

Ricerca di Sistema elettrico



Soluzioni tecniche e procedure operative per il settore industriale del CSP - Verifica in condizioni reali di funzionamento delle miscele di sali fusi bassofondenti operanti a media temperatura e ad alta temperatura: analisi metallografiche dei materiali sottoposti a test di compatibilità (LA1.24)

Silvia Licoccia, Cadia D'Ottavi

SOLUZIONI TECNICHE E PROCEDURE OPERATIVE PER IL SETTORE INDUSTRIALE DEL CSP -
VERIFICA IN CONDIZIONI REALI DI FUNZIONAMENTO DELLE MISCELE DI SALI FUSI
BASSOFONDENTI OPERANTI A MEDIA TEMPERATURA E AD ALTA TEMPERATURA: ANALISI
METALLOGRAFICHE DEI MATERIALI SOTTOPOSTI A TEST DI COMPATIBILITÀ (LA1.24)

S. Licoccia, C. D'Ottavi

Centro Interdipartimentale Nanoscienze, Nanotecnologie e Strumentazione Avanzata (NAST),
Università degli Studi 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: 1.9 "Solare termodinamico"

Linea di attività: LA.1.24

Responsabile del Progetto: Antonio Guglielmo, ENEA

Responsabile del Work Package: Antonio Guglielmo, ENEA

Responsabile Linea di Attività: Prof.ssa S. Licoccia - Università degli Studi di Roma Tor Vergata
(UniRM2)

Mese inizio previsto: 19

Mese inizio effettivo: 19

Mese fine previsto: 36

Mese fine effettivo: 36

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	5
1.1	Descrizione fasi operative	5
2	Risultati ottenuti.....	7
2.1	Caratterizzazioni	7
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	Tecniche strumentali utilizzate	13
7.2	Descaling	15
7.3	Screening fotografico.....	15
7.4	Analisi XRD Diffrattometria a Raggi X.....	17
7.5	Analisi SEM.....	21
7.6	Analisi EDS (Spettrometria in Dispersione Energetica) dei provini dopo 1200h prima del descaling.....	35
7.7	Analisi in EDS dello spessore di ossido in cross section	37
7.8	Confronti con i provini vergine per ogni tipologia di acciaio.	40
7.9	Conclusioni	42
8	Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte.....	42
9	Pubblicazioni scientifiche	44
10	Eventi di disseminazione	45

Indice delle figure

Figura 1- Particolare della sezione di prova	5
Figura 2 - Disposizione dei provini all'interno del tronchetto	6
Figura 3- Tronchetto in linea di esercizio contenente i provini per il test di corrosione.....	12
Figura 4 - Diffrattometro PHILLIPS X'PERT PRO	14
Figura 5 - LEO SUPRA 35 ZEISS	14
Figura 6 - TESCAN CLARA.....	14
Figura 7 - Confronto fotografico Acciaio P355NH.....	16
Figura 8 - Confronto fotografico Acciaio AISI 347H	16
Figura 9 - Confronto fotografico Acciaio AISI 304	17
Figura 10 - XRD acciaio P355NH dopo i test.....	18
Figura 11 - XRD acciaio P355NH vergine	18
Figura 12 - XRD acciaio AISI 347H dopo i test	19
Figura 13- XRD acciaio P347H vergine	19
Figura 14 - XRD acciaio AISI 304 dopo i test	20
Figura 15 - XRD acciaio 304 vergine	20
Figura 16 - Immagini SEM dopo il test dinamico 288h	22
Figura 17 - Immagini SEM dopo il test dinamico 288h dopo il descaling	22
Figura 18- Immagini SEM dopo il test in isoterma 800h.....	23
Figura 19- Immagini SEM dopo il test in isoterma 800h dopo il descaling	24
Figura 20 - Immagini SEM dopo il test in isoterma 1200h prima del descaling	25
Figura 21 - Immagini SEM dopo il test in isoterma1200h dopo il descaling	25
Figura 22 - Immagini SEM dopo il test dinamico 300h prima del descaling.....	26
Figura 23 - Immagini SEM dopo il test dinamico 300h dopo il descaling.	27
Figura 24 - Immagini SEM dopo il test in isoterma 800h ca.....	28
Figura 25 - Immagini SEM dopo il test in isoterma 800h ca. dopo il descaling	28
Figura 26 - Immagini SEM dopo il test in isoterma 1200hca. prima del descaling.....	29

Figura 27 - Immagini SEM dopo il test in isoterma 1200h ca. dopo il descaling	30
Figura 28- Immagini SEM dopo il test dinamico 400h prima del descaling	31
Figura 29 - Immagini SEM dopo il test dinamico 400h dopo il descaling.....	31
Figura 30 - Immagini SEM dopo il test in isoterma 800h prima del descaling.....	32
Figura 31 - Immagini SEM dopo il test in isoterma 800h dopo il descaling.....	33
Figura 32 - Immagini SEM dopo il test in isoterma per 1200h ca. prima del descaling	34
Figura 33- Immagini SEM dopo il test in isoterma per 1200h dopo il descaling	34
Figura 34 - Analisi EDS Acciaio P355NH dopo 1200h prima del descaling.....	35
Figura 35 - Analisi EDS Acciaio AISI 347H dopo 1200h prima del descaling.....	36
Figura 36 - Analisi EDS Acciaio AISI 304 dopo 1200hca. prima del descaling	37
Figura 37- Analisi EDS di un provino di Acciaio P 355NH in scansione lineare dopo 1200h di test.....	38
Figura 38- Analisi EDS di un provino di Acciaio P355NH in mappa dopo 1200h di test	38
Figura 39- Analisi EDS di un provino di Acciaio 347H in scansione lineare dopo 1200h di test	39
Figura 40 - Analisi EDS di un provino di Acciaio 347H in mappa dopo 1200h di test.....	39
Figura 41- Analisi EDS di un provino di Acciaio 304 in scansione lineare dopo 1200h di test ...	40
Figura 42- Analisi EDS di un provino di Acciaio304 in mappa dopo 1200h di test	40
Figura 43 - Confronto provino P355NH vergine e dopo test.	41
Figura 44 - Confronto provino AISI 347H vergine e dopo test.	41
Figura 45 - Confronto provino AISI 304 vergine e dopo test.	42

Indice delle tabelle

Tabella 1- Analisi chimica certificata dal produttore degli acciai utilizzati.....	6
Tabella 2 - Schema riassuntivo dei test effettuati	13
Tabella 3 - Tipologie di acciai e modalità di analisi XRD.	17
Tabella 4 - Tipologie di acciai e modalità di analisi SEM/EDS.....	21

1 Risultati attesi

La presente linea di attività si configura come la prosecuzione della precedente linea LA1.22 in carico a questa unità (UNI RM2) e prevede la caratterizzazione mediante l'esecuzione di analisi metallografiche (SEM/EDS/XRD) su provini metallici sottoposti a prove di compatibilità con le due miscele di sali fusi bassofondenti, di cui una operante a media temperatura (200-400°C) e una operante ad alta temperatura (400-600°C), come descritto nella linea LA1.23 (in carico a ENEA), effettuati in impianto sperimentale MoSE del Centro Ricerche ENEA di Casaccia. In Figura 1 è evidenziata la sezione all'interno dell'impianto MoSE dove sono stati inseriti i tronchetti con i provini.

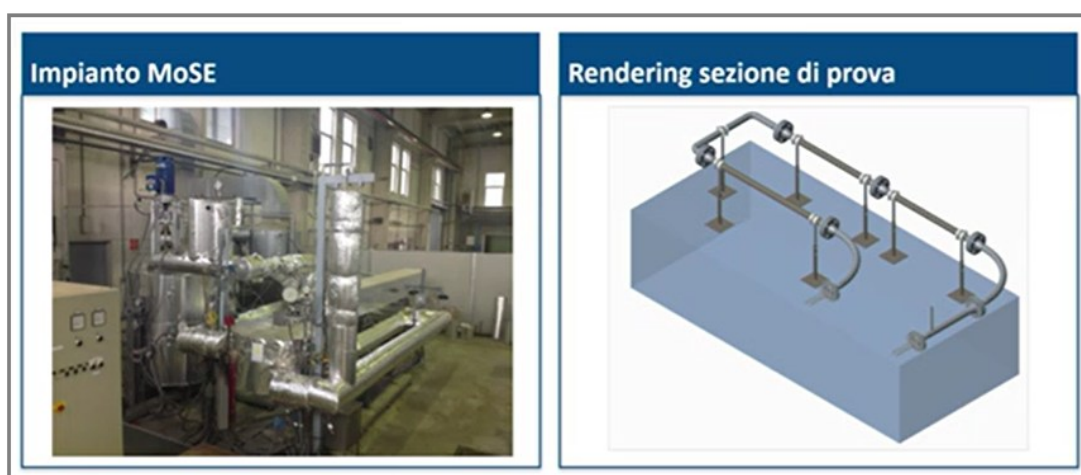


Figura 1- Particolare della sezione di prova

1.1 Descrizione fasi operative

Nell'ambito della presente linea di attività LA1.24 i risultati attesi sono stati organizzati e articolati nelle seguenti fasi:

Fase 1:

- Catalogazione dei provini in funzione del tempo e delle temperature di immersione;
- Stima dei pesi e delle aree dei singoli provini ai fini del calcolo di variazione di spessore pre e post test.
- Analisi SEM sulle superfici dei provini per valutare le tipologie di ossidi presenti: la morfologia, lo spessore e la composizione degli strati fino alla matrice della lega metallica;
- Analisi EDS per ottenere le mappature delle superfici metalliche e per studiarne l'omogeneità;
- Analisi XRD, per analizzare la composizione delle fasi solide negli strati ossidati, e fornire informazioni complementari.

Fase 2:

- Rimozione dei prodotti di corrosione mediante descaling chimico dei provini metallici forniti da ENEA, seguendo i protocolli UNI-ISO;

- Ripetizione delle analisi SEM/EDX ed XRD sui provini delle leghe metalliche privi di depositi di corrosione, studio di eventuali processi degenerativi e confronto della morfologia di provini vergini analizzati nella precedente LA 1.22;
- Nuova stima dei pesi dei singoli provini post-descaling per valutare la velocità di corrosione, espressa come variazione di peso del provino in funzione del tempo di immersione nelle miscele di sali fusi;
- Analisi di valutazione della compatibilità delle leghe di acciaio per l'utilizzo in impianti CSP a media (200-400 °C) ed alta temperatura (400-600 °C).
- Per avere una corrosione il più omogenea possibile, i provini sono stati inseriti nei tronchetti e separati tra loro con dei distanziatori in allumina (Al₂O₃), come evidenziato in Figura 2.

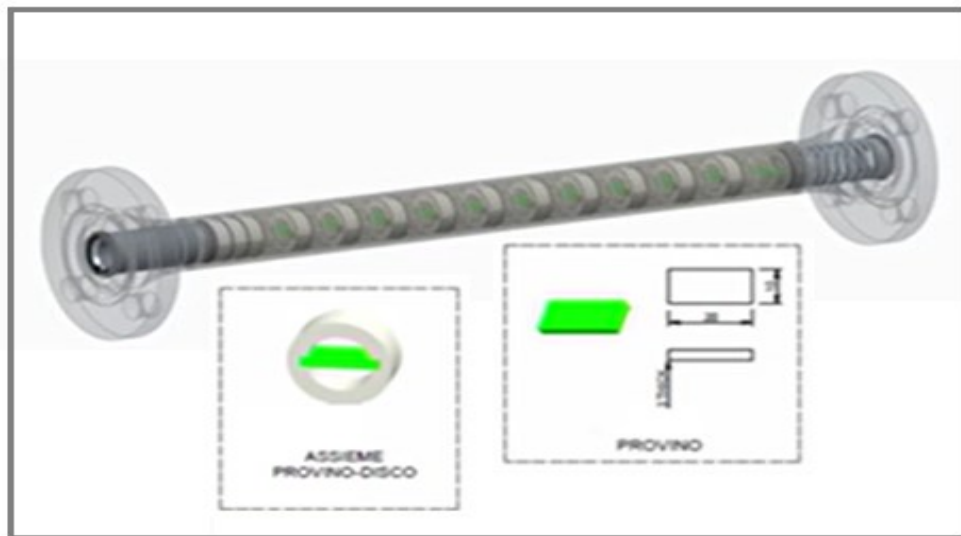


Figura 2 - Disposizione dei provini all'interno del tronchetto

Gli Acciai scelti per le prove sono di tre tipi: Acciaio al C P355NH, Acciaio AISI 347H e Acciaio AISI 304.

A titolo informativo e per comparazione con i dati, si forniscono nella Tabella 1, le analisi chimiche certificate dal venditore del materiale.

Tabella 1- Analisi chimica certificata dal produttore degli acciai utilizzati

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

I risultati ottenuti dalla caratterizzazione e dallo studio del comportamento degli acciai saranno utilizzati per valutare la possibilità di impiegare diversi tipi di acciai come materiali da costruzione per circuiti, componenti, sottosistemi (es. serbatoi di accumulo termico) di differenti tipi di impianti CSP operanti a media temperatura o ad alta temperatura, che utilizzano miscele di sali fusi bassofondenti.

2 Risultati ottenuti

È di fondamentale rilevanza lo studio sistematico e la compatibilità tra i materiali costruttivi in tutti i siti impiantistici dove le temperature e il contatto con liquidi corrosivi rendono difficoltoso l'utilizzo di classi intere di materiali.

Lo studio delle soluzioni tecniche e le procedure operative più appropriate per il settore industriale del CSP (Concentrating Solar Power) riguarda scelte importanti per ottimizzare la compatibilità tra i materiali da costruzione e i fluidi termovettori al fine di migliorare la sostenibilità tecnico economica di questa tecnologia.

Il compito di questa attività LA 1.24, realizzata nel Centro NAST Nanoscienze, Nanotecnologie e Strumentazione Avanzata dell'Università degli Studi di Roma Tor Vergata (UniRM2) è stato quello di finalizzare la ricerca all'individuazione delle migliori combinazioni dei fluidi nei diversi intervalli di temperatura e delle 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.

La scelta del materiale migliore e dei migliori rapporti qualità/prezzo e costo/beneficio, si è concentrata sulla caratterizzazione mediante analisi SEM/EDS/XRD di provini di acciai a diversa composizione sottoposti ai test di corrosione dinamica in contatto con miscele bassofondenti di sali fusi selezionati nella precedente LA 1.21 in carico ad ENEA.

Nella precedente LA 1.22 in carico a UniRM2 è stata eseguita una caratterizzazione iniziale su provini vergini, necessaria per avere un "bianco" di riferimento da utilizzare come confronto in questa LA1.24, dove le analisi sono state eseguite su provini della stessa matrice dopo diverse ore a contatto con le miscele in condizioni reali di funzionamento ed evidenziare le corrosioni che sono avvenute sulle superfici.

Tutte le prove di compatibilità sono state eseguite nell'impianto MoSE del centro ENEA-Casaccia e descritte nella LA 1.23 in carico ad ENEA.

2.1 Caratterizzazioni

La caratterizzazione dei provini delle diverse leghe metalliche sottoposte ai test e successivo confronto del bulk della lega di metallo è stata verificata con le tecniche metallografiche di analisi SEM/EDS/XRD ed è descritta nel Par.7 "Dettaglio delle attività svolte", dove si sono esaminate le reali condizioni dei provini dopo i test a diverse condizioni di temperatura in isoterma e in ciclaggio termico.

La struttura dei materiali è stata comparata mediante numerose immagini SEM di provini vergini non trattati, acquisite nella precedente LA 1.22 (in carico a UniRM2).

3 Prodotti attesi

I prodotti attesi della linea di attività LA1.24, come da capitolato vigente del Progetto 1.9 "Solare termodinamico", sono costituiti da n° 1 report tecnico:

"Soluzioni tecniche e procedure operative per il settore industriale del CSP - Verifica in condizioni reali di funzionamento delle miscele di sali fusi bassofondenti operanti a media temperatura e ad alta temperatura: analisi metallografiche dei materiali sottoposti a test di compatibilità" (Dicembre 2024)

4 Prodotti sviluppati

I prodotti resi disponibili nell'ambito della linea di attività LA1.24 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 - Verifica in condizioni reali di funzionamento delle miscele di sali fusi bassofondenti operanti a media temperatura e ad alta temperatura: analisi metallografiche dei materiali sottoposti a test di compatibilità", Dicembre 2024, Report RdS_PTR 22-24_PR1.9_LA1.24_312.

5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Nell'ambito della linea di attività LA1.24 non sono stati riscontrati né scostamenti tecnici, né scostamenti economici.

6 Sintesi delle attività svolte

Gli obiettivi della presente linea di attività LA1.24, in carico a UniRM2, sono stati l'esecuzione di analisi metallografiche tramite Diffrazione XRD e Microscopia SEM+EDS e l'elaborazione dei risultati ottenuti, su provini e parti saldate, di acciai sottoposti a test di corrosione dinamica, con una miscela quaternaria di sali fusi bassofondenti selezionata per applicazioni a temperatura media (200-400°C) e una miscela ternaria di sali fusi per applicazioni ad alta temperatura (400-600°C) per verificare la stabilità dello strato protettivo di ossido superficiale e per valutarne l'aderenza al bulk della lega metallica.

Tutti i provini, impiegati nei test, sono stati prelevati dal sistema, lavati delicatamente dai sali e pesati prima e dopo i test. Sono stati effettuati protocolli di descaling per rimuovere i prodotti di corrosione secondo Protocollo UNI ISO 17245:2015 - C.3.4 per l'acciaio al C P355NH, e il protocollo UNI ISO 17245:2015 - C.7.10 per gli Acciai AISI 347H e 304.

7 Dettaglio delle attività svolte

I materiali da sottoporre ai test di corrosione per ogni tipologia di temperatura e di miscela e le procedure da attuare sono stati scelti da ENEA nella LA1.21.

Le miscele sono costituite da due tipologie di sali fusi a seconda delle temperature di esercizio nell'impianto MoSE in cui sono state fatte circolare:

- **Miscela quaternaria** di sali fusi bassofondente [NaNO_3 - KNO_3 - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - LiNO_3] operante a medie temperature (200- 400 °C)
- **Miscela ternaria** di sali fusi bassofondente [NaNO_3 - KNO_3 - LiNO_3] operante ad alte temperature (400-600 °C)

In Figura 3, l'immagine di uno dei tronchetti in linea di esercizio contenente i provini per il test di corrosione

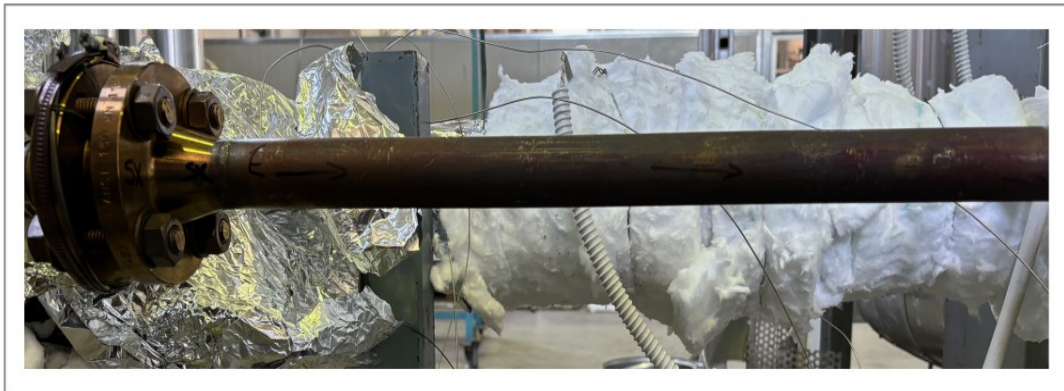


Figura 3- Tronchetto in linea di esercizio contenente i provini per il test di corrosione

Per la miscela quaternaria operante a medie temperature (200 - 400 °C), l'acciaio scelto da ENEA per le prove di compatibilità e usura è stato:

- P355NH (A516Gr.70) Acciaio al Carbonio.

Le prove effettuate sono state:

- **Prima parte:** 16 cicli termici tra 150°C e 300°C per simulare il comportamento giornaliero di un impianto reale.
- **Seconda parte:** 2 Cicli di isoterma a 300°C per circa 400h l'uno ed estrazione di uno slot di provini tra il primo ed il secondo ciclo.

Per la miscela ternaria operante ad alte temperature (400 - 600 °C), gli acciai scelti da ENEA per le prove sono due tipi di acciai:

- AISI 347H: Acciaio inossidabile austenitico stabilizzato con Niobio ad alto tenore di carbonio.
- AISI 304: Acciaio inossidabile austenitico al cromo-nichel (18% Cr - 8% Ni).

Le prove effettuate sono state:

- **Prima parte:** 16 cicli termici tra 350°C e 500°C per simulare il comportamento giornaliero di un impianto reale.
- **Seconda parte:** 2 Cicli di isoterma a 500°C per circa 400h l'uno ed estrazione di uno slot di provini tra il primo ed il secondo ciclo.

Per tutti i tipi di acciaio le prove si sono svolte anche su provini saldati per studiarne il comportamento alla corrosione anche sul punto di saldatura delle strutture metalliche. Le temperature di esercizio scelte ed impiegate da ENEA nella LA 1.23 per questa tipologia di acciaio, sono evidenziate in Tabella 2.

Tabella 2 - Schema riassuntivo dei test effettuati

Tipologia di Acciaio	Miscela quaternaria	Miscela ternaria	Isoterma	Ore	Ciclo termico 150 - 300°C	Ore	Ciclo termico 350 - 500°C	Ore
P355NH Serie 1	*				*	288		
P355NH Serie 2	*		- 300° C	384				
P355NH Serie 3	*		- 300° C	474				
AISI 347H Serie 1		*					*	300
AISI 347H Serie 2		*	- 500° C	452				
AISI 347H Serie 3		*	- 500° C	426				
AISI 304 Serie 1		*					*	300
AISI 304 Serie 2		*	- 500° C	452				
AISI 304 Serie 3		*	- 500° C	426				

7.1 Tecniche strumentali utilizzate

Dall'analisi comparativa dei risultati ottenuti su campioni di acciaio vergini e su quelli sottoposti ai test di compatibilità, attraverso Diffrazione a Raggi X e Microscopia a Scansione Elettronica accoppiata alla Spettrometria in Dispersione Energetica (SEM-EDS), si ottengono informazioni sui processi di corrosione e sulla composizione dello strato di ossido eventualmente formatosi.

Gli strumenti utilizzati sono: un Diffrattometro per polveri e massivi Phillips X'Pert PRO ad elevata sensibilità, (Figura 4), e un SEM Zeiss LEO SUPRA 35 (Figura 5) accoppiato ad un EDS (spettroscopia a Raggi X per dispersione di energia) Oxford Instruments INCA 200.

Tecniche e strumenti sono stati ampiamente descritti nel Par.7 e nell'allegato al Par.7 della precedente LA 1.22 in carico a questa unità.

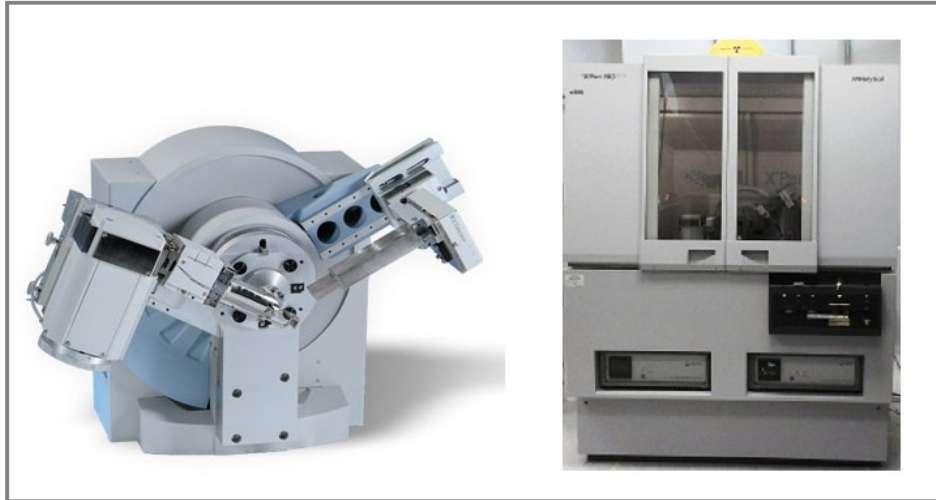


Figura 4 - Diffrattometro PHILLIPS X'PERT PRO



Figura 5 - LEO SUPRA 35 ZEISS

Si è utilizzato in questa fase anche un secondo SEM di nuova generazione TESCAN CLARA (Figura 6) dotato di EDS Oxford Instruments mod. ULTIM MAX 170.

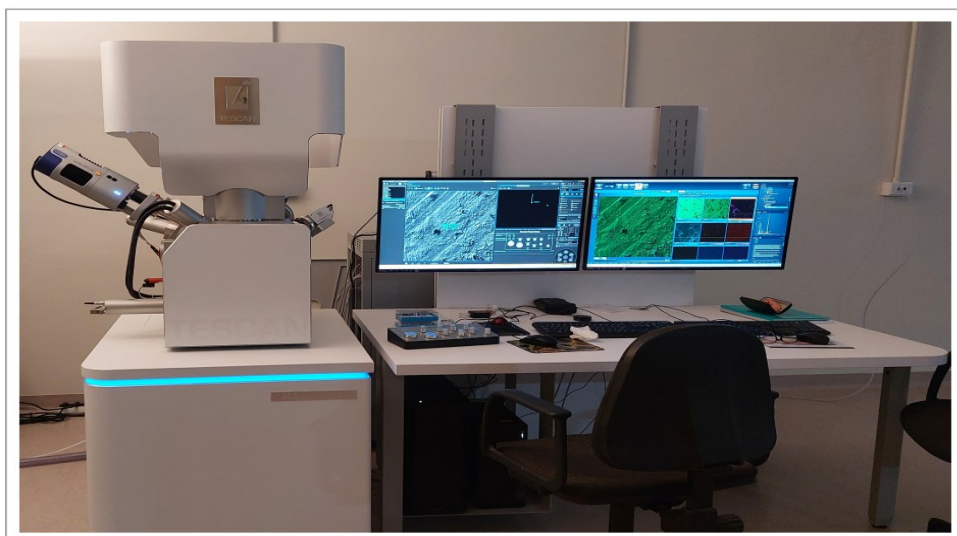


Figura 6 - TESCAN CLARA

7.2 Descaling

Il descaling è stato eseguito seguendo le norme ISO che vengono normalmente impiegate per lo studio della corrosione di metalli e loro leghe sottoposti a test ad alte temperature in immersione di sali fusi.

Le direttive ISO utilizzate sono state:

ISO 17245:2015(E) C.3.4 per l'acciaio P355NH

ISO 17245:2015(E) C.7.10 per gli acciai 347H e 304.

Nella ISO C.3.4 i provini sono stati immersi in una soluzione di Esametilen-tetrammina in Acido Cloridrico (HCl) 37%, mantenuti a 60°C per 30-40min. poi estratti, lavati con acqua distillata, asciugati e pesati.

Il procedimento è stato ripetuto fino a costanza di peso. La soluzione è stata preparata sciogliendo 0.5mg di Esametilen-tetrammina (Merck Codice: 398160 ACS >99%) in 50mL di HCl 37% (Carlo Erba Reagent Codice 302626 RPE ACS 99.0%) e portati a V=1L in matraccio tarato.

Nella ISO C.7.10 gli step da seguire sono due:

Step 1: Ai provini si aggiunge il volume necessario a coprirli di una soluzione di Permanganato di potassio ($KMnO_4$) + Idrossido di sodio (NaOH) . Si porta a a ricadere all'ebollizione per 30-40min. Sono poi raffreddati lentamente, lavati con acqua distillata, asciugati e preparati per il secondo step.

Step 2: Si ripete lo stesso procedimento di immersione ma con una soluzione acquosa di Ammonio Citrato [$(NH_4)_2C_6H_6O_7$] portando all'ebollizione per 30-40min. I provini vengono raffreddati lavati e sfregati leggermente con una spazzola morbida, lavati di nuovo, asciugati e pesati.

Il metodo in due step è stato ripetuto fino a costanza di peso.

La soluzione utilizzata il primo step è stata preparata sciogliendo 180g di Idrossido di sodio (NaOH anidro Merck Codice S5881 >98.5%) + 30g di Permanganato di potassio ($KMnO_4$ Merck Codice 399124 ACS reagent >99.0%) in acqua distillata portando a volume 1L in matraccio tarato. La soluzione impiegata nel secondo step è stata preparata sciogliendo 100g di Ammonio Citrato [$(NH_4)_2C_6H_6O_7$](Merck Codice 1.01154 ACS reagent 99-102%) in acqua distillata e portata a volume di 1L in matraccio tarato.

7.3 Screening fotografico

Lo screening fotografico è un primo esame di massima, che aiuta a capire i cambiamenti superficiali del bulk di metallo prima e dopo i test. Sono state eseguite fotografie di tutti i provini ed un campione rappresentativo per tipo viene mostrato e comparato ai provini vergini studiati nella precedente LA 1.22.

Di seguito, in Figura 7, le fotografie dei provini vergini, dopo i test di compatibilità e il descaling dell'acciaio al C P355NH.

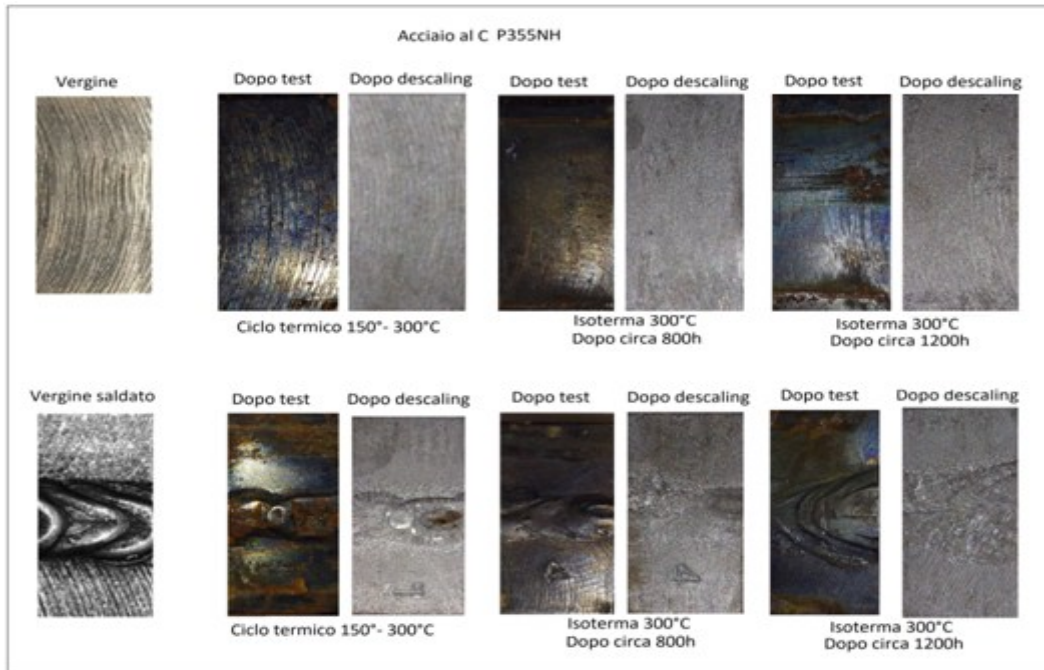


Figura 7 - Confronto fotografico Acciaio P355NH

Di seguito in Figura 8, le fotografie dei provini vergini, dopo i test di compatibilità e il descaling dell'acciaio AISI 347H.

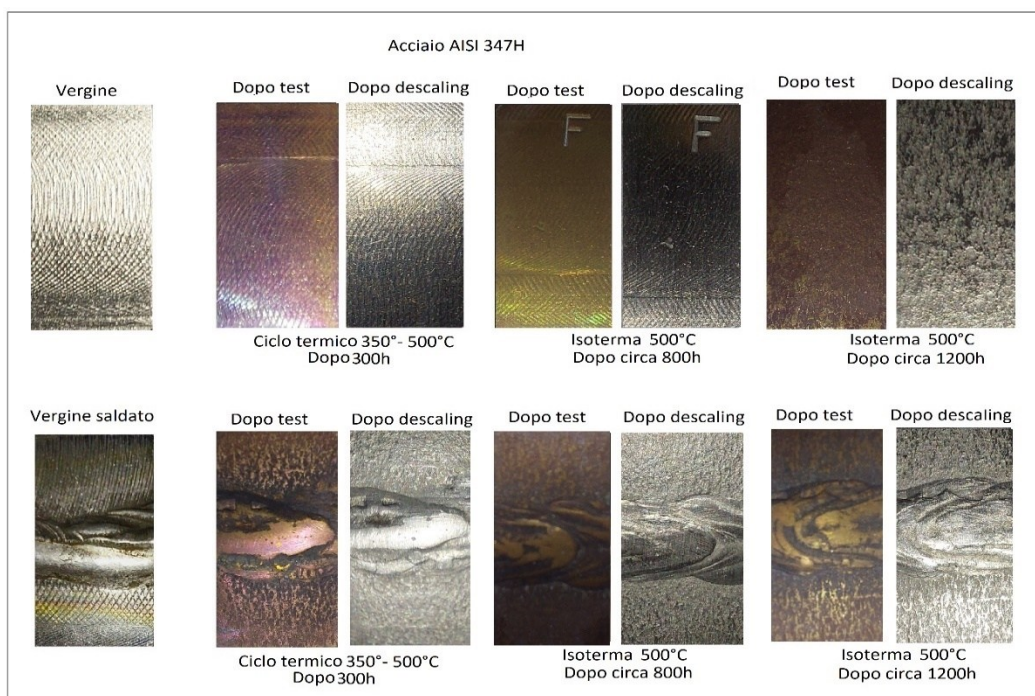


Figura 8 - Confronto fotografico Acciaio AISI 347H

Di seguito in Figura 9 le fotografie dei provini vergini, dopo i test di compatibilità e il descaling dell'acciaio AISI 304.

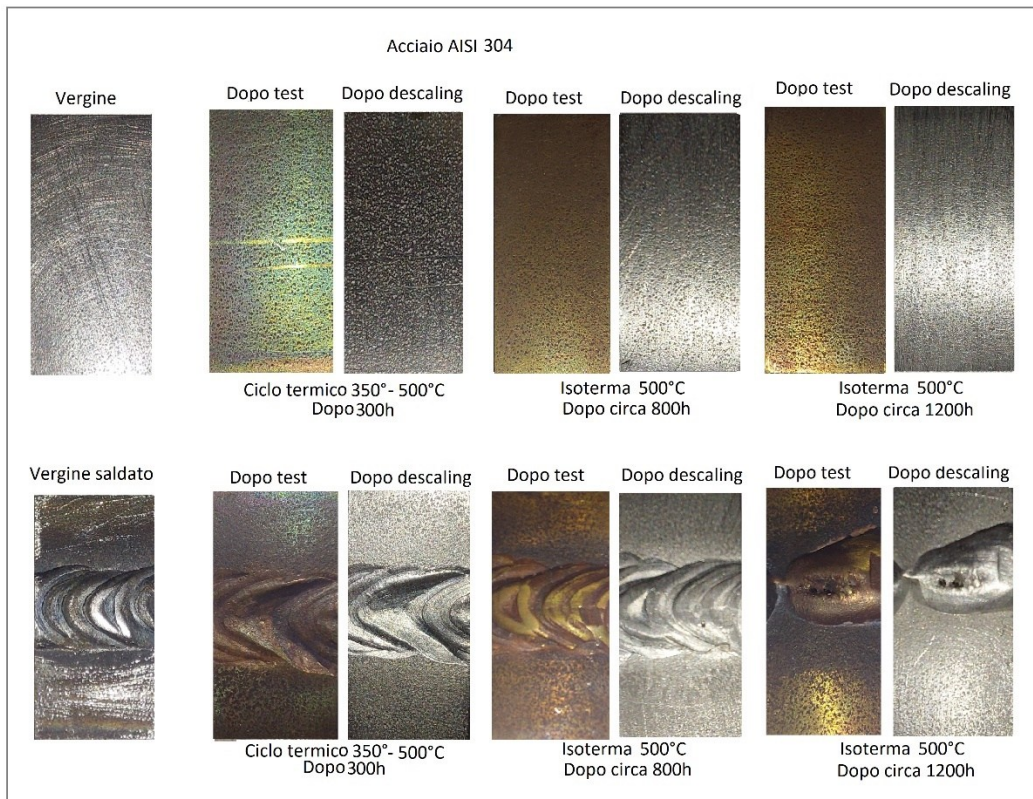


Figura 9 - Confronto fotografico Acciaio AISI 304

7.4 Analisi XRD Diffrattometria a Raggi X

Si sono eseguite analisi di diffrazione a Raggi X, con 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.

Si sono eseguite analisi sui provini estratti dopo ogni prova, prima e dopo il processo di descaling.

In Tabella 3 sono riportate le catalogazioni degli acciai per l'analisi XRD.

Tabella 3 - Tipologie di acciai e modalità di analisi XRD.

Tipologia di Acciaio	Tipologia di campione	Analisi eseguita
AISI 304 dopo ogni test	Provino	Sezione planare
AISI 304 dopo ogni test	Saldatura su provino	Sezione planare
AISI 347H dopo ogni test	Provino	Sezione planare
AISI 347H dopo ogni test	Saldatura su provino	Sezione planare
Acc. al Carbonio P355NH dopo ogni test	Provino	Sezione planare
Acc. al Carbonio P355NH dopo ogni test	Saldatura su provino	Sezione planare

Acciaio al C P355NH.

In Figura 10, le analisi XRD dei provini di acciaio per le tre tipologie di test.

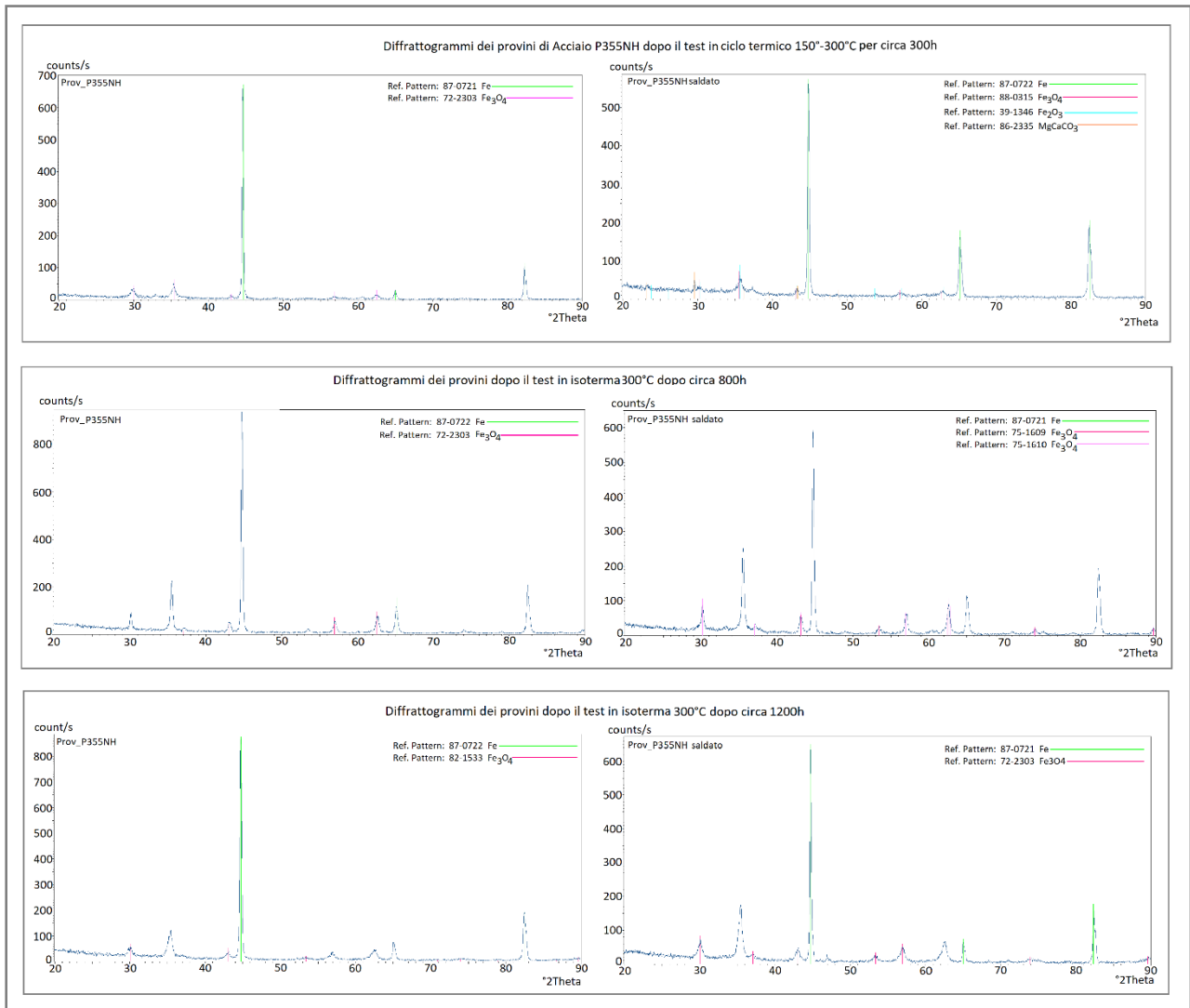


Figura 10 - XRD acciaio P355NH dopo i test

In Figura 11, il diffrattogramma X del provino vergine.

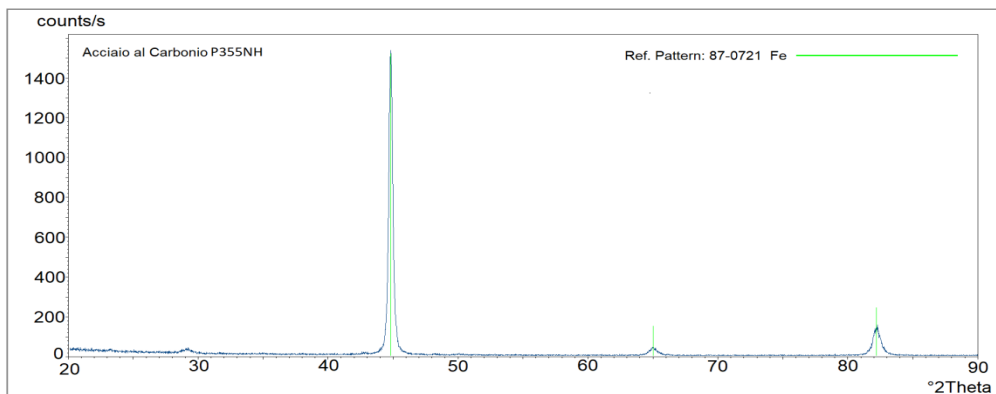


Figura 11 - XRD acciaio P355NH vergine

Acciaio AISI 347H

In Figura 12 le analisi XRD dei provini di acciaio AISI 347H per le tre tipologie di test.

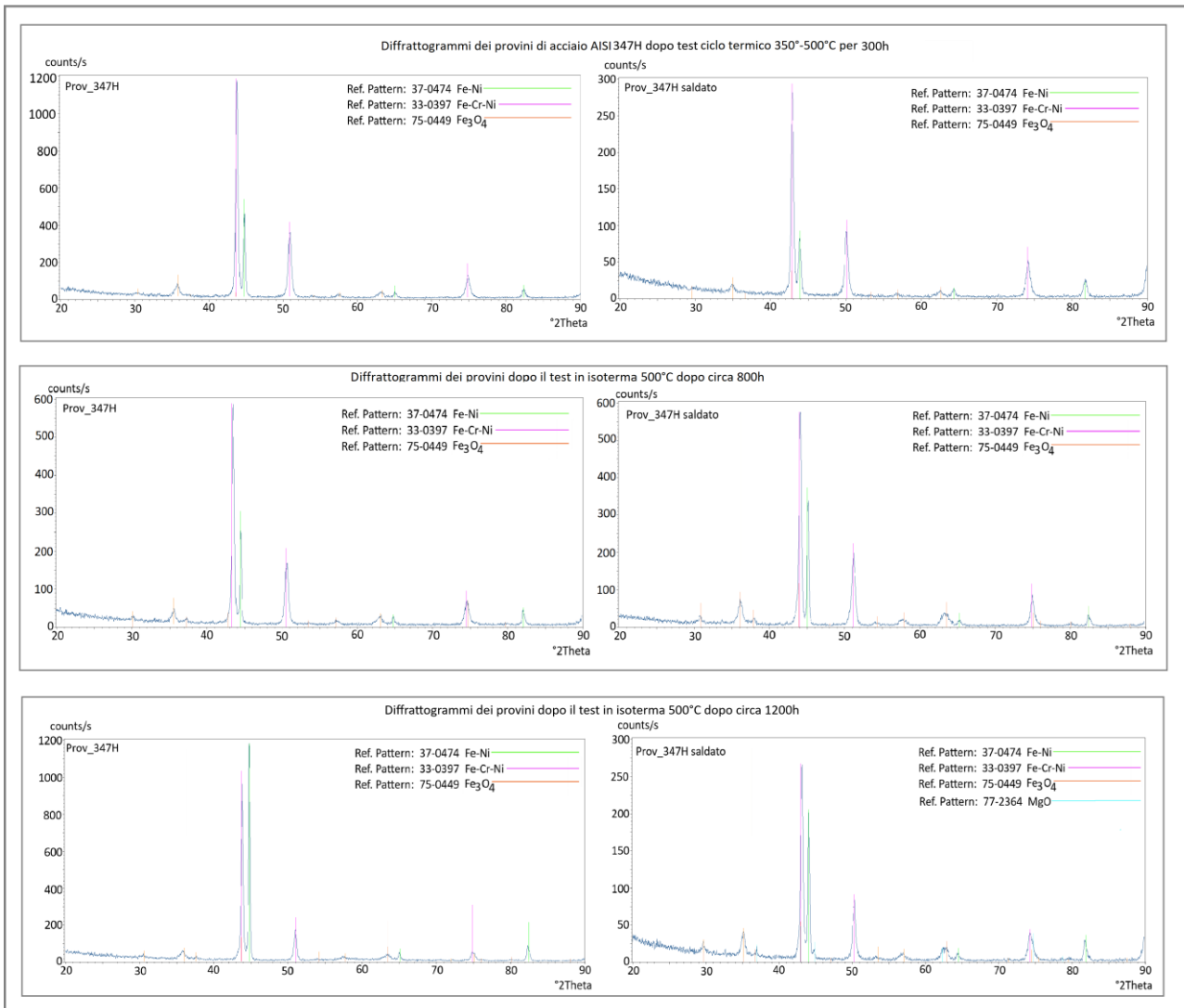


Figura 12 - XRD acciaio AISI 347H dopo i test

In Figura 13 il diffattogramma X del provino vergine.

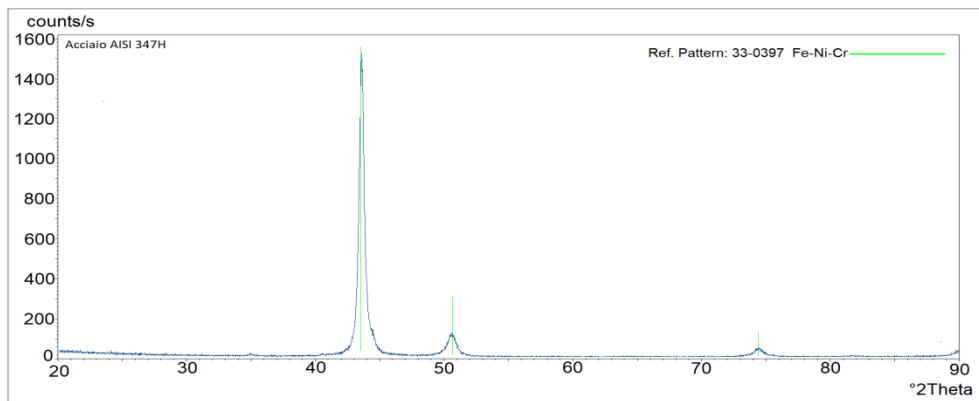


Figura 13- XRD acciaio P347H vergine

Acciaio AISI 304

Di seguito, in Figura 14, le analisi XRD dei provini di acciaio AISI 304 per le tre tipologie di test.

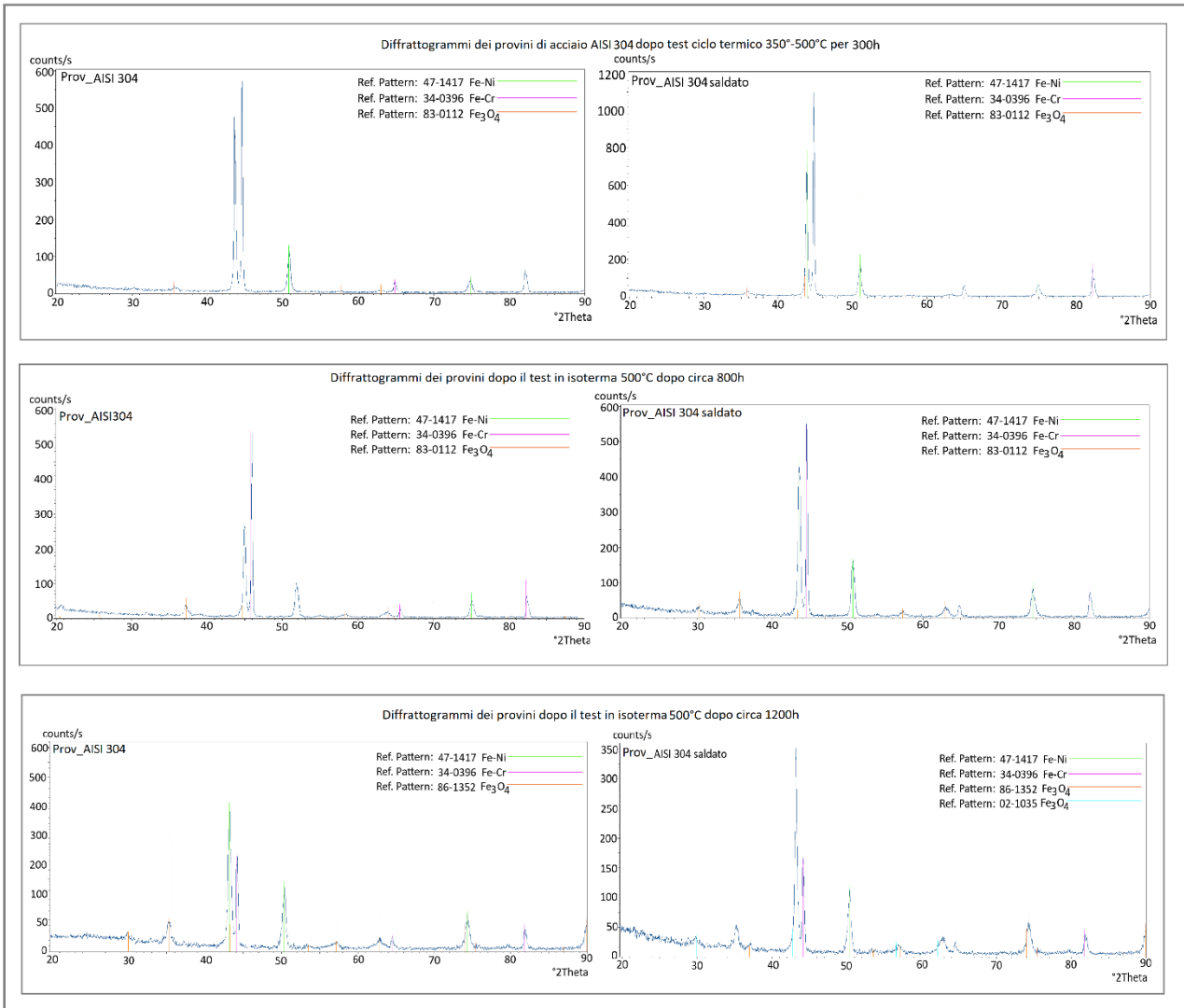


Figura 14 - XRD acciaio AISI 304 dopo i test

In Figura 15 il diffrattogramma X del provino vergine.

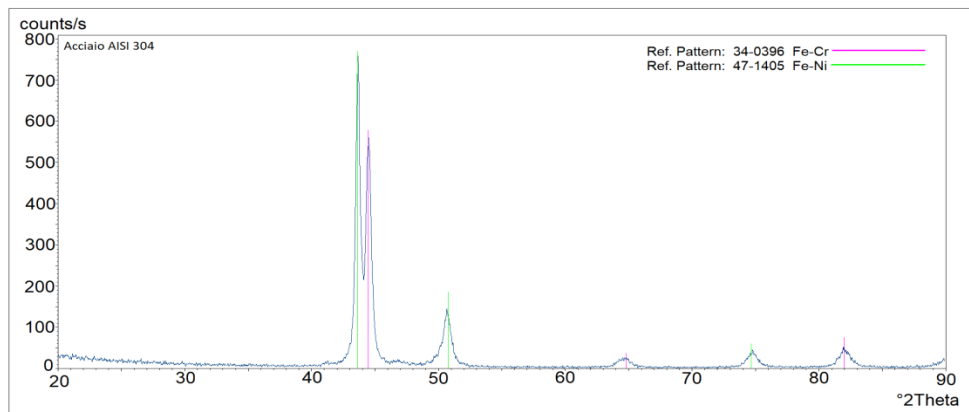


Figura 15 - XRD acciaio 304 vergine

7.5 Analisi SEM

I provini di acciaio per questa campagna di caratterizzazione SEM sono stati collocati all'interno dello strumento in cross section e in sezione planare.

Entrambe le metodologie (descritte nella precedente LA 1.22 dove furono eseguite sui provini vergini) sono fondamentali per le numerose informazioni che offrono ai fini dell'interpretazione dei dati.

In Tabella 4 sono riportate le catalogazioni degli acciai per l'analisi SEM/EDS

Tabella 4 - Tipologie di acciai e modalità di analisi SEM/EDS

Tipologia di Acciaio	Tipologia di campione	Analisi eseguita
AISI 304 dopo ogni test e dopo il descaling	Provino	Sezione planare / cross section
AISI 304 dopo ogni test e dopo il descaling	Saldatura su provino	Sezione planare / cross section
AISI 347H dopo ogni test e dopo il descaling	Provino	Sezione planare / cross section
AISI 347H dopo ogni test e dopo il descaling	Saldatura su provino	Sezione planare / cross section
Acc. al Carbonio P355NH dopo ogni test e dopo il descaling	Provino	Sezione planare / cross section
Acc. al Carbonio P355NH dopo ogni test e dopo il descaling	Saldatura su provino	Sezione planare / cross section

Acciaio al C P355NH.

Di seguito le analisi SEM dei provini di acciaio al C P355NH per le tre tipologie di test prima e dopo il descaling.

1) Analisi SEM di provini immersi in miscela quaternaria in ciclo termico 150°-300°C per 288h prima e dopo il descaling.

Le analisi dopo il test prima del descaling, mostrano un principio di corrosione visibile laddove lo strato di ossido e di sali concrezionati si sono staccati lasciando esposto il bulk. Questo fenomeno è presente su tutti i provini, e le foto SEM mostrate in Figura 16, provengono da provini diversi.

In Figura 17 si nota chiaramente l'effetto della corrosione sulla superficie dell'acciaio una volta eseguito il descaling, tramite il quale sono stati rimossi gli ossidi e i sali residui inalveati sotto le fessure più profonde. Crateri diffusi sulla superficie, soprattutto localizzati in prossimità delle saldature, si alternano a zone in apparenza integre e ben conservate. È ben visibile lo sfaldamento sull'interfaccia tra l'acciaio e la saldatura. I provini sono localmente compromessi, con fori e cavità.

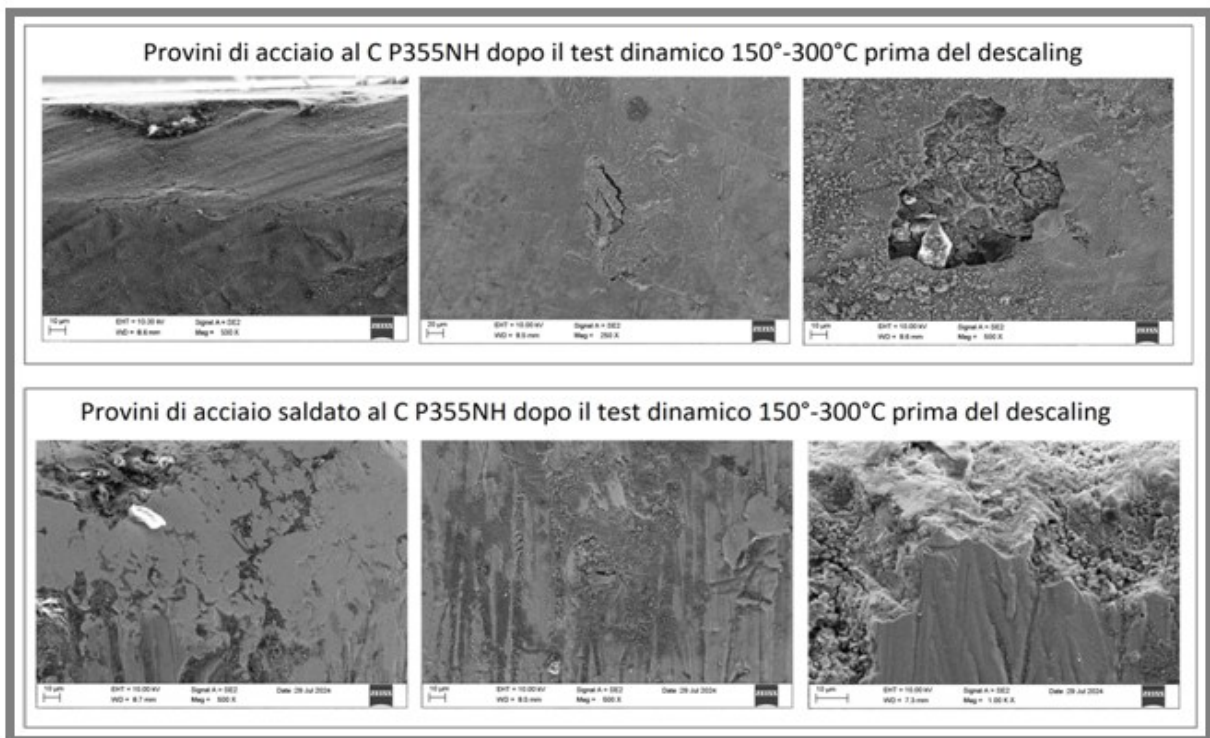


Figura 16 - Immagini SEM dopo il test dinamico 288h

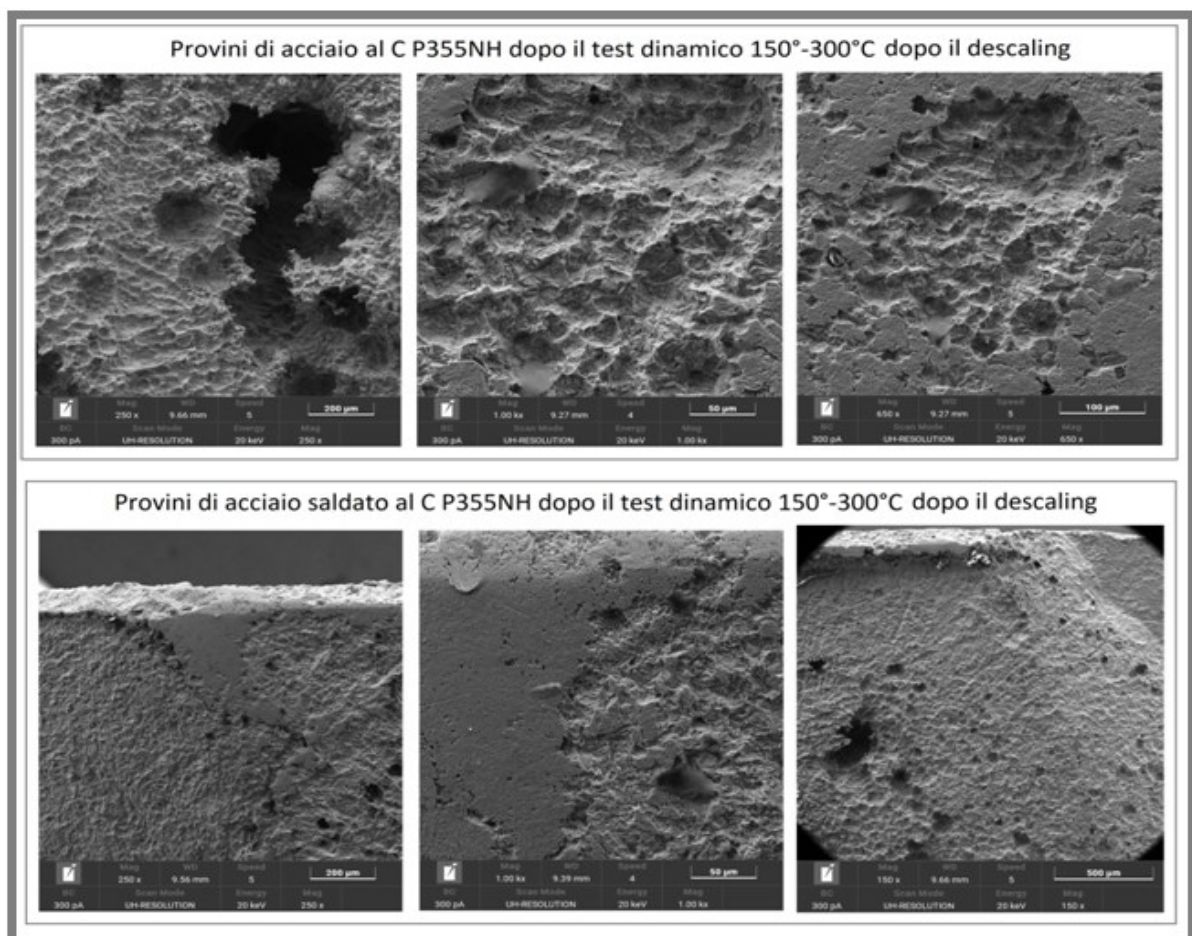


Figura 17 - Immagini SEM dopo il test dinamico 288h dopo il descaling

2] Analisi SEM di provini immersi in miscela quaternaria in isoterma a 300°C per 800h ca. prima e dopo il descaling.

Queste analisi dopo il test evidenziano (Figura 18), un deterioramento dell'area saldata, soprattutto all'estremità con la matrice, che invece presenta numerose fessurazioni tra i grani. Lo strato di ossido è molto sottile e non omogeneo.

Sono presenti su tutti i provini sfaldamenti localizzati, alternati ad aree dove il provino sembra integro.

In Figura 19, dopo il descaling, l'analisi SEM espone il problema in tutta la sua importanza, i crateri esposti hanno una superficie ampia, con un diametro da 50µm a 200µm e cavità molto profonde già dopo 800h di immersione.

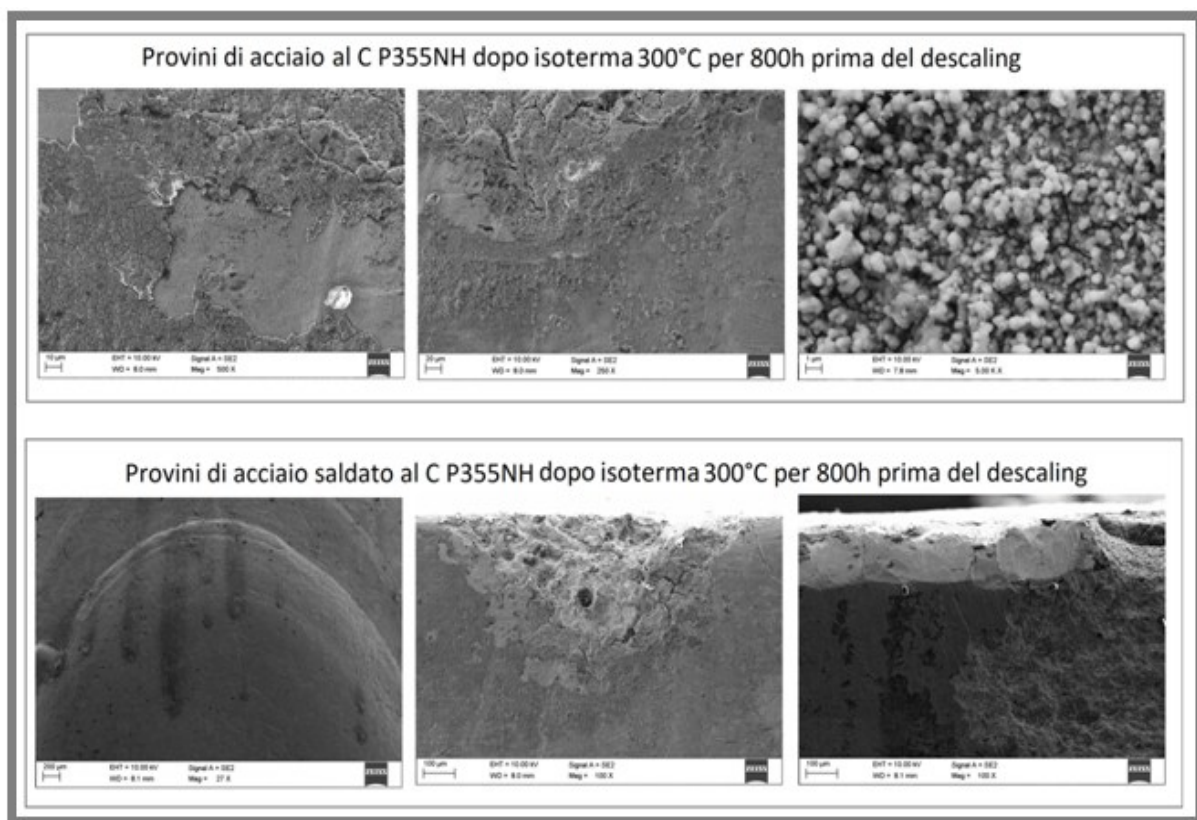


Figura 18- Immagini SEM dopo il test in isoterma 800h

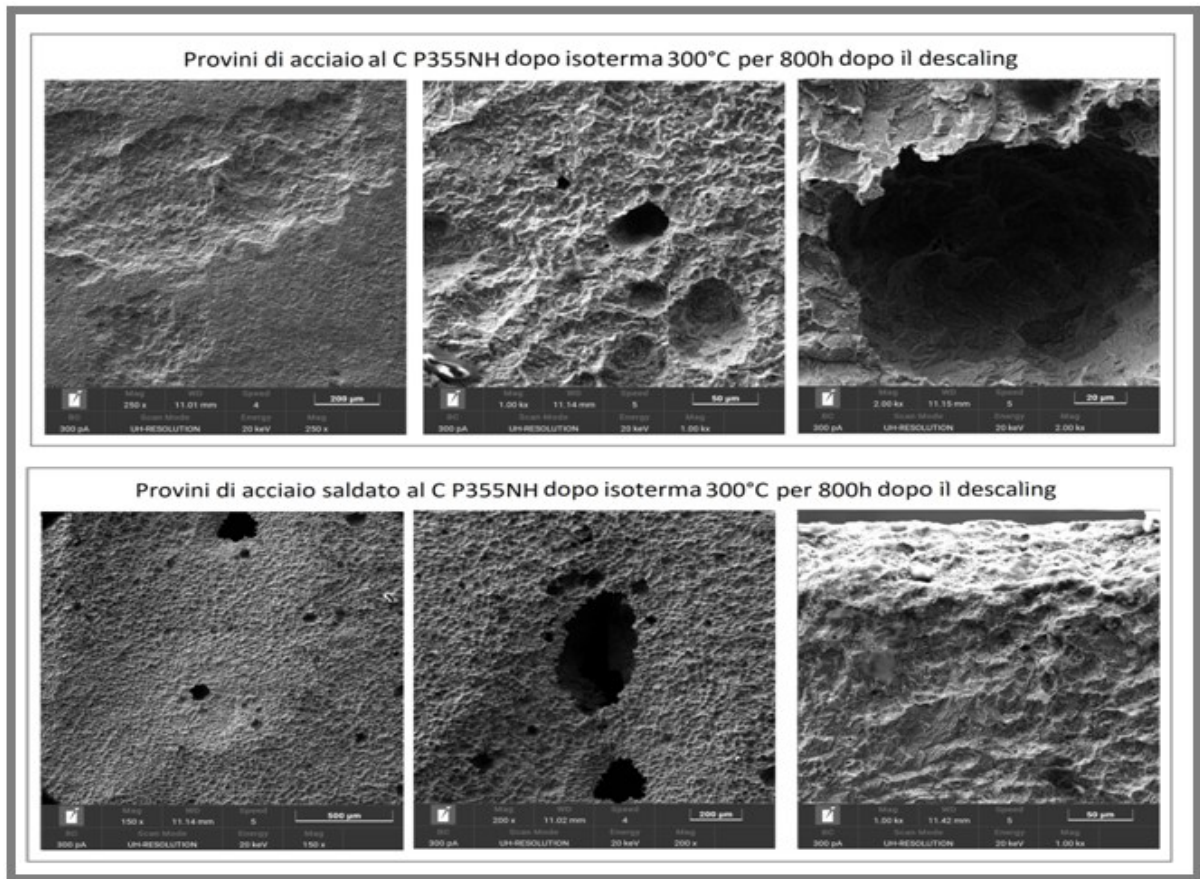


Figura 19- Immagini SEM dopo il test in isoterma 800h dopo il descaling

3] Provini immersi in miscela quaternaria isoterma 300°C per 1200h ca. prima e dopo il descaling.

Questo test finale dopo 1200h ca. mostra, dopo il descaling, una matrice completamente destrutturata, piena di cavità con un esteso processo di vaiolatura, sintomo di un'azione congiunta del sale fuso e della temperatura.

La superficie è disomogenea, la passivazione da ossido non ha mai esercitato un'azione protettiva su queste matrici e in realtà sembra non essersi mai formata in modo omogeneo. L'assenza di carburi è un'ulteriore conferma che la corrosione nasce probabilmente dalla presenza di corrosività dei sali impiegati.

In Figura 20 e Figura 21, le immagini SEM mostrano un pitting esteso, visibile anche ad occhio nudo.

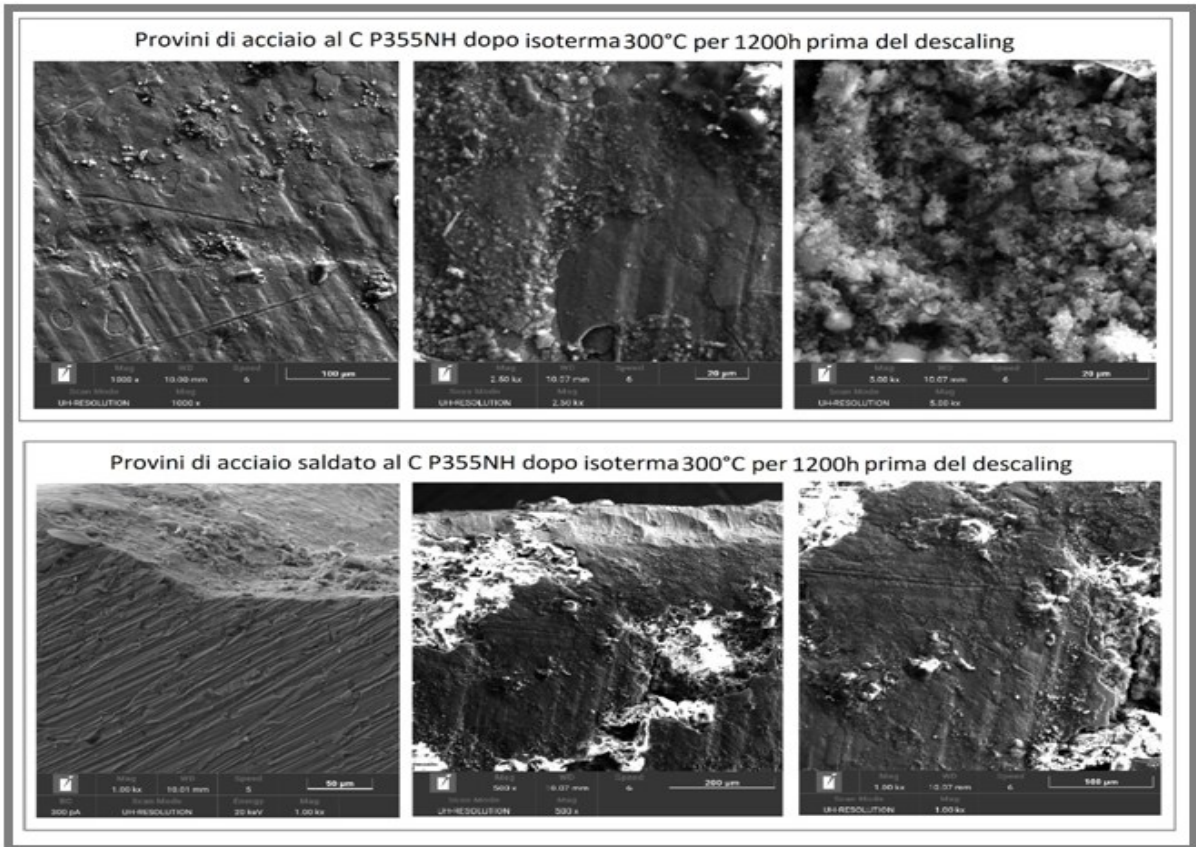


Figura 20 - Immagini SEM dopo il test in isoterma 1200h prima del descaling

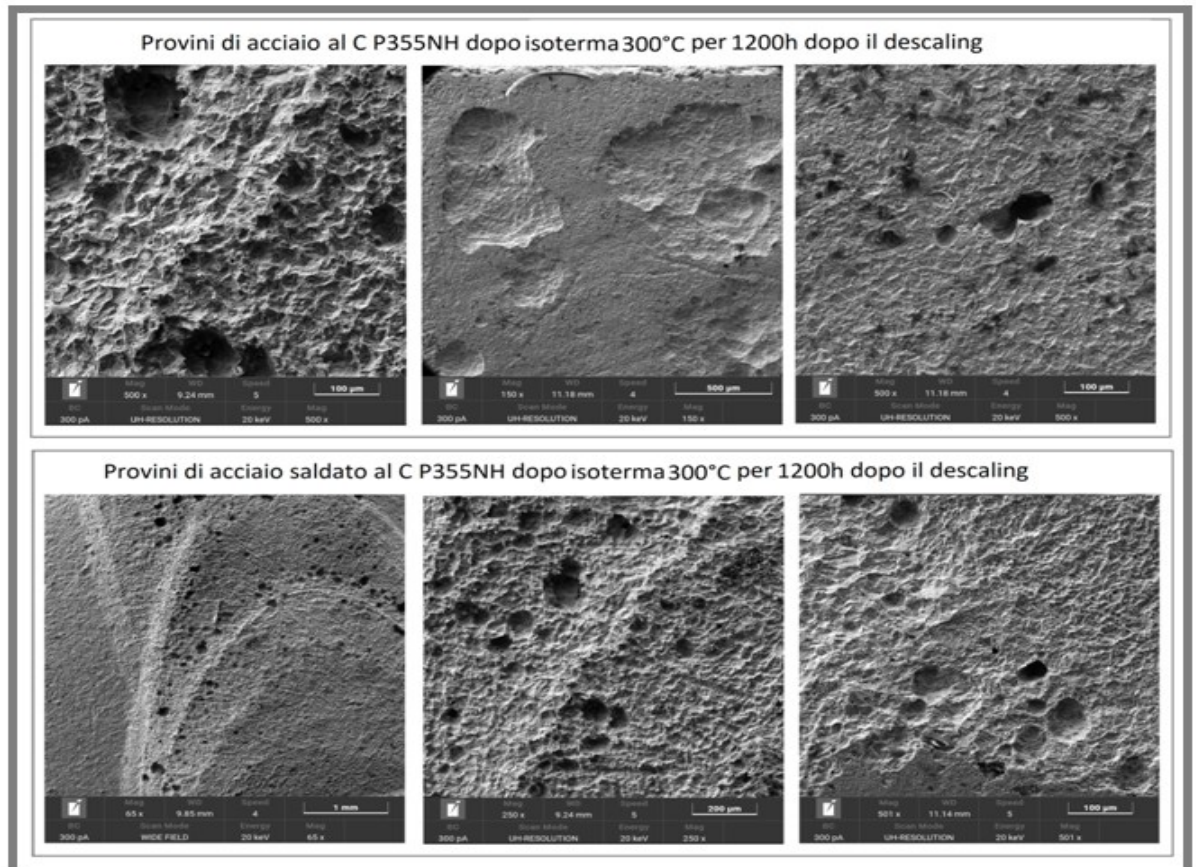


Figura 21 - Immagini SEM dopo il test in isoterma 1200h dopo il descaling

Acciaio AISI 347H

Di seguito le analisi SEM dei provini di acciaio AISI 347H per le tre tipologie di test, prima e dopo il descaling.

1) Analisi SEM di provini immersi in miscela ternaria in ciclo termico 350°- 500°C per 300h prima e dopo il descaling.

Da queste immagini SEM (Figura 22), si evidenziano zone con crepe intergranulari sotto lo stato di ossidi e di sali fusi rimasti adesi anche dopo il lavaggio in acqua distillata.

Queste condizioni sono presenti su tutti i provini ma in modo più marcato sulle saldature.

Dopo il descaling (**Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**) è ancor più visibile l'effetto della corrosione, che ha esposto la matrice e rimosso gli ossidi e i sali residui inalveati sotto le fessure più profonde.

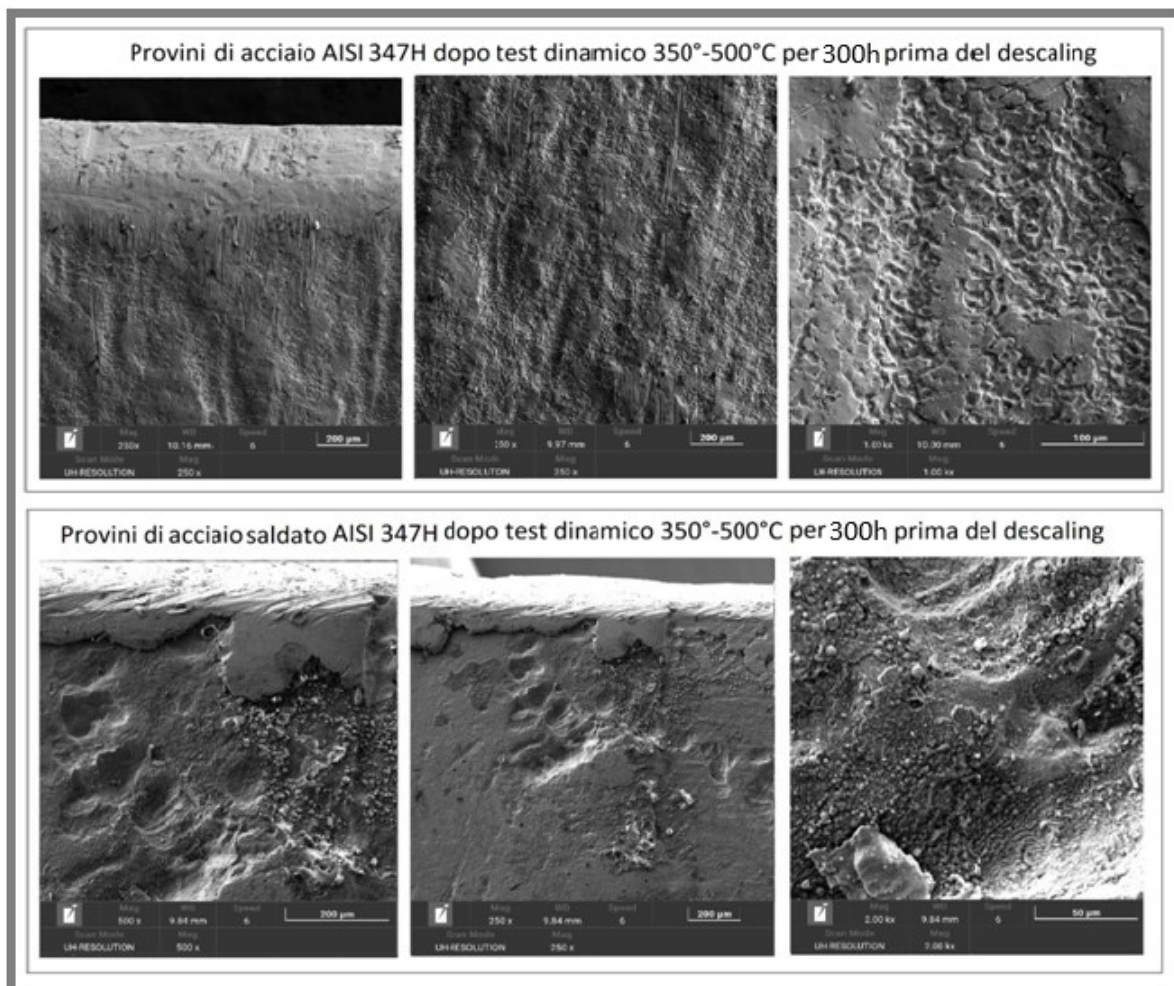


Figura 22 - Immagini SEM dopo il test dinamico 300h prima del descaling

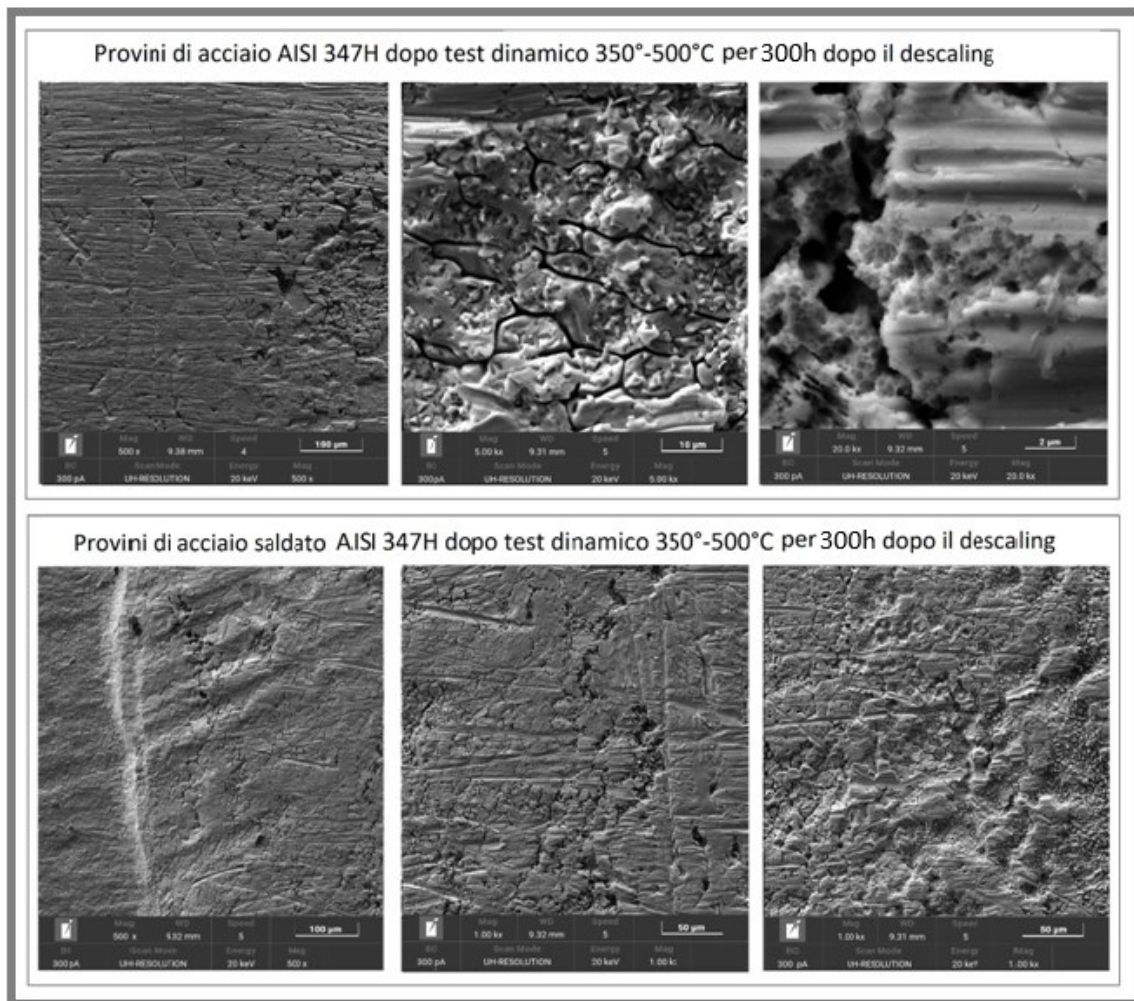


Figura 23 - Immagini SEM dopo il test dinamico 300h dopo il descaling.

2] Provini immersi in miscela ternaria in isoterma a 500°C per 800h ca. prima e dopo il descaling.

Le analisi SEM dei provini indicano una copiosa stratificazione di ossido. Una volta eseguito il descaling, la matrice presenta diverse criticità. Sulla superficie del provino è presente un diffuso principio di corrosione intergranulare, visibile in Figura 24, associato ad un pitting penetrante, localizzato soprattutto in prossimità delle saldature. In alcuni punti le saldature sembrano sollevate e parzialmente distaccate, come evidenziato in Figura 25. Il pitting dove è più profondo lascia la matrice disgregata in superficie. Sono aumentate e si sono estese le cavità che, se osservate nella depressione, mostrano fessurazioni e fori anche in profondità.

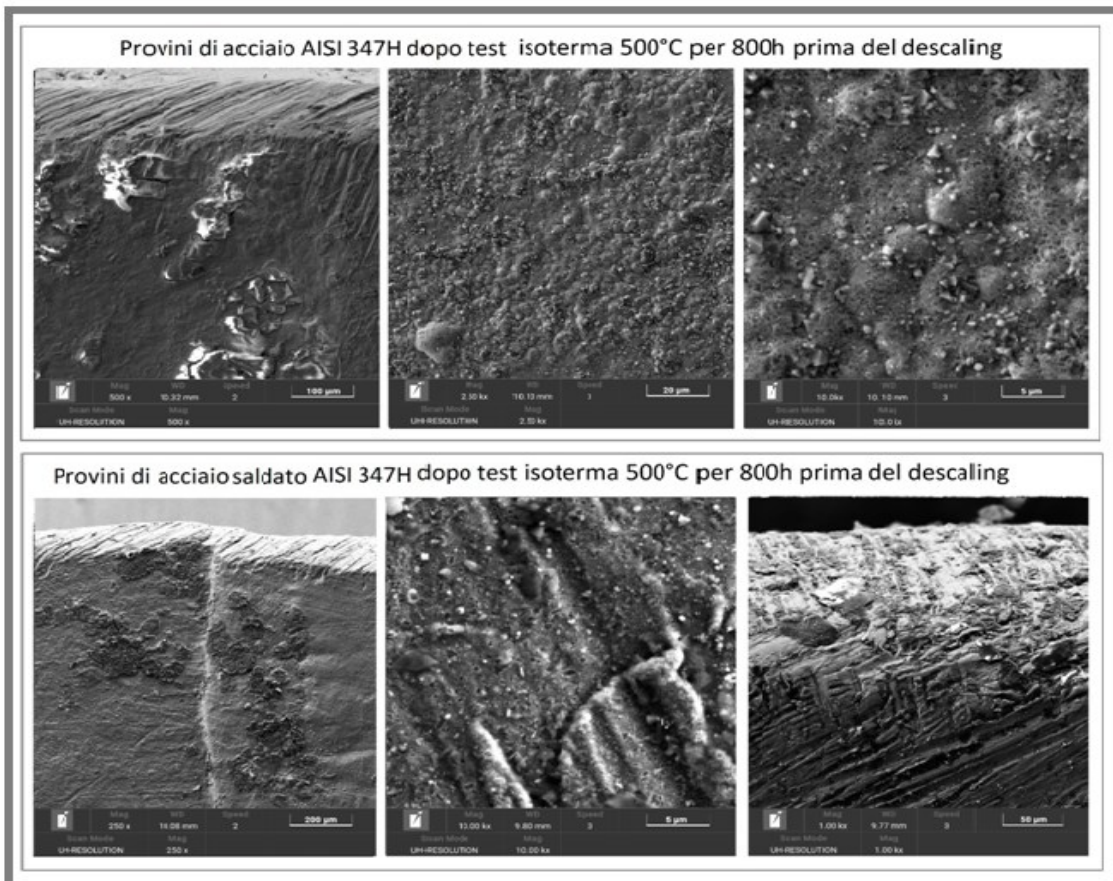


Figura 24 - Immagini SEM dopo il test in isoterma 800h ca.

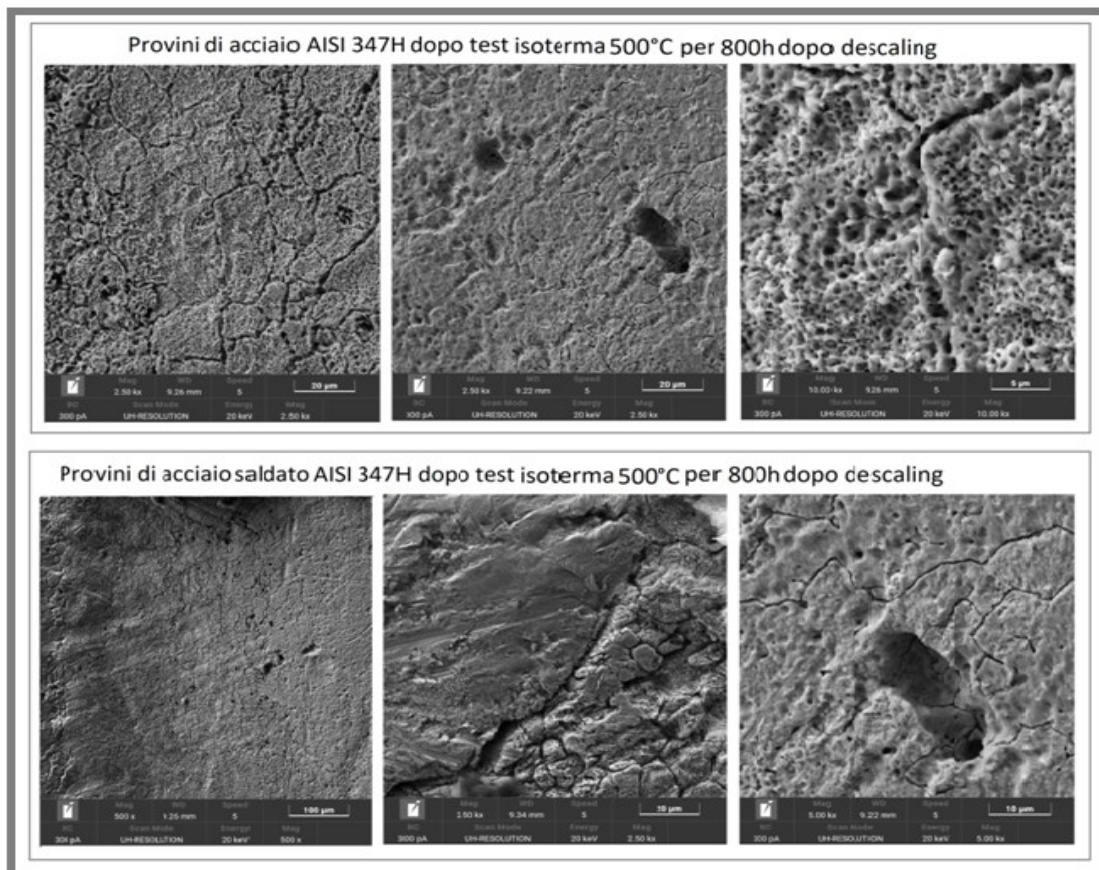


Figura 25 - Immagini SEM dopo il test in isoterma 800h ca. dopo il descaling

3] Provini immersi in miscela ternaria in isoterma a 500°C per 1200h ca. prima e dopo il descaling.

Dopo 1200h di immersione in miscela di sali fusi, questi provini cominciano a mostrare uno strato di ossido di cromo passivante (Figura 26). Le cricche preesistenti non sembrano evolvere, ma dopo il descaling, il panorama è completamente diverso.

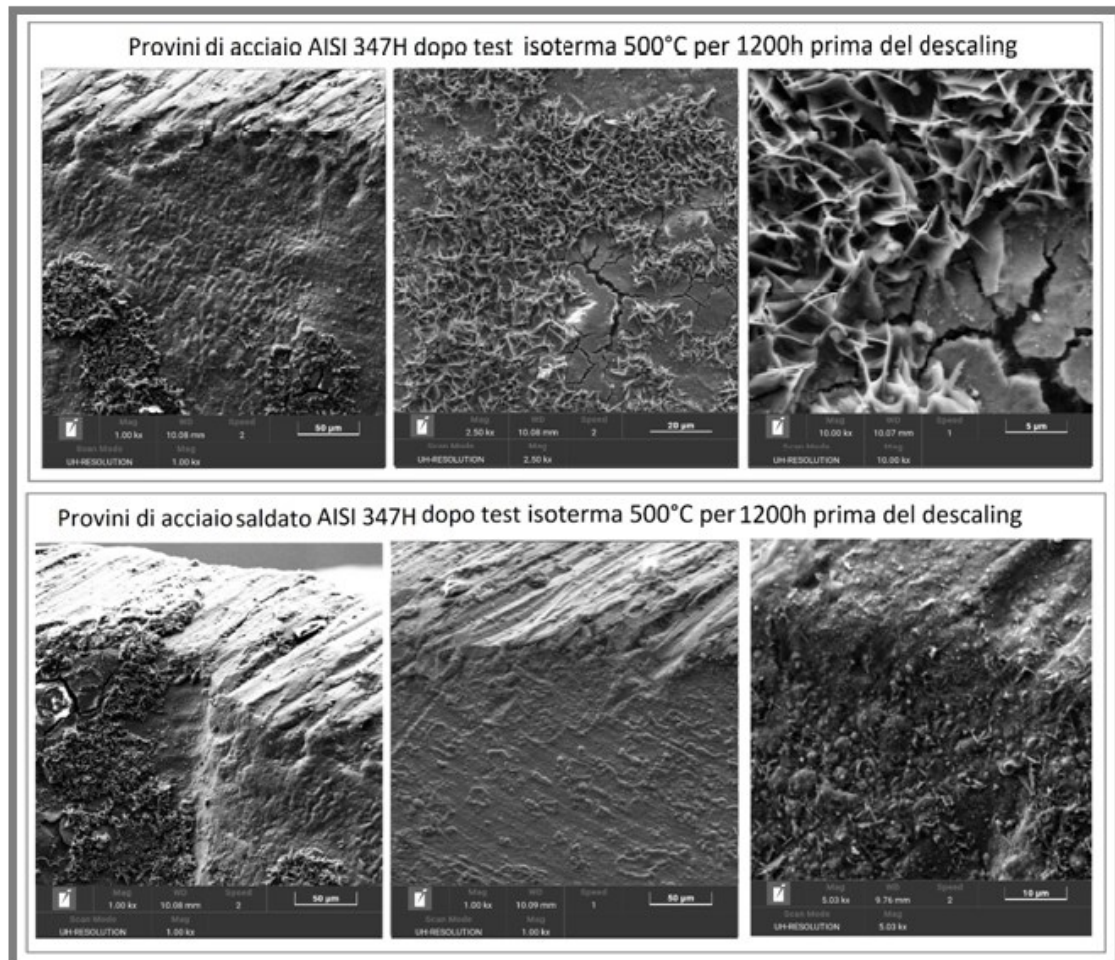


Figura 26 - Immagini SEM dopo il test in isoterma 1200hca. prima del descaling

Infatti, dopo il descaling (Figura 27) sono evidenti vaste aree crivellate di fori e profondi crateri, soprattutto sul metallo usato per la saldatura e sulle parti a contatto con la matrice, è un deterioramento vasto, importante ed uniforme.

La corrosione intergranulare è molto diffusa, si insinua fino a dove iniziano le zone con le cavità, lasciando pochi spazi di matrice integri.

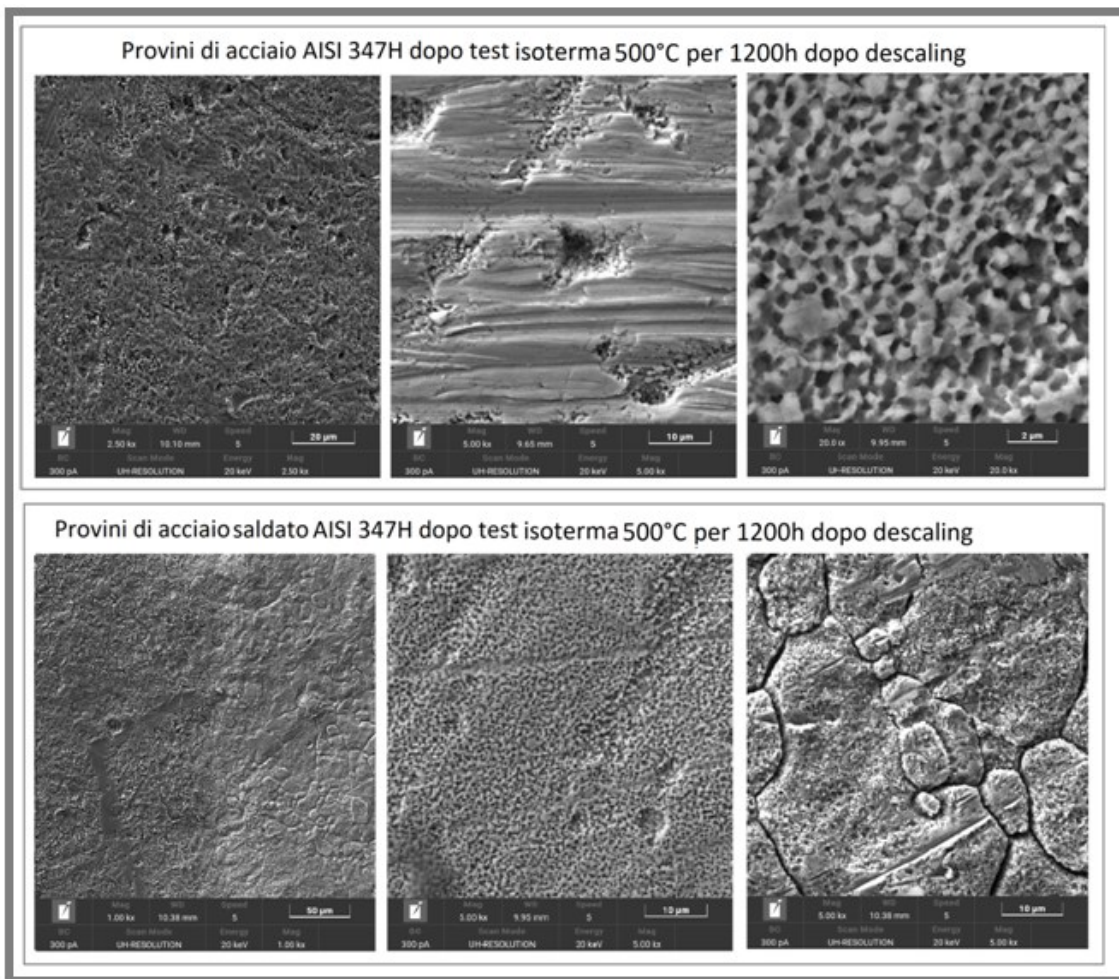


Figura 27 - Immagini SEM dopo il test in isoterma 1200h ca. dopo il descaling

Acciaio AISI 304.

Di seguito le analisi SEM dei provini di acciaio AISI 304 per le tre tipologie di test prima e dopo il descaling.

1] Analisi SEM di provini immersi in miscela ternaria in ciclo termico 350°- 500°C per 300h prima e dopo il descaling.

In Figura 28, prima di effettuare descaling, si intravedono sotto lo stato di ossidi bolle in rilievo e screpolature.

Queste condizioni sono presenti su tutti i provini e sulle saldature indistintamente.

Dopo il descaling, come si può vedere in Figura 29 la situazione della superficie dell'acciaio è aggredita da una diffusa corrosione, mentre sulle saldature, la corrosione è più visibile ed è localizzata al bordo con la matrice.

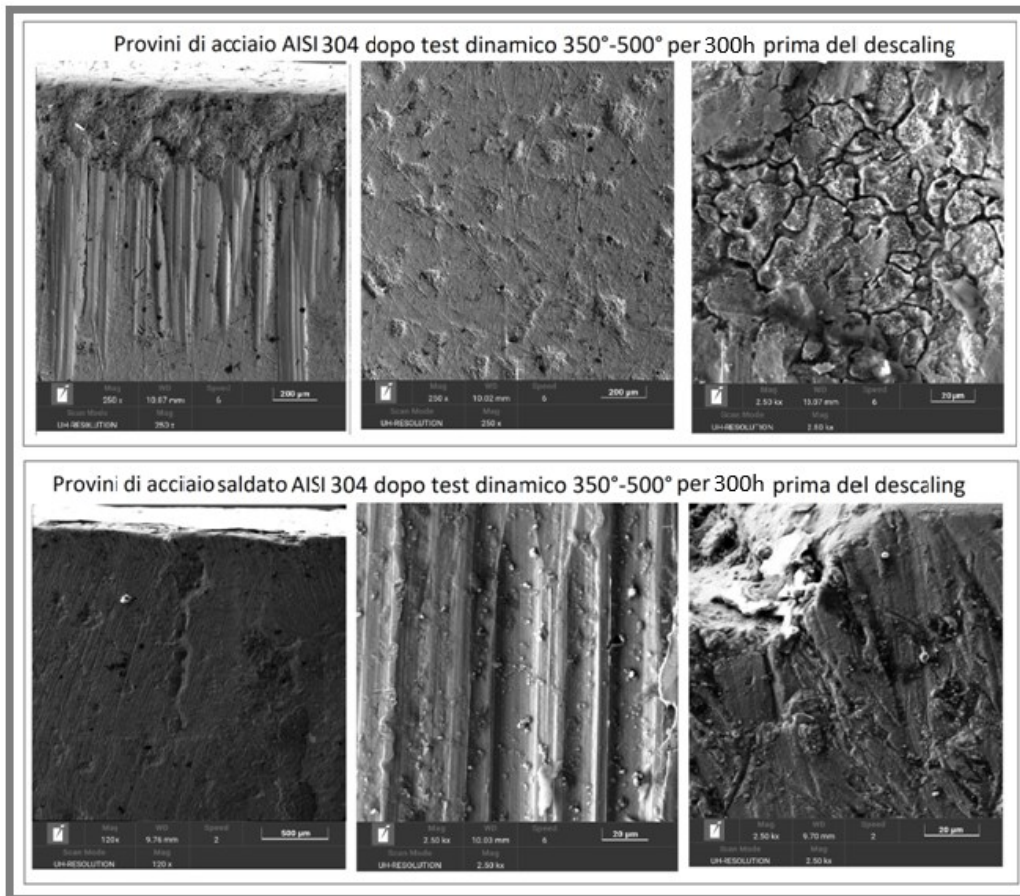


Figura 28- Immagini SEM dopo il test dinamico 400h prima del descaling

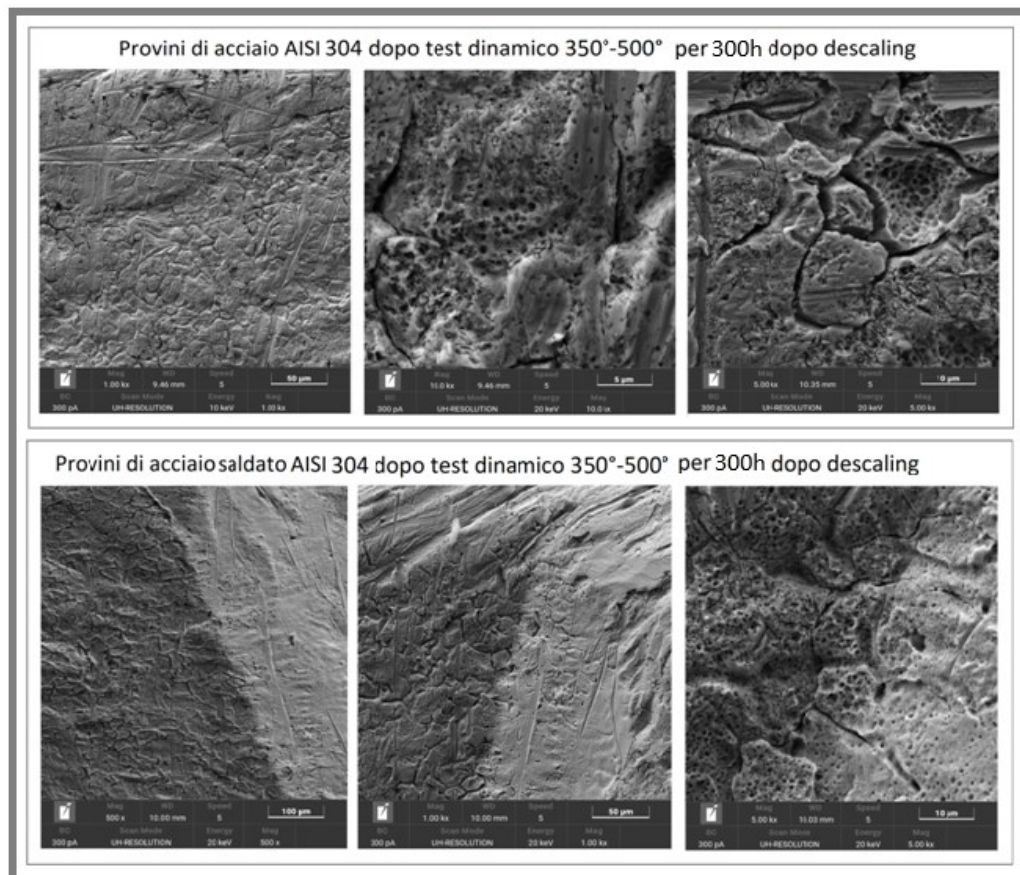


Figura 29 - Immagini SEM dopo il test dinamico 400h dopo il descaling

2) Provini immersi in miscela ternaria in isoterma a 500°C per 800h ca. prima e dopo il descaling.

In Figura 30, gli ossidi ricoprono completamente la superficie di questi provini e dopo il descaling (Figura 31), la superficie aggredita da corrosione è molto estesa.

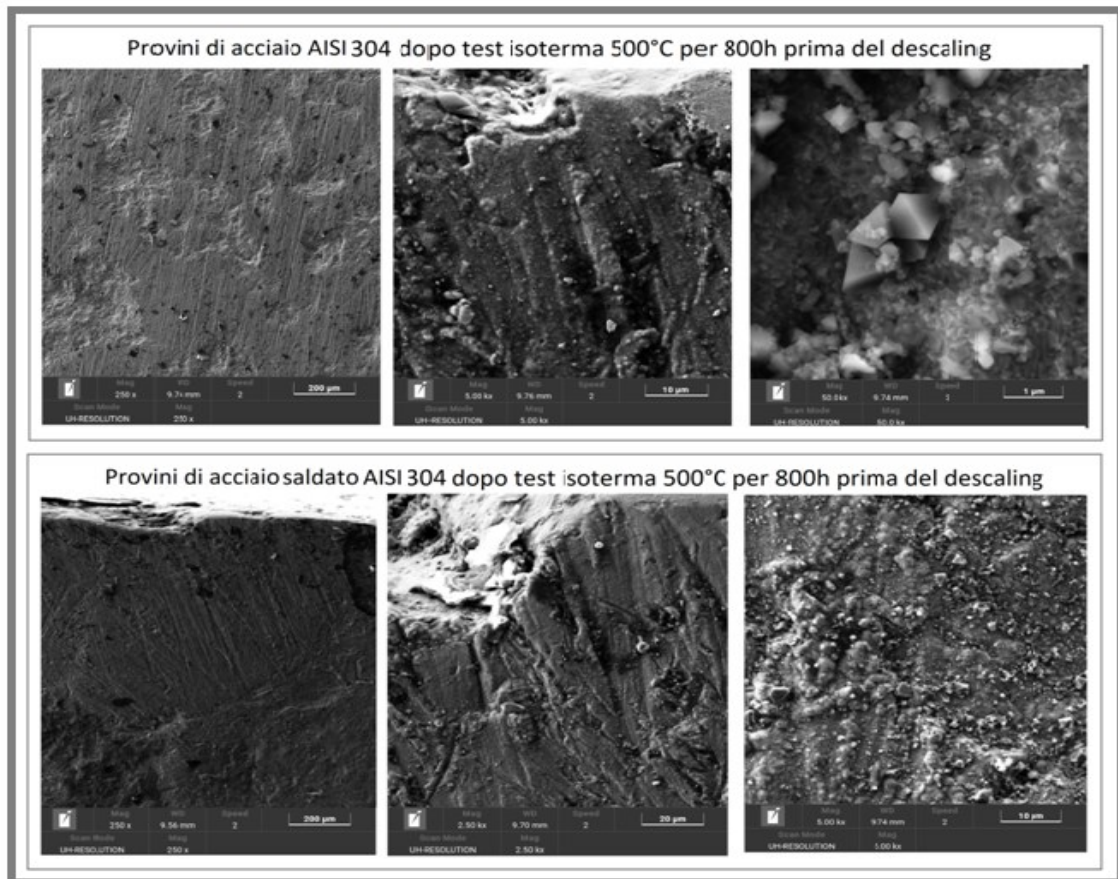


Figura 30 - Immagini SEM dopo il test in isoterma 800h prima del descaling

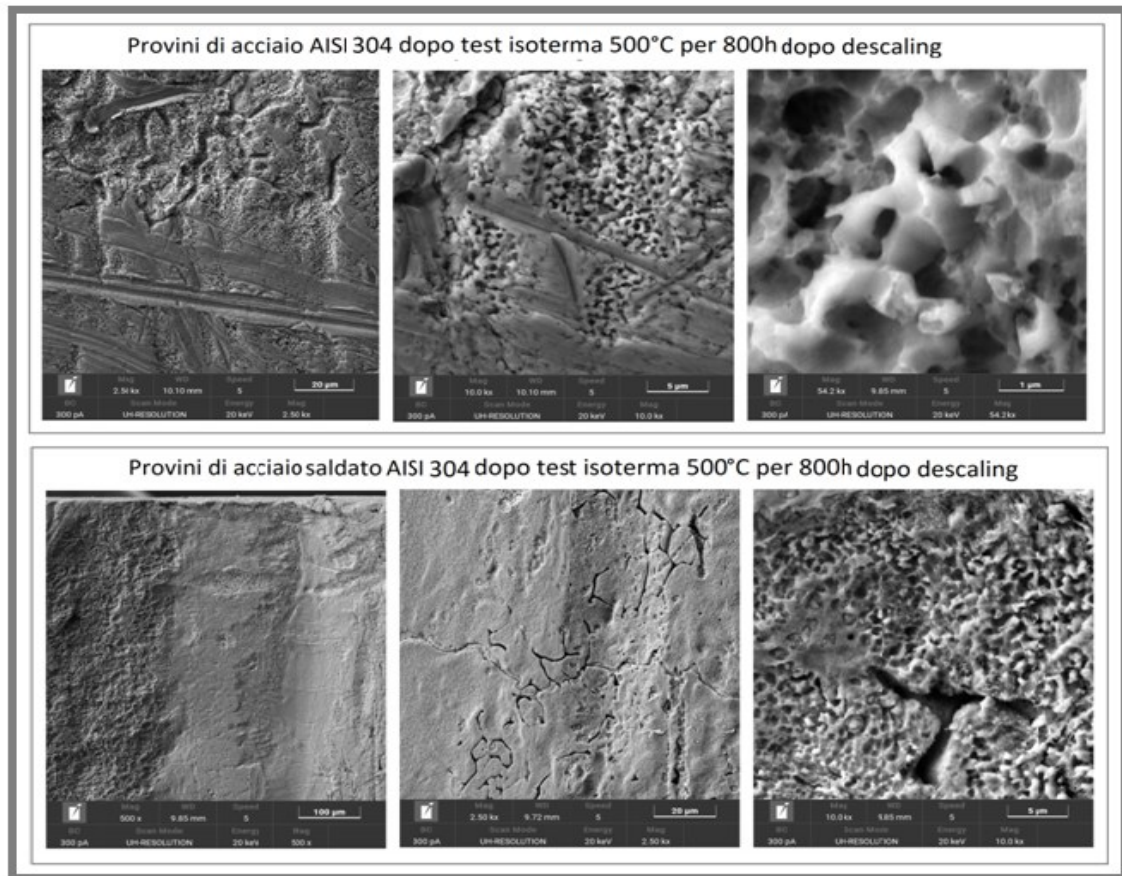


Figura 31 - Immagini SEM dopo il test in isoterma 800h dopo il descaling

3] Provini immersi in miscela ternaria in isoterma a 500°C per 1200h ca. prima e dopo il descaling.

Le condizioni di questi provini (Figura 32), non mostrano variazioni rispetto ai precedenti. Dopo il descaling (Figura 33) le superfici sono deteriorate e il pitting è esteso. La matrice risulta essere disomogenea e tra la saldatura e il bulk sono presenti distacchi importanti. Inoltre, sul margine delle saldature sono presenti dei fori profondi.

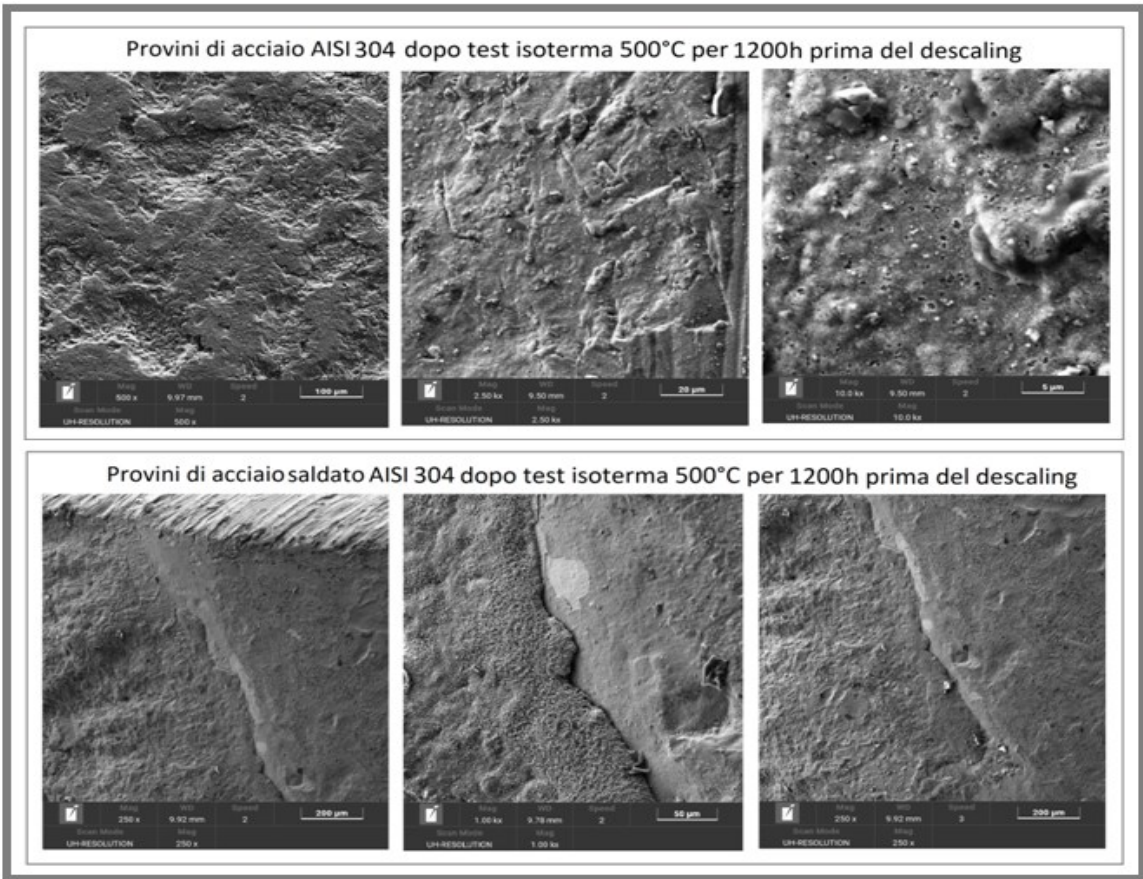


Figura 32 - Immagini SEM dopo il test in isoterma per 1200h ca. prima del descaling

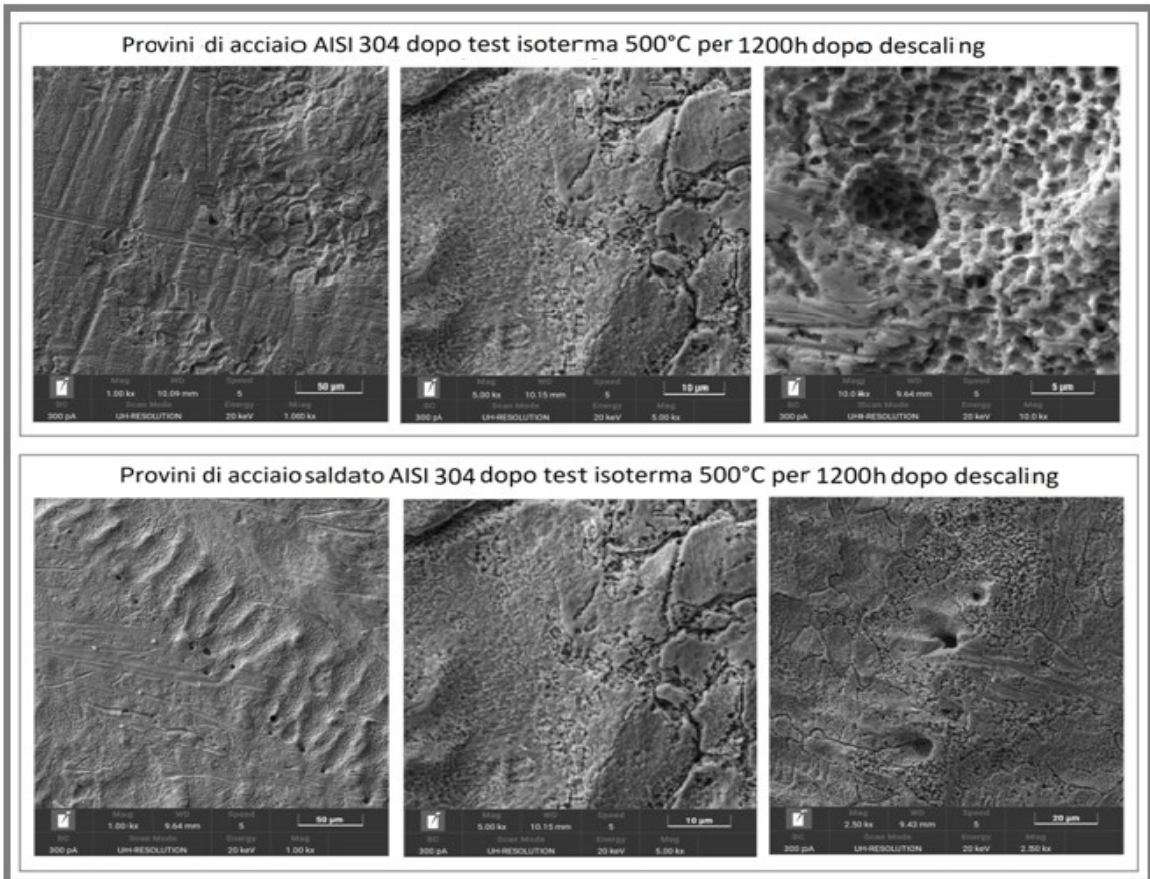


Figura 33- Immagini SEM dopo il test in isoterma per 1200h dopo il descaling

7.6 Analisi EDS (Spettrometria in Dispersione Energetica) dei provini dopo 1200h prima del descaling

L'analisi EDS permette di valutare gli elementi chimici presenti, si può stimare la natura e la percentuale degli ossidi, lo spessore e la composizione degli strati fino alla matrice della lega metallica; viene eseguita sulla superficie piana e sulla saldatura.

Di seguito si analizza mediante l'applicazione di tale tecnica, la gamma degli ossidi e dei sali presenti sui provini dopo il test a 1200h ca. in isoterma, prima del descaling.

In tutti e tre gli acciai testati le quantità di ossidi presenti non sono sufficienti a garantire lo stato di passivazione necessario a proteggere la matrice dalla corrosione.

Analisi EDS Acciaio al C P355NH dopo 1200h prima del descaling.

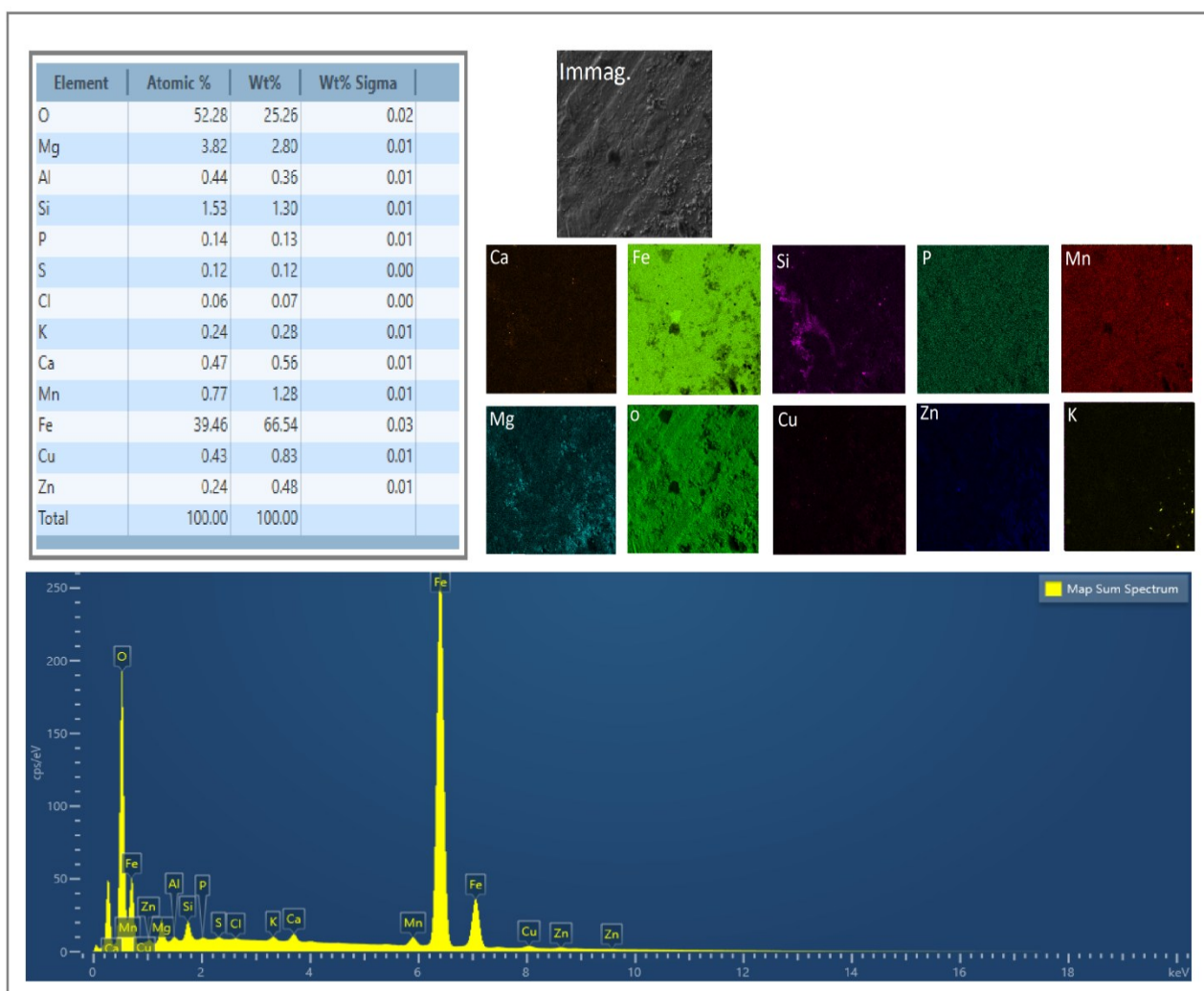


Figura 34 - Analisi EDS Acciaio P355NH dopo 1200h prima del descaling

Analisi EDS Acciaio AISI 347H dopo 1200h prima del descaling.

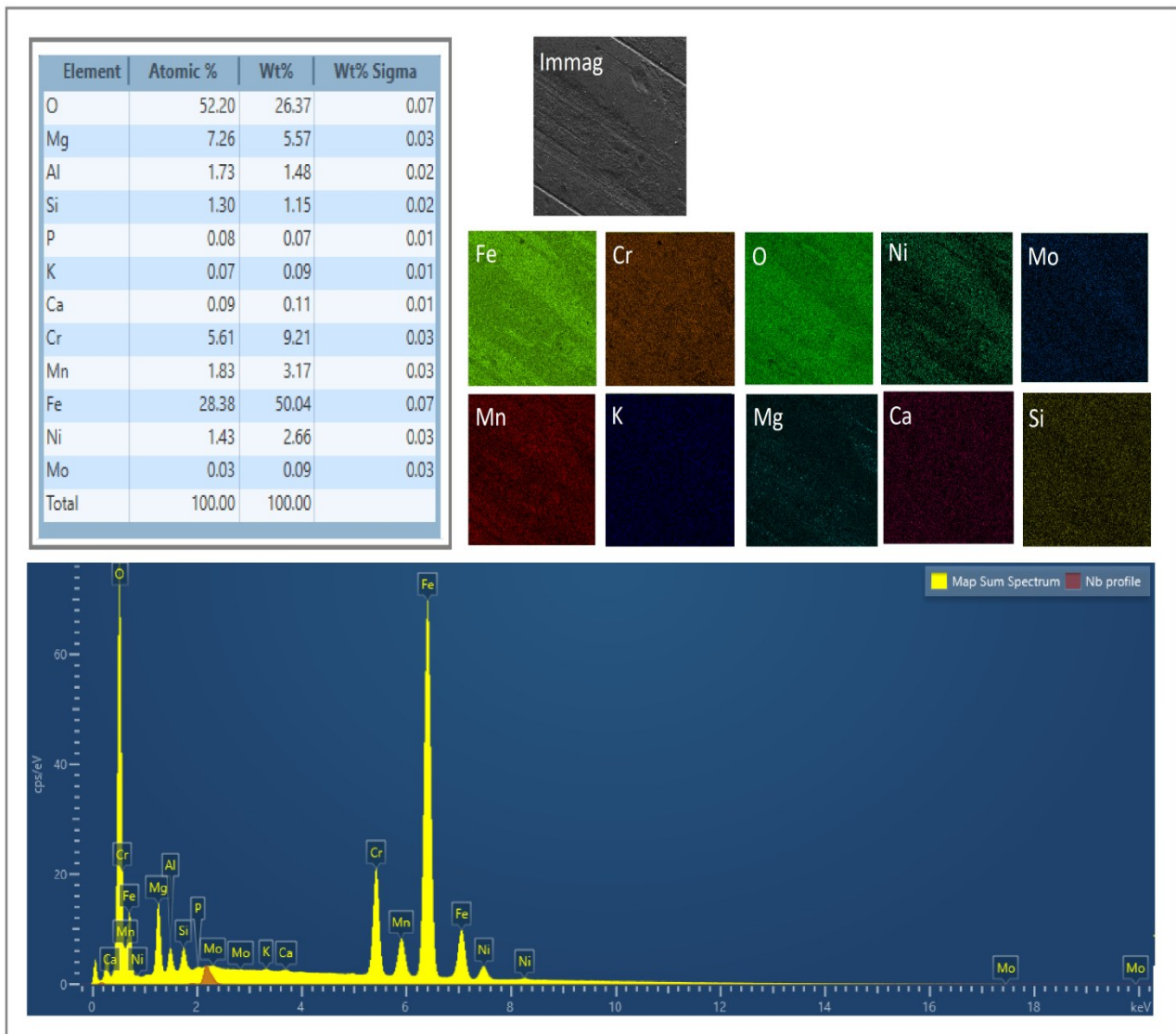


Figura 35 - Analisi EDS Acciaio AISI 347H dopo 1200h prima del descaling

Analisi EDS Acciaio AISI 304 dopo 1200h prima del descaling.

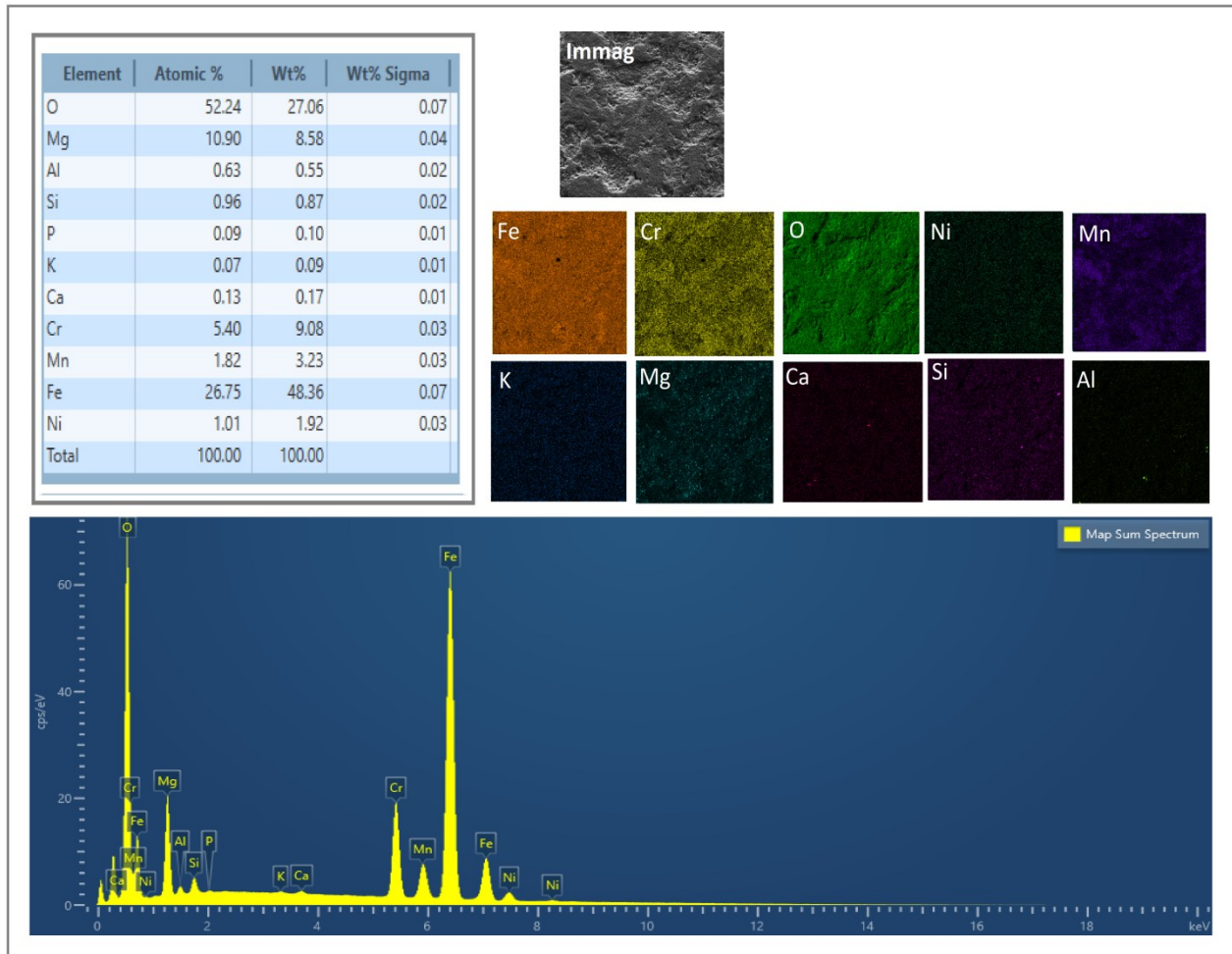


Figura 36 - Analisi EDS Acciaio AISI 304 dopo 1200hca. prima del descaling

7.7 Analisi in EDS dello spessore di ossido in cross section

Con la tecnologia SEM/EDS i campioni, dopo 1200h ca. di immersione in sali fusi a 500°C in isoterma, sono stati posizionati di taglio (definito "cross section"), dopo averne lappato molto attentamente con una carta smeriglio n.2500 il lato stretto, per valutare lo spessore dello strato di ossido formato, e per evidenziare eventuali modifiche strutturali nel bulk dell'acciaio.

Acciaio al C P355NH

In Figura 37 e in Figura 38, l'analisi lungo una linea di scansione, di un acciaio al C P355NH, mostra l'assenza di ossidi, invece formatisi dopo 300h e la presenza di Si in misura non omogenea.

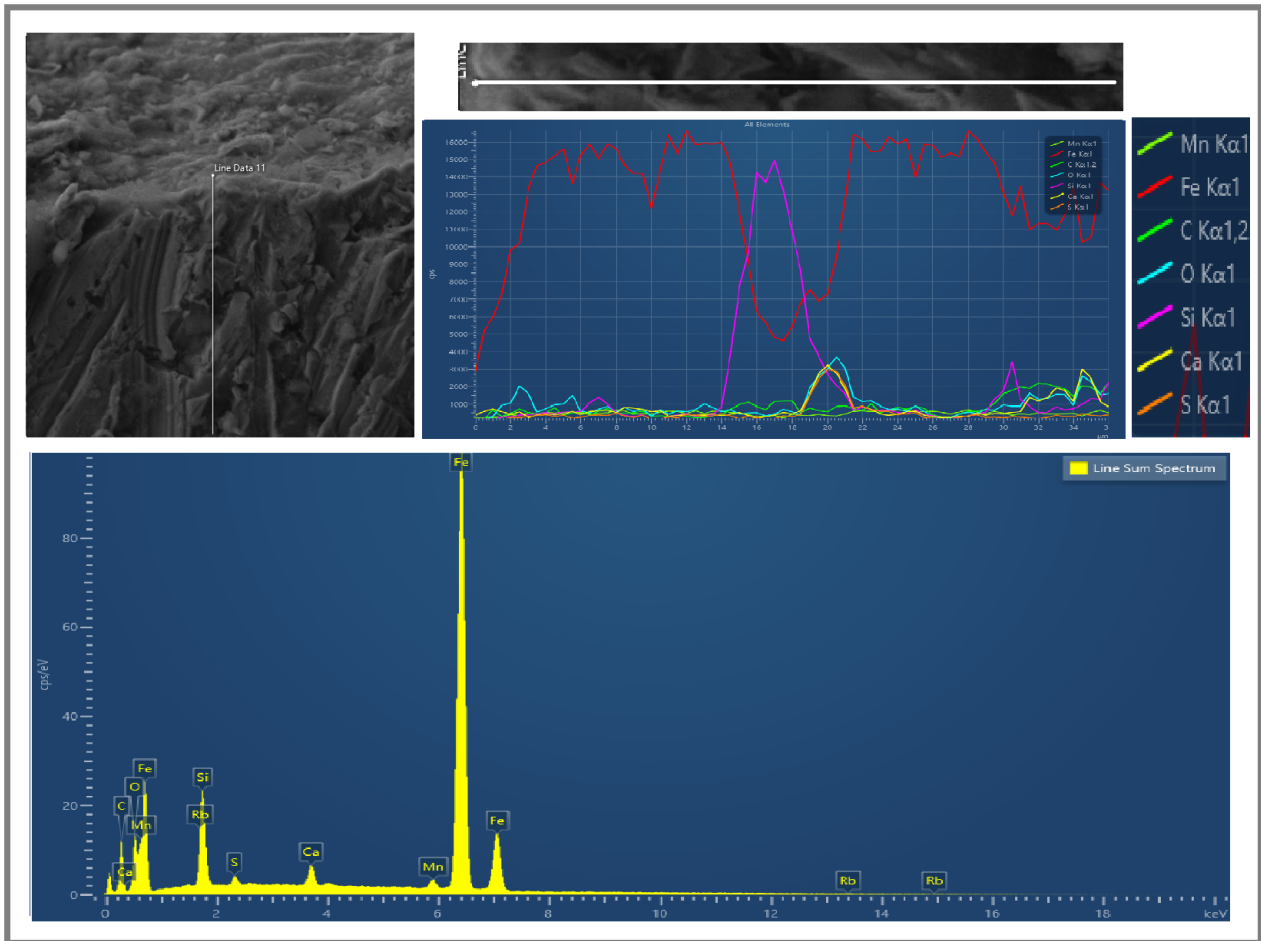


Figura 37- Analisi EDS di un provino di Acciaio P 355NH in scansione lineare dopo 1200h di test

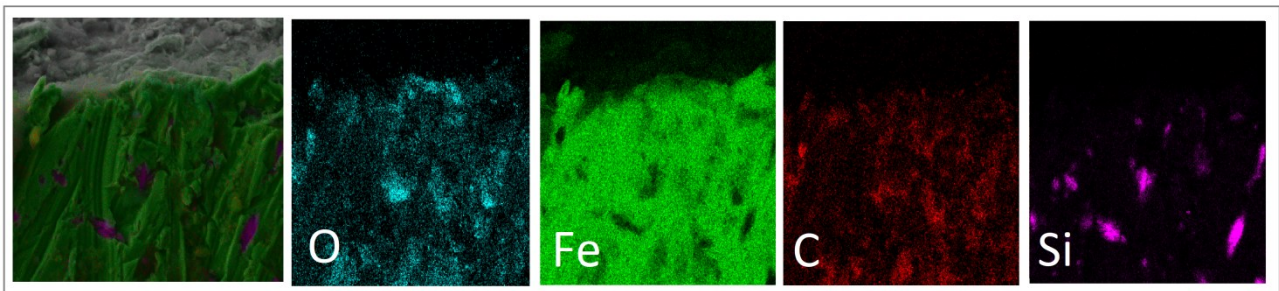


Figura 38- Analisi EDS di un provino di Acciaio P355NH in mappa dopo 1200h di test

Acciaio AISI 347H

Nelle immagini SEM/EDS di Figura 39 e Figura 40 di un acciaio AISI 347H, lo spessore è in media di 15µm, come si può vedere da analisi EDS in scansione lineare.

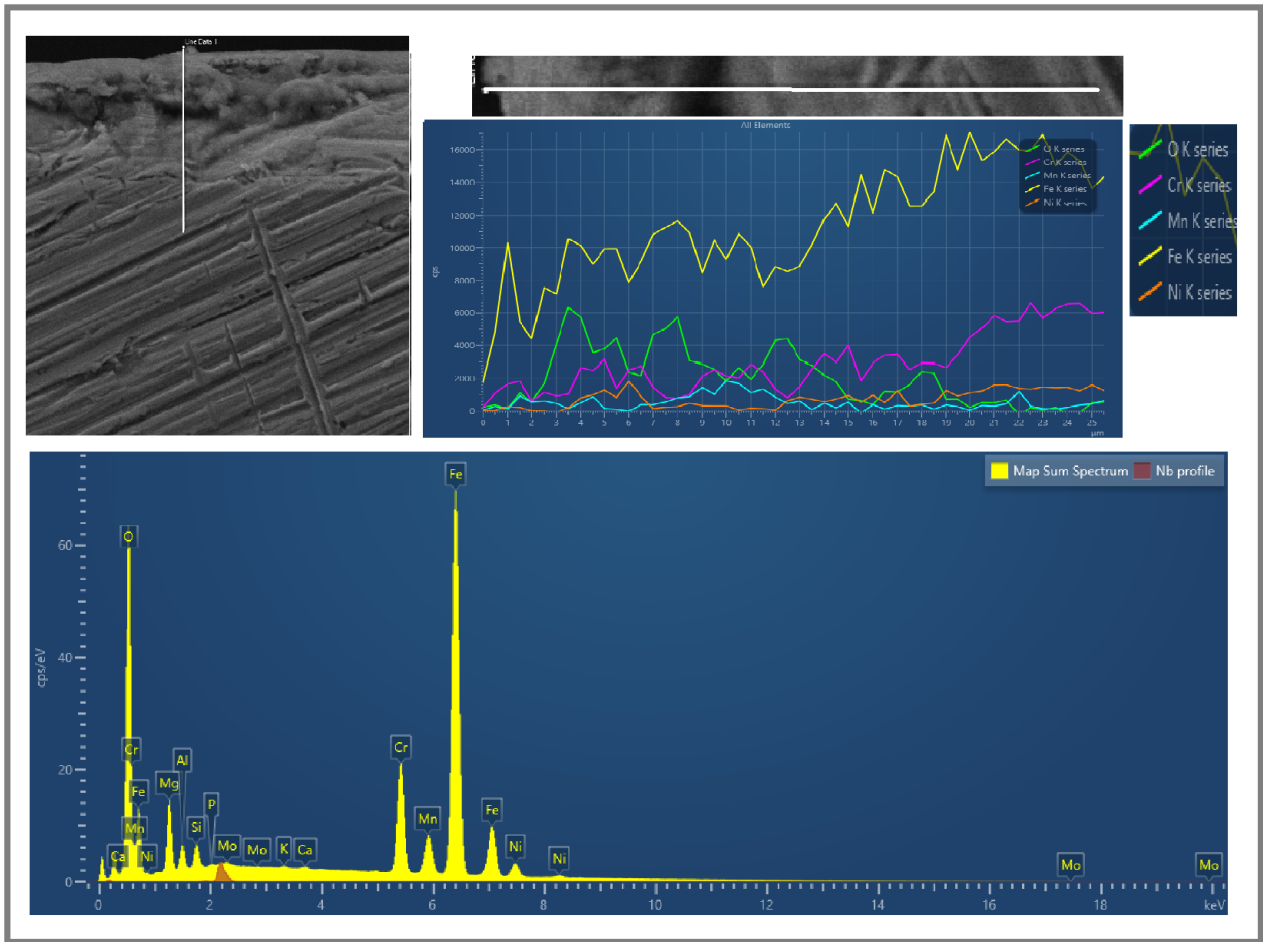


Figura 39- Analisi EDS di un provino di Acciaio 347H in scansione lineare dopo 1200h di test

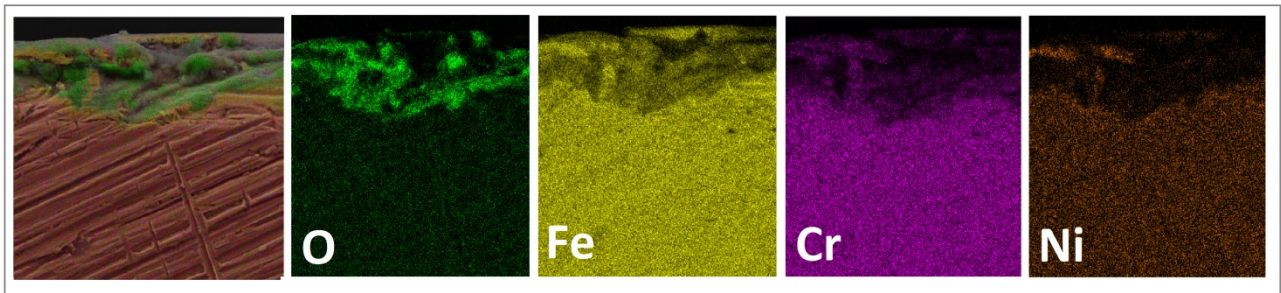


Figura 40 - Analisi EDS di un provino di Acciaio 347H in mappa dopo 1200h di test

Acciaio AISI 304

Nelle immagini SEM/EDS di Figura 41 e Figura 42 di un acciaio AISI 304, lo spessore è in media di 6µm come da analisi EDS in scansione lineare.

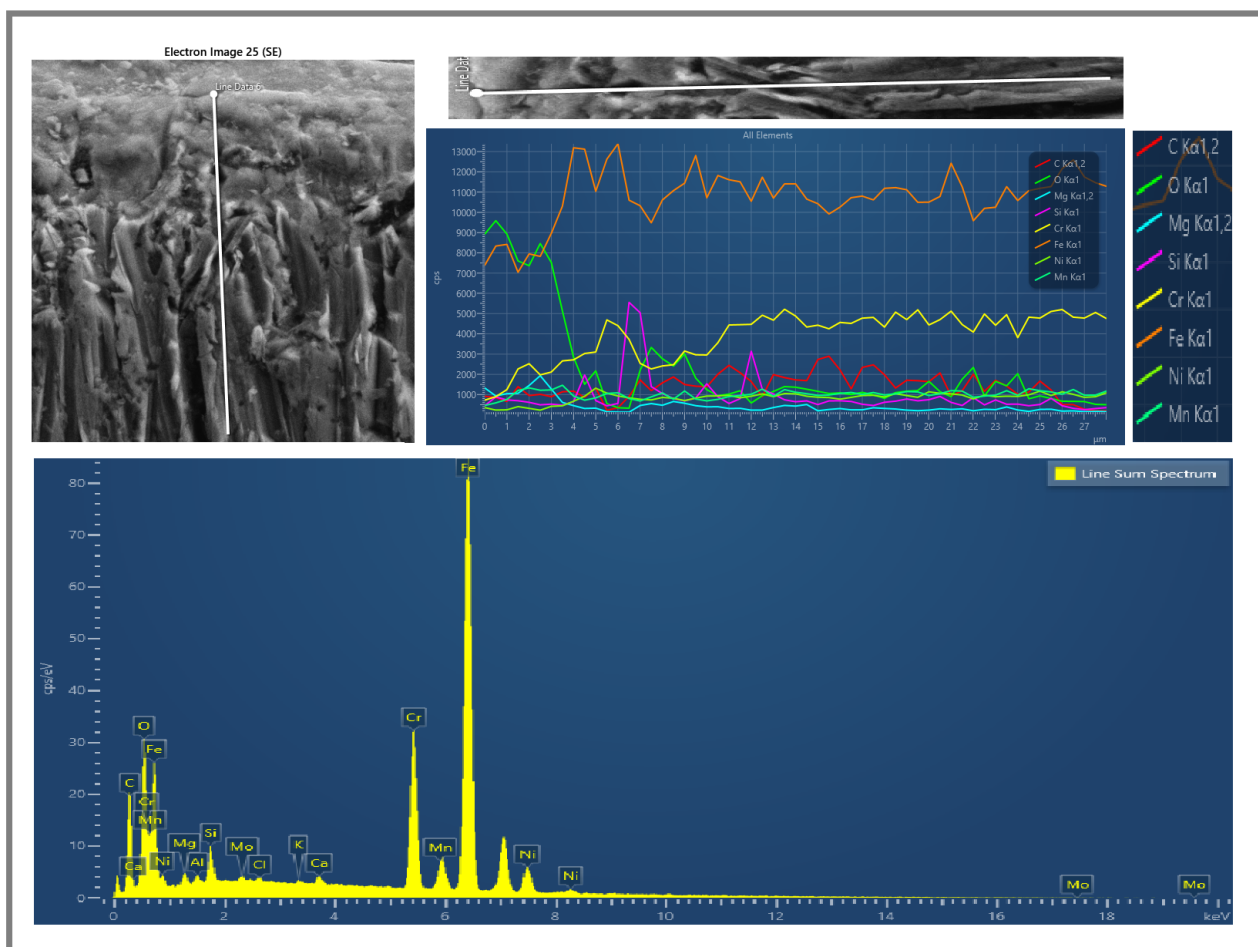


Figura 41- Analisi EDS di un provino di Acciaio 304 in scansione lineare dopo 1200h di test

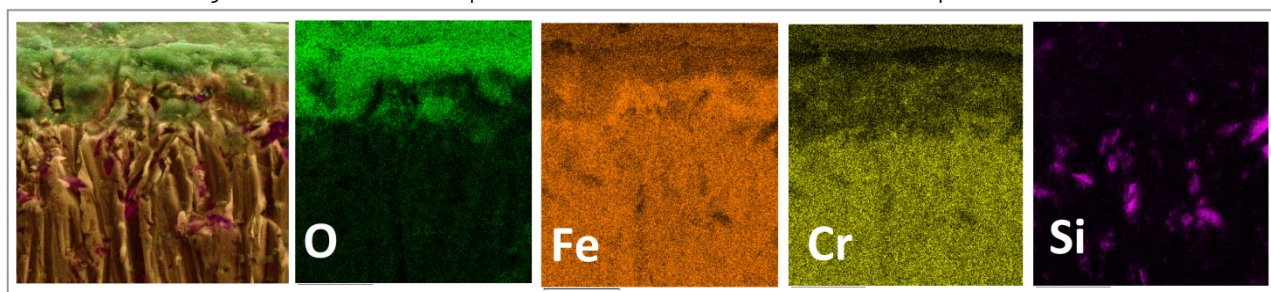


Figura 42- Analisi EDS di un provino di Acciaio304 in mappa dopo 1200h di test

7.8 Confronti con i provini vergine per ogni tipologia di acciaio.

Si è voluto completare lo studio di compatibilità delle tre tipologie di acciaio, confrontando i provini dopo i test ad alta temperatura con i provini vergine esaminati da questa unità nella precedente LA 1.22.

Le analisi XRD, SEM/EDS dell'acciaio al C P355NH, evidenziano la formazione di ossido di ferro (Fe_3O_4) magnetite, soprattutto nel test in condizioni di isoterma a $300^\circ C$ per 800h ca., strato che tende a diminuire con l'aumentare delle ore di test. Le quantità di ossido formatesi sono insufficienti a garantire uno strato protettivo e l'acciaio risulta attaccato da una corrosione localizzata e molto profonda, soprattutto all'interfaccia con la saldatura, dove la presenza

anche di Mg, probabilmente proveniente dalla composizione dei materiali utilizzati in fase di saldatura, ne altera completamente la struttura. Tutta la superficie è completamente deteriorata dalla corrosione, le cavità sono numerose su tutta l'area, visibili anche ad occhio nudo, ma soprattutto all'interfaccia tra la matrice e la saldatura dove l'acciaio è totalmente compromesso da una corrosione generalizzata non uniforme.

In Figura 43, è visibile lo stato del provino dopo il test rispetto al vergine.

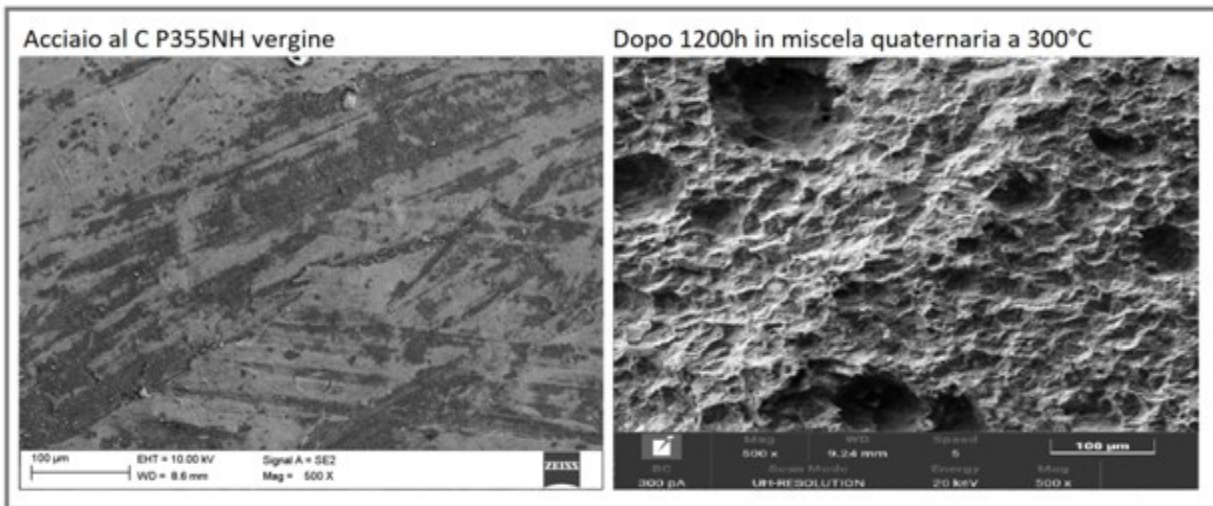


Figura 43 - Confronto provino P355NH vergine e dopo test.

Le analisi XRD, SEM/EDS dell'acciaio AISI 347H, nei provini non descalzati, mostrano uno strato di ossido di cromo passivante che dovrebbe favorire un'azione protettiva sulla superficie dell'acciaio. Le cricche preesistenti non sembrano evolvere, ma dopo il descaling, il panorama è completamente diverso. In questi provini la severità del danno pregresso potrebbe non aver offerto una buona composizione chimica adeguata a favorirne la crescita. Infatti, sono evidenti vaste aree crivellate di fori e profondi crateri, soprattutto sul metallo usato per la saldatura e sulle parti a contatto con la matrice. È un deterioramento vasto, importante ed uniforme, come si può vedere in Figura 44, nel confronto con il provino vergine.

La corrosione intergranulare è molto diffusa, si insinua fino a dove iniziano le zone con le cavità, lasciando pochi spazi di matrice integri.

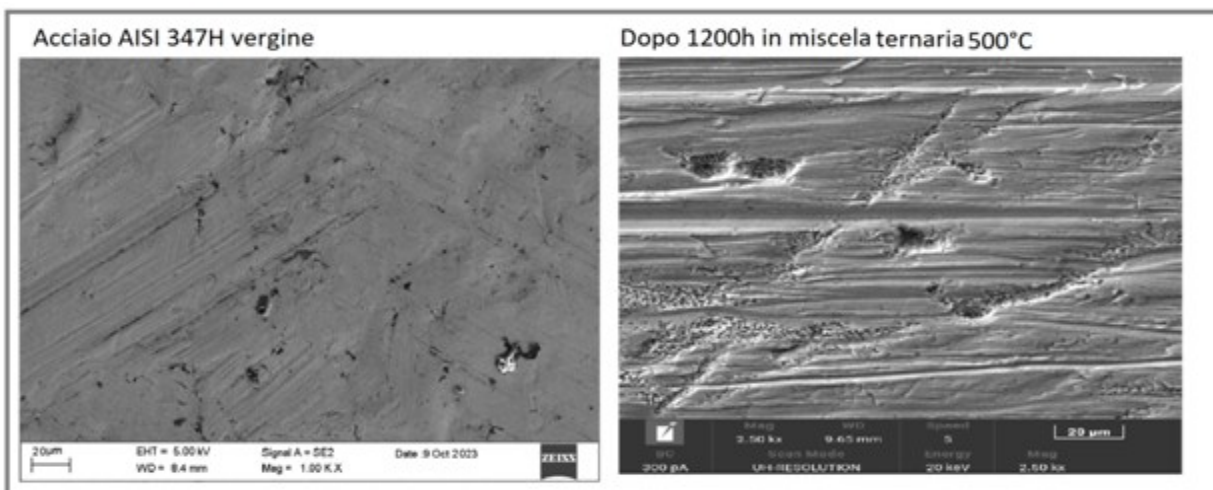


Figura 44 - Confronto provino AISI 347H vergine e dopo test.

Le analisi XRD, SEM/EDS dell'acciaio AISI 304 eseguite sui provini, prima di effettuare il descaling, evidenziano zone con crepe intergranulari sotto lo stato di ossidi e di sali fusi rimasti adesi (Figura 45). Queste condizioni sono presenti su tutti i provini ma in modo più marcato sulle saldature.

Le superfici sono deteriorate e il pitting è esteso, penetrante e cavernizzante.

La matrice risulta essere disomogenea e tra la saldatura e il bulk sono presenti distacchi importanti.

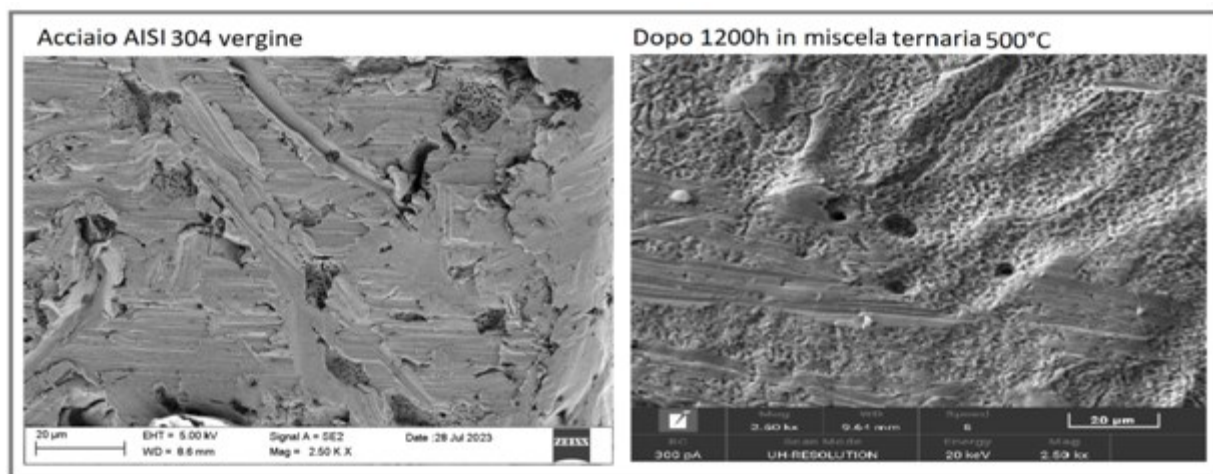


Figura 45 - Confronto provino AISI 304 vergine e dopo test.

7.9 Conclusioni

Le indagini eseguite sulle superfici dei provini dopo ogni test di compatibilità a 300h, 800h e 1200h di esercizio immersi in sali fusi ad alte temperature, hanno evidenziato una ampia corrosione, diffusa su tutti i provini e ancor più importante sulle saldature e sulle zone di contatto tra la saldatura e la matrice.

Questa corrosione ha conseguenze diverse dipendenti dal tipo di acciaio, è di natura generalizzata con crateri e caverne anche molto ampie e profonde nell'acciaio P355NH; è di natura intergranulare e successivamente di pitting diffuso e profondo nell'acciaio AISI 347H; ed è di natura intergranulare estesa e di pitting diffuso soprattutto sulle saldature nell'acciaio AISI 304. Alla luce dei risultati ottenuti dall'analisi morfologica della superficie degli acciai sottoposti ai test di corrosione, in condizioni dinamiche delle miscele di sali, rispettivamente quaternari Na/K/Ca/Li//NO₃ (11/51/25/13 %p) e ternari Na/K/Li//NO₃ (23/57/20 %p), queste tipologie di acciaio si possono considerare non compatibili per l'impiego di componenti in impianto.

8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

Nessuna consulenza è stata utilizzata all'interno della LA.

9 Pubblicazioni scientifiche

Nessuna pubblicazione scientifica è risultata dall'attività svolta.

10 Eventi di disseminazione

Nessun evento di disseminazione è scaturito dall'attività svolta.