

Ricerca di Sistema elettrico



Produzione di idrogeno da pirolisi da biogas/biometano in
bagni fusi: analisi metallografiche dei materiali sottoposti a
test di compatibilità ad alta temperatura (LA1.9)

C. D'Ottavi, M. Battaglia, S. Licoccia

PRODUZIONE DI IDROGENO DA PIROLISI DA BIOGAS/BIOMETANO IN BAGNI FUSI:
ANALISI METALLOGRAFICHE DEI MATERIALI SOTTOPOSTI A TEST DI COMPATIBILITÀ
AD ALTA TEMPERATURA.

LA 1.9: Produzione di idrogeno da pirolisi da biogas/biometano in bagni fusi: analisi
metallografiche dei materiali sottoposti a test di compatibilità ad alta temperatura

C. D'Ottavi, M. Battaglia, S. Licoccia (Università di Roma Tor Vergata)

Dicembre 2024

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica -ENEA Piano
Triennale di Realizzazione 2022-2024

Obiettivo: Decarbonizzazione

Progetto: 1.3 - Progetto Integrato Tecnologie dell'Idrogeno

Linea di attività: LA 1.9

Responsabile del Progetto: Luca TURCHETTI, ENEA

Responsabile del Work Package: *Luca TURCHETTI*, ENEA

Responsabile Linea di Attività: ENEA

Mese inizio previsto: M19

Mese inizio effettivo: M36

Mese fine previsto: M19

Mese fine effettivo: M36

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione tra ENEA e
Centro Interdipartimentale Nanoscienze, Nanotecnologie & Strumentazione (NAST) dell'Università degli Studi di
Roma Tor Vergata

Indice

1	Risultati attesi	5
2	Risultati ottenuti.....	6
3	Prodotti attesi	8
4	Prodotti sviluppati	9
5	Analisi degli scostamenti su attività e risultati.....	10
6	Sintesi delle attività svolte	11
7	Dettaglio delle attività svolte.....	12
7.1	Risultati primo campionamento	13
7.1.1	XRD	14
7.1.2	SEM /EDS	16
7.2	Risultati secondo campionamento.....	20
7.2.1	XRD	21
7.2.2	SEM/EDS.....	23
7.3	Risultati terzo campionamento	27
7.3.1	XRD	28
7.3.2	SEM/EDS.....	30
7.4	Cinetica corrosione	36
7.5	Conclusioni	37
8	Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte.....	39
9	Pubblicazioni scientifiche.....	40
10	Eventi di disseminazione	41

Indice delle figure

Figura 1 – Foto dei Provini vergini.....	12
Figura 2 – Diffrattogrammi delle leghe vergini.....	13
Figura 3 – Foto dei provini dopo il campionamento per 100h a 1000°C.....	13
Figura 4- Difrattogramma della Lega Alloy X dopo il primo campionamento	14
Figura 5 - Difrattogramma del provino di Molibdeno dopo il primo campionamento.	14
Figura 6 - Diffrattogramma della Lega Alloy X con sputter di Al_2O_3 dopo il primo campionamento.....	15
Figura 7 - Diffrattogrammi del provino di Alloy C-276 dopo il primo campionamento.	15
Figura 8 - Immagini SEM Alloy X dopo il primo campionamento. Magnitudo 500X, 5KX, 10KX .	16
Figura 9 - EDS della superficie dopo il primo campionamento.	16
Figura 10 - Immagini SEM della superficie dopo il primo campionamento. Magnitudo 500X, 2.5KX, 10KX.	17
Figura 11 - Analisi EDS della superficie dopo il primo campionamento.	18
Figura 12 - Immagini SEM della superficie dopo il primo campionamento. Magnitudo 250X, 2.5KX, 10KX.	18
Figura 13 - Analisi EDS della superficie dopo il primo campionamento.....	19
Figura 14 - Immagini SEM della superficie dopo il primo campionamento. Magnitudo 500X, 2.5KX, 10KX.	19
Figura 15 - Analisi EDS della superficie dopo il primo campionamento.....	20
Figura 16 - Foto dei provini dopo il campionamento per 200h a 800°C	21
Figura 17 - Difrattogramma della Lega Alloy X dopo il secondo campionamento	21
Figura 18 - Difrattogramma del molibdeno dopo il secondo campionamento	22
Figura 19 - Diffrattogramma della Lega Alloy X con sputter di Al_2O_3 dopo il secondo campionamento.....	22
Figura 20 - Diffrattogramma della Lega Alloy C-276 dopo il secondo campionamento	23
Figura 21 - Immagini SEM della superficie dopo il secondo campionamento. Magnitudo 500X, 2.5KX, 10KX.	23
Figura 22 - Analisi EDS della superficie dopo il secondo campionamento.	24
Figura 23 - Immagini SEM della superficie dopo il secondo campionamento. Magnitudo 500X, 2.5KX, 10KX.	25
Figura 24 - Analisi EDS della superficie dopo il secondo campionamento.....	25
Figura 25 - Immagini SEM della superficie dopo il secondo campionamento. Magnitudo 500X, 2.5KX, 10KX.	26
Figura 26 - Analisi EDS della superficie dopo il secondo campionamento.	26

Figura 27 - Immagini SEM della superficie dopo il secondo campionamento. Magnitudo 500X, 2.5KX, 10KX.	27
Figura 28 - Analisi EDS della superficie dopo il secondo campionamento.	27
Figura 29 - Foto dei provini dopo il campionamento per 400h a 800°C.....	28
Figura 30 - Difrattogramma della lega di Alloy X dopo il terzo campionamento	29
Figura 31 - Difrattogramma del molibdeno dopo il terzo campionamento.....	29
Figura 32 - Difrattogramma della Lega Alloy X con sputter di Al ₂ O ₃ dopo il terzo campionamento.....	30
Figura 33 - Difrattogramma della Lega Alloy C-276 dopo il terzo campionamento.....	30
Figura 34- Immagini SEM della superficie dopo il terzo campionamento. Magnitudo 250X, 5KX, 10KX.	31
Figura 35 - Analisi EDS della superficie dopo il terzo campionamento.	31
Figura 36 - Immagini SEM della superficie dopo il terzo campionamento.....	32
Figura 37 - Analisi EDS della superficie di molibdeno dopo il terzo campionamento.....	33
Figura 38- Immagini SEM della superficie dopo il terzo campionamento. Magnitudo 100X, 1KX, 5KX.	34
Figura 39 - Immagini SEM in cross section dopo il terzo campionamento. Magnitudo 500X, 1KX, 2.5KX.....	34
Figura 40 - Analisi EDS della superficie dopo il terzo campionamento.	35
Figura 41 - Immagini SEM della superficie dopo il terzo campionamento. Magnitudo 100X, 500X, 2.5KX.....	35
Figura 42 - Analisi EDS della superficie dopo il terzo campionamento	36
Figura 43 - Variazione dei pesi dei provini a seguito dei tre diversi campionamenti; dal campione n.7 in poi purtroppo, data la quasi totale distruzione degli stessi, non è stato possibile inserire ulteriori valori per descrivere una cinetica del fenomeno.....	37
Figura 44 - Comparazioni tra le diverse leghe nei tre campionamenti.....	38

1 Risultati attesi

Obiettivo della presente linea di attività LA 1.9, realizzata dal Centro NAST dell'Università degli Studi di Roma Tor Vergata (UNIRM2), è l'esecuzione di analisi metallografiche (SEM/EDS/XRD) e la conseguente elaborazione dei risultati ottenuti, dei provini di materiali di contenimento per metalli fusi o miscele di sali fusi, sottoposti a test di compatibilità ad alte temperature (fino a 800-1000 °C), come descritto nella linea LA 1.6 condotta da ENEA.

L'attività si articola nelle seguenti fasi:

- analisi preliminare dei provini e definizione delle tecniche metallografiche e analitiche da utilizzare; selezione dei modelli cinetici necessari per descrivere il comportamento dei fenomeni di corrosione eventualmente presenti;
- analisi SEM/EDS, sulle superfici dei provini che serviranno per valutare la morfologia, il tipo di attacco corrosivo eventualmente presente, lo spessore e con la sonda EDS, la composizione degli strati ossidati fino all'inizio del bulk della lega metallica, fornendo informazioni complementari riguardo il meccanismo di corrosione;
- analisi XRD che permetteranno di esaminare la composizione delle fasi solide;
- rimozione dei prodotti di corrosione dei provini metallici preparati e forniti da ENEA e successiva osservazione di eventuali variazioni di peso da inserire nei modelli cinetici;

I risultati ottenuti saranno utilizzati per valutare la possibilità di utilizzare diversi tipi di materiali di contenimento per l'utilizzo con processi di pirolisi del biogas/biometano.

2 Risultati ottenuti

Per analizzare i meccanismi di corrosione tipici nelle miscele di metalli o sali fusi, nella presente LA 1.9 è stato condotto uno studio sperimentale sulla dissoluzione o ossidazione dei componenti delle leghe metalliche sottoposte a prove di corrosione statiche a contatto con la miscela di cloruri utilizzata da ENEA nella LA 1.6 per i test di pirolisi del metano. **In particolare, sono stati selezionati 4 diversi tipi di materiali: Molibdeno, C276, Hastelloy X e Hastelloy X rivestito da 55 nm di Al_2O_3 .**

Un aspetto fondamentale è stato quello di esaminare la stabilità superficiale e la degradazione del materiale.

In particolare, le attività di questa linea di attività possono essere così riassunte:

1. **Analisi preliminare e definizione delle tecniche metallografiche e analitiche:**
 - Si è iniziato con l'analisi preliminare dei provini (campioni di metallo) per comprendere le caratteristiche generali del materiale e i possibili fenomeni di corrosione.
 - Sono state definite le tecniche metallografiche e analitiche da utilizzare per esaminare in dettaglio il comportamento del materiale durante il processo di corrosione.
 - Sono stati selezionati anche i modelli cinetici per descrivere i fenomeni di corrosione.
2. **Analisi SEM (Microscopia Elettronica a Scansione) e EDS (Spettroscopia a Dispersione di Energia):**
 - È stata utilizzata l'analisi SEM/EDS per esaminare la superficie dei provini metallici. Questa tecnica ha permesso di valutare il tipo di corrosione eventualmente presente, lo spessore degli strati ossidati e la composizione chimica di tali strati fino al limite della lega metallica. mentre l'EDS ha fornito informazioni sulla composizione chimica degli strati superficiali del materiale.
 - Le mappature delle superfici metalliche hanno aiutato a studiare l'omogeneità del materiale e a ottenere informazioni sul meccanismo di corrosione.
3. **Analisi XRD (Diffrazione di Raggi X):**
 - Queste tecniche sono state utilizzate per determinare la composizione delle fasi solide presenti nei provini metallici.
 - L'analisi XRD ha permesso l'identificazione delle fasi cristalline,
4. **Rimozione dei prodotti di corrosione:**
 - Dopo l'analisi dei provini, è stata eseguita la rimozione dei prodotti di corrosione dalla superficie del metallo.
 - Successivamente, è stata osservata la variazione di peso dei provini per raccogliere dati utili per il modello cinetico di corrosione. Questo ha permesso di quantificare l'intensità della corrosione nel tempo.

Queste tecniche hanno combinato approcci microscopici, chimici e fisici per una comprensione approfondita dei fenomeni di corrosione. Tutti i materiali analizzati in questo lavoro hanno evidenziato fenomeni corrosivi significativi. In particolare, i provini di Alloy X e C-276 hanno mostrato una degradazione strutturale marcata, culminata nella disgregazione del materiale. Il campione di Alloy X rivestito con Al_2O_3 ha manifestato fenomeni di esfoliazione a partire dai bordi non protetti, sintomo di corrosione localizzata che ha compromesso l'integrità della matrice sottostante.

Tra i materiali esaminati, il molibdeno ha mostrato la maggiore resistenza alla corrosione; tuttavia, anch'esso ha subito danni, e il suo elevato costo ne limita l'applicazione su larga scala. La lega Alloy X con rivestimento in Al_2O_3 si è dimostrata la più promettente per impieghi in ambienti estremi, pur richiedendo un'ottimizzazione del processo di rivestimento al fine di garantirne l'uniformità e l'efficacia protettiva.

I dati sperimentali raccolti nell'ambito di questa Linea di Attività (LA) hanno fornito un contributo rilevante per le attività di scale-up e per la successiva analisi tecnico-economica del processo, condotta da URM1-DICMA nell'ambito della parallela LA 1.8.

3 Prodotti attesi

Non applicabile in questa LA.

4 Prodotti sviluppati

Non applicabile in questa LA.

5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Non ci sono scostamenti per questa linea di attività rispetto ai risultati attesi.

6 Sintesi delle attività svolte

Nella LA 1.9 è stato condotto uno studio sulla compatibilità delle leghe metalliche sottoposte a corrosione statica con una miscela di cloruri, utilizzata nelle prove di pirolisi del metano effettuate da ENEA nella parallela LA 1.6. L'obiettivo era analizzare la stabilità superficiale e la degradazione del materiale. Lo studio è stato suddiviso in quattro fasi:

- Analisi preliminare, per esaminare i provini e scegliere le tecniche metallografiche e analitiche adatte, definendo i modelli cinetici della corrosione.
- Analisi SEM/EDS, per studiare il tipo di corrosione, lo spessore degli strati ossidati, la composizione chimica superficiale e della matrice, la morfologia delle leghe e mappare le superfici con sonda EDS abbinata.
- Analisi XRD, per determinare la composizione delle fasi solide
- Rimozione dei prodotti di corrosione e misurazione della variazione di peso, per raccogliere dati utili ai modelli cinetici.

Questi approcci hanno migliorato la comprensione dei meccanismi di corrosione, aiutando a scegliere i materiali più adatti per la prosecuzione dello studio della pirolisi in miscele di cloruri fusi.

7 Dettaglio delle attività svolte

Le tecniche strumentali e i materiali utilizzati in questa LA 1.9 sono descritti in dettaglio nell'allegato esteso. Dopo ogni campionamento, i provini pervenuti da ENEA, ancora sigillati nella storta, sono stati estratti, lavati in un becher con acqua distillata a caldo (40 °C) per rimuovere i sali solidificati, asciugati, pesati e conservati in atmosfera inerte per evitare ossidazioni, prima delle caratterizzazioni. Il procedimento è stato effettuato per i provini del primo, del secondo campionamento e solo per alcuni del terzo, essendosi la maggioranza sbriciolati per corrosione.

Lo screening fotografico è un primo esame di massima, per conoscere le condizioni dei crogioli e della storta dopo ogni prova e i cambiamenti superficiali delle leghe.

In Figura 1 e in Figura 2 vengono mostrate le foto e i diffrattogrammi dei provini vergini per un utile confronto con le analisi successive.

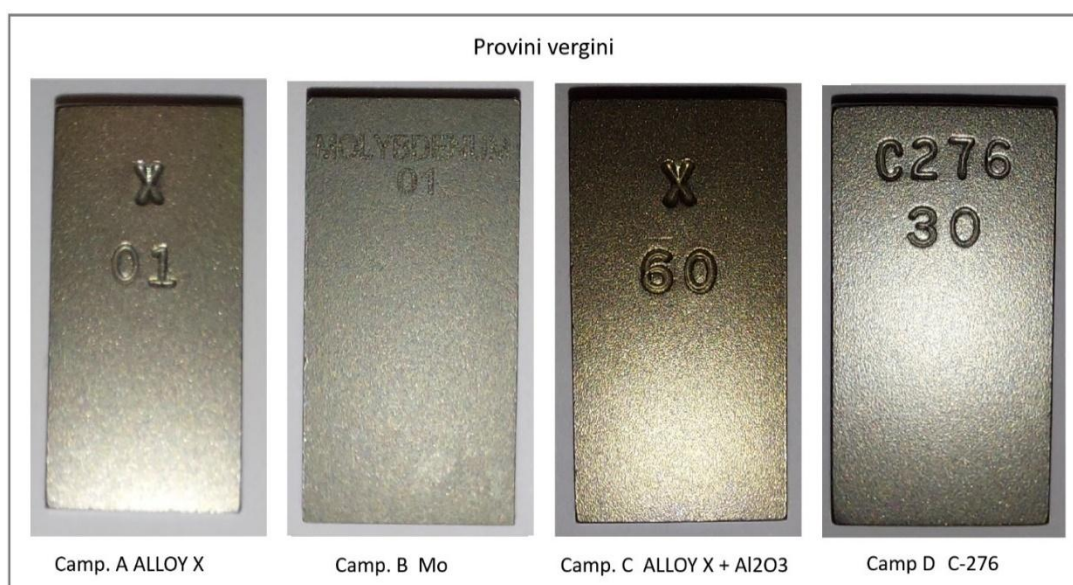


Figura 1 – Foto dei Provini vergini

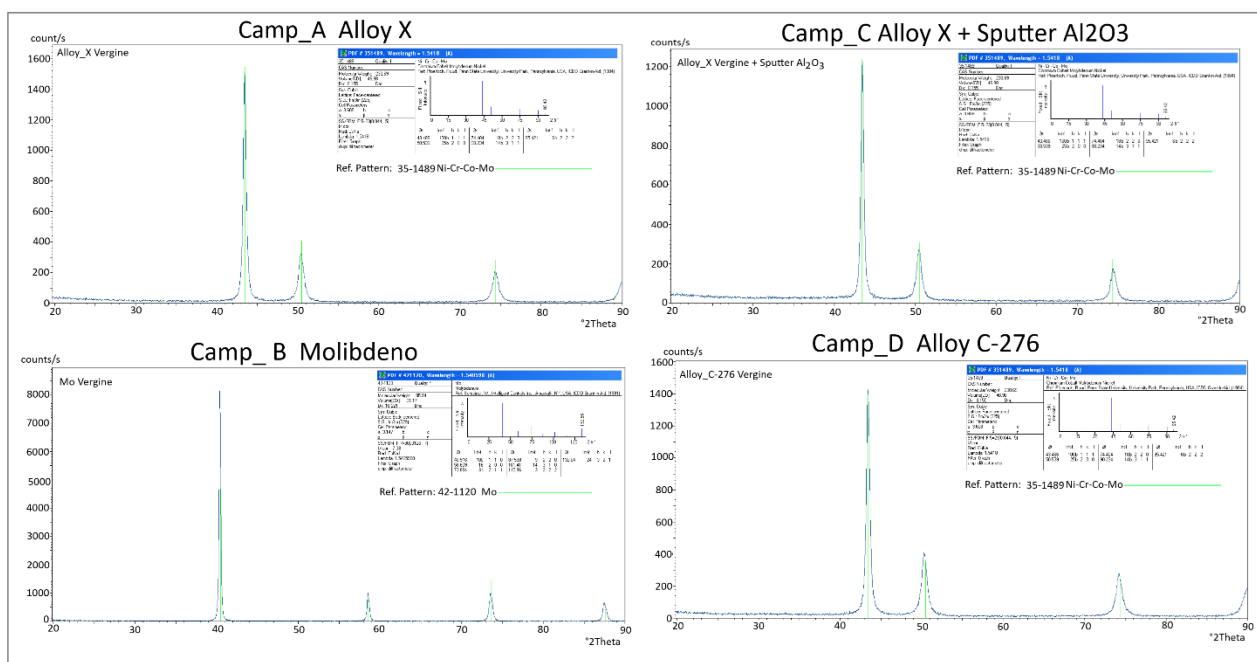


Figura 2 - Diffattogrammi delle leghe vergini.

7.1 Risultati primo campionamento

Il setup progettato da ENEA è descritto nella LA 1.6 e riportato nell'allegato tecnico esteso anche in questo report. La storta proveniente da ENEA è stata presa in consegna, per analizzare i primi 12 campioni del primo campionamento interrotto dopo 100 ore a 1000 °C a causa di una perdita di inertizzazione. Una volta aperta, si sono delineati i problemi generati dalla fuoriuscita dei sali della miscela quinquaria a causa della loro alta volatilità a $T > 900\text{ °C}$ (LA 1.6), andando ad intaccare e corrodere l'intera storta. I danni sono evidenti e i crogioli sono vuoti all'interno, i provini non sono immersi nel sale anche perché i tappi in allumina non hanno garantito completamente l'ermeticità dei crogioli. In Figura 3, le immagini dei provini dopo il lavaggio, si cominciano a delineare i primi segni di deterioramento.



Figura 3 - Foto dei provini dopo il campionamento per 100h a 1000°C

7.1.1 XRD

L'analisi XRD dopo il primo campionamento viene di seguito descritta per ogni classe di materiali (Figura 4 - Figura 7).

Camp A Lega Alloy X

Si evidenzia la presenza di magnetite in discrete quantità, ma non è possibile ottenere altre informazioni da questo tipo di screening.

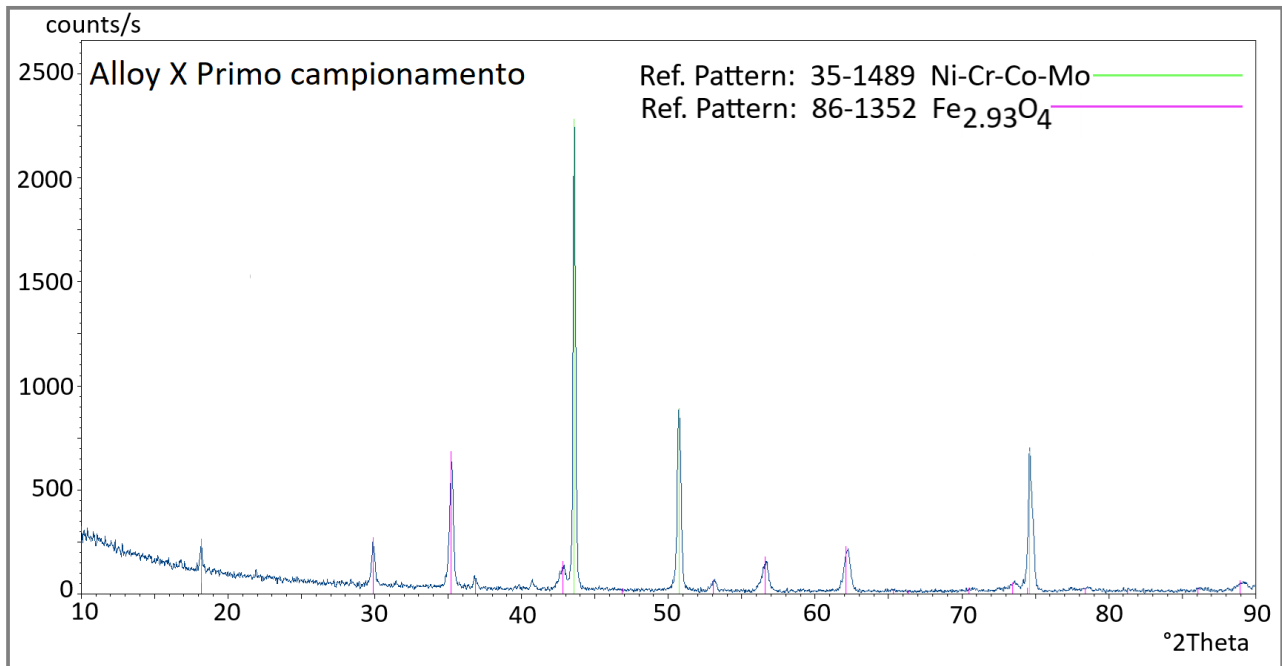


Figura 4- Difrattogramma della Lega Alloy X dopo il primo campionamento

Camp B Molibdeno

L'analisi X del molibdeno evidenzia la formazione di nitrato di molibdeno in piccole percentuali, che tendenzialmente ne aumenta la resistenza alla corrosione.

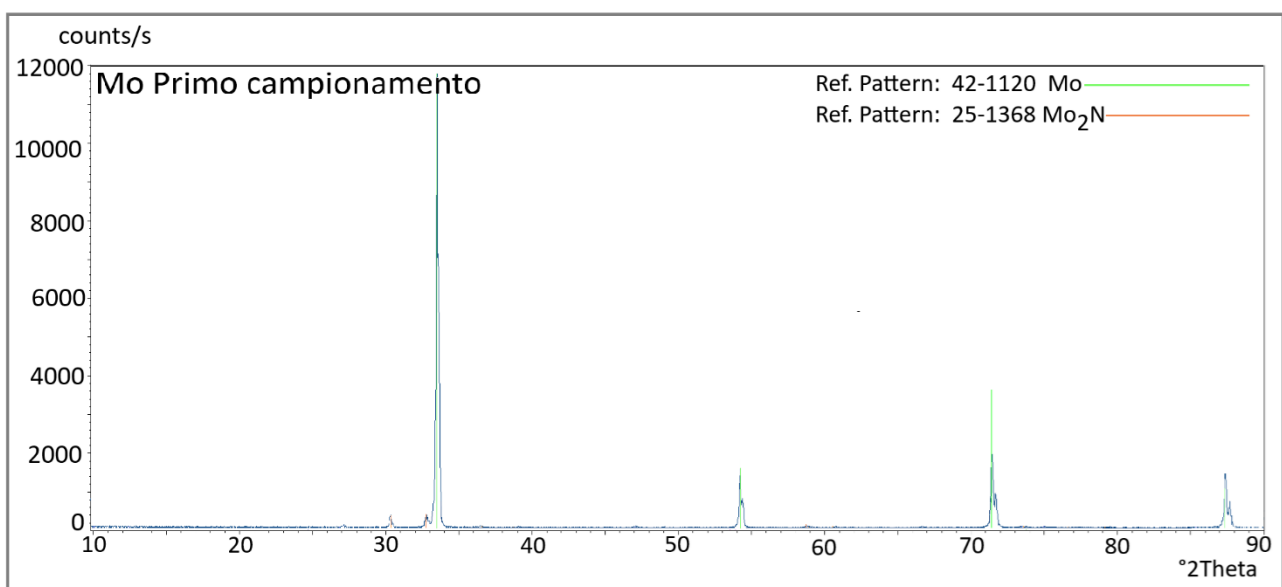


Figura 5 - Difrattogramma del provino di Molibdeno dopo il primo campionamento.

Camp C Lega Alloy X + sputter Al_2O_3

L'analisi XRD dei provini di questa lega rivestita indica una minor presenza di magnetite rispetto alla lega Alloy X non rivestita, a dimostrazione del fatto che lo sputter di allumina ne ha protetto la superficie. Non è visibile la fase di allumina Al_2O_3 depositata essendo troppo sottile per essere rilevata con geometria non radente utilizzata in questa campagna di caratterizzazione.

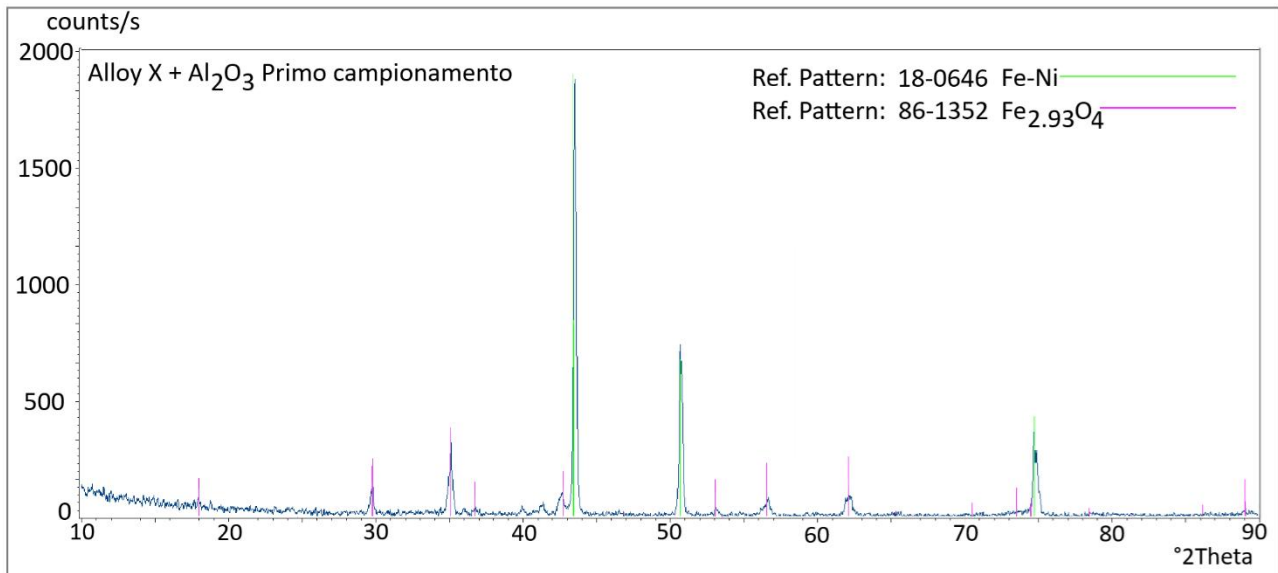


Figura 6 - Diffrattogramma della Lega Alloy X con sputter di Al_2O_3 dopo il primo campionamento.

Camp D Lega Alloy C-276

L'analisi XRD di questa lega dopo il primo campionamento, evidenziano ossidi di Fe e Ni in quantità non trascurabile. Le analisi SEM ne confermano la presenza.

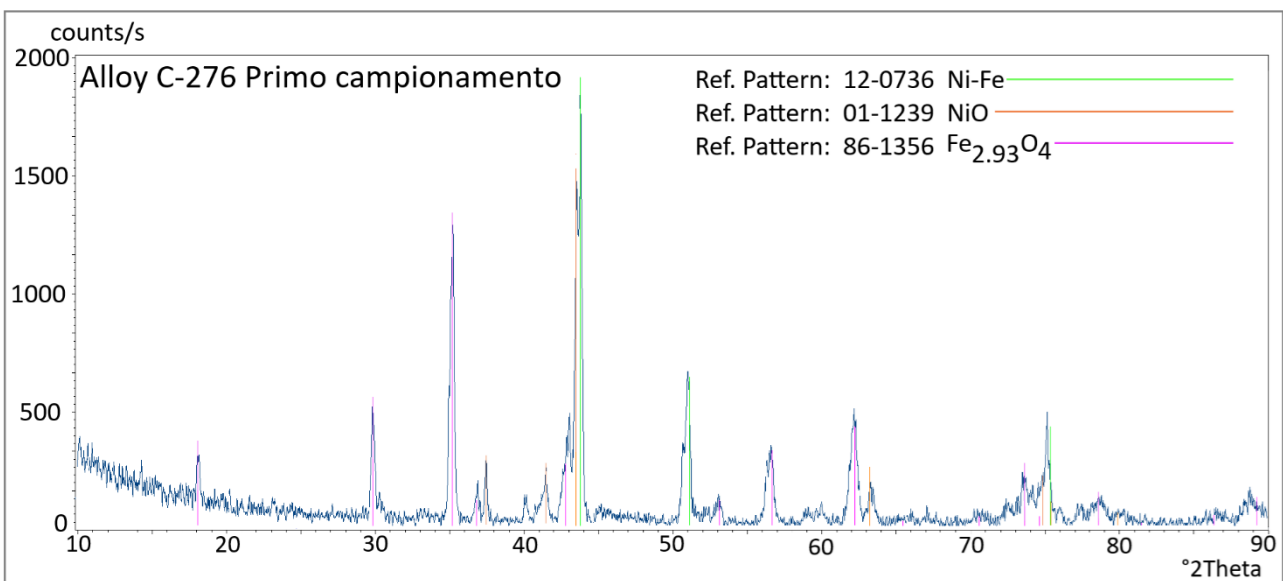


Figura 7 - Diffrattogrammi del provino di Alloy C-276 dopo il primo campionamento.

7.1.2 SEM /EDS

Camp A Lega Alloy X

Le analisi SEM della lega A Alloy X (Figura 8) dopo il primo campionamento mostrano una matrice non integra, con cavità e fessurazioni e uno strato di magnetite (Fe_3O_4), come evidenziato dagli XRD, non compatto e disomogeneo. La mappa EDS (in Figura 9), mostra anche ossido di Cromo che si sta formando in superficie. La presenza di ossido come specie chimica osservata, dimostra che all'interno della storta è penetrata aria ad ulteriore conferma della perdita di inertizzazione dell'apparato.

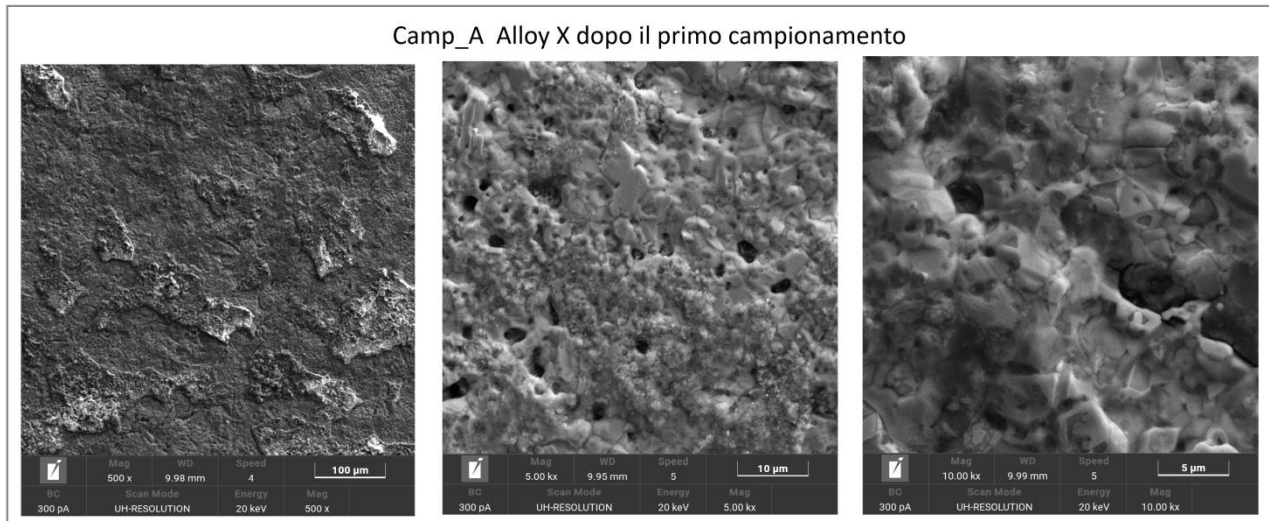


Figura 8 - Immagini SEM Alloy X dopo il primo campionamento. Magnitudo 500X, 5KX, 10KX

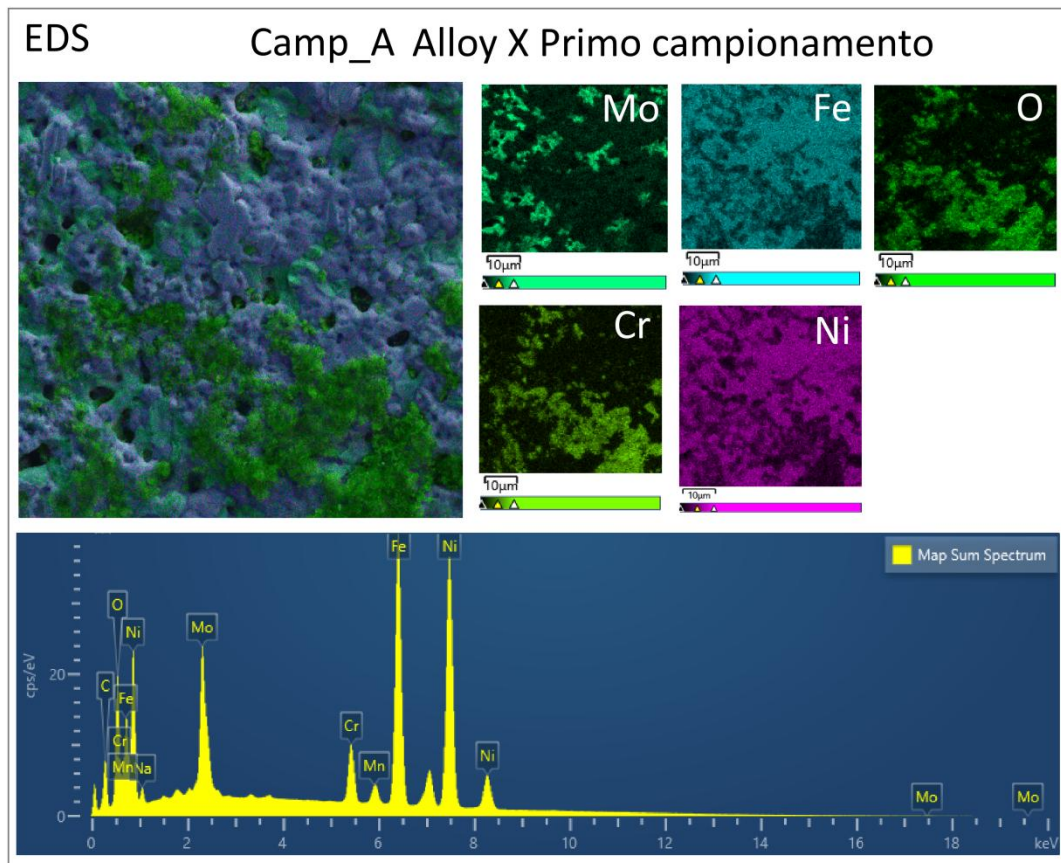


Figura 9 - EDS della superficie dopo il primo campionamento.

Camp B Molibdeno

Le analisi SEM ed EDS di queste matrici di Molibdeno (in Figura 10 e Figura 11) rivelano una stratificazione di Ferro non omogeneamente diffuso sulla superficie, proveniente probabilmente dalle pareti del contenitore in Inconel, corrose per il contatto con il sale fuoriuscito dai crogioli; in Figura 3, vengono mostrate le condizioni del sistema e dei crogioli a conclusione del primo arresto forzato.

Le immagini EDS mostrano meglio lo strato, il ferro è puro, non è legato all'ossigeno per formare l'ossido, è presente diffusamente su tutta la superficie e sembra avere una discreta adesione. Lo strato è molto sottile, motivo per il quale non è stato rilevato come fase all'analisi ai Raggi X di Figura 5.

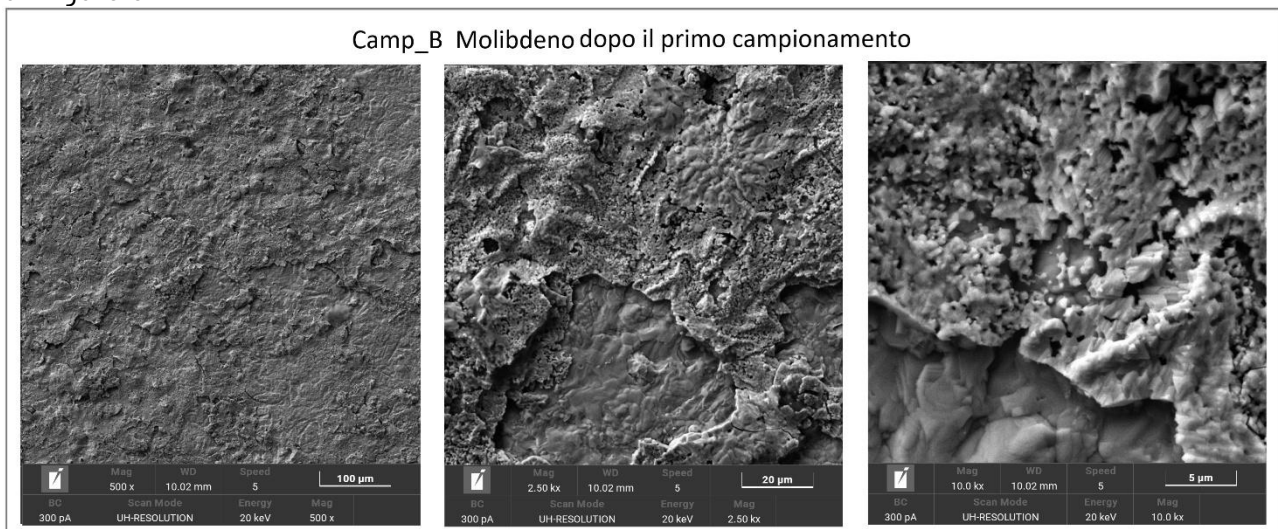


Figura 10 - Immagini SEM della superficie dopo il primo campionamento. Magnitudo 500X, 2.5KX, 10KX.

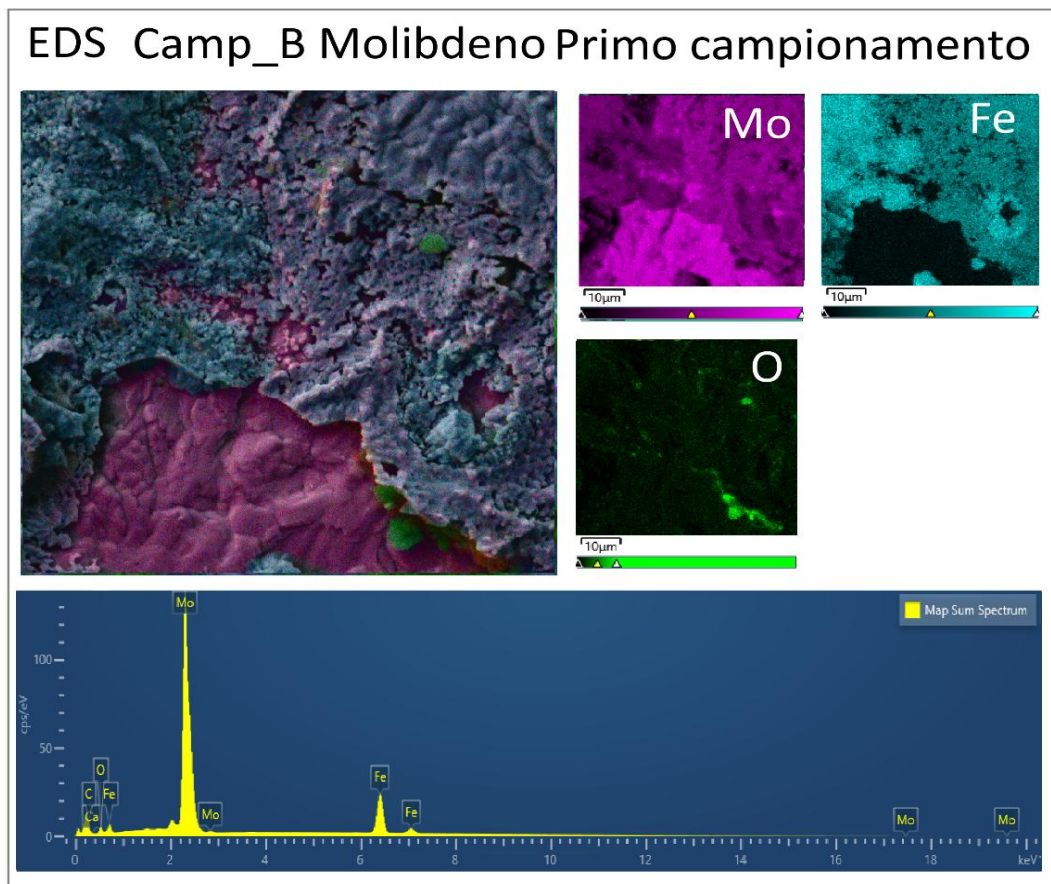


Figura 11 - Analisi EDS della superficie dopo il primo campionamento.

Camp C Lega Alloy X + coating Al_2O_3

Le immagini SEM della lega A Alloy X con coating di Al_2O_3 dopo il primo campionamento, sono molto simili a quelle dei provini senza sputtering, anche se qui la matrice sembra più integra, sono presenti magnetite (Fe_3O_4) come evidenziato e descritto all'analisi ai Raggi X di Figura 6, ossido di manganese Mn_2O_3 , in quantità minima e allumina, distribuita omogeneamente sulla superficie dei provini, ad indicare l'inesistenza di un processo di corrosione, ma solo di deposizione in alcuni punti di ossido di ferro e ossido di manganese.

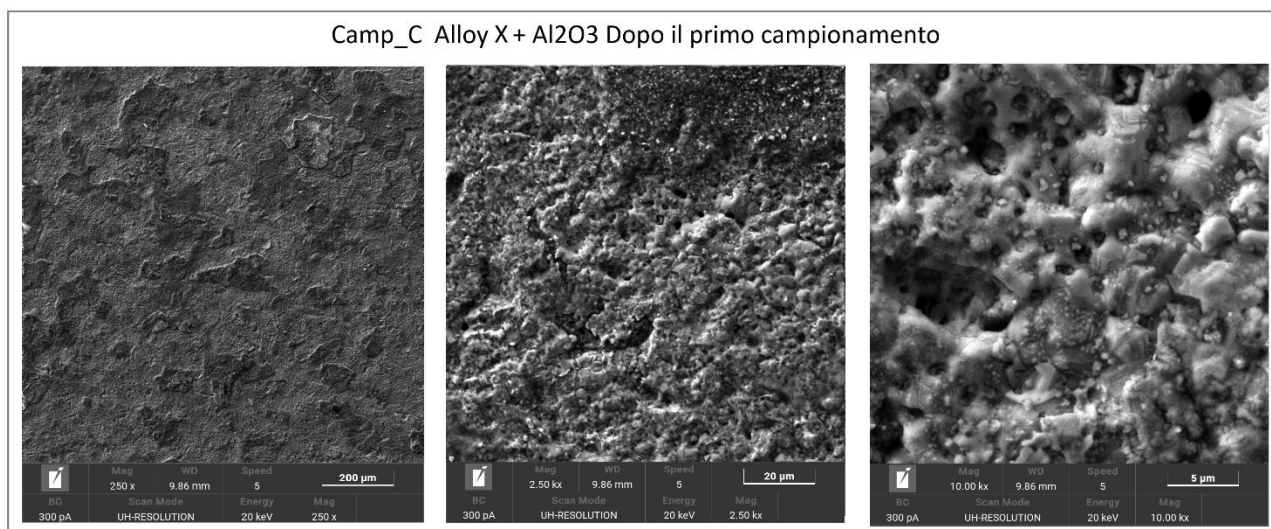


Figura 12 - Immagini SEM della superficie dopo il primo campionamento. Magnitudo 250X, 2.5KX, 10KX.

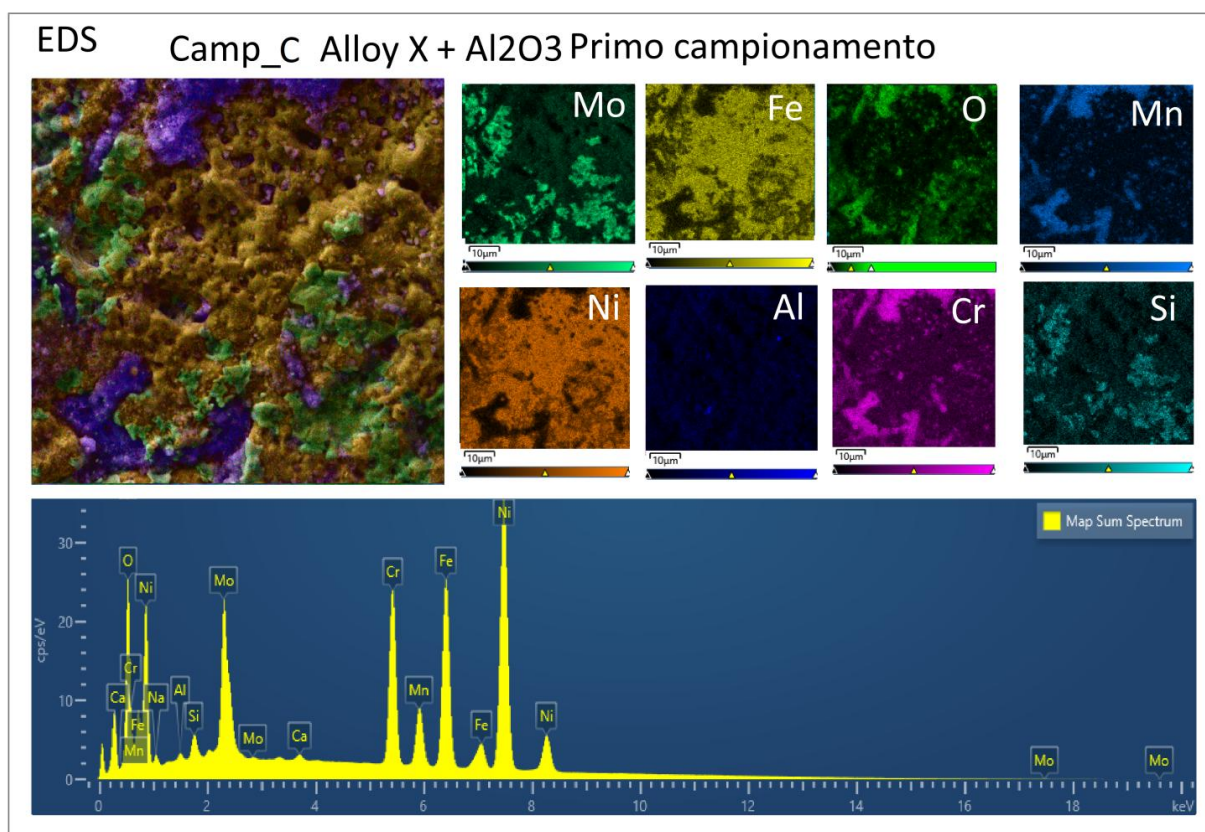


Figura 13 - Analisi EDS della superficie dopo il primo campionamento.

Camp D Lega Alloy C-276

Le immagini SEM dei provini della lega A Alloy C-276 dopo il primo campionamento mostrano una superficie non omogenea, con piccole aree ricoperte da ossidi, a conferma dell'analisi XRD di Figura 7, mentre la maggior parte della matrice rimasta libera è composta soprattutto di molibdeno e cromo come mostrato nell'analisi EDS di Figura 15, e. Non sono visibili alterazioni, ma la percentuale di ossido è confermata dalle analisi, a dimostrazione dell'ingresso di aria nella storta venuta a contatto con i provini nei crogioli ormai privi di sali fusi.

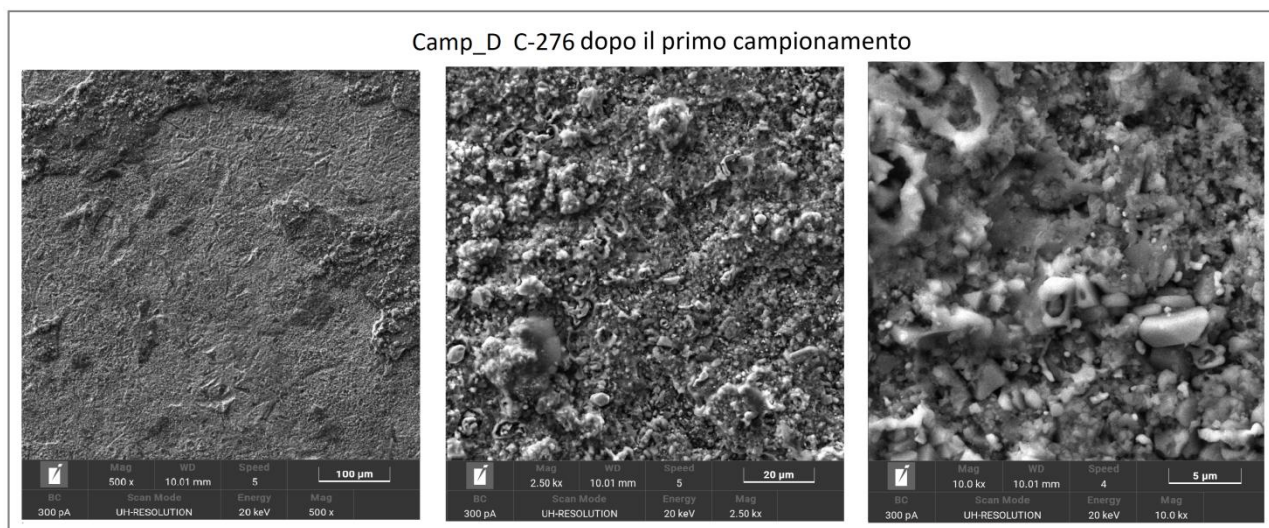


Figura 14 - Immagini SEM della superficie dopo il primo campionamento. Magnitudo 500X, 2.5KX, 10KX.

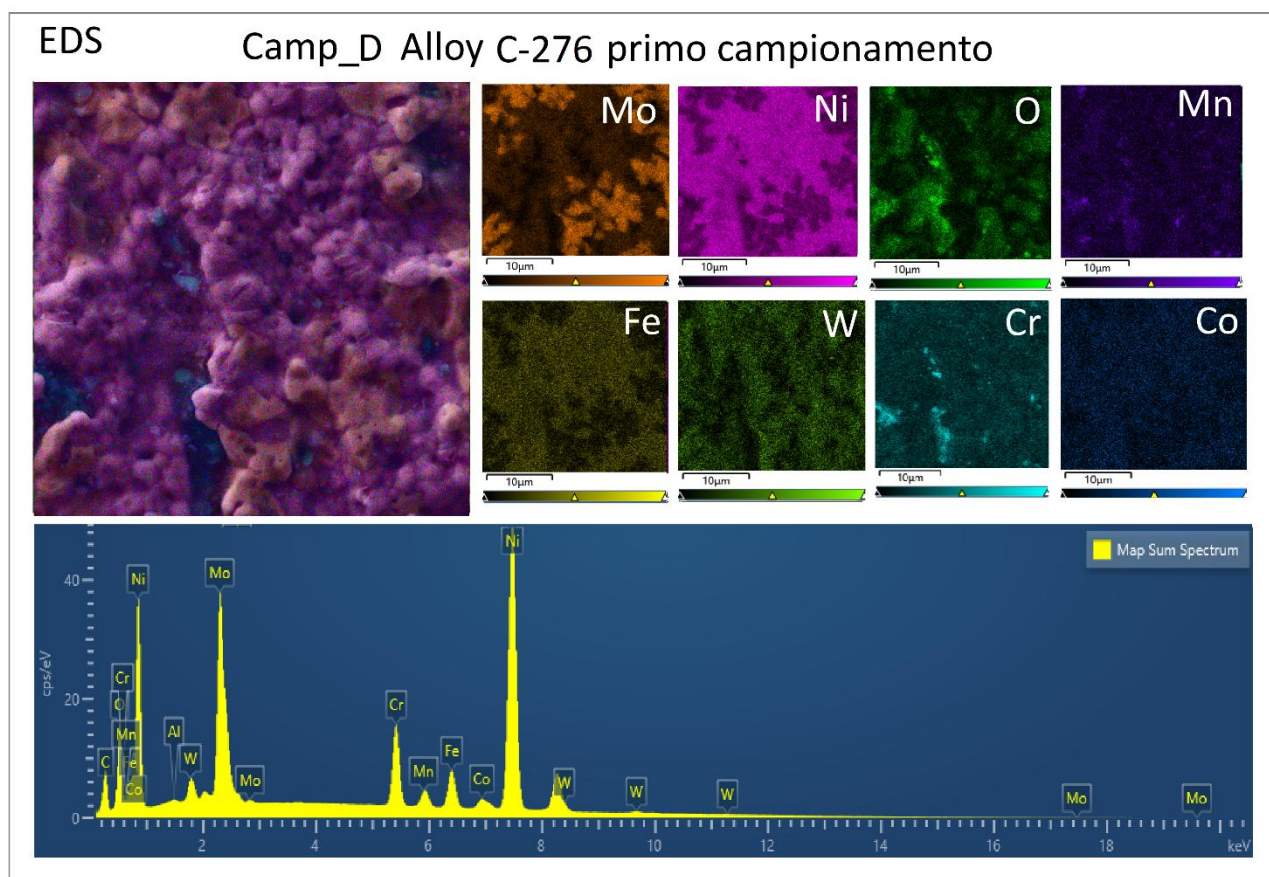


Figura 15 - Analisi EDS della superficie dopo il primo campionamento.

7.2 Risultati secondo campionamento

Dopo la rimozione della prima serie di provini, la storta è stata caricata di nuovo e la prova riavviata nelle condizioni precedentemente descritte per altre 100 ore a 800 °C.

Anche in questo caso, tuttavia, si è deciso di interrompere il processo e procedere con il secondo campionamento, portando il totale delle ore di test a 200. Il sistema aveva infatti perso nuovamente l'inertizzazione, ma questa volta a causa della rottura della storta, come descritto nella parallela LA 1.6 in carica a ENEA.

Non in tutti i crogioli il sale è evaporato e la parte di provini rimasti immersi presentano una superficie più omogenea, mentre la corrosione è concentrata sulla parte in atmosfera ormai non più inerte. In Figura 16 le immagini dei provini dopo il lavaggio.



Figura 16 - Foto dei provini dopo il campionamento per 200h a 800°C

7.2.1 XRD

L'analisi ai raggi X dopo il primo campionamento viene di seguito descritta per ogni tipologia di materiali (Figura 17 - Figura 20).

Camp A Lega Alloy X

Le analisi XRD si indicano presenza di magnetite e di ossido di nichel-manganese in discrete quantità, oltre alla presenza di ossido di cromo.

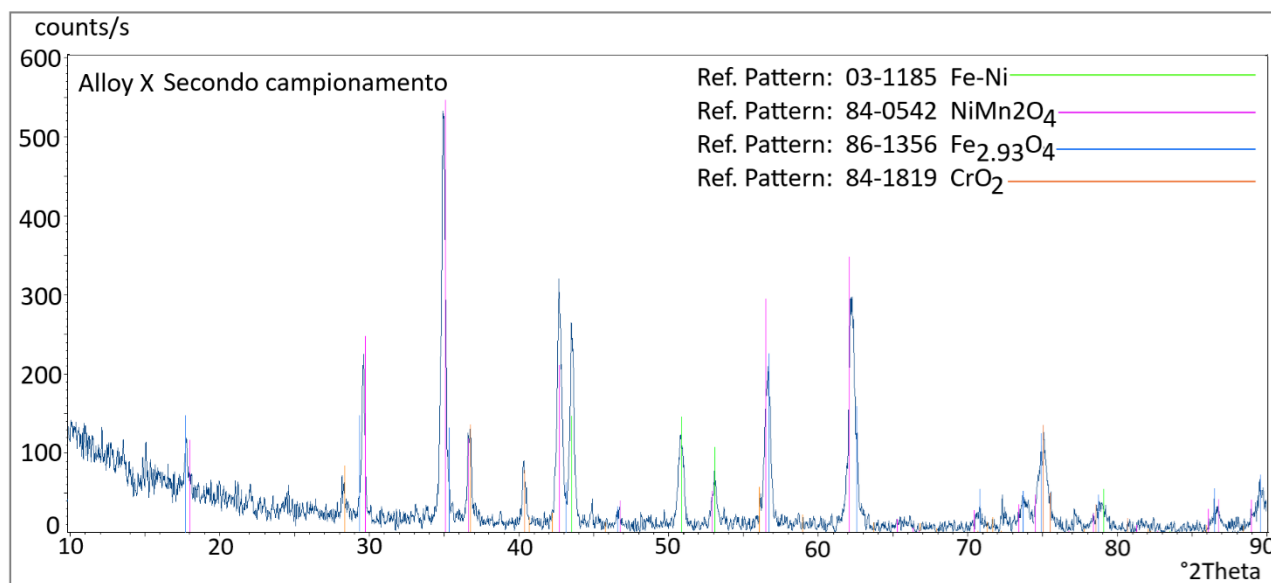


Figura 17 - Difrattogramma della Lega Alloy X dopo il secondo campionamento

Camp B Molibdeno

Il diffrattogramma di questa serie di provini evidenzia la formazione di manganese-molibdeno ossido in modeste quantità, a dimostrazione che il nitrato di molibdeno, formatosi nel primo test a 1000 °C per 100h, si è trasformato in ossido con l'intrusione di aria e la perdita di inertizzazione, esponendo la superficie agli attacchi corrosivi dei sali.

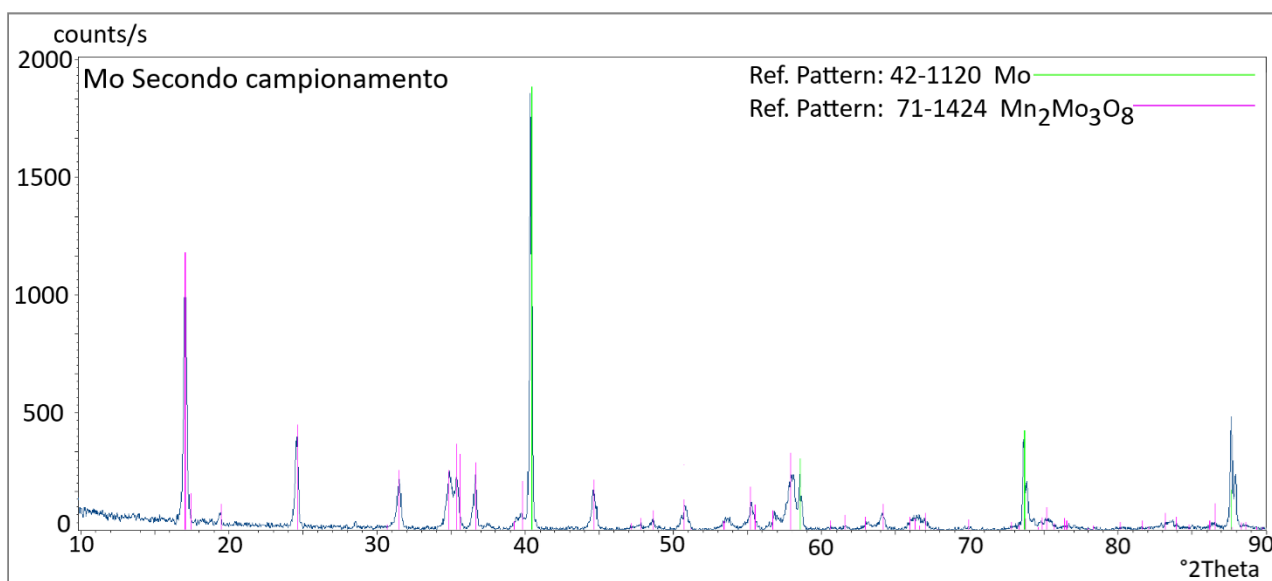


Figura 18 - Difrattogramma del molibdeno dopo il secondo campionamento

Camp C Lega Alloy X + sputter Al_2O_3

Le analisi ai raggi X di questi provini convalidano le analisi di mappa EDS sia sulla tipologia di ossido che sulla quantificazione. La presenza di ossidi è un ostacolo per lo svolgimento dei test e la caratterizzazione del materiale.

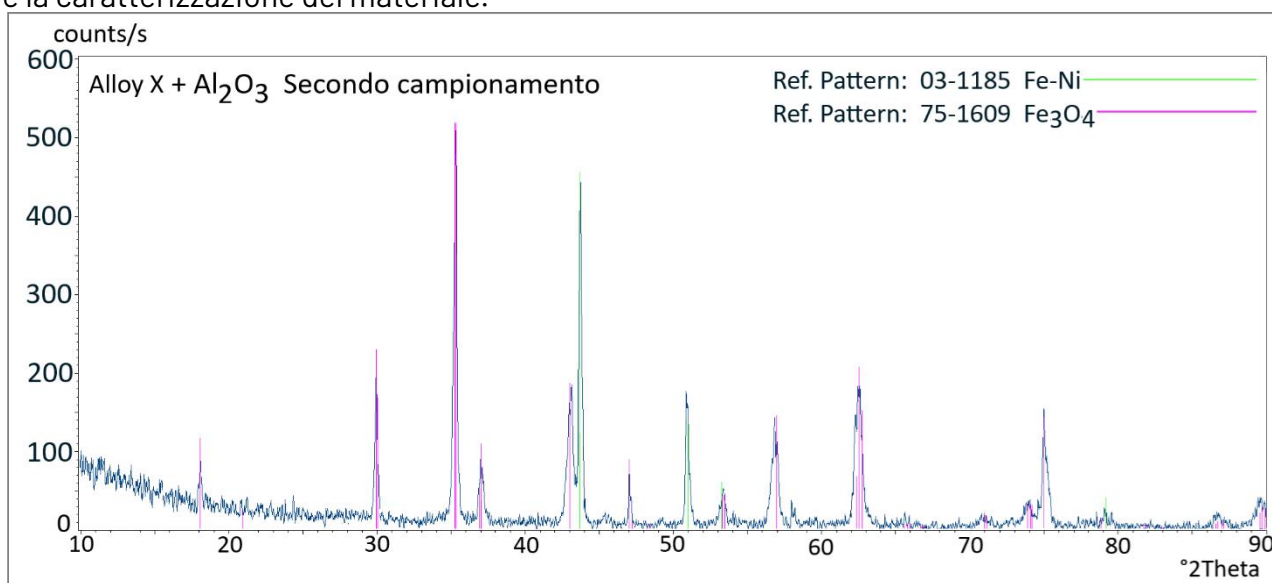


Figura 19 - Difrattogramma della Lega Alloy X con sputter di Al_2O_3 dopo il secondo campionamento.

Camp D Lega Alloy C-276

Anche per questi provini le problematiche sono le stesse, la presenza di ossido di ferro magnetite non è abbastanza estesa.

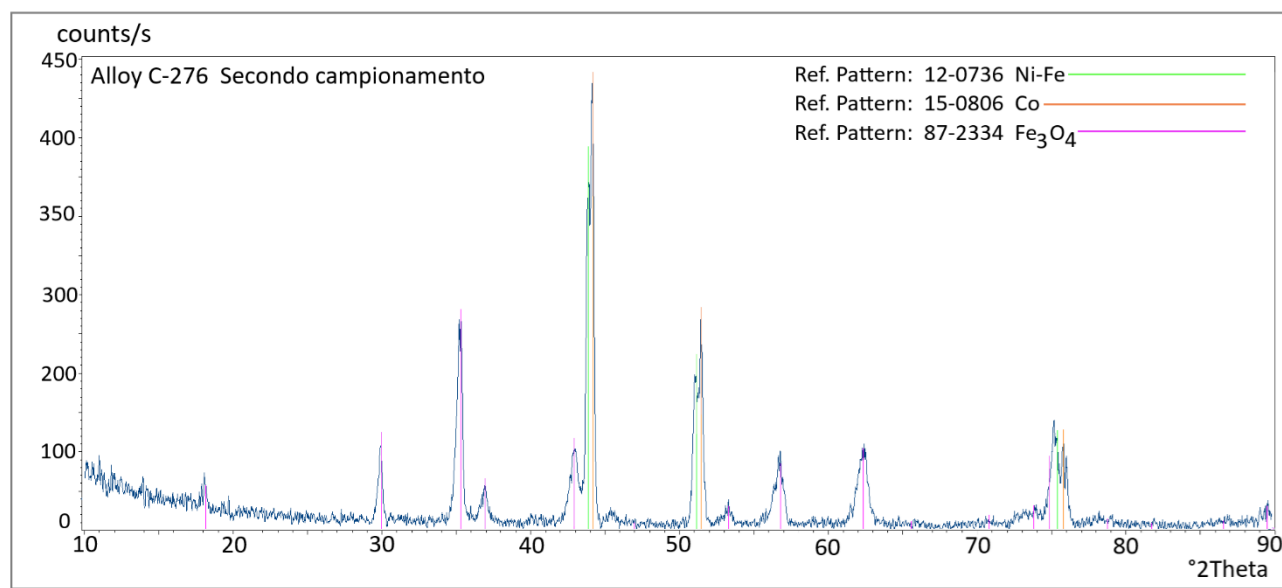


Figura 20 - Diffrattogramma della Lega Alloy C-276 dopo il secondo campionamento

7.2.2 SEM/EDS

Camp A Lega Alloy X

Le immagini SEM eseguite su questi provini sono piuttosto discordanti a causa della variabilità dei contesti sperimentali. Si cominciano a delineare i primi segni di corrosione soprattutto nelle parti di provino non rimaste immerse nei sali fusi, ma qui nelle immagini di Figura 21, si è preso come riferimento per le indagini la parte di provino rimasto sommerso dai sali, anche se in minima quantità, essendo questo lo scopo di questa campagna di prove.

Gli ossidi sono più stratificati e hanno ricoperto tutta la superficie dei provini.

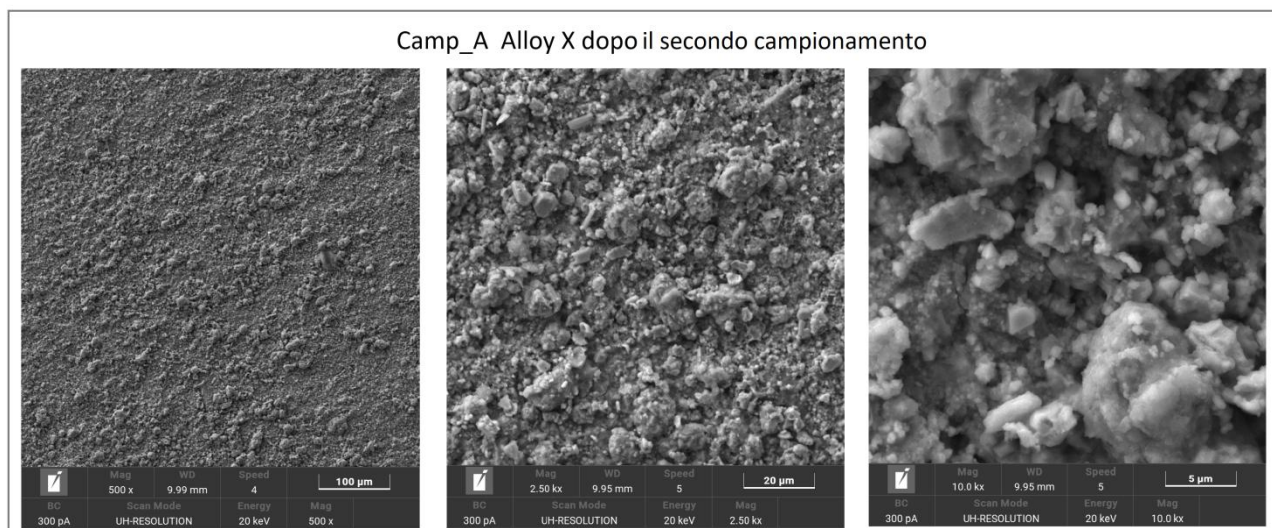


Figura 21 - Immagini SEM della superficie dopo il secondo campionamento. Magnitudo 500X, 2.5KX, 10KX.

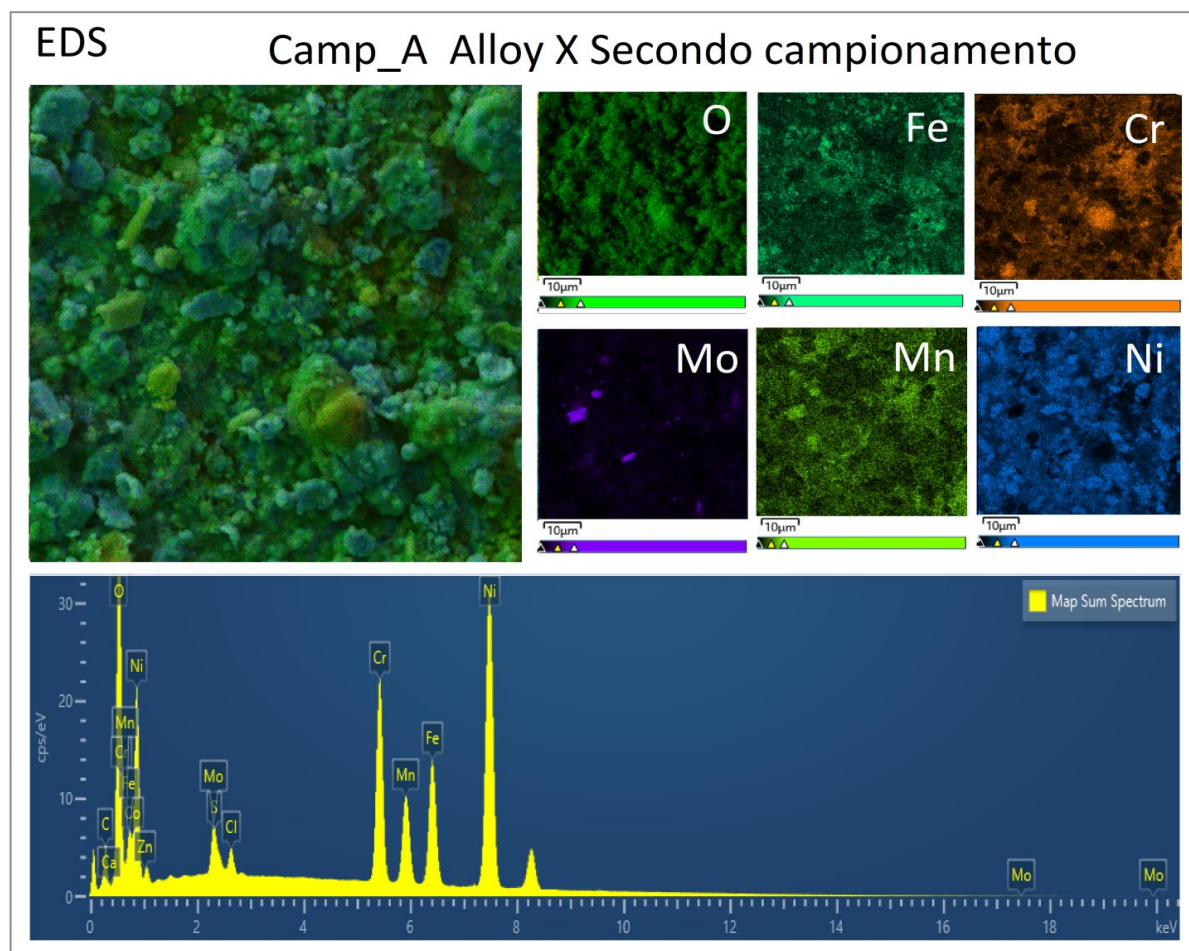


Figura 22 - Analisi EDS della superficie dopo il secondo campionamento.

Camp B Molibdeno

Questo provino illustra chiaramente gli effetti dell'atmosfera non inerte che si è venuta a stabilire all'interno della storta dopo il cedimento dell'involucro. Si è formato uno strato omogeneo di ossido di molibdeno (MoO_3) e di ossido di manganese (Mn_2O_3) e non si può stabilire se a protezione della matrice, avendo il materiale del terzo campionamento subito l'azione distruttiva di una nuova e ben più grave rottura della storta. Le analisi a Raggi X confermano gli elementi chimici dell'EDS con individuazione di una fase di ossido di manganese e molibdeno superficiale, mentre il bulk è composto ancora da molibdeno metallico.

Camp_B Molibdeno dopo il secondo campionamento

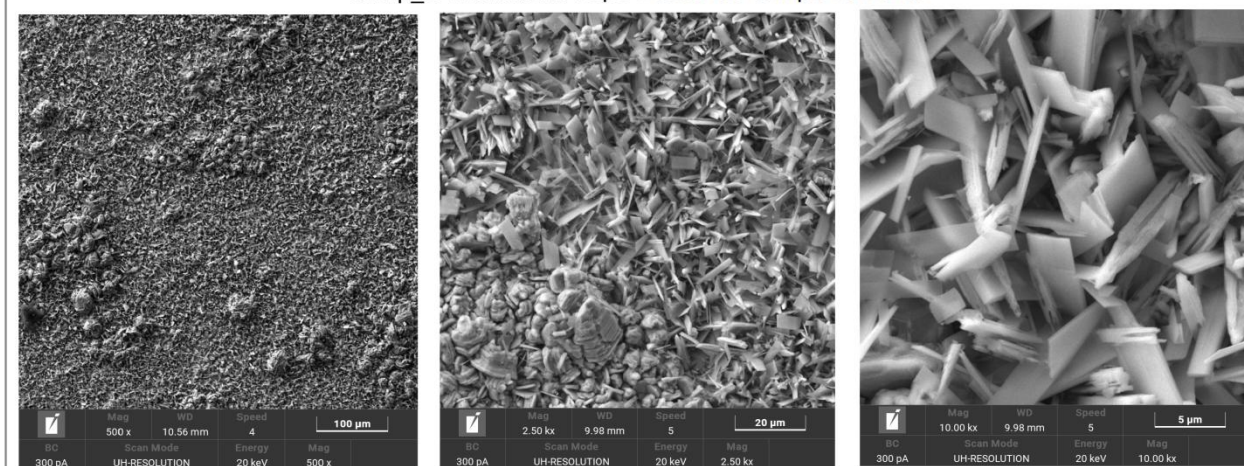


Figura 23 - Immagini SEM della superficie dopo il secondo campionamento. Magnitudo 500X, 2.5KX, 10KX.

EDS Camp_B Molibdeno Secondo campionamento

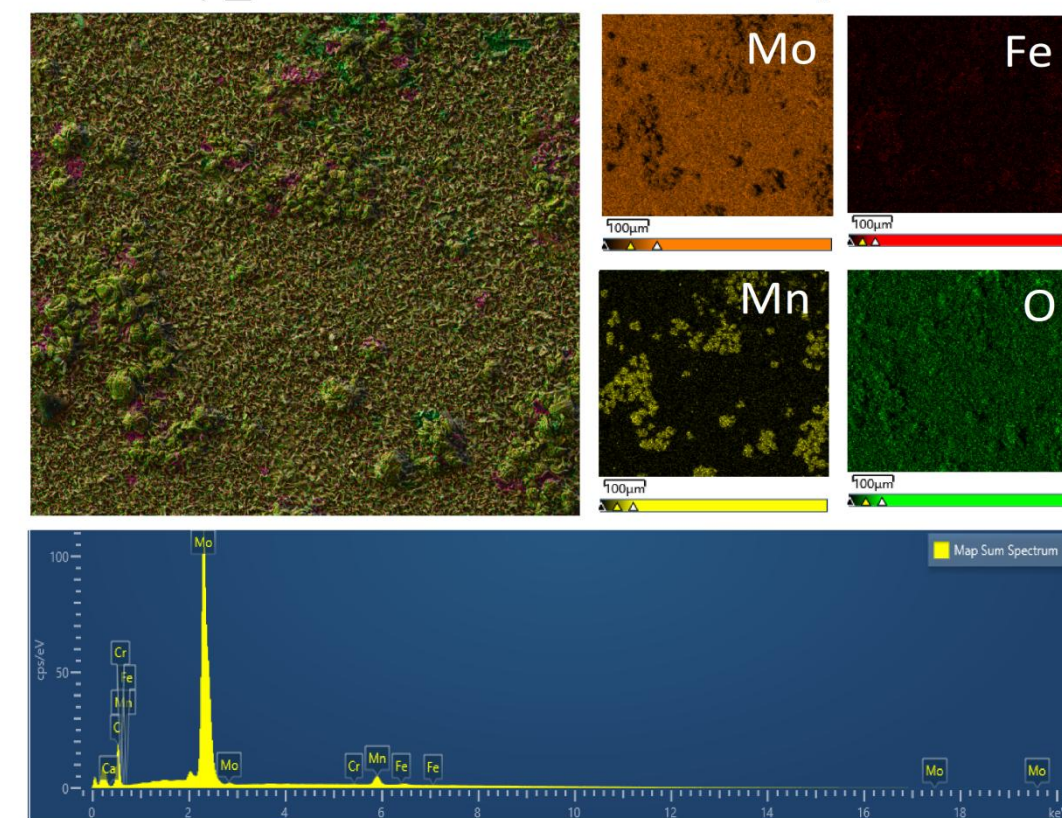


Figura 24 - Analisi EDS della superficie dopo il secondo campionamento.

Camp C Lega Alloy X + coating Al_2O_3

Dall'analisi SEM di questi provini si è notata una maggiore resistenza alla corrosione anche dopo 200 h in condizioni non inerti. Superficialmente lo strato di allumina sembra essere stabile, la magnetite (Fe_2O_3) è distribuita a "macchia di leopardo", nella matrice nichel e cromo sono ben distribuiti e l'ossigeno presente nell'aria che è entrata si è legato al manganese, con punti di ossido (Mn_2O_3), come mostrato in Figura 26.

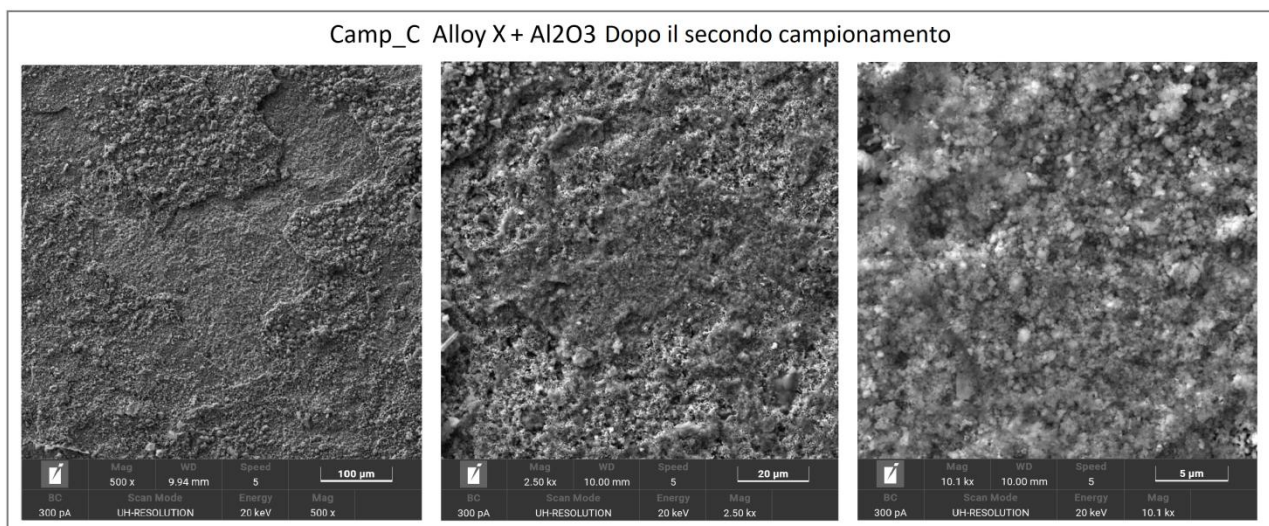


Figura 25 - Immagini SEM della superficie dopo il secondo campionamento. Magnitudo 500X, 2.5KX, 10KX.

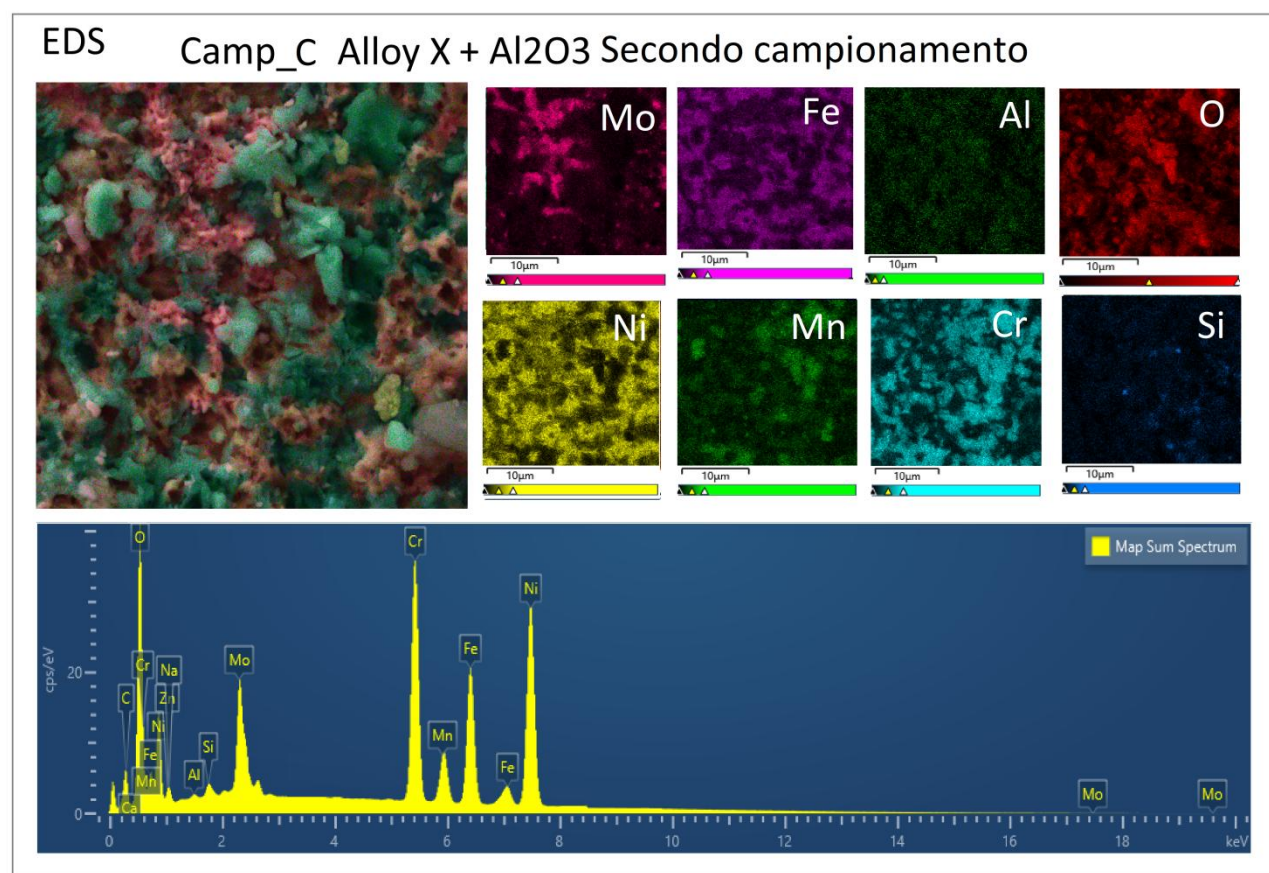


Figura 26 - Analisi EDS della superficie dopo il secondo campionamento.

Camp D Lega Alloy C-276

La superficie di questi provini è molto discontinua, sono presenti vaste aree ricoperte di ossido di ferro (Fe₂O₃), altre dove il molibdeno ne riempie lo spazio. Dall'analisi SEM/EDS la superficie di questi provini emerge la presenza di un cospicuo strato di ossido di manganese (Mn₂O₃) e ossido di cromo (Cr₂O₃) che si insinua nella struttura, alternando tratti dove sulla matrice, molibdeno e nichel creano cristalli di dimensioni anche di qualche micron, come si può vedere in Figura 27 e Figura 28. La matrice è comunque integra.

Camp_D C-276 dopo il secondo campionamento

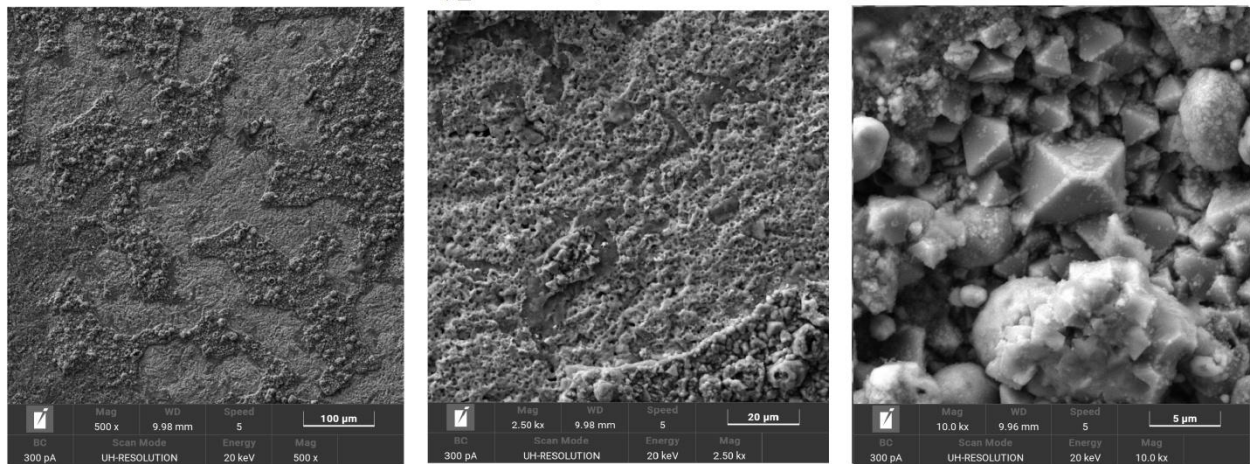


Figura 27 - Immagini SEM della superficie dopo il secondo campionamento. Magnitudo 500X, 2.5KX, 10KX.

EDS

Camp_D Alloy C-276 Secondo campionamento

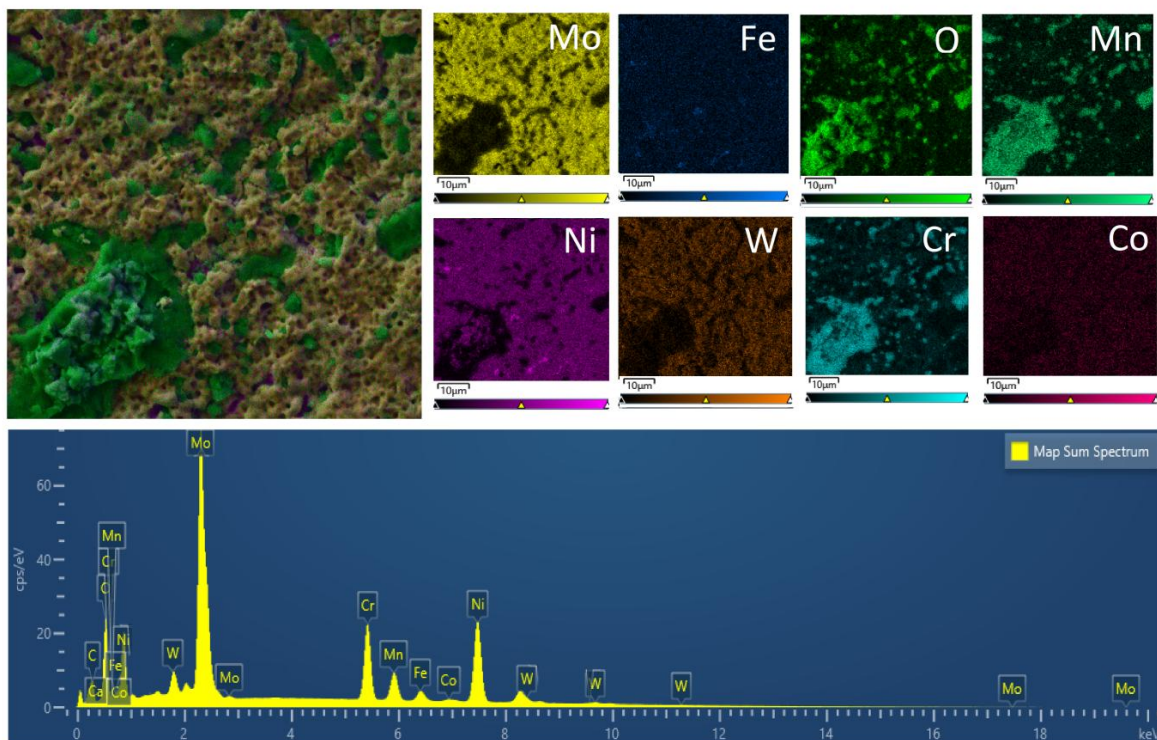


Figura 28 - Analisi EDS della superficie dopo il secondo campionamento.

7.3 Risultati terzo campionamento

Dopo il secondo campionamento il setup sperimentale, compromesso e danneggiato, è stato riparato per la continuazione delle prove sperimentali; in particolare, è stato inserito un ulteriore vassoio di contenimento in Inconel 601 all'interno della storta per migliorare l'eventuale sversamento di sale. Le prove sono state effettuate ad una temperatura di 800 °C per un totale di 400 ore. Poi, la storta ,ancora ermeticamente chiusa con gli ultimi 12 provini

all'interno, è stata consegnata da ENEA a questa Unità per prelevare i provini per la caratterizzazione metallografica del terzo ed ultimo campionamento.

All'apertura del contenitore è stata rilevato un grave danneggiamento delle pareti di Inconel della storta e una rilevante evaporazione del sale. Inoltre, gran parte dei provini metallici sono risultati distrutti o pesantemente danneggiati. In Figura 29 sono mostrati i provini non disintegrati che verranno utilizzati per la caratterizzazione XRD e SEM/EDS.

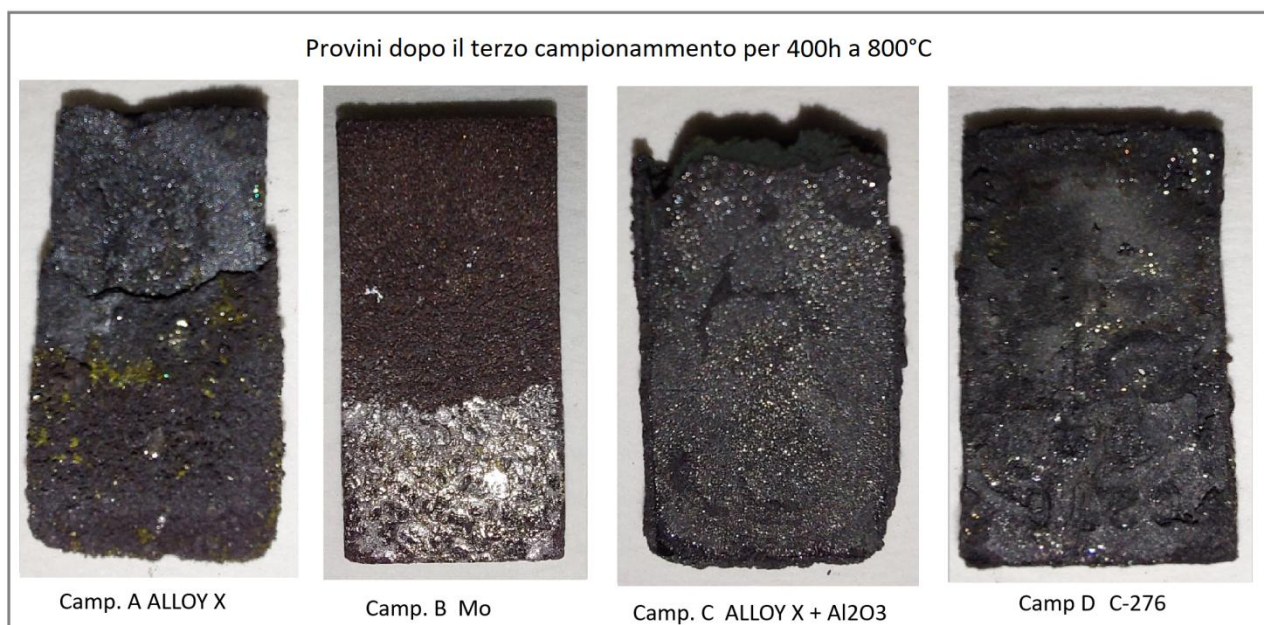


Figura 29 - Foto dei provini dopo il campionamento per 400h a 800°C

7.3.1 XRD

L'analisi ai raggi X dopo il primo campionamento viene di seguito descritta per ogni serie di materiali (Figura 30 - Figura 33).

Camp A Lega Alloy X

Questi provini di Alloy X dopo il terzo campionamento sono completamente ossidati, come si può vedere in Figura 29, la matrice è fragile e si sbriciola, e questo di tre, è l'unico provino rimasto.

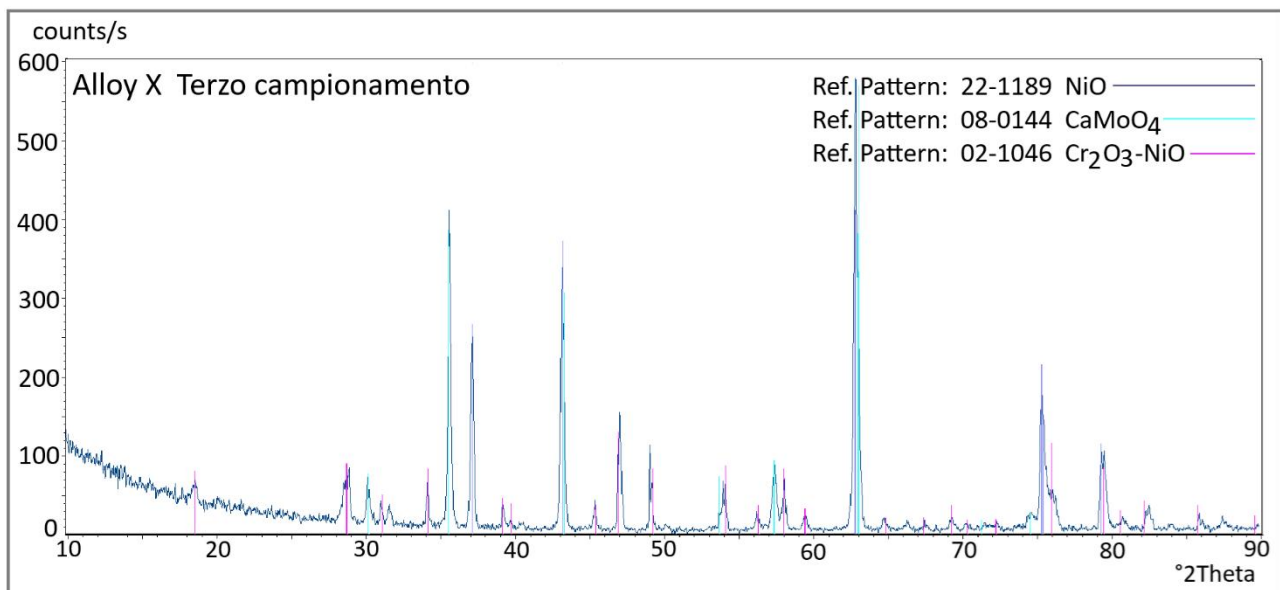


Figura 30 - Difrattogramma della lega di Alloy X dopo il terzo campionamento

Camp B Molibdeno

L'analisi X del molibdeno evidenzia la formazione di ossido di calcio e molibdeno, stratificato sulla superficie e concentrato solo su una parte del provino.

L'analisi EDS conferma il dato e descrive le variazioni su provino visibili anche ad occhio nudo in Figura 29.

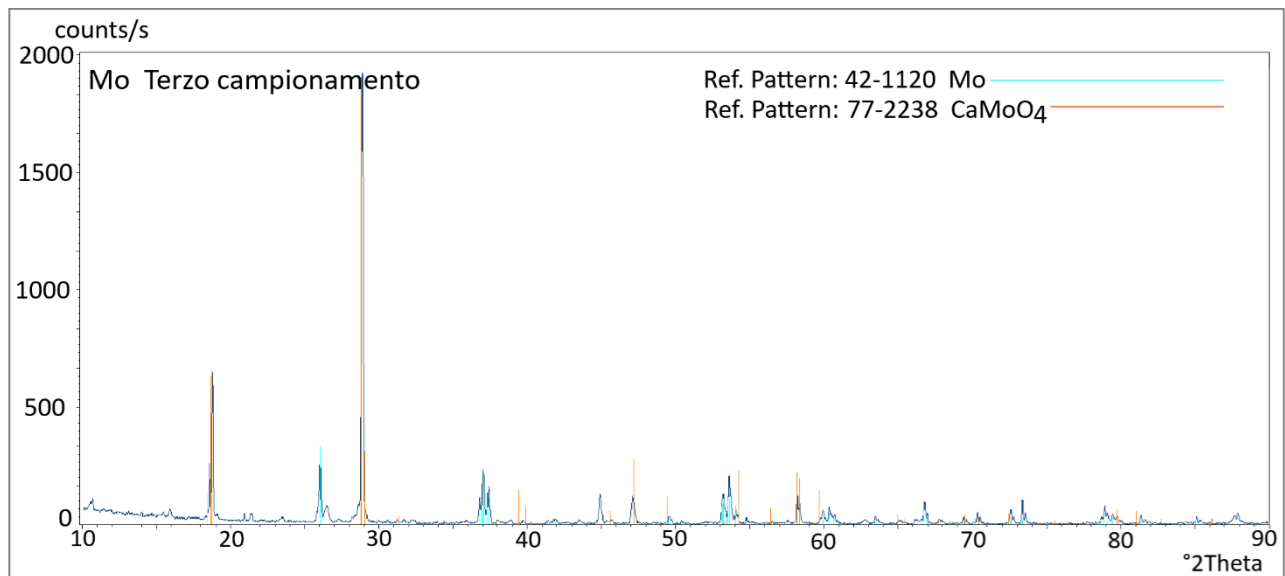


Figura 31 - Difrattogramma del molibdeno dopo il terzo campionamento

Camp C Lega Alloy X + sputter Al_2O_3

L'analisi a raggi X conferma la mappa EDS nelle componenti, l'ossido di nichel e l'ossido di nichel-cromo ricoprono tutta la superficie. I provini sono tutti consumati nelle stesse modalità, la corrosione inizia dai bordi, mentre la parte centrale del provino è abbastanza integra.

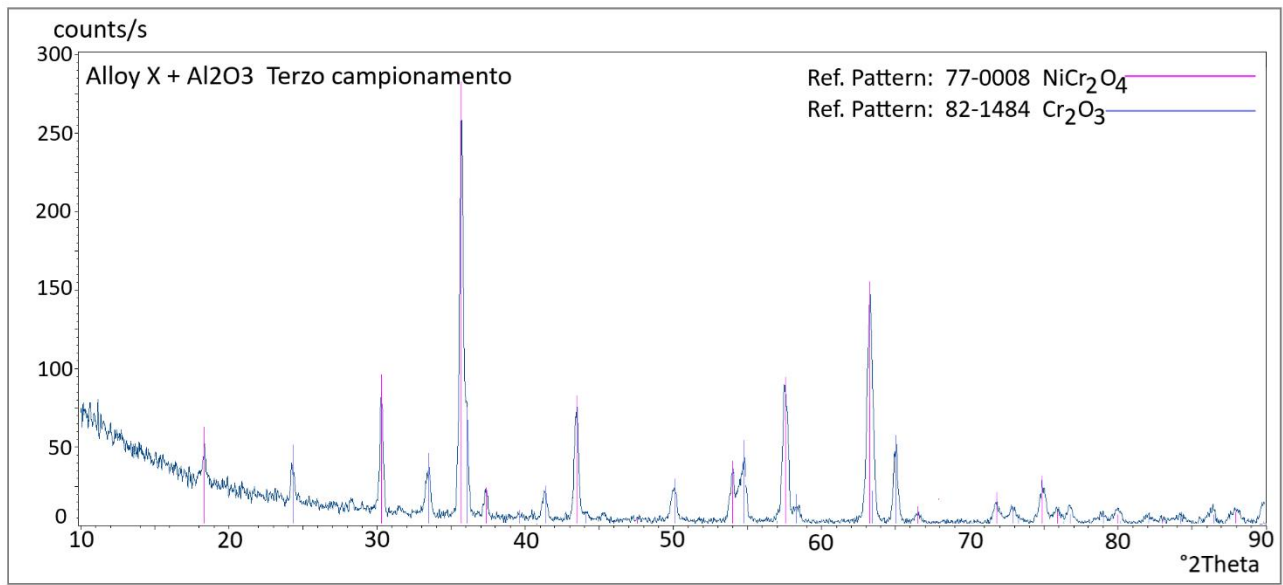


Figura 32 - Diffratogramma della Lega Alloy X con sputter di Al2O3 dopo il terzo campionamento.

Camp D Lega Alloy C-276

Anche questo provino, ha subito danni importanti, si è corroso con perdita di strati di materiale. L'analisi a raggi X evidenzia ossidi di nichel e cromo-nichel, la matrice non è omogenea.

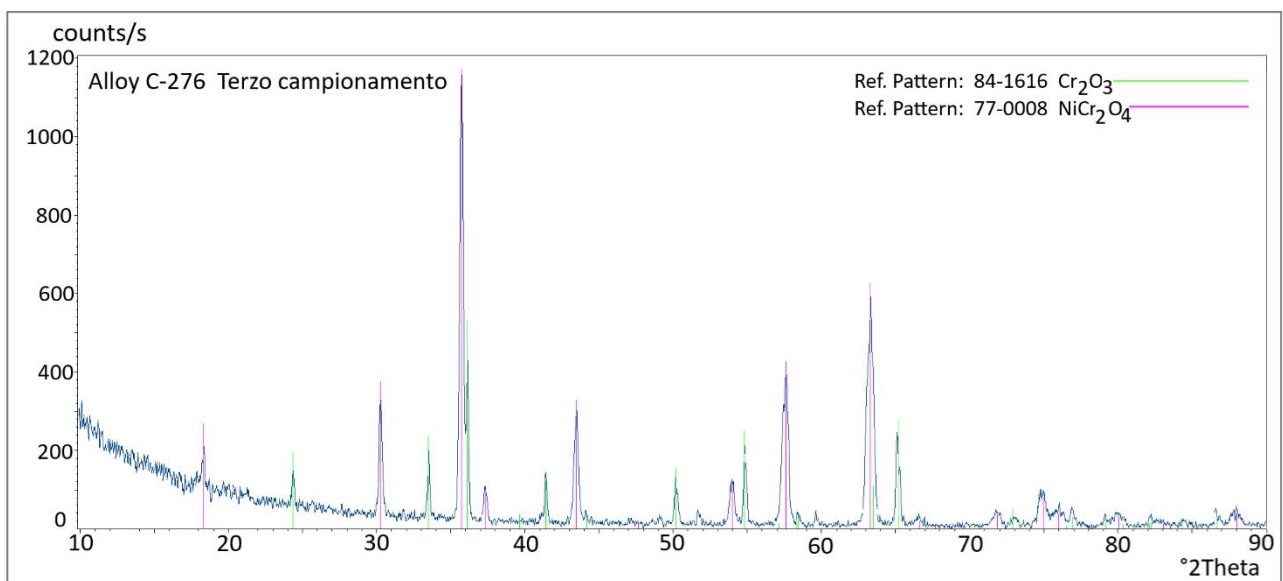


Figura 33 - Diffratogramma della Lega Alloy C-276 dopo il terzo campionamento.

7.3.2 SEM/EDS

Camp A Lega Alloy X

Le analisi SEM della lega A Alloy X evidenziano una matrice fessurata, disomogenea, dove lo strato di ossido di cromo (Cr_2O_3) che impregna la matrice e il nichel metallico si alternano in tutta la superficie, anche nelle fessure e tra le sfaldature.

Camp_A Alloy X dopo il terzo campionamento

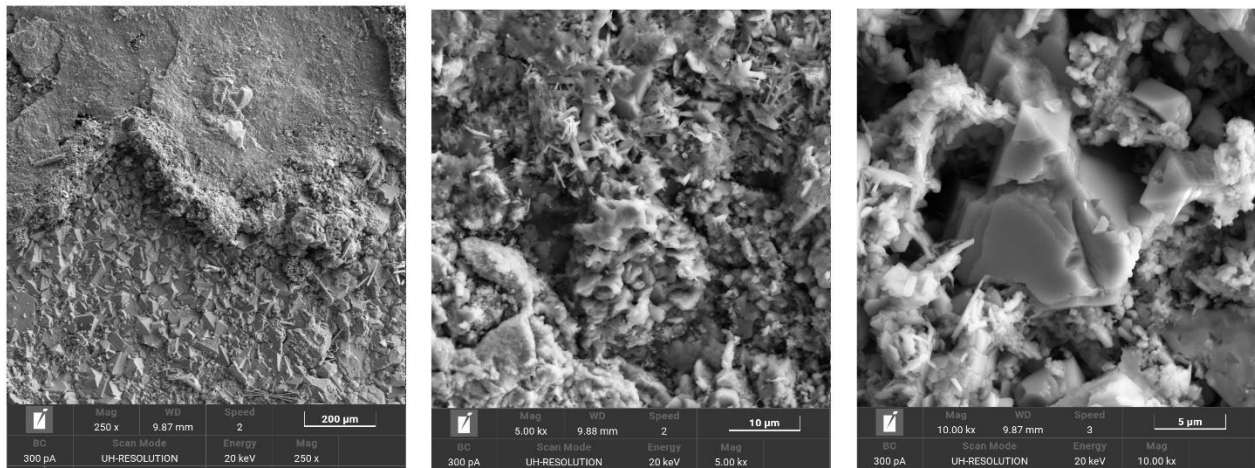


Figura 34- Immagini SEM della superficie dopo il terzo campionamento. Magnitudo 250X, 5KX, 10KX.

EDS

Camp_A Alloy X Terzo campionamento

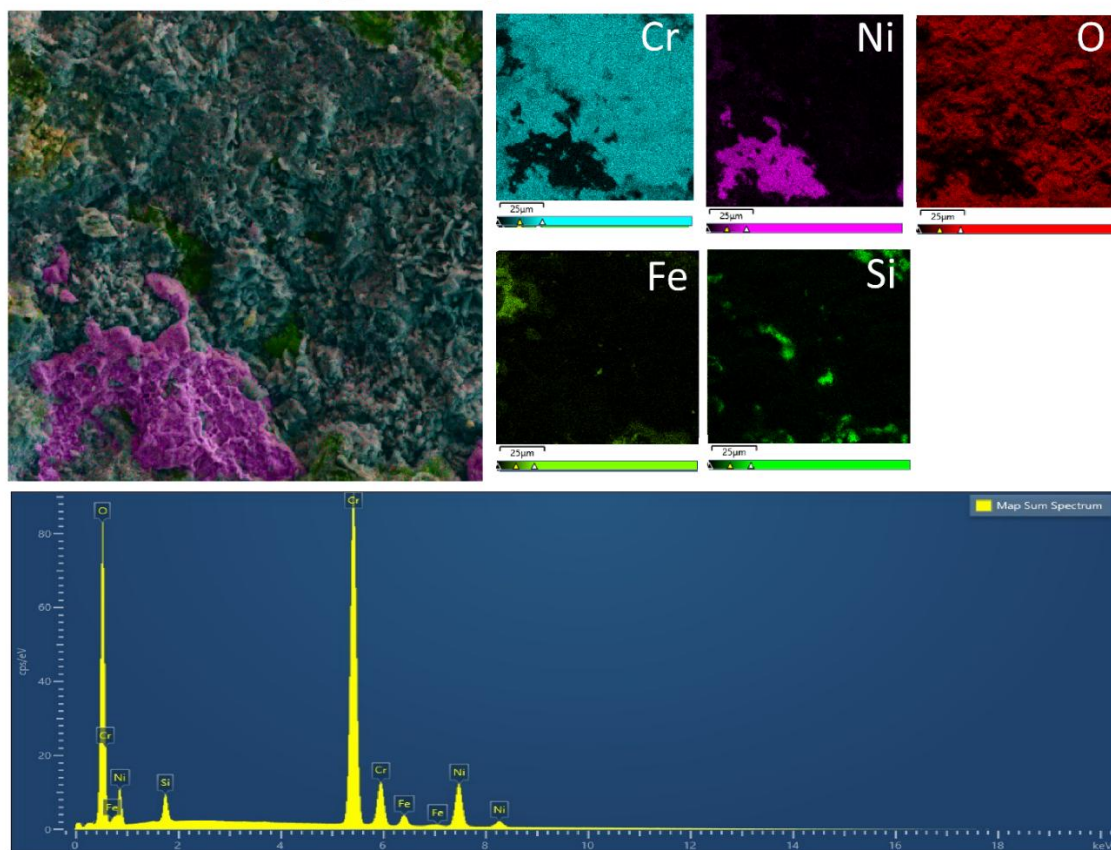


Figura 35 - Analisi EDS della superficie dopo il terzo campionamento.

Camp B Molibdeno

Il Molibdeno sembra resistere anche dopo il terzo campionamento. Si iniziano a vedere le prime fessurazioni su una matrice ancora omogenea e monofasica in Mo. È presente una fase di ossido di calcio e molibdeno ben visibile anche ad occhio nudo per la struttura grossolana e lucente. Le analisi SEM ed EDS eseguite sia sulla parte di matrice che sullo strato brillante

evidenziano la diversa morfologia delle fasi e la diversa composizione (Figura 36 e Figura 37), confermata ai raggi X (Figura 31).

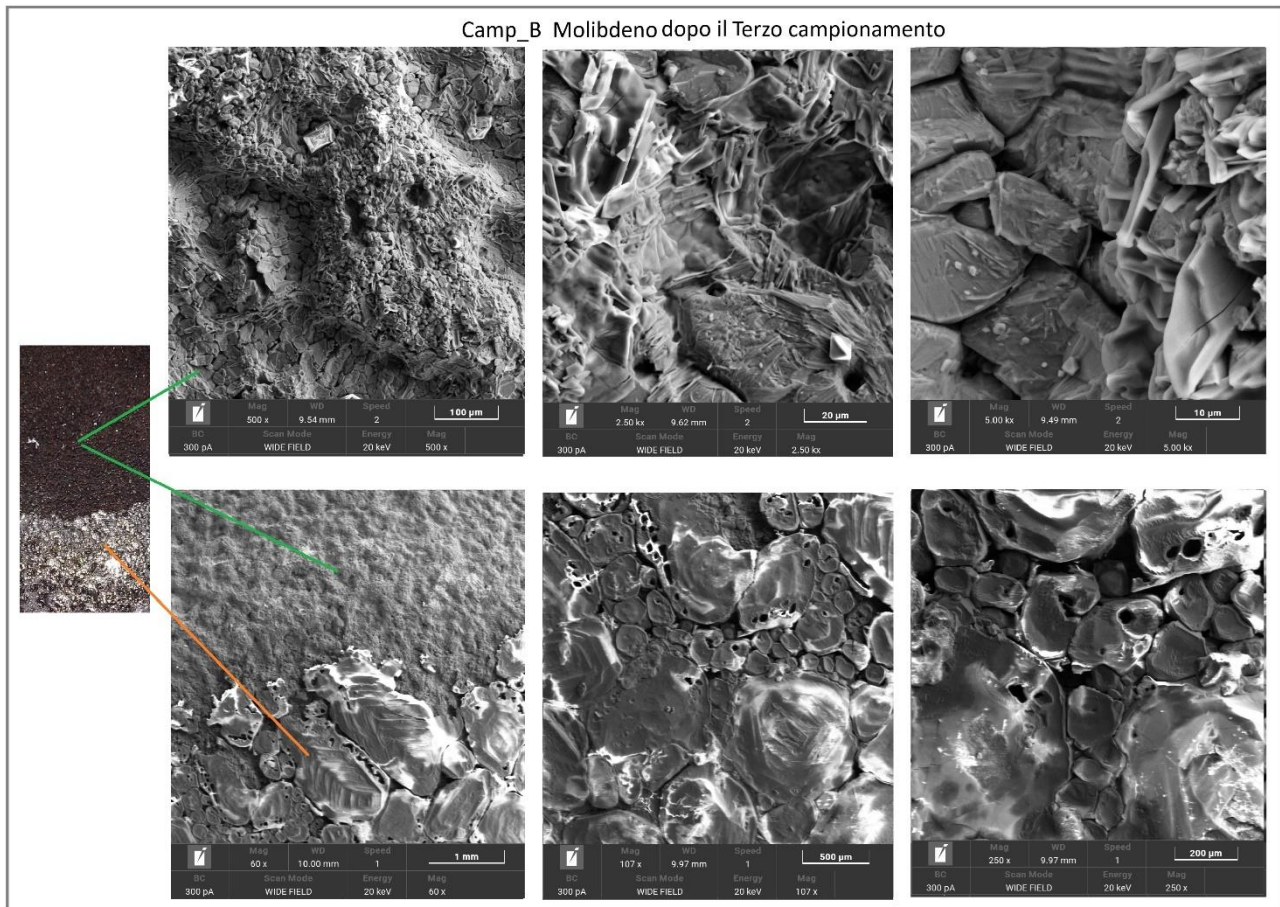
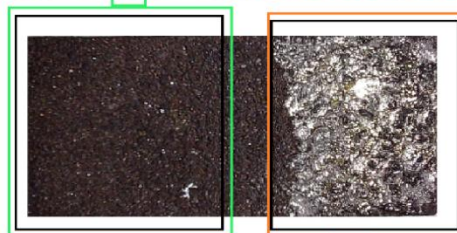
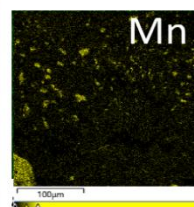
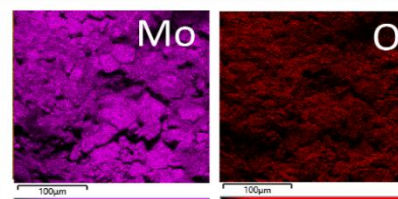
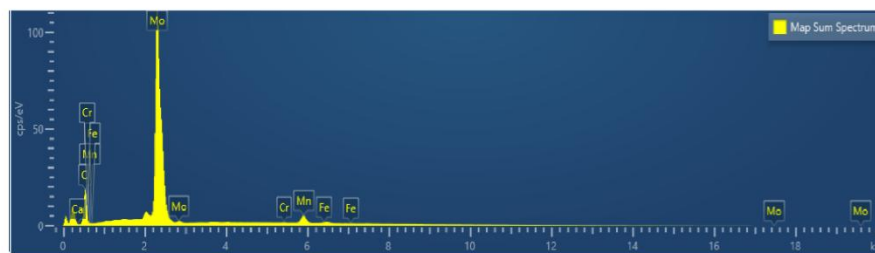


Figura 36 - Immagini SEM della superficie dopo il terzo campionamento.

EDS Camp_B Molibdeno Terzo campionamento



Provino Mo

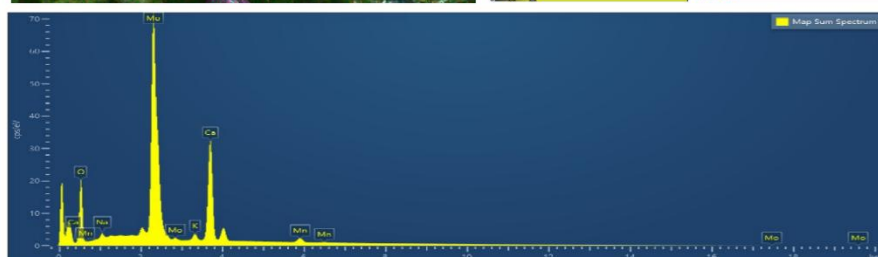
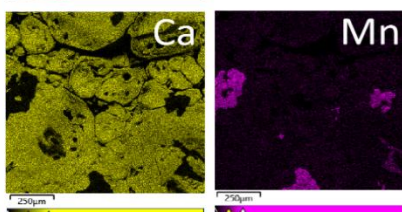
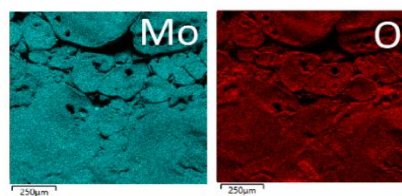


Figura 37 - Analisi EDS della superficie di molibdeno dopo il terzo campionamento.

Camp C Lega Alloy X + coating Al_2O_3

Dall'analisi SEM di questi provini la superficie sembra essere ancora integra in qualche punto, ma la corrosione ha esfoliato il provino partendo dal bordo, come se l'assenza di rivestimento di allumina avesse favorito e accelerato lo sfaldamento. Di seguito, in Figura 38 le immagini SEM della superficie e in Figura 39 quelle in cross section.

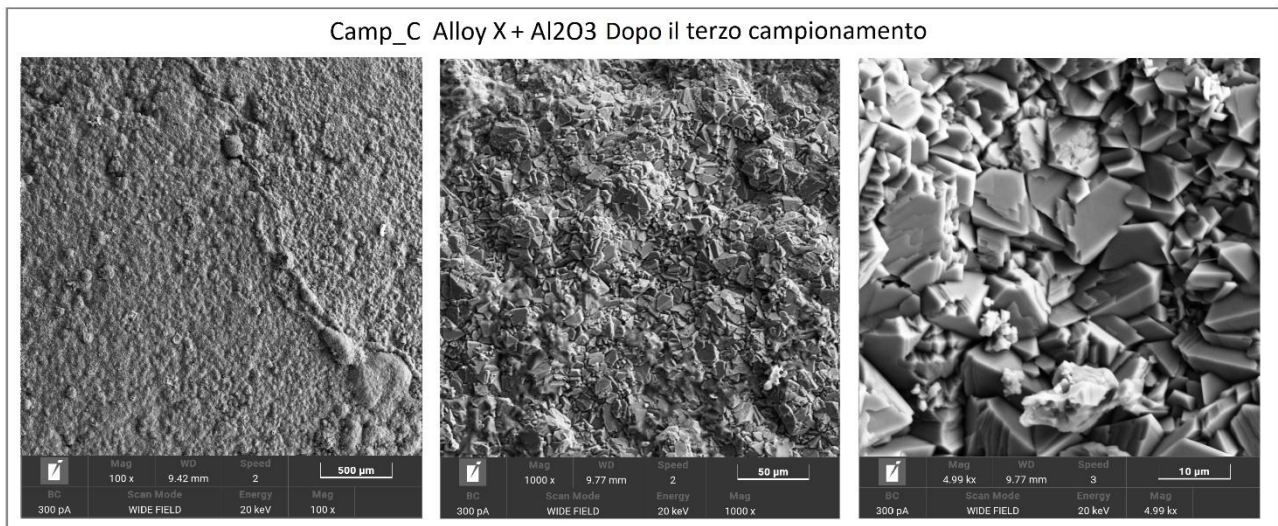


Figura 38- Immagini SEM della superficie dopo il terzo campionamento. Magnitudo 100X, 1KX, 5KX.

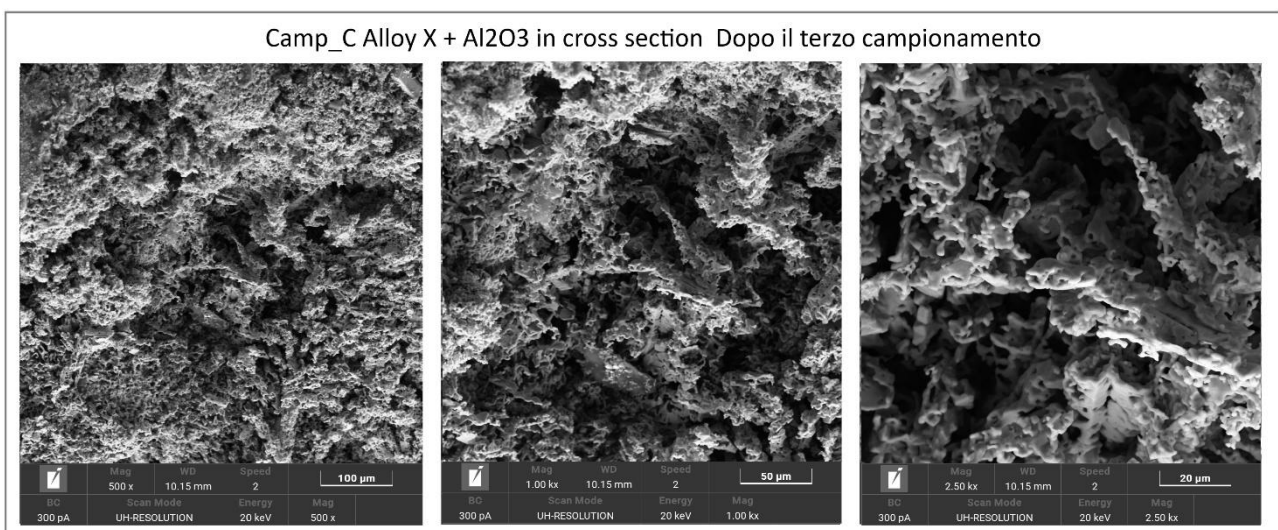


Figura 39 - Immagini SEM in cross section dopo il terzo campionamento. Magnitudo 500X, 1KX, 2.5KX.

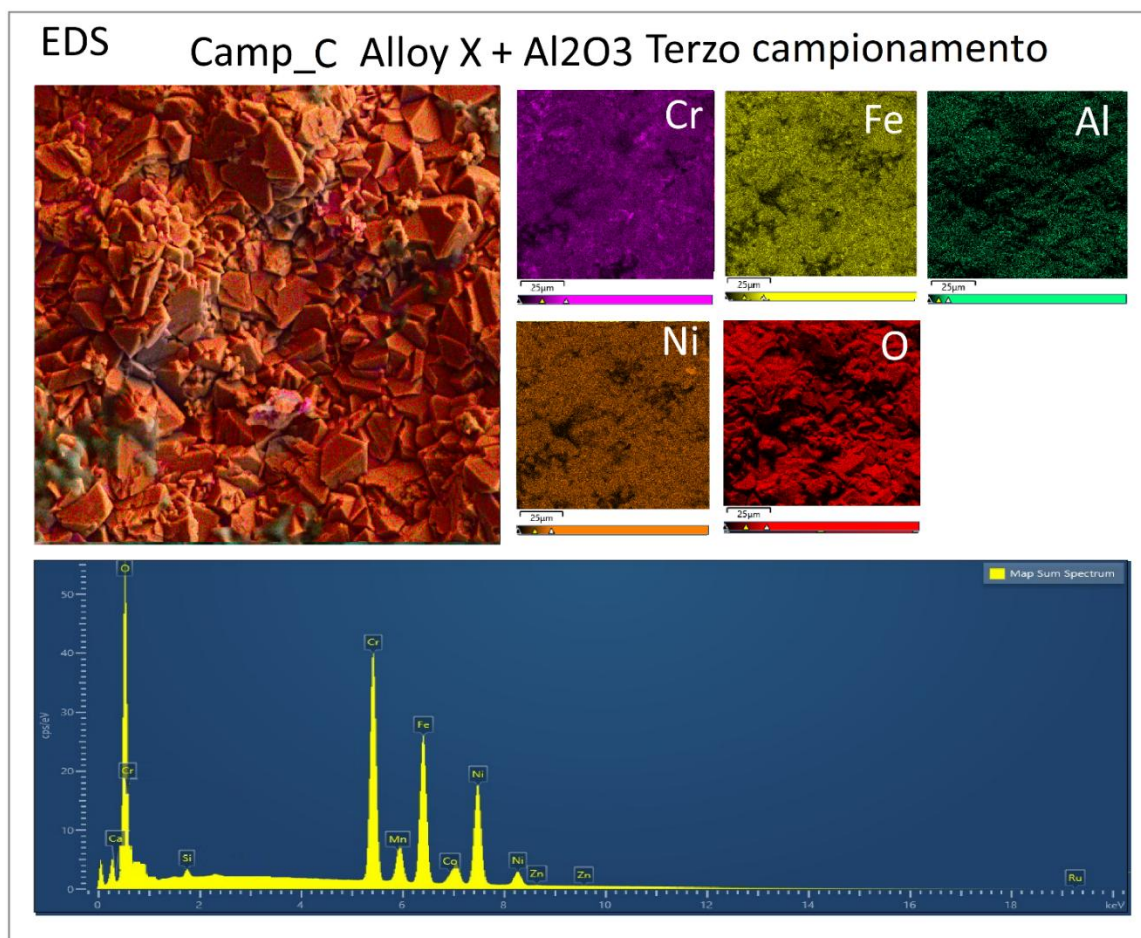


Figura 40 - Analisi EDS della superficie dopo il terzo campionamento.

Camp D Lega Alloy C-276

Il provino analizzato, unico dei tre, mostra una superficie piena di cricche e fessurazioni, profonde, che disintegrano il provino, anche se la superficie è rivestita da un compatto strato di ossidi cresciuti sulla matrice composta in maggior parte da molibdeno e cromo, i cui cristalli piramidali sono visibili in Figura 41 a 2.5KX di magnitudo.

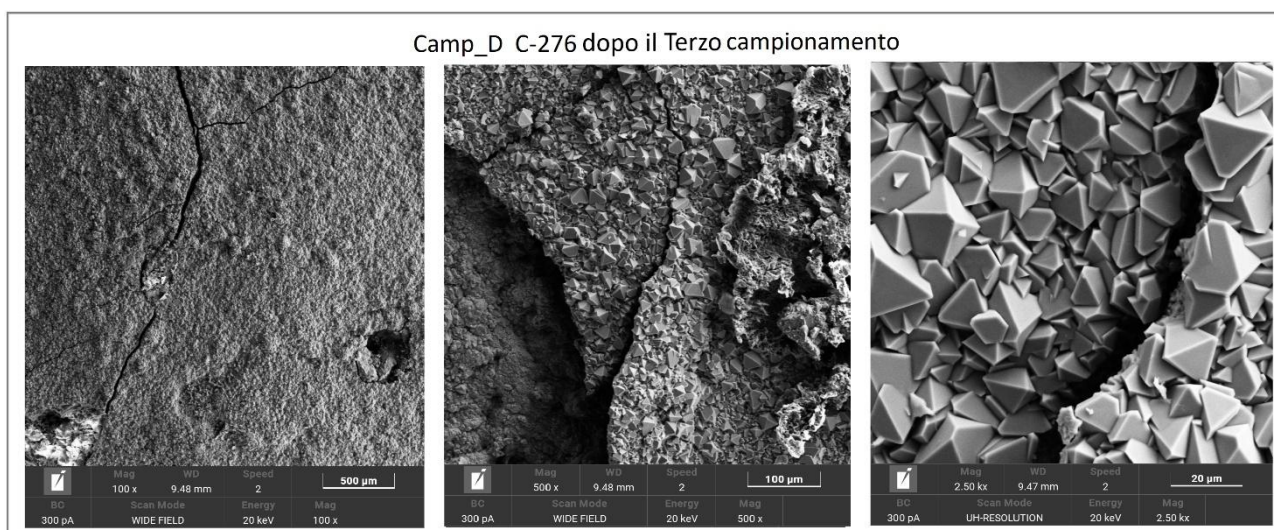


Figura 41 - Immagini SEM della superficie dopo il terzo campionamento. Magnitudo 100X, 500X, 2.5KX.

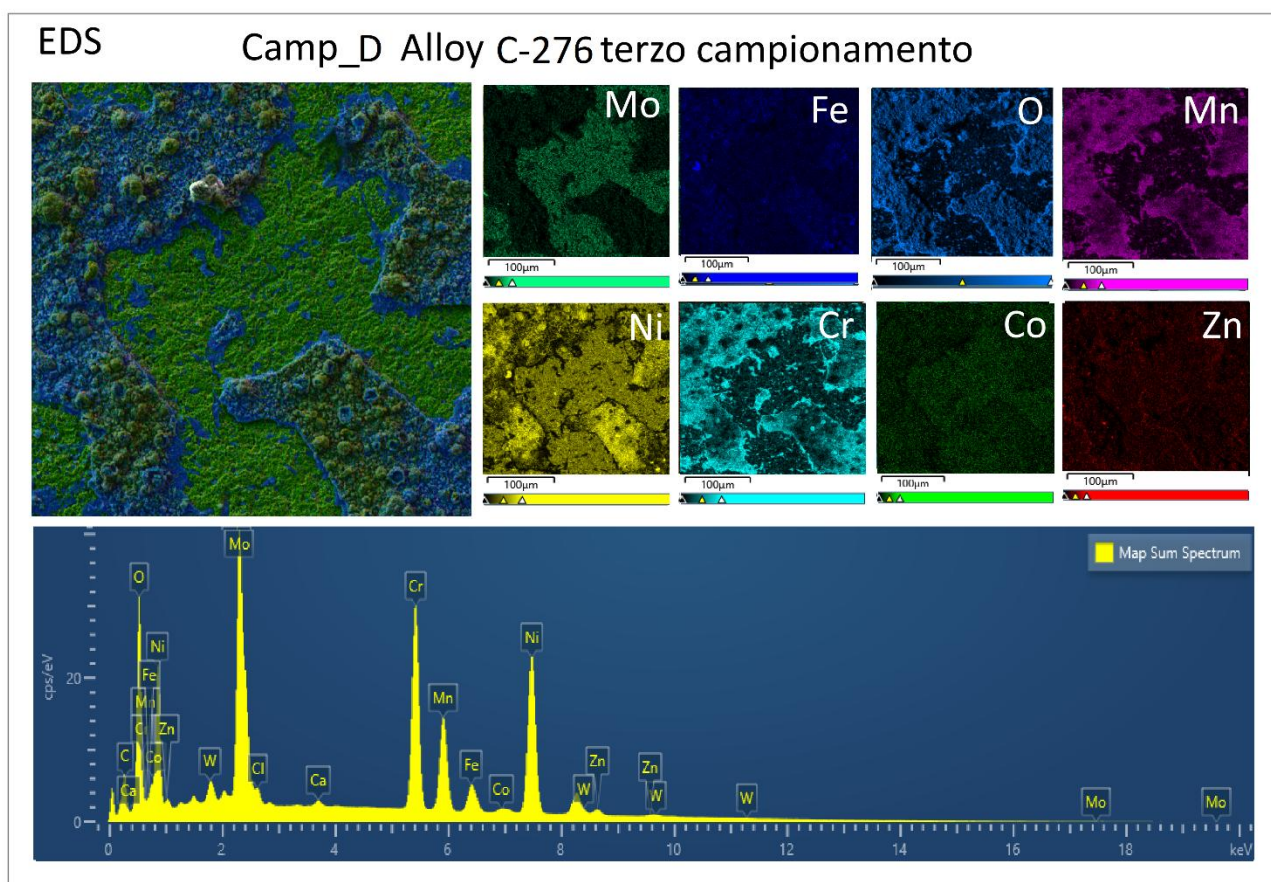


Figura 42 - Analisi EDS della superficie dopo il terzo campionamento

7.4 Cinetica corrosione

Dopo le analisi metallografiche, è stata rimossa la corrosione dai campioni e sono state misurate le variazioni di peso per sviluppare un modello del processo corrosivo. Tuttavia, dopo il terzo campionamento, i campioni erano troppo deteriorati per ottenere dati affidabili, compromettendo la costruzione del modello. I dati di variazione di peso iniziali sono comunque riportati in Figura 43.

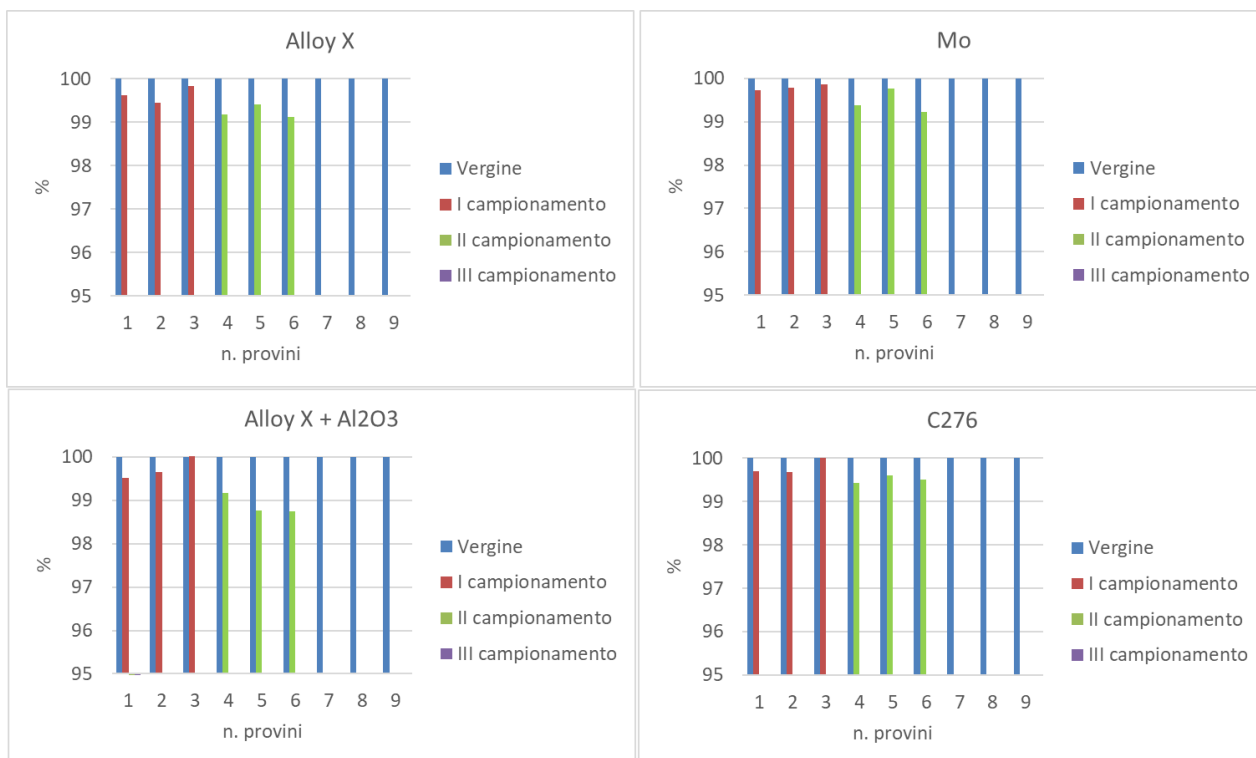


Figura 43 – Variazione dei pesi dei provini a seguito dei tre diversi campionamenti; dal campione n.7 in poi purtroppo, data la quasi totale distruzione degli stessi, non è stato possibile inserire ulteriori valori per descrivere una cinetica del fenomeno.

7.5 Conclusioni

La Figura 44. mostra che, dopo il terzo test, tutte le quattro leghe hanno subito gravi danni da corrosione. Alcuni campioni di Alloy X e Alloy C-276 si sono sbriciolati, e quelli di Alloy X con rivestimento in Al_2O_3 si sono esfoliati ai bordi non protetti. La corrosione si è concentrata in questi punti, compromettendo l'intero campione. Il molibdeno ha mostrato la maggiore resistenza, ma il suo alto costo ne limita l'uso. Tra le leghe testate, Alloy X con sputtering di Al_2O_3 risulta la più promettente, anche se è necessario migliorare l'omogeneità del rivestimento.

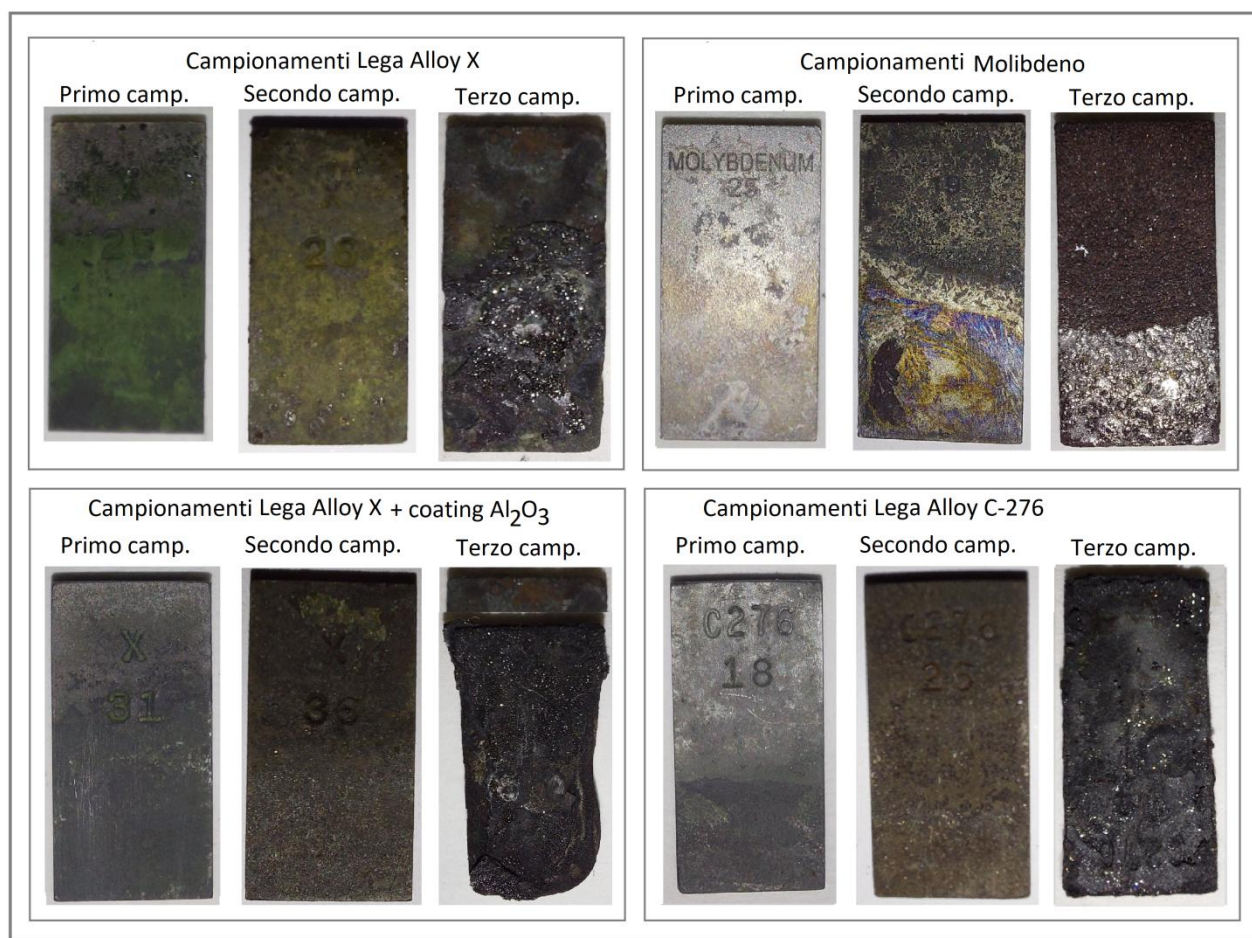


Figura 44 - Comparazioni tra le diverse leghe nei tre campionamenti.

8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

N.A.

9 Pubblicazioni scientifiche

N.A.

10 Eventi di disseminazione

N.A.