

Ricerca di Sistema elettrico



Analisi metallografiche di materiali di contenimento sottoposti a test di compatibilità con bagni fusi ad alta temperatura utilizzabili per la pirolisi del biogas/biometano.

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

ANALISI METALLOGRAFICHE DI MATERIALI DI CONTENIMENTO SOTTOPOSTI A TEST DI COMPATIBILITÀ CON BAGNI FUSI AD ALTA TEMPERATURA UTILIZZABILI PER LA PIROLISI DEL BIOGAS/BIOMETANO.

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	Dettaglio delle attività svolte.....	5
1.1	Descrizione delle tecniche strumentali utilizzate	5
1.2	Lavaggio dei provini.....	8
1.3	Screening fotografico.....	8
1.4	Caratterizzazione in diffrattometria delle leghe vergini.....	9
1.5	Set up sperimentale	10
1.6	Risultati primo campionamento	11
1.6.1	XRD	12
1.6.2	SEM /EDS	14
1.7	Risultati secondo campionamento.....	18
1.7.1	XRD	18
1.7.2	SEM/EDS	20
1.8	Risultati terzo campionamento	24
1.8.1	XRD	25
1.8.2	SEM/EDS	27
1.9	Cinetica corrosione	33
1.10	Conclusioni	34

Indice delle figure

Figura 1 - Schema costruttivo goniometro Bragg Brentano	6
Figura 2 - Diffrattometro Bragg Brentano Philips X'Pert PRO.....	7
Figura 3 - Schema di un cannone SEM ad emissione di campo	7
Figura 4 - SEM TESCAN CLARA e EDS Oxford Instruments ULTIM MAX 170	8
Figura 5 - Foto della storta e dei crogioli prima del test e dopo ogni campionamento.	9
Figura 6 - Foto dei Provini vergini	9
Figura 7 - Diffrattogrammi delle leghe vergini.	10
Figura 8 - Foto del setup di corrosione: a sinistra, i provini inseriti nella storta (sono evidenziati nei riquadri rossi la suddivisione per i tre campionamenti successivi);	10
Figura 9 - schema del forno e della storta inserita.....	11
Figura 10 - Foto dei provini dopo il campionamento per 100h a 1000°C	11
Figura 11- Diffrattogramma della Lega Alloy X dopo il primo campionamento	12
Figura 12 - Diffrattogramma del provino di Molibdeno dopo il primo campionamento.	12
Figura 13 - Diffrattogramma della Lega Alloy X con sputter di Al_2O_3 dopo il primo campionamento.....	13
Figura 14 - Diffrattogrammi del provino di Alloy C-276 dopo il primo campionamento.	13
Figura 15 - Immagini SEM Alloy X dopo il primo campionamento. Magnitudo 500X, 5KX, 10KX	14
Figura 16 - EDS della superficie dopo il primo campionamento.....	14
Figura 17 - Immagini SEM della superficie dopo il primo campionamento. Magnitudo 500X, 2.5KX, 10KX.	15
Figura 18 - Analisi EDS della superficie dopo il primo campionamento.....	15
Figura 19 - Immagini SEM della superficie dopo il primo campionamento. Magnitudo 250X, 2.5KX, 10KX.	16
Figura 20 - Analisi EDS della superficie dopo il primo campionamento.....	16
Figura 21 - Immagini SEM della superficie dopo il primo campionamento. Magnitudo 500X, 2.5KX, 10KX.	17
Figura 22 - Analisi EDS della superficie dopo il primo campionamento.	17
Figura 23 - Foto dei provini dopo il campionamento per 200h a 800°C	18
Figura 24 - Diffrattogramma della Lega Alloy X dopo il secondo campionamento.....	19
Figura 25 - Diffrattogramma del molibdeno dopo il secondo campionamento.....	19
Figura 26 - Diffrattogramma della Lega Alloy X con sputter di Al_2O_3 dopo il secondo campionamento.....	20
Figura 27 - Diffrattogramma della Lega Alloy C-276 dopo il secondo campionamento.....	20
Figura 28 - Immagini SEM della superficie dopo il secondo campionamento. Magnitudo 500X, 2.5KX, 10KX.	21

Figura 29 - Analisi EDS della superficie dopo il secondo campionamento.	21
Figura 30 - Immagini SEM della superficie dopo il secondo campionamento. Magnitudo 500X, 2.5KX, 10KX.	22
Figura 31 - Analisi EDS della superficie dopo il secondo campionamento.....	22
Figura 32 - Immagini SEM della superficie dopo il secondo campionamento. Magnitudo 500X, 2.5KX, 10KX.	23
Figura 33 - Analisi EDS della superficie dopo il secondo campionamento.	23
Figura 34 - Immagini SEM della superficie dopo il secondo campionamento. Magnitudo 500X, 2.5KX, 10KX.	24
Figura 35 - Analisi EDS della superficie dopo il secondo campionamento.	24
Figura 36 - Foto dei provini dopo il campionamento per 400h a 800°C.....	25
Figura 37 - Difrattogramma della lega di Alloy X dopo il terzo campionamento.....	26
Figura 38 - Difrattogramma del molibdeno dopo il terzo campionamento.....	26
Figura 39 - Difrattogramma della Lega Alloy X con sputter di Al ₂ O ₃ dopo il terzo campionamento.....	27
Figura 40 - Difrattogramma della Lega Alloy C-276 dopo il terzo campionamento.....	27
Figura 41- Immagini SEM della superficie dopo il terzo campionamento. Magnitudo 250X, 5KX, 10KX.	28
Figura 42 - Analisi EDS della superficie dopo il terzo campionamento.	28
Figura 43 - Immagini SEM della superficie dopo il terzo campionamento.....	29
Figura 44 - Analisi EDS della superficie di molibdeno dopo il terzo campionamento.	30
Figura 45- Immagini SEM della superficie dopo il terzo campionamento. Magnitudo 100X, 1KX, 5KX.	31
Figura 46 - Immagini SEM in cross section dopo il terzo campionamento. Magnitudo 500X, 1KX, 2.5KX.....	31
Figura 47 - Analisi EDS della superficie dopo il terzo campionamento.	32
Figura 48 - Immagini SEM della superficie dopo il terzo campionamento. Magnitudo 100X, 500X, 2.5KX.....	32
Figura 49 - Analisi EDS della superficie dopo il terzo campionamento.....	33
Figura 50 - 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.....	34
Figura 51 - Comparazioni tra le diverse leghe nei tre campionamenti.....	35

1 Dettaglio delle attività svolte

Nell'ambito della attuale L.A 1.9, il Centro Interdipartimentale Nanoscienze, Nanotecnologie & Strumentazione (NAST) ha collaborato con ENEA alla scelta dei materiali per le prove sperimentali.

Le miscele di cloruri sono state selezionate da ENEA nella LA 1.5. La scelta è stata dettata dalla necessità di evitare composti tossici e/o troppo costosi e dalla compatibilità ad alte temperature con idrogeno gassoso; la miscela di sali selezionata ed utilizzata per la campagna sperimentale è un **quinario di composizione $\text{ZnCl}_2\text{-KCl-NaCl-CaCl}_2\text{-MnCl}_2$ (0.10/0.03/0.38/0.34/0.15** frazione molare).

Per studiare la compatibilità dei materiali con la miscela di sali utilizzata sono state effettuate da ENEA prove statiche di corrosione per immersione considerando quattro diverse leghe metalliche, utilizzando un contenitore inerte per sali fusi e un sistema scaldante in grado di operare fino a 1000 °C. **In particolare, sono stati selezionati: Hastelloy X (Campione A), Molibdeno (Campione B), Hastelloy X rivestito da 55 nm di Al_2O_3 (Campione C) e C276 (Campione D).**

Per verificare le reali prestazioni delle leghe e per studiarne la corrosione, oggetto di questa LA 1.9, è stata eseguita una estesa caratterizzazione SEM/EDS e XRD così da poter stabilire i criteri per la scelta dei materiali costruttivi in grado di resistere a contatto con i bagni fusi selezionati per l'utilizzo ad alta temperatura in atmosfera corrosiva.

Le leghe Hastelloy X e C276 sono entrambe a base di nichel con cromo e molibdeno, ma si differenziano, come mostrato nella Tabella 1 e nella Tabella 2, per il diverso contenuto di questi ultimi e per la diversa frazione di ferro, per l'intervallo di fusione 2300 °-2470 °C l'Hastelloy X e 1357-1400°C la C-276, per la densità e per la presenza più alta di W nella lega C-276.

Tabella 1 - Composizione percentuale in peso della lega Hastelloy X

Ni	Mo	Cr	Fe	W	Co	Mn	Ti	C	Cu	Al	Si	P	S
Bilancio	8-10	20.5-23	17-20	0.2-1	0.5-2.5	1 max	0.15 max	0.05-0.15	0.5 max	0.5 max	1 max	0.04 max	0.03 max

Tabella 2 - Composizione percentuale in peso della lega C-276

Ni	Mo	Cr	Fe	W	Co	Mn	V	C	Si	P	S
Bilancio	15.0-17.0	14.5-16.5	4-7	3-4.5	2.5 max	1 max	0.35 max	0.01 max	0.08 max	0.04 max	0.03 max

Un materiale innovativo è stato ottenuto dal coating dell'Hastelloy X con allumina, con lo scopo di ottenere un rivestimento protettivo e stabile nelle condizioni di utilizzo. La deposizione dello strato di ossido di alluminio (Al_2O_3) dello spessore di 55 nm è stata eseguita su entrambi i lati dei campioni mediante sputtering a radiofrequenza e descritta nella LA 1.6.

Il molibdeno è praticamente puro, le tracce di elementi sono attorno a $1\text{-}2\cdot 10^{-4}$ percentili e per, quanto costoso, potrebbe essere un possibile mezzo da contenimento per cloruri fusi.

1.1 Descrizione delle tecniche strumentali utilizzate

Le tecniche strumentali utilizzate in questa LA 1.9 sono di seguito descritte.

Diffrazione di Raggi X (XRD)

La Diffrazione di Raggi X è una tecnica non distruttiva che studia e misura gli effetti dell'interazione tra un fascio di Raggi X e la materia cristallina, permettendo di determinarne la struttura. Il sistema diffrattometrico impiegato in questa LA 1.9 è costituito da un goniometro a geometria verticale "Bragg-Brentano" θ - θ , dove il tubo a raggi X è fissato su uno dei due bracci del goniometro a sinistra del campione, mentre il rivelatore è fissato su un braccio a destra del campione. Tubo e rivelatore si muovono lungo l'asse del goniometro con una velocità θ e il campione è posizionato al centro in un apposito porta-campione, che corrisponde al centro di fuoco strumentale.

Lo schema costruttivo è visualizzato in Figura 1.

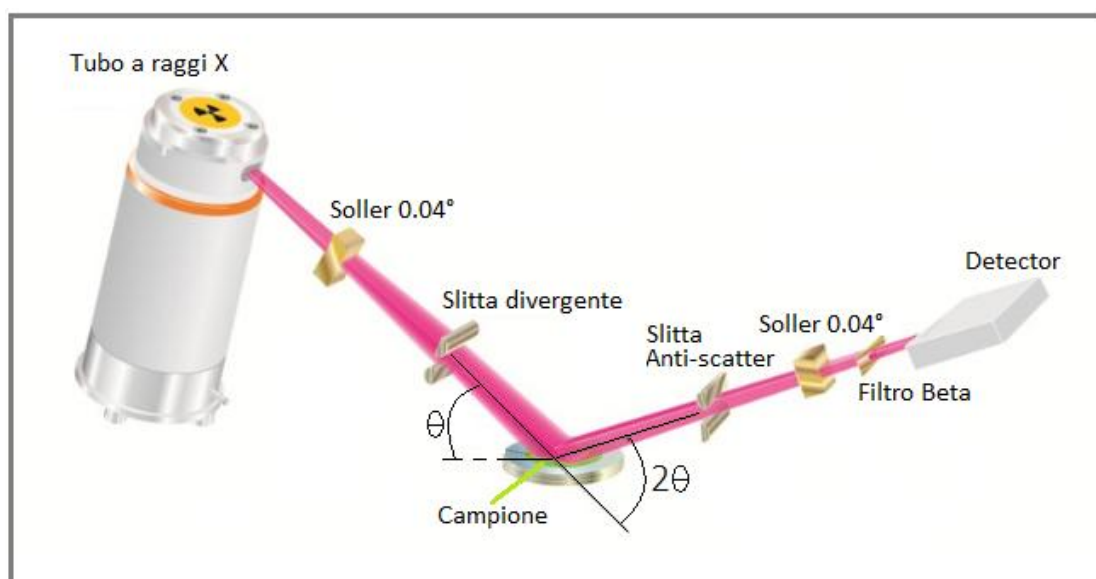


Figura 1 - Schema costruttivo goniometro Bragg Brentano

I raggi X emessi vengono collimati sul piano focale strumentale. Il fascio diffratto viene catturato da un rivelatore, che misura l'intensità della radiazione diffratta dal campione e la correla con la sua struttura cristallina. Lo strumento utilizzato in questa LA 1.9, è un Diffrattometro per polveri e massivi Phillips X'PERT PRO, illustrato nella Figura 2.



Figura 2 - Diffrattometro Bragg Brentano Philips X'Pert PRO

Microscopia a Scansione Elettronica (SEM) accoppiata con sonda EDS

Il microscopio a scansione elettronica è un tipo di microscopio che utilizza come sorgente un fascio di elettroni e ne sfrutta l'interazione con gli atomi costituenti il materiale in esame. Si possono ottenere informazioni di tipo morfologico sul campione analizzato, è molto utilizzato nell'analisi di superfici metalliche o di materiali conduttivi ed è un potente mezzo di indagine su solidi chimicamente disomogenei su scala microscopica.

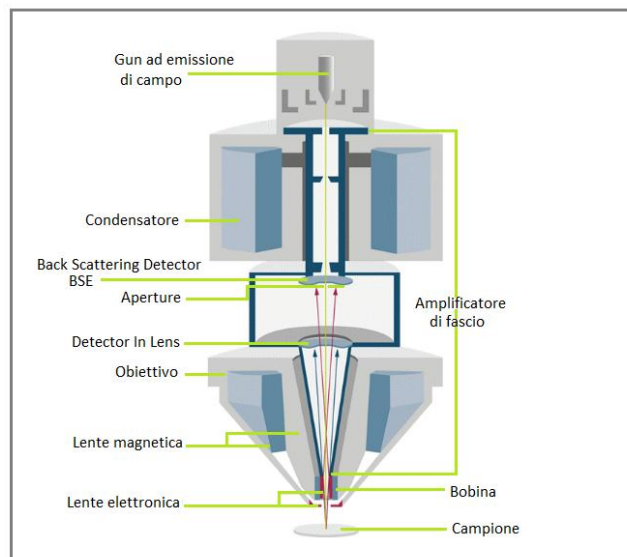


Figura 3 - Schema di un cannone SEM ad emissione di campo

Gli elettroni sono emessi da un filamento di Tungsteno e accelerati da una differenza di potenziale variabile tra 0,3 e 30 KeV. Il fascio di elettroni primari così accelerato viene focalizzato da lenti elettromagnetiche, convogliato e concentrato sulla superficie del campione, come si può vedere nell'immagine di Figura 3 che rappresenta schematizzato, un cannone SEM.

L'ingrandimento prodotto è il rapporto tra le dimensioni dell'immagine finale ed il campo esplorato dal fascio elettronico sul campione.

L'analisi EDS (Spettroscopia a Dispersione di Energia) viene utilizzata per effettuare un'analisi elementare semiquantitativa dei singoli elementi atomici del campione. Viene acquisita misurando l'energia e la distribuzione delle intensità dei raggi X generati dal fascio elettronico sul materiale. Lo strumento utilizzato (in Figura 4) è un SEM TESCAN CLARA, la sonda EDS in dotazione è un Oxford Instruments mod. ULTIM MAX 17.



Figura 4 - SEM TESCAN CLARA e EDS Oxford Instruments ULTIM MAX 170

Le caratterizzazioni per ogni campionamento hanno previsto:

- Lavaggio dei provini
- Screening fotografico
- Analisi in Diffrazione di Raggi X (XRD)
- Analisi in Microscopia a Scansione Elettronica (SEM)
- Analisi in Spettroscopia a Dispersione di Energia (EDS)

1.2 Lavaggio dei provini

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 alcuni del terzo, essendosi la maggioranza sbriciolati per corrosione.

1.3 Screening fotografico

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. Nella Figura 5 vengono mostrate le fotografie della storta con i provini prima del set sperimentale e dopo ogni campionamento, a dimostrazione dell'incremento della corrosione con l'aumentare del contatto dei materiali con le miscele corrosive.

Le condizioni della storta e dei crogioli dopo la seconda e la terza prova sono decisamente compromesse, anche i provini all'interno hanno perso il contenuto dei sali che li ricoprivano e vedremo più avanti per ogni campionamento il livello di corrosione e/o di resistenza.



Figura 5 – Foto della storta e dei crogioli prima del test e dopo ogni campionamento.

Sono state eseguite fotografie di tutti i provini ed un campione rappresentativo per tipo viene mostrato e comparato ai provini vergini, qui di seguito indicati in Figura 6.

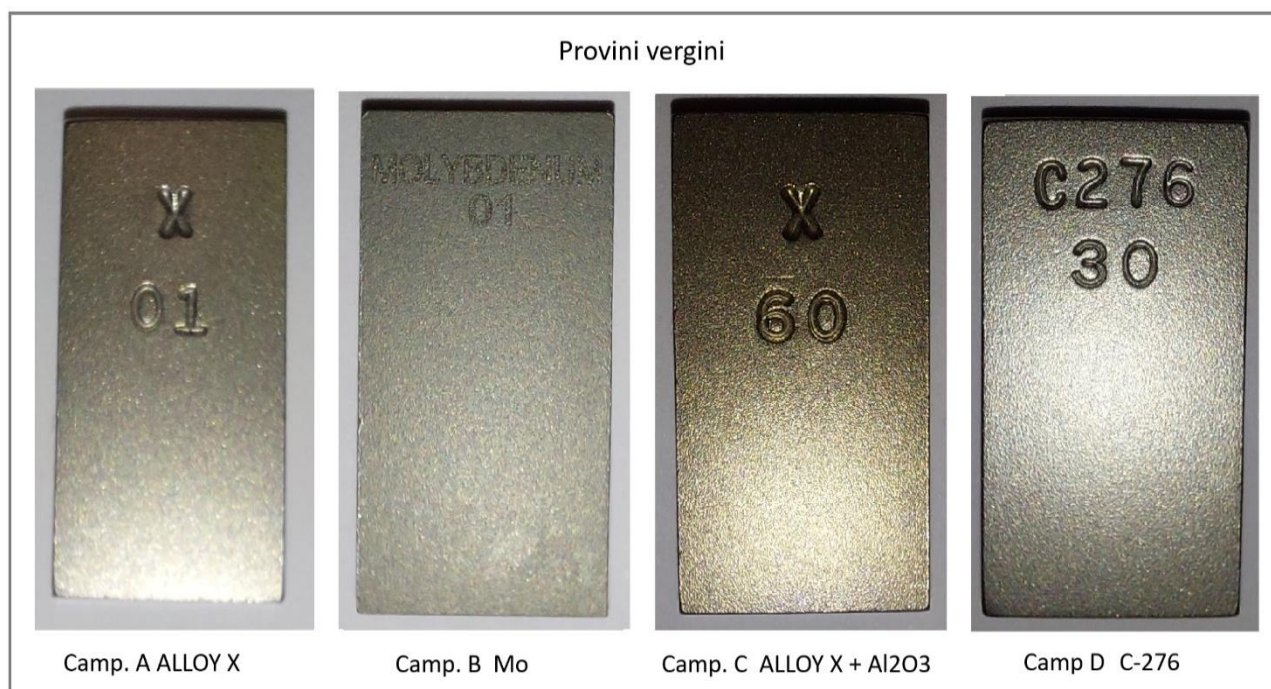


Figura 6 – Foto dei Provini vergini

1.4 Caratterizzazione in diffrattometria delle leghe vergini

Si sono eseguite analisi in Diffrattometria di Raggi X, con scansione in un range da $10^\circ\theta$ a $90^\circ\theta$, tensione di 40kV/40mA in configurazione Bragg Brentano, come descritto in dettaglio nell'allegato tecnico.

I campioni sono stati posizionati su un portacampione per massivi, creato appositamente per materiali in bulk, e centrato sul piano di focalizzazione strumentale.

In questa sezione vengono evidenziati i diffrattogrammi dei provini vergini per un utile confronto con le analisi successive.

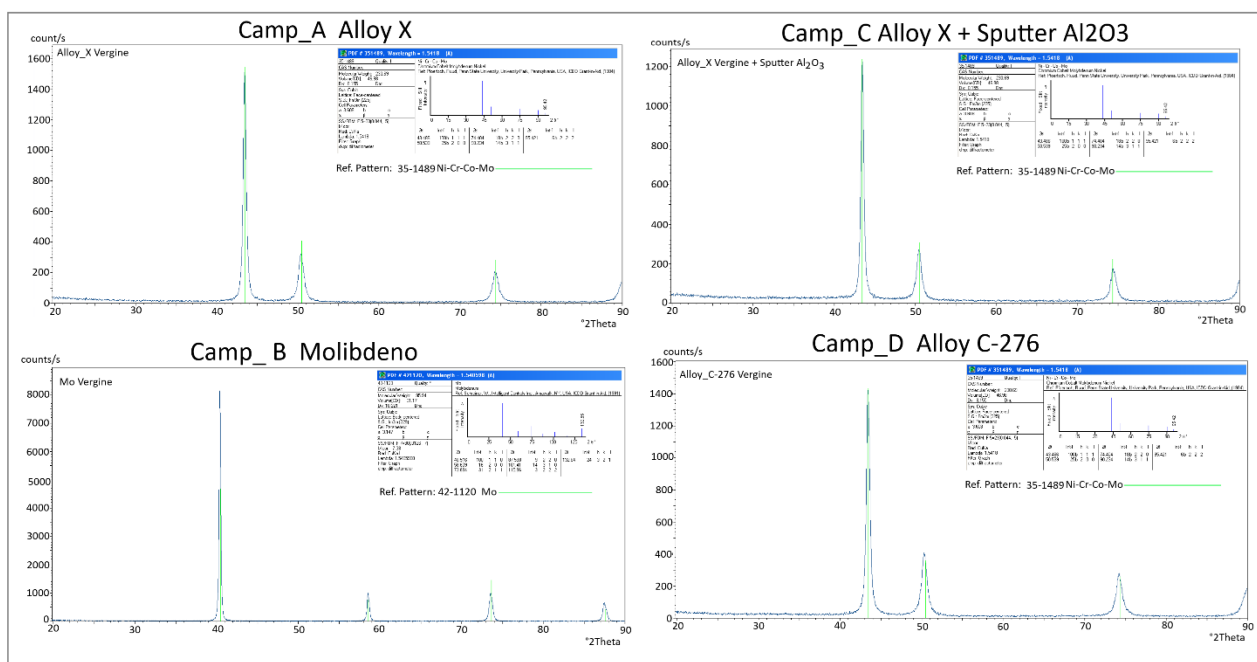


Figura 7 - Diffattogrammi delle leghe vergini.

1.5 Set up sperimentale

Il setup progettato da ENEA e descritto nella LA 1.6, realizzato per le prove statiche di corrosione è composto da un contenitore (storta) in Inconel 601, dotato di un coperchio con chiusura ermetica e di un inlet e un outlet per fluire azoto all'interno, come mostrato in Figura 9, nel quale sono stati disposti i crogioli contenenti le diverse leghe metalliche.

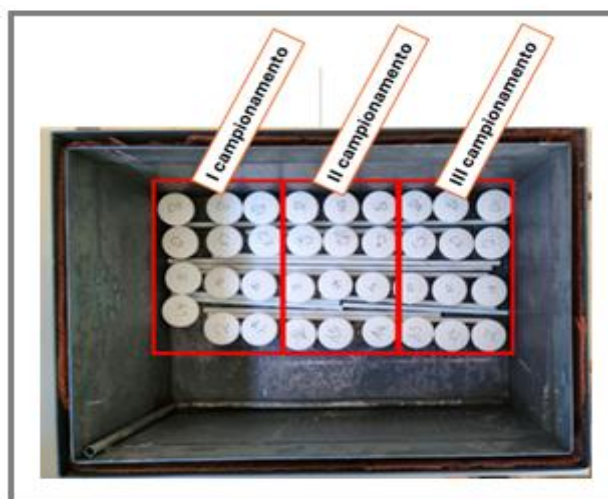


Figura 8 - Foto del setup di corrosione: a sinistra, i provini inseriti nella storta (sono evidenziati nei riquadri rossi la suddivisione per i tre campionamenti successivi);

Uno strato di sabbia resistente alle alte temperature è stato versato per occludere ed isolare la storta permettendo l'inertizzazione.

La storta, con i vari campioni distribuiti in tre gruppi per permettere il prelievo in tre momenti diversi successivi di contatto, chiusa ermeticamente, è stata inserita all'interno di un sistema scaldante in grado di operare fino a 1000 °C.

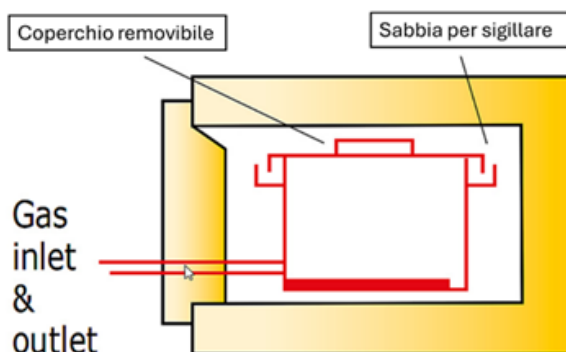


Figura 9 - schema del forno e della storta inserita

1.6 Risultati primo campionamento

La storta proveniente da ENEA è stata presa in consegna da questa unità, 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 (in Figura 5), si sono delineati i problemi generati dalla fuoriuscita dei sali della miscela quinquaria a causa della loro alta volatilità dopo a $T > 900^{\circ}\text{C}$ (come descritto nella parallela 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 10 le immagini dei provini dopo il lavaggio, si cominciano a delineare i primi segni di deterioramento.



Figura 10 - Foto dei provini dopo il campionamento per 100h a 1000°C

1.6.1 XRD

L'analisi ai raggi X dopo il primo campionamento viene di seguito descritta per ogni classe di materiali (Figura 11 - Figura 14).

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.

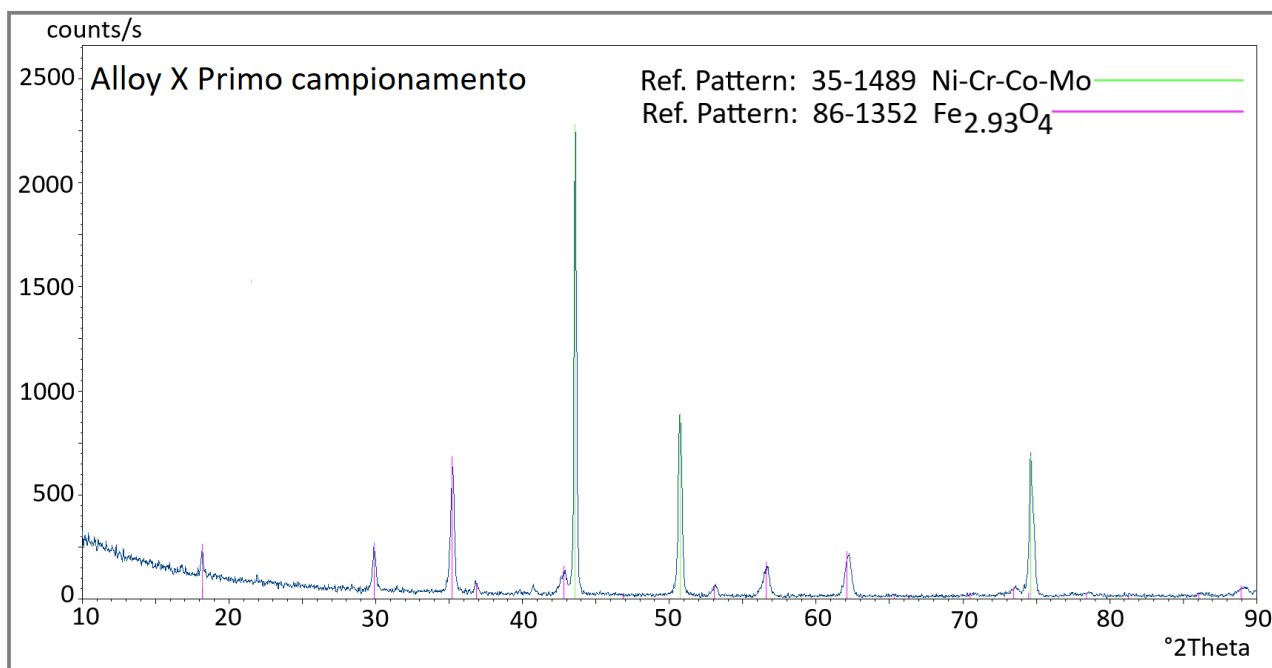


Figura 11- Difrattogramma della Lega Alloy X dopo il primo campionamento

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.

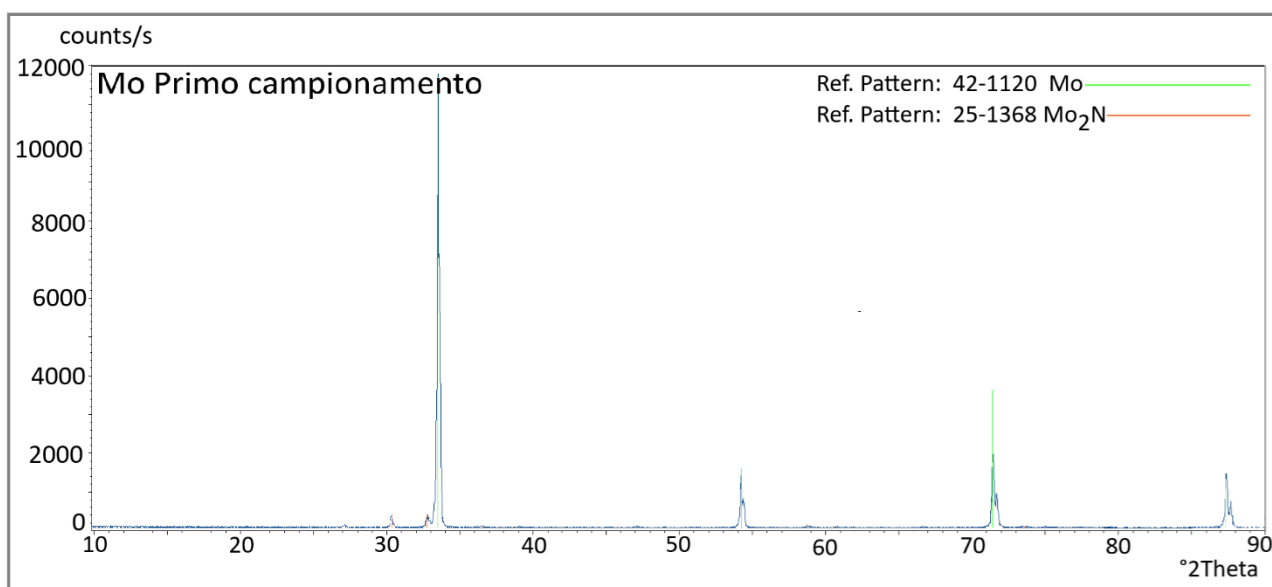


Figura 12 - Difrattogramma del provino di Molibdeno dopo il primo campionamento.

Camp C Lega Alloy X + sputter Al_2O_3

L'analisi ai Raggi X dei provini di questa lega rivestita, indica una minor presenza di magnetite rispetto alla lega Alloy X non rivestita, segno 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.

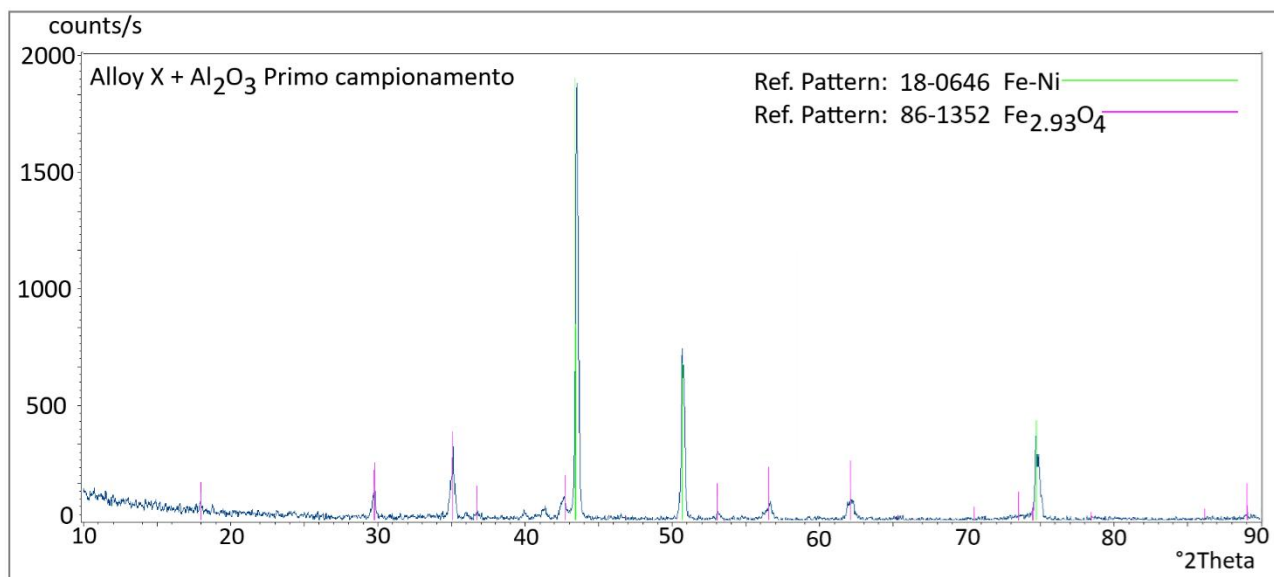


Figura 13 - Diffrattogramma della Lega Alloy X con sputter di Al_2O_3 dopo il primo campionamento.

Camp D Lega Alloy C-276

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

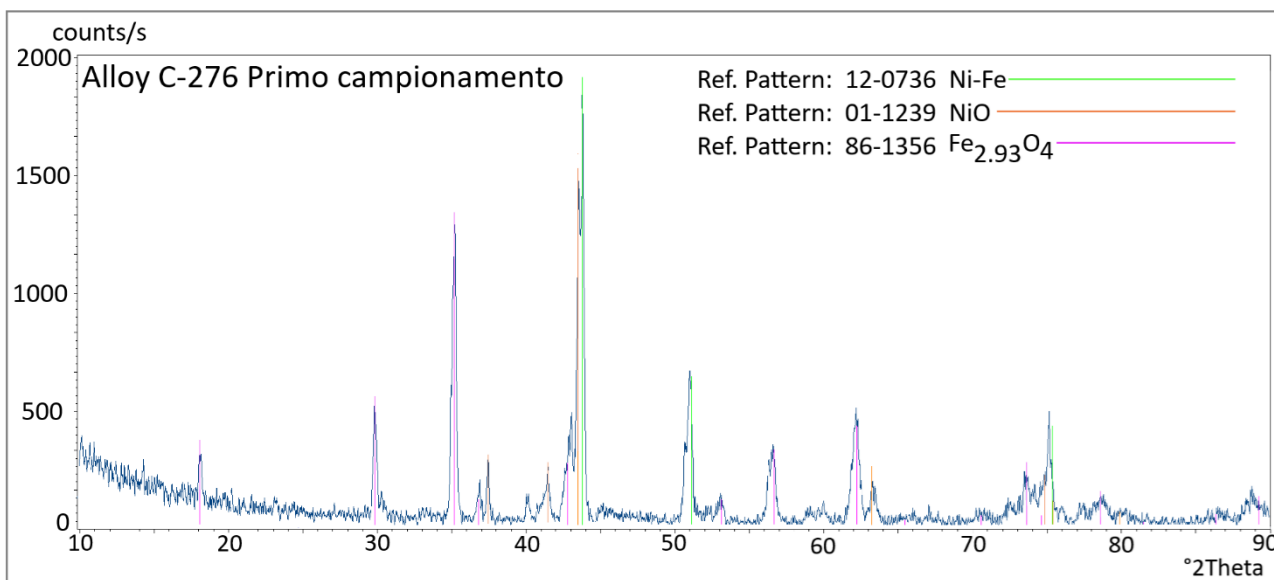


Figura 14 - Diffrattogrammi del provino di Alloy C-276 dopo il primo campionamento.

1.6.2 SEM /EDS

Camp A Lega Alloy X

Le analisi SEM della lega A Alloy X (in Figura 15) dopo il primo campionamento mostrano una matrice non integra, con cavità e fessurazioni e uno strato di magnetite (Fe_3O_4), come evidenziato dai Raggi X, non compatto e disomogeneo. La mappa EDS (in Figura 16), 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.

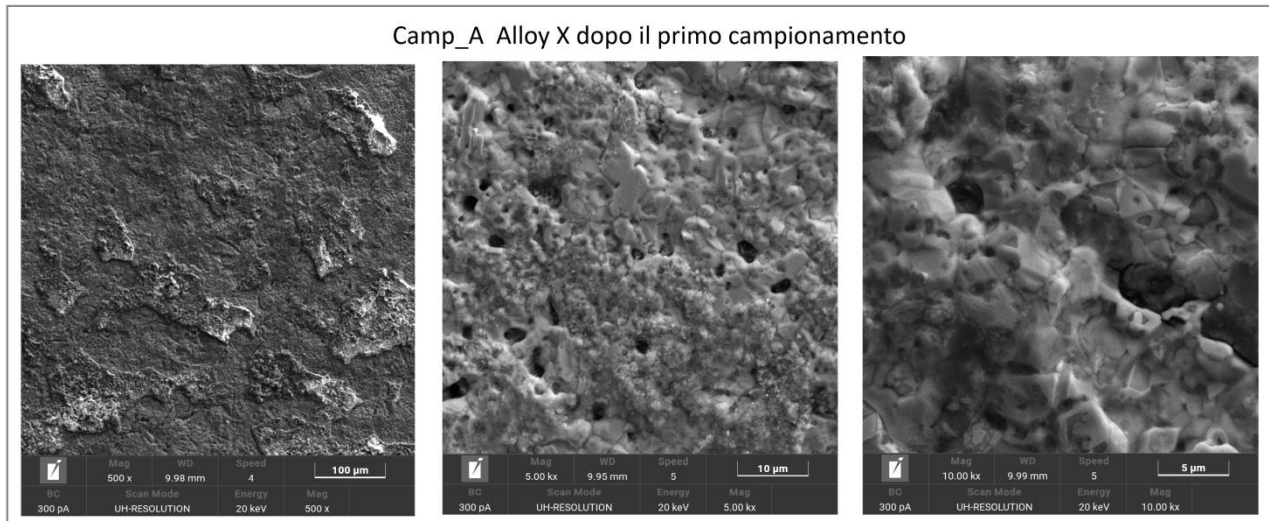


Figura 15 - Immagini SEM Alloy X dopo il primo campionamento. Magnitudo 500X, 5KX, 10KX

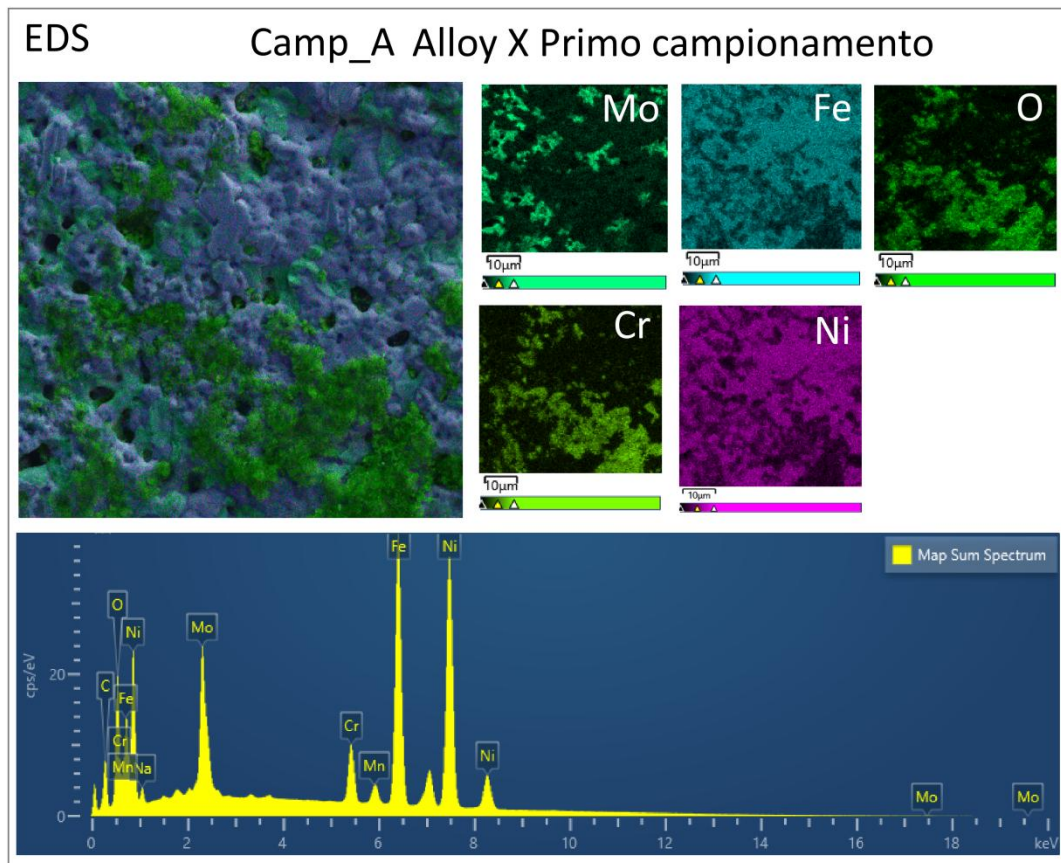


Figura 16 - EDS della superficie dopo il primo campionamento.

Camp B Molibdeno

Le analisi SEM ed EDS di queste matrici di Molibdeno (in Figura 17 e Figura 18) 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 10, 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 12.

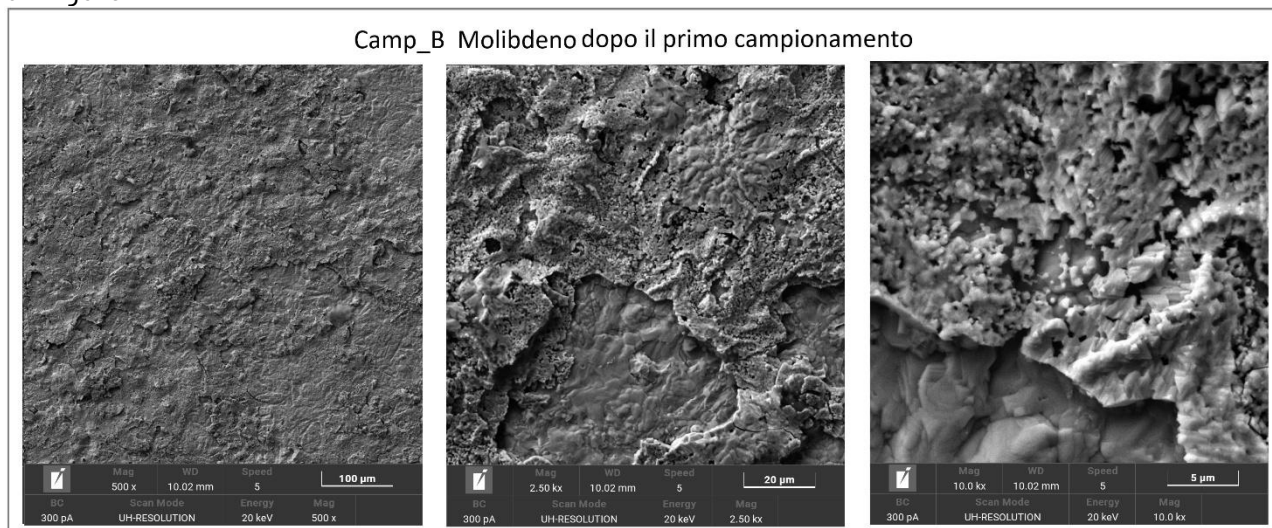


Figura 17 - Immagini SEM della superficie dopo il primo campionamento. Magnitudo 500X, 2.5KX, 10KX.

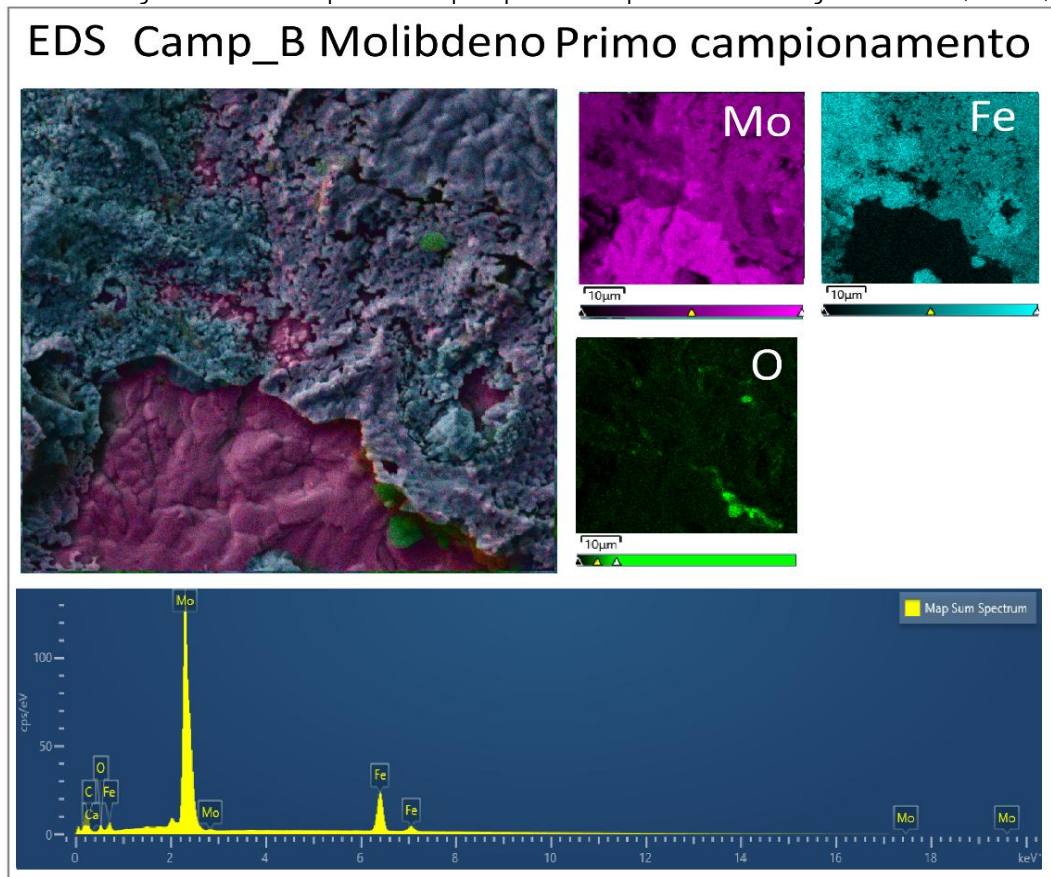


Figura 18 - Analisi EDS della superficie dopo il primo campionamento.

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 13, ossido di manganese Mn_2O_3 in quantità minima e allumina, distribuita omogeneamente sulla superficie dei provini, a indicare l'inesistenza di un processo di corrosione, ma solo di deposizione in alcuni punti di ossido di ferro e ossido di manganese.

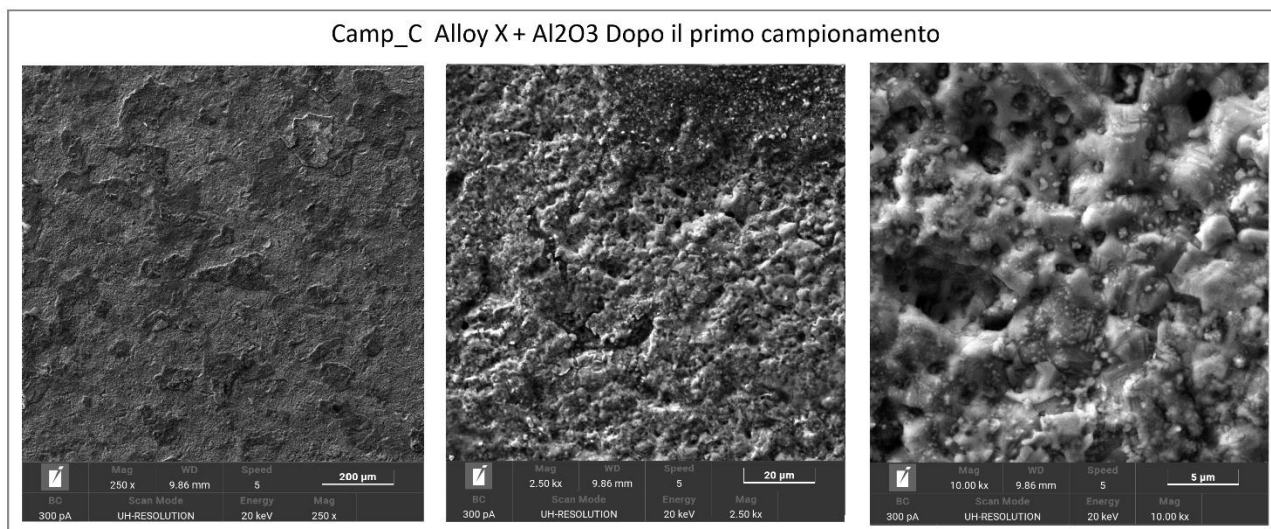


Figura 19 - Immagini SEM della superficie dopo il primo campionamento. Magnitudo 250X, 2.5KX, 10KX.

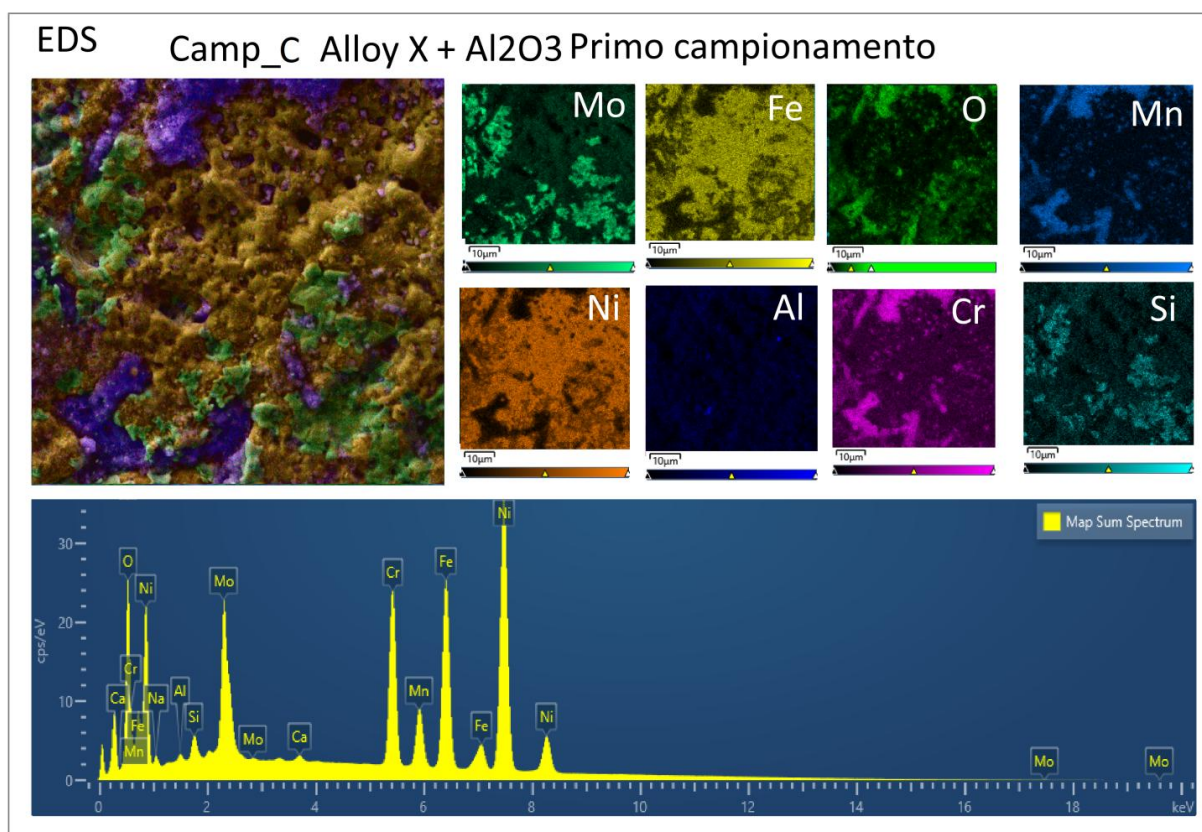


Figura 20 - Analisi EDS della superficie dopo il primo campionamento.

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 14, mentre la maggior parte della matrice rimasta libera è composta soprattutto di molibdeno e cromo come mostrato nell'analisi EDS di Figura 22, e. Non sono visibili alterazioni, ma la percentuale di ossido è confermata dalle analisi, a dimostrazione dell'ingresso nella storta di aria venuta a contatto con i provini nei crogioli ormai privi di sali fusi.

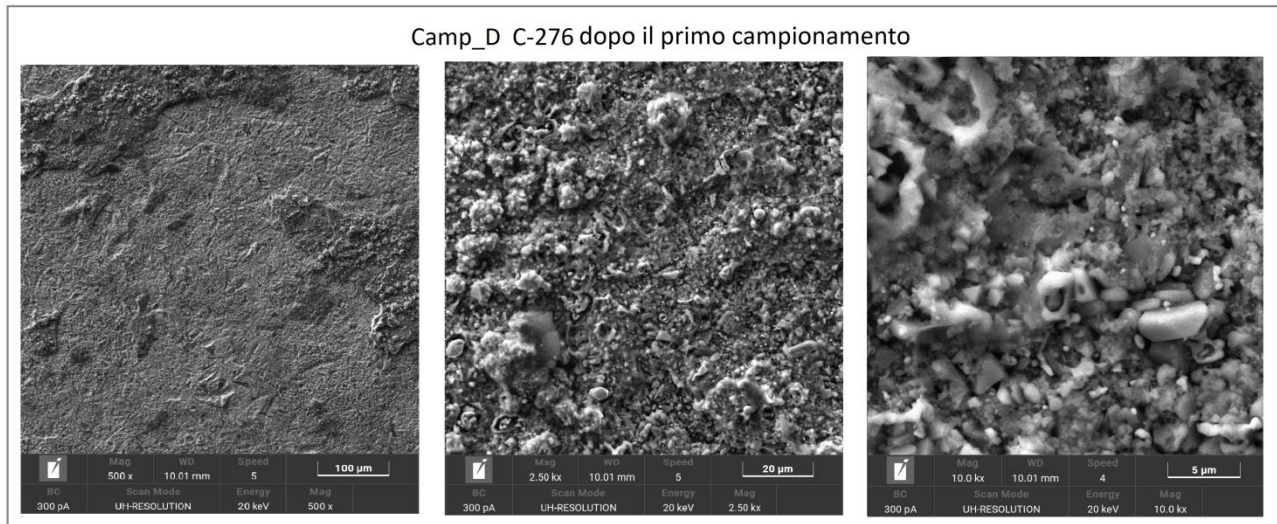


Figura 21 - Immagini SEM della superficie dopo il primo campionamento. Magnitudo 500X, 2.5KX, 10KX.

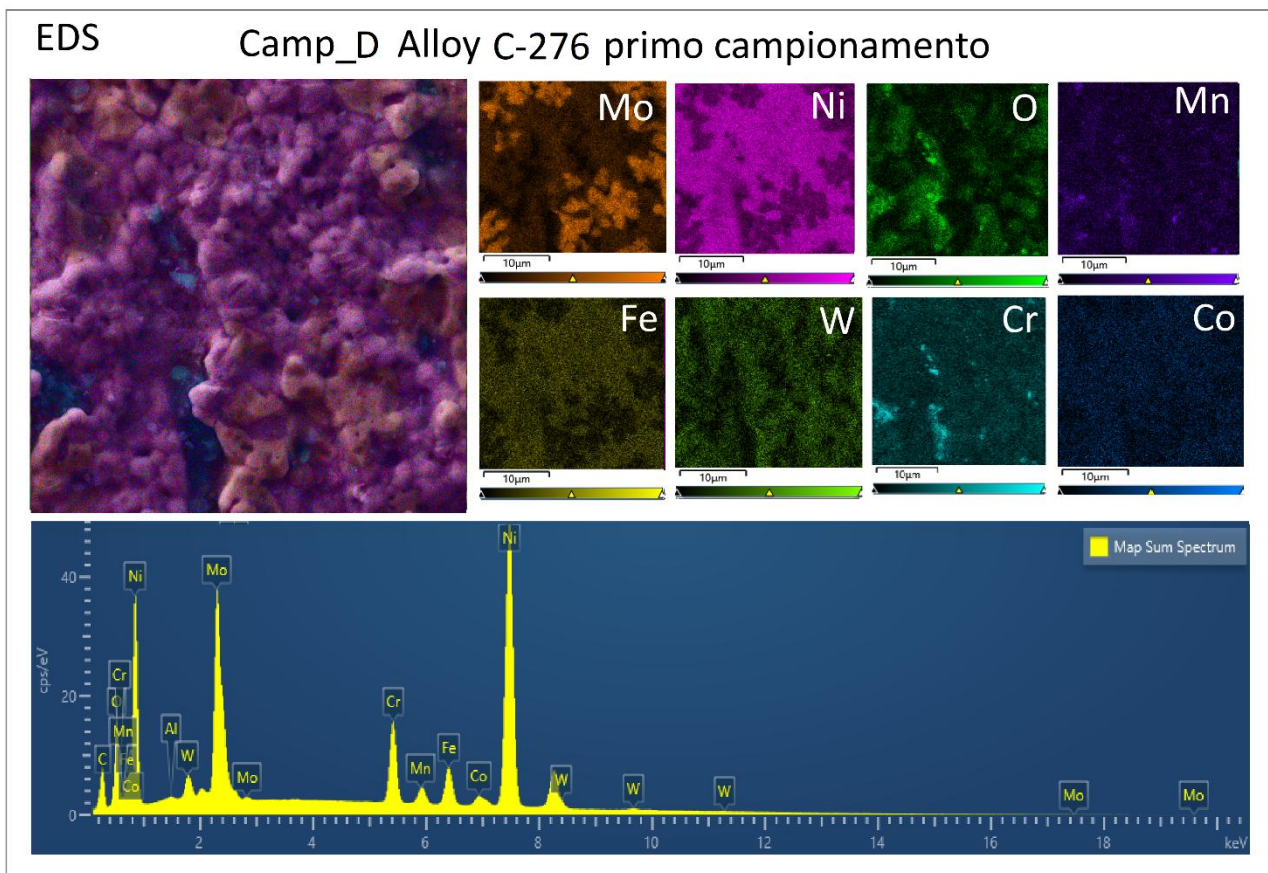


Figura 22 - Analisi EDS della superficie dopo il primo campionamento.

1.7 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 si è concentrata sulla parte ormai in atmosfera neanche più inerte. In Figura 23 le immagini dei provini dopo il lavaggio.



Figura 23 - Foto dei provini dopo il campionamento per 200h a 800°C

1.7.1 XRD

L'analisi ai raggi X dopo il primo campionamento viene di seguito descritta per ogni tipologia di materiali (Figura 24 - Figura 27).

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

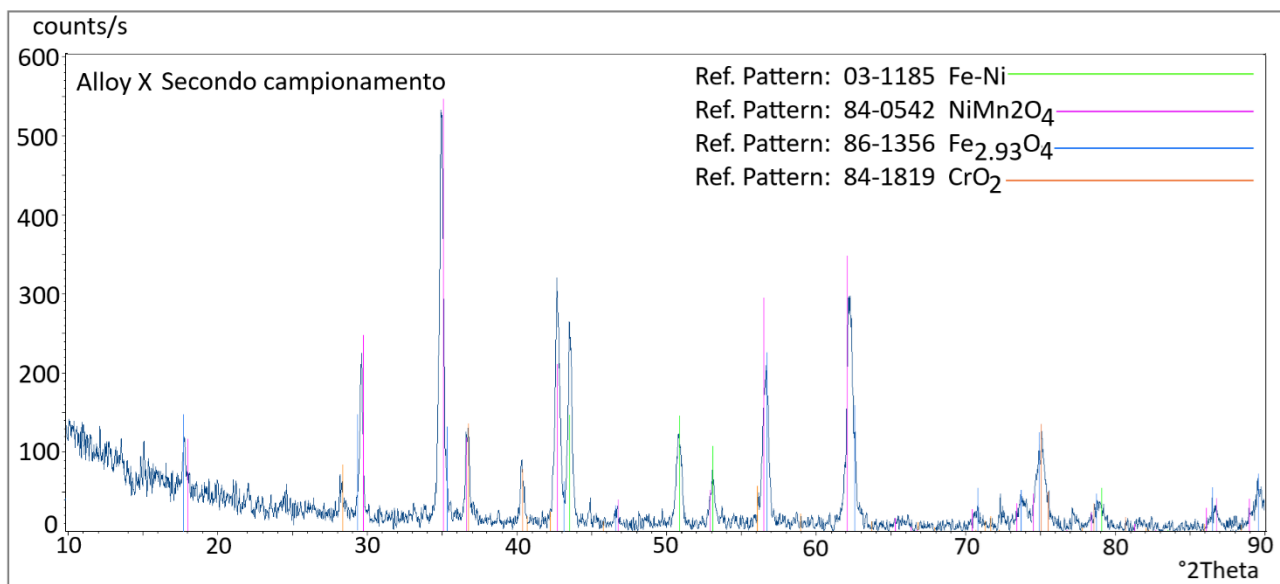


Figura 24 - Difrattogramma della Lega Alloy X dopo il secondo campionamento

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.

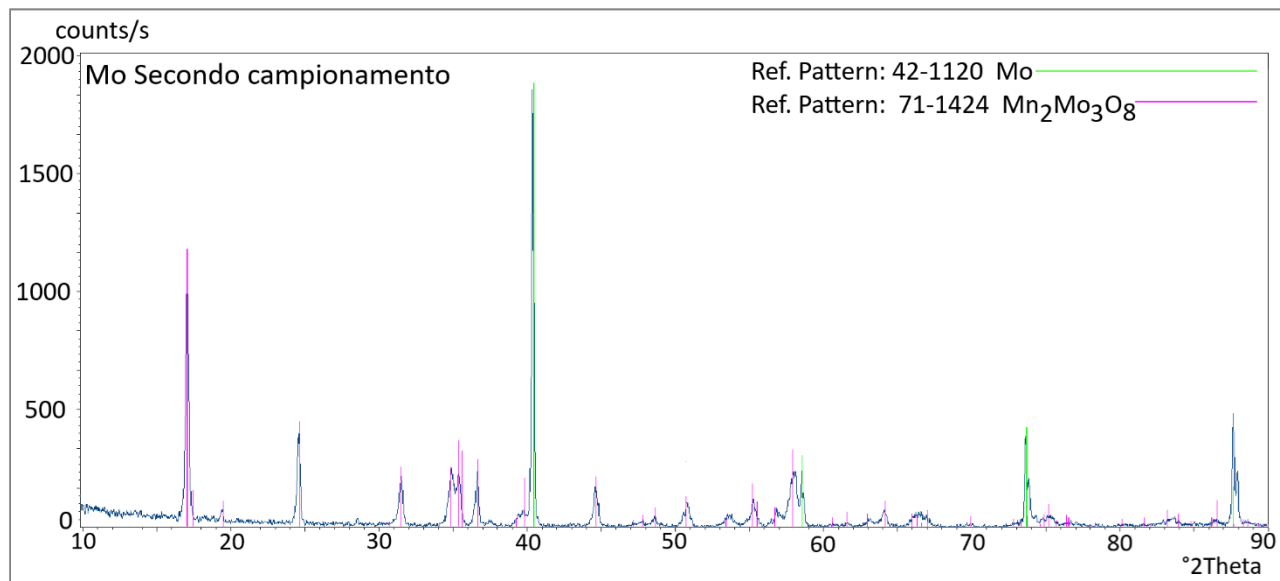


Figura 25 - Difrattogramma del molibdeno dopo il secondo campionamento

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.

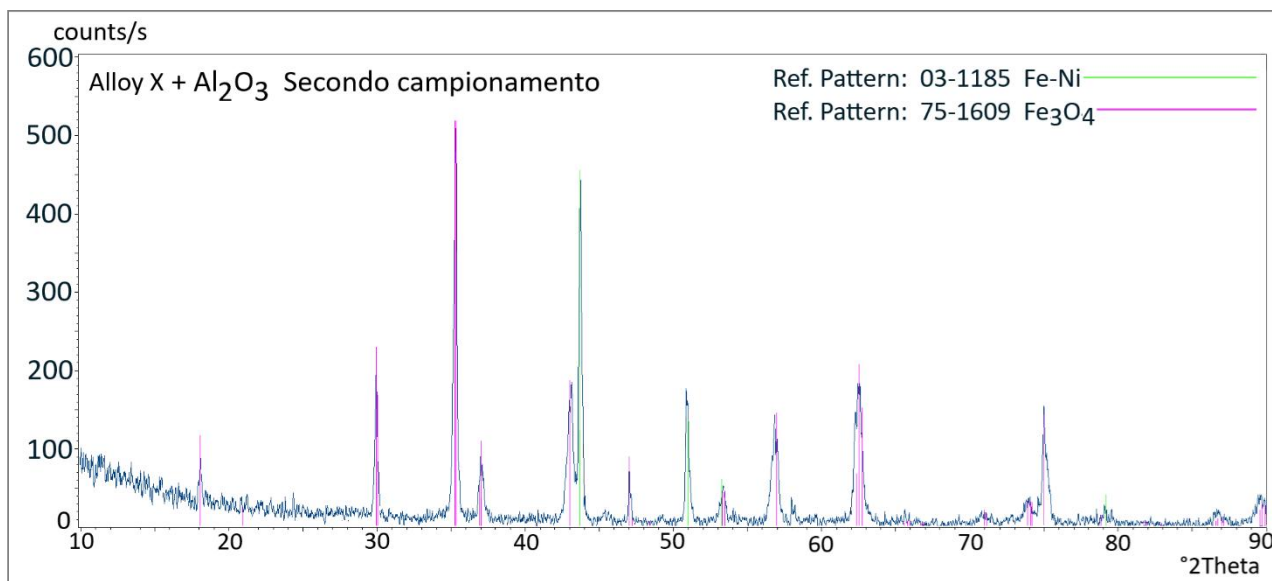


Figura 26 - Diffratogramma della Lega Alloy X con sputter di Al_2O_3 dopo il secondo campionamento.

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.

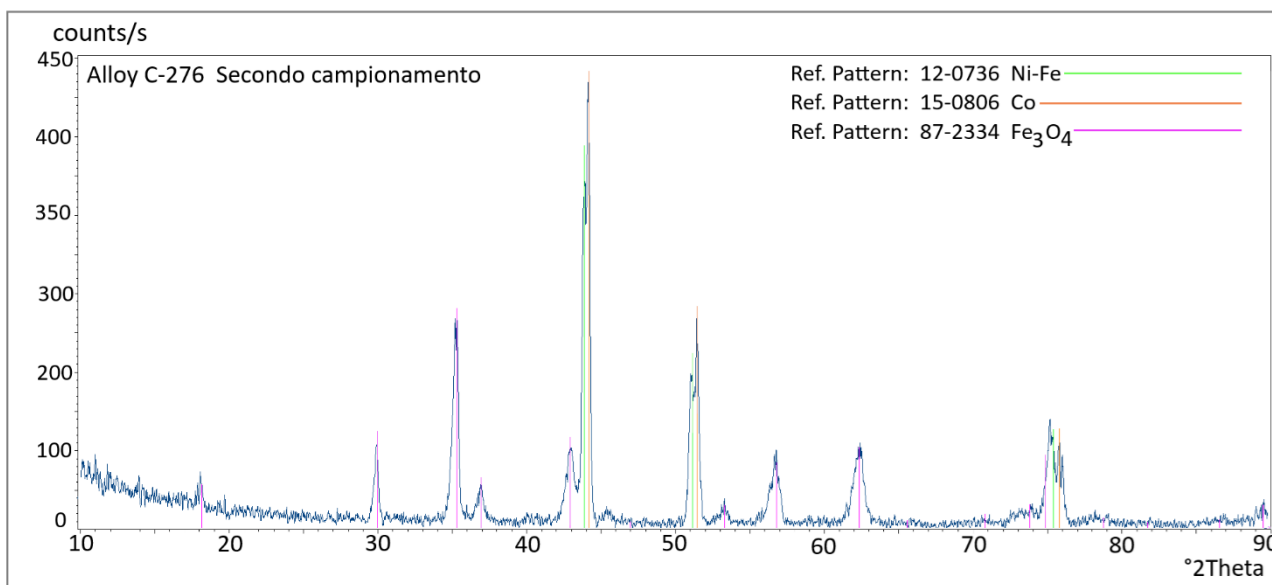


Figura 27 - Diffratogramma della Lega Alloy C-276 dopo il secondo campionamento

1.7.2 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 28, 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.

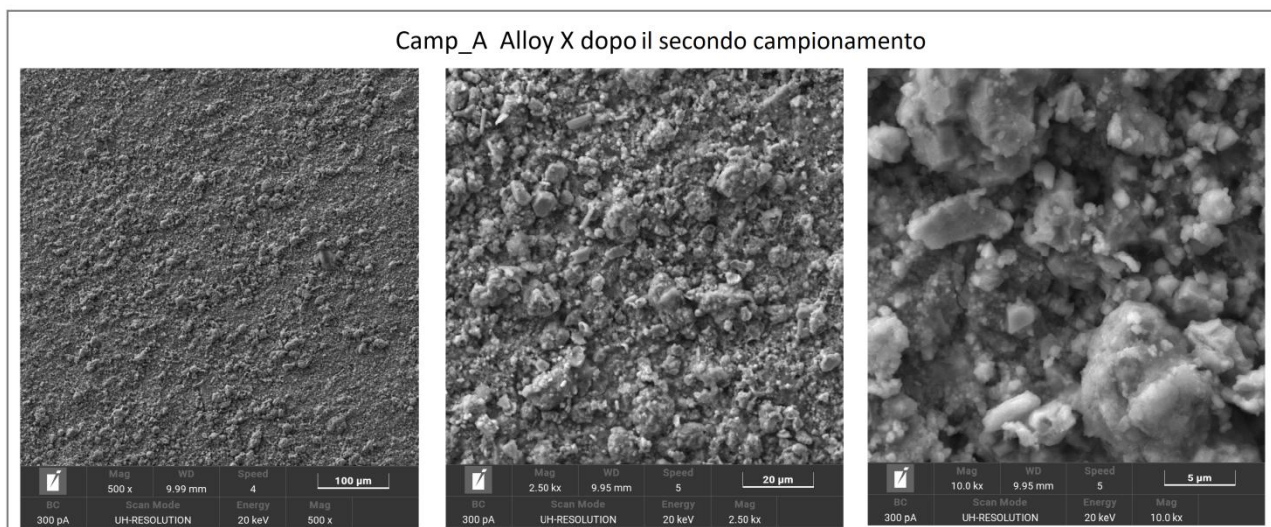


Figura 28 - Immagini SEM della superficie dopo il secondo campionamento. Magnitudo 500X, 2.5KX, 10KX.

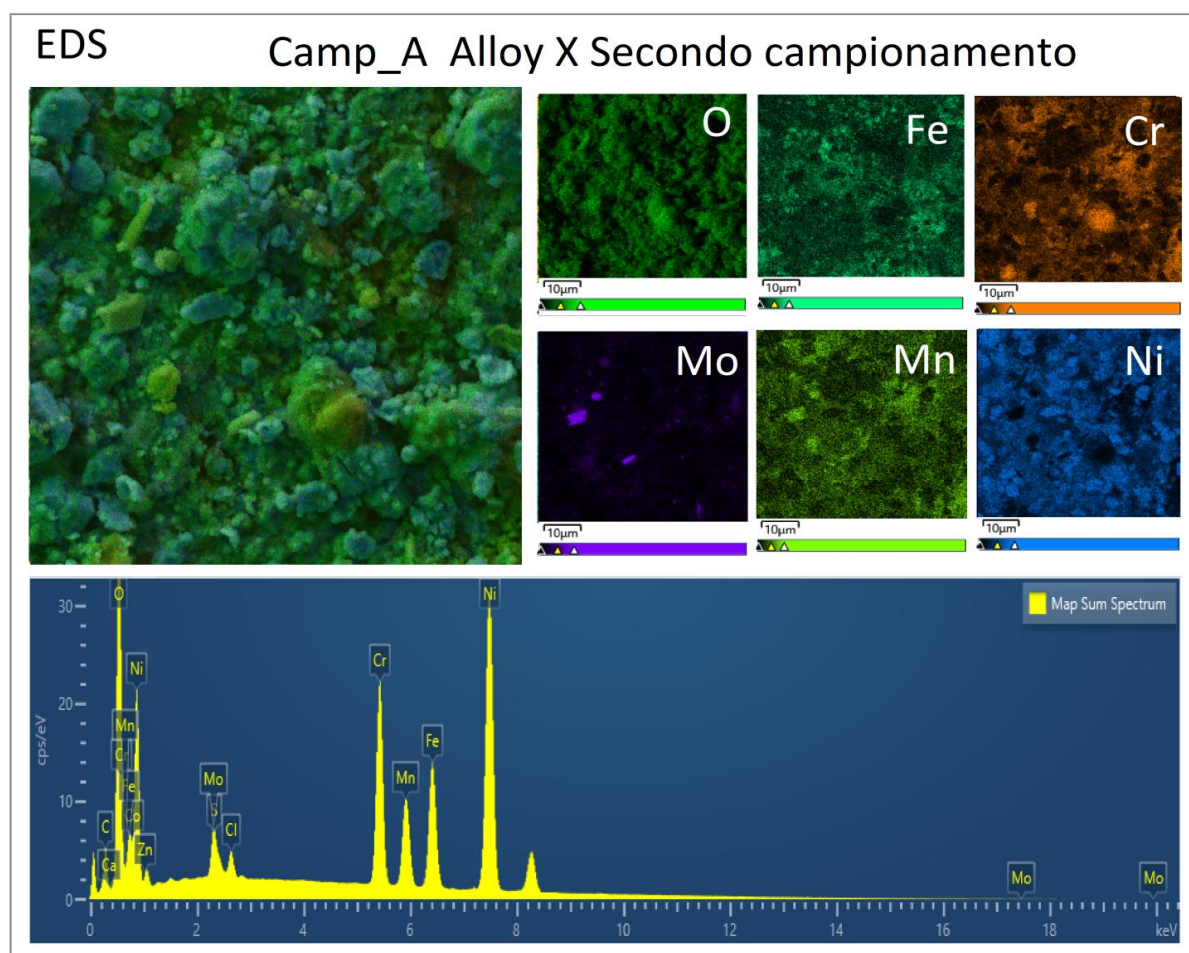


Figura 29 - Analisi EDS della superficie dopo il secondo campionamento.

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. Uno strato omogeneo di ossido di molibdeno (MoO_3) e di ossido di manganese (Mn_2O_3) si è formato, 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.

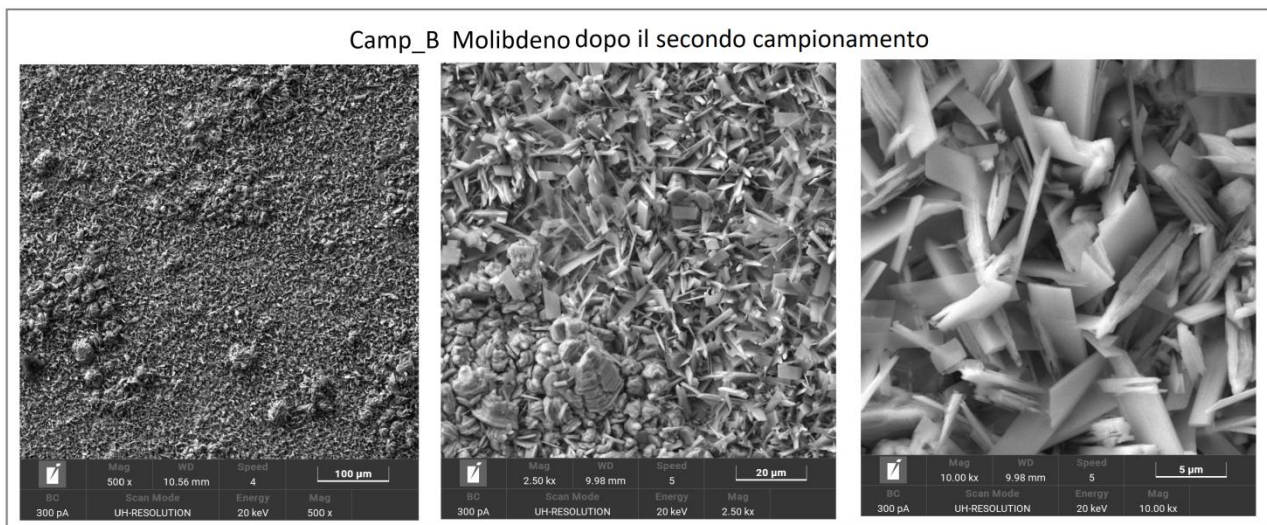


Figura 30 - Immagini SEM della superficie dopo il secondo campionamento. Magnitudo 500X, 2.5KX, 10KX.

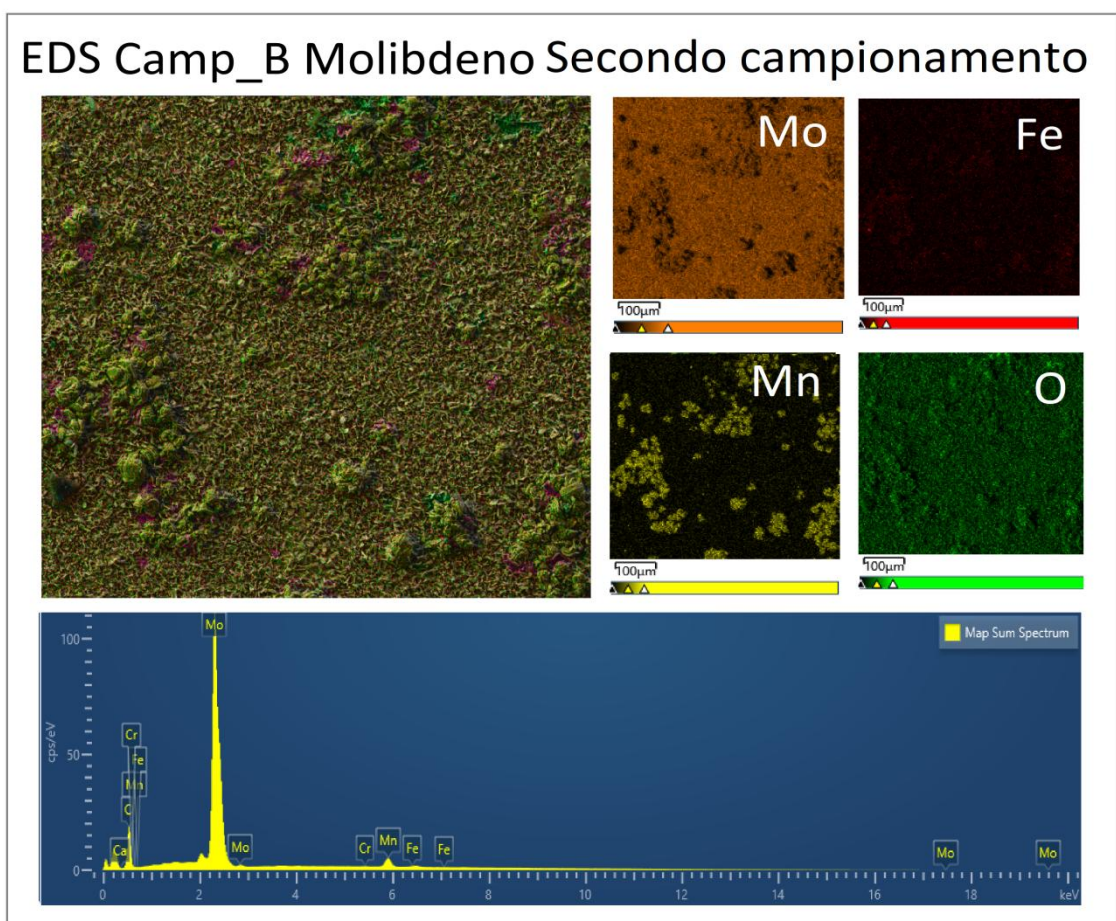


Figura 31 - Analisi EDS della superficie dopo il secondo campionamento.

Camp C Lega Alloy X + coating Al_2O_3

Dall'analisi SEM di questi provini si è notato una resistenza alla corrosione maggiore 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 33.

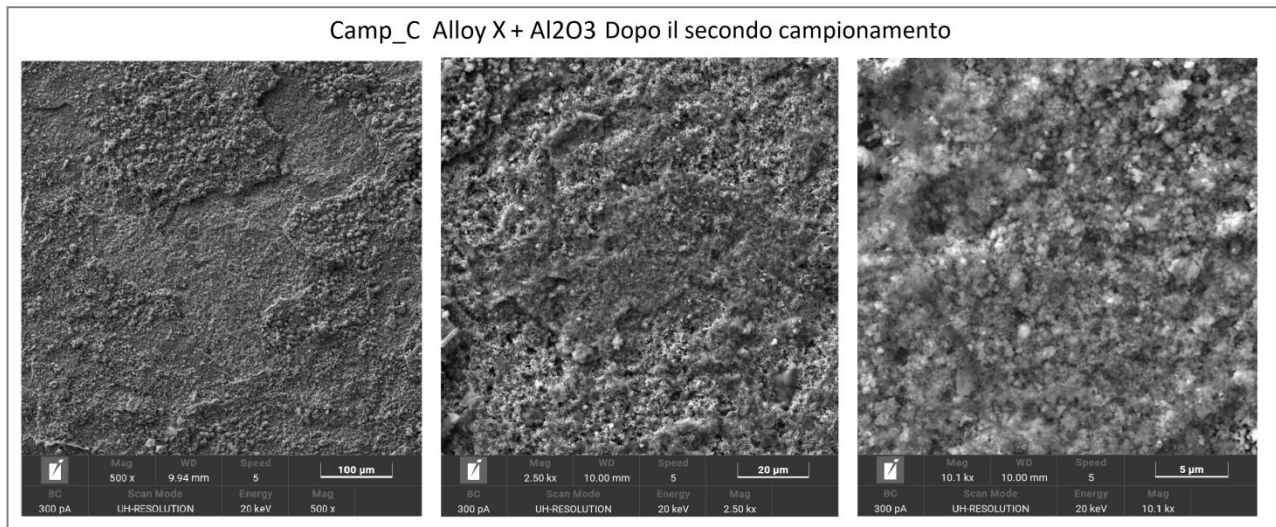


Figura 32 - Immagini SEM della superficie dopo il secondo campionamento. Magnitudo 500X, 2.5KX, 10KX.

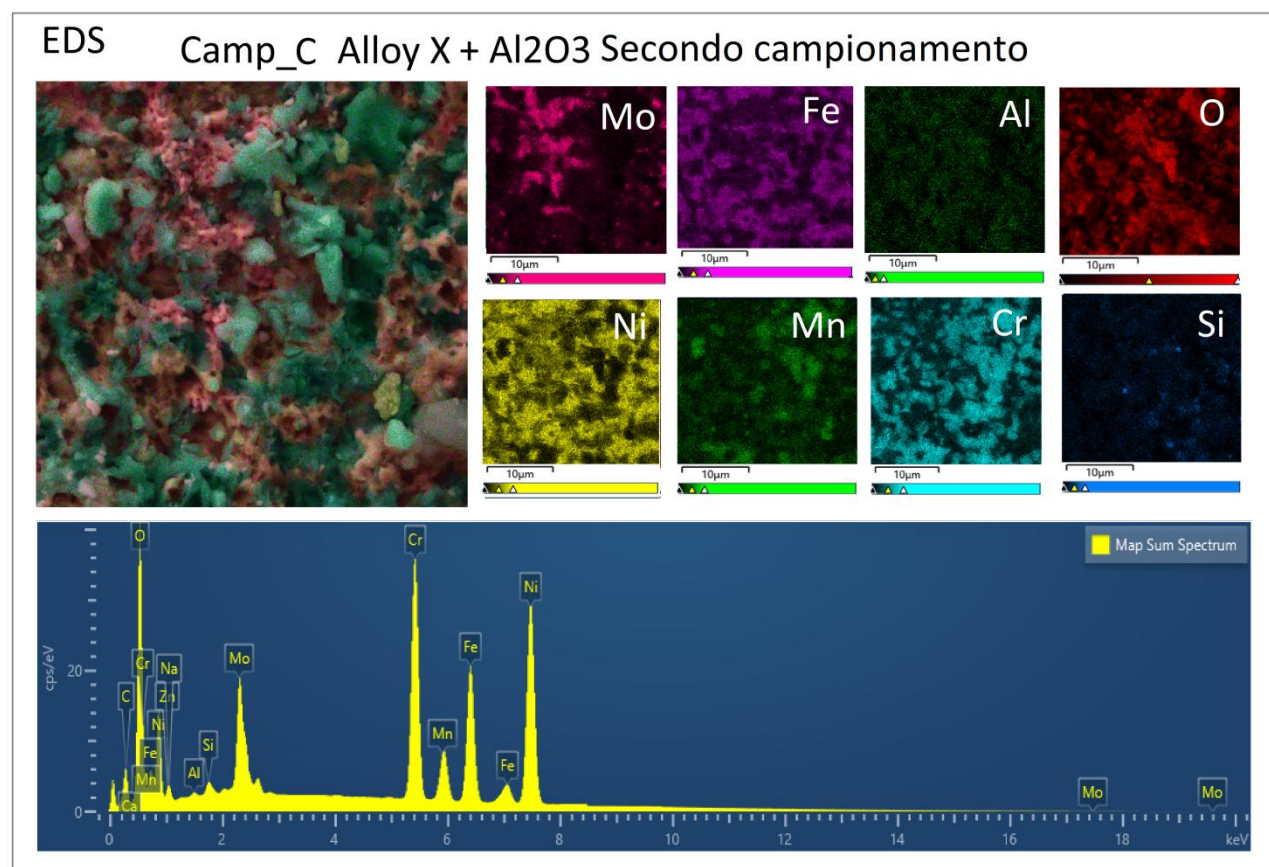


Figura 33 - Analisi EDS della superficie dopo il secondo campionamento.

Camp D Lega Alloy C-276

La superficie di questi provini è molto discontinua, sono presenti vaste aree ricoperte di ossido di ferro (Fe_2O_3), 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 (Mn_2O_3) e

ossido di cromo (Cr_2O_3) 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 34 e Figura 35. La matrice è comunque integra.

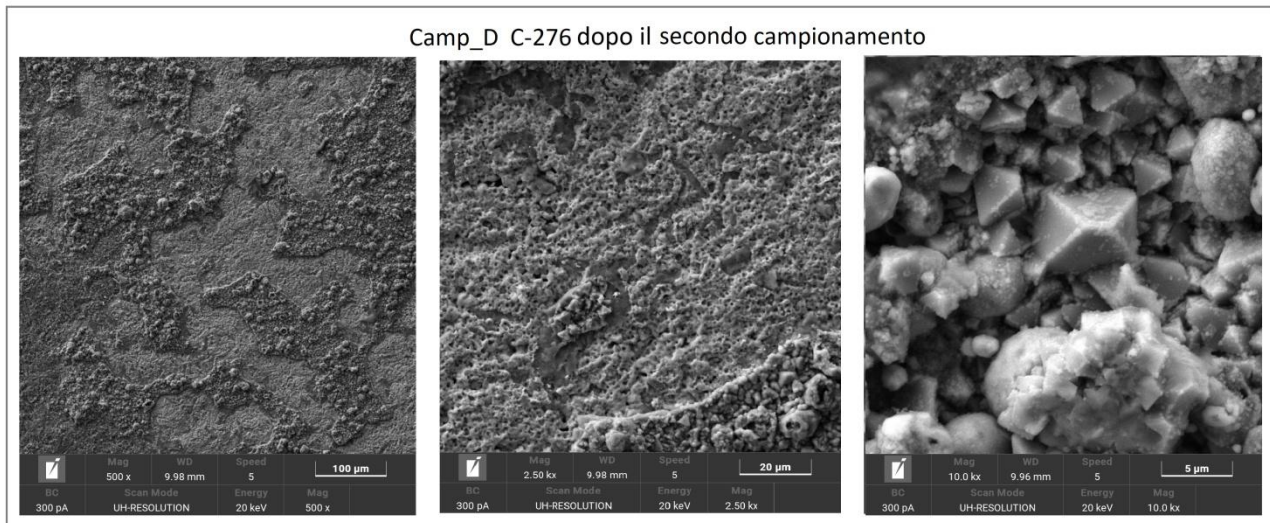


Figura 34 - Immagini SEM della superficie dopo il secondo campionamento. Magnitudo 500X, 2.5KX, 10KX.

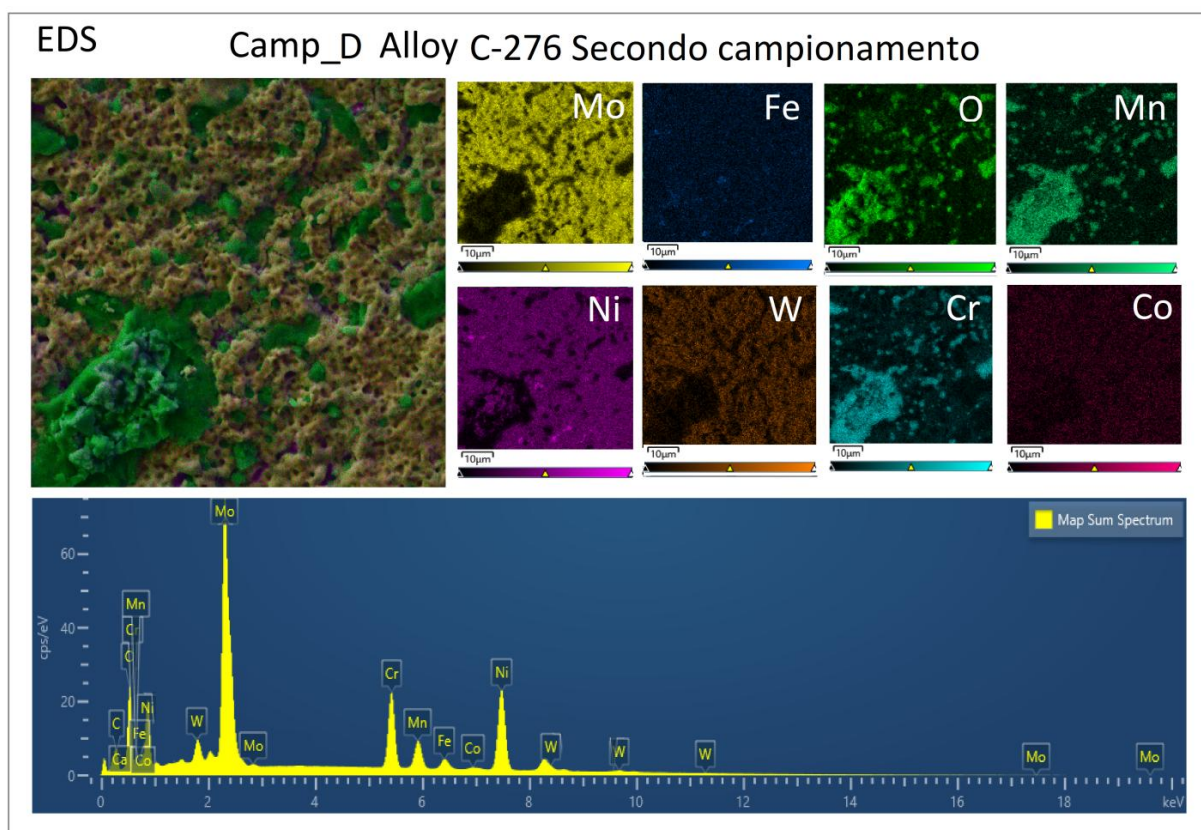


Figura 35 - Analisi EDS della superficie dopo il secondo campionamento.

1.8 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 ed una rilevante evaporazione del sale. Inoltre, gran parte dei provini metallici sono risultati distrutti o pesantemente danneggiati, in Figura 36 sono mostrati i provini non disintegrati che verranno utilizzati per la caratterizzazione XRD e SEM/EDS.

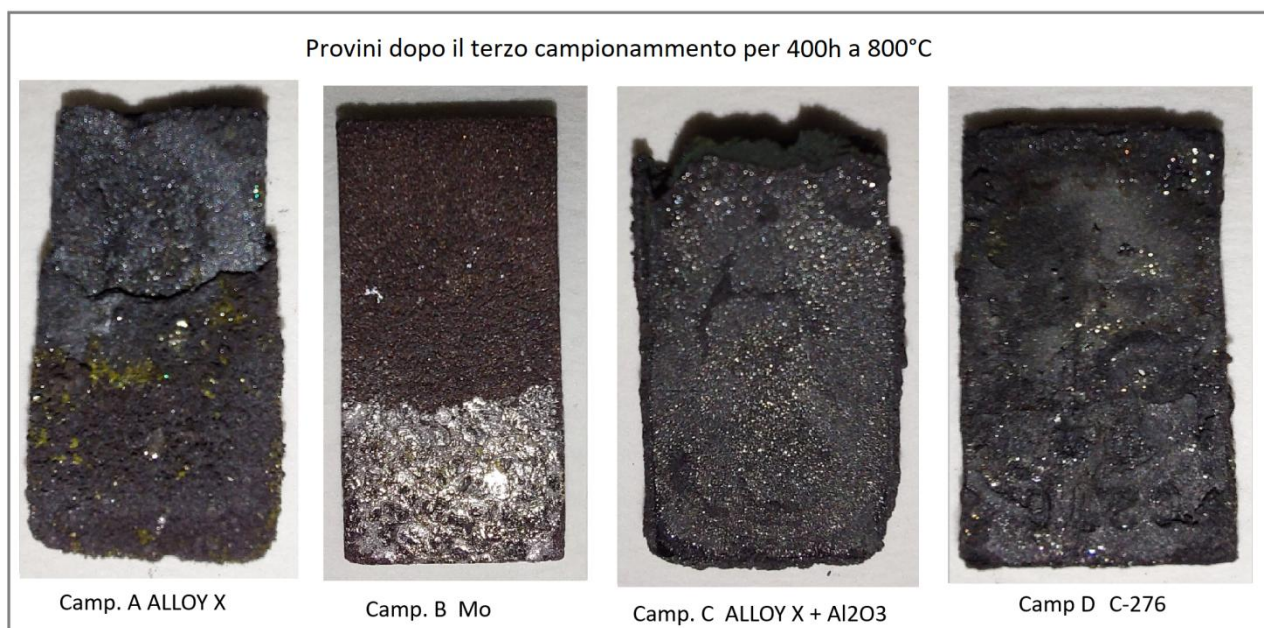


Figura 36 - Foto dei provini dopo il campionamento per 400h a 800°C

1.8.1 XRD

L'analisi ai raggi X dopo il primo campionamento viene di seguito descritta per ogni serie di materiali (Figura 37 - Figura 40).

Camp A Lega Alloy X

Questi provini di Alloy X dopo il terzo campionamento sono completamente ossidati, come si può vedere in Figura 36, la matrice è fragile e si sbriciola, e questo di tre, è l'unico provino rimasto.

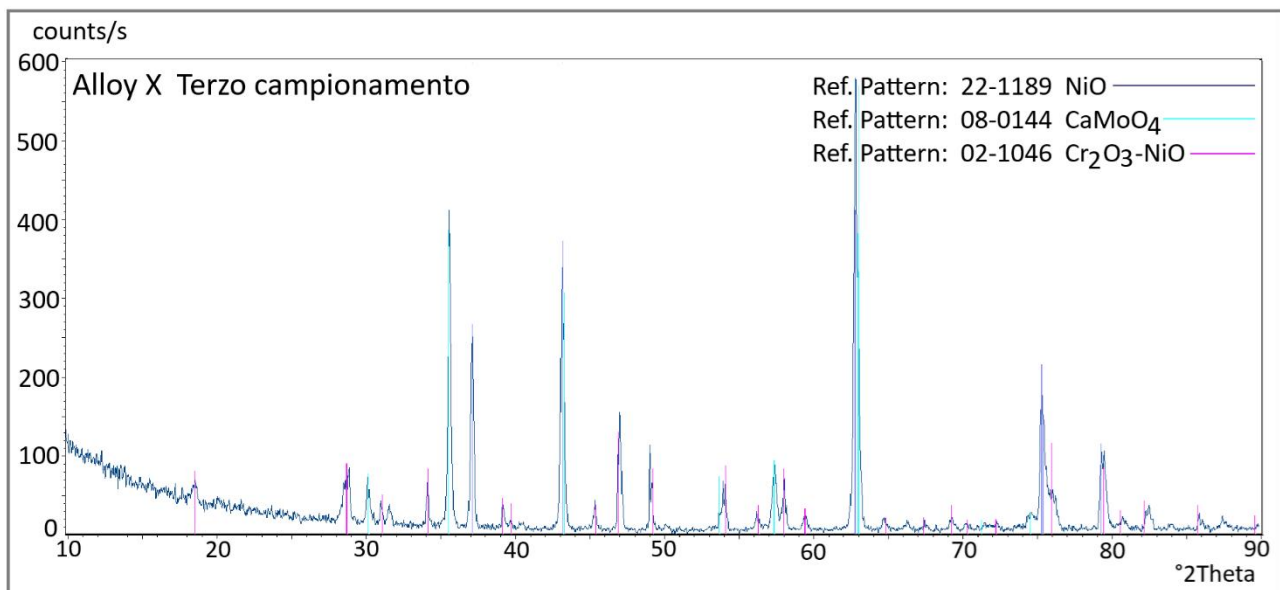


Figura 37 - Difrattogramma della lega di Alloy X dopo il terzo campionamento

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 36.

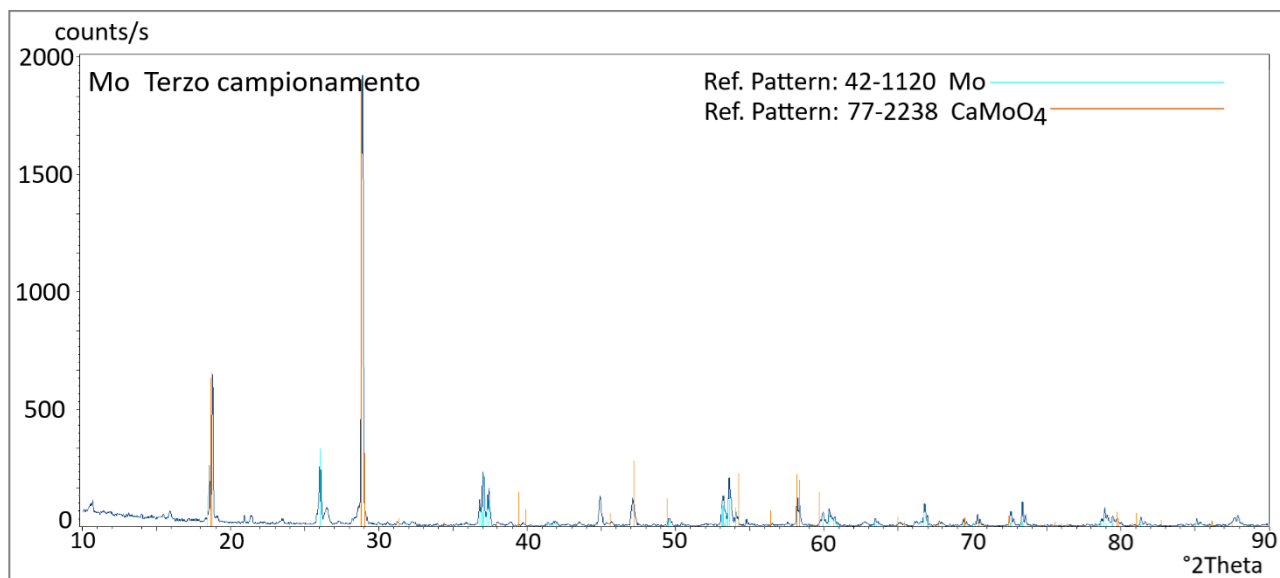


Figura 38 - Difrattogramma del molibdeno dopo il terzo campionamento

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.

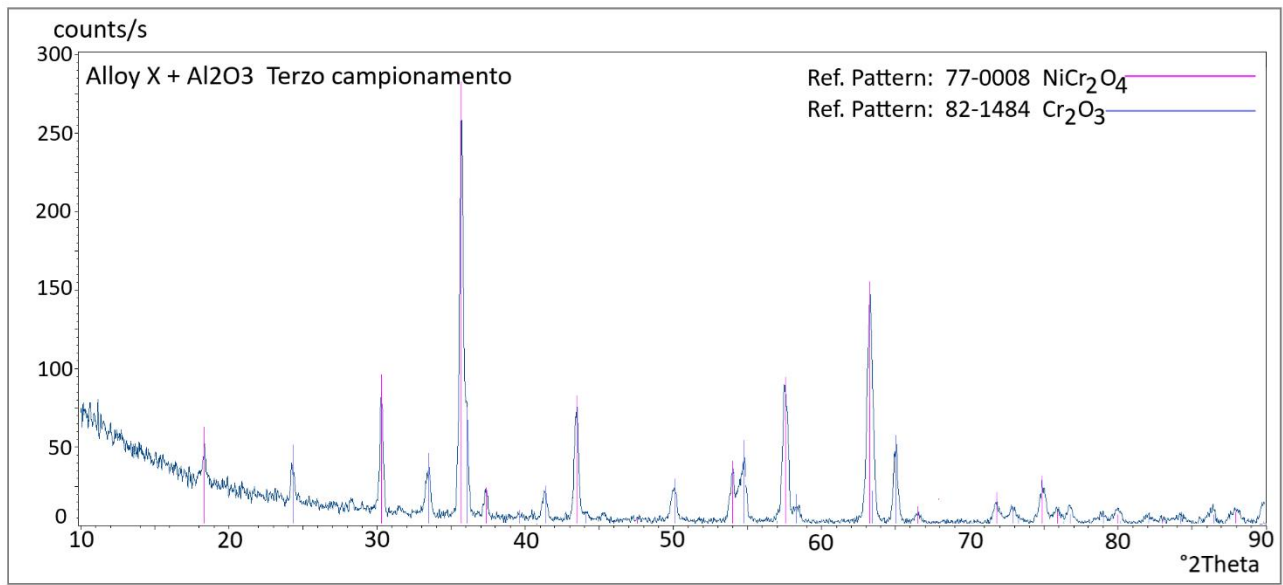


Figura 39 - Diffratogramma della Lega Alloy X con sputter di Al₂O₃ dopo il terzo campionamento.

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.

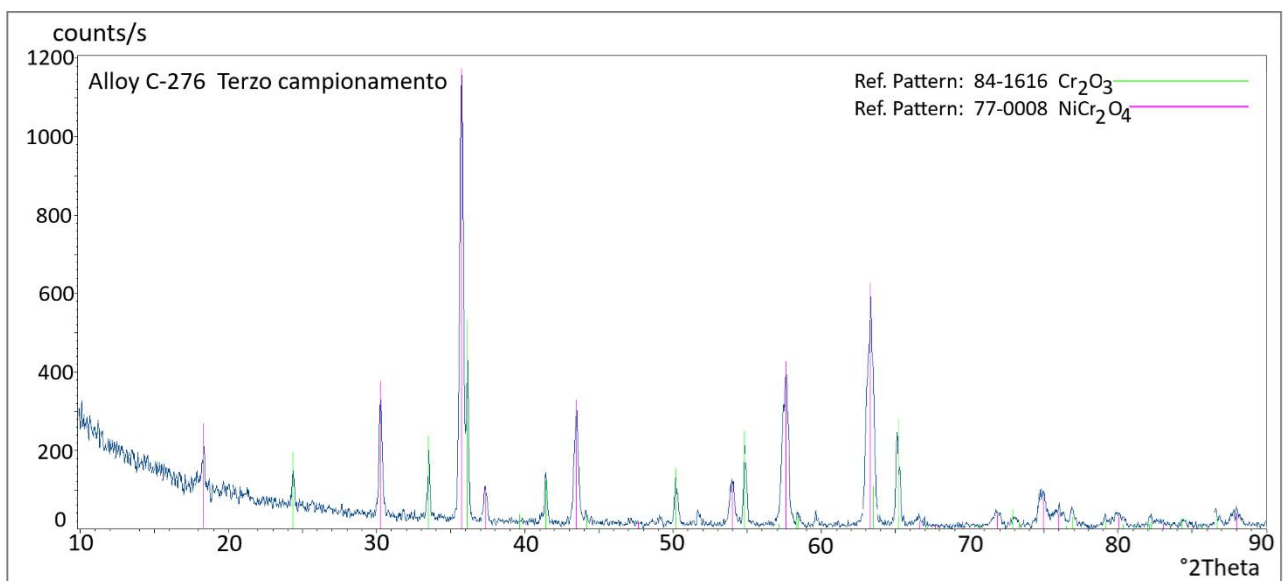


Figura 40 - Diffratogramma della Lega Alloy C-276 dopo il terzo campionamento.

1.8.2 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 (Cr₂O₃) 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

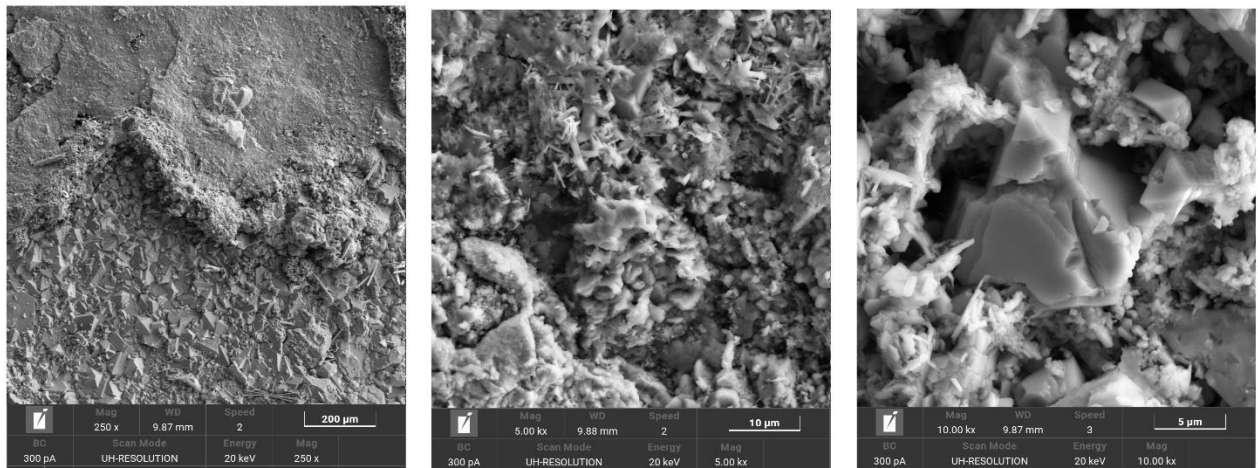


Figura 41- Immagini SEM della superficie dopo il terzo campionamento. Magnitudo 250X, 5KX, 10KX.

EDS

Camp_A Alloy X Terzo campionamento

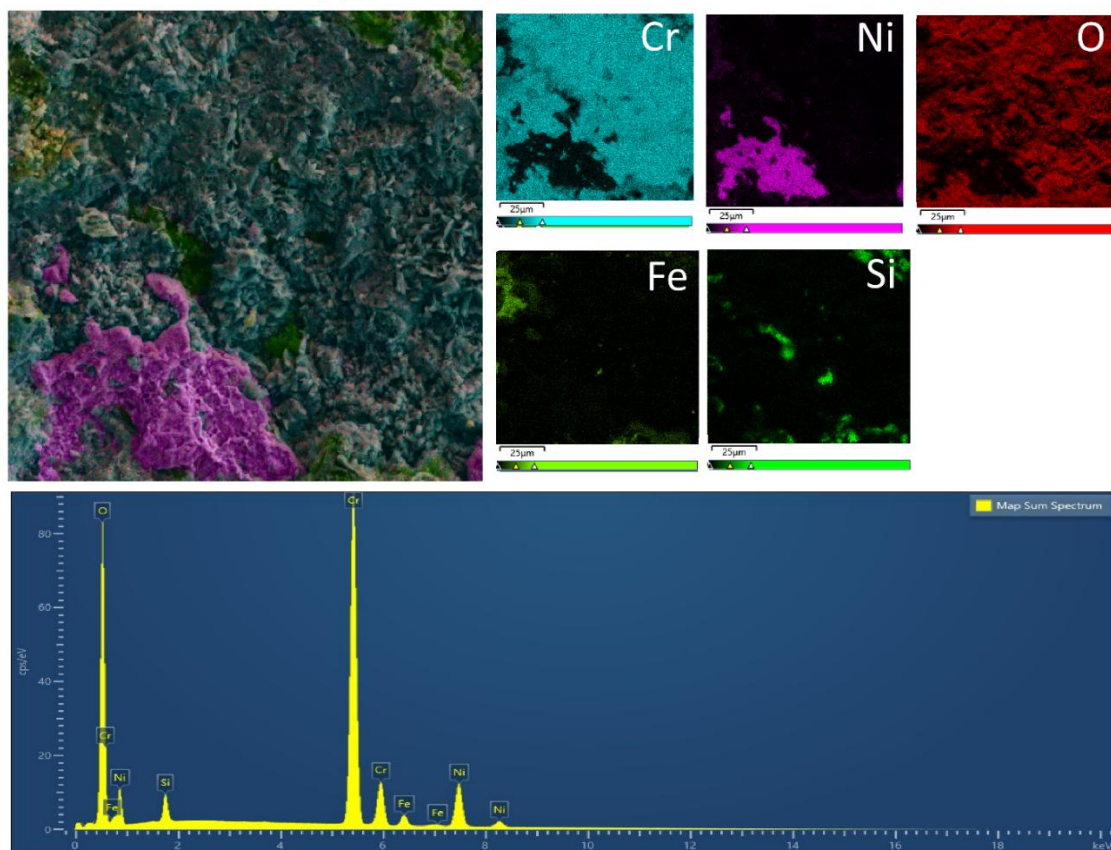


Figura 42 - Analisi EDS della superficie dopo il terzo campionamento.

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 43 e Figura 44), confermata ai raggi X (Figura 38).

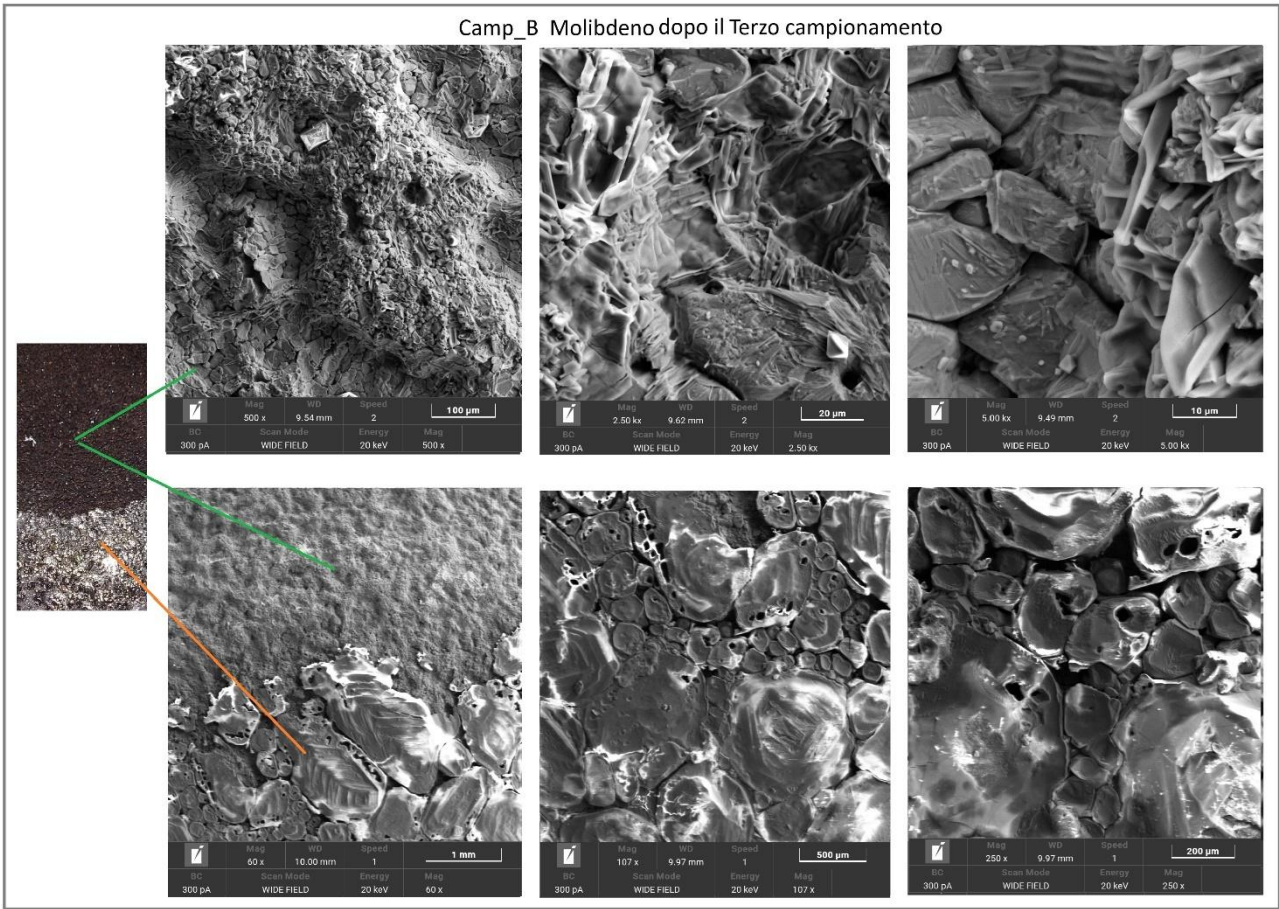
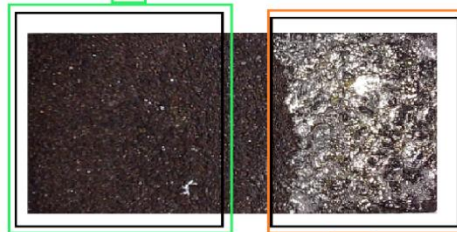
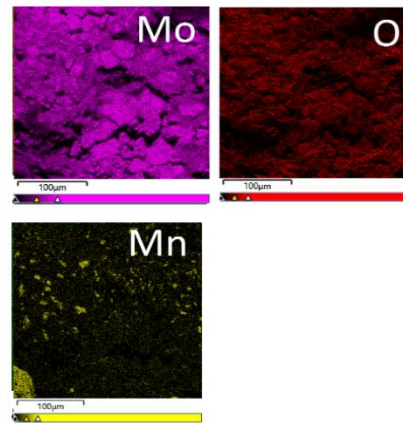
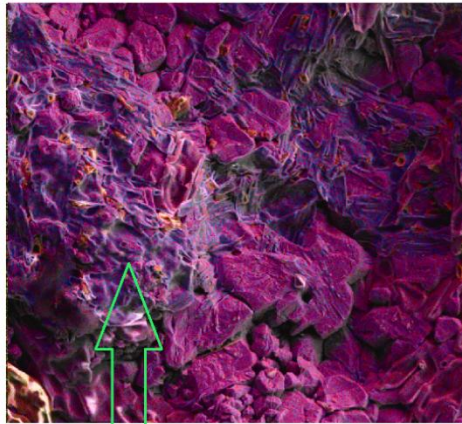
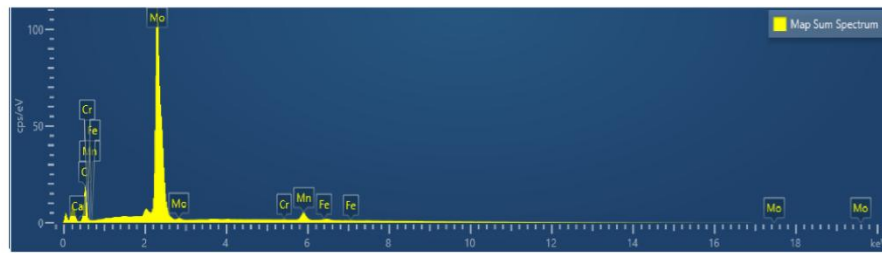


Figura 43 - Immagini SEM della superficie dopo il terzo campionamento.

EDS Camp_B Molibdeno Terzo campionamento



Provino Mo

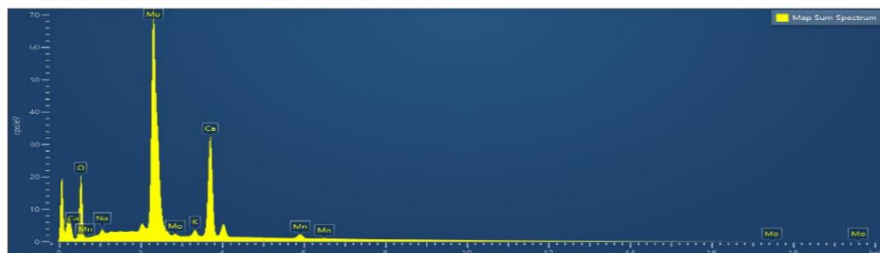
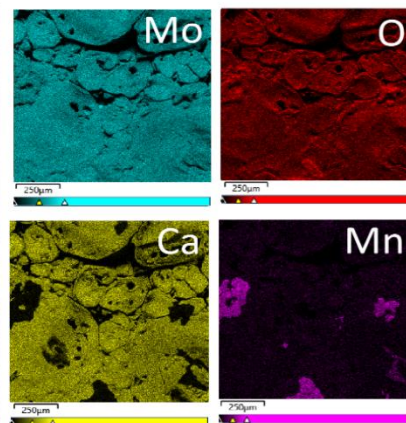


Figura 44 - Analisi EDS della superficie di molibdeno dopo il terzo campionamento.

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 45 le immagini SEM della superficie e in Figura 46 quelle in cross section.

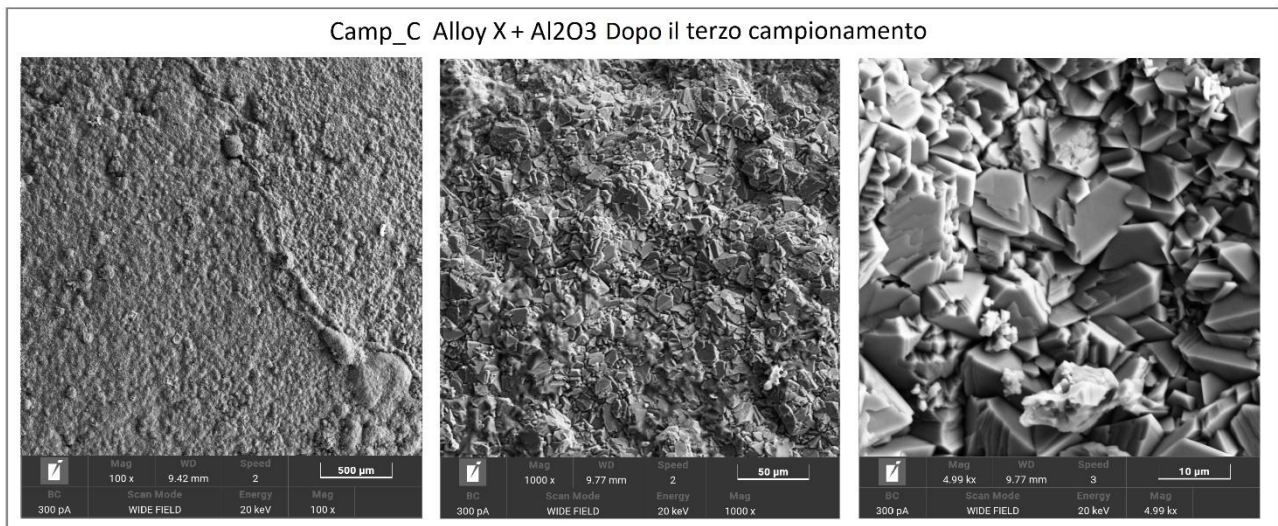


Figura 45- Immagini SEM della superficie dopo il terzo campionamento. Magnitudo 100X, 1KX, 5KX.

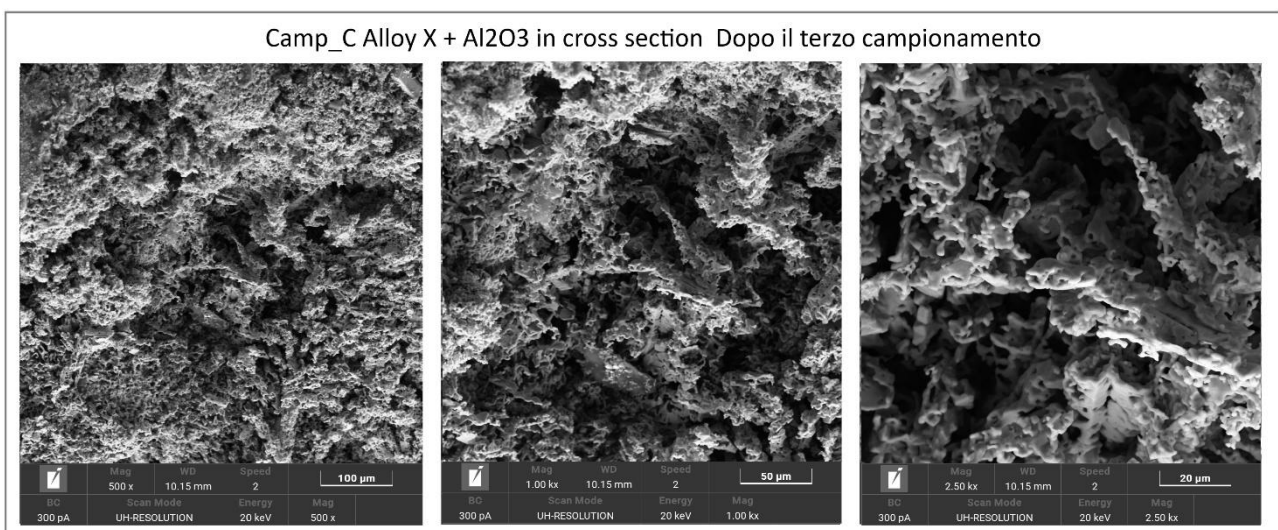


Figura 46 - Immagini SEM in cross section dopo il terzo campionamento. Magnitudo 500X, 1KX, 2.5KX.

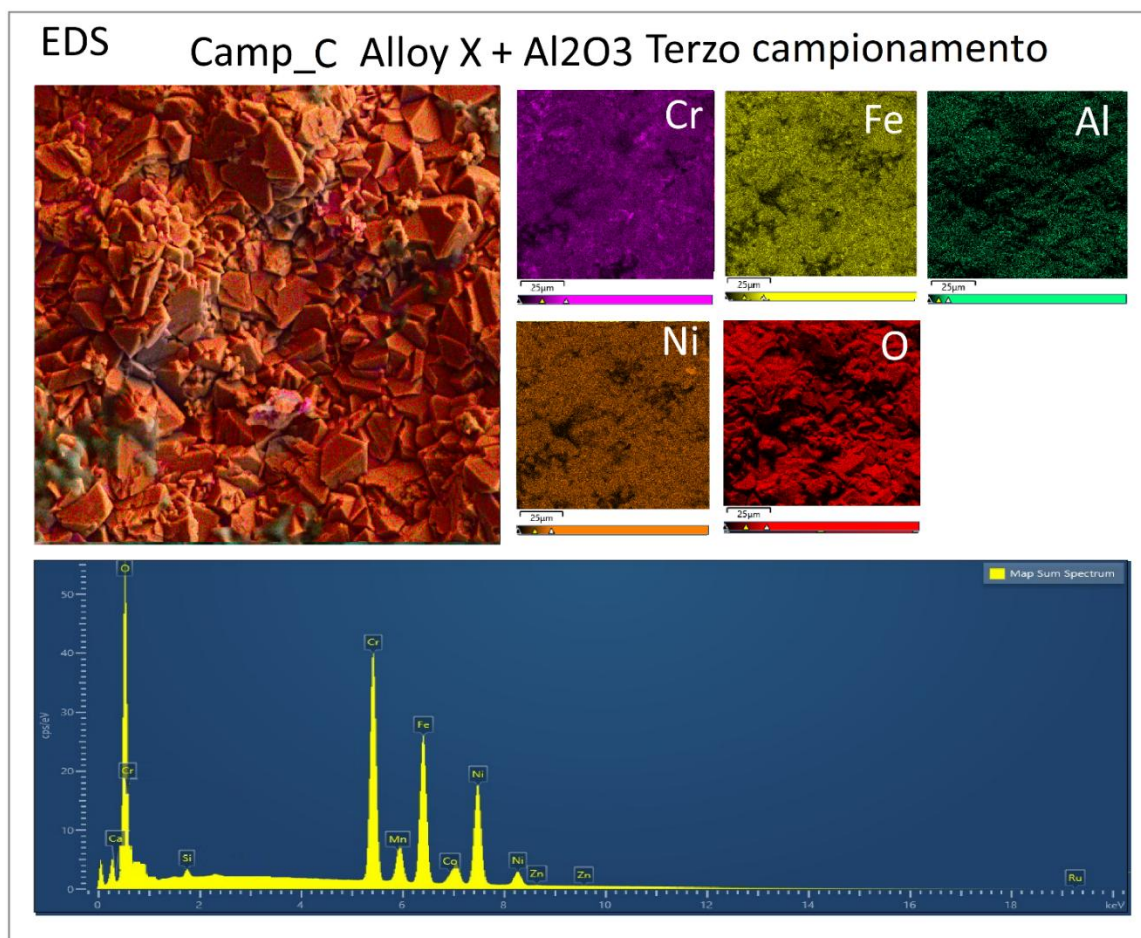


Figura 47 - Analisi EDS della superficie dopo il terzo campionamento.

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 48 a 2.5KX di magnitudo.

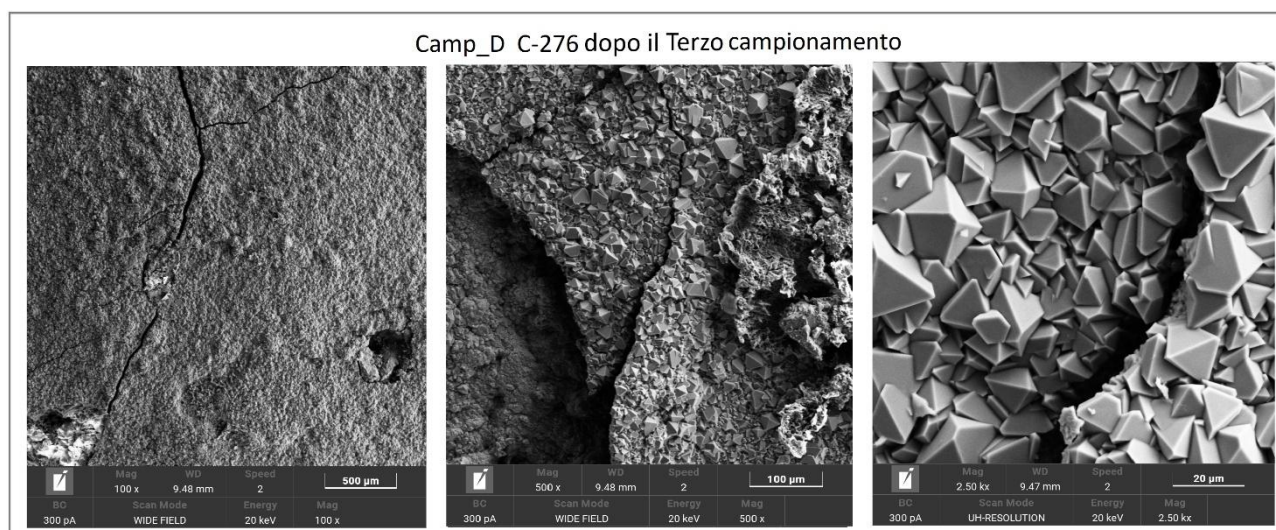


Figura 48 - Immagini SEM della superficie dopo il terzo campionamento. Magnitudo 100X, 500X, 2.5KX.

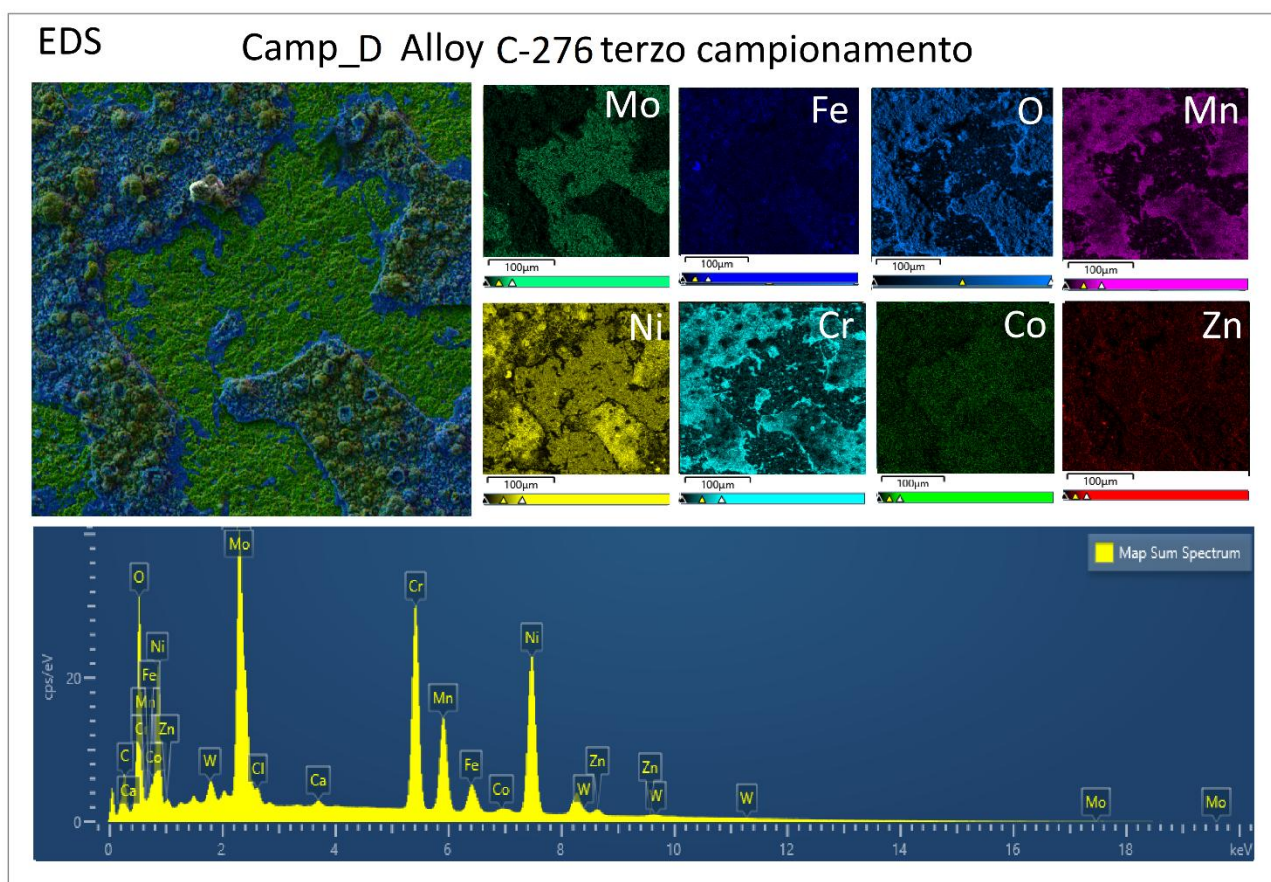


Figura 49 - Analisi EDS della superficie dopo il terzo campionamento

1.9 Cinetica corrosione

A seguito delle analisi metallografiche condotte sui provini, è stata effettuata la rimozione dei prodotti di corrosione presenti sulla superficie metallica di tutti i campioni. In seguito, sono state misurate le variazioni di peso, con l'obiettivo di raccogliere dati utili all'elaborazione di un modello cinetico del processo corrosivo.

Tuttavia, dopo il terzo campionamento, i provini risultavano completamente deteriorati, rendendo impossibile la raccolta di dati attendibili e, di conseguenza, la costruzione di un modello cinetico coerente. Le variazioni di peso rispetto ai valori iniziali, rilevati prima dell'esposizione alle prove di compatibilità, sono comunque riportate in Figura 50.

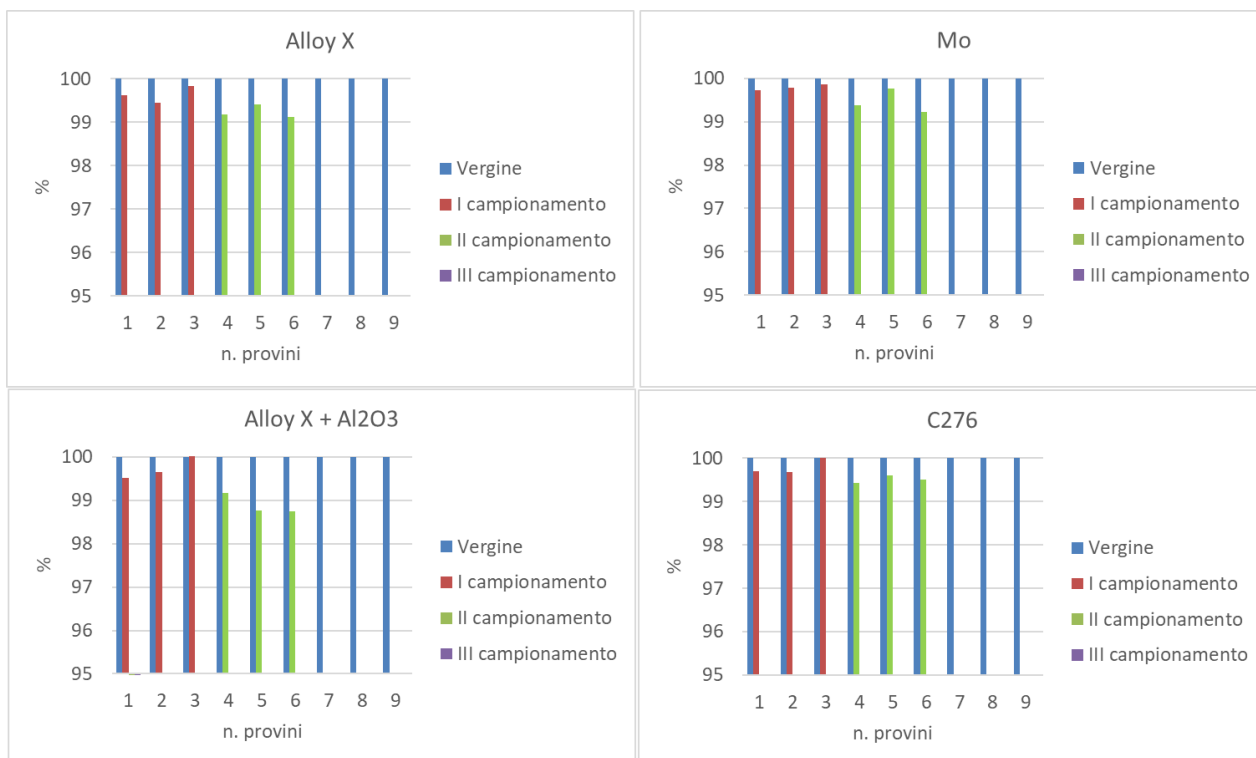


Figura 50 - Variazione dei pesi dei provini a seguito dei tre diversi campionamenti; dal campione n.7 in poi purtroppo, data la quasi totale distruzione degli stessi, non è stato possibile inserire ulteriori valori per descrivere una cinetica del fenomeno.

1.10 Conclusioni

I confronti dei provini nei tre test sono mostrati in Figura 51. Le quattro leghe mostrano tutte una forte corrosione dopo la terza prova, molti provini di Alloy X e Alloy C-276 si sono sbriciolati, il provino di lega Alloy X con lo sputter di Al_2O_3 si è esfoliato, come se dai bordi, non rivestiti di allumina, si fossero distaccati strati sottili. La corrosione sembra avvenuta maggiormente in questi punti, compromettendo tutta la matrice.

Il molibdeno sembra essere il più resistente alla corrosione, anche se si sono trovati sbriciolati anche matrici di questo metallo, inoltre il costo eccessivo ne preclude l'utilizzo.

La lega Alloy X con lo sputter di Al_2O_3 sembra essere la più promettente per la costruzione di impianti o parti di apparecchiature operanti in condizioni proibitive, ma si dovranno affinare le tecniche di preparazione del rivestimento, rendendolo omogeneo su tutta la superficie del provino.

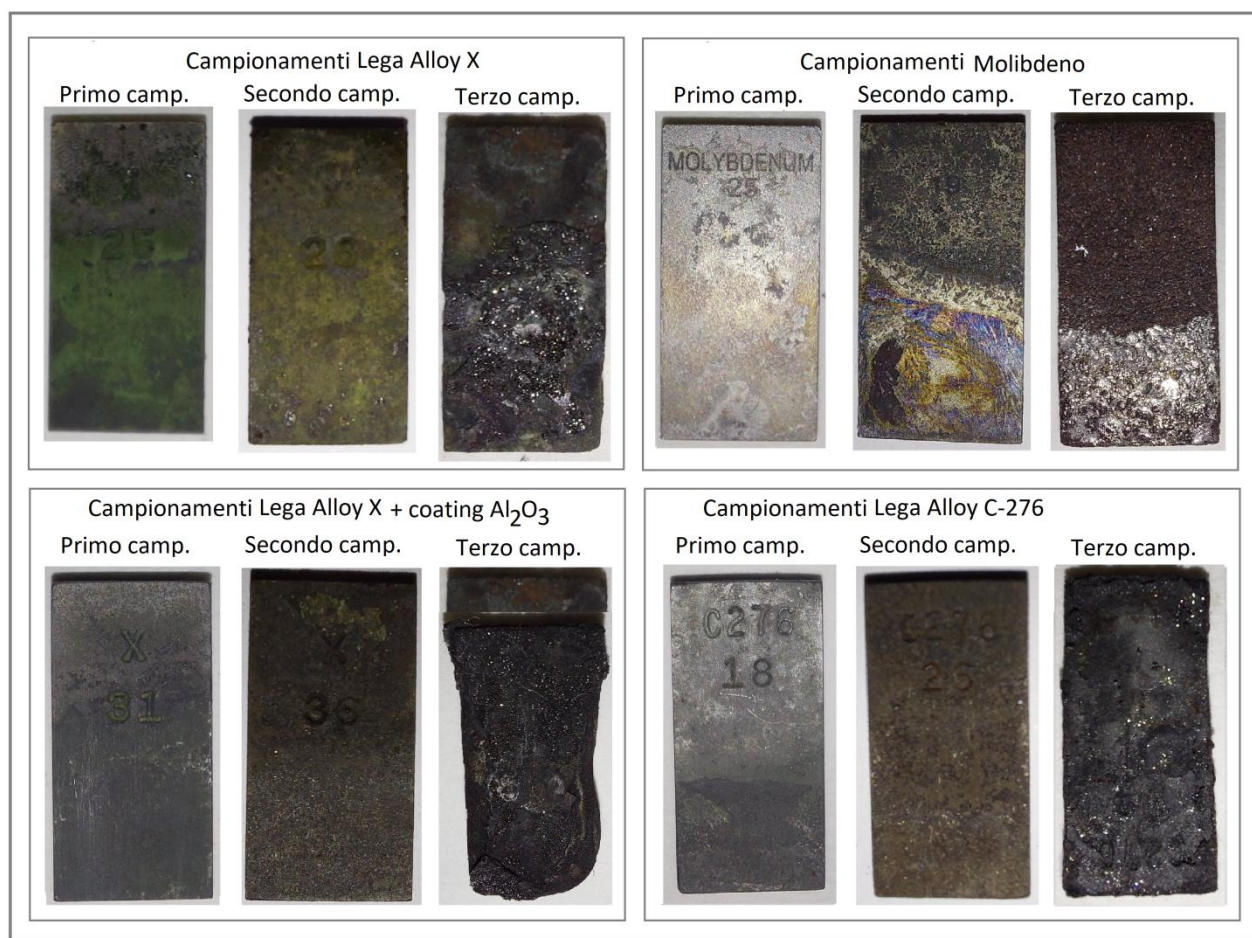


Figura 51 - Comparazioni tra le diverse leghe nei tre campionamenti.