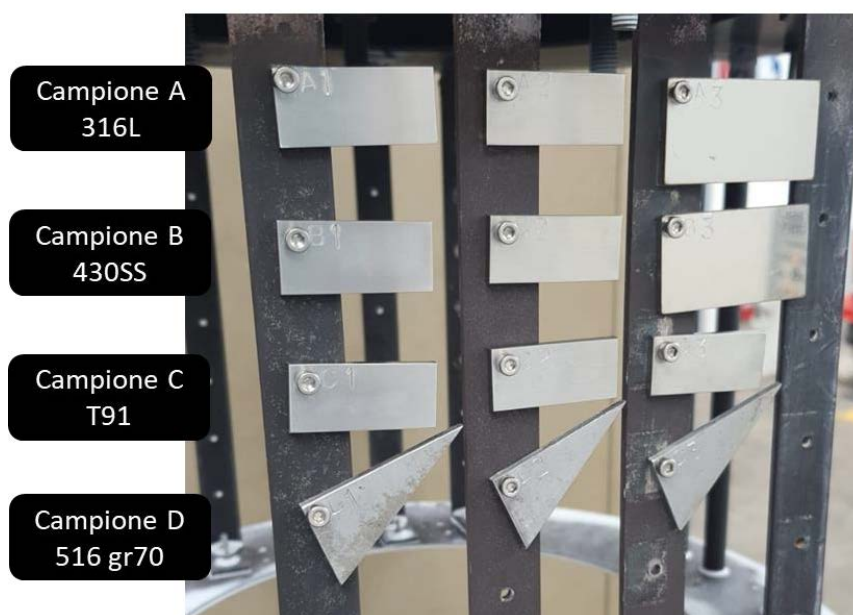
Per ogni tipo di acciaio descritto in precedenza, sono stati preparati tre provini per i due test di corrosione (Hitec XL® e Solar salt), che sono stati utilizzati per le prove; un provino di ciascun tipo vergine, non sottoposto ai test, già caratterizzato nella precedente L.A. 1.7, è stato preso come riferimento per il confronto post-trattamento, come mostrato in Figura 1. I provini sono stati tagliati e sottoposti a lappatura, per ottenere superfici uniformi e lisce, in modo da non presentare irregolarità dovute al taglio, scheggiature e deformazioni. Dopo la fase di lappatura, sono stati puliti con acqua deionizzata e sapone, poi tamponati e asciugati con carta assorbente e successivamente lavati in alcool etilico (grado tecnico) e acetone (grado tecnico) sotto cappa chimica aspirata per essere poi posti in stufa a circa 65°C per qualche minuto.

In Figura 2 sono mostrati i provini pronti per essere immersi nella miscela Hitec XL® e nella Figura 3 quelli per la prova in Solar salt, già fissati al supporto in acciaio. I provini di acciaio hanno una dimensione variabile di circa 3 x 1.5 cm per le forme rettangolari e 1.5 x 1.5 cm per quelli tagliati in forma quadrata, tutti con uno spessore di circa 3mm.



**Figura 2 – Provini di acciaio puliti e pronti per essere sottoposti alle prove di corrosione in dinamico con Hitec XL®.**

**Prove corrosione dinamico in Solar salt**



**Figura 3- Provini di acciaio puliti e pronti per essere sottoposti alle prove di corrosione in dinamico con Solar salt, fissati sul supporto in acciaio per essere immersi nel sale.**

Su ciascun provino è stato effettuato un foro in un angolo, in maniera da poterli agganciare al porta-campioni e facilitarne il posizionamento all'interno del contenitore in acciaio contenente la miscela di sale fuso (Figura 4).

Il setup sperimentale è costituito un reattore di acciaio inox, fornito di un sistema di riscaldamento, di un controllo della temperatura e di un agitatore, in grado di muovere e mantenere il sale ad un flusso di circa 0.7 m/s, per simulare il più possibile le condizioni reali di utilizzo in impianti CSP[3][4].

Sono stati pesati circa 30 kg di ciascuna miscela di sale selezionata e sono stati fusi all'interno del reattore, allontanando lentamente l'acqua, fino a raggiungere la temperatura stabilita per le prove di corrosione.

Per quanto riguarda il test con Hitec XL®, si è preferito effettuare la prova ad un massimo di 400°C, perché, a temperature superiori, comincia a diventare importante e pericoloso lo sviluppo di NOx a causa della degradazione termica del sale contenente nitrato di calcio. Per quanto riguarda il Solar salt invece, si è potuto lavorare senza problemi ad una temperatura di 550°C.

I provini, precedentemente preparati come descritto, quindi sono stati immersi all'interno del setup sotto aria a pressione atmosferica e le prove sono cominciate in continuo (per 1200 ore per ciascun sale), misurando costantemente la temperatura del sale fuso nel tempo.

In Figura 4 è mostrato un particolare del set-up sperimentale: il contenitore in acciaio in cui è stato caricato e fuso il sale per entrambi i test. Nella Figura 5 invece, da sinistra, è mostrato contenitore in acciaio con il sale fuso pronto per la prova, l'immersione dei provini di acciaio fissati ad una griglia di supporto, il sistema chiuso e coibentato e un particolare del software di controllo strumentazione.



**Figura 4 – Set-up sperimentale per le prove di corrosione in dinamico: contenitore in acciaio in cui è stato caricato e fuso il sale per entrambi i test.**



**Figura 5– Set-up sperimentale per le prove di corrosione in dinamico: da sinistra, contenitore in acciaio con il sale fuso pronto per la prova, l'immersione dei provini di acciaio fissati ad una griglia di supporto, il sistema chiuso e coibentato e un particolare del software di controllo strumentazione.**

I campioni tolti dal sistema sperimentale a 500 e 1000 ore (campioni denominati con la numerazione 1 e 2) sono stati sottoposti direttamente al trattamento di descaling, mentre i provini trattati per 1200h

(Campioni 3), essendo destinati all'analisi morfologica SEM e XRD, come riportato nella L.A. 1.8, sono stati prima caratterizzati e quindi sottoposti a descaling.

In Tabella 4 sono riassunte tutte le prove effettuate suddivise per miscela, temperatura e tempo di permanenza nel setup sperimentale.

**Tabella 4 – Riassunto prove di compatibilità effettuate**

Campione	Descrizione	Miscela	T (°C)	Tempo (h)
<b>A</b>	AISI 316 L	-	-	-
<b>B</b>	AISI 430 SS	-	-	-
<b>C</b>	T 91	-	-	-
<b>D</b>	516 Gr 70	-	-	-
<b>HITEC XL- A1</b>	AISI 316 L	Hitec XL ®	400	500
<b>HITEC XL- A2</b>	AISI 316 L	Hitec XL ®	400	1000
<b>HITEC XL- A3</b>	<b>AISI 316 L</b>	Hitec XL ®	<b>400</b>	<b>1200</b>
<b>HITEC XL- B1</b>	AISI 430 SS	Hitec XL ®	400	500
<b>HITEC XL- B2</b>	AISI 430 SS	Hitec XL ®	400	1000
<b>HITEC XL- B3</b>	<b>AISI 430 SS</b>	<b>Hitec XL ®</b>	<b>400</b>	<b>1200</b>
<b>HITEC XL- C1</b>	T 91	Hitec XL ®	400	500
<b>HITEC XL- C2</b>	T 91	Hitec XL ®	400	1000
<b>HITEC XL- C3</b>	<b>T 91</b>	<b>Hitec XL ®</b>	<b>400</b>	<b>1200</b>
<b>HITEC XL- D1</b>	516 Gr 70	Hitec XL ®	400	500
<b>HITEC XL- D2</b>	516 Gr 70	Hitec XL ®	400	1000
<b>HITEC XL- D3</b>	<b>516 Gr 70</b>	<b>Hitec XL ®</b>	<b>400</b>	<b>1200</b>
<b>Solar Salt- A1</b>	AISI 316 L	Solar Salt	550	500
<b>Solar Salt- A2</b>	AISI 316 L	Solar Salt	550	1000
<b>Solar Salt- A3</b>	<b>AISI 316 L</b>	<b>Solar Salt</b>	<b>550</b>	<b>1200</b>
<b>Solar Salt- B1</b>	AISI 430 SS	Solar Salt	550	500
<b>Solar Salt- B2</b>	AISI 430 SS	Solar Salt	550	1000
<b>Solar Salt- B3</b>	<b>AISI 430 SS</b>	<b>Solar Salt</b>	<b>550</b>	<b>1200</b>
<b>Solar Salt- C1</b>	T 91	Solar Salt	550	500
<b>Solar Salt- C2</b>	T 91	Solar Salt	550	1000
<b>Solar Salt- C3</b>	<b>T 91</b>	<b>Solar Salt</b>	<b>550</b>	<b>1200</b>
<b>Solar Salt- D1</b>	516 Gr 70	Solar Salt	550	500
<b>Solar Salt- D2</b>	516 Gr 70	Solar Salt	550	1000
<b>Solar Salt- D3</b>	<b>516 Gr 70</b>	<b>Solar Salt</b>	<b>550</b>	<b>1200</b>

Il trattamento di descaling è stato effettuato in accordo con la normativa presente nella letteratura scientifica e varia al variare della tipologia di acciaio in esame. Pesando i campioni prima e dopo il trattamento chimico è stato possibile seguire la cinetica di formazione dello strato di ossido. I reagenti utilizzati per l'attacco chimico variano in funzione della tipologia di acciaio utilizzato (fondamentalmente se inox o al carbonio), come descritto nel dettaglio di seguito nel paragrafo 2.2.1 [5].

Al termine di ogni test i provini sono stati raffreddati e lavati in acqua deionizzata calda circa a 50°-70°C per allontanare l'eccesso di sale depositatosi sulle superfici dopo il raffreddamento e successivamente sono stati immersi in acqua per circa 15-30 min. L'eccesso di acqua rimasta sulla superficie è stato poi tamponato

con carta assorbente e successivamente i provini sono stati immersi in acetone di grado tecnico per qualche secondo; infine, come ultimo passaggio della fase di pulizia, i provini sono stati tenuti per 1 minuto circa in stufa a 65°C. Un particolare della fase di estrazione a tempi diversi (a sinistra) e i provini puliti, pronti per essere trattati dopo 1000h (a destra), sono illustrati in Figura 6.



**Figura 6 - Un particolare della fase di estrazione a tempi diversi (a sinistra) e i provini estratti puliti (dopo 1000 h), pronti per essere trattati (a destra).**

I provini sono stati quindi pesati nuovamente e poi sottoposti all'analisi morfologica SEM/EDS e XRD, come descritto nella L.A.1.8. Tali analisi consentono di studiare ed osservare lo strato di ossido eventualmente formatosi e quindi evidenziare eventuali criticità.

### 2.2.1 Descaling dei provini

Come già descritto nella precedente linea di attività L.A. 1.5, viene qui riportata la tecnica di "descaling" effettuata con attacchi chimici, in cui sono state utilizzate soluzioni differenti a seconda della tipologia di acciaio sottoposto al test di corrosione.

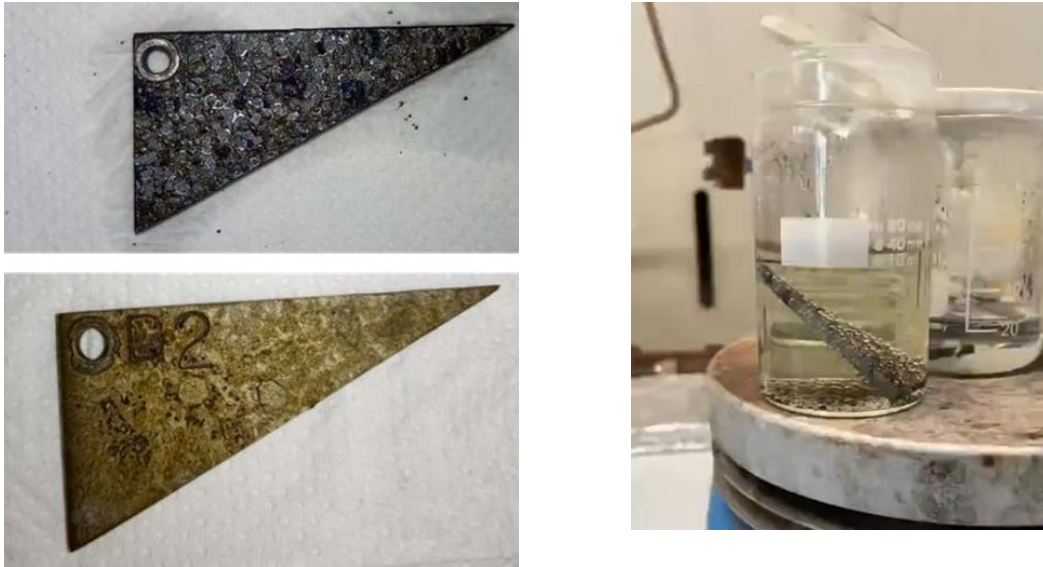
Per gli acciai inossidabili sono previsti due step[5]:

- Il primo passaggio consiste nel porre i provini in soluzione contenente idrossido di sodio (NaOH) e permanganato di potassio (KMnO<sub>4</sub>). La soluzione deve essere mantenuta in ebollizione per 30-40min (1 litro di soluzione contiene 180g di NaOH e 30g di KMnO<sub>4</sub> e, per la preparazione, si porta ad 1 litro con H<sub>2</sub>O deionizzata (H<sub>2</sub>O Millipore)).
- Il secondo passaggio consiste nel porre i provini dopo lo step 1 in soluzione contenente Ammonio citrato ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub>). Anche in questa soluzione deve essere raggiunta l'ebollizione e mantenuta per 30-40 min. Per la preparazione devono essere pesati 100g di ammonio citrato, poi portati ad 1 litro con H<sub>2</sub>O deionizzata.

Tra i due passaggi si effettua un lavaggio con H<sub>2</sub>O deionizzata e, per garantire l'efficacia dell'azione, si ripetono nuovamente i passaggi sopradescritti, facendo anche uso di una spazzola morbida per facilitare l'eliminazione dei prodotti della corrosione.

Per gli acciai al carbonio e quelli basso legati si effettua il descaling con soluzione composta da acido cloridrico (HCl 37%) e 1.3-di-n-butyl-2-thiourea. 1 litro di questa soluzione contiene 50ml di HCL 37% e 0.5g di 1.3-di-n-butyl-2-thiourea. I provini vengono posti nella soluzione appena descritta per 30-40 minuti a 60°C[5].

In Figura 7 sono riportati, a titolo di esempio, le due facce del provino D2 della prova in Solar salt ( a sinistra) e una fase della procedura di descaling (a destra); in questo caso, l'effetto della corrosione sul metallo risulta molto evidente.



**Figura 7 – Le due facce del provino D2 della prova in Solar salt (a sinistra) e una fase della procedura di descaling (a destra); in questo caso, l'effetto della corrosione sul metallo risulta molto evidente.**

### 3 Caratterizzazione chimico-fisica sali sottoposti a test di corrosione

Per verificare eventuali effetti di inquinamento sulle miscele a causa dei fenomeni corrosivi sui provini, a fine prova le due miscele di sali utilizzate sono state caratterizzate in termini di proprietà termofisiche (punti di inizio solidificazione e congelamento) e di composizione chimica (analisi MP-AES). Di seguito sono riportate, per completezza, le tecniche strumentali utilizzate, evidentemente uguali a quanto già descritto nella linea LA1.5.

#### 3.1 Metodi caratterizzazione chimico-fisica

Le caratterizzazioni sono state con le stesse apparecchiature e metodi descritti nella linea LA1.5. Qui di seguito se ne riporta un riassunto.

##### 3.1.1 Punti di inizio solidificazione e congelamento

Per la determinazione del calore specifico e dei punti di fusione (liquidus – solidus) delle miscele di sali è stato utilizzato un calorimetro differenziale DSC (Differential Scanning Calorimetry, DSC1, Mettler Toledo), posizionando sugli alloggiamenti due crogioli identici di alluminio scelti in modo da resistere alle temperature di prova senza interagire con il campione in esame. Uno dei due crogioli viene lasciato vuoto come riferimento per la misura differenziale.

I punti di fusione si determinano mediante l'identificazione dei valori di "Onset", cioè dei valori di temperatura per i quali la miscela inizia a fondere durante una rampa di riscaldamento (solidus point), e a solidificare durante un processo di raffreddamento (liquidus point). Entrambi i valori possono essere determinati mediante un metodo implementato nel software dello strumento; le rampe di temperatura utilizzate sono di 10 K/min. Indio e stagno sono stati utilizzati come standard per calibrare il calorimetro.

##### 3.1.2 Spettroscopia a emissione atomica al plasma a microonde

Per verificare eventuali effetti di inquinamento sulle miscele a causa dei fenomeni corrosivi sui provini, a fine prova i sali sono stati caratterizzati in termini di composizione chimica, utilizzando la spettroscopia a emissione atomica al plasma a microonde (MP AES 4210- Agilent).

I campioni sottoposti alle misure con MP AES sono stati preparati e sciolti in soluzione acquosa acidificata con HNO<sub>3</sub> concentrato.

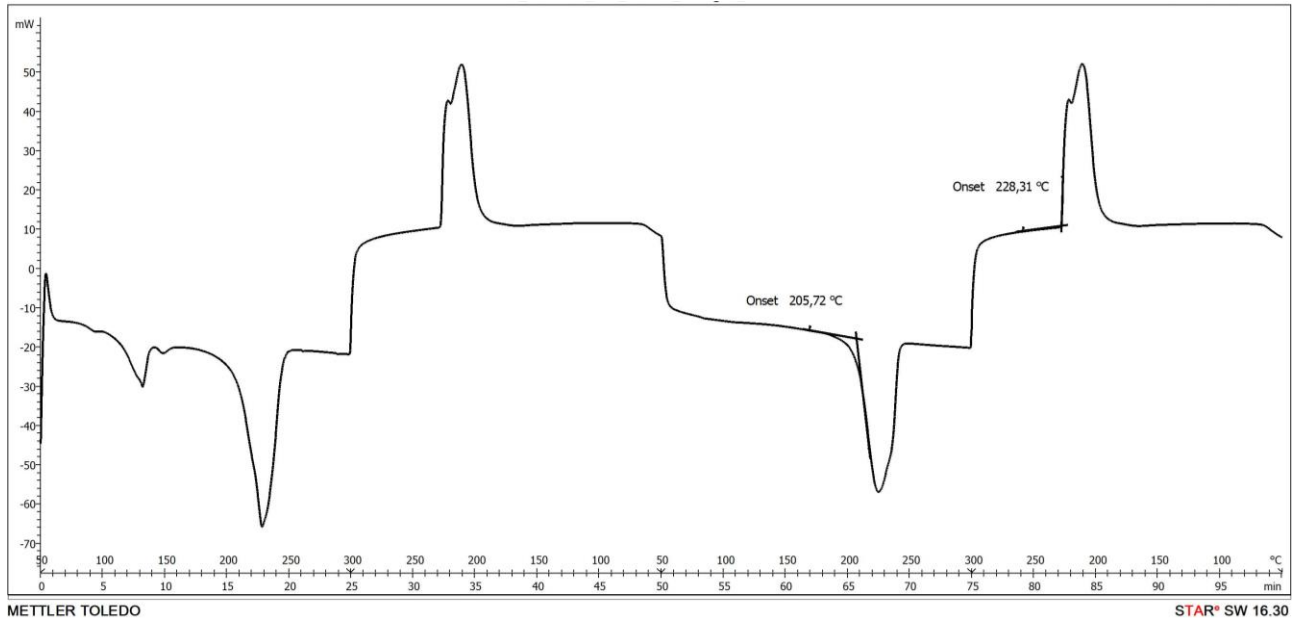
Dopo aver digerito i campioni in acido nitrico, in acido cloridrico o in acqua regia, la soluzione risultante è stata filtrata e poi portata a volume. Prima che il campione venisse iniettato nello strumento, circa 10-15ml della soluzione sono stati passati in filtri per siringa da circa 0.22µm, per salvaguardare il nebulizzatore da facili ostruzioni a causa delle piccolissime dimensioni (capillari) dello stesso.

#### 3.2 Risultati analisi Hitec XL® e solar salt utilizzati per le prove di corrosione

##### 3.2.1 Punti di fusione e solidificazione

I punti di inizio liquefazione e di inizio solidificazione di entrambe le miscele sottoposte alle prove di corrosione sono stati analizzati con la DSC. Come già discusso nel precedente report della L.A. 1.5, per la miscela Hitec XL® è difficile determinare con esattezza gli onset[6] e qui viene riportato solo il risultato per il solar salt. In Figura 8 sono riportati i picchi relativi ai punti di fusione e solidificazione, considerando il secondo ciclo di riscaldamento e raffreddamento della miscela per allontanare eventuale presenza di acqua; il primo picco rappresenta la fusione in cui la temperatura di inizio liquefazione è pari a 205°C, il

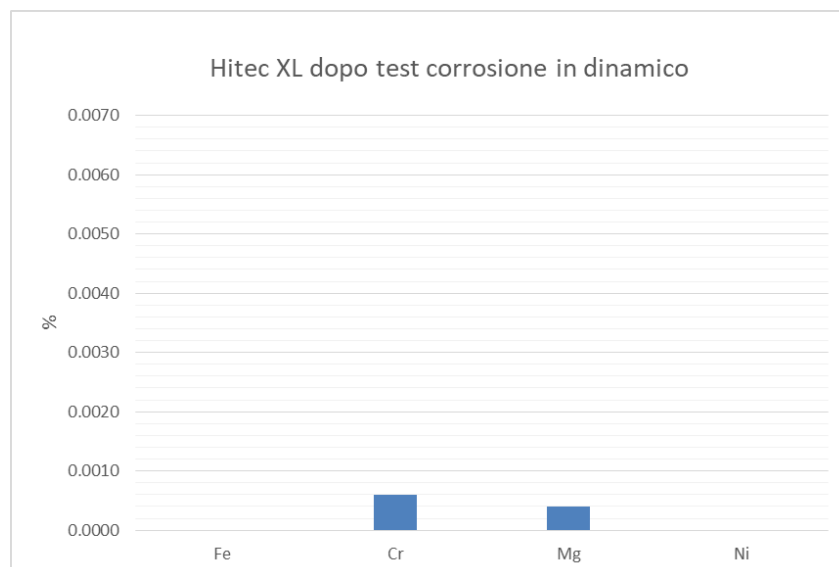
successivo corrisponde invece a quella di inizio solidificazione che è pari a 228 °C. Le temperature risultano inferiori rispetto al solar salt non sottoposto a trattamenti termici, sicuramente dovuto ad un inizio di degradazione termica a temperature elevate e quindi ad una presenza di nitriti nella miscela.



**Figura 8 – Analisi DSC su solar salt sottoposto a prova di corrosione per 1200 ore: sono evidenziati i punti di inizio solidificazione e liquefazione. La misura è stata effettuata utilizzando N<sub>2</sub> come carrier gas, con un flusso di 40ml/min.**

### 3.2.2 MP AES

Per rilevare l'eventuale presenza, anche a concentrazioni molto basse, di metalli nei sali sottoposti ai test di corrosione, sono state eseguite analisi MP AES su entrambe le miscele dopo i test. Come è possibile notare dalla Figura 9 e dalla Tabella 5, nella miscela Hitec XL® solo una piccola quantità di metalli, considerata come trascurabile, è presente.

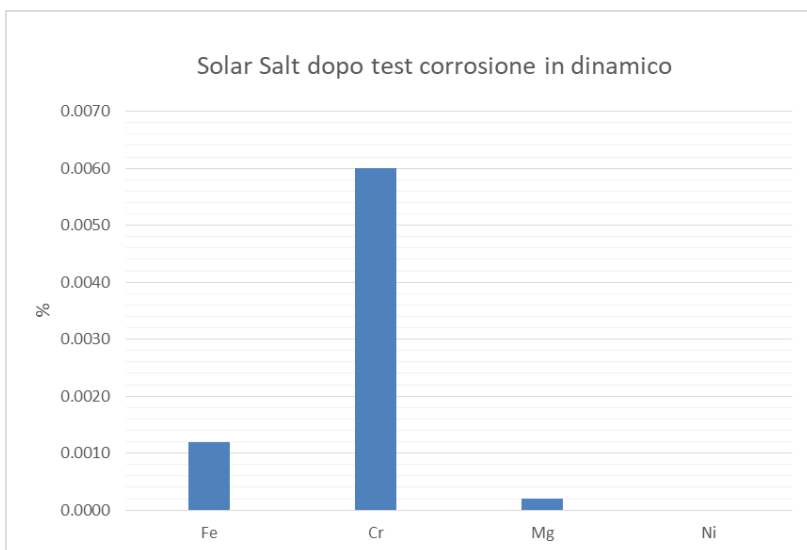


**Figura 9 – Hitec XL® - Risultati analisi MP AES**

**Tabella 5 - Hitec XL® - Risultati analisi MP AES**

<b>Metalli</b>	<b>% sul tot</b>
<b>Fe</b>	< limite
<b>Cr</b>	0.0006
<b>Mg</b>	0.0004
<b>Ni</b>	< limite

Analogamente a quanto effettuato per la miscela ternaria sottoposta al test di corrosione, sono state eseguite analisi MS AES sulla miscela binaria dopo la prova a 1200 ore; i risultati sono mostrati in Figura 9 e in Tabella 4. La presenza di cromo in quantità non trascurabile conferma l'avvenuta corrosione dei provini di metallo immersi nel sale, in questo caso più evidente a causa delle temperature più alte di utilizzo durante la prova (550°C).



**Figura 10 - Solar Salt - Risultati analisi MP AES**

**Tabella 6 – Solar Salt - Risultati analisi MP AES**

<b>Metalli</b>	<b>% sul tot</b>
<b>Fe</b>	0.0012
<b>Cr</b>	0.0060
<b>Mg</b>	0.0002
<b>Ni</b>	< limite

## 4 Conclusioni

L'attività svolta nell'ambito della linea L.A.1.6 è stata focalizzata sulla valutazione della compatibilità chimica (corrosione) tra miscele di nitrati metallici bassofondenti e leghe da utilizzare per sezioni di impianto (tubi, serbatoi, scambiatori di calore) nei sistemi CSP, lavorando a temperature vicine al limite di stabilità termica dei sali considerati, e utilizzando condizioni dinamiche per il contatto fra provini e sali fusi. Il presente studio, insieme con i risultati descritti nelle linee LA1.5, LA1.6 e L.A. 1.8, permette l'individuazione delle migliori combinazioni fluido termovettore/materiale da costruzione in diversi intervalli operativi di temperatura ed è di particolare rilevanza per l'identificazione delle soluzioni impiantistiche migliori dal punto di vista dell'affidabilità e dei costi.

La procedura sperimentale definita nel presente lavoro è basata su prove di compatibilità tra due miscele di nitrati fusi, selezionate per rilevanza e diffusione commerciale, e quattro tipi diversi di acciaio rappresentativi dei materiali da costruzione utilizzati negli impianti CSP, per un periodo di circa 1200 ore. Il setup sperimentale è principalmente costituito da un reattore di acciaio inox operante a pressione atmosferica e all'aria, fornito di un sistema di riscaldamento e di un agitatore meccanico.

Le prove di compatibilità hanno riguardato quattro diverse tipologie di acciai (AISI 316L, AISI 430 SS, T91 e 516 gr 70), e sono state effettuate fino alle massime temperature operative delle due miscele di sali, pari rispettivamente a 390°C per Hitec XL® e a 550°C per il solar salt.

Per studiare la cinetica di formazione dello strato di ossido sugli acciai sottoposti a test di corrosione, i provini, prelevati a differenti intervalli di tempo, sono stati sottoposti a "descaling" chimico, per eliminare lo strato di ossido formatosi e valutare la variazione di peso del provino in funzione del tempo di permanenza nella miscela di sali a temperatura. I risultati di tale attività sono descritti nella L.A. 1.8, svolta dall'Università Tor Vergata.

Inoltre, per verificare eventuali effetti di contaminazione sulle miscele a causa dei fenomeni corrosivi sui provini, a fine prova le miscele sono state caratterizzate a livello fisico-chimico, misurandone sperimentalmente i punti di inizio solidificazione e congelamento ed effettuando un'analisi di composizione chimica (analisi MP AES) per rilevare la presenza, di metalli quali Fe, Ni, Mo e Cr nei sali sottoposti ai test di corrosione. I risultati delle analisi hanno mostrato la presenza di quantità minime, da considerare quindi trascurabili.

## 5 Bibliografia

1. Bonk, A.; Sau, S.; Uranga, N.; Hernaiz, M.; Bauer, T. Advanced heat transfer fluids for direct molten salt line-focusing CSP plants. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2018**, *67*, 69–87, doi:10.1016/J.PECS.2018.02.002.
2. Delise, T.; Tizzoni, A.C.; Ferrara, M.; Corsaro, N.; D’Ottavi, C.; Sau, S.; Licocchia, S. Thermophysical, environmental, and compatibility properties of nitrate and nitrite containing molten salts for medium temperature CSP applications: A critical review. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2019**, *39*, 92–99, doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2018.07.057.
3. Sau, S.; Corsaro, N.; Crescenzi, T.; D’Ottavi, C.; D’Ottavi, C.; Liberatore, R.; Licocchia, S.; Russo, V.; Tarquini, P.; Tizzoni, A.C.; et al. Techno-economic comparison between CSP plants presenting two different heat transfer fluids. *Appl. Energy* **2016**, *168*, 96–109, doi:10.1016/J.APENERGY.2016.01.066.
4. Delise, T.; Tizzoni, A.C.; Menale, C.; Telling, M.T.F.; Bubbico, R.; Crescenzi, T.; Corsaro, N.; Sau, S.; Licocchia, S. Technical and economic analysis of a CSP plant presenting a low freezing ternary mixture as storage and transfer fluid. *Appl. Energy* **2020**, *265*, 114676, doi:10.1016/j.apenergy.2020.114676.
5. ASTM: G 1 – 90 (Reapproved 1999)- Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens.
6. Delise, T.; Tizzoni, A.C.; Ferrara, M.; Telling, M.; Turchetti, L.; Corsaro, N.; Sau, S.; Licocchia, S. Phase Diagram Predictive Model for a Ternary Mixture of Calcium, Sodium, and Potassium Nitrate. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 111–120, doi:10.1021/acssuschemeng.9b04472.