



Ricerca di Sistema elettrico

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

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

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

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

Aprile 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 – 2ª annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

Progetto: Progetto 1.9 Solare Termodinamico

Linea di attività: LA 1.5- *Sviluppo di fluidi termici avanzati per CSP: studi di compatibilità di nuove miscele di sali fusi con leghe metalliche in condizioni statiche*

Responsabile del Progetto: Alberto Giaconia, ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 CONTESTO TECNICO ECONOMICO CORROSIONE MISCELE SALI FUSI NITRATI.....	6
2.1 MISCELE DI NITRATI BINARIE E TERNARIE: EFFETTI DELLA CORROSIONE.....	7
3 MATERIALI E METODI.....	10
3.1 ACCIAI TESTATI.....	10
3.2 MISCELE DI SALI FUSI.....	12
3.3 PROCEDURA SPERIMENTALE.....	13
3.3.1 <i>Descaling dei provini</i>	15
4 CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA SALI SOTTOPOSTI A TEST DI CORROSIONE.....	17
4.1 METODI CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA.....	17
4.1.1 <i>Punti di inizio solidificazione e congelamento</i>	17
4.1.2 <i>Spettroscopia a emissione atomica al plasma a microonde</i>	17
4.2 RISULTATI ANALISI HITEC XL® E SOLAR SALT UTILIZZATI PER LE PROVE DI CORROSIONE.....	20
4.2.1 <i>Punti di fusione e solidificazione</i>	20
4.2.2 <i>MP AES</i>	21
5 CONCLUSIONI.....	23
6 BIBLIOGRAFIA.....	24

Sommario

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

L'attività svolta nell'ambito della linea L.A. 1.5 è stata focalizzata sulla caratterizzazione della corrosione fra miscele di nitrati metallici bassofondenti (2), selezionate nella precedente linea di attività L.A. 1.2 sulla base delle proprietà chimico-fisiche, e quattro tipi diversi di acciaio rappresentativi dei materiali da costruzione utilizzati negli impianti CSP. Le prove di corrosione sono state condotte per un periodo di circa 1500 ore per entrambi i sali, utilizzando un setup sperimentale idoneo al testing in condizioni statiche costituito da un reattore di acciaio inox a pressione atmosferica, fornito di un sistema di riscaldamento e di controllo della temperatura.

Il primo set di prove in statico è stato condotto utilizzando una miscela ternaria HITEC XL[®], composta da $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-KNO}_3\text{-NaNO}_3$ (42.2 :15.3:42.5% in peso), mentre per il secondo set è stata utilizzata una miscela binaria "solar salt" ($\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$ 60:40% in peso), scelta per il suo largo impiego negli impianti solari a concentrazione. Riguardo i materiali da costruzione, sono state selezionate due diverse tipologie di acciai inox (AISI 316L e AISI 430 SS), un acciaio a basso contenuto di cromo (T91) e un acciaio al carbonio (516 gr 70), e le prove sono state effettuate fino alla temperatura massima di utilizzo, pari rispettivamente a 420°C per Hitec XL[®] e 550°C per il solar salt.

Per studiare la cinetica di formazione dello strato di ossido sugli acciai sottoposti a test di corrosione, solo per la prova con la miscela binaria solar salt, ogni 500 ore è stato estratto un provino per ogni tipo di acciaio, sottoposto successivamente a "descaling" chimico per eliminare lo strato di ossido formatosi e valutare la variazione di peso del provino in funzione del tempo di permanenza nella miscela di sali a temperatura. I risultati di tale attività sono descritti nella L.A 1.7, svolta dall'Università Tor Vergata.

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

Terminate le prove di compatibilità di 1500 ore in condizioni statiche, i provini sono stati puliti secondo protocollo e, nell'ambito della linea LA1.7, sottoposti ad analisi metallografica (SEM/EDS/XRD) per lo studio degli strati superficiali di ossido formatosi, osservando l'eventuale presenza di fenomeni di pitting e di attacchi intergranulari.

1 Introduzione

Lo scopo della presente attività è lo studio della compatibilità chimica tra miscele di nitrati, utilizzati come fluidi termici, e materiali e componenti di impianti solari a concentrazione, non essendo disponibili dati esaustivi nella letteratura scientifica su eventuali effetti corrosivi indotti da miscele di nitrati sui materiali da costruzione, specialmente nell'intervallo di temperatura compreso tra i 400 e i 500°C.

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

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

Quest'ultima miscela è stata selezionata sulla base dei risultati ottenuti nella precedente annualità del PTR 2019-2021 (L.A.1.1) e della letteratura scientifica; infatti l'attenzione è stata rivolta a miscele di nitrati/nitriti di metalli alcalini o di calcio, allo scopo di identificare fluidi termici basso-fondenti e stabili sopra i 400 °C, tenendo inoltre in considerazione la disponibilità commerciale ed il costo di tali materiali.

La miscela contenente nitrato di calcio presenta un basso costo (minore anche dell'HITECH[®] salt), alta reperibilità dei componenti, un basso punto di congelamento (circa 140 °C), e proprietà termofisiche, almeno lontano dal punto di congelamento, non molto diverse dal solar salt.

La stabilità termica è però limitata a circa 425 °C; questo fattore impone la temperatura di utilizzo a poco più di 400 °C, ma può comunque consentire l'utilizzo di leghe meno pregiate, come "carbon steel", a contenuto di cromo relativamente basso.

I test sono stati eseguiti predisponendo prove in condizioni statiche in un reattore di acciaio inox sotto aria, fornito di un sistema di riscaldamento e di controllo della temperatura, e si è lavorato a temperature vicine al limite di stabilità termico dei sali considerati.

In una prima fase di test i provini sono stati immersi per 1500 ore nella miscela ternaria Hitec XL[®] a 420°C; successivamente, nella seconda fase di test, nuovi provini sono stati immersi nella miscela binaria a 550°C (secondo test).

Per seguire la cinetica di formazione dello strato di ossido, come previsto nell'ambito della L.A 1.7, nella seconda tipologia di test, ogni 500 ore è stato estratto un provino per ciascun metallo considerato, che è stato successivamente sottoposto ad un trattamento chimico definito "descaling" per privarlo dello strato di ossido formatosi.

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

Come completamento delle prove, nell'ambito della linea LA1.7, verrà effettuata l'analisi metallografica (SEM/EDS/XRD) sui provini metallici testati, per investigare la resistenza dello strato superficiale alla corrosione ad alte temperature e per verificare l'assenza di fenomeni di pitting e di attacchi intergranulari.

2 Contesto tecnico economico corrosione miscele sali fusi nitrati

L'impiego di miscele di sali nitrati fusi come fluido termovettore HTF (Heat Transfer Fluid) o come HSM (Heat Storage Medium), anche a temperature elevate (nell'intervallo 500-600°C), rappresenta, ad oggi, una soluzione sempre più largamente impiegata nell'ambito della tecnologia solare a concentrazione (CSP). Se da un lato, l'impiego dei sali nitrati fusi si è dimostrato ampiamente sostenibile, sia dal punto di vista tecnico che ambientale, soprattutto rispetto ad altri fluidi termovettori tradizionalmente impiegati, come gli oli diatermici, dall'altro si riscontrano limitazioni legate prevalentemente alla degradazione termica dei nitrati in nitriti con sviluppo di ossigeno già a partire dai 295°C. [1]. Ciò costituisce una delle maggiori criticità, che impatta direttamente sulla resistenza alla corrosione degli acciai impiegati per i serbatoi, tubature, valvole, o ancora per i punti di saldatura degli stessi. L'esperienza più concreta, nel quadro della resistenza dei materiali impiegati in questo campo, è rappresentata dalle prove svolte nell'impianto da 10MW *Solar Two* vicino Barstow, California. In tale impianto, nel serbatoio a bassa temperatura è stato impiegato acciaio A516-70, mentre nel serbatoio ad alta temperatura e nel ricevitore è stato adottato acciaio 304SS e 316 SS; quest'ultimo, tuttavia, ha dimostrato nel tempo un visibile stress alla corrosione, subendo il fenomeno di cracking. L'impiego di acciai notoriamente molto resistenti all'ossidazione, come le leghe ad alto tenore di nichel e cromo, è, ad oggi, poco sostenibile economicamente. Per questo motivo, si preferisce impiegare, quando possibile, acciai meno costosi. Come regola generale, per miscele operanti a basse temperature (200-350°C) vengono spesso impiegati gli acciai al Carbonio, meno costosi, mentre per temperature più elevate (400-600°C) si utilizzano prevalentemente acciai inox o leghe contenenti nichel, che hanno una maggiore resistenza alla corrosione [2]. Tuttavia, tale approccio è frutto di valutazioni piuttosto empiriche, poiché gli esistenti studi sulla corrosione degli acciai a contatto con miscele di nitrati fusi sono, ad oggi, poco sistematici e poco noti. Inoltre, spesso tali test forniscono risultati contraddittori o comunque poco esportabili, sia perché non esistono metodiche condivise per lo svolgimento delle prove, sia perché tipicamente le condizioni operative delle prove non corrispondono a quelle reali degli impianti solari, in cui generalmente i serbatoi non sono ermetici ed i sali vengono a contatto con gli agenti atmosferici.

Attualmente, il costo degli acciai è in continuo aumento, come riportato in Tabella 1, ed appare sempre più evidente quanto la conoscenza degli effetti della corrosione sugli acciai sia strategica nella scelta dei componenti che garantiscano contemporaneamente un'ottima resistenza alla corrosione e un costo limitato. Nel presente studio, in una prima fase, è stata svolta una rassegna dei risultati pubblicati in letteratura sulla corrosione di diversi tipi di acciaio a contatto con le miscele binarie e ternarie di sali nitrati maggiormente utilizzate, in modo da costruire un quadro completo degli studi sulla resistenza alla corrosione degli acciai, come mostrato in Tabella 2.

Tabella 1- Andamento del prezzo degli acciai dal 2017 al 2021.

Tipo di acciaio	Prezzo €/kg [3] (wire rod)	Data
430	0.57	Jan 2017
	0.55	Jan 2020
	0.57	Jan 2021
304	1.55	Jan 2017
	1.53	Jan 2020
	1.68	Jan 2021
316L	1.91	Jan 2017
	2.22	Jan 2020
	2.40	Jan 2021
321	1.53	Jan 2017
	1.72	Jan 2020
	1.90	Jan 2021
347	1.63	Jan 2017
	1.84	Jan 2020

2.1 Miscele di nitrati binarie e ternarie: effetti della corrosione.

Le miscele di sali nitrati fusi maggiormente impiegate nell'ambito degli impianti solari CSP sono:

- miscela $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$ (60/40 % w/w), detta "solar salt" (temperature operative 220-600°C);
- miscela $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3/\text{NaNO}_2$ (7-53-40 w/w %), detta HITEC; ®
- miscela $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3/\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (7-45-48 %w/W), detta HITEC XL ® (120-550°C).

Tra queste, la miscela binaria "solar salt" è sicuramente quella di maggiore interesse commerciale, sia per il basso costo che per la facilità di approvvigionamento, e pertanto è anche stata maggiormente studiata.

In Tabella 2, sono riassunti i dati raccolti in letteratura.

Tabella 2 – Miscele di nitrati binarie e ternarie: effetti della corrosione (dati di letteratura)

Miscela di sali	Tipo di acciaio	Test di corrosione	Durata (ore)	Condizioni	T (°C)	Rif.	Risultati "corrosion rate"	Prodotti di corrosione
Solar salt analytical grade	X80 carbon steel	Static	250	air	350	[2]	20	
			250	N2	350	[2]	10	
			3000	N2	350	[2]	5	
	316L	static	3000	air	350	[2]	5	
			250	air	530	[2]	60	
		static	3000	air	530	[2]	10	
			250	air	550	[4]	70	$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3\text{O}_4$
			3000	air	550	[4]	9	$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3\text{O}_4$
		static	200	air	570	[5]	45	
			2000	air	570	[5]	10	
321H	static	250	air	550	[4]	110	$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3\text{O}_4$	
		3000	air	550	[4]	9	$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3\text{O}_4$	
321SS	static	3000	air	600	[6]	16	$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3\text{O}_4$	
347SS	static	3000	air	600	[6]	16	$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3\text{O}_4$	
Solar salt Chlorides impurity 1%	X80 carbon steel	Static	300	air	350	[2]	20	
			3000	air	350	[2]	5	
			250	air	530	[2]	40	
	304	dynamic	250	air	530	[2]	60	
			2000	air	530	[2]	20	
	316L	Static/dynamic	250	air	530	[2]	15/40	
			2000	air	530	[2]	10	
	600 nickel alloys	Static/dynamic	2000	air	530	[2]	0/5	
	825 nickel alloys	Static/dynamic	2000	air	530	[2]	0/5	
	HITEC ®	X80 carbon steel	Static	250	air	350	[2]	15
3000				air	350	[2]	5	
304		Static	200	air	530	[2]	110	

			3000			[2]	10	
	316L	Static	200	air	530	[2]	40	
			3000	air	530	[2]	5	
HITEC XL[®]	304	static	1500	air dry salt (200°C for 12h)	310°C	[7]	7	
	304	static	1500	air	310	[7]	7.6	
	316	static	1500	air dry salt (200°C for 12h)	310	[7]	4.6	
	316	static	1500	air	310	[7]	4.7	

Tra i parametri salienti ai fini della comprensione dei fenomeni di corrosione, sono stati riportati:

- il tipo di sale indagato, con il relativo grado di purezza. In particolare, il contenuto di cloruri viene ritenuto critico se maggiore dello 0.1% (% in peso), per quanto in letteratura esistono dati fino all'1%;
- le condizioni operative del test: immersione statica o dinamica, ciclaggio termico, temperatura, atmosfera di azoto o aria, durata;
- gli ossidi prodotti per effetto della corrosione;
- il tasso di corrosione CR, detto "corrosion rate", espresso secondo la formula:

$$CR = \frac{\Delta M \cdot T}{\rho S \cdot \Delta t} \quad \text{Eq. 1}$$

in cui: ΔM , è la differenza di massa del provino tra la massa finale e la massa iniziale;
 T , è il tempo in ore in un anno;
 ρ , è la densità dell'acciaio;
 S , è l'area superficiale esposta alla corrosione;
 Δt , è la durata del test.

Ad oggi non è ancora stato ben definito un valore di soglia oltre il quale le prestazioni dell'acciaio non sono ritenute ottimali, ma si ritiene che le proprietà termo-meccaniche di un acciaio rimangano sostanzialmente invariate con CR inferiori di 25 $\mu\text{m}/\text{anno}$, dopo circa 3000 ore di immersione [6].

Complessivamente, come è possibile notare dai dati riportati in Tabella 2, i diversi gruppi di lavoro hanno fornito risultati piuttosto congruenti. Tali risultati sono stati ottenuti principalmente da SANDIA, CEA, LNEG, CIEMAT, Fraunhofer, oltre che da ENEA [8]. I primi lavori sulla resistenza alla corrosione degli acciai in contatto con miscele di sali fusi sono stati proposti da Bradshaw et al [9], già negli anni 80. Sono stati presi in esame gli acciai Inconel 800, 304 e 316, che nei test di immersione statica hanno mostrato buone performances: CR compresi tra 5-12 micron/anno a 600°C, attribuibile alla dissoluzione del cromo (sotto forma di cromati) nel sale fuso. In generale, acciai con un contenuto di cromo superiore al 9% hanno fornito buone prestazioni. Tuttavia, l'autore ha evidenziato come tali test non siano rappresentativi delle condizioni di lavoro del materiale, che è sottoposto allo stress del ciclaggio termico. ENEA ha contribuito notevolmente, grazie al progetto europeo OPTS [8], allo sviluppo di metodiche condivise per i test di corrosione. Attualmente, la ricerca si orienta maggiormente verso materiali meno costosi, ma capaci di garantire ottime prestazioni, quali, ad esempio, gli acciai ferritici, più economici rispetto agli acciai austenitici e utilizzabili in specifiche condizioni operative. Kruzniaga et al [6] hanno affrontato un test interessante, proponendo lo studio della resistenza alla corrosione di acciai come il 321 (stabilizzato con

titanio) e 347 (stabilizzato con niobio) a 400,500 e 600°C e 680°C a contatto con il solar salt. Entrambi hanno mostrato un CR accettabile, con un valore di 16 micron/anno a 600°C, ma il tipo 347 è complessivamente più affidabile perché il 321 mostra segni di spallation dell'ossido protettivo.

Wang et al [2] hanno confrontato la resistenza alla corrosione di alcuni acciai in condizioni di immersione statiche e dinamiche, ed hanno verificato i risultati ottenuti applicando anche un metodo elettrochimico per l'ossidazione anodica dei provini. Da tale studio è emerso che gli acciai trattati con la miscela binaria solar salt a 530°C hanno una resistenza alla corrosione descrivibile dalla sequenza 304<316L<600<825. La stessa sequenza è stata riscontrata anche per il solar salt commerciale contenente impurezze di cloruri, che tuttavia ha dimostrato un effetto di corrosione più marcato, a riprova dell'importanza della purezza del sale impiegato. Il medesimo comportamento è stato riscontrato per la miscela HITEC, che però ha un effetto più aggressivo rispetto al solar salt testato nelle stesse condizioni operative. Inoltre, in condizioni dinamiche di immersione, il tasso di corrosione è maggiore rispetto alle condizioni statiche. Infine l'acciaio al carbonio X80 si è dimostrato idoneo ad essere impiegato fino a 350°C con una miscela di solar salt.

Gomez et al [4] hanno testato gli acciai 316L e 321H in condizioni di immersione statica nel sale solar salt a 550°C, ossia ad una temperatura piuttosto critica per la stabilità dei nitrati fusi, che, come noto, iniziano a decomporsi. I tassi di corrosione sono sicuramente accettabili per entrambi, pari a 9 µm/anno dopo 3000 ore di immersione. Tuttavia l'acciaio 316L mostra complessivamente una migliore resistenza alla corrosione, attribuita dall'autore alla presenza dell'ossido misto passivante $FeCr_2O_4$, stabilizzato dalla presenza di Molibdeno, poiché dopo 1000 ore di immersione l'acciaio 321H mostra segni di dissoluzione dello strato di ossido protettivo $FeCr_2O_4$ (spallation), mentre il 316L resta stabile.

Helmerson et al [5] hanno proposto lo studio degli acciai 316L, 316LN, 316plus, 316Ti, 347H, 800H come alternativa all'acciaio 347H, che è stato finora spesso adottato come materiale dei serbatoi di accumulo ad alta temperatura in impianti commerciali CSP. I tassi di corrosione, dopo 200 ore di immersione nel solar salt a 570°C seguono la sequenza 800H>347H>316plus>316Ti>316L>316LN, mentre dopo 2000 ore tutti gli acciai mostrano valori accettabili di CR di circa 20 µm/anno e possono essere ritenuti buone alternative. Tuttavia l'acciaio 316 Ti si è dimostrato meno resistente dando luogo al fenomeno di spallation dell'ossido protettivo.

Grosu et al [7], infine hanno recentemente studiato la resistenza alla corrosione degli acciai 304 e 316 a 310°C con la miscela ternaria HITEC XL[®] usata sia tal quale, sia dopo uno step di essiccazione a 200°C per 12 ore. I valori dei tassi di corrosione dopo 1500 ore sono accettabili. A questa temperatura di esercizio, il trattamento di essiccazione preventiva non ha avuto effetto sull'acciaio 316, mentre l'acciaio 304 ha dato prestazioni migliori.

3 Materiali e metodi

Come materiali da sottoporre ai test di corrosione sono stati selezionati quattro tipi diversi di acciaio, al fine di avere una rappresentazione complessiva sulle varie tipologie di acciaio più utilizzate come materiale da costruzione per scambiatori, tubi, valvole e parti di pompe.

In particolare, sono state scelte due diverse tipologie di acciai inox (AISI 316L e AISI 430 SS), un acciaio a basso contenuto di cromo (T91) e un acciaio al carbonio (516 gr 70), di seguito descritti nel dettaglio e riportati con la nomenclatura utilizzata in questo lavoro.

Per quanto riguarda le miscele di sali fusi, in questo lavoro sono state scelte la miscela binaria comunemente utilizzata per gli impianti solari a concentrazione (denominata “solar salt”: $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$ 60:40 % in peso), stabile fino a circa 600 °C e la miscela ternaria commercializzata come Hitec XL [10] ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$ 42,2:15,3:42,5% in peso), dato il suo basso punto di inizio solidificazione, la relativa facile reperibilità e il costo ridotto, di grande interesse sia per l’utilizzo come fluido di trasporto termico che di accumulo termico.

Le prove di compatibilità fra le miscele e i nitrati fusi sono state condotte per un periodo di circa 1500 ore per entrambi i sali, alle temperature in cui le miscele risultano ancora stabili termicamente, rispettivamente, 420°C per Hitec XL® e 550°C per il solar salt.

3.1 Acciai testati

L’acciaio **Inox** è un tipo di acciaio altamente resistente all’ossidazione grazie ad un contenuto di cromo compreso tra il 10 e il 20%. Tale caratteristica è dovuta alla loro proprietà di passivarsi in presenza di un ambiente ossidante (quindi anche in presenza di aria). La passivazione consiste nella formazione di uno strato superficiale di ossido (variabile in funzione della composizione chimica dell’acciaio, del trattamento termico e del tipo di ambiente ossidante) che costituisce una barriera al proseguimento dell’ossidazione e quindi della corrosione e che, in caso di asportazione, si riforma spontaneamente.

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

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

Negli acciai inox austenitici, acciai inossidabili contenenti Cromo tra il 16 % e il 20% e di Nichel tra il 7 % e il 18%, l’aggiunta di Molibdeno (2-6%) permette la formazione di carburi di molibdeno che conferiscono un’ulteriore resistenza alla corrosione del materiale, mentre la presenza di elementi stabilizzanti, come ad esempio il Titanio, migliora ulteriormente la resistenza alla corrosione, e contemporaneamente fornisce una maggior resistenza ad alta temperatura. Data la presenza di significative percentuali di componenti pregiati, gli acciai austenitici sono fra i più costosi tra gli acciai di uso comune.

La composizione dell’acciaio testato è riportata in Tabella 3.

Tabella 3 - Composizione AISI 316L

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

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

Questo acciaio ha un contenuto medio di Cromo compreso tra il 16 % e il 18 % e un tenore di carbonio dello 0.08 % (composizione riportata in Tabella 4). Il materiale ha un'ottima resistenza all'ossidazione anche a temperature elevate; la massima temperatura di esercizio raccomandata è in genere di 700-800 °C. Dato il contenuto medio di Cromo, l'acciaio ha una buona resistenza alla corrosione in condizioni di stress corrosivo moderato. L'assenza di nichel e molibdeno lo rende un prodotto meno costoso rispetto agli austenitici.

Tabella 4 - Composizione AISI 430 SS

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

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

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

Tabella 5- Composizione T91

Elemento	Min (%)	Max (%)
C	0.08	0.12
Mn	0.3	0.6
Mo	0.85	1.05
Ni	0.4	0.4
V	0.18	0.25
Cr	8	9.5
S	0.01	0.01
Si	0.2	0.5
P	0.02	0.02
N	0.03	0.07

- **Campione D** – Acciaio al carbonio **516 Gr 70**

Questo acciaio ha un tenore di carbonio variabile tra lo 0.05 e il 2.1 %. Come tutti gli acciai al carbonio trova per lo più impiego in ambito strutturale, avendo scarsa resistenza alle alte temperature e ad ambienti ossidativi aggressivi. Essendo un materiale a basso costo rispetto ad altri tipi di acciaio, esso rimane comunque il più utilizzato.

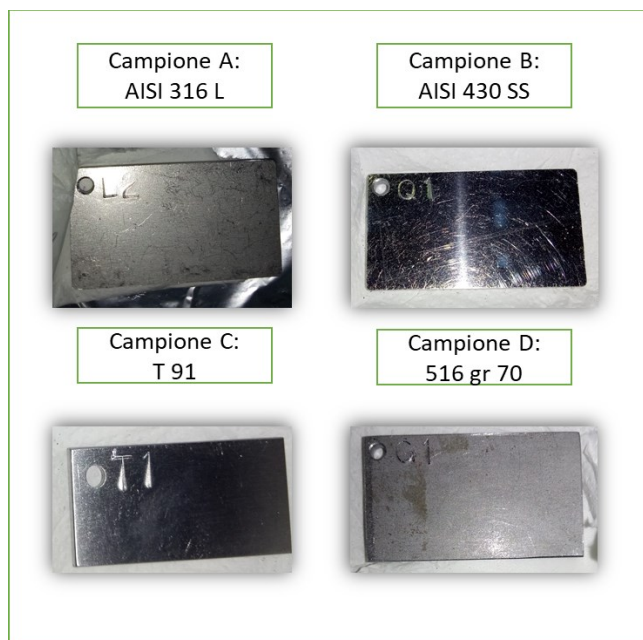


Figura 1 – Tipi di acciai studiati nell’ambito del presente lavoro

3.2 Miscele di sali fusi

Il primo test è stato condotto immergendo provini costituiti dagli acciai sopra descritti nella miscela ternaria HITEC XL®, composta da $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-KNO}_3\text{-NaNO}_3$ (42.2:15.3:42.5% in peso), mentre il secondo set di misure in statico è stato condotto utilizzando la miscela binaria “solar salt” ($\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$ 60:40% in peso), scelta per il suo largo impiego negli impianti solari a concentrazione.

Le principali proprietà termofisiche delle due miscele di sali nitrati selezionate sono riportate in Tabella 6.

Tabella 6 - Confronto di alcune proprietà termofisiche fra la miscela ternaria contenente nitrato di calcio ed il “solar salt”, considerando le loro temperature di utilizzo

	Solar salt [10-11-12]	Hitec XL ®[12-13-14]
Composizione	$\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$ (60:40% in peso)	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-KNO}_3\text{-NaNO}_3$ (42.2:15.3:42.5% in peso)
Temperatura di inizio solidificazione (°C)	238	140
Calore specifico (J/g*K)	1.6 (238-600 °C)	1.6-1.7 (140-505 °C)
Viscosità dinamica (cP)	4.5-1.6 (238-600 °C)	≈200 – 3.5 (140-505 °C)
Densità (g/ml)	1.95 – 1.7 (238-600 °C)	2.10-1.89 (140-500 °C)
Conducibilità termica (W/K*m)	0.5 – 0.55 (320-550 °C)	0.52 (140-550°C)
Stabilità termica (°C)	600	425

La miscela contenente nitrato di calcio presenta un basso costo, un’alta reperibilità dei componenti, un basso punto di congelamento (circa 140 °C), e proprietà termofisiche non molto diverse dal solar salt, almeno in corrispondenza di temperature distanti dal punto di congelamento. La viscosità è comunque più alta rispetto agli altri fluidi, e raggiunge valori molto elevati, intorno alle centinaia di centipoise, vicino al punto di congelamento (circa 140 °C). La stabilità termica è limitata a circa 425 °C.

Il solar salt presenta bassi costi, una relativamente alta stabilità termica, e può essere utilizzato nel range di temperatura compreso tra 280°C e 550 °C; il punto di inizio solidificazione a 238 °C è il maggiore limite applicativo.

3.3 Procedura sperimentale

La campagna sperimentale si è svolta presso i laboratori del centro ricerche ENEA Casaccia. Per ogni tipo di acciaio descritto in precedenza, sono stati preparati quattro provini per i due test di corrosione (Hitec XL® e solar salt), tre dei quali solo sono stati utilizzati per le prove, mentre il provino denominato “bianco” è stato preso come riferimento per il confronto post-trattamento. I provini sono stati tagliati e sottoposti a lappatura, per ottenere superfici uniformi e lisce, in modo da non presentare irregolarità dovute al taglio, scheggiature e deformazioni. Dopo la fase di lappatura, i provini sono stati puliti con acqua deionizzata (acqua Millipore) e sapone, poi tamponati e asciugati con carta assorbente e successivamente lavati in alcool etilico (grado tecnico) e acetone (grado tecnico) sotto cappa chimica aspirata per essere poi posti in stufa a circa 65°C per qualche minuto (Figura 2).

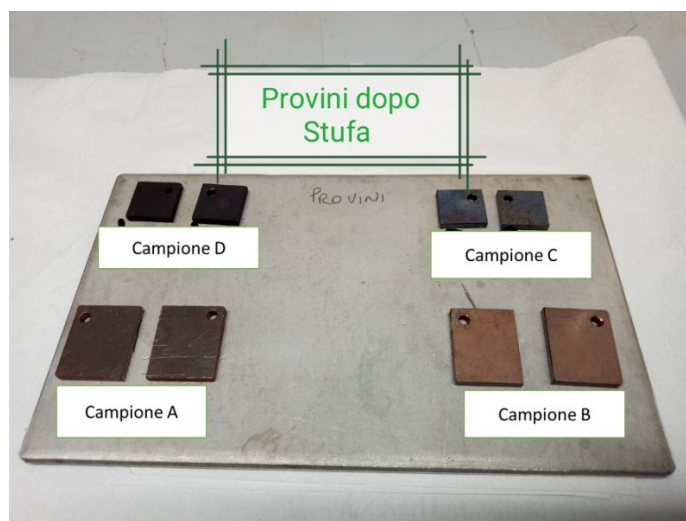


Figura 2 – Provini di acciaio puliti e pronti per essere sottoposti alle prove di corrosione

I provini di acciaio hanno una dimensione di 3 x 2.5 cm e hanno uno spessore di circa 3mm. Su ciascun provino è stato effettuato un foro in un angolo, in maniera tale da agganciarli al porta-campioni e facilitarne il posizionamento all'interno del reattore (Figura 3).

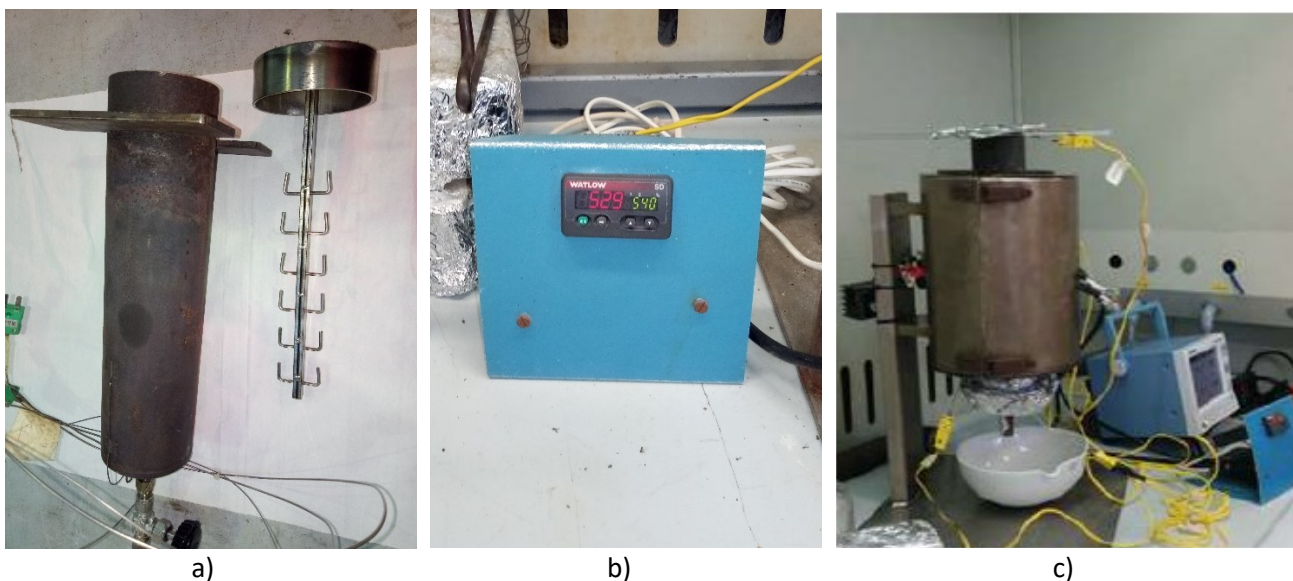


Figura 3 – Set-up sperimentale per le prove di corrosione: provini di acciaio nel porta-campioni a) ed inseriti nel reattore b) prima di iniziare le prove di corrosione con le miscele di sale

I provini, sono stati immersi all'interno di in un reattore di acciaio inox sotto aria ad 1 bar, fornito di un sistema di riscaldamento e di controllo della temperatura (Figura 3).

Solo per la prova di corrosione con la miscela binaria solar salt, ogni 500 ore un provino per ogni tipo è stato estratto e sottoposto ad un trattamento chimico definito "descaling" per privarlo dello strato di ossido formatosi. Pesando i campioni prima e dopo il trattamento chimico è stato possibile seguire la cinetica di formazione dello strato di ossido, come descritto nella L.A 1.7. I reagenti utilizzati per l'attacco chimico variano in funzione della tipologia di acciaio utilizzato (fondamentalmente se inox o al carbonio), come descritto nel dettaglio di seguito nel paragrafo 3.3.1 [4].

La durata complessiva di ogni test è stata di 1500 ore, e le analisi morfologiche di superficie sono state effettuate solo sui campioni prelevati dal sistema sperimentale al terzo ed ultimo step per entrambe le prove.

Al termine di ogni test i provini sono stati raffreddati e lavati in acqua deionizzata calda circa a 50°-70°C (acqua millipore) per allontanare l'eccesso di sale depositatosi sulle superfici dopo il raffreddamento e successivamente sono stati immersi in acqua per circa 15-30 min. L'eccesso di acqua rimasta sulla superficie è stato poi tamponato con carta assorbente e successivamente i provini sono stati immersi in acetone di grado tecnico per qualche secondo; infine, come ultimo passaggio della fase di pulizia, i provini sono stati tenuti per 1 minuto circa in stufa a 65°C. Le fasi di pulizia dei provini dopo le prove di corrosione sono illustrate in Figura 4.

I provini sono stati quindi pesati nuovamente e poi sottoposti all'analisi morfologica SEM/EDS e XRD, come descritto nella L.A.1.7. Tali analisi consentono di studiare ed osservare lo strato di ossido eventualmente formatosi e quindi evidenziare eventuali criticità.

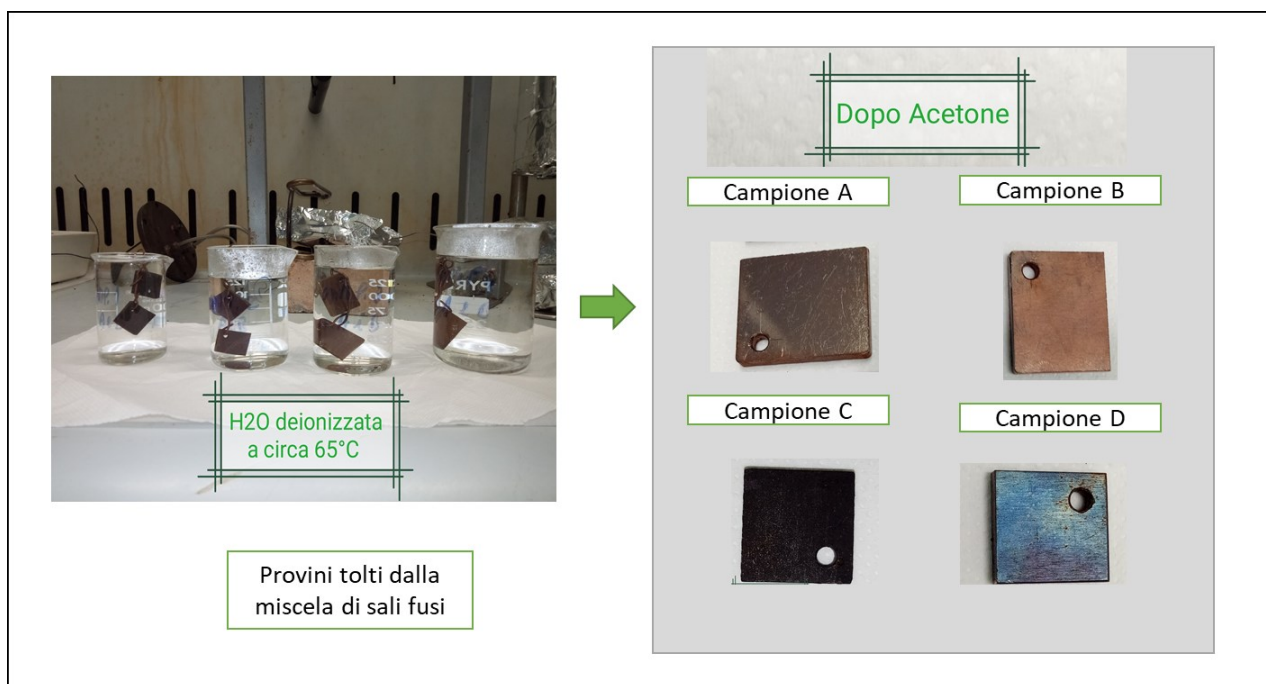


Figura 4 – Lavaggio dei provini dopo 1500 ore in miscela di sali fusi

In Tabella 7 sono riassunte tutte le prove effettuate suddivise per miscela, temperatura e tempo di permanenza nel reattore.

Tabella 7 – Riassunto prove di compatibilità effettuate

Campione	Descrizione	Miscela	T (°C)	Tempo (h)
A	AISI 316 L	-	-	-
B	AISI 430 SS	-	-	-
C	T 91	-	-	-
D	516 Gr 70	-	-	-
Ternaria A1	AISI 316 L	HITEC XL®	420	1500
Ternaria B1	AISI 430 SS	HITEC XL®	420	1500
Ternaria C1	T 91	HITEC XL®	420	1500
Ternaria D1	516 Gr 70	HITEC XL®	420	1500
Binaria A1	AISI 316 L	Solar salt	550	500
Binaria A2	AISI 316 L	Solar salt	550	1000
Binaria A3	AISI 316 L	Solar salt	550	1500
Binaria B1	AISI 430 SS	Solar salt	550	500
Binaria B2	AISI 430 SS	Solar salt	550	1000
Binaria B3	AISI 430 SS	Solar salt	550	1500
Binaria C1	T 91	Solar salt	550	500
Binaria C2	T 91	Solar salt	550	1000
Binaria C3	T 91	Solar salt	550	1500
Binaria D1	516 Gr 70	Solar salt	550	500
Binaria D2	516 Gr 70	Solar salt	550	1000
Binaria D3	516 Gr 70	Solar salt	550	1500

3.3.1 Descaling dei provini

La tecnica di “descaling” viene effettuata con attacchi chimici, utilizzando soluzioni differenti a seconda della tipologia di acciaio sottoposto al test di corrosione [4].

Per gli acciai inossidabili sono previsti due step:

- Il primo passaggio consiste nel porre i provini in soluzione contenente idrossido di sodio (NaOH) e permanganato di potassio (KMnO₄). La soluzione deve essere mantenuta in ebollizione per 30-40min (1 litro di soluzione contiene 180g di NaOH e 30g di KMnO₄ e, per la preparazione, si porta ad 1 litro con H₂O deionizzata (H₂O Millipore)).
- Il secondo passaggio consiste nel porre i provini dopo lo step 1 in soluzione contenente Ammonio citrato ((NH₄)₂C₆H₆O₇). 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 H₂O deionizzata.

Tra i due passaggi si effettua un lavaggio con H₂O deionizzata e, per garantire l’efficacia dell’azione, si ripetono nuovamente i passaggi sopradescritti, facendo anche uso di una spazzola morbida per facilitare l’eliminazione dei prodotti della corrosione.

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

Nella Figura 5 sono mostrati i provini dei campioni A, B C e D, estratti dopo 500 e 1000 ore dalla miscela di solar salt a 550°C, dopo il trattamento di descaling sopradescritto. Nella Figura 6 sono invece mostrati i provini estratti dopo 1500 ore di trattamento.

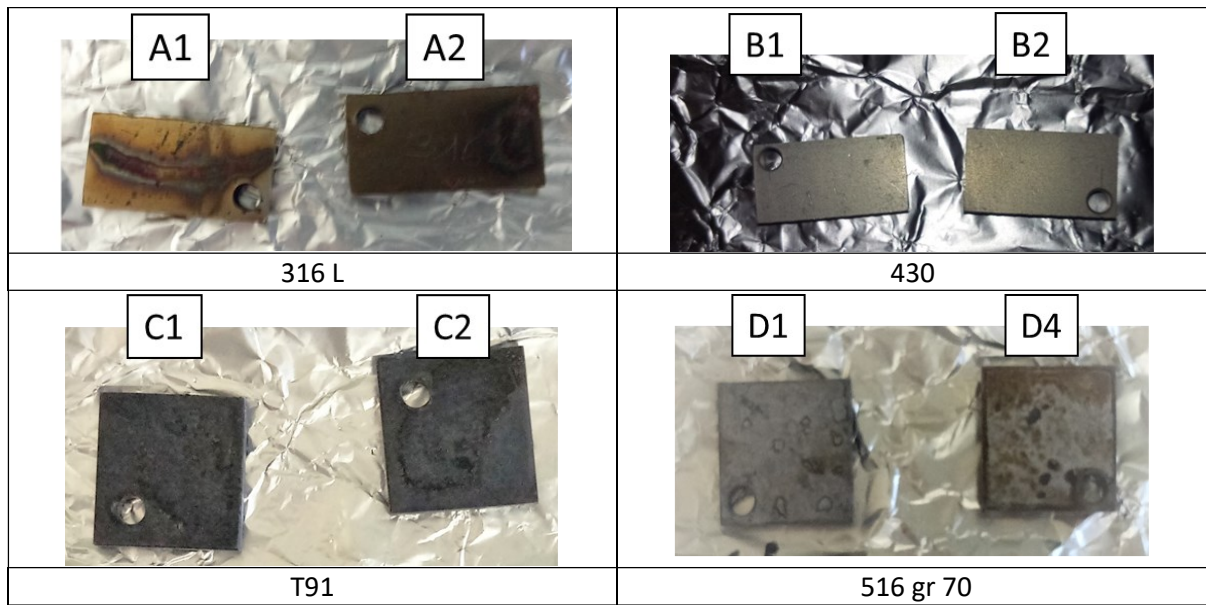


Figura 5 –Provini di acciaio dei campioni A, B, C e D sottoposti al trattamento di descaling dopo 500 (a sinistra) e dopo 1000 ore (a destra) di immersione nella miscela solar salt a 550°C.



Figura 6 - Provini di acciaio dei campioni A3, B3, C3 e D3 sottoposti al trattamento di descaling dopo 1500 (fine prova) di immersione nella miscela solar salt a 550°C.

4 Caratterizzazione chimico-fisica sali sottoposti a test di corrosione

Per verificare eventuali effetti di inquinamento sulle miscele a causa dei fenomeni corrosivi sui provini, a fine prova le due miscele di sali utilizzate sono state caratterizzate in termini di proprietà termofisiche (calore specifico, punti di inizio solidificazione e congelamento, viscosità dinamica) e di composizione chimica (analisi MP-AES). Di seguito sono riportati i risultati delle analisi effettuate.

4.1 Metodi caratterizzazione chimico-fisica

4.1.1 Punti di inizio solidificazione e congelamento

Per la determinazione del calore specifico e dei punti di fusione (liquidus – solidus) delle miscele di sali è stato utilizzato un calorimetro differenziale DSC (Differential Scanning Calorimetry, DSC1, Mettler Toledo), vedi Figura 7. Lo strumento è stato predisposto posizionando sugli alloggiamenti due crogioli identici di alluminio scelti in modo da resistere alle temperature di prova senza interagire con il campione in esame. Uno dei due crogioli viene lasciato vuoto come riferimento per la misura differenziale.

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



Figura 7 - DSC from METTLER TOLEDO presente nei laboratori ENEA-Casaccia; sulla destra il particolare dell'alloggiamento dei crogioli.

4.1.2 Spettroscopia a emissione atomica al plasma a microonde

Per verificare eventuali effetti di inquinamento sulle miscele a causa dei fenomeni corrosivi sui provini, a fine prova i sali sono stati caratterizzati in termini di composizione chimica, utilizzando la spettroscopia a emissione atomica al plasma a microonde (MP AES 4210- Agilent, Figura 8).



Figura 8 - MP AES 4210- Agilent presente nei laboratori ENEA Casaccia

La spettroscopia atomica si riferisce ad una serie di tecniche analitiche utilizzate per determinare la composizione elementare di un campione esaminando il suo spettro elettromagnetico o il suo spettro di massa. Le tecniche che identificano un elemento analita dal suo spettro elettromagnetico includono la spettroscopia di assorbimento atomico a fiamma (FAAS), la spettroscopia di emissione ottica al plasma accoppiato induttivamente (ICP-OES) e la spettroscopia di emissione atomica al plasma a microonde (MP-AES). Le tecniche spettroscopiche che identificano un elemento tramite il suo spettro di massa includono la spettrometria di massa al plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS) e la spettrometria di massa al plasma accoppiato induttivamente a triplo quadrupolo (ICP-QQQ).

La spettroscopia di emissione atomica al plasma a microonde è una tecnica di emissione atomica che si basa sul fatto che un atomo eccitato di un elemento specifico emette luce in uno schema caratteristico di lunghezze d'onda (spettro di emissione) mentre ritorna allo stato fondamentale. Le fonti di emissione atomica includono il microonde al plasma (MP) e plasma ad argon accoppiato induttivamente (ICP), che sono entrambi sorgenti ad alta temperatura, e quindi eccellenti sorgenti di eccitazione per la spettroscopia di emissione atomica. Il plasma a microonde alimentato con azoto raggiunge temperature prossime a 5.000 K. A queste temperature l'emissione atomica è forte, producendo eccellenti limiti di rivelazione e un intervallo dinamico lineare per la maggior parte degli elementi. All'interno di uno strumento MP-AES, l'energia a microonde generata da un magnetron industriale viene utilizzata per formare un plasma di azoto. L'utilizzo di un campo magnetico anziché elettrico per l'eccitazione genera un plasma molto robusto, in grado di gestire un'ampia gamma di tipi di campioni. Una guida d'onda a microonde ottimizzata crea campi elettromagnetici concentrati alla torcia. Quindi un campo magnetico assiale e un campo elettrico radiale si concentrano e contengono l'energia a microonde per creare un plasma.

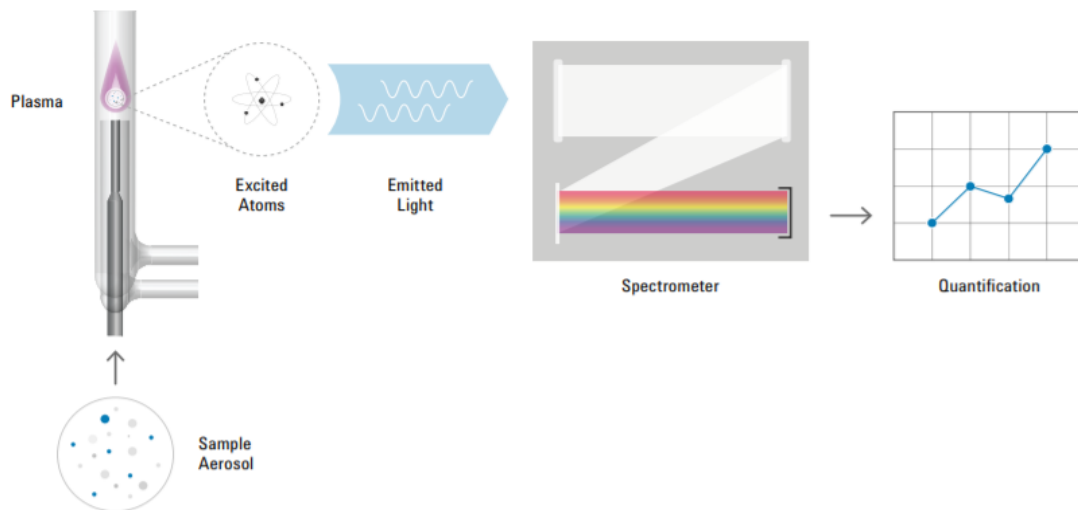


Figura 9 - MP-AES Spettroscopia a emissione atomica al plasma a microonde – schema di funzionamento

Introduzione del campione.

Un aerosol viene creato da un campione liquido utilizzando un nebulizzatore e una camera di nebulizzazione. L'aerosol viene quindi introdotto al centro del plasma caldo. L'aerosol si asciuga, si decompone e viene quindi atomizzato. Gli atomi eccitati emettono luce a lunghezze d'onda caratteristiche per ciascun elemento tornando agli stati energetici inferiori.

L'emissione del plasma viene diretta verso un monocromatore a scansione rapida. La gamma di lunghezze d'onda selezionata viene visualizzata sul rilevatore CCD ad alta efficienza. Tale rilevatore misura simultaneamente sia gli spettri che lo sfondo per una precisione ottimale.

MP-AES quantifica la concentrazione di un elemento in un campione confrontando la sua emissione con quella delle concentrazioni note dell'elemento, tracciate su una curva di calibrazione. Il risultato finale dell'analisi è la concentrazione dell'elemento nel campione.

Le parti che compongono lo spettrometro ad emissione atomica al plasma di azoto sono le seguenti:

- MP AES 4210.
- Compressore aria/generatore di N₂.
- Autocampionatore
- PC.

La torcia è costituita da iniettore (parte interna), Plasma (parte intermedia) e Cuscinetto, che evita il contatto diretto del plasma con le pareti della torcia stessa (Figura 10).

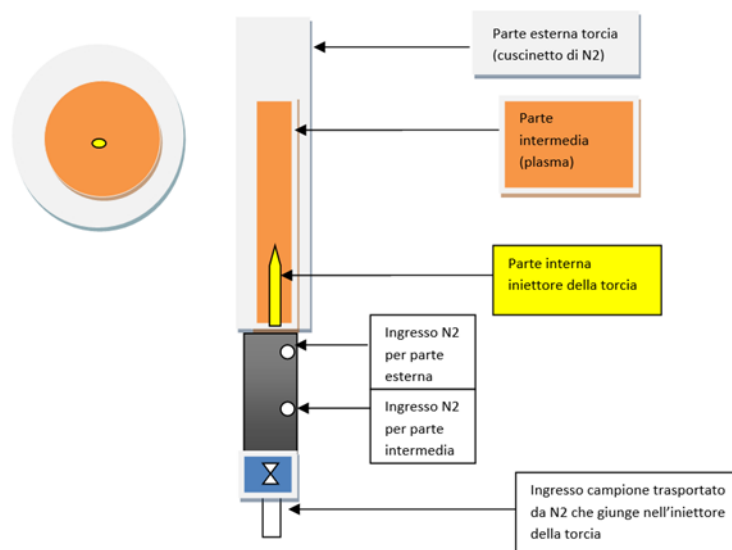


Figura 10 - MP-AES Spettroscopia a emissione atomica al plasma a microonde – dettaglio della torcia dello strumento

I campioni sottoposti alle misure con MP AES sono stati preparati e sciolti in soluzione acquosa acidificata con HNO₃ concentrato.

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

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

4.2.1 Punti di fusione e solidificazione

Attraverso analisi DSC sono stati stimati i punti di inizio liquefazione e di inizio solidificazione di entrambe le miscele sottoposte alle prove di corrosione, ma qui viene riportato solo il risultato per il solar salt, in quanto per la miscela Hitec XL® è stato difficile determinare con esattezza gli onset.

In Figura 11 sono riportati i picchi relativi alla miscela binaria di nitrato di sodio e potassio; il primo picco rappresenta la fusione in cui la temperatura di inizio liquefazione è pari a 206°C, il successivo corrisponde invece a quella di inizio solidificazione che è pari a 228 °C. Nel picco di solidificazione si nota uno sdoppiamento, che è attribuibile al fatto che la miscela non è eutettica; nel picco di fusione invece non è presente lo sdoppiamento, probabilmente perché la velocità di fusione è maggiore di quella di solidificazione.

Le temperature risultano inferiori rispetto a quelle misurate per la miscela binaria non sottoposta a trattamenti termici: ciò è dovuto alla presenza di nitriti formati nella miscela a seguito di un inizio di degradazione termica a temperature elevate.

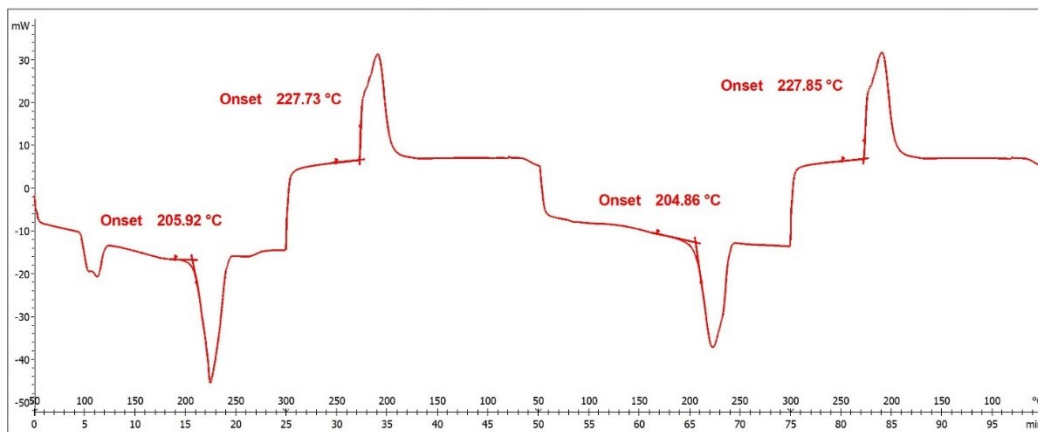


Figura 11 – Analisi DSC su solar salt sottoposto a prova di corrosione per 1500 ore: sono evidenziati i punti di inizio solidificazione e liquefazione. La misura è stata effettuata utilizzando N₂ come carrier gas, con un flusso di 40ml/min.

4.2.2 MP AES

Le analisi MP AES sono state eseguite per rilevare la presenza, anche a concentrazioni molto basse, di metalli pesanti nei sali sottoposti ai test di corrosione. Come è possibile notare dalla Figura 12 e dalla Tabella 8, nella miscela Hitec XL® solo una piccola quantità di metalli pesanti, considerata come trascurabile, è presente.

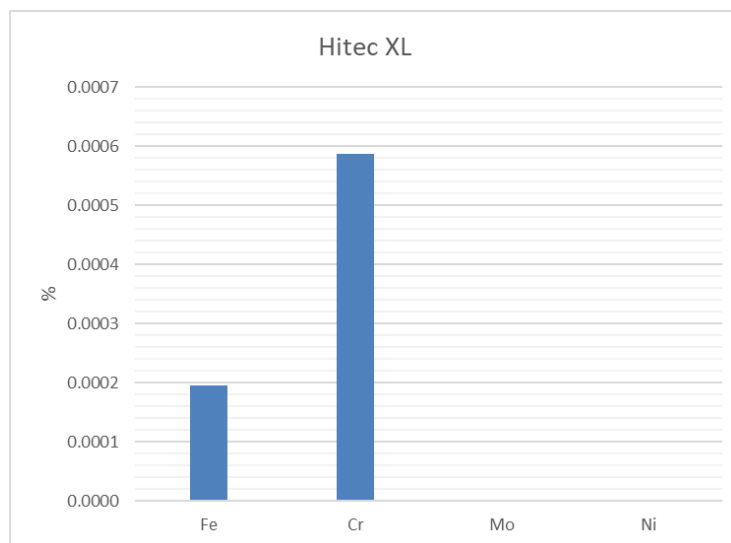


Figura 12 – Hitec XL® - Risultati analisi MP AES

Tabella 8 - Hitec XL® - Risultati analisi MP AES

metalli pesanti	ppm rilevati	g	% sul tot
Fe	0.01	0.000001	0.00019592
Cr	0.03	0.000003	0.00058777
Mo	nr	nr	nr
Ni	nr	nr	nr

Analogamente a quanto effettuato per la miscela ternaria sottoposta al test di corrosione, sono state eseguite analisi MS AES sulla miscela binaria dopo la prova a 1500 ore; i risultati sono mostrati in Figura 12

e in Tabella 7. Anche in questo caso è possibile affermare che la presenza di metalli pesanti è praticamente trascurabile.

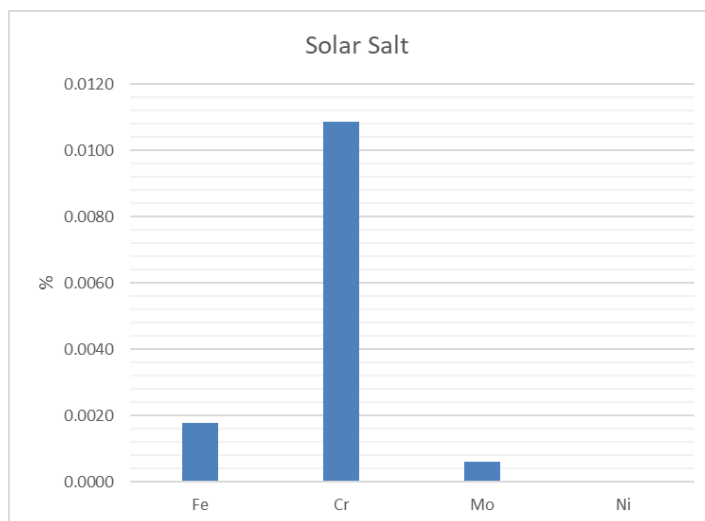


Figura 13 - Solar Salt - Risultati analisi MP AES

Tabella 9 – Solar Salt - Risultati analisi MP AES

<u>metalli pesanti</u>	ppm rilevati	g	% sul tot
Fe	0.090	9.00E-06	0.001779
Cr	0.550	5.50E-05	0.010874
Mo	0.030	3.00E-06	0.001000
Ni	0.090	9.00E-06	0.001779

5 Conclusioni

L'attività svolta nell'ambito della linea L.A.1.5 è stata focalizzata sulla valutazione della compatibilità chimica (corrosione) tra miscele di nitrati metallici bassofondenti e leghe da utilizzare per sezioni di impianto (tubi, serbatoi, scambiatori di calore) nei sistemi CSP, lavorando a temperature vicine al limite di stabilità termica dei sali considerati.

Il presente studio, insieme con i risultati descritti nella L.A. 1.7, permette l'individuazione delle migliori combinazioni fluido termovettore/materiale da costruzione in diversi intervalli operativi di temperatura ed è di particolare rilevanza per l'identificazione delle soluzioni impiantistiche migliori dal punto di vista dell'affidabilità e dei costi.

La procedura sperimentale definita nel presente lavoro è basata su prove di compatibilità tra due miscele di nitrati fusi, selezionate per rilevanza e diffusione commerciale, e quattro tipi diversi di acciaio rappresentativi dei materiali da costruzione utilizzati negli impianti CSP, per un periodo di circa 1500 ore. Il setup sperimentale è principalmente costituito da un reattore di acciaio inox operante a pressione atmosferica, fornito di un sistema di riscaldamento e di controllo della temperatura.

Le prove di compatibilità hanno riguardato tre diverse tipologie di acciai inox (AISI 316L, AISI 430 SS, T91) e un acciaio al carbonio (516 gr 70) e sono state effettuate fino alle massime temperature operative delle due miscele di sali, pari rispettivamente a 420°C per Hitec XL® e a 550°C per il solar salt.

Riguardo al ternario con il calcio (HITEX XL), che presenta un limite di temperatura di utilizzo di poco superiore ai 400 °C, è interessante studiare il comportamento di materiali poco costosi, quali l'acciaio SS 430 e una lega a contenuto di cromo medio basso, cioè il T91 (considerato un materiale intermedio prima del "carbon steel" 516 gr 70).

Per studiare la cinetica di formazione dello strato di ossido sugli acciai sottoposti a test di corrosione, solo per la prova con la miscela binaria solar salt, ogni 500 ore è stato estratto un provino per ogni tipo di acciaio, sottoposto successivamente a "descaling" chimico per eliminare lo strato di ossido formatosi e valutare la variazione di peso del provino in funzione del tempo di permanenza nella miscela di sali a temperatura. I risultati di tale attività sono descritti nella L.A 1.7, svolta dall'Università Tor Vergata.

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

L'analisi metallografica effettuata nella L.A. 1.7 ha messo in evidenza la resistenza dello strato superficiale dei vari provini metallici e l'eventuale presenza di fenomeni di pitting e di attacchi intergranulari, incoraggiando a proseguire nella ricerca di materiali da costruzione dal basso costo per sistemi operanti a temperature massime di circa 400 °C, da testare comunque per periodi maggiori di tempo.

Prove a temperature minori, sotto i 420 °C, saranno necessarie nel prossimo futuro per verificare la possibilità di utilizzare leghe a basso contenuto di cromo, meno costose e pregiate, in condizioni operative non troppo severe dal punto di vista termico e chimico.

I risultati del presente studio confermano l'interesse ad effettuare prove di corrosione per periodi più lunghi, estendendo il campo dei materiali testati.

6 Bibliografia

1. Kust, R.N., Burke, J.D., 1970. Thermal decomposition in alkali metal nitrate melts. *Inorganic Nuclear Chemistry Letters* 6, 333–335.
2. J. Wang, Y. Jiang, Y. Ni, A. Wu, J- Li. Investigation on static and dynamic corrosion behaviors of thermal energy transfer and storage system materials by molten salts in concentrating solar power plants, *Materials and corrosion*, 2019;70:102–109.
3. http://www.eureinox.it/ita/extra_lega.asp
4. 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.
5. Helmersson, M. Navas, A. Martínez-Tarifa, R. Wu, A. Backhouse "Molten nitrate corrosion testing and creep data for stainless steels", AIP Conference Proceedings 2303, 190017 (2020) <https://doi.org/10.1063/5.0031284>.
6. Kruiengaa, D. Gill "Corrosion of iron stainless steels in molten nitrate salt" *Energy Procedia* 49 (2014) 878 – 887.
7. Y. Grosu, O. Bondarchuk, A. Faik, The effect of humidity, impurities and initial state on the corrosion of carbon and stainless steels in molten HitecXL salt for CSP application. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 174 (2018) 34–41.
8. S. Sau, E. Veca, P. Tarquini, A. Tizzoni, C. Felici, B. Seubert, T. Fluri, Bonanos, G. Tzamtzis, FP7 - OPTS Project "Optimization of a Thermal Energy Storage system with integrated Steam Generator" ENERGY.2011.2.5-1: Thermal energy storage for CSP plants.
9. Bradshaw R.W., Carling R.W. - Overview of the chemical and physical properties of molten alkali nitrate salts and their effect on materials used for solar central receivers - SANDIA report SAND87-8005, May 1988.
10. Bradshaw R.W., Meeker D.E., High-temperature stability of ternary nitrate molten salts for solar thermal energy systems, *Solar Energy Materials* 1990; 21: 51-60
11. Reilly H.E., Gregory G.J. - An Evaluation of Molten-Salt Power Towers Including Results of the Solar Two Project - SANDIA report SAND2001-3674, November 2001
12. Dati ENEA
13. Y.Y. Chen, C.Y. Zhao, Thermophysical properties of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-NaNO}_3\text{-KNO}_3$ mixtures for heat transfer and thermal storage, *Solar Energy*, Volume 146, 2017, Pages 172-179, ISSN 0038-092X, <https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.02.033>.
14. Siegel N., Glatzmaier G. - Molten Salt Heat Transfer Fluids and Thermal Storage Technology - CIMTEC 2010, 5th Forum on New Materials – Montecatini Terme, Italy June 13th-18th, 2010