

# Ricerca di Sistema elettrico



**Soluzioni tecniche e procedure operative per il settore industriale del CSP - Analisi metallografiche dei materiali sottoposti a test di compatibilità con miscele di sali fusi bassofondenti: definizione e ottimizzazione delle procedure sperimentali (LA1.22)**

M. Cagnoli, R. Grena, M. Lanchi, G. Vecchi, R. Zanino

SOLUZIONI TECNICHE E PROCEDURE OPERATIVE PER IL SETTORE INDUSTRIALE DEL CSP - ANALISI METALLOGRAFICHE DEI MATERIALI SOTTOPOSTI A TEST DI COMPATIBILITÀ CON MISCELE DI SALI FUSI BASSOFONDENTI: DEFINIZIONE E OTTIMIZZAZIONE DELLE PROCEDURE SPERIMENTALI (LA1.22)

S. Licoccia, C. D'Ottavi

Centro Interdipartimentale Nanoscienze, Nanotecnologie e Strumentazione Avanzata (NAST),  
Università degli Studi di Roma "Tor Vergata"

Giugno 2023

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: 1.9 "Solare termodinamico"

Linea di attività: LA1.22

Responsabile del Progetto: Antonio Guglielmo, ENEA

Responsabile Linea di Attività: Università degli Studi di Roma "Tor Vergata" (UniRM2)

Mese inizio previsto: 13

Mese inizio effettivo: 13

Mese fine previsto: 18

Mese fine effettivo: 18

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di Collaborazione, tra ENEA e UniRM2, dal titolo: "Soluzioni tecniche e procedure operative per il settore industriale del CSP - Analisi metallografiche di materiali da costruzione sottoposti a test di compatibilità, in condizioni reali di funzionamento, con miscele di sali fusi bassofondenti per applicazioni a media e ad alta temperatura"

Responsabile scientifico ENEA: Valeria Russo

Responsabile scientifico Co-beneficiario: Prof.ssa Silvia Licoccia

## Indice

1	RISULTATI ATTESI .....	3
2	RISULTATI OTTENUTI.....	4
3	PRODOTTI ATTESI.....	5
4	PRODOTTI SVILUPPATI .....	6
5	ANALISI DEGLI SCOSTAMENTI SU ATTIVITÀ E RISULTATI .....	7
6	SINTESI DELLE ATTIVITÀ SVOLTE .....	8
7	DETTAGLIO DELLE ATTIVITÀ SVOLTE.....	9
8	CONTRIBUTO DELLE EVENTUALI CONSULENZE ALLE ATTIVITÀ SOPRA DESCRITTE.....	29
9	PUBBLICAZIONI SCIENTIFICHE.....	30
10	EVENTI DI DISSEMINAZIONE .....	31

## 1 Risultati attesi

### WP1\_LA1.22

**Soluzioni tecniche e procedure operative per il settore industriale del CSP - Analisi metallografiche dei materiali sottoposti a test di compatibilità con miscele di sali fusi bassofondenti: definizione e ottimizzazione delle procedure sperimentali.**

L'attività in questa LA1.22 è stata programmata in una prima fase di analisi metallografiche (XRD/SEM/EDS) su provini di tre diverse tipologie di acciaio, per validarne la composizione in origine con una precisa definizione delle tecniche metallografiche e analitiche da utilizzare per la successiva caratterizzazione, che verrà realizzata in una seconda fase, ossia nella LA1.24, dove si eseguiranno per confronto analisi metallografiche sui medesimi provini di acciaio sottoposti a prove di compatibilità in condizioni dinamiche, con due miscele di sali fusi bassofondenti, già selezionate nell'ambito della linea LA1.21, che verranno effettuati in impianto sperimentale MoSE del Centro Ricerche ENEA di Casaccia.

### Risultati attesi

Nell'ambito della presente linea di attività LA1.22 sono attesi i seguenti risultati:

- Analisi metallografiche (SEM/EDS/XRD) sui provini di acciaio tal quali, non corrosi ovvero non ancora sottoposti ai test di corrosione dinamica in contatto con le miscele bassofondenti di sali fusi selezionate.
- Implementazione di modelli cinetici descrittivi del meccanismo di corrosione.

## 2 Risultati ottenuti

In un impianto CSP (Concentrated Solar Power) la compatibilità tra i materiale da costruzione e i fluidi termovettori riveste un'importanza notevole per la valutazione della sostenibilità tecnico economica di questa tecnologia, finalizzarla significa individuare le migliori combinazioni dei fluidi nei diversi intervalli di temperatura e le migliori soluzioni impiantistiche al fine di ottenere le massime rese operative abbattendo i costi di esercizio oltre che di produzione in visione di una realistica e rilevante decarbonizzazione.

Lo studio delle proprietà di compatibilità fra fluidi termovettori e materiali costitutivi l'impianto CSP è l'obiettivo di questa linea di attività realizzata nel Centro NAST Nanoscienze, Nanotecnologie e Strumentazione Avanzata dell'Università degli Studi di Roma "Tor Vergata" (UniRM2).

Tale studio è stato svolto caratterizzando mediante analisi SEM/EDS/XRD provini di acciaio non ancora sottoposti ai test di corrosione dinamica in contatto con le miscele bassofondenti di sali fusi selezionate. La finalità di tale caratterizzazione iniziale deriva dalla necessità di avere un "bianco" di riferimento da confrontare nella successiva LA1.24, con le analisi che verranno eseguite sugli stessi provini dopo diverse ore a contatto con le miscele in condizioni reali di funzionamento, che dovranno evidenziare le corrosioni che avvengono sulle superfici.

Sono stati quindi caratterizzati con le tecniche sopradescritte, i provini di acciaio selezionati nella LA1.21 in carico ad ENEA. Per tutti i tipi di acciaio le caratterizzazioni si sono svolte anche su provini saldati, per studiare il comportamento alla corrosione sul punto di saldatura.

Di seguito le tipologie di acciaio selezionate:

- Acciaio AISI 304
- Acciaio AISI 347H
- Acciaio al Carbonio A516Gr.70 (P355NH)

Le analisi chimiche certificate dal fornitore del materiale sono evidenziate nella Tabella 1.

Tipologia di Acciaio	Fe %	C %	O %	Cr %	Ni %	Mn %	Si %
Acciaio AISI 304	70.84	0.028	-----	18.15	8.08	1.71	0.19
Acciaio AISI 347H	70.71	0.060	-----	17.289	9.035	1.93	0.53
Acciaio al C A516Gr.70 (P355NH)	98.23	0.32	-----	0.030	0.110	0.890	0.210

**Tabella 1 – Analisi chimica certificata dal produttore degli Acciai.**

Sono stati scelti i modelli cinetici del meccanismo di corrosione per rappresentare e descrivere il comportamento dei fenomeni di corrosione laddove si presenteranno, e sono esposti nel Par.7 "Dettaglio delle attività svolte".

### 2.1 Caratterizzazioni

La caratterizzazione degli acciai non trattati, verificata con le tecniche metallografiche di analisi SEM/EDS/XRD, viene descritta nel Par.7 "Dettaglio delle attività svolte" (e nell'Allegato del Par.7) e conferma le composizioni chimiche dichiarate dai fornitori del prodotto.

La struttura dei materiali è stata relazionata mediante numerose immagini SEM atte a correlare questi provini non trattati con i successivi dopo il contatto con le miscele bassofondenti di sali fusi selezionate e sottoposti ai test di corrosione dinamica, che verranno implementati nelle successive LA1.23 (in carico a ENEA) e LA1.24 (in carico a UniRM2).

### 3 Prodotti attesi

I prodotti attesi della linea di attività LA1.22, come da capitolato vigente del Progetto 1.9 “Solare termodinamico”, sono costituiti da n° 1 report tecnico:

- Report: “Soluzioni tecniche e procedure operative per il settore industriale del CSP - Analisi metallografiche dei materiali sottoposti a test di compatibilità con miscele di sali fusi bassofondenti: definizione e ottimizzazione delle procedure sperimentali” (giugno 2023).

## 4 Prodotti sviluppati

I prodotti resi disponibili nell'ambito della linea di attività LA1.22 del Progetto 1.9 "Solare termodinamico" sono costituiti dal presente report:

- S. Licoccia, C. D'Ottavi, "Soluzioni tecniche e procedure operative per il settore industriale del CSP - Analisi metallografiche dei materiali sottoposti a test di compatibilità con miscele di sali fusi bassofondenti: definizione e ottimizzazione delle procedure sperimentali", giugno 2023, Report RdS\_PTR 22-24\_PR 1.9\_LA1.25\_044.

Il presente report è comprensivo di un Allegato che completa e integra quanto riportato nel "Par. 7 - Dettaglio delle attività svolte".

## 5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Nell'ambito della linea di attività LA1.22 non sono stati riscontrati né scostamenti tecnici, né scostamenti economici.

In merito alle criticità riscontrate, si evidenzia che la presente linea di attività LA1.22 è stata interessata dalla criticità evidenziata nella linea di attività LA1.21, in carico a ENEA, consistente nella difficoltà nel reperimento degli acciai per la realizzazione dei provini per le prove di corrosione e nella fabbricazione dei provini stessi, soprattutto quelli saldati. Tali provini, tal quali ovvero ancora non sottoposti alle prove di corrosione, dovevano essere caratterizzati nella LA1.22. La criticità in oggetto è stata superata nell'ambito della LA1.21 e non ha comportato alcuno scostamento tecnico sulla LA1.22.

## 6 Sintesi delle attività svolte

Gli obiettivi della presente linea di attività LA1.22, in carico a UniRM2, sono stati l'esecuzione di analisi metallografiche in Diffrazione XRD e Microscopia SEM+EDS (con conseguente elaborazione dei risultati ottenuti) su provini e parti saldate, di acciai vergini, non corrosi, non trattati e non ancora sottoposti ai test di corrosione dinamica.

Tali provini saranno oggetto di test di compatibilità, condotti nella LA1.23 da ENEA sul circuito MoSE del C.R. di Casaccia, con due miscele di sali fusi bassofondenti selezionate per applicazioni a temperatura media (200-400 °C) e alta (400-600 °C).

Nell'ambito della LA1.22 è stata eseguita un'attenta analisi dei provini prima del loro utilizzo e sono state definite le tecniche metallografiche e analitiche da utilizzare per la successiva caratterizzazione.

Sono stati, infine, selezionati i modelli cinetici atti a descrivere i fenomeni di corrosione che interesseranno, eventualmente, i materiali a seguito dei test di compatibilità.

## 7 Dettaglio delle attività svolte

### 7.1 Descrizione

Le attività svolte implicano l'esecuzione di analisi metallografiche in Diffrazione XRD, Microscopia SEM e caratterizzazione EDS e la conseguente elaborazione dei risultati ottenuti, su provini e sulle saldature, di acciai vergini, non corrosi, non trattati e non ancora sottoposti ai test di corrosione dinamica.

Sono stati scelti, come da LA1.21 da ENEA, i materiali da sottoporre ai test di corrosione.

Di seguito le tipologie di acciaio per due diverse tipologie di test:

- Il primo test sarà eseguito mettendo a contatto con una miscela di sali fusi bassofondente [  $\text{NaNO}_3$  -  $\text{KNO}_3$  -  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  -  $\text{LiNO}_3$  ] operante a medie temperature (200- 400 °C), una serie di provini di acciaio:
  - Acciaio al Carbonio A516Gr.70 (P355NH)
- Il secondo sarà eseguito mettendo a contatto con una miscela di sali fusi bassofondente [  $\text{NaNO}_3$  -  $\text{KNO}_3$  -  $\text{LiNO}_3$  ] operante ad alte temperature (400-600 °C), un'altra serie di provini di acciaio:
  - Acciaio AISI 304
  - Acciaio AISI 347H

#### 7.1.1 Descrizione delle tecniche strumentali utilizzate

Per tutti i tipi di acciaio le prove si svolgeranno anche su provini saldati, per studiare il comportamento alla corrosione anche sul punto di saldatura delle strutture metalliche.

Per conoscere la compatibilità degli acciai testati con le diverse miscele di sali fusi è necessario mettere in evidenza eventuali modifiche morfologiche e chimiche che la corrosione potrebbe provocare nella struttura del metallo in esame a seguito dei test che verranno effettuati nella LA1.23.

Le tecniche strumentali abitualmente utilizzate nello studio di matrici metalliche sono la diffrazione di Raggi X (XRD) e la Microscopia a Scansione Elettronica accoppiata alla Spettrometria in Dispersione Energetica (SEM-EDS).

Dall'analisi comparativa dei risultati ottenuti su campioni di acciaio vergini e su quelli sottoposti ai diversi trattamenti è possibile ottenere informazioni sui processi di corrosione e sulla composizione dello strato di ossido eventualmente formato.

Con la tecnologia SEM i campioni devono essere posizionati sia in posizione planare che di taglio (definito "cross section"), per valutare lo spessore dello strato di ossido che si andrà eventualmente a formare, oltre che per evidenziare eventuali modifiche strutturali nel bulk dell'acciaio. Quando si usa la tecnologia a Raggi X in Diffrazione, la cross section non viene considerata essendo il fascio X sufficientemente penetrante per osservare sia lo strato di ossido più superficiale, sia l'eventuale formazione di fasi secondarie all'interfaccia con la matrice metallica.

L'analisi EDS viene eseguita sulla superficie piana e sulla saldatura, per ottenere un dato reale sugli elementi chimici presenti in percentuale.

Per maggior chiarezza sulle tecniche di analisi utilizzate si rimanda all'Allegato di questo paragrafo.

#### 7.1.2 Diffrazione di Raggi X (XRD)

La Diffrazione a 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.

Lo strumento utilizzato in questa LA1.22, è un Diffratometro per polveri e massivi Phillips X'PERT PRO ad elevata sensibilità, illustrato nella Figura 1.



**Figura 1 - Diffratometro Bragg Brentano Phillips X'PERT PRO**

Avendo i raggi X lunghezze d'onda comparabili alle distanze interatomiche, è possibile determinare la struttura cristallina e quindi la composizione di un materiale. Il fascio diffratto viene catturato da un rivelatore, che misura e correla l'intensità della radiazione diffratta dal campione con la sua struttura cristallina.

### *7.1.3 Microscopia a Scansione Elettronica accoppiato alla Spettrometria in Dispersione di Energia (SEM-EDS)*

Il microscopio a scansione elettronica è un tipo di microscopio elettronico che utilizza come sorgente luminosa un fascio di elettroni focalizzato, dove viene sfruttata l'interazione tra il fascio e gli atomi costituenti il materiale in esame. Essendo le lunghezze d'onda comparabili a quelle interatomiche, ad ogni particella materiale può essere associata un'onda e la lunghezza di questa onda è legata direttamente alla velocità ed alla massa della particella stessa.

Si possono ottenere informazioni di tipo morfologico e strutturale sul campione analizzato e il riconoscimento delle forme cristalline dei suoi costituenti, è molto utilizzata nell'analisi morfologica di superfici metalliche o di materiali conduttivi.

Lo strumento utilizzato per questa LA1.22 è un SEM Zeiss LEO SUPRA 35, come mostrato in Figura 2, con un gun ad emissione di campo, un range HT da 100v a 30kV, e ingrandimenti da 20X a 900.000X, con possibilità di utilizzare detector In Lens, un detector secondario e un detector Back Scattering.

È dotato di un EDS (spettroscopia a Raggi X per dispersione di energia) Oxford Instruments INCA 200.

Questo rivelatore EDS sfrutta l'interazione energetica tra i raggi X e un materiale caratteristico. È costituito da un monocristallo di Silicio drogato con Litio, mantenuto in alto vuoto e alla temperatura di -192 °C con Azoto liquido e rivestito alle due estremità con uno strato conduttivo in Oro. Il principio di funzionamento sfrutta la produzione di corrente elettrica, generata per interazione tra fotoni e cristallo e notevolmente amplificata.



**Figura 2 - LEO SUPRA 35 ZEISS**

## 7.2 Caratterizzazione

### 7.2.1 Analisi SEM

I provini di acciaio vergini con e senza saldatura per questa campagna di caratterizzazione SEM, sono stati collocati all'interno dello strumento Cross Section e in Sezione Planare.

La Cross Section è una modalità di posizionamento del materiale in un supporto verticale e osservato in sezione trasversale, in modo da rendere visibile e misurabile lo spessore di un eventuale ossido che si viene a formare sul provino.

La sezione planare è una classica tipologia di misura che si esegue scegliendo delle aree casuali sulla superficie del provino posizionato sul piano orizzontale e bloccato sul porta-campione mediante una pellicola adesiva di carbonio conduttivo "carbon tape".

Sono metodologie entrambe utili ai fini del confronto con le analisi dopo i test di corrosione dinamica in contatto con le miscele di sali fusi bassofondenti selezionate nella LA1.21 che verranno testate nella prossima LA1.23.

Tutte le immagini SEM sono raccolte nell'Allegato del Par.7 "Dettaglio delle attività svolte" e solo due immagini rappresentative per ogni provino, vengono di seguito presentate.

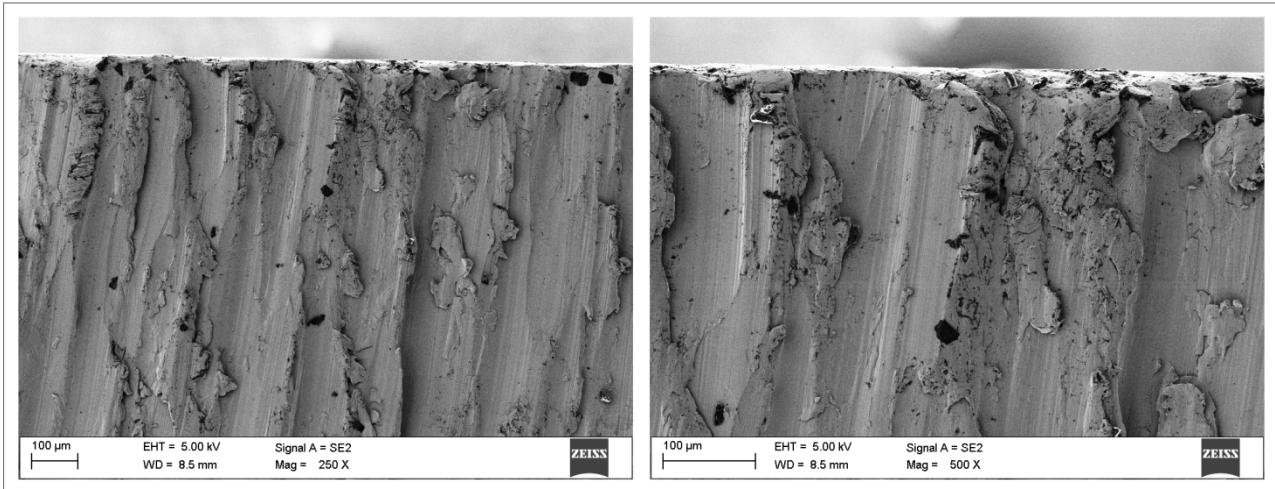
In Tabella 2 le tipologie degli acciai, oggetto di questa campagna di caratterizzazione.

<b>Tipologia di Acciaio</b>	<b>Tipologia di campione</b>	<b>Analisi eseguita</b>	<b>Analisi eseguita</b>
AISI 304	Provino	Sezione planare	Cross section
AISI 304	Saldatura su provino	Sezione planare	Cross section
AISI 347H	Provino	Sezione planare	Cross section
AISI 347H	Saldatura su provino	Sezione planare	Cross section
Acc. al Carbonio A516Gr.70 (P355NH)	Provino	Sezione planare	Cross section
Acc. al Carbonio A516Gr.70 (P355NH)	Saldatura su provino	Sezione planare	Cross section

**Tabella 2 – Tipologie di acciai e modalità di analisi SEM**

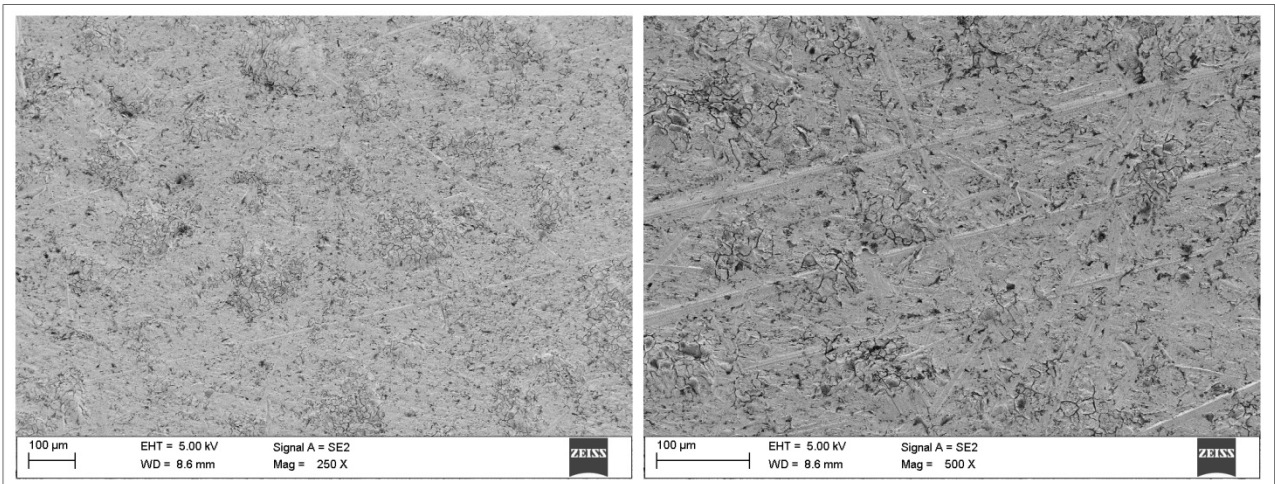
## Acciaio AISI 304

- Provino in Cross Section



**Figura 3 - Acciaio AISI 304. Ingrand. 250X e 500X in Cross Section**

- Provino in Sezione planare



**Figura 4 - Acciaio AISI 304. Ingrand. 250X e 500X in sezione planare**

## Acciaio AISI 304 Saldato

- Provino in Cross Section

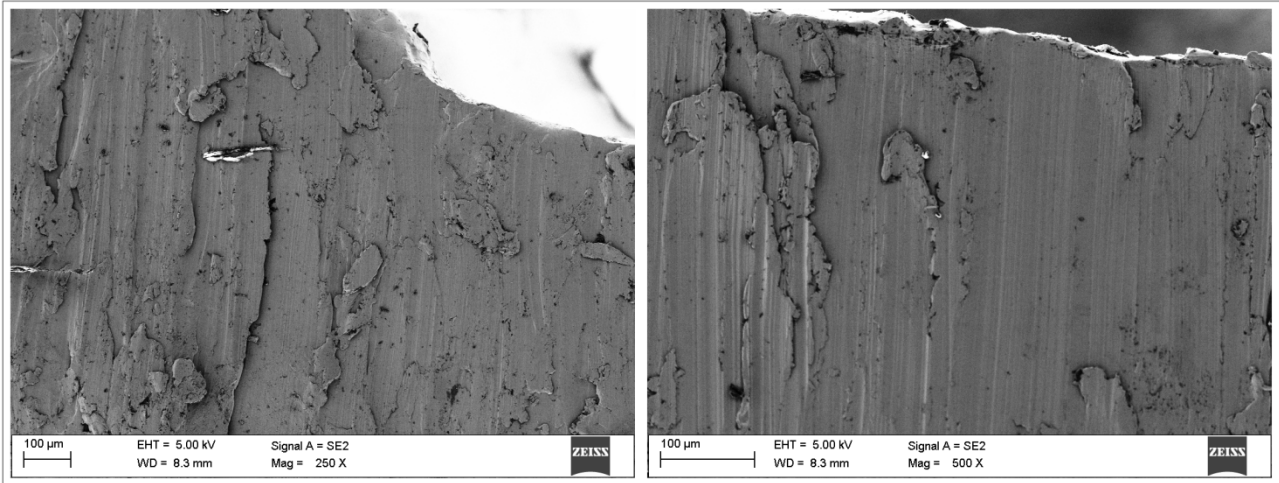


Figura 5 - Acciaio AISI 304 saldato. Ingrand. 250X e 500X in Cross Section

- Provino saldato in sezione planare

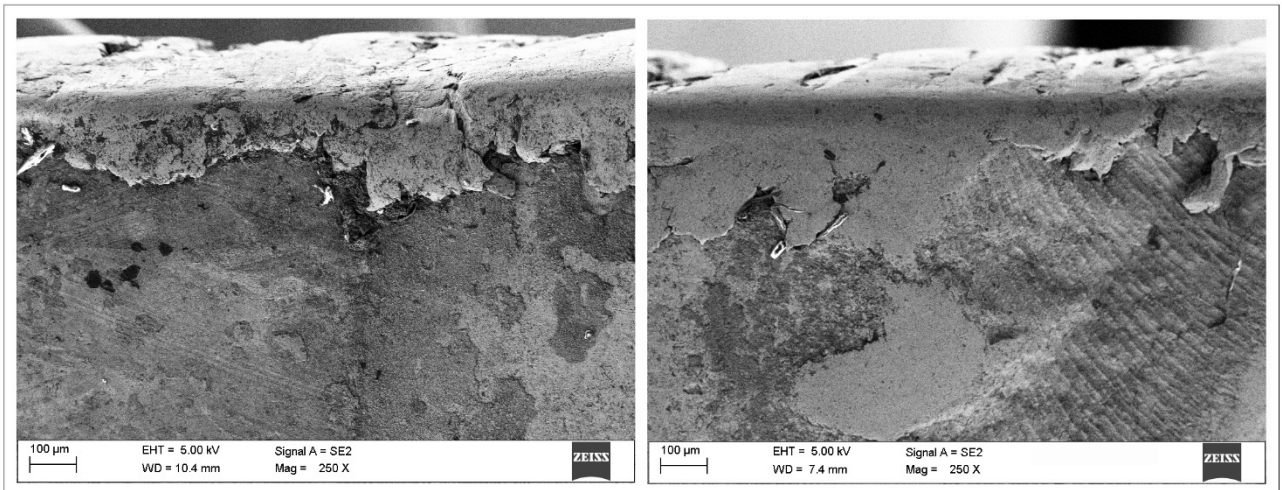


Figura 6 - Acciaio AISI 304 saldato. Ingrand. 250X in sezione planare

## Acciaio AISI 347H

- Provino in Cross Section

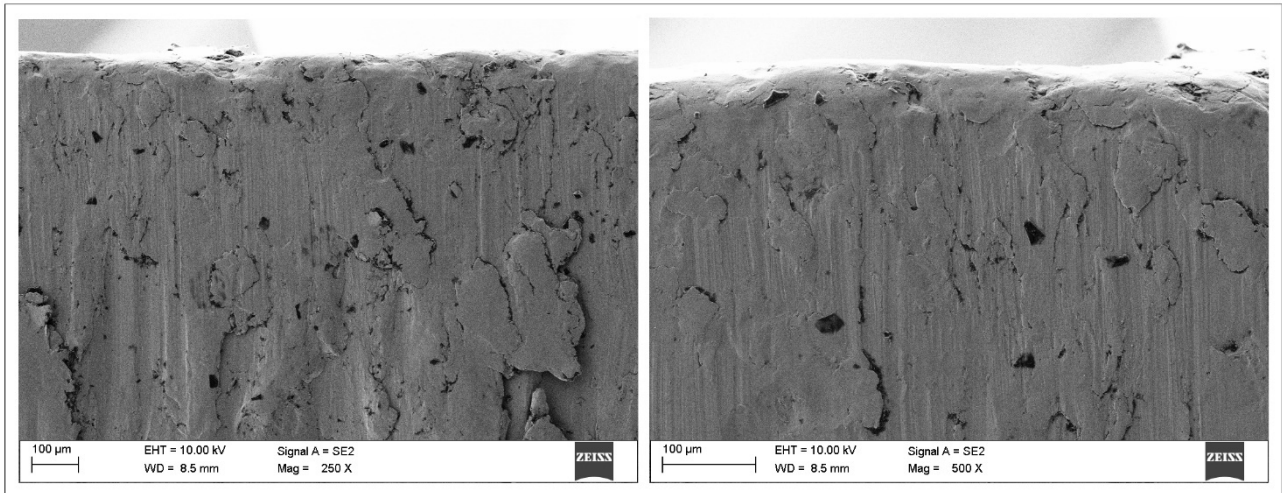


Figura 7 - Acciaio AISI 347H. Ingrand. 250X e 500X in Cross Section

- Provino in sezione planare

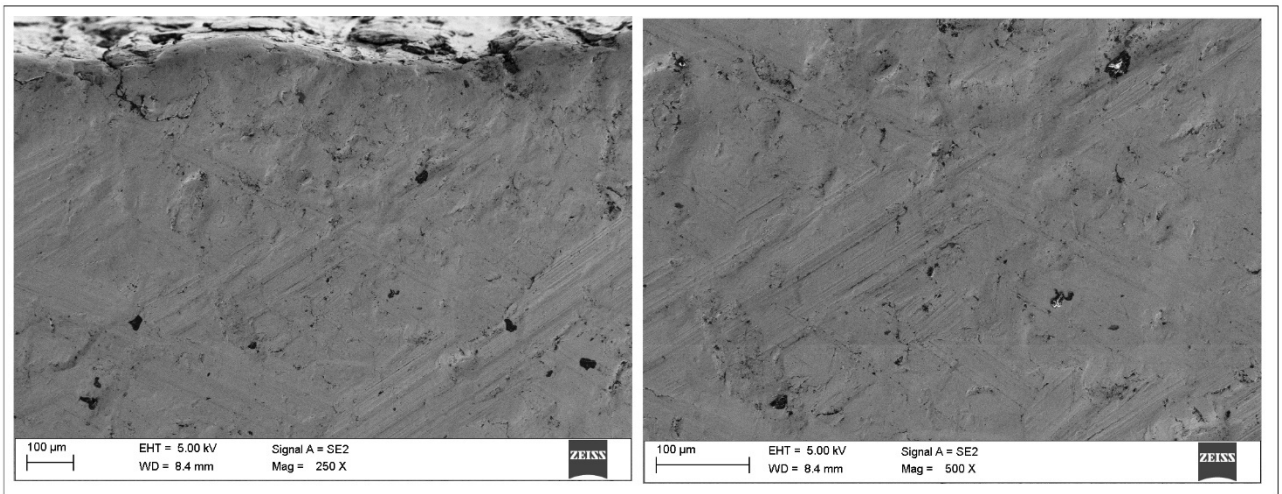


Figura 8 - Acciaio AISI 347H. Ingrand. 250X e 500X in sezione planare

## Acciaio AISI 347H Saldato

- Provino in Cross Section

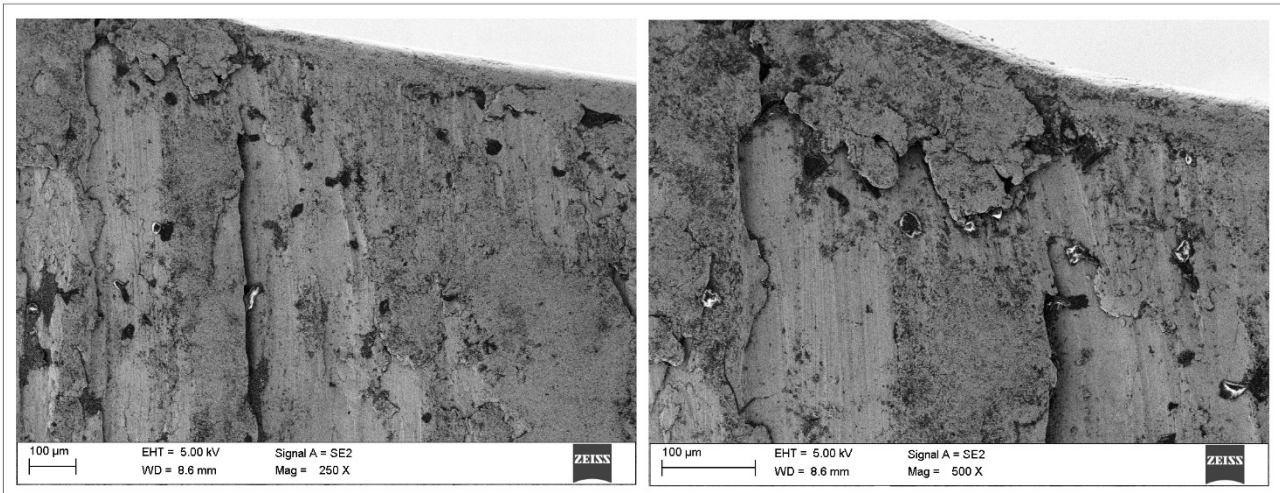


Figura 9 - Acciaio AISI 347H Saldato . Ingrand. 250X e 500X in Cross Section

- Provino in sezione Planare

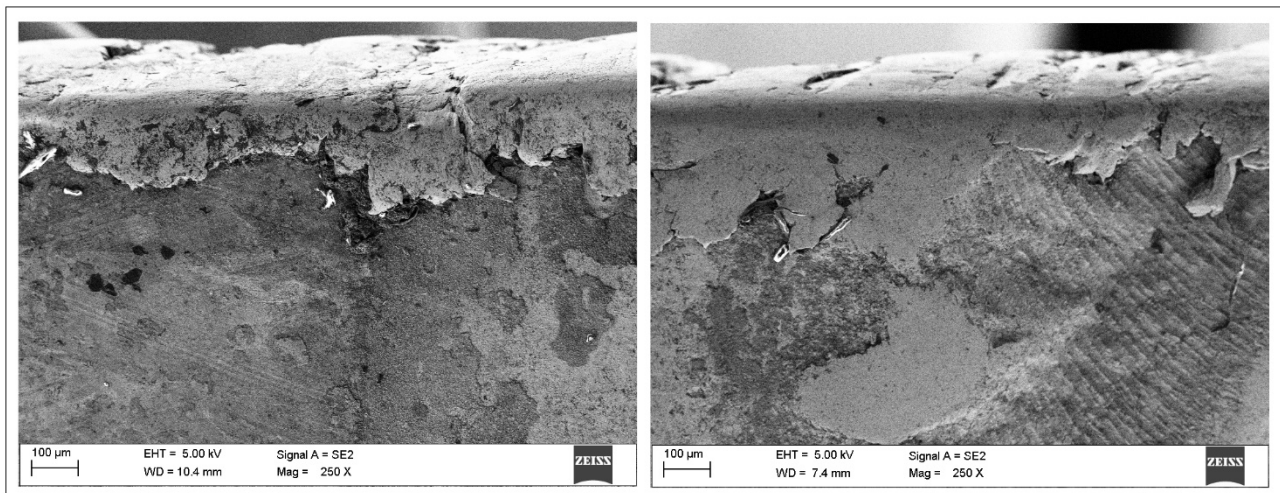


Figura 10 - Acciaio AISI 347H Saldato . Ingrand. 250X in sezione planare

Acciaio al Carbonio P355 A516Gr.70 (P355NH)

- Provino in Cross Section

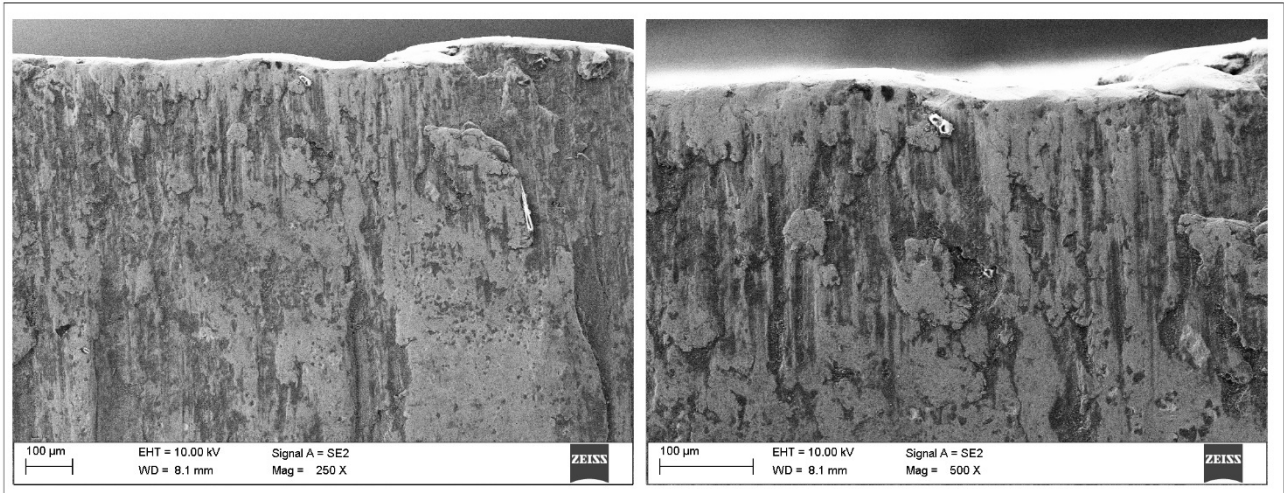


Figura 11 - Acciaio al Carbonio A516Gr.70 (P355NH). Ingrand. 250X e 500X in Cross Section

- Provino in sezione Planare

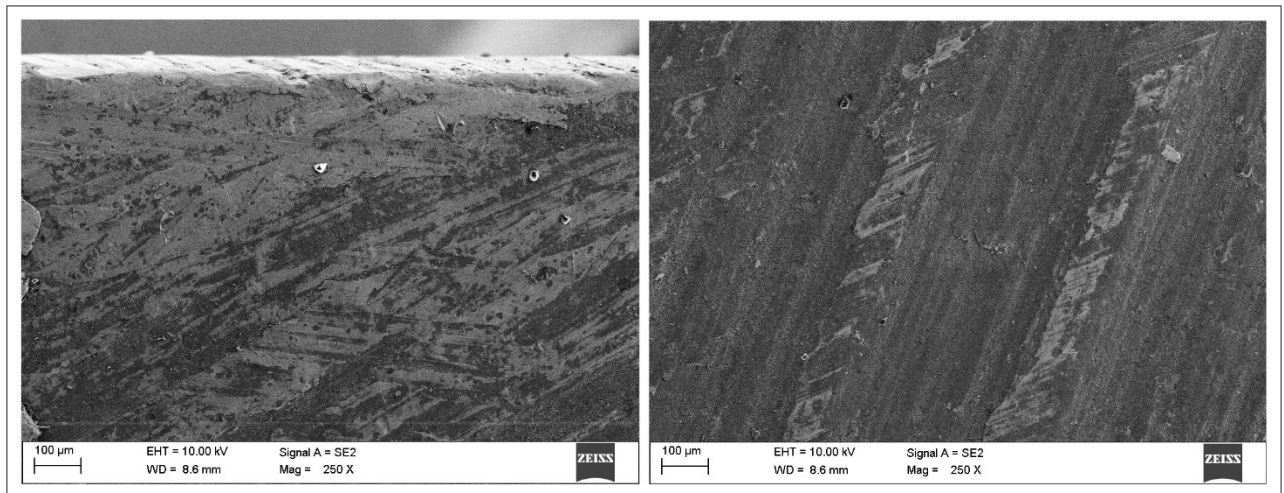


Figura 12 - Acciaio al Carbonio A516Gr.70 (P355NH). Ingrand. 250X in Sezione Planare

## Acciaio al Carbonio A516Gr.70 (P355NH) Saldato

- Provino in Cross Section

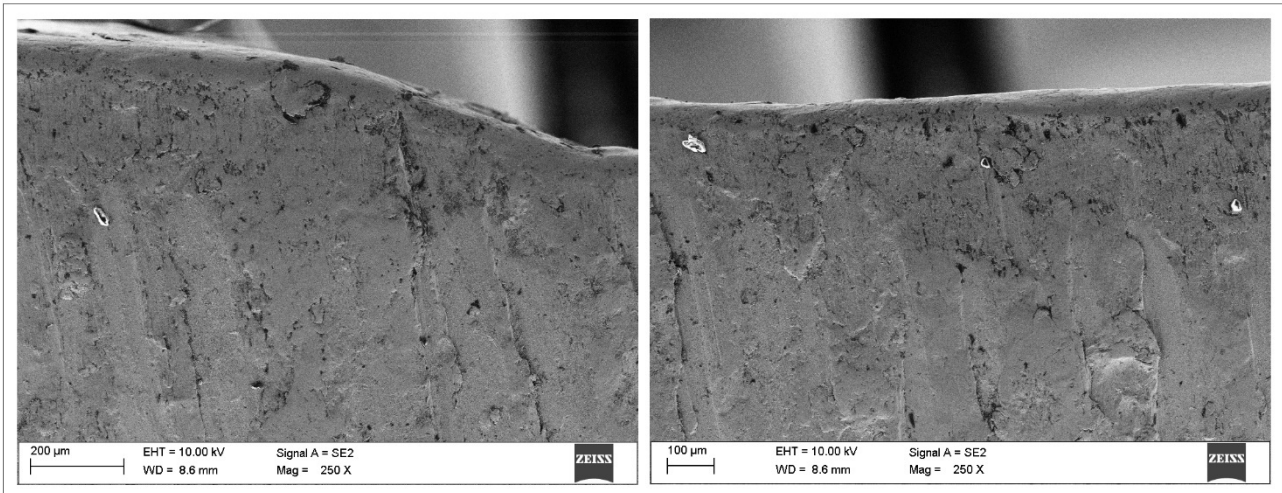


Figura 13 - Acciaio al Carbonio A516Gr.70 (P355NH) saldato. Ingrand. 250X in Cross Section

- Provino in sezione planare

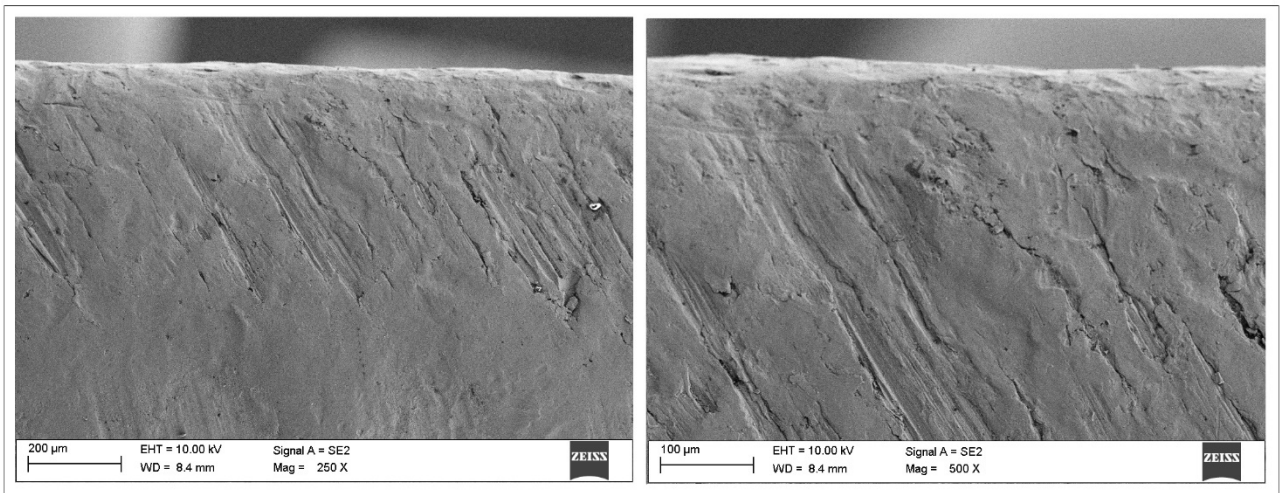


Figura 14 - Acciaio al Carbonio A516Gr.70 (P355NH) saldato. Ingrand. 250X e 500X in sezione planare

### 7.2.2 Analisi EDS

Si sono eseguite analisi EDS accoppiando la Spettrometria in Dispersione Energetica alla Scansione Elettronica (SEM-EDS) utilizzando un rivelatore Oxford Instruments INCA 200, a 10kV di potenza e magnitudo da 250X a 2KX.

L'analisi chimica (microanalisi) nel microscopio elettronico (SEM) a scansione viene realizzata misurando l'energia e la distribuzione delle intensità dei raggi X generati dal fascio elettronico sul campione. Dato che la porzione di spazio eccitata dal fascio elettronico, che produce lo spettro X, è un intorno del punto di pochi micron, il SEM+EDS è un potente mezzo di indagine su solidi chimicamente disomogenei a scala microscopica.

In Tabella 3, le tipologie degli acciai, oggetto di questa campagna di caratterizzazione.

Tipologia di Acciaio	Tipologia di campione	Analisi eseguita
AISI 304	Provino	Sezione planare
AISI 304	Saldatura su provino	Sezione planare
AISI 347H	Provino	Sezione planare
AISI 347H	Saldatura su provino	Sezione planare
Acc. al Carbonio A516Gr.70 (P355NH)	Provino	Sezione planare
Acc. al Carbonio A516Gr.70 (P355NH)	Saldatura su provino	Sezione planare

Tabella 3 - Tipologie di acciai e modalità di analisi EDS

L'analisi EDS viene eseguita sulla superficie piana e sulla saldatura, per ottenere un dato reale sugli elementi presenti in percentuale.

#### Acciaio AISI 304 e AISI 304 Saldato

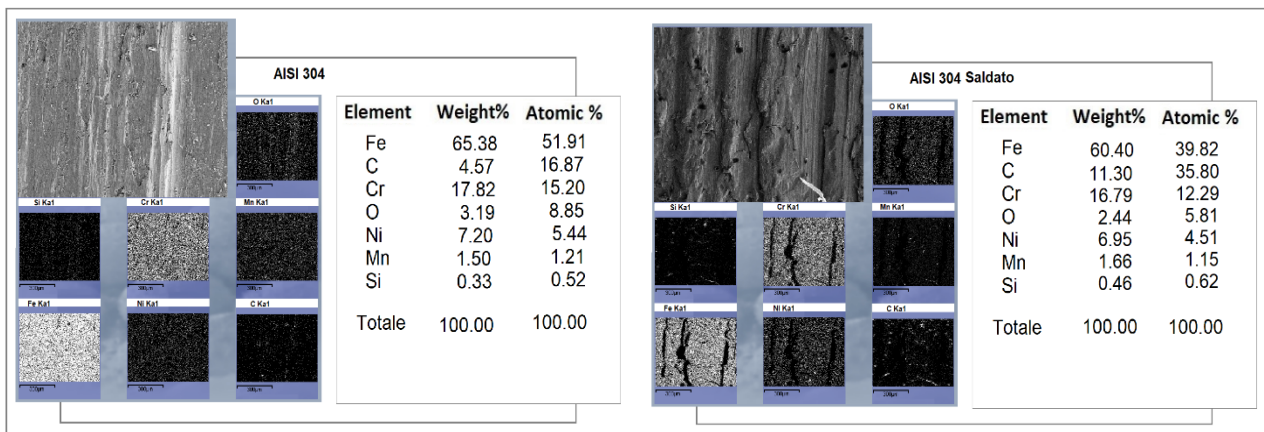


Figura 15 - Analisi EDS sul campione AISI 304 e 304 Saldato

## Acciaio AISI 347H e AISI 347H saldato

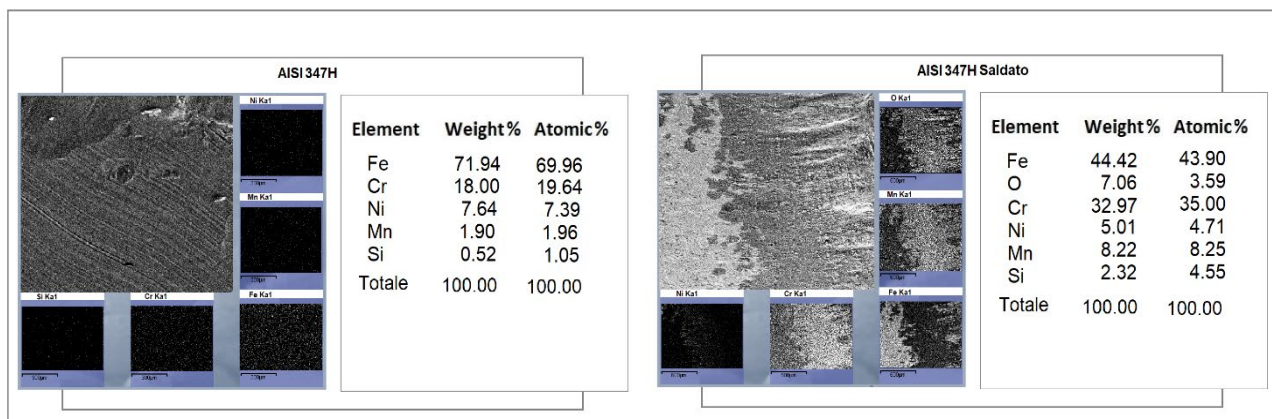


Figura 16 - Analisi EDS sul campione AISI 347H e 347H Saldato

## Acciaio al Carbonio A516Gr.70 (P355NH) e Carbonio A516Gr.70 (P355NH) Saldato

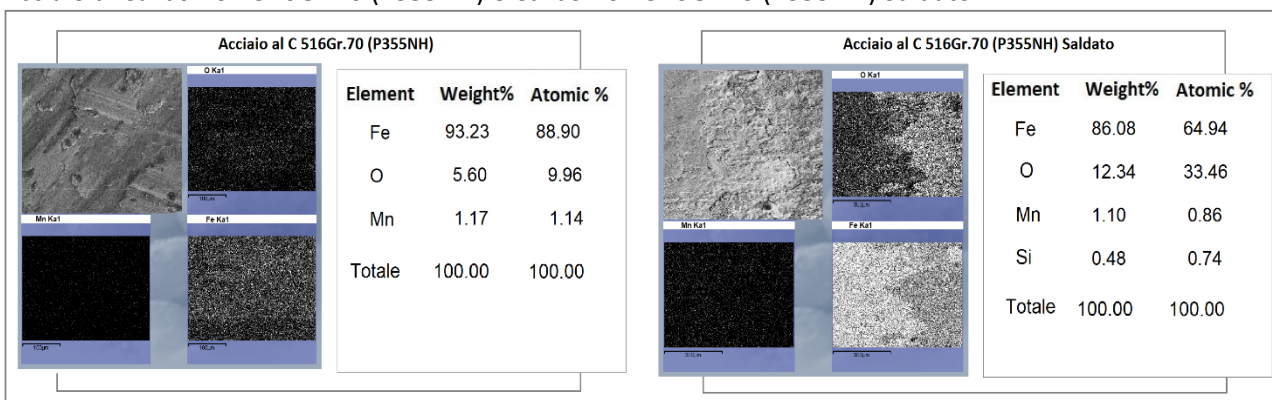


Figura 17 - Analisi EDS sul campione di Acciaio al C A516Gr.70 (P355NH) e A516Gr.70 (P355NH) Saldato

### 7.2.3 Analisi XRD

Si sono eseguite analisi in Diffrazione a Raggi X, utilizzando uno strumento Phillips X'PERT PRO con tubo a Cu  $\lambda=54,06\text{\AA}$  scansione in un range da  $10^\circ\theta$  a  $90^\circ\theta$ , tensione di 40kV/40mA in configurazione Bragg Brentano.

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

L'area sottoposta ad analisi è evidenziata con un riquadro giallo sulle foto dei provini.

In Tabella 4 le tipologie degli acciai per l'analisi XRD.

Tipologia di Acciaio	Tipologia di campione	Analisi eseguita
AISI 304	Provino	Sezione planare
AISI 304	Saldatura su provino	Sezione planare
AISI 347H	Provino	Sezione planare
AISI 347H	Saldatura su provino	Sezione planare
Acc. al Carbonio A516Gr.70 (P355NH)	Provino	Sezione planare
Acc. al Carbonio A516Gr.70 (P355NH)	Saldatura su provino	Sezione planare

Tabella 4 - Tipologie di acciai e modalità di analisi XRD

Acciaio AISI 304



Figura 18. Foto del provino AISI 304 - Area di analisi

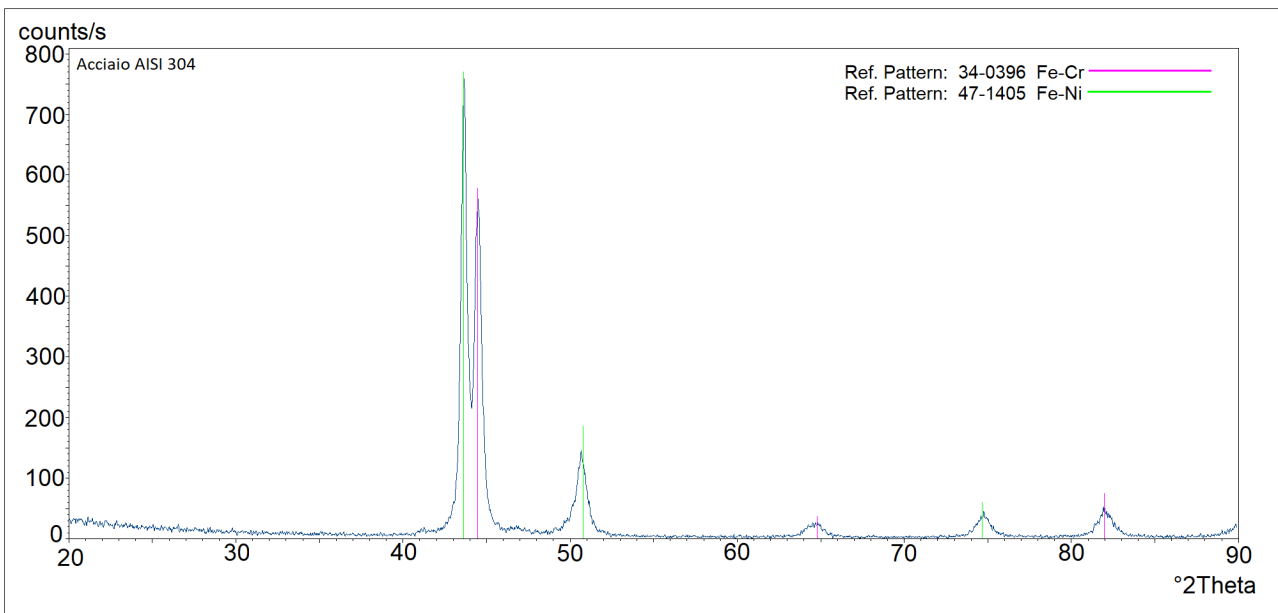


Figura 19. – Risultati dell'analisi XRD sul campione AISI 304

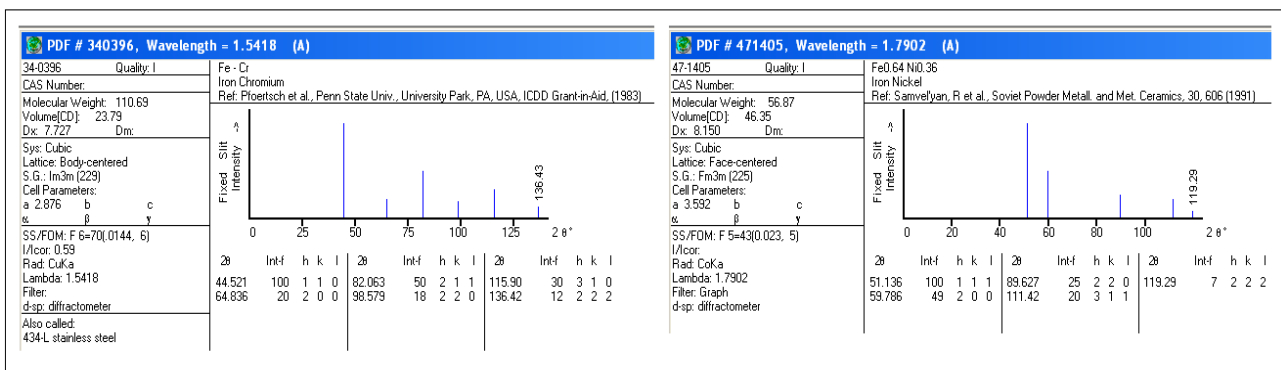


Figura 20. Schede di riferimento dalla Banca Dati Internazionale ICSD riferite al campione AISI 304

Acciaio AISI 304 saldato



Figura 21 - Foto del provino AISI 304 saldato - Area di analisi

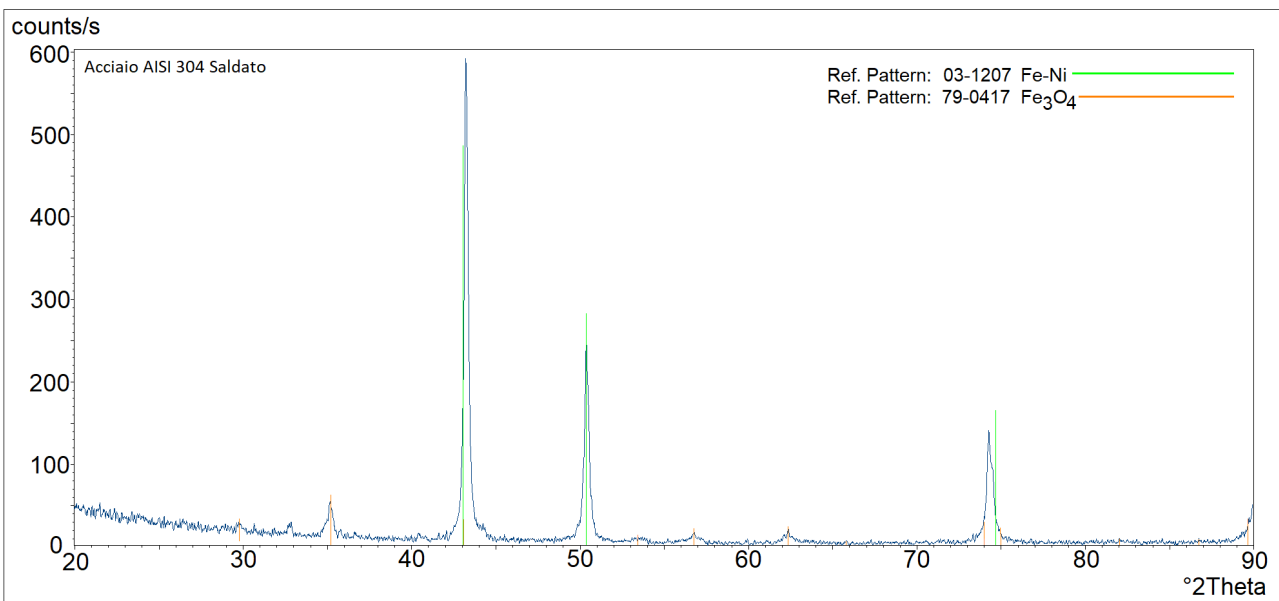


Figura 22 - Risultati dell'analisi XRD sul campione AISI 304 Saldato all'intorno del punto di saldatura

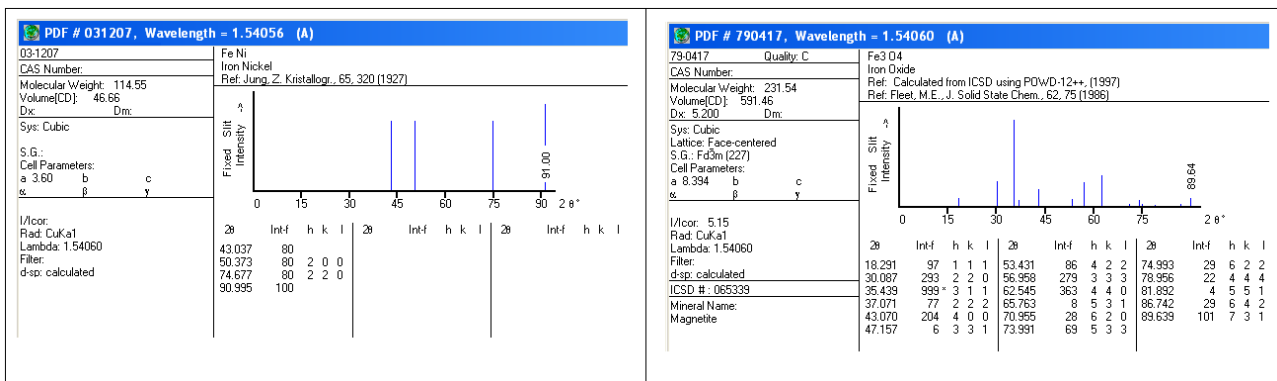


Figura 23 - Schede di riferimento dalla Banca Dati Internazionale ICSD riferite al camp. AISI 304 saldato

Acciaio AISI 347H



Figura 24 - Foto del provino AISI 347H - Area di analisi

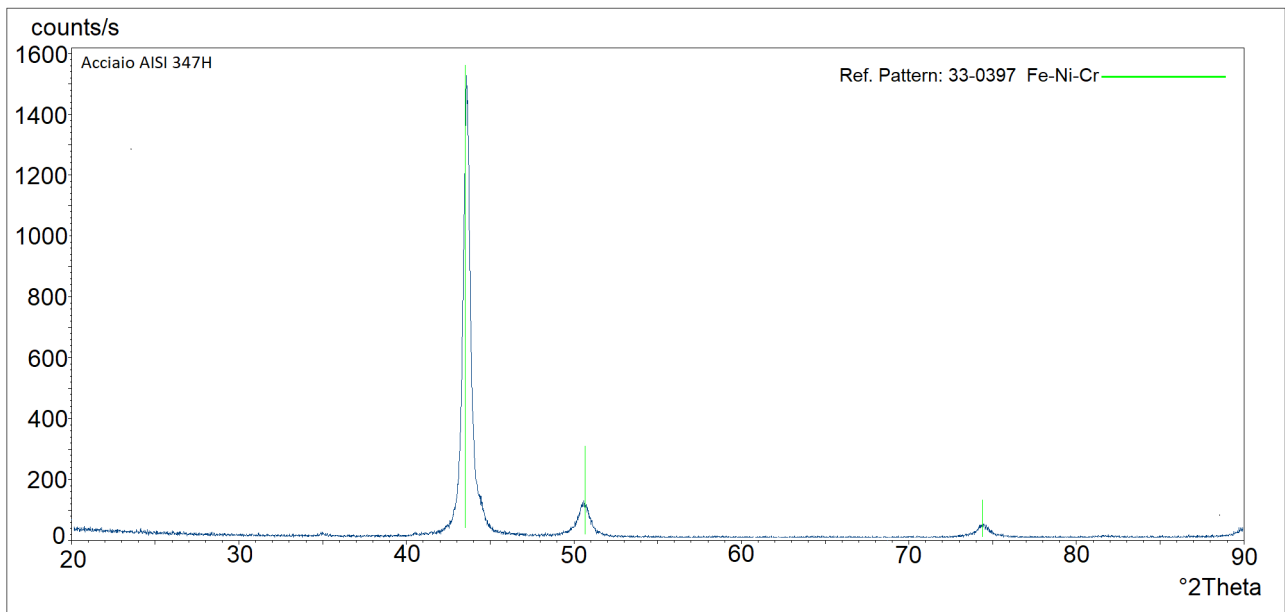


Figura 25 - Risultati dell'analisi XRD sul campione AISI 347H

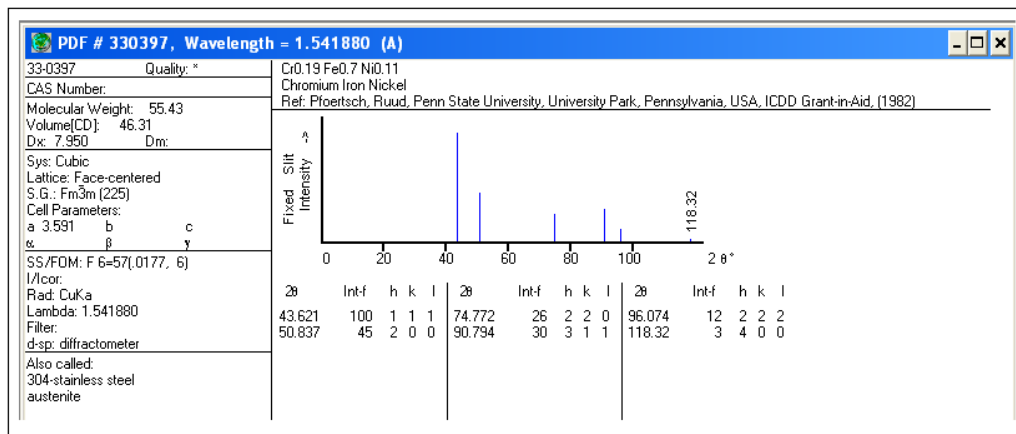


Figura 26 - Scheda di riferimento dalla Banca Dati Internazionale ICSD riferita al campione AISI 347H

Acciaio AISI 347H Saldato



Figura 27 - Foto del provino AISI 347H Saldato - Area di analisi

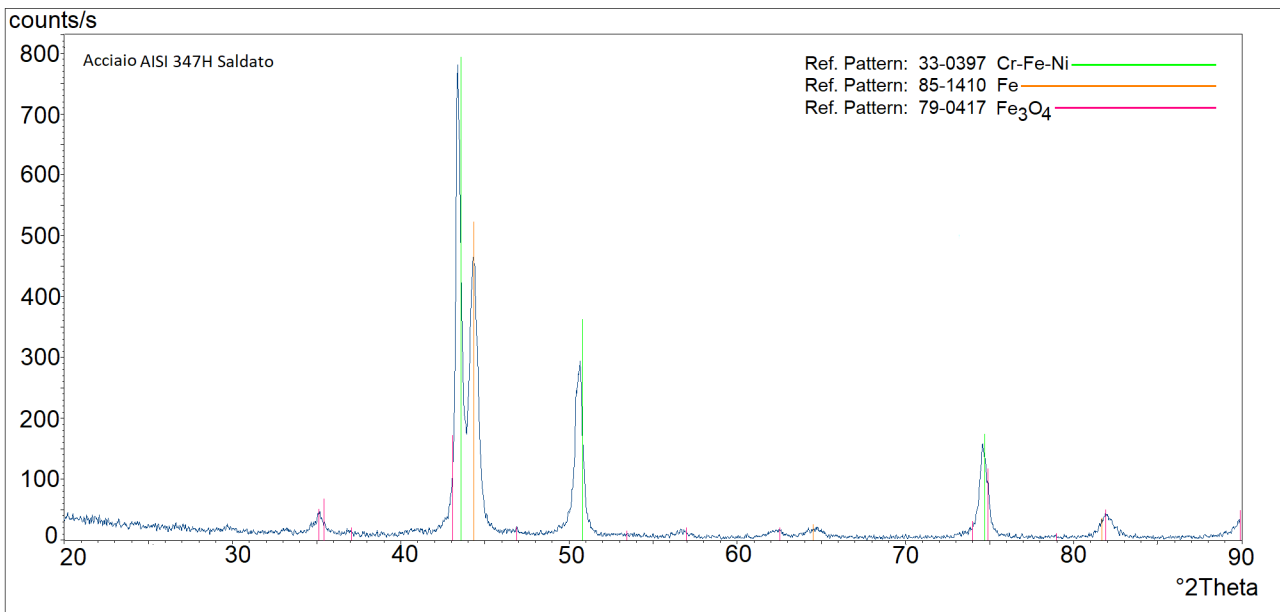


Figura 28 - Risultati dell'analisi XRD sul campione AISI 347H Saldato

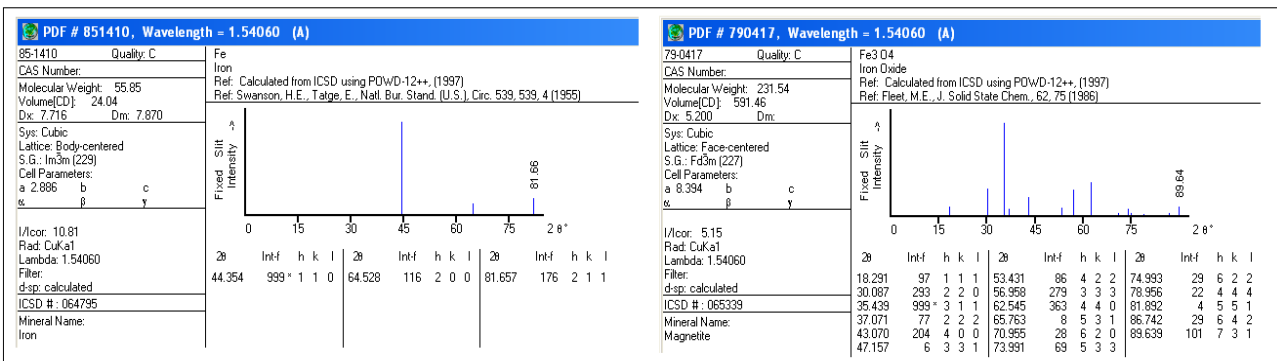


Figura 29 - Scheda di riferimento dalla Banca Dati Internazionale ICSD riferita al campione AISI 347H Saldato

Acciaio al Carbonio A516Gr.70 (P355NH)

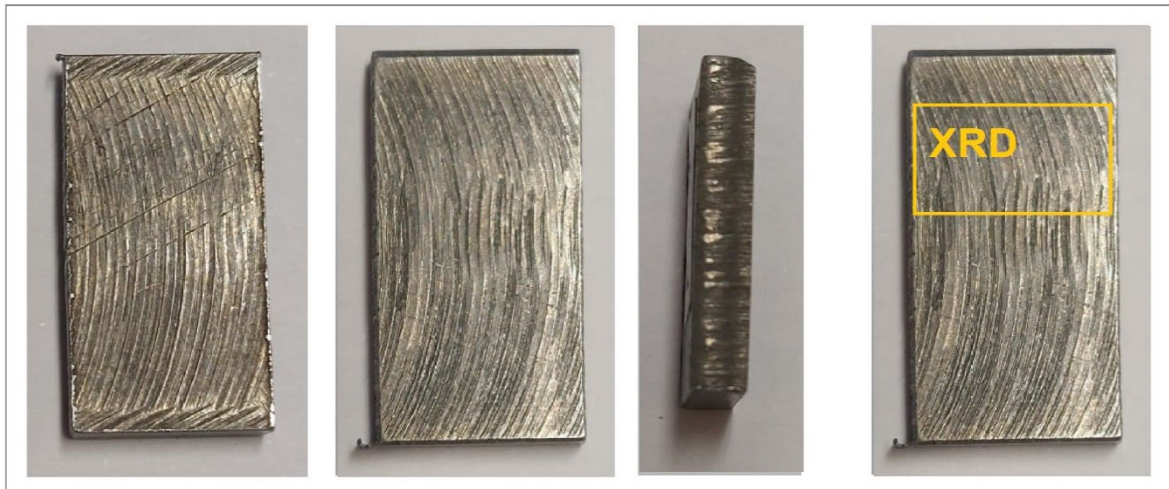


Figura 30 - Foto del provino Acciaio al C A516Gr.70 (P355NH) - Area di analisi

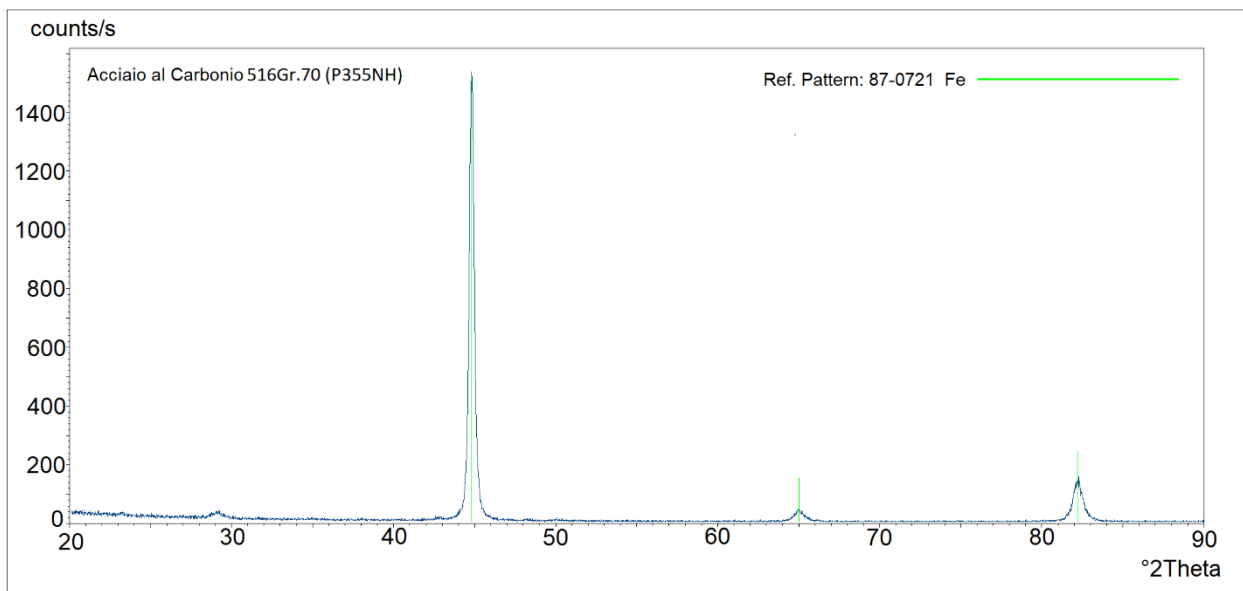


Figura 31 - Risultati dell'analisi XRD sul campione di Acciaio al C A516Gr.70 (P355NH)

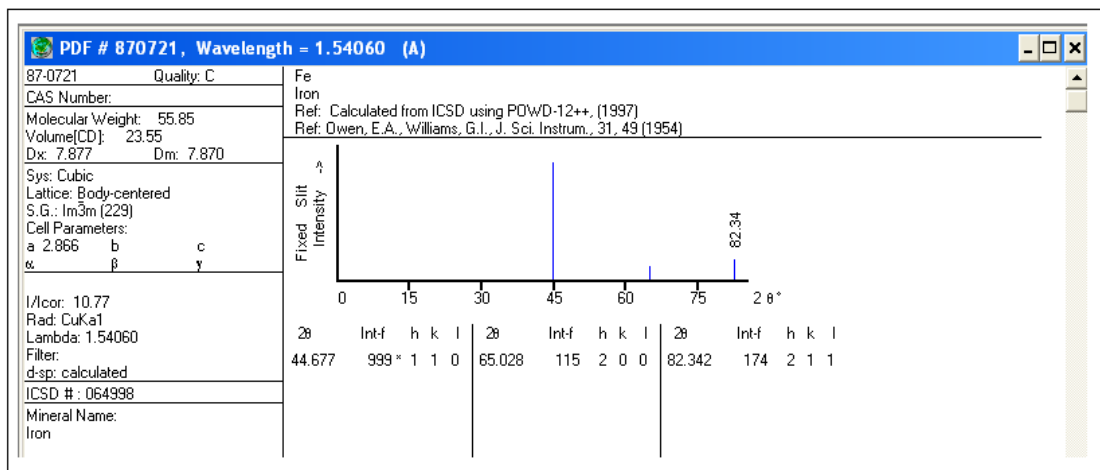


Figura 32 - Scheda di rif.to dalla Banca Dati Internazionale ICSD riferita al camp. A516Gr.70 (P355NH)

Acciaio al Carbonio A516Gr.70 (P355NH) Saldato



Figura 33 - Foto del provino Acciaio al C A516Gr.70 (P355NH) saldato - Area di analisi

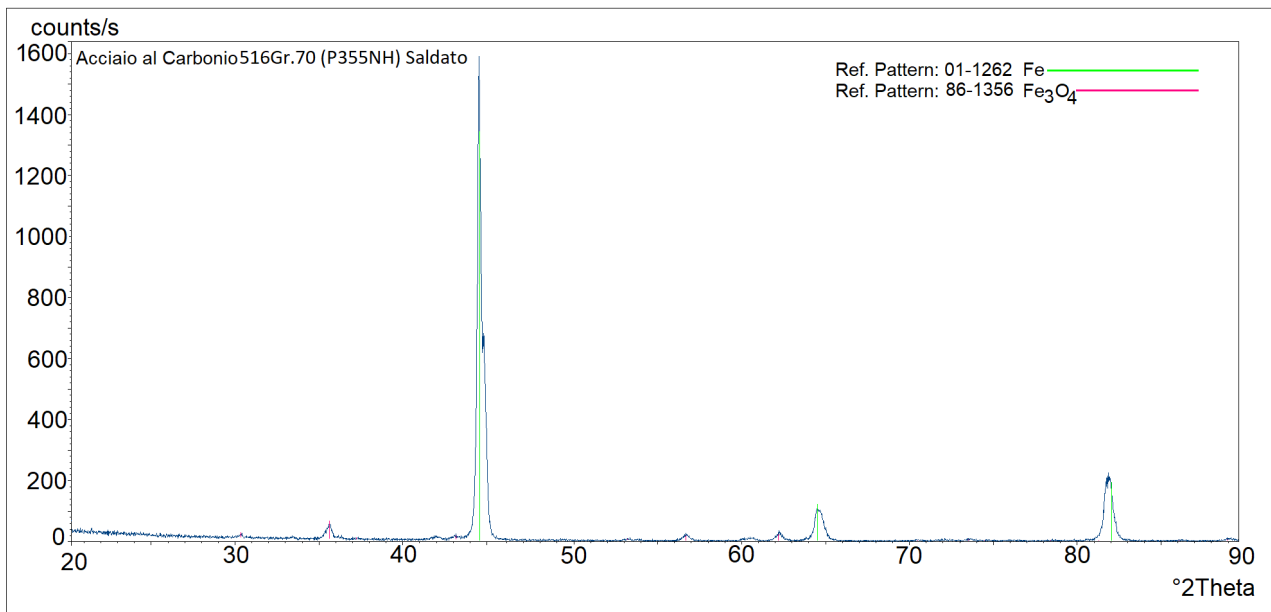


Figura 34 - Risultati dell'analisi XRD sul campione di Acciaio al C A516Gr.70 (P355NH) saldato.

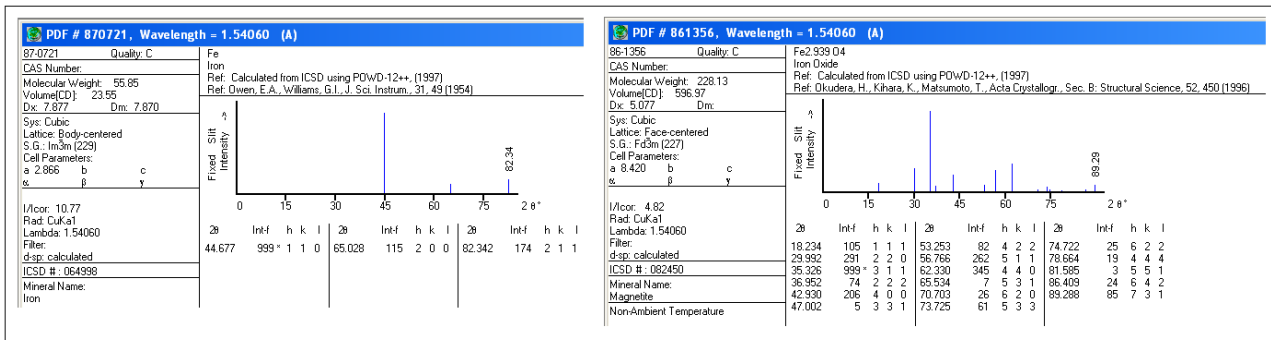


Figura 35 - Schede di riferimento dalla Banca Dati Internazionale ICSD riferite al campione A516Gr.70 (P355NH) saldato.

### 7.3 Metodi cinetici descrittivi del meccanismo di corrosione

Sono stati scelti i modelli fondamentali per rappresentare e descrivere il comportamento dei fenomeni di corrosione laddove si presenteranno, attraverso l'implementazione di modelli cinetici del meccanismo di corrosione.

La tecnica di "descaling" viene effettuata con attacchi chimici, utilizzando soluzioni differenti a seconda della tipologia di acciaio sottoposto al test di corrosione [1].

Per gli acciai inossidabili [2] sono previsti due step:

- 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 30-40 min (1 litro di soluzione contiene 180 g di NaOH e 30 g 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.

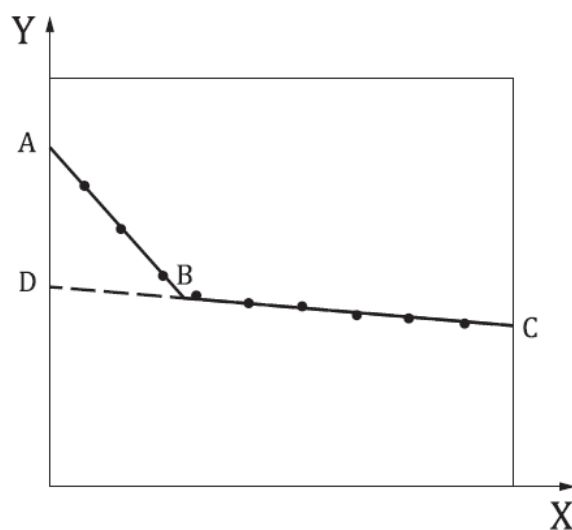
Per gli acciai al carbonio [3] e quelli basso legati si effettua il descaling con soluzione composta da acido cloridrico (HCl 37%) e 1.3-di-n-butyl-2-thiourea. 1 litro di questa soluzione contiene 50ml di HCl 37 % e 0.5 g di 1.3-di-n-butyl-2-thiourea. I provini vengono posti nella soluzione appena descritta per 30-40 minuti a 60 °C.

I campioni di controllo non corrosi, simili chimicamente, metallurgicamente e geometricamente ai campioni di prova, saranno usati come riferimenti, in termini di analisi chimico morfologica di confronto.

Pesando i campioni corrosi prima e dopo la pulizia, è possibile determinare la perdita di peso risultante dalla pulizia e quindi dalla rimozione dello strato di ossido.

La pulizia di ciascun campione di prova corrosivo deve essere ripetuta più volte dopo aver completato la rimozione dei prodotti della corrosione. La massa deve essere tracciata in funzione dei periodi dei cicli di pulizia con lo stesso intervallo di tempo o unità di tempo come indicato nel grafico di Figura 36. Il punto A rappresenta la massa dei provini corrosi prima dell'inizio della pulizia. In molti casi si otterranno due rette, AB e BC. La linea AB caratterizza la rimozione dei prodotti della corrosione e potrebbe non essere sempre visibile. La linea BC caratterizza la rimozione del substrato dopo la completa rimozione dei prodotti della corrosione. Il punto D, che caratterizza la massa del metallo puro a numero zero di cicli di pulitura, si ottiene estrapolando la linea BC all'asse delle ordinate. In alcuni casi, la relazione potrebbe non essere lineare e sarà quindi necessario effettuare l'estrapolazione più appropriata. Se la relazione tra B e C non è lineare, un metodo di regressione lineare, ad es. applicando i minimi quadrati dai punti successivi dei cicli di pulizia, può essere utilizzato per la stima del punto per il valore D.

Se le durate di ciascuna fase di pulizia non sono uguali, l'asse x dovrebbe essere espresso in unità di tempo di esposizione cumulativo nella soluzione detergente, anziché in numero di fasi di pulizia utilizzate fino a quel momento.



**Figura 36 - Massa di campioni corrosi dopo cicli di pulizia ripetitivi [4]. Sull'asse X è rappresentato il numero di cicli di pulizia o unità di tempo e sull'asse Y la massa**

Riguardo il meccanismo di corrosione, questo potrà essere valutato attraverso l'analisi SEM ed EDS della superficie dei provini corrosi, e dell'analisi chimica ed XRD dei sali a contatto.

#### 7.4 Conclusioni

La compatibilità tra i principali fluidi termovettori utilizzati in campo CSP e i materiali di costruzione degli impianti, è di primaria importanza al fine di individuare la migliore soluzione in termini di rapporto prestazioni/costi.

Questo studio preliminare è stato volto alla caratterizzazione dei materiali non trattati, che verranno messi a contatto con diverse tipologie di Sali fusi in condizioni simili a quelle di esercizio, per poi verificare con lo stesso processo di caratterizzazione, i fenomeni di corrosione che avvengono sul materiale trattato.

Tale caratterizzazione, dichiarata nella LA1.22 e realizzata nel Centro NAST dell'Università degli Studi di Roma "Tor Vergata" (UniRM2), è stata effettuata mediante l'esecuzione di analisi metallografiche in Diffrazione XRD, Microscopia SEM+EDS e la conseguente elaborazione dei risultati ottenuti, su provini e sulle parti saldate, di acciai vergini, non corrosi, non trattati e non ancora sottoposti ai test di corrosione dinamica.

Tali provini verranno successivamente utilizzati nella LA1.23 da ENEA per due test di compatibilità, con una miscela di sali fusi bassofondente operante a medie temperature (200-400 °C) e con una miscela operante ad alte temperature (400-600 °C), da effettuare nell'impianto sperimentale denominato MoSE del C.R. ENEA Casaccia.

Pertanto, in questo studio sono state testate tre diverse categorie di acciaio. Dal punto di vista della composizione le analisi avvalorano le composizioni delle certificazioni accompagnatorie del materiale e dal punto di vista dell'indagine delle superfici, non si sono rilevate criticità. Si nota lo scorrimento dovuto al taglio del materiale, e le superfici dell'acciaio AISI 304 e AISI 347H non presentano ossidazioni, mentre è presente un disomogeneo strato di Carbonio sull'Acciaio al C A516Gr.70 (P355NH), come normalmente avviene in questa tipologia di materiale.

Le strutture degli Acciai sulle parti saldate invece, presentano un'ossidazione importante con presenza di Magnetite  $Fe_3O_4$  che potrebbe mostrare un diverso comportamento alla corrosione.

I modelli cinetici necessari per descrivere il comportamento dei fenomeni di corrosione eventualmente presenti, sono stati elaborati e presentati.

## 7.5 Bibliografia

1. Gomes, M. Navas, N. Uranga, T. Paiva, I. Figueira, T.C. Diamantino, High-temperature corrosion performance of austenitic stainless steels type AISI 316L and AISI 321H, in molten Solar Salt. *Solar Energy* 177 (2019) 408–419.
2. **ISO 17245:2015(E)** C.7.10
3. **ISO 17245:2015 (E)** C.3.4
4. Reference number **ISO 8407:2021(E)**

## 8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

Nessuna consulenza è stata utilizzata nell'ambito della linea di attività LA1.22.

## 9 Pubblicazioni scientifiche

Nessuna pubblicazione è risultante dall'attività svolta nell'ambito della linea LA1.22.

## 10 Eventi di disseminazione

Nessun evento di disseminazione è scaturito dall'attività svolta nell'ambito della linea LA1.22.