



Ricerca di Sistema elettrico

## Sviluppo di fluidi termici avanzati per CSP: analisi metallografiche dei materiali esposti a nuove miscele di sali fusi in condizioni dinamiche

C. D'Ottavi, E. Mansi, S. Licocchia

WP1 - LA1.8

Sviluppo di fluidi termici avanzati per CSP: analisi metallografiche dei materiali esposti a nuove miscele di sali fusi in condizioni dinamiche.

E. Mansi, C. D'Ottavi, S. Licoccia

Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche, Università degli Studi di Roma Tor Vergata (UNIRM2)

Marzo 2022

### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 – 1<sup>a</sup> annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

Progetto: Progetto 1.9 Solare Termodinamico

Linea di attività: LA 1.8 - *Sviluppo di fluidi termici avanzati per CSP: analisi metallografiche dei materiali esposti a nuove miscele di sali fusi in condizioni dinamiche*

Responsabile del Progetto: Alberto Giaconia, ENEA

# Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 MATERIALI E METODI.....	5
2.1 ACCIAI TESTATI .....	5
2.2 TEST DI CORROSIONE.....	6
2.3 ANALISI SUI PROVINI METALLICI .....	8
2.3.1 <i>Diffrazione a Raggi X (XRD)</i> .....	9
2.3.2 <i>Microscopia a Scansione Elettronica accoppiata allo Spettrometro in Dispersione Energetica (SEM-EDX)</i> .....	10
3 RISULTATI .....	13
3.1 CAMPIONI NON SOTTOPOSTI A TRATTAMENTO .....	13
3.1.1 <i>Risultati dell'analisi XRD sui campioni di acciaio vergini</i> .....	13
3.1.2 <i>Risultati dell'analisi SEM-EDX sui campioni di acciaio vergini</i> .....	14
3.2 TEST DI CORROSIONE NELLA MISCELA TERNARIA (HITEC XL).....	23
3.2.1 <i>Risultati dell'analisi XRD sui campioni di acciaio sottoposti a trattamento nella miscela ternaria (HITEC XL)</i> .....	24
3.2.2 <i>Risultati dell'analisi SEM-EDX sui campioni di acciaio sottoposti a trattamento nella miscela ternaria (HITEC XL)</i> .....	28
3.2.3 <i>Considerazione dei risultati ottenuti con la miscela ternaria</i> .....	42
3.3 TEST DI CORROSIONE NELLA MISCELA BINARIA (SOLAR SALT) E STIMA DELLA CINETICA DI FORMAZIONE DELLO STRATO DI OSSIDO .....	42
3.3.1 <i>Risultati dell'analisi XRD sui campioni di acciaio sottoposti a trattamento nella miscela binaria (Solar Salt)</i> .....	43
3.3.2 <i>Risultati dell'analisi SEM-EDX sui campioni di acciaio sottoposti a trattamento nella miscela binaria (Solar Salt)</i> .....	45
3.3.3 <i>Considerazioni sui risultati ottenuti nella miscela binaria</i> .....	60
3.4 STUDIO DELLA CINETICA DI FORMAZIONE DELLO STRATO DI OSSIDO E MODELLAZIONE DEI RISULTATI OTTENUTI .....	61
4 CONCLUSIONI.....	64
BIBLIOGRAFIA .....	65

## Sommario

L'obiettivo di questa linea di attività è lo studio della compatibilità tra materiali di scambio termico in flusso (focalizzandosi su miscele di nitrati) e materiali e componenti di impianto CSP operanti a temperature intermedie (Parabolic Trough Concentrated Solar Power). La necessità di svolgere un'attività sperimentale dedicata deriva dalla mancanza di letteratura scientifica sull'argomento, specialmente in condizioni dinamiche e nell'intervallo di temperatura tra 350 e 550°C.

L'attività è stata realizzata dal Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche dell'Università degli Studi di Roma "Tor Vergata" (UNIRM2) con l'obiettivo di effettuare analisi metallografiche (SEM/EDX/XRD) sulle diverse tipologie di acciai sottoposti a prove di compatibilità con miscele di sali fusi in condizioni dinamiche e di effettuare un'elaborazione modellistica, ove possibile, dei dati ottenuti. Le prove di compatibilità sono state condotte dal laboratorio TERIN/STSN/SCIS e descritte nel report della linea di attività L.A. 1.6. I test sono stati condotti in condizioni dinamiche, ossia immergendo i provini di acciaio nel fluido in flusso a velocità lineare di 0.7m/s e a temperatura omogenea.

Lo studio delle proprietà di compatibilità fra fluidi termovettori e materiali e componenti di impianto CSP è di particolare rilevanza per la valutazione della sostenibilità tecnico economica della tecnologia solare a concentrazione. La presente attività è finalizzata ad individuare le migliori combinazioni fluido termovettore - materiale da costruzione in diversi intervalli operativi di temperatura.

Sulla base dei meccanismi tipici di corrosione, sono due i principali parametri da rilevare sperimentalmente: la dissoluzione e l'ossidazione superficiale dei componenti della lega metallica. In particolare, per quanto riguarda i processi ossidativi, è importante valutare la stabilità dello strato protettivo superficiale e la sua aderenza al bulk della lega metallica, che può portare a una protezione del materiale da fenomeni di degradazione (passivazione). Pertanto, attraverso l'analisi della velocità di corrosione, espressa come perdita di peso del provino rispetto al tempo, è possibile valutare la compatibilità, i tempi di utilizzo e gli spessori protettivi dei materiali idonei all'utilizzo in impianti CSP.

L'attività è stata articolata in una fase preliminare di trattamento dei provini metallici, forniti da ENEA e preparati nell'ambito della linea LA1.6, in accordo con i protocolli ASTM, e in una di analisi metallografiche sia dei provini vergini che di quelli sottoposti ai trattamenti finalizzate allo studio dei fenomeni corrosivi. In particolare, mediante le analisi di microscopia elettronica (SEM) sono stati evidenziati i fenomeni di corrosione eventualmente occorsi così come lo spessore e la composizione degli strati ossidati attraverso l'analisi in dispersione energetica (EDX). L'acquisizione dei diffrattogrammi di (XRD) hanno permesso l'analisi della composizione delle fasi solide negli strati ossidati oltre a fornire informazioni complementari riguardo il meccanismo di corrosione. Eventuali variazioni di peso sono state misurate.

I risultati ottenuti hanno evidenziato la formazione di fessure nel campione di carbon steel, specialmente in presenza di calcio nitrato. Inoltre, i fenomeni di ossidazione hanno generalmente seguito una cinetica non lineare, con una velocità relativamente alta nelle prime 400-500 ore seguita da piccole variazioni nello spessore dello strato di descaling, rendendo così più difficoltosa un'appropriata modellazione matematica di questo comportamento.



## 1 Introduzione

Nell'ambito degli impianti CSP i materiali più utilizzati come fluidi termovettori, sia per lo scambio che per lo stoccaggio termico, sono i sali fusi. Questi fluidi presentano infatti una serie di vantaggi rispetto agli altri materiali comunemente usati (ad esempio acqua o oli termici), sotto diversi aspetti che vanno dalle considerazioni tecnico economiche a quelle ambientali <sup>[1][2]</sup>. In quest'ottica, appare evidente la necessità di studiare la compatibilità dei principali materiali di costruzione degli impianti CSP con le varie miscele di sali fusi, in particolare miscele di nitrati.

Come già evidenziato nello stato dell'arte presentato nel report corrispondente alla linea di attività LA1.5, pressoché niente è presente nella letteratura scientifica riguardo la compatibilità fra acciai e nitrati fusi in condizioni di flusso di questi ultimi. Questi dati sono di particolare interesse in quanto si avvicinano ad una rappresentazione più realistica dei fenomeni presentati da tubi, serbatoi e valvole in impianti CSP. I test sperimentali sono stati effettuati presso i laboratori ENEA (TERIN/STSN/SCIS) del centro ricerche della Casaccia.

È qui descritta l'analisi metallografica effettuata sui provini testati, e le conclusioni tratte dai risultati delle prove di descaling.

Lo scopo delle prove di questa linea di attività è lo studio della corrosione in condizioni dinamiche ad alta temperatura degli acciai immersi in sali nitrati fusi in modo tale da scegliere l'acciaio più adatto da utilizzare negli impianti solari che usano le miscele di sali nitrati come fluidi termovettori.

## 2 Materiali e metodi

### 2.1 Acciai testati

Nell'ambito del PTR WP1 L.A. 1.6 sono stati selezionati, come materiali da sottoporre ai test di corrosione, quattro tipi diversi di acciaio, al fine di studiare la resistenza alla corrosione di diversi tipi di acciaio comunemente più utilizzati. Essi sono gli stessi utilizzati per i test in condizioni statiche oggetto delle linee LA1.5 e LA1.7. Di seguito si ribadiscono, per chiarezza, le composizioni caratteristiche per ogni tipo di acciaio scelto.

- **Campione A-** Acciaio inox austenitico **AISI 316 L**. La composizione dell'acciaio testato è riportata in **Tabella 1**.

**Tabella 1 – Composizione dell'acciaio AISI 316 L**

Elemento	(%)
<b>Cr</b>	18
<b>Ni</b>	8
<b>Mo</b>	3
<b>C</b>	≤0.08

- **Campione B-** Acciaio inox ferritico **AISI 430SS**. In **Tabella 2** sono riportate le principali proprietà fisiche così come dichiarate dal costruttore<sup>[4]</sup>.

**Tabella 2 – Composizione dell'acciaio AISI 430 SS**

Elemento	(%)
<b>Cr</b>	16-18
<b>C</b>	≤0.08

- **Campione C-** Acciaio legato **T91** a contenuto intermedio di cromo. La composizione dell'acciaio è riportata in Tabella 3<sup>[5]</sup>, viene generalmente utilizzato in applicazioni che richiedono un'elevata resistenza al creep e in regimi di scorrimento viscoso a caldo in genere. In particolare, data la sua resistenza al vapore ad alte temperature, viene spesso impiegato nei generatori di vapore (caldaie etc.), ma trova impiego anche nei reattori nucleari di IV generazione dove il materiale è sottoposto ad elevate temperature ed elevate dosi di irraggiamento neutronico<sup>[6]</sup>.

**Tabella 3 – Composizione dell'acciaio T91**

<i>Elemento</i>	<i>(%)</i>
<b>Cr</b>	9
<b>Ni</b>	0.4
<b>Mo</b>	1
<b>C</b>	0.08

- **Campione D** – Acciaio al carbonio **AISI 516 Gr 70**. L'acciaio selezionato per i test ha un tenore di carbonio variabile tra lo 0.05 e il 2.1 %.

## 2.2 Test di corrosione

Le prove per testare la compatibilità degli acciai selezionati con le miscele di sali fusi ad oggi principalmente utilizzati nell'ambito CSP, sono state condotte utilizzando un apposito setup sperimentale per test in dinamico, come descritto in dettaglio nella L.A. 1.6, assemblato presso i laboratori del centro ricerche ENEA Casaccia afferenti al dipartimento TERIN/STSN/SCIS, e costruito nell'ambito del progetto europeo SFERA III (GA 823802).

Tre provini per ogni tipo di acciaio sono stati immersi per 1200 ore in due diverse miscele di sali fusi, ognuna ad una temperatura diversa, in flusso dinamico, mantenendo il bulk ad una temperatura costante.

Nello specifico, sono state condotte due campagne sperimentali distinte; una a 400°C circa, utilizzando come fluido una miscela ternaria composta da calcio, potassio e sodio nitrato commercialmente nota come HITEC XL® e una seconda a 550°C con una miscela binaria commercialmente nota come Solar Salt composta da potassio e sodio nitrato. Alla fine di ogni test i campioni sono stati sottoposti ad un opportuno trattamento di lavaggio in acqua deionizzata a caldo e poi in acetone, al fine di rimuovere l'eccesso di sale rimasto sui provini. In Tabella 4 sono stati riportati schematicamente i vari trattamenti effettuati con i relativi campioni.

**Tabella 4 – Trattamenti effettuati**

Campione	Descrizione	Miscela	T (°C)	Tempo (h)
<b>A</b>	AISI 316 L	-	-	-
<b>B</b>	AISI 430 SS	-	-	-
<b>C</b>	T 91	-	-	-
<b>D</b>	516 Gr 70	-	-	-
<b>HITEC XL- A1</b>	AISI 316 L	Hitec XL <sup>®</sup>	400	500
<b>HITEC XL- A2</b>	AISI 316 L	Hitec XL <sup>®</sup>	400	1000
<b>HITEC XL- A3</b>	<b>AISI 316 L</b>	Hitec XL <sup>®</sup>	<b>400</b>	<b>1200</b>
<b>HITEC XL- B1</b>	AISI 430 SS	Hitec XL <sup>®</sup>	400	500
<b>HITEC XL- B2</b>	AISI 430 SS	Hitec XL <sup>®</sup>	400	1000
<b>HITEC XL- B3</b>	<b>AISI 430 SS</b>	<b>Hitec XL<sup>®</sup></b>	<b>400</b>	<b>1200</b>
<b>HITEC XL- C1</b>	T 91	Hitec XL <sup>®</sup>	400	500
<b>HITEC XL- C2</b>	T 91	Hitec XL <sup>®</sup>	400	1000
<b>HITEC XL- C3</b>	<b>T 91</b>	<b>Hitec XL<sup>®</sup></b>	<b>400</b>	<b>1200</b>
<b>HITEC XL- D1</b>	516 Gr 70	Hitec XL <sup>®</sup>	400	500
<b>HITEC XL- D2</b>	516 Gr 70	Hitec XL <sup>®</sup>	400	1000
<b>HITEC XL- D3</b>	<b>516 Gr 70</b>	<b>Hitec XL<sup>®</sup></b>	<b>400</b>	<b>1200</b>
<b>Solar Salt- A1</b>	AISI 316 L	Solar Salt	550	500
<b>Solar Salt- A2</b>	AISI 316 L	Solar Salt	550	1000
<b>Solar Salt- A3</b>	<b>AISI 316 L</b>	<b>Solar Salt</b>	<b>550</b>	<b>1200</b>
<b>Solar Salt- B1</b>	AISI 430 SS	Solar Salt	550	500
<b>Solar Salt- B2</b>	AISI 430 SS	Solar Salt	550	1000
<b>Solar Salt- B3</b>	<b>AISI 430 SS</b>	<b>Solar Salt</b>	<b>550</b>	<b>1200</b>
<b>Solar Salt- C1</b>	T 91	Solar Salt	550	500
<b>Solar Salt- C2</b>	T 91	Solar Salt	550	1000
<b>Solar Salt- C3</b>	<b>T 91</b>	<b>Solar Salt</b>	<b>550</b>	<b>1200</b>
<b>Solar Salt- D1</b>	516 Gr 70	Solar Salt	550	500
<b>Solar Salt- D2</b>	516 Gr 70	Solar Salt	550	1000
<b>Solar Salt- D3</b>	<b>516 Gr 70</b>	<b>Solar Salt</b>	<b>550</b>	<b>1200</b>

Sui campioni forniti dall'ENEA alla fine di ogni test (A3, B3, C3 e D3 per HITEC XL e Solar Salt) è stata effettuata l'analisi metallografica presso il dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche dell'Università degli Studi di Roma "Tor Vergata" (UNIRM2).

Un campione per ogni tipologia di acciaio non sottoposto ai test è stato analizzato ed utilizzato come materiale di riferimento da confrontare con i rispettivi provini trattati, per meglio mettere in evidenza eventuali cambiamenti strutturali e morfologici nel materiale esaminato.

L'analisi diffrattometrica è stata effettuata sui campioni tal quali, solamente lavati dall'eccesso di sale a seguito della prova, mentre, prima dell'analisi SEM-EDX, una faccia di ogni provino è stata lucidata con pasta diamantata su carta speciale al fine di rimuovere l'ossido superficiale e quindi massimizzare l'informazione ottenuta dallo strumento.

I test di corrosione condotti hanno anche permesso lo studio della cinetica di formazione dello strato di ossido. Come descritto nella L.A. 1.6, infatti, sono stati immersi 3 provini diversi per ogni tipologia di acciaio in esame, denominati con i numeri 1, 2 e 3 per indicare la durata di permanenza nel setup sperimentale a contatto con il sale fuso a tre tempi diversi.

Un provino di ogni tipo è stato quindi tolto e sottoposto ad un trattamento chimico definito “descaling” finalizzato alla rimozione dell’eventuale strato di ossido formato<sup>[8]</sup>. Dalla differenza di peso del campione prima e dopo il “descaling” è possibile avere una stima della cinetica di formazione dello strato di ossido. Il trattamento di descaling è stato effettuato in accordo con la normativa presente nella letteratura scientifica e varia al variare della tipologia di acciaio in esame, come descritto in dettaglio nel report della linea di attività L.A. 1.6.

I campioni tolti dal sistema sperimentale nei primi due periodi di campionamento sono stati sottoposti direttamente al trattamento di descaling mentre i provini finali, essendo anche destinati all’analisi morfologica SEM e XRD, sono stati prima analizzati e quindi sottoposti a descaling.

Dalla perdita in peso dopo il descaling (considerando i campioni non usati come punto iniziale) viene quantificato lo strato di ossido formato, e i risultati ottenuti su campioni testati a tempi diversi permettono di avere informazioni sull’evoluzione dello strato di ossido nel tempo e quindi sulla cinetica di formazione, come descritto in dettaglio nel paragrafo 3.4.

### 2.3 *Analisi sui provini metallici*

Per studiare la compatibilità degli acciai testati con le diverse miscele di sali fusi, sono state utilizzate tecniche strumentali comunemente utilizzate nello studio di matrici metalliche, come la microscopia elettronica a scansione accoppiata alla spettrometria in dispersione energetica (SEM-EDX) e la diffrazione di raggi X (XRD). Lo scopo dello studio è stato quello di mettere in evidenza eventuali modifiche morfologiche e chimiche che possono avvenire nella struttura del metallo in esame a seguito dei test di corrosione in dinamico effettuati sopra riportati.

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

Come descritto in precedenza, a valle dei test di corrosione, i campioni finali dei test di corrosione nelle due diverse miscele di sali fusi sono stati analizzati presso il Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche dell’Università degli Studi di Roma “Tor Vergata” (UNIRM2).

Dopo un’accurata attività sperimentale preliminare, è stato possibile stabilire la procedura analitica più opportuna da seguire sia in termini strumentali che di eventuali trattamenti preliminari da effettuare sui campioni. In particolare, al fine di ottimizzare le informazioni contenute nei provini in esame, è stato deciso di effettuare un trattamento preliminare di pulizia di una faccia del campione prima dell’analisi al microscopio elettronico (SEM). In accordo con quanto riportato nel report dell’accordo di programma PAR 2014<sup>[12]</sup>, mediante lappatura con pasta diamantata, lo strato di ossido eventualmente formato viene rimosso permettendo di ottenere immagini in cui sia ben distinto rispetto la matrice metallica.

Infatti, studiando il campione posizionato di taglio rispetto alla faccia lappata, lavata ed essiccata, non solo è stato possibile quantificare lo strato di ossido e determinarne la bontà o meno dell’adesione alla matrice metallica, ma anche mettere in evidenza eventuali modifiche strutturali nel bulk dell’acciaio.

Di seguito sono riportate, per completezza, le tecniche strumentali utilizzate, evidentemente uguali a quanto già descritto nella linea LA1.7.

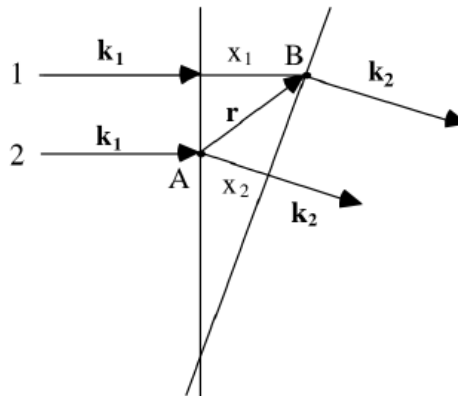
### 2.3.1 Diffrazione a Raggi X (XRD)

I raggi X hanno lunghezze d'onda comparabili alle distanze interatomiche ed è quindi possibile determinare la struttura molecolare di una sostanza misurando l'intensità diffratta di un campione su cui si è inviata l'intensità proveniente da un'opportuna sorgente di raggi X, con un opportuno rivelatore.

I raggi X vengono prodotti dalla decelerazione, in materiali pesanti, di elettroni emessi per effetto termoelettrico da un filamento metallico incandescente e accelerati da una differenza di potenziale generato da uno specifico anticatodo ovvero da una griglia di un materiale tenuto a un potenziale maggiore rispetto al filamento. Ogni lampada, caratterizzata da una coppia filamento-anticatodo, ha un caratteristico profilo di emissione e quindi uno specifico range di lavoro.

Quando il fascio di RX incide su un qualsiasi materiale ad angolo diverso da zero, il principale fenomeno osservabile è la diffrazione che permette di correlare misure d'intensità alla struttura del campione.

Secondo la teoria classica, elaborata da Thomson, un elettrone colpito da una radiazione elettromagnetica riemette onde alla stessa lunghezza d'onda, e quindi senza scambi energetici, ma con direzione diversa da quella incidente (Figura 1). In accordo con le leggi di Maxwell, il campo elettrico dell'onda diffratta è perpendicolare alla direzione di propagazione ed è scomponibile rispetto a due assi perpendicolari con due fasi diverse: le onde diffuse da atomi in posizioni diverse avranno dunque la stessa lunghezza d'onda ma mostreranno un diverso sfasamento delle fasi, e proprio sfruttando la dipendenza di questo fenomeno dalla posizione degli atomi e quindi dalla loro struttura che è possibile correlare misure d'intensità alla struttura di un campione.



**Figura 1– Rappresentazione schematica dell'onda diffratta**

Ciò che sperimentalmente si va a misurare è l'intensità della radiazione diffratta in funzione di un parametro, detto appunto di scattering ( $q$ ), funzione dell'energia dell'onda incidente e dell'angolo di incidenza. Le misure possono quindi essere effettuate sia scansione angolare (ADX) che energetica (EDXD).

Lo strumento utilizzato, riportato in **Figura 2**, è un diffrattometro X'Pert dotato di una sorgente costituita da un filamento di rame che produce lo spettro energetico sotto riportato (**Figura 3**).



Figura 2 – Immagine dello strumento di diffrazione utilizzato

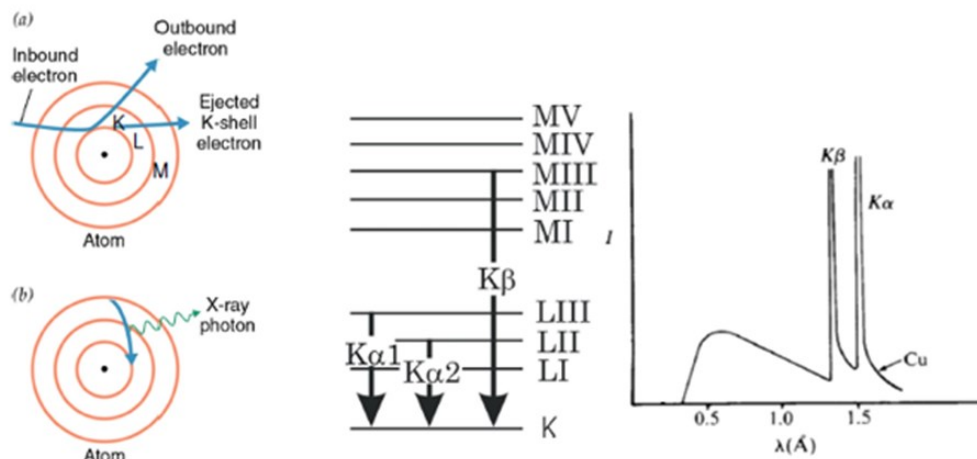


Figura 3–Rappresentazione schematica della sorgente

### 2.3.2 Microscopia a Scansione Elettronica accoppiato allo Spettrometro in Dispersione Energetica (SEM-EDX)

Il microscopio a scansione elettronica è un tipo di microscopio elettronico che utilizza come sorgente luminosa un fascio di elettroni focalizzato. In particolare, viene sfruttata l'interazione tra il fascio di elettroni e gli atomi costituenti il materiale in esame, essendo le lunghezze d'onda comparabili a quelle interatomiche. È una tecnica non distruttiva che permette l'analisi di campioni di dimensioni estremamente ridotte.

Gli elettroni sono emessi da un filamento metallico (in genere Tungsteno) e accelerati da una differenza di potenziale variabile tra 0,3 e 30 KeV. Il fascio di elettroni accelerato viene convogliato da diverse lenti magnetiche che controllano il fascio elettronico che raggiunge l'obiettivo e le lenti obiettivo che determinano il fascio di elettroni incidente sulla superficie del campione.

Dall'interazione sorgente- campione i principali segnali prodotti sono:

- Elettroni retrodiffusi (Back scattered electron **BSE**) generati dall'interazione elastica tra gli elettroni del fascio e nuclei degli atomi costituenti il campione. Vengono raccolti dal Back Scatter Detector (BSE) e permettono di ottenere un'immagine compositiva, nella quale la scala di grigio è funzione della composizione del campione; le zone più scure corrisponderanno ad elementi più leggeri mentre quelle più chiare ad elementi a peso atomico maggiore. Dall'analisi degli elettroni retrodiffusi è quindi possibile avere indicazioni sulla composizione chimica del campione analizzato;

- Elettroni secondari (Secondary electrons SE) emessi dal materiale in esame a seguito dell'impatto con gli elettroni del fascio. Trattandosi di un'interazione anelastica, nella quale parte dell'energia viene persa, gli elettroni secondari hanno energia sensibilmente più bassa rispetto ai retrodiffusi. Solo i SE vicino alla superficie elettroni del fascio (nel range di poche decine di nm) riescono ad emergere dal campione e raggiungere il detector. L'immagine ottenibile sfruttando il detector per elettroni secondari (SED) non restituisce informazioni composizionali ma presenta maggiori dettagli superficiali e quindi dà informazioni sulla morfologia del campione;
- Raggi-X che presentano un'energia caratteristica e permettono di identificare gli elementi che costituiscono il campione. Nel microscopio elettronico quest'analisi viene realizzata misurando l'energia e la distribuzione delle intensità dei raggi X generati dal fascio elettronico sul campione utilizzando un rivelatore a dispersione di energia (energy dispersive spectroscopy **EDX**).

L'immagine che si ottiene è data dalla scansione che il fascio elettronico finemente focalizzato esegue sulla superficie del campione da analizzare. Il microscopio opera in alto vuoto ( $10^{-2}$ - $10^{-3}$  Pa): in queste condizioni si possono ottenere immagini ad elevati ingrandimenti con un potere risolutivo dell'ordine di 1 nm.

La microscopia a scansione elettronica è una tecnica molto utilizzata nell'analisi morfologica di superfici metalliche o di materiali conduttivi.

La configurazione e la disposizione dei rivelatori dei due tipi di elettroni emessi sono tali che vengono sfruttate al meglio le peculiarità del meccanismo di emissione. In particolare, gli elettroni secondari vengono utilizzati per la costruzione di immagini ingrandite fino a 200.000x e risolte fino a 5nm. La corrente elettronica emessa è raccolta dai rivelatori e amplificata contemporaneamente alla scansione del fascio elettronico sul campione. L'ingrandimento prodotto dal microscopio elettronico a scansione è il rapporto tra le dimensioni tra l'immagine finale prodotta e il campo esplorato dal fascio elettronico sul campione. Normalmente l'ingrandimento può andare da 10 a 200.000x e il potere risolutivo può spingersi fino a 4nm (40 Angstrom).

Accoppiato alla spettroscopia in dispersione di energia (EDX), il microscopio elettronico permette di studiare la composizione chimica del materiale in esame mediante l'identificazione e la quantificazione degli elementi che compongono l'area analizzata.

L'analisi chimica viene realizzata misurando l'energia e la distribuzione delle intensità dei raggi X generati dal fascio elettronico sul campione utilizzando un rivelatore a dispersione di energia (EDX). L'analisi che viene prodotta può essere sia dell'area che in quel momento viene ingrandita, oppure, fermando la scansione del fascio elettronico, di un punto di interesse sulla superficie del campione (spot). Dato che la porzione di spazio eccitata dal fascio elettronico, che produce lo spettro X, è un intorno del punto di pochi micron, è un potente mezzo di indagine su solidi chimicamente disomogenei a scala microscopica.

Lo strumento utilizzato (Figura 4) è un Microscopio Elettronico TESCAN VEGAN dotato della sonda EDX.



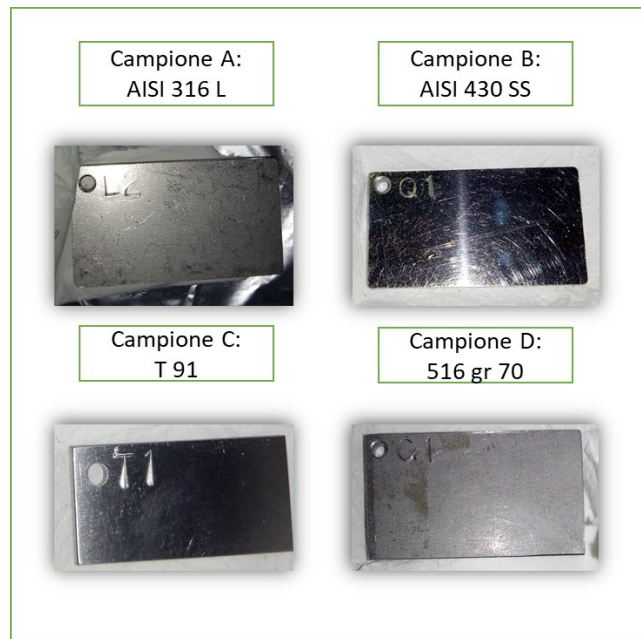


**Figura 4 – Immagine del microscopio elettronico utilizzato per l'analisi dei provini di acciaio**

## 3 Risultati

### 3.1 Campioni non sottoposti a trattamento

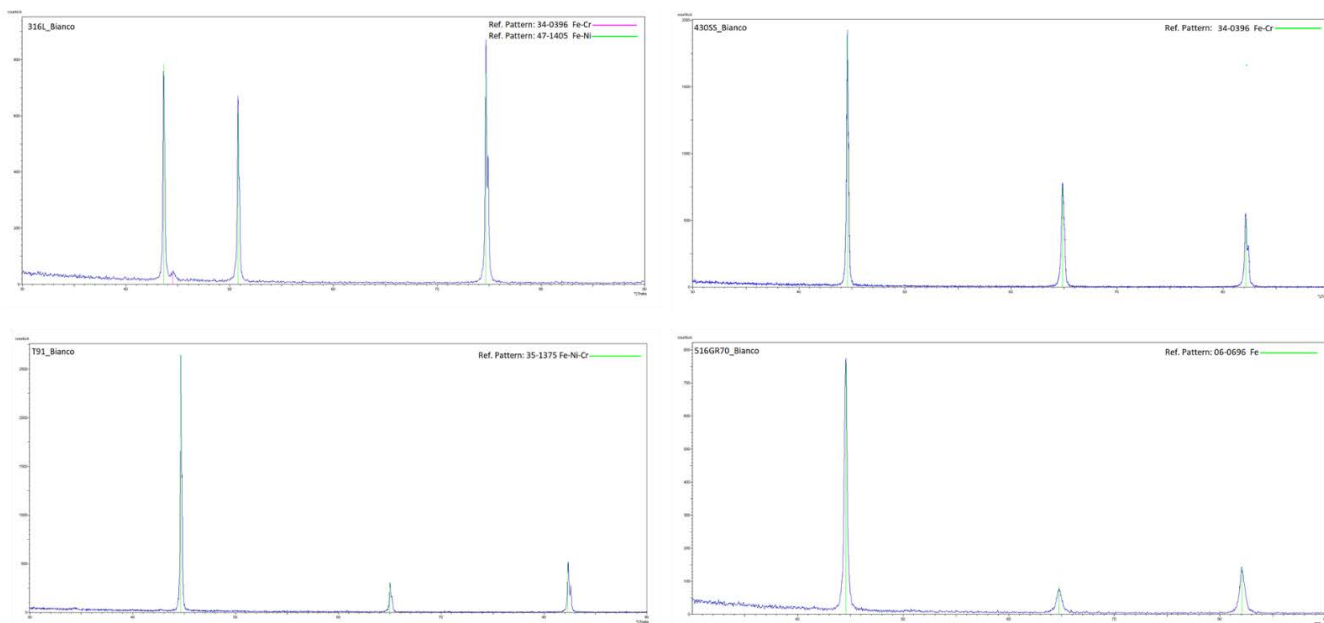
Prima di iniziare i test di corrosione, sia in statico (L.A. 1.7) che in dinamico, un campione di ogni tipologia di acciaio non trattato (**Error! Reference source not found.**) è stato analizzato e utilizzato come riferimento, già descritti nella L.A. 1.5 e qui riportati, denominati con la lettere A, B, C e D per indicare, rispettivamente, AISI 316L, AISI 430 SS, T 91 e il carbon steel 516 gr 70.



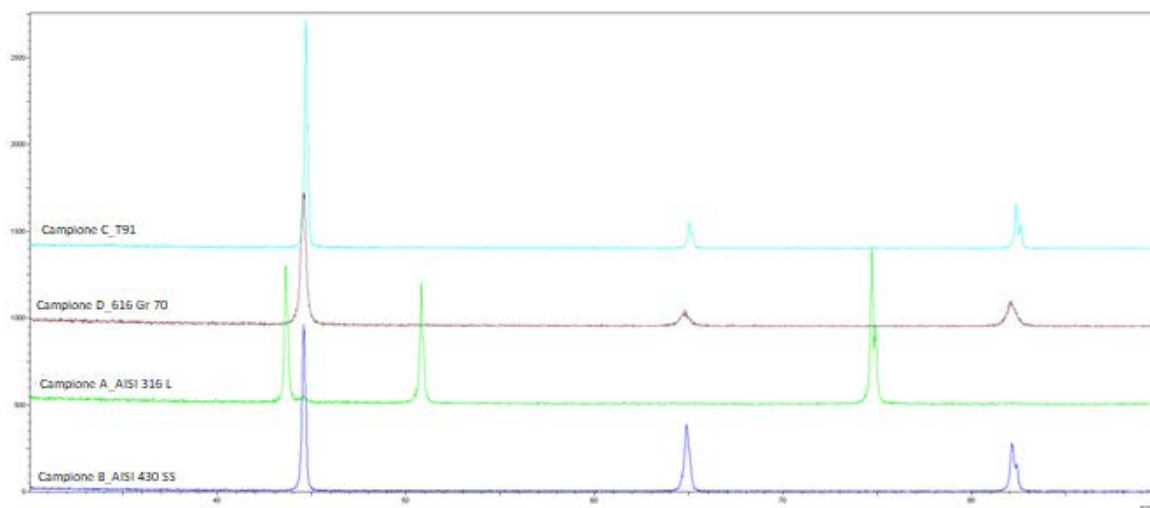
**Figura 5 – Foto dei provini metallici prima dei test di corrosione, usati come riferimento**

#### 3.1.1 Risultati dell'analisi XRD sui campioni di acciaio vergini

In **Figura 6** sono riportati i diffrattogrammi dei campioni di acciaio non sottoposti ai test di corrosione, mentre in **Figura 7** si riporta il confronto tra le misure a raggi X degli acciai. Si nota come ogni tipologia di acciaio analizzato produca uno spettro caratteristico ben distinguibile dagli altri.



**Figura 6 – Analisi XRD sui campioni vergini (campione A in alto a sinistra, campione B in alto a destra, campione C in basso a sinistra e campione D in basso a destra)**



**Figura 7 –Confronto tra i diffrattogrammi sui campioni di acciaio non trattati (campione A linea verde, campione B linea viola, campione C linea celeste e campione D linea marrone).**

I risultati ottenuti sono congruenti con la composizione dei vari tipi di acciaio testati sopra riportati (paragrafo 2.1).

### 3.1.2 Risultati dell’analisi SEM-EDX sui campioni di acciaio vergini

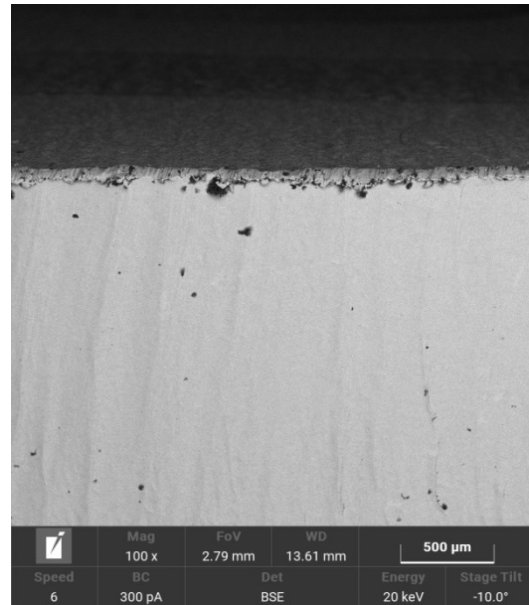
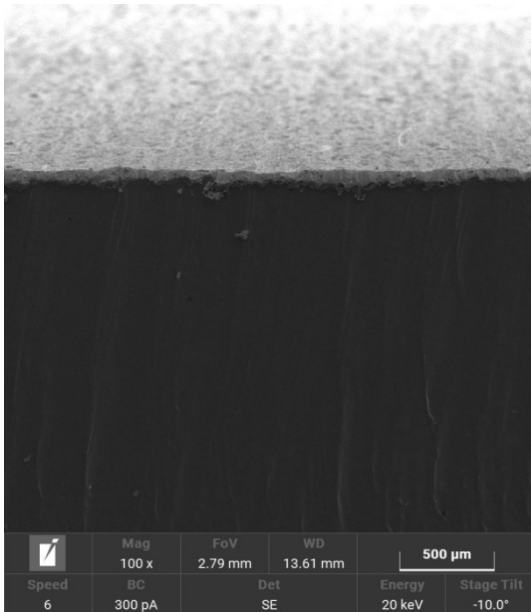
Ogni campione è stato analizzato al microscopio a scansione elettronica (SEM) e ne sono state acquisite le immagini con ingrandimenti crescenti, da una scala di 500 µm ad una di 50 µm, utilizzando sia il detector per gli elettroni retro diffusi (Back Scatter Detector – **BSE**) che quello per gli elettroni secondari (Secondary Electrons Detector – **SE**).

Sui maggiori ingrandimenti acquisiti, con la sonda EDX è stata fatta una mappatura ottenendo così la composizione chimica media dell’area studiata. Di seguito sono riportati i risultati ottenuti.

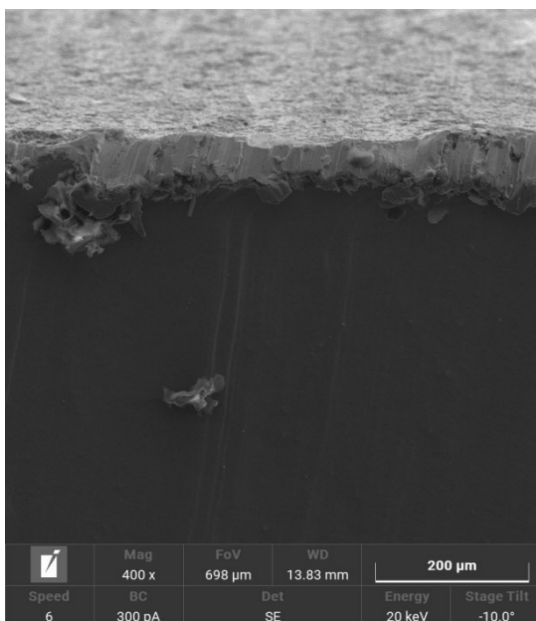
- **Campione A – Provino di acciaio AISI 316 L vergine**

Le immagini acquisite con un ingrandimento di 100x, 400x e 1000x, sono riportate, rispettivamente in **Figura 8**,

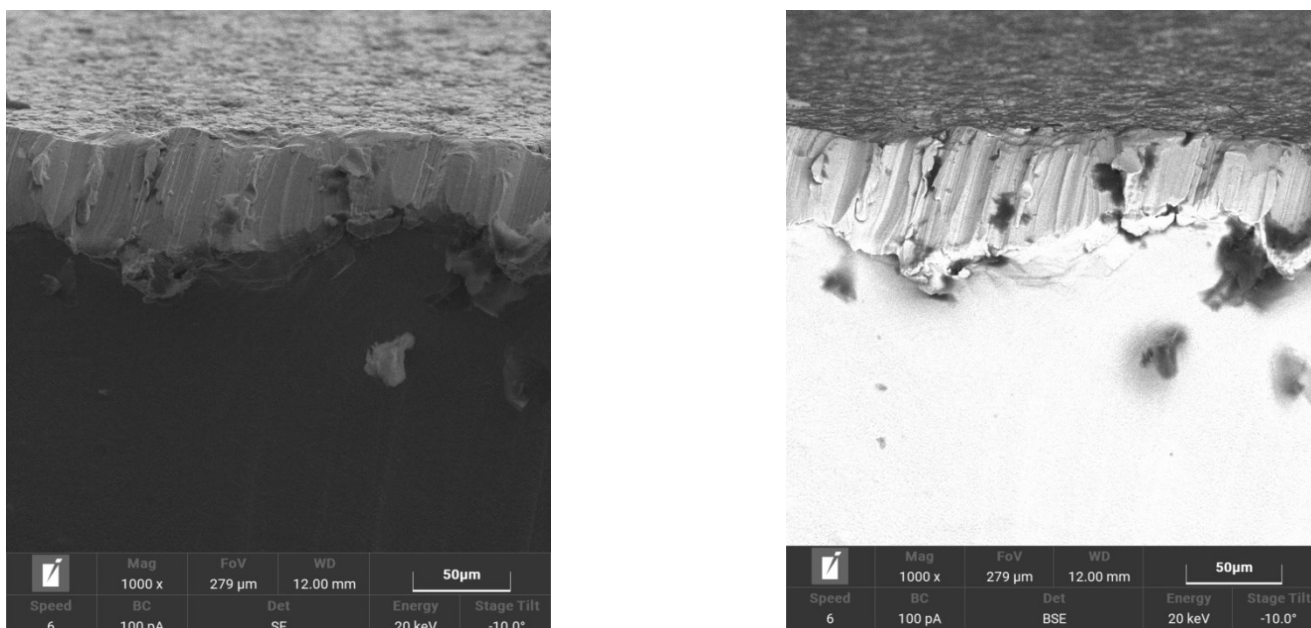
**Figura 9 e Figura 10**. Per ogni ingrandimento viene riportata sia l'immagine ottenuta con il detector per gli elettroni secondari emessi (SE) che con quello degli elettroni retro-diffusi (BSE) permettendo in questo modo sia un'analisi morfologica che chimica della superficie studiata.



**Figura 8 - Analisi SEM del campione A – 316 L effettuata con un ingrandimento di 100x, immagine acquisita con gli elettroni secondari (SE) a sinistra e quella con gli elettroni retro diffusi (BSE) a destra**



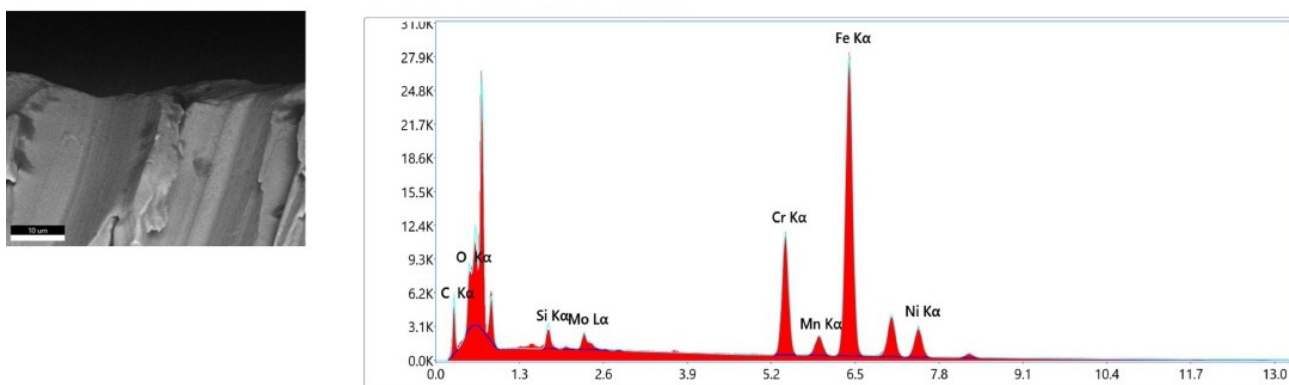
**Figura 9 - Analisi SEM del campione A – 316 L effettuata con un ingrandimento di 400x, immagine acquisita con gli elettroni secondari (SE) a sinistra e quella con gli elettroni retro diffusi (BSE) a destra**



**Figura 10 - Analisi SEM del campione A – 316 L effettuata con un ingrandimento di 1000x, immagine acquisita con gli elettroni secondari (SE) a sinistra e quella con gli elettroni retro diffusi (BSE) a destra**

Dalle immagini SEM campione di AISI 316 L si nota la tendenza di questo acciaio a passivarsi, infatti, è evidente un sottile e omogeneo strato di ossido presente sulla superficie del non sottoposto ai test.

È stata effettuata l’analisi EDX sull’immagine acquisita con 5000 ingrandimenti. I risultati sono riportati in **Figura 11** e la relativa composizione chimica e mapping superficiale sono riportati in **Tabella 5** e **Figura 12**.

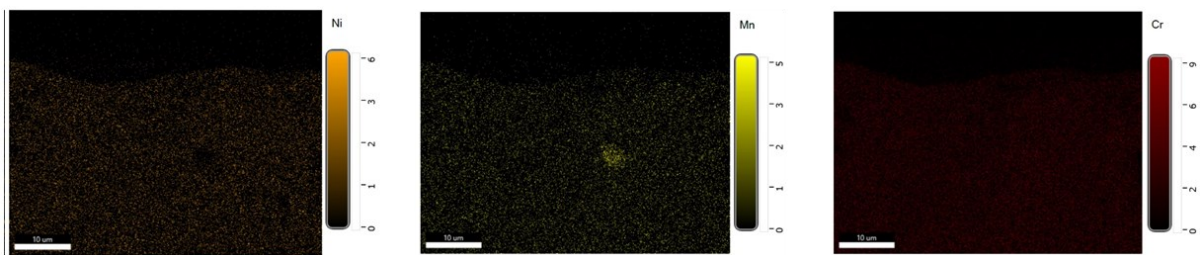
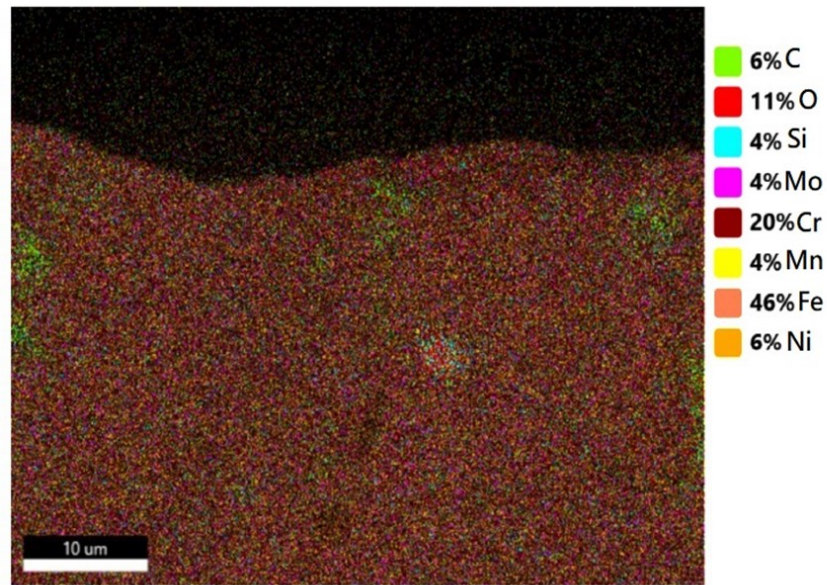


**Figura 11 – Analisi EDX del campione A – 316 L su ingrandimento 5000x e relativa immagine (a sinistra)**

**Tabella 5 – Composizione chimica dell’area analizzata con la sonda EDX del campione A**

Elemento	Linea	Peso (%)	Errore(%)
C	K	15.8	11.2
O	K	8.2	11
Si	K	1.6	8.5
Cr	K	8.6	3.2
Mn	K	0.6	8.7
Fe	K	32.5	2.3
Ni	K	4.4	3.9
Mo	L	0.6	9.5
<b>Total:</b>		<b>72.3</b>	





**Figura 12 – Mapping superficiale della superficie analizzata con la sonda EDX del campione A**

La composizione chimica dell'area analizzata con la sonda EDX e la relativa rappresentazione del mapping sopra riportati sono in linea con la composizione dell'acciaio studiato.

- **Campione B – Provino di acciaio AISI 430SS vergine**

L'analisi SEM è stata ottenuta con gli elettroni secondari emessi e acquisendo le immagini con un ingrandimento crescente di 100x, 200, 1000x e 5000x. In

**Figura 13 e**

**Figura 14** sono riportati i risultati e mostrano l'analisi visiva di un range da 500 µm a 10 µm.

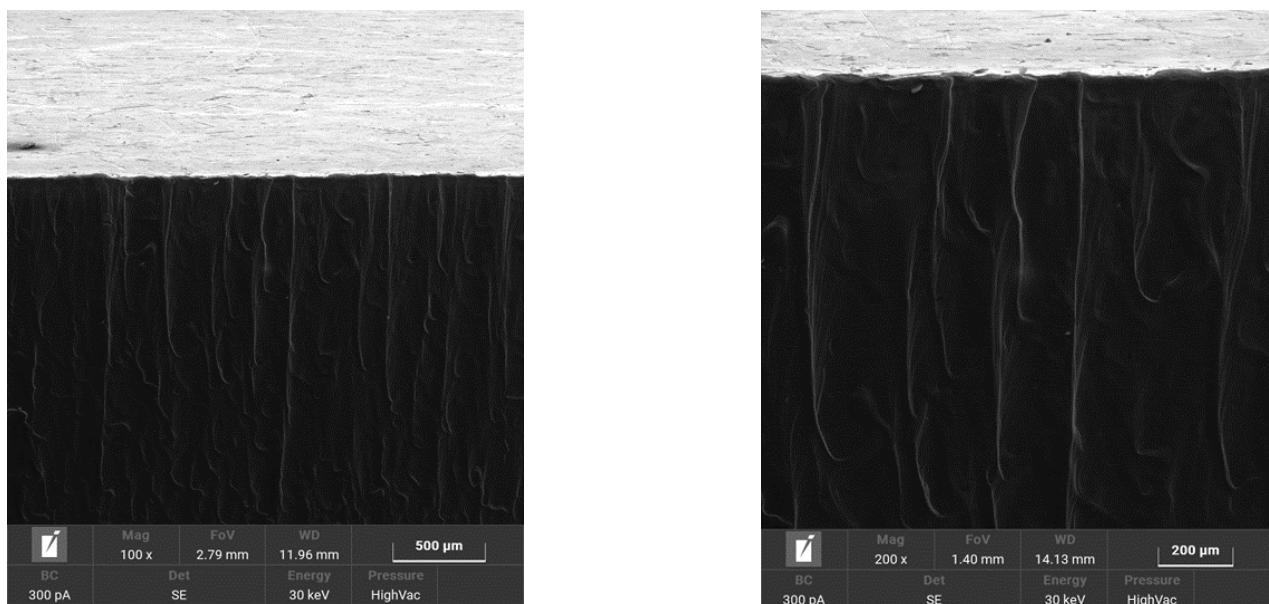


Figura 13 - Analisi SEM del campione B – 430 SS, a sinistra ingrandimento 100x a destra ingrandimento 200x, ottenuta con gli elettroni secondari (SE).

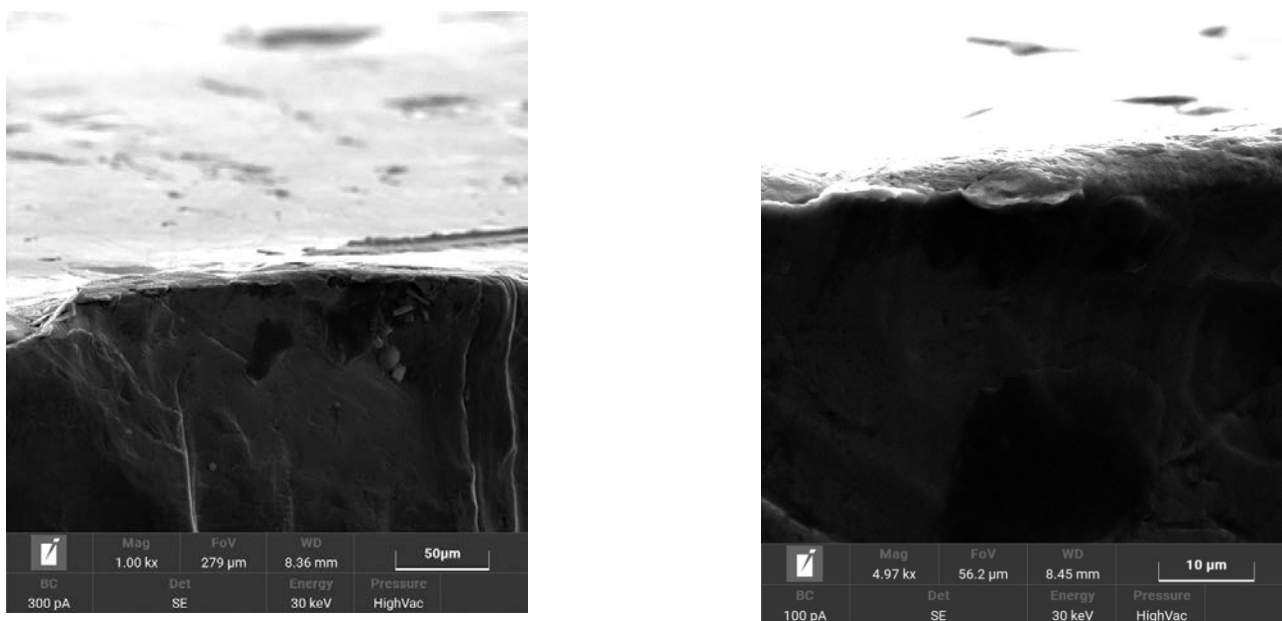
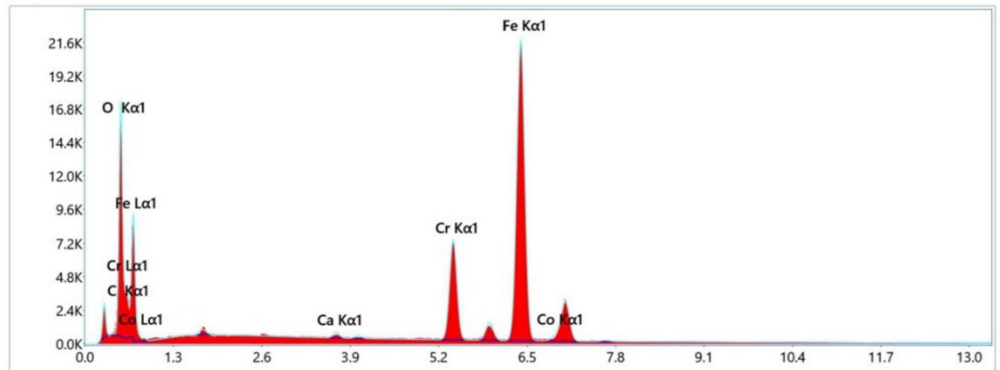
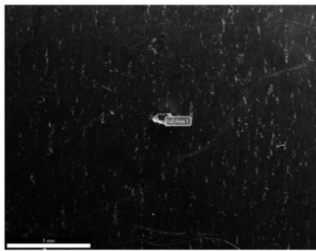


Figura 14 - Analisi SEM del campione B – 430 SS, a sinistra ingrandimento 1000x a destra ingrandimento 5000x ottenuta con gli elettroni secondari (SE)

Le immagini SEM mostrano chiaramente lo strato di ossido ben adeso alla superficie metallica del provino analizzato. È stata effettuata l'analisi EDX (Figura 15), di una immagine acquisita con un ingrandimento di 50x. In Tabella 6 viene riportata la composizione chimica media della superficie analizzata.





**Figura 15 – Analisi EDX del campione B - 430 SS ottenuta con ingrandimento 50x e la relativa immagine (a sinistra)**

**Tabella 6–Composizione chimica dell’area analizzata con la sonda EDX del campione B - 430 SS**

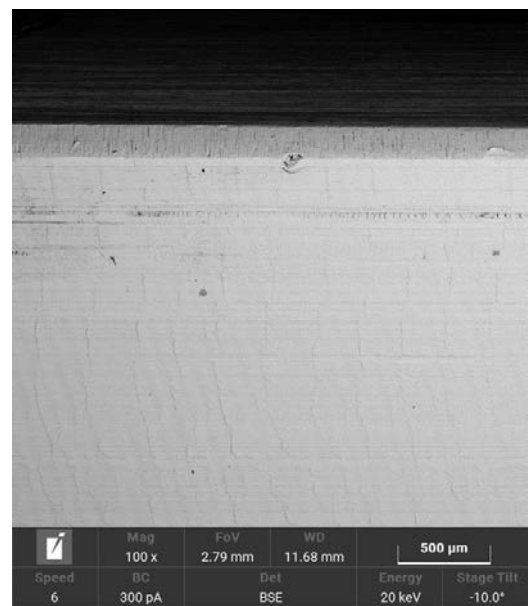
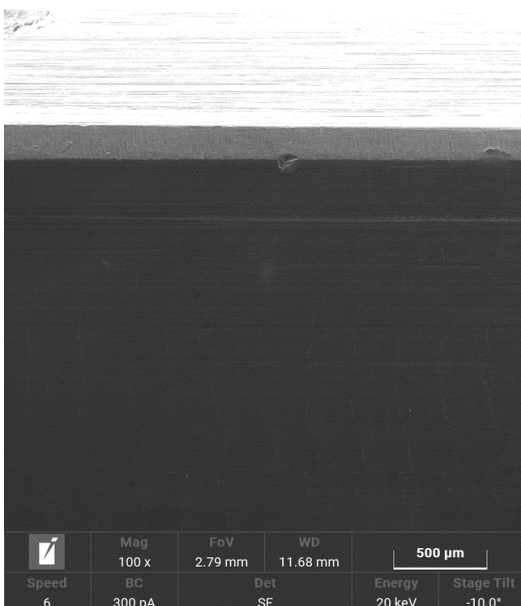
Elemento	Linea	Peso (%)	Errore (%)
C	K	4.3	12.7
Si	K	0.9	9.1
Cr	K	15.2	3.5
Mn	K	0.6	13.6
Fe	K	79	2.2
<b>Total:</b>		<b>100</b>	

I risultati ottenuti sono compatibili con il riscontro in letteratura (Tabella 2).

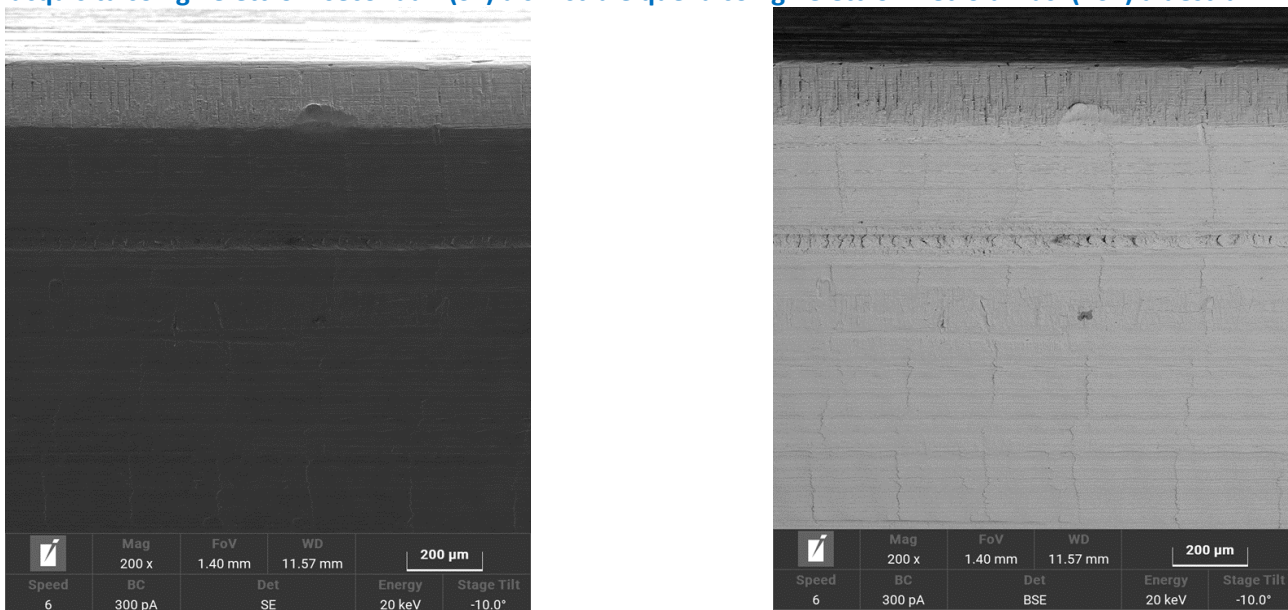
- **Campione C – Provino di acciaio T 91 vergine**

Come per gli altri campioni di acciaio, le immagini SEM sono state acquisite con ingrandimenti crescenti di 100x, 200x e 1000x, sia con il detector per gli elettroni secondari emessi (SE) che con quello degli elettroni retro-diffusi (BSE). Le acquisizioni sono riportate rispettivamente

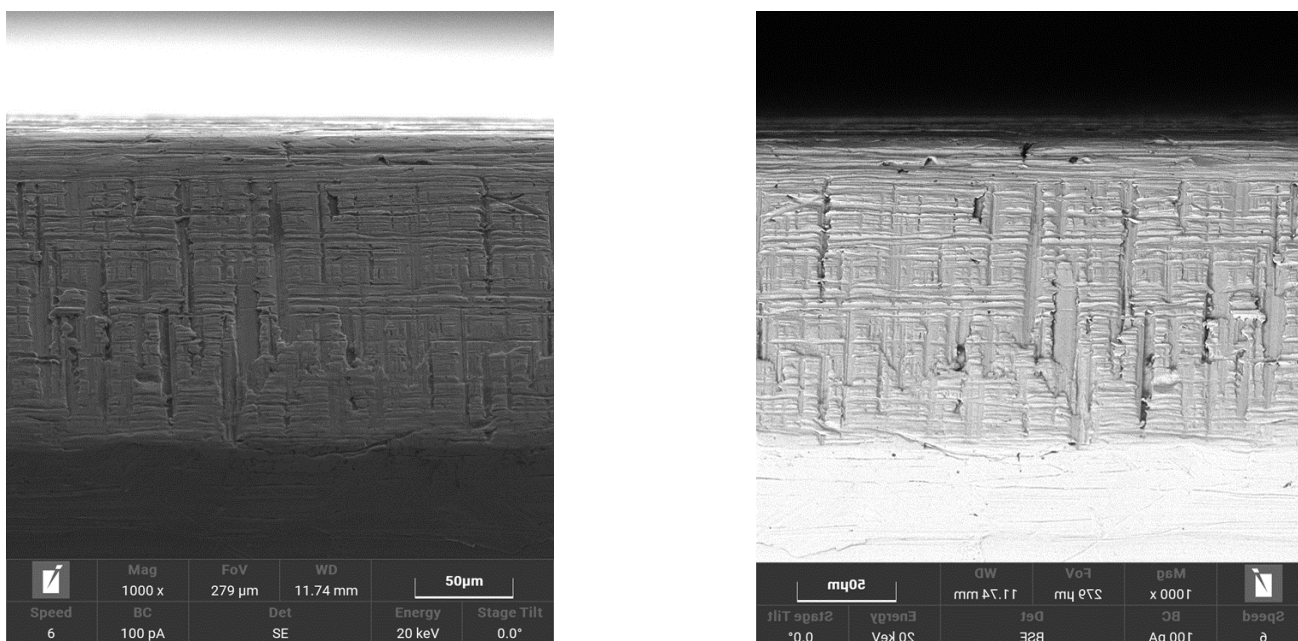
**Figura 16,**  
**Figura 17 e**  
**Figura 18.**



**Figura 16 - Analisi SEM del campione C – T91 effettuata con un ingrandimento di 100x, immagine acquisita con gli elettroni secondari (SE) a sinistra e quella con gli elettroni retro diffusi (BSE) a destra**



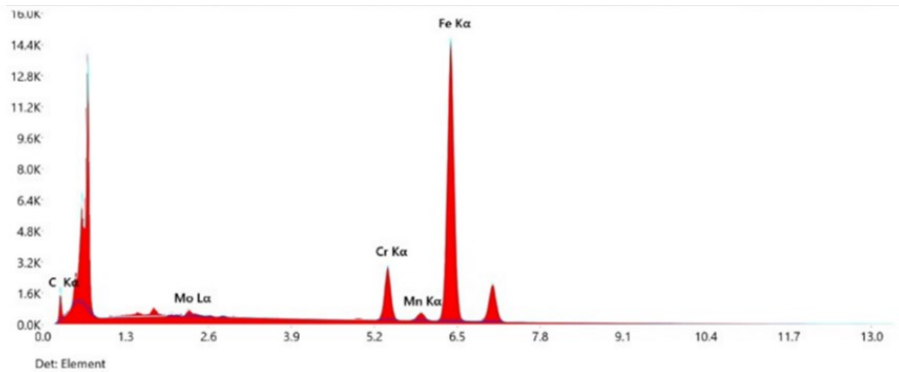
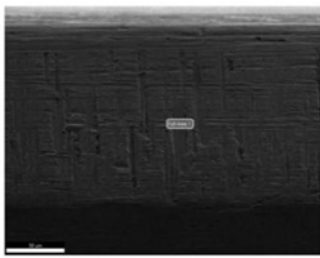
**Figura 17 - Analisi SEM del campione C – T91 effettuata con un ingrandimento di 200x, immagine acquisita con gli elettroni secondari (SE) a sinistra e quella con gli elettroni retro diffusi (BSE) a destra**



**Figura 18 - Analisi SEM del campione C – T91 effettuata con un ingrandimento di 1000x, immagine acquisita con gli elettroni secondari (SE) a sinistra e quella con gli elettroni retro diffusi (BSE) a destra**

Le analisi SEM effettuate individuano uno strato di ossido uniforme e ben adeso sulla superficie, sintomo di una spiccata tendenza alla passivazione dell'acciaio in esame.

L'analisi EDX è stata effettuata su un'area con ingrandimento di 5000 volte ed è riportata in **Figura 19**. La composizione media relativa è mostrata in **Tabella 7**.



**Figura 19 – Analisi EDX del campione C – T91 ottenuta con ingrandimento 5000x e relativa immagine (a sinistra)**

**Tabella 7 – Campione C – T91 Composizione chimica dell'area analizzata con la sonda EDX.**

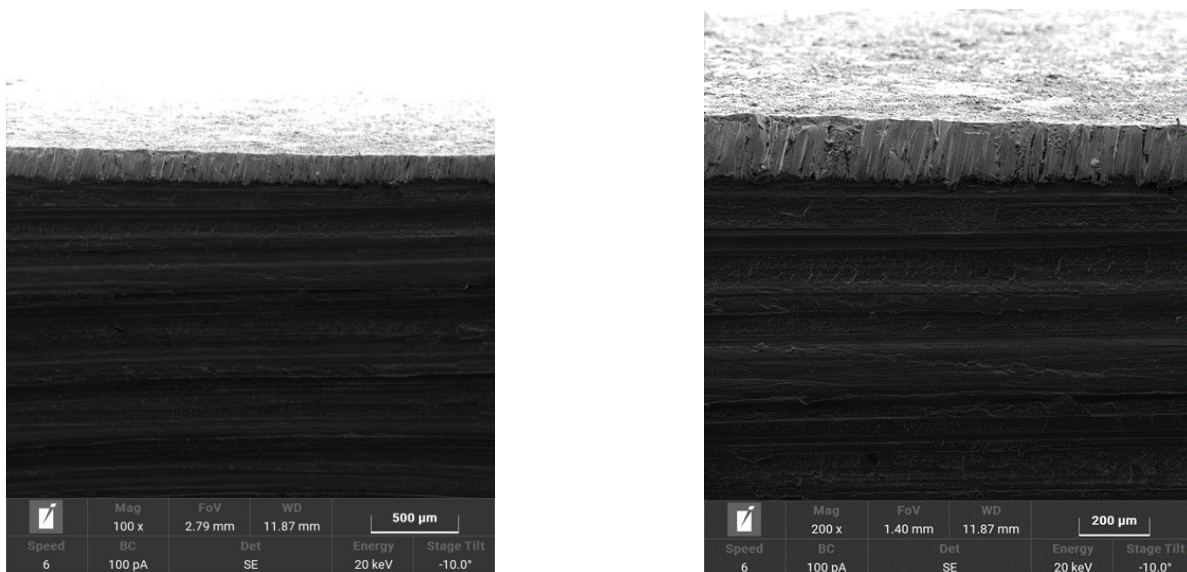
Elemento	Linea	Peso (%)	Errore (%)
<b>C</b>	K	13.3	11.9
<b>Cr</b>	K	8.1	4.3
<b>Mn</b>	K	0.5	22.6
<b>Fe</b>	K	76.9	2.2
<b>Mo</b>	L	1.2	13.8
<b>Total:</b>		100	

I risultati dell'analisi EDX sono congruenti con la composizione dell'acciaio (Tabella 3).

- **Campione D – Provino di acciaio 516 GR70 vergine**

I risultati dell'analisi SEM effettuata su un'area ottenuta da un ingrandimento di 100 e 200 volte sono riportati in

**Figura 20.** Analogamente a quanto visto per il campione di AISI 430 SS vengono riportate le immagini ottenute con il detector degli elettroni secondari favorendo quindi l'analisi morfologica.



**Figura 20 - Analisi SEM del campione D – 516 Gr70 ottenuta con gli elettroni secondari (SE), a sinistra ingrandimento 100x a destra ingrandimento 200x**



Dallo studio della composizione e dalle elaborazioni delle analisi SEM, il campione vergine dell'acciaio al carbonio 516 GR70 analizzato, rileva la presenza di uno strato di ossido superficiale dovuto a fenomeni di passivazione.

Sull'immagine ottenuta con un ingrandimento di 200 x è stata effettuata un'analisi EDX (Figura 21), la relativa composizione dell'area analizzata è riportata in Tabella 8 mentre il mapping superficiale dei principali elementi trovati in

Figura 22.

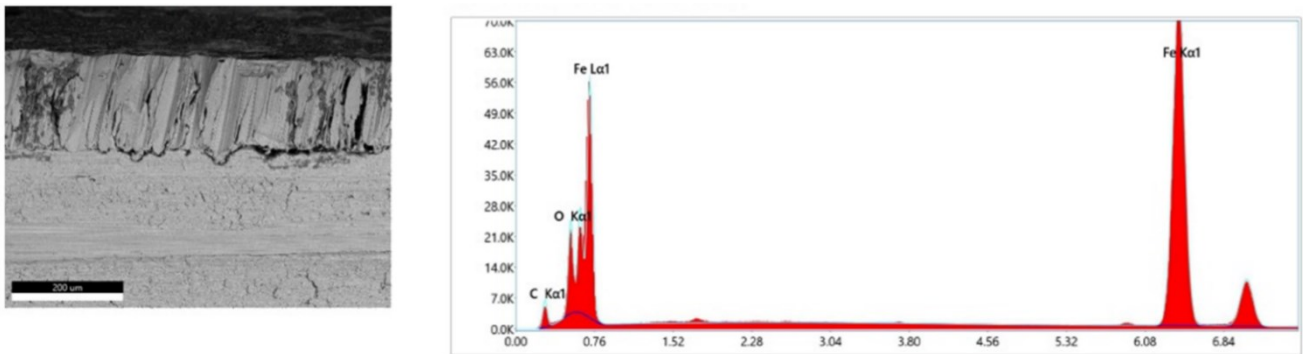
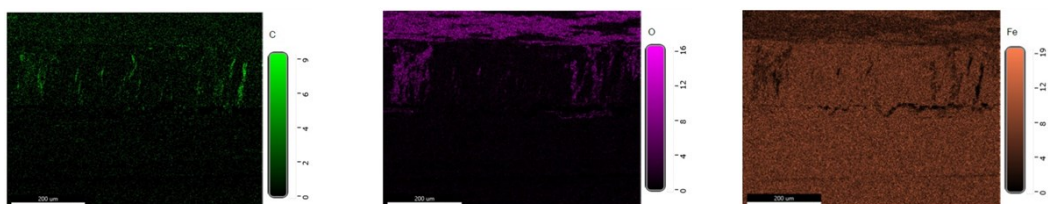
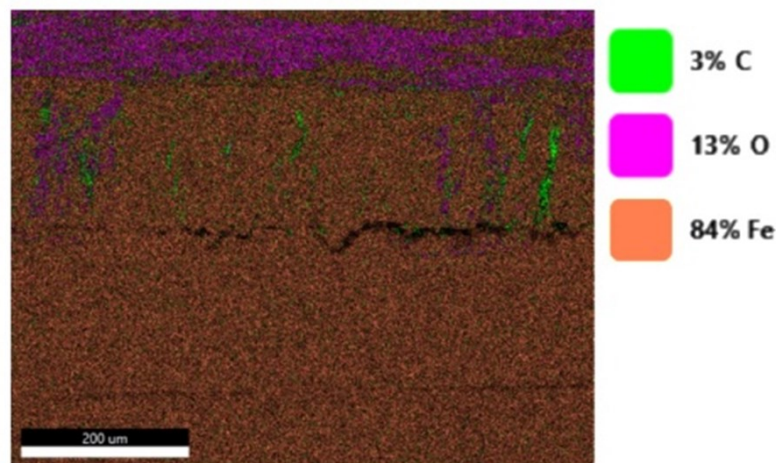


Figura 21 Analisi EDX del campione D - 516 GR70 acquisita con ingrandimento (a destra) e l'immagine associata (a sinistra)

Tabella 8 – Composizione chimica dell'area analizzata con la sonda EDX del campione D - 516 GR70

Elemento	Linea	Peso (%)	Errore (%)
C	K	10	11.1
O	K	10.1	9.7
Fe	K	79.9	1.9
<b>Total:</b>		100	

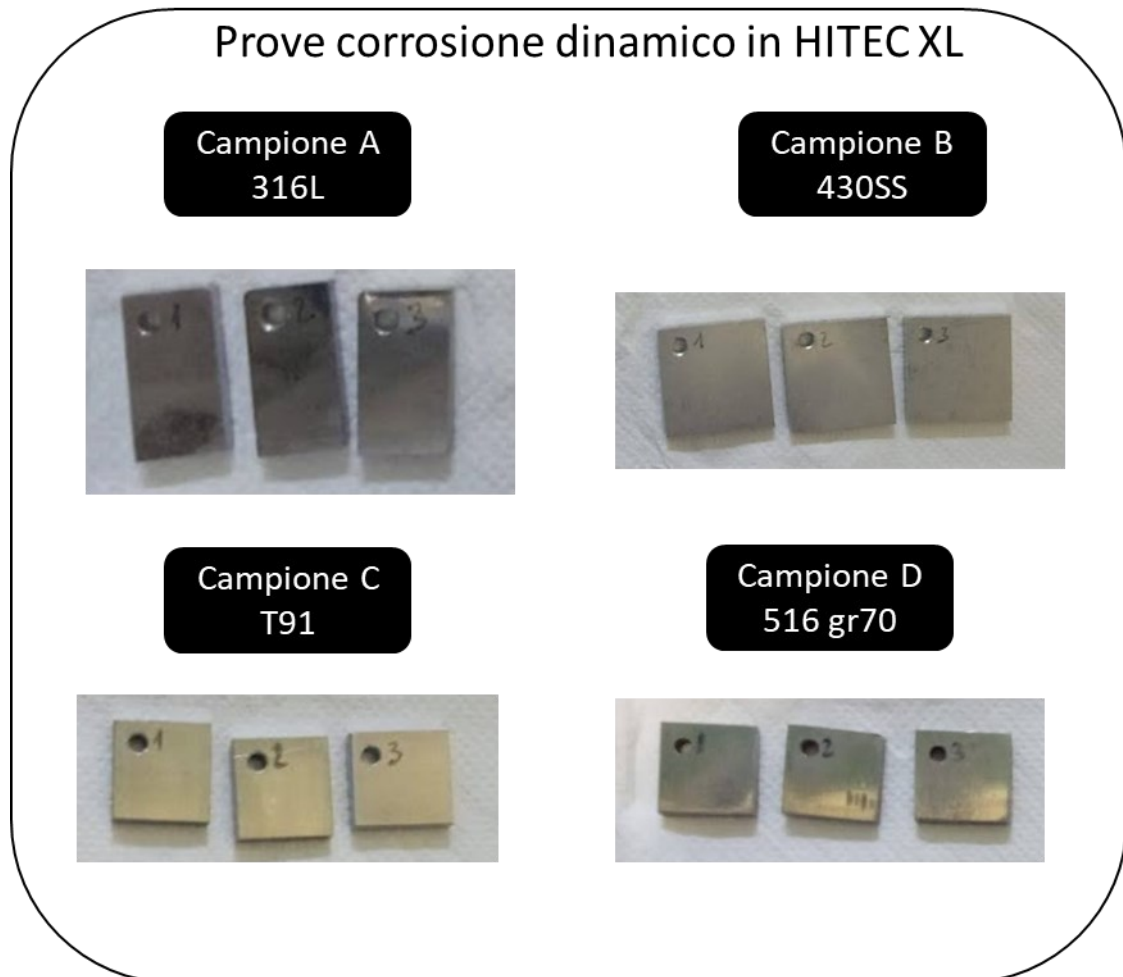


**Figura 22 – Mapping della superficie del campione D -516 GR70 analizzata con la sonda EDX.**

Sia la composizione chimica (Tabella 8) che la distribuzione degli elementi (Figura 22) sono in linea con quanto riportato in letteratura per quanto riguarda la composizione dell'acciaio in esame.

**3.2 Test di corrosione nella miscela ternaria (HITEC XL)**

Come descritto più nel dettaglio nel Report della linea di attività 1.6, il primo test è stato effettuato mantenendo i campioni di acciaio in condizioni isoterme (circa 400°C) per 1200 ore in condizioni dinamiche a contatto con una miscela ternaria commercialmente nota come HITECXL. In Figura 23 è riportata la foto dei campioni trattati dopo una preliminare pulizia in acqua deionizzata a caldo e acetone al fine di eliminare l'eventuale sale in eccesso rimasto sulla superficie dei provini.

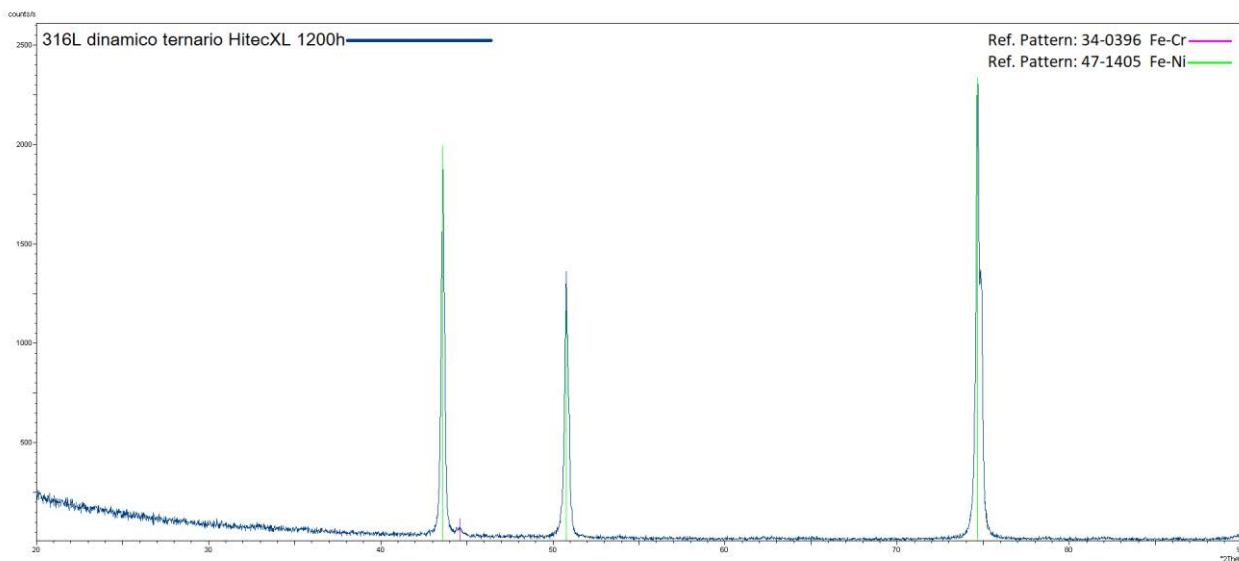


**Figura 23 – Foto dei provini dopo 1200 h nella miscela di HITEC XL**

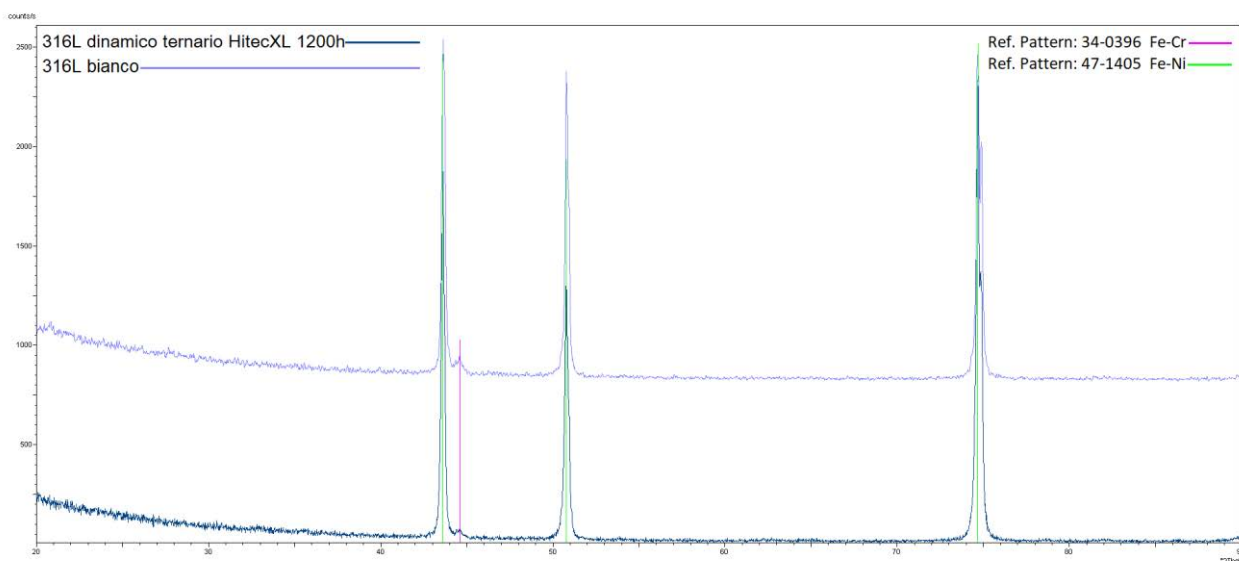
3.2.1 Risultati dell'analisi XRD sui campioni di acciaio sottoposti a trattamento nella miscela ternaria (HITEC XL)

- **Campione Ternario A3 – AISI 316L dopo 1200h nella miscela ternaria**

L'analisi XRD effettuata sul campione A3 - AISI 316 L dopo il test con la miscela ternaria HITEC XL è riportata in **Figura 24**. Per evidenziare le eventuali modifiche avvenute durante le prove, in **Figura 25** viene riportato il confronto tra il campione di acciaio vergine e quello trattato.



**Figura 24 – Risultati dell'analisi XRD sul campione A3-316L 1200h**

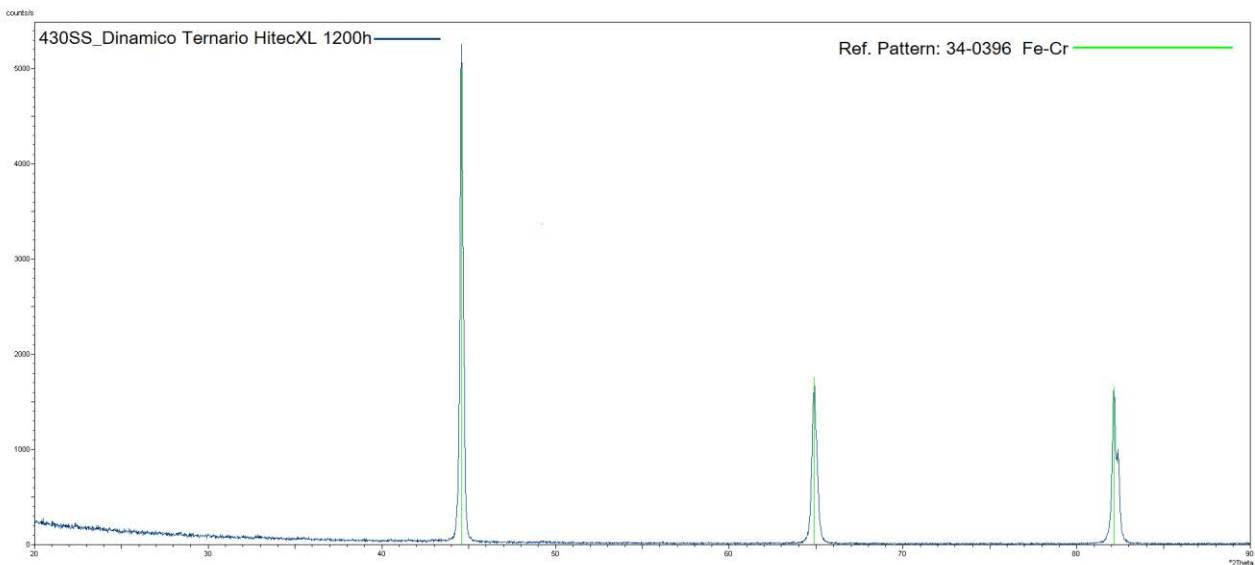


**Figura 25 – Comparazione dello spettro ottenuto dall'analisi del campione A3- 316L 1200h con quello del rispettivo campione A vergine (bianco)**

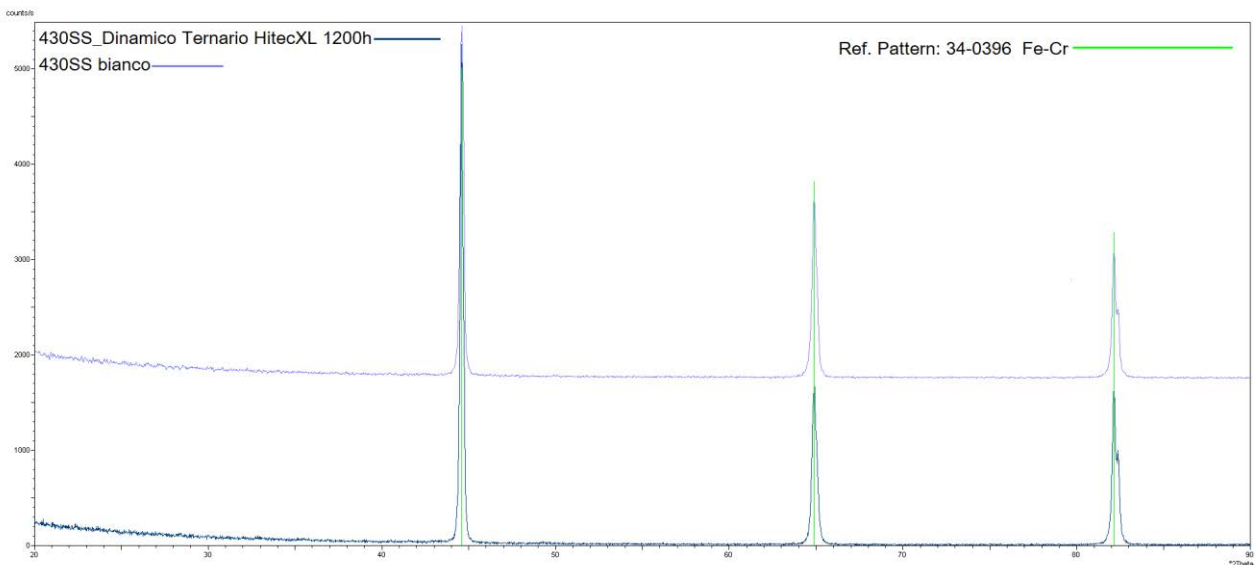
Come si evince dalla comparazione degli spettri sul provino di acciaio trattato e quello vergine, dopo il trattamento nella miscela ternaria si ritrovano i picchi caratteristici dell'acciaio studiato indicando che non ci sono state modifiche nella conformazione del materiale e che lo strato di ossido è molto sottile e non impedisce ai RX di penetrare nella matrice metallica. Non sembra inoltre esserci evidenza di nuovi picchi rispetto all'acciaio vergine.

- **Campione Ternario B3 – AISI 430 SS dopo 1200h nella miscela ternaria**

Il risultato dell'analisi XRD effettuata sul campione B3 - AISI 430 SS dopo 1200 ore nella miscela ternaria è mostrato in **Figura 26**. Anche in questo caso viene riportato in **Figura 27** il confronto degli spettri acquisiti sul campione di acciaio vergine e quello trattato.



**Figura 26 – Risultati dell'analisi XRD sul campione B3 - 430 SS 1200h**



**Figura 27 – Comparazione dello spettro ottenuto dall'analisi del campione B3 - 430 SS 1200h con quello del rispettivo campione B vergine (bianco)**

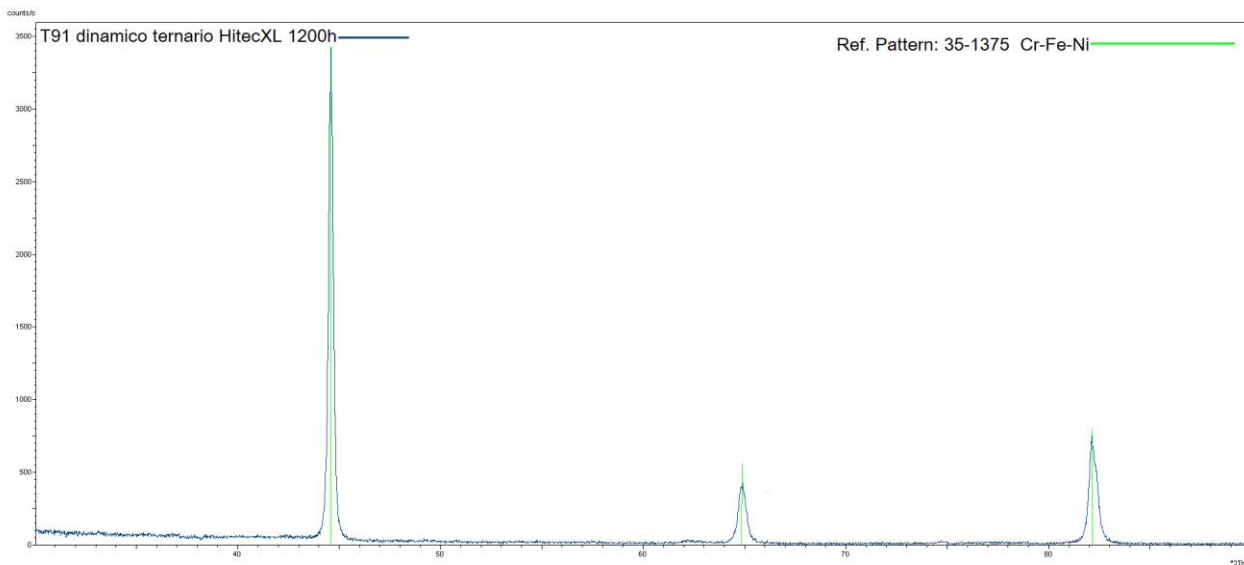


La prova di compatibilità con la miscela di HITEC XL non sembra produrre significative modifiche nella composizione del materiale.

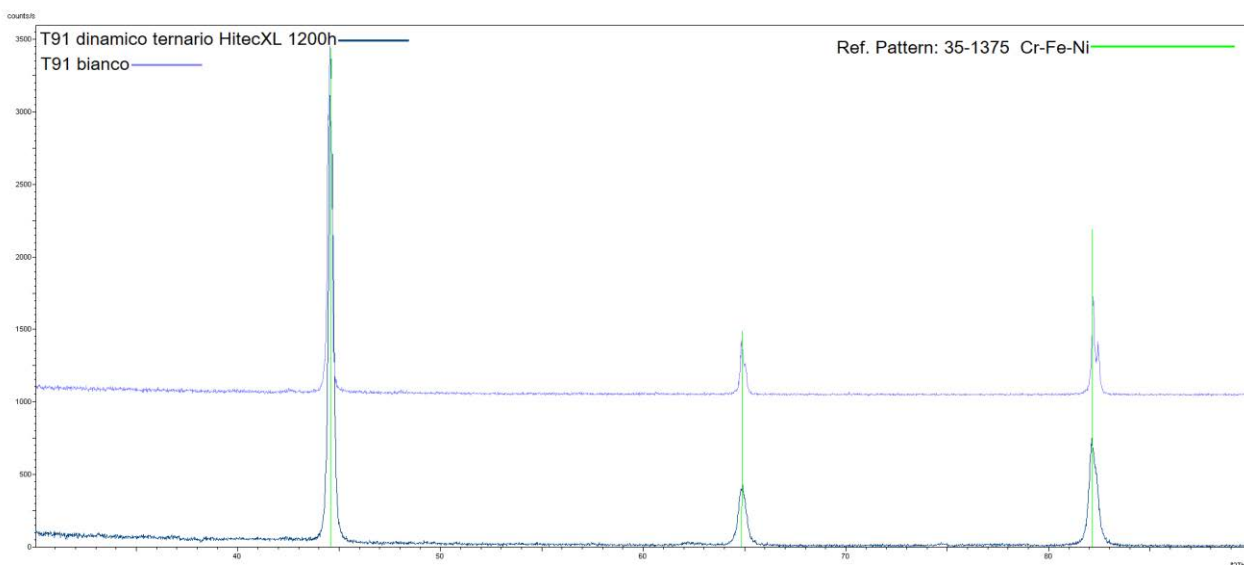
Il risultato dell'analisi diffrattometrica condotto sul campione trattato mostra i picchi caratteristici della matrice metallica così come ottenuti dall'analisi del campione non trattato. Oltre a dare informazioni sul bulk dell'acciaio questo sta anche a significare che lo strato di ossido eventualmente formato sulla superficie non ha uno spessore tale da impedire la penetrazione del fascio di RX nel metallo.

- **Campione Ternario C3 – T91 dopo 1200h nella miscela ternaria**

L'analisi diffrattometrica del campione C3 - T91 dopo il test è riportata in **Figura 28**, il confronto dell'analisi effettuata sul campione di acciaio vergine e quello trattato in **Figura 29**.



**Figura 28 – Risultati dell'analisi XRD sul campione C3 -T91 1200h**

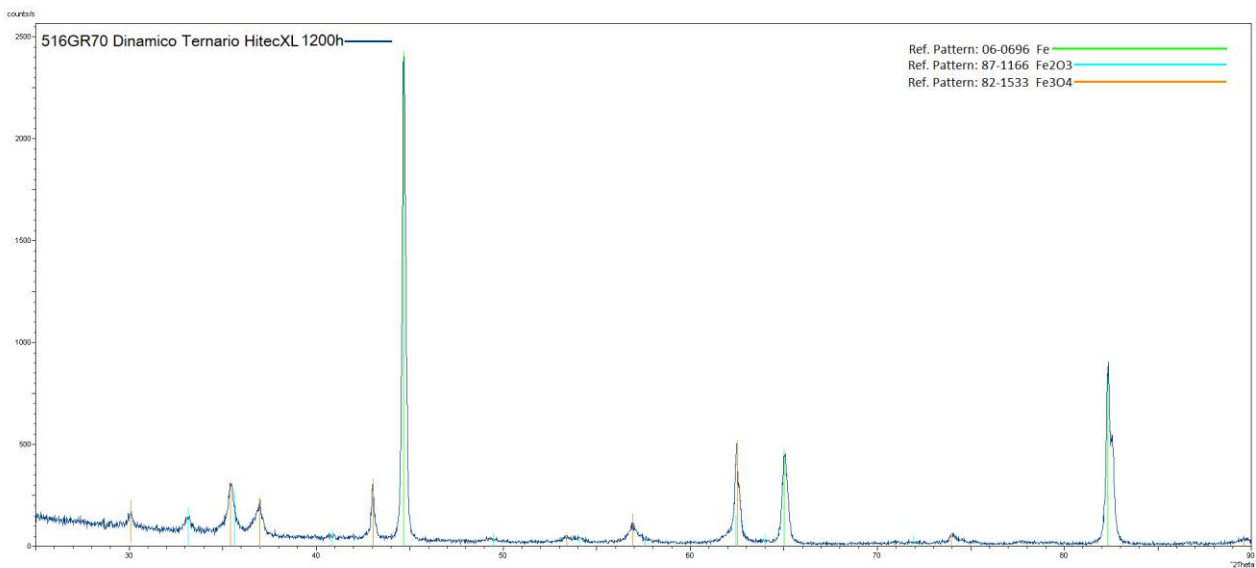


**Figura 29 – Comparazione dello spettro ottenuto dall'analisi del campione C3 -T91 1200h con quello del rispettivo campione C vergine (bianco)**

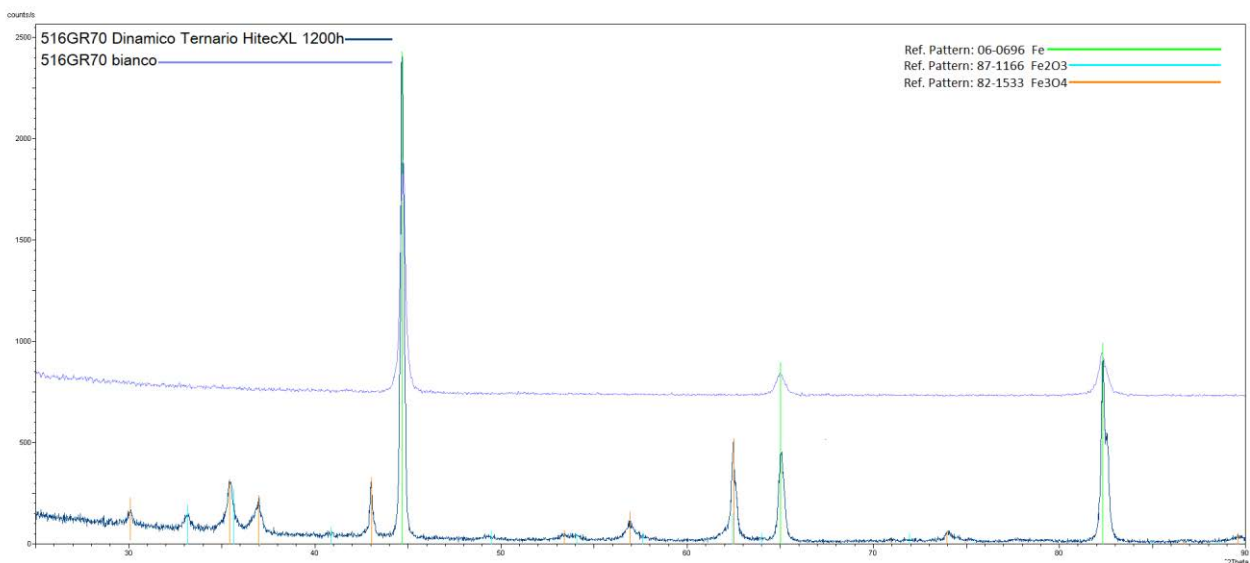
Lo spettro ottenuto dall'analisi XRD sul campione sottoposto a trattamento mostra solo i picchi caratteristici del corrispondente provino vergine, comprovando la totale assenza di modifiche strutturali nel bulk metallico.

- **Campione Ternario D3 – AISI 516 Gr 70 dopo 1200h nella miscela ternaria**

Lo spettro acquisito con XRD del provino di acciaio al carbonio D3 - AISI 516 Gr 70 dopo il test nella miscela ternaria è riportato in **Figura 30**, analogamente a quanto visto per gli altri acciai testati **Figura 31** viene riportato il confronto degli spettri acquisiti sul campione di acciaio vergine e quello trattato.



**Figura 30 – Risultati dell'analisi XRD sul campione D3 -516 Gr 70 1200h**



**Figura 31 – Comparazione dello spettro ottenuto dall'analisi del campione D3 - 516 Gr 70 1200h con quello del rispettivo campione vergine D (bianco)**

La **Figura 31** mostra che il test di corrosione condotto con la miscela di sale ternaria non ha prodotto significative modifiche nella struttura e nella composizione del campione di acciaio. Gli strati di ossido sono considerevoli e ben visibili dal diffrattogramma del provino rispetto al vergine.

### 3.2.2 Risultati dell'analisi SEM-EDX sui campioni di acciaio sottoposti a trattamento nella miscela ternaria (HITEC XL)

Come riportato sopra (paragrafo 2.2), prima di effettuare le analisi SEM-EDX sui campioni trattati, una superficie di ogni provino è stata sottoposta ad un trattamento meccanico di abrasione controllata, con pasta diamantata su panno speciale, al fine di rimuovere lo strato di ossido.

Acquisendo le immagini sul bordo della superficie trattata è possibile quindi distinguere chiaramente sia il bulk dell'acciaio che lo strato di ossido.

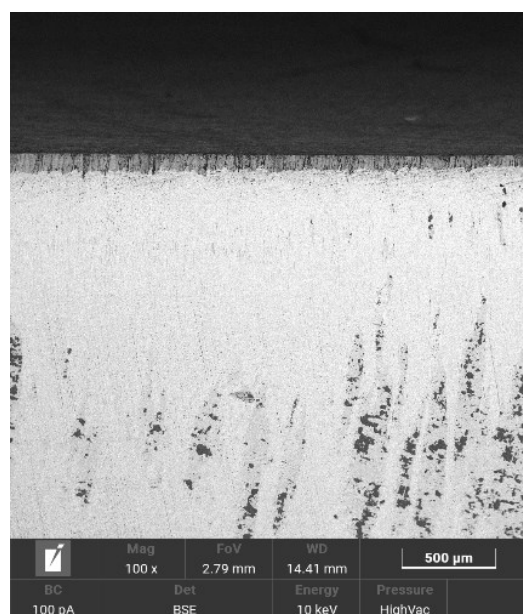
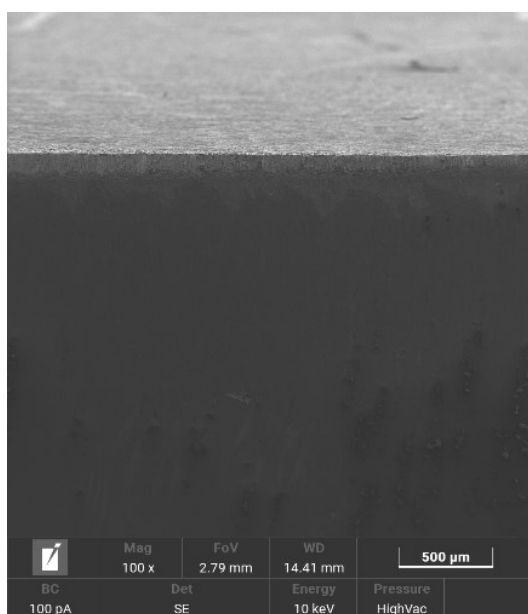
- **Campione Ternario A3 – AISI 316 L dopo 1200 h nella miscela ternaria**

Si riportano le immagini SEM, acquisite con un ingrandimento crescente di 100x, 200x e 1000x (rispettivamente

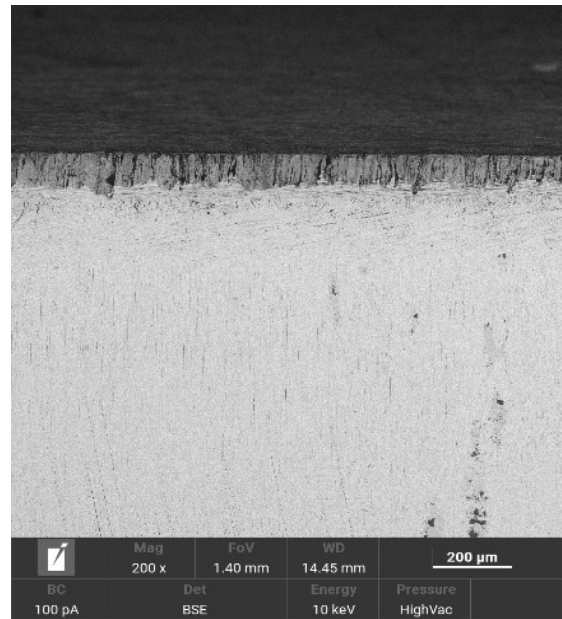
**Figura 32,**

**Figura 33 e**

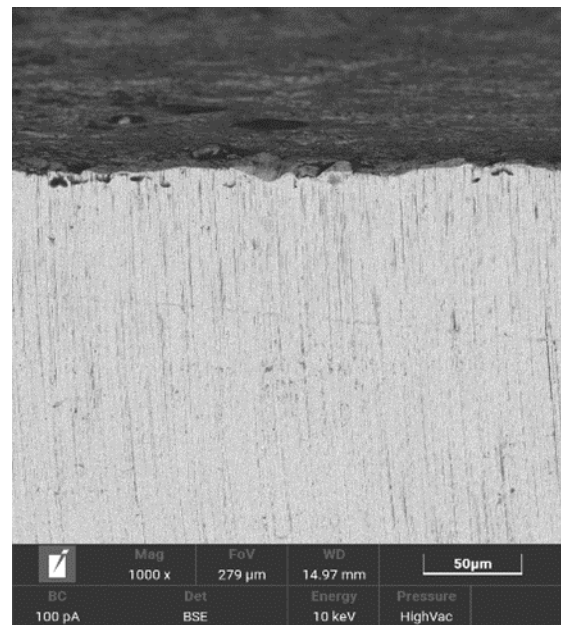
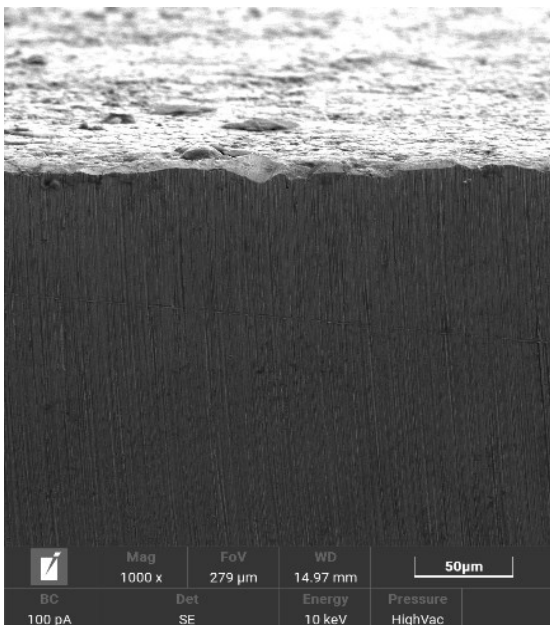
**Figura 34)** sia con il detector per gli elettroni secondari emessi (SE) che con quello degli elettroni retro-diffusi (BSE) permettendo quindi lo studio del provino sia da un punto di vista chimico che morfologico.



**Figura 32 -Analisi SEM del campione A3 -AISI 316L effettuata con un ingrandimento di 100x, l'immagine acquisita con gli elettroni secondari (SE) a sinistra e quella con gli elettroni retro diffusi (BSE) a destra**



**Figura 33 - Analisi SEM del campione A3 - 316L effettuata con un ingrandimento di 200x, l'immagine acquisita con gli elettroni secondari (SE) a sinistra e quella con gli elettroni retro diffusi (BSE) a destra**

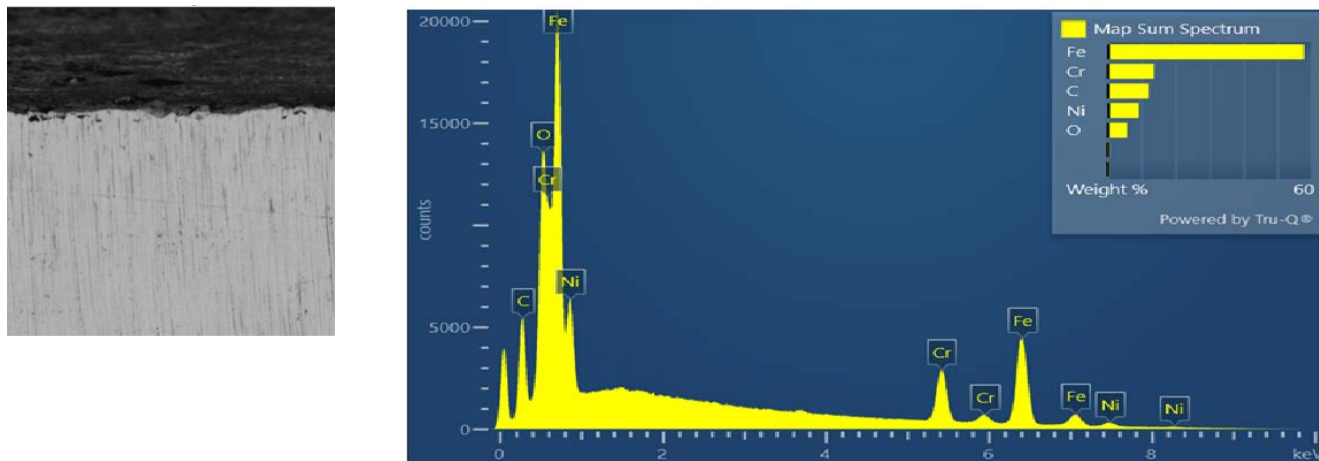


**Figura 34- Analisi SEM del campione A3 - 316L effettuata con un ingrandimento di 1000x, l'immagine acquisita con gli elettroni secondari (SE) a sinistra e quella con gli elettroni retro diffusi (BSE) a destra**

Dal confronto degli spettri XRD del provino A di acciaio vergine ed A3, esposto a trattamento per 1200h in flusso dinamico nella miscela ternaria HitecXL, non c'è evidenza di nuovi picchi rispetto a quelli caratteristici dell'acciaio, che possano condurre a significative modifiche nella composizione del materiale studiato. Non è presente ossido all'interno della matrice che risulta omogenea, uniforme e non fessurata.

È presente uno strato di ossido superficiale estremamente sottile, dovuto a fenomeni di passivazione come ben visibile nella

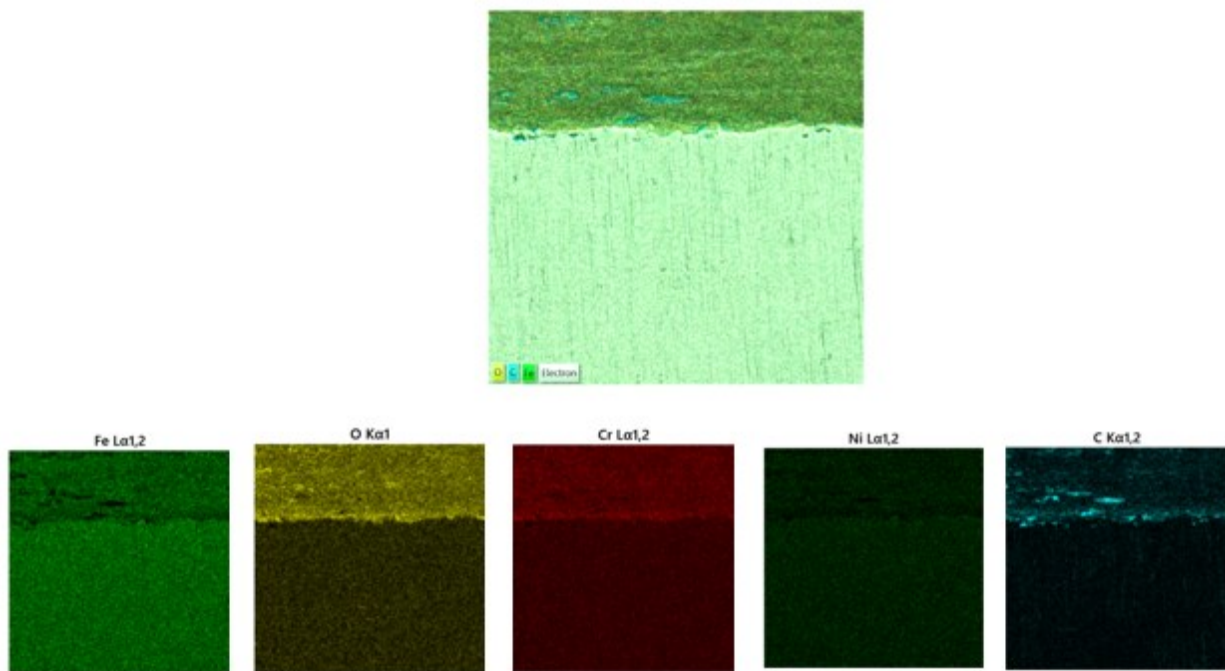
**Figura 32.** Sull'area analizzata con un ingrandimento di 1000x è stata effettuata l'analisi EDX (Figura 35). La composizione chimica dell'area analizzata e il relativo mapping con i principali componenti del materiale sono riportati, rispettivamente, in **Tabella 9** e **Figura 36**.



**Figura 35 –** Immagine SEM (a sinistra) del campione A3 - 316L ottenuta con ingrandimento 1000x su cui è stata fatta l'analisi EDX (spettro a destra)

**Tabella 9 –**Composizione chimica dell'area analizzata con la sonda EDX del campione A3-316L

Elemento	Linea	Peso (%)	Errore (%)
Cr	K	17.6	3.3
O	K	14.1	9.8
Ni	K	7.4	3.8
Mo	L	1.4	8.7
C	K	5.0	11.5
Fe	K	54.4	2.3
<b>Total:</b>		<b>99.9</b>	



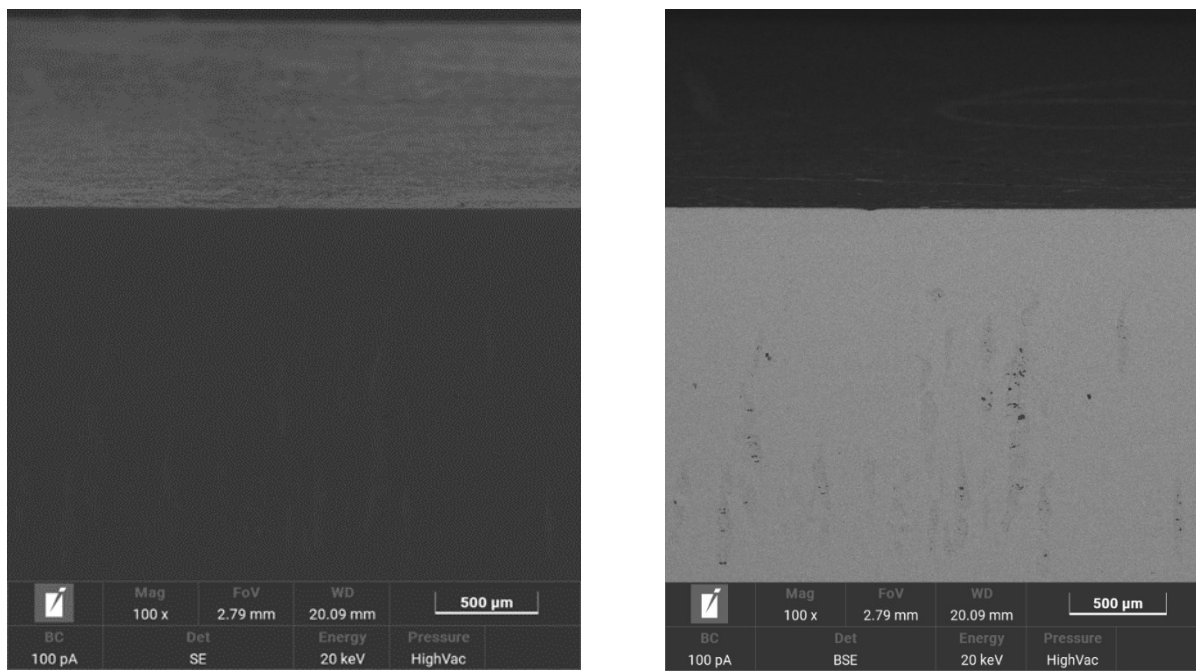
**Figura 36 – Mapping superficiale della superficie analizzata con la sonda EDX del campione A3 -316L**

Le analisi EDX, e la raffigurazione del mapping riportata in **Figura 36**, confermano l'esame visivo delle foto SEM, sia con la sonda SE che BSE. L'Ossigeno è concentrato sulla sola superficie, confermando l'assenza di fenomeni di corrosione intergranulare, il Nichel ed il Cromo sono uniformemente distribuiti su tutta l'area del campione analizzato e sembrano legati chimicamente.

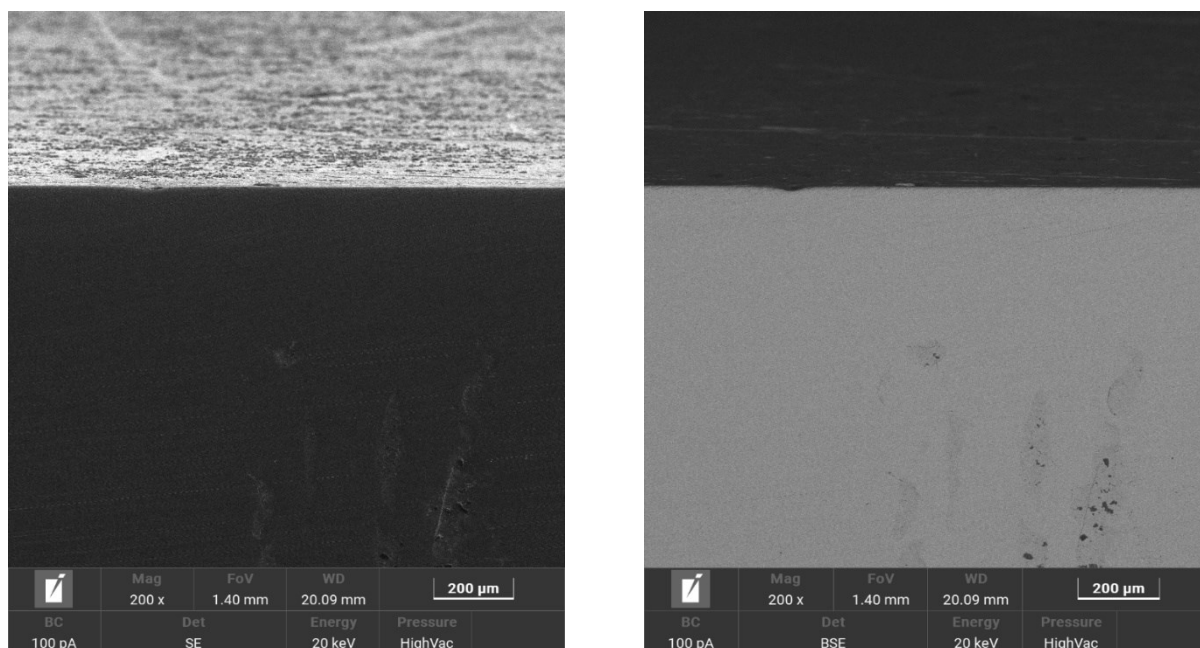


- **Campione TernarioB3 – AISI 430 SS dopo 1200 h nella miscela ternaria**

Analogamente a quanto visto per il campione precedente, si riportano i risultati dell’analisi superficiale al microscopio elettronico, eseguita con un ingrandimento di 100x 200x, e 1000x, rispettivamente in **Figura 37**, **Figura 38** e **Figura 39**. Anche in questo caso, per ogni ingrandimento, viene riportata sia l’immagine acquisita con il detector per gli elettroni secondari emessi (SE) che con quello degli elettroni retro-diffusi (BSE).

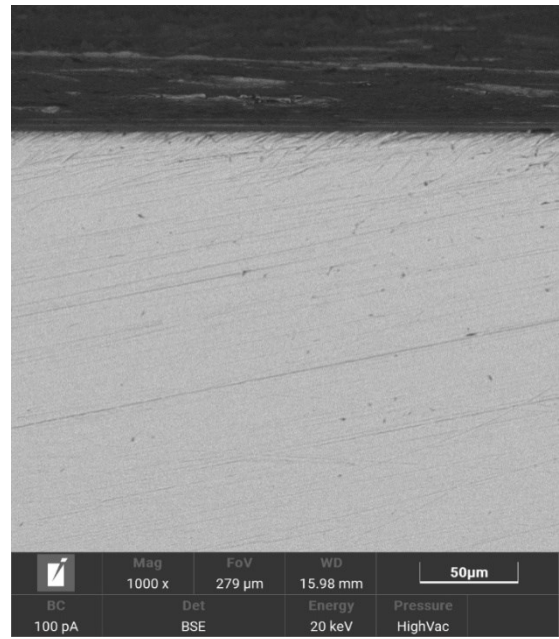
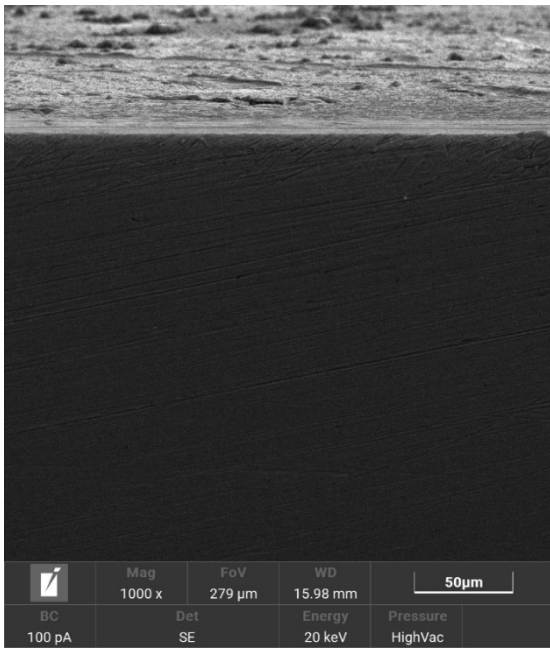


**Figura 37 - Analisi SEM del campione B3 - 430SS effettuata con un ingrandimento di 100x, l’immagine acquisita con gli elettroni secondari (SE) a sinistra e quella con gli elettroni retro diffusi (BSE) a destra**



**Figura 38 - Analisi SEM del campione B3 -430SS effettuata con un ingrandimento di 200x, l’immagine acquisita con gli elettroni secondari (SE) a sinistra e quella con gli elettroni retro diffusi (BSE) a destra**





**Figura 39 - Analisi SEM del campione B3 - 430SS effettuata con un ingrandimento di 1000x, l'immagine acquisita con gli elettroni secondari (SE) a sinistra e quella con gli elettroni retro diffusi (BSE) a destra**

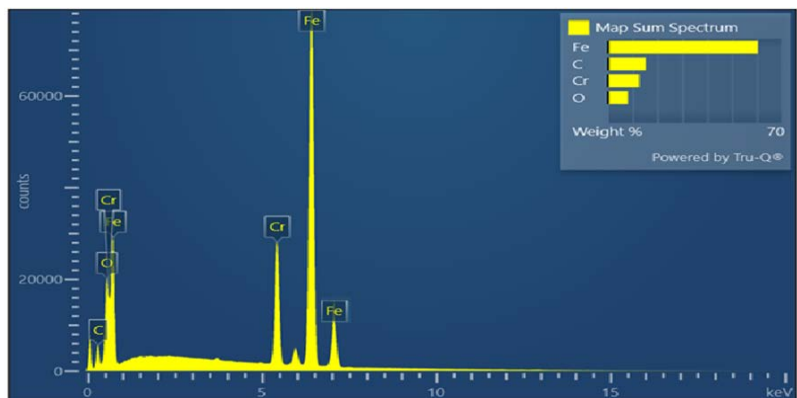
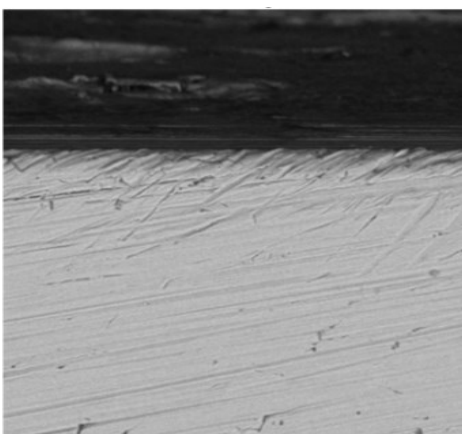
Dalle analisi SEM il provino non presenta fenomeni di vaiolatura o corrosione di tipo intergranulare, la struttura dell'acciaio in tutta la sezione, è omogenea, ben visibile e non presenta crepe.

Non ci sono penetrazioni transgranulari dell'ossido all'interfaccia con l'acciaio, non ci sono fenomeni di ossidazione interna. Non sembrano essere presenti fenomeni di sfogliatura superficiale e di distacco di frammenti di ossido, il quale, formatosi soprattutto durante il tempo di permanenza in aria è uniforme su tutta la superficie ed è in quantità trascurabile.

Viene riportata in

**Figura 40** l'analisi EDX effettuata su un'area ad un ingrandimento di 2500x mentre la relativa composizione chimica media è riportata in

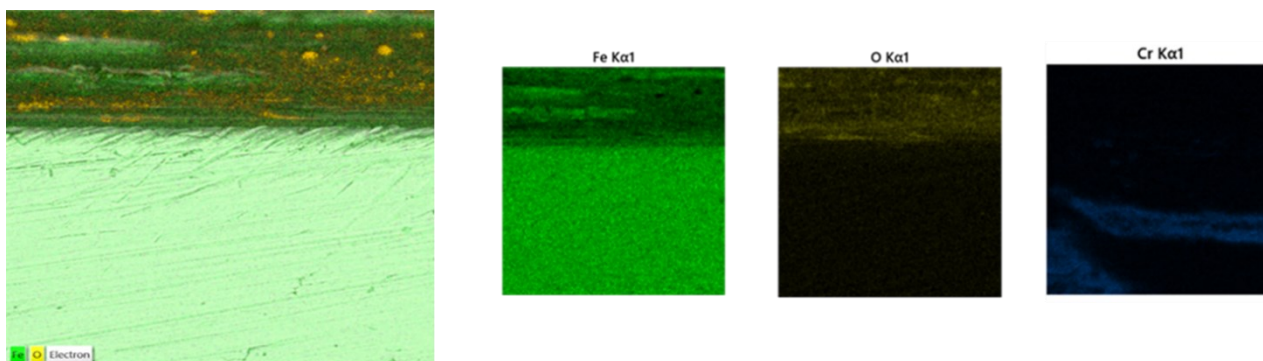
**Tabella 10.** In questo caso il mapping superficiale dell'area analizzata mostra solo l'ossigeno, evidenziandone la distribuzione in forma di ossido.



**Figura 40 -Immagine SEM del campione B3 - 430SS ottenuta con ingrandimento 2500x su cui è stata fatta l'analisi EDX (a destra)**

**Tabella 10 – Composizione chimica dell'area analizzata con la sonda EDX del campione B3 - 430SS**

Elemento	Linea	Peso (%)	Errore (%)
C	K	8.5	11.5
O	K	15.2	8.9
Fe	K	62.5	2.1
Cr	K	13.4	2.3
<b>Total:</b>		<b>99.6</b>	

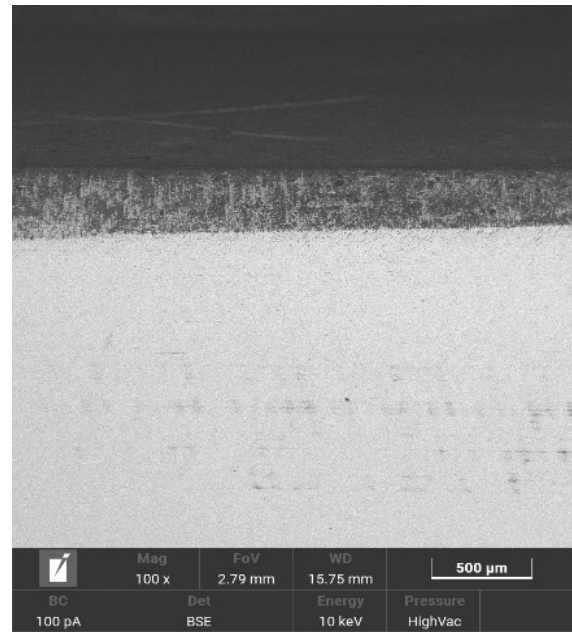
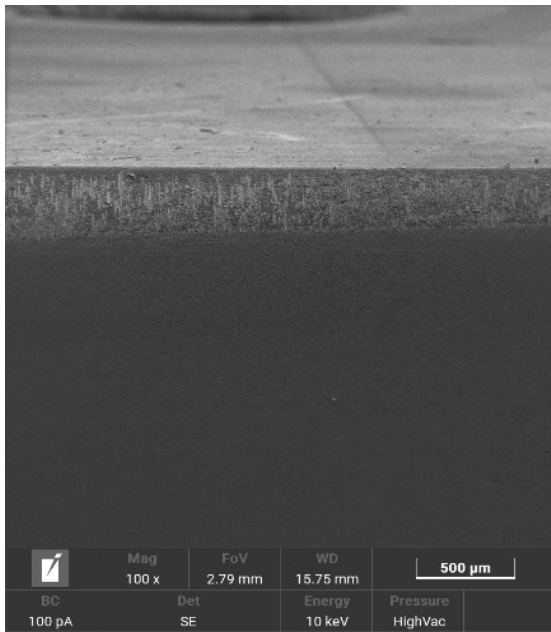


**Figura 41 –Mapping superficiale (a destra) della superficie analizzata (a sinistra) con la sonda EDX del campione B3 - 430SS**

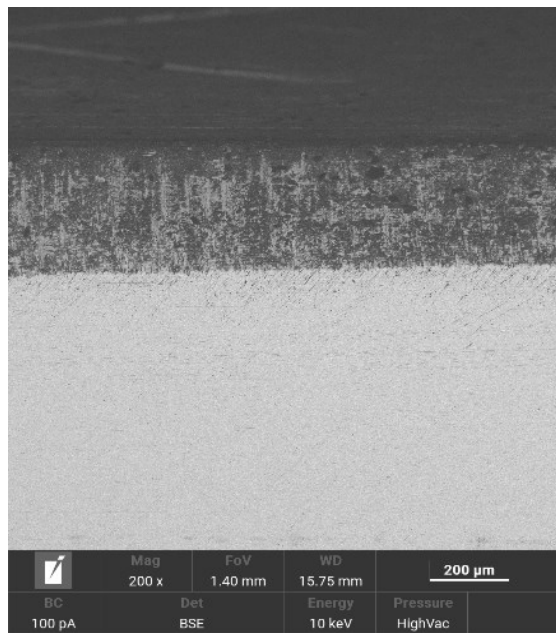
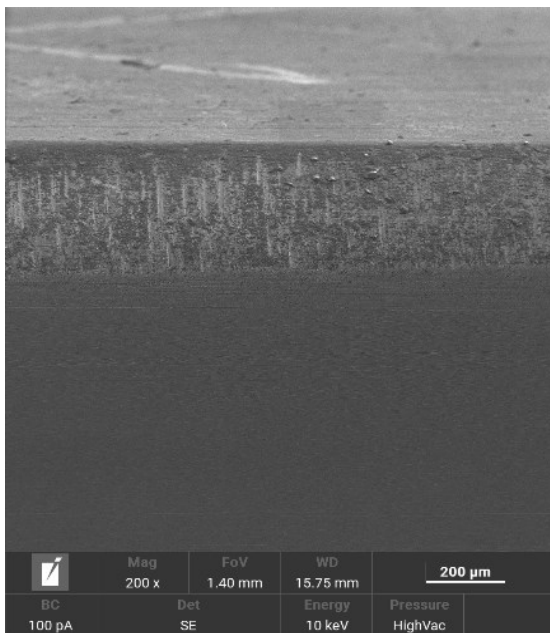
Come mostrato in **Figura 41**, l'analisi EDX evidenzia la distribuzione uniforme, sulla superficie in esame, dell'ossigeno e quindi dell'ossido formato in linea con quanto visto dalle immagini ottenute al microscopio elettronico.

- **Campione Ternario C3 – T91 dopo 1200 h nella miscela ternaria**

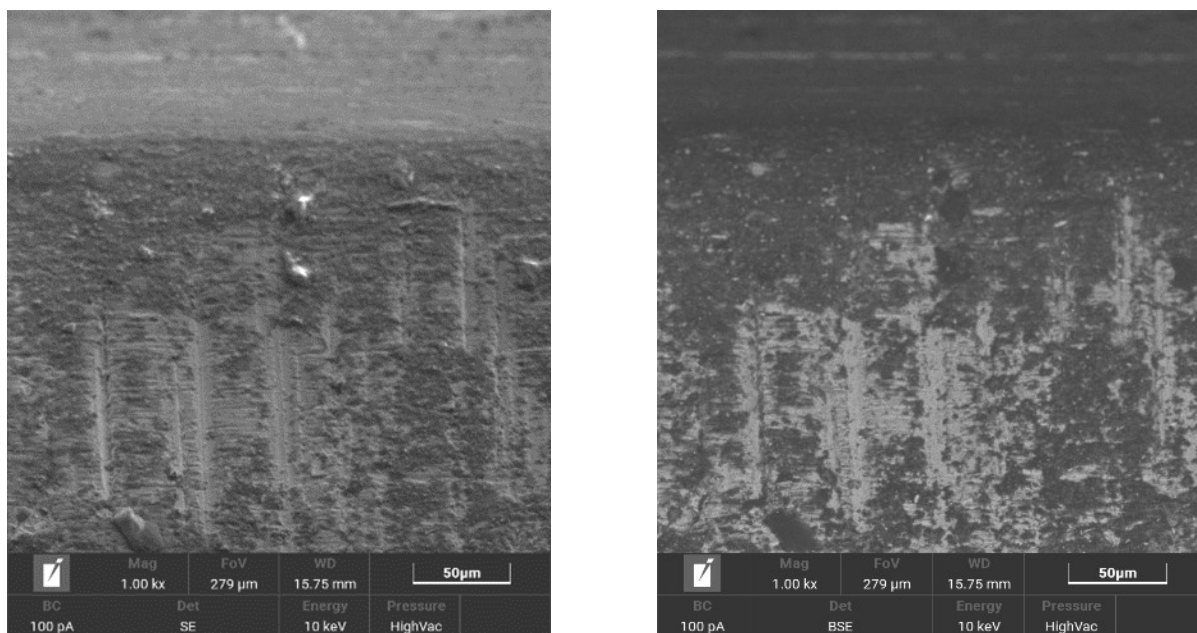
Le immagini ottenute sia con il detector per gli elettroni secondari emessi (SE) che con quello degli elettroni retro-diffusi (BSE) sono riportate rispettivamente in **Figura 42**, **Figura 43** e **Figura 44** con un ingrandimento crescente di 100x, 200x e 1000x.



**Figura 42 - Analisi SEM del campione C3 - T91 effettuata con un ingrandimento di 100x, l'immagine acquisita con gli elettroni secondari (SE) a sinistra e quella con gli elettroni retro diffusi (BSE) a destra**



**Figura 43 - Analisi SEM del campione C3 - T91 effettuata con un ingrandimento di 200x, l'immagine acquisita con gli elettroni secondari (SE) a sinistra e quella con gli elettroni retro diffusi (BSE) a destra**

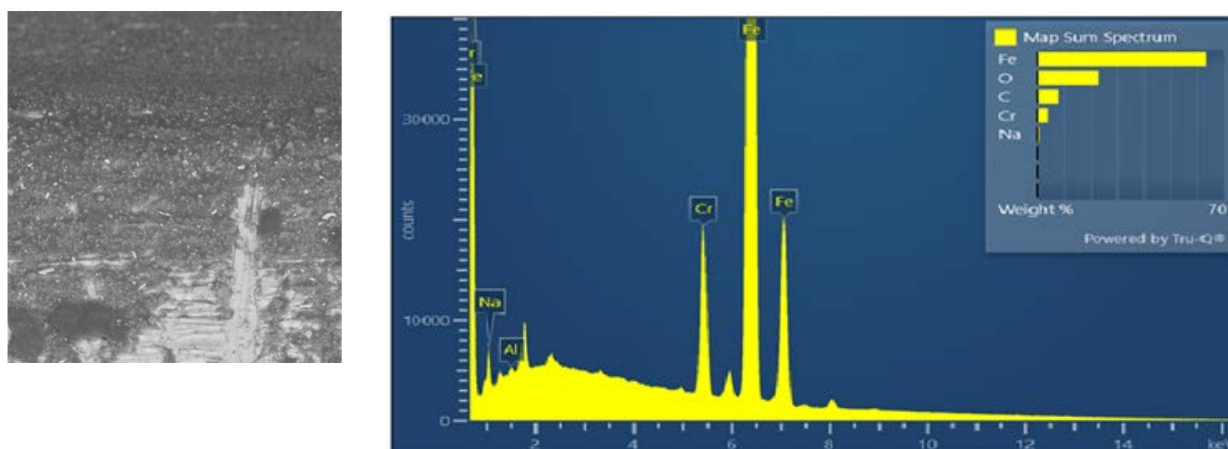


**Figura 44 - Analisi SEM del campione C3 -T91 effettuata con un ingrandimento di 1000x, l'immagine acquisita con gli elettroni secondari (SE) a sinistra e quella con gli elettroni retro diffusi (BSE) a destra**

Come si può osservare, il provino non presenta fenomeni di corrosione intergranulare e di pitting, non ci sono penetrazioni transgranulari dell'ossido all'interfaccia con l'acciaio, né fenomeni di ossidazione interna. La struttura dell'acciaio in tutta la sezione è omogenea, ben visibile e non presenta crepe. Non sono presenti fenomeni di distacco di scaglie e di sfogliatura superficiale

Lo strato di ossido formatosi durante il tempo di permanenza in aria è uniforme su tutta la superficie ed è in quantità trascurabile. Sull'immagine ottenuta con un ingrandimento di 2500 x è stata effettuata un'analisi EDX (

**Figura 45**), la relativa composizione chimica media dell'area analizzata è riportata in **Tabella 11** mentre il mapping superficiale in **Figura 46**.

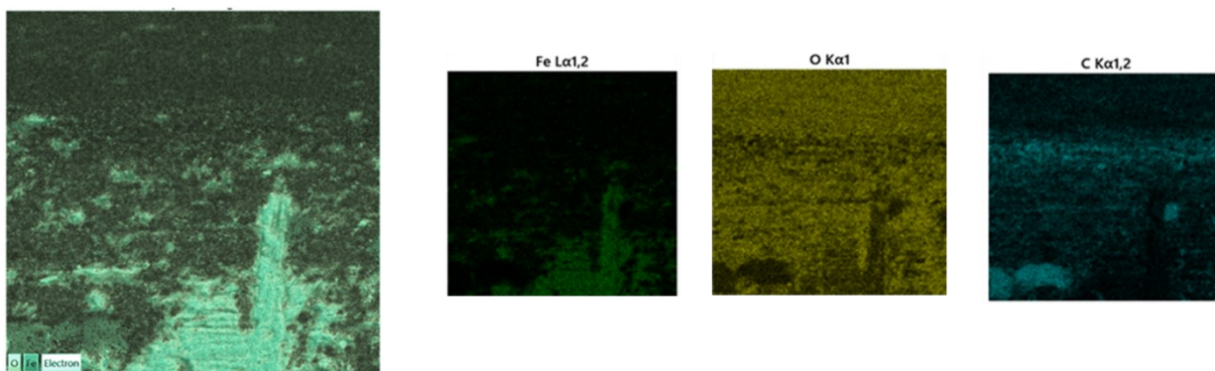


**Figura 45 – Immagine SEM (a sinistra) del campione C3 - T91 ottenuta con ingrandimento 2500x su cui è stata fatta l'analisi EDX (a destra)**



**Tabella 11 – Composizione chimica dell’area analizzata con la sonda EDX del campione C3 - T91**

Elemento	Linea	Peso (%)	Errore (%)
O	K	22.0	9.8
Fe	K	65.2	2.1
Cr	K	7.8	3.4
C	K	5.0	8.2
<b>Total:</b>		<b>100</b>	



**Figura 46 – Mapping superficiale della superficie analizzata con la sonda EDX del campione C3 - T91**

A supporto di quanto visto dai risultati sopra riportati, l’ossigeno è concentrato nella zona superficiale (Figura 46).

- **Campione Ternario D3 – AISI 516 Gr 70 dopo 1200 h nella miscela ternaria**

Per permettere un’analisi sia morfologica che chimica, per ogni ingrandimento, sono state acquisite le immagini ottenute con il detector per gli elettroni secondari emessi (SE) che con il detector per gli elettroni retro-diffusi (BSE). I risultati vengono mostrati in Figura 47, Figura 48 e Figura 49 per le immagini acquisite con ingrandimenti di rispettivamente 100x, 200x e 1000x.

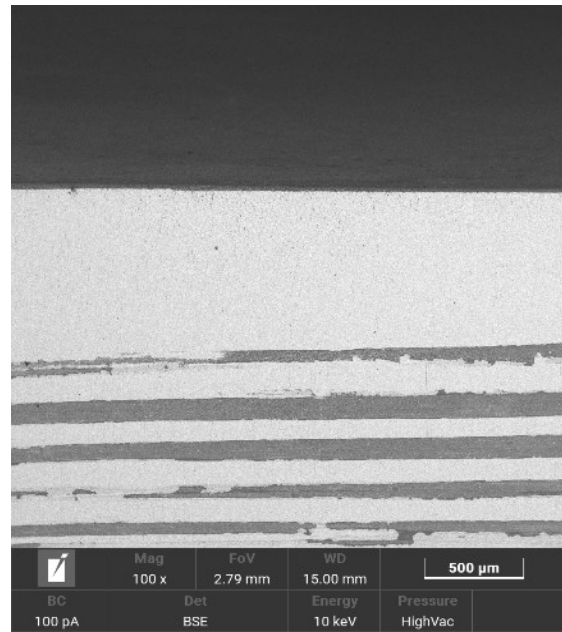
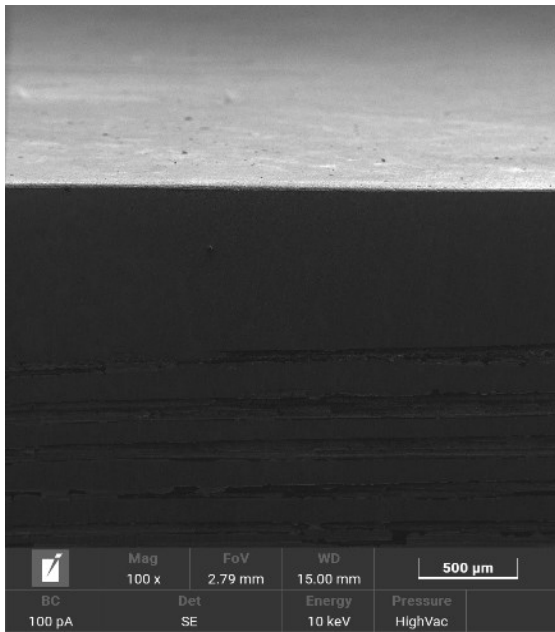


Figura 47 - Analisi SEM del campione D3 -516 Gr70 effettuata con un ingrandimento di 100x, l'immagine acquisita con gli elettroni secondari (SE) a sinistra e quella con gli elettroni retro diffusi (BSE) a destra

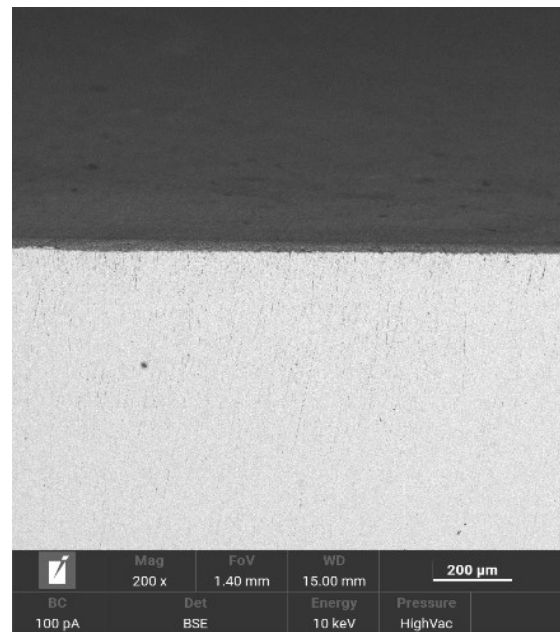
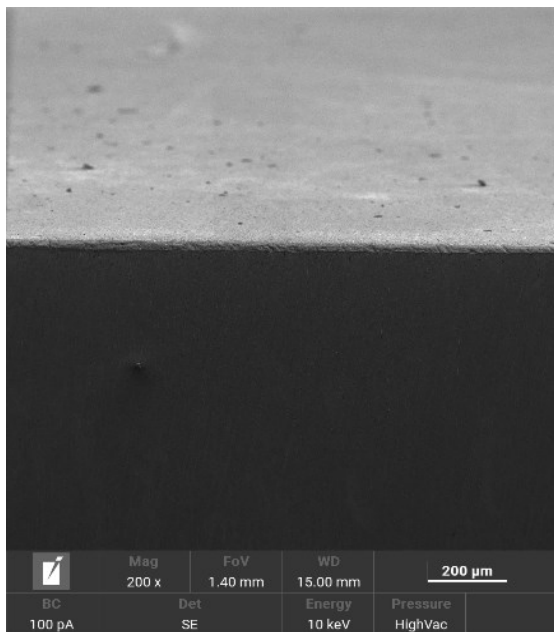
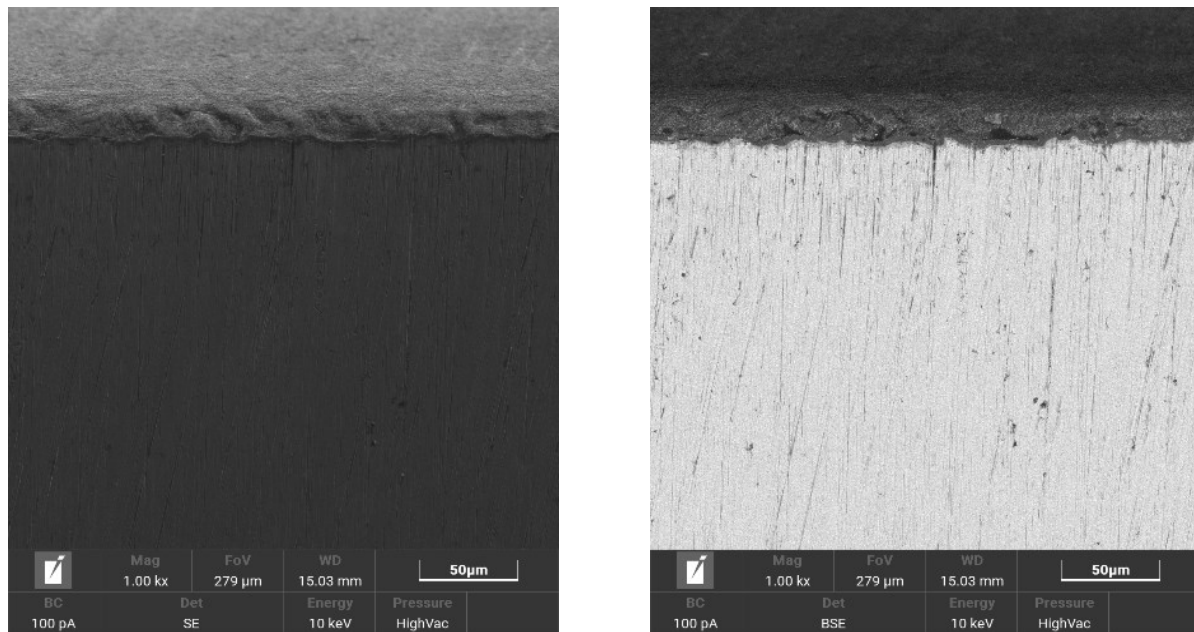
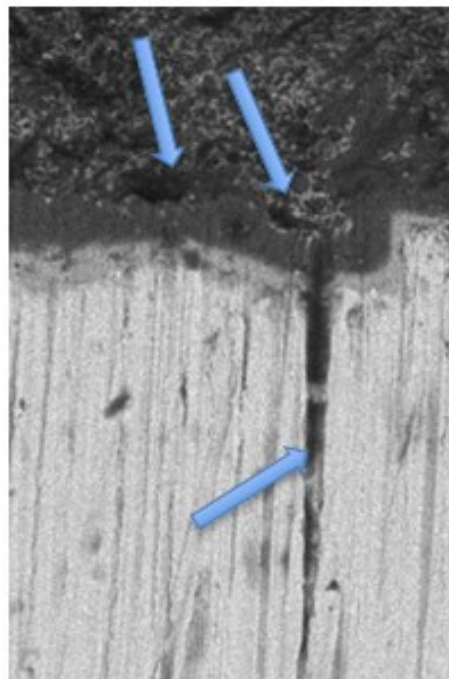


Figura 48 - Analisi SEM del campione D3 -516 Gr70 effettuata con un ingrandimento di 200x, l'immagine acquisita con gli elettroni secondari (SE) a sinistra e quella con gli elettroni retro diffusi (BSE) a destra



**Figura 49 - Analisi SEM del campione D3 -516Gr70 effettuata con un ingrandimento di 1000x, l'immagine acquisita con gli elettroni secondari (SE) a sinistra e quella con gli elettroni retro diffusi (BSE) a destra**



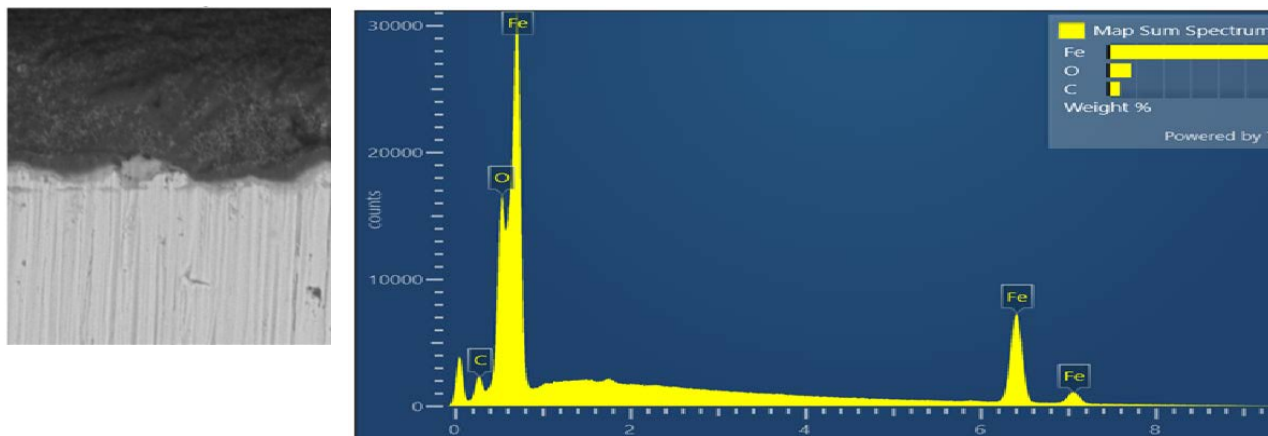
**Figura 50 – Campione D3- particolare dove si osservano delle crepe in profondità: l'ossido si è diffuso ma senza fenomeni di distacco di scaglie o di sfogliatura superficiale.**

Dalle analisi SEM il provino non presenta fenomeni di corrosione di tipo intergranulare e di vaiolatura. Non ci sono penetrazioni transgranulari dell'ossido all'interfaccia con l'acciaio, non ci sono fenomeni di ossidazione interna.

La struttura dell'acciaio in tutta la sezione è abbastanza omogenea, ben visibile anche se presenta sporadicamente delle crepe dove l'ossido si è diffuso ma senza fenomeni di distacco di scaglie o di sfogliatura superficiale. Verosimilmente tali fenditure, comunque, inducono a pensare ad un cedimento nella struttura, anche se non gravemente compromessa, ma probabilmente il fenomeno tende a peggiorare per tempi di contatto più lunghi (**Figura 50**). Lo strato di ossido formatosi è uniforme su tutta la superficie.



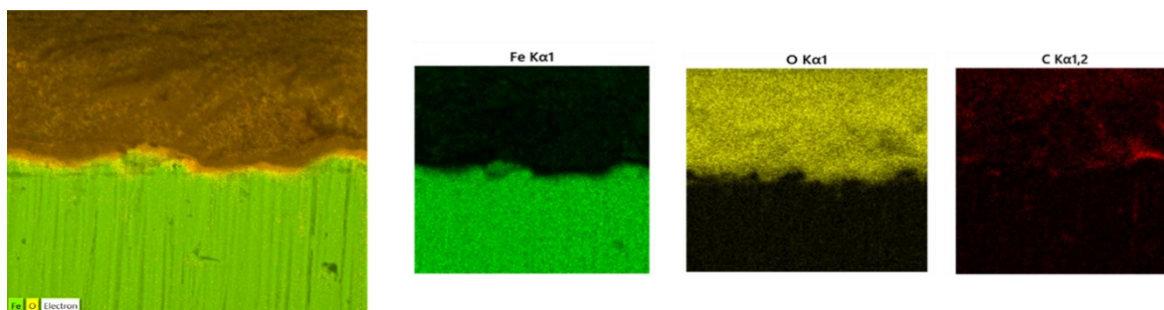
Su una superficie relativa ad un ingrandimento di 2500x, è stata condotta l’analisi EDX ( **Figura 51**). Anche in questo caso si riporta la relativa composizione (**Tabella 12**) e il mapping superficiale dei principali elementi (**Figura 52**).



**Figura 51 – Immagine SEM del campione D3 -516 GR70 ottenuta con ingrandimento 2500x (a sinistra) su cui è stata fatta l’analisi EDX (a destra)**

**Tabella 12 – Composizione chimica dell’area analizzata con la sonda EDX del campione D3 - 516 Gr70**

Elemento	Linea	Peso (%)	Errore (%)
O	K	10.1	9.8
C	K	5.5	11.5
Fe	K	84.4	2.1
<b>Totale</b>		<b>100</b>	



**Figura 52–Mapping superficiale della superficie analizzata con la sonda EDX del campione 516 GR70**

Il mapping mostrato in **Figura 52** dà ulteriori informazioni sullo strato di ossido mediante l’analisi dell’ossigeno presente e la sua distribuzione nel campione. Dall’analisi visiva dei risultati questo risulta uniformemente distribuito sulla superficie dell’area studiata, confermando il dato delle analisi SEM.



### 3.2.3 Considerazione dei risultati ottenuti con la miscela ternaria

Nelle condizioni operative in cui sono stati condotti i test, come previsto, i due acciai inox, ovvero, AISI 316 L e AISI 430 SS e l'acciaio legato T91, dimostrano prestazioni migliori rispetto a quelle dell'acciaio al carbonio testato AISI 516 Gr 70.

In particolare, nessuno degli acciai testati sembra aver subito evidenti fenomeni di corrosione intergranulare (o pitting) o penetrazioni di ossido transgranulari, mentre si osservano comportamenti diversificati dal punto di vista dell'ossidazione superficiale. Infatti, se per i tre acciai, AISI 316L, AISI 430 SS e T91 si ha una distribuzione omogenea dello strato di ossido su tutta la superficie che non sembra presentare fenomeni di distacco o di sfogliatura superficiale, lo strato di ossido formatosi sull'acciaio al Carbonio 516 Gr70 risulta essere uniforme sulla superficie piana ma non sulla cross-section, dove si evidenziano alcune fessure, che si propagano lungo il provino, nelle quali l'ossido è penetrato.

### 3.3 Test di corrosione nella miscela binaria (Solar Salt) e stima della cinetica di formazione dello strato di ossido

Come descritto più nel dettaglio nel Report della linea di attività L.A. 1.5, il secondo test è stato effettuato mantenendo i campioni di acciaio in condizioni isoterme (400°C e 550°C) per 1200 ore in condizioni statiche a contatto con la miscela di Sali fusi commercialmente nota con Solar Salt.

In **Figura 53** è riportata la foto dei campioni trattati dopo una preliminare pulizia in acetone e acqua deionizzata al fine di eliminare l'eventuale sale in eccesso rimasto sulla superficie dei provini. Ulteriore finalità di questa prova è stata quella di studiare la cinetica di formazione dello strato di ossido nelle condizioni operative sopra citate. L'analisi metallografica è stata eseguita solo sui campioni sottoposti a 1550 ore di trattamento come già riportato.

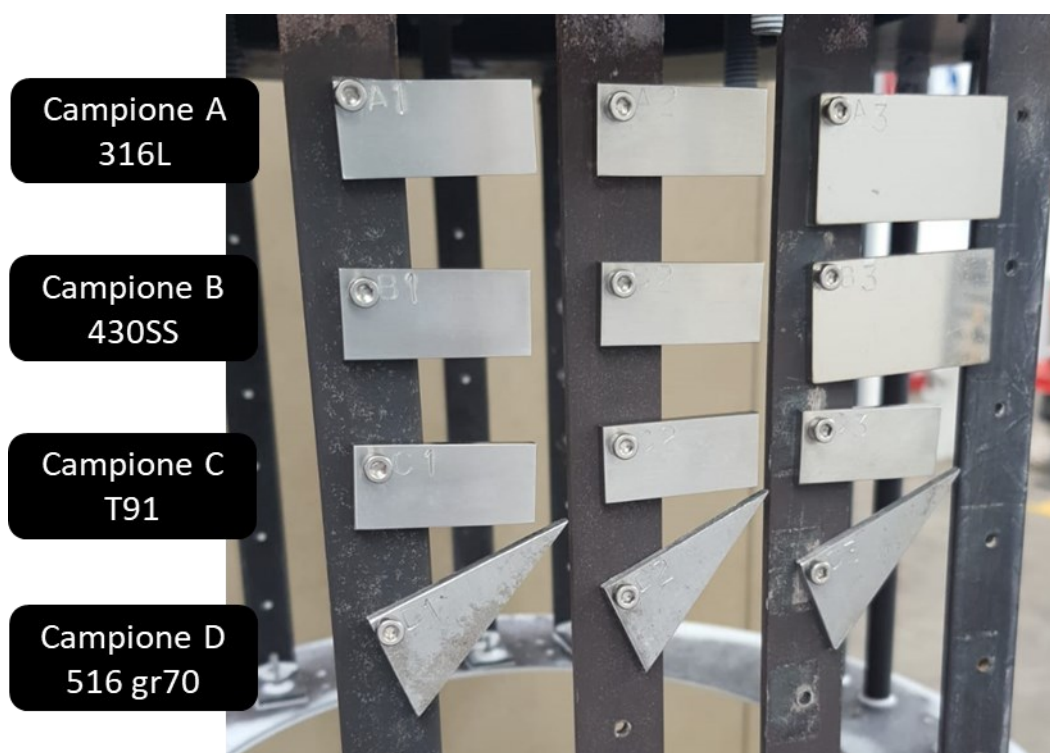


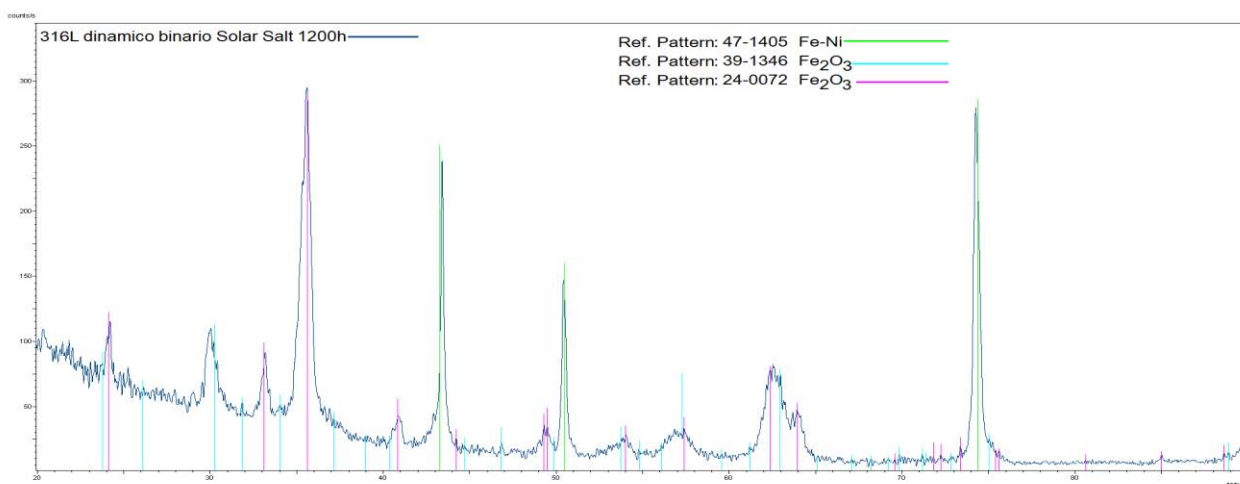
Figura 53 - Foto dei provini dopo 1500 ore di trattamento nel Solar Salt

### 3.3.1 Risultati dell'analisi XRD sui campioni di acciaio sottoposti a trattamento nella miscela binaria (Solar Salt)

- **Campione Binario A3 – AISI 316 L dopo 1200h in Solar Salt**

Il risultato dell'analisi XRD effettuata sul provino di acciaio A3 - AISI 316 L dopo trattamento di 1200 ore in Solar Salt a 550 °C è riportato in

Figura 54.

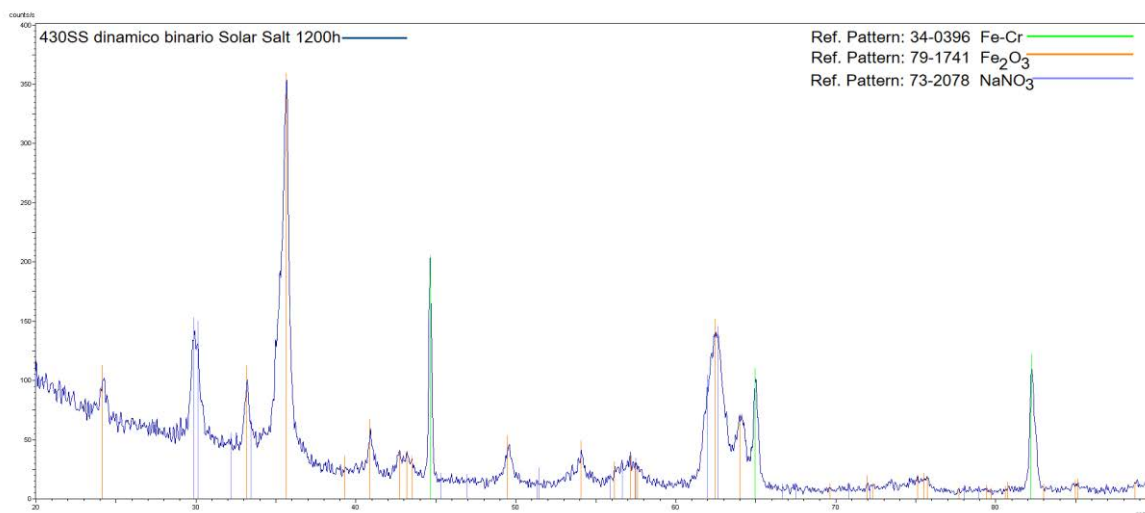


**Figura 54 – Risultato dell'analisi diffrattometrica del campione A3 - 316L**

I principali picchi della matrice metallica sono presenti anche se con una diminuzione d'intensità tale da essere imputata ad un consistente spessore di ossido. Infatti, il rapporto tra le intensità delle fasi di ossido e della matrice vergine documenta la quantità del primo rispetto alla matrice.

- **Campione Binario B3 – AISI 430 SS dopo 1200h in Solar Salt**

L'analisi diffrattometrica del campione di acciaio B3 - AISI 430 SS dopo il trattamento nella miscela binaria è riportata in Figura 55.

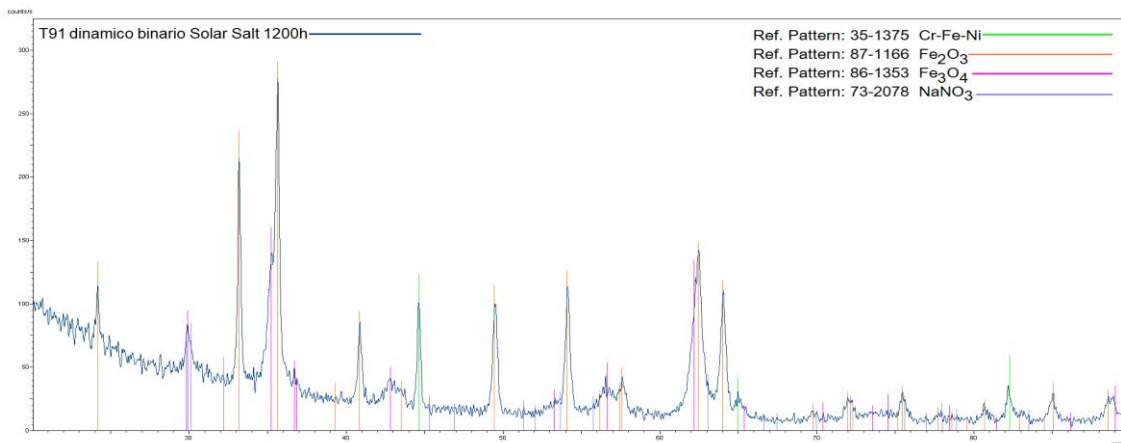


**Figura 55 - Risultato dell'analisi diffrattometrica del campione B3 - 430SS**

Come si può vedere, i picchi della matrice sono poco intensi, indicando quanto il massiccio spessore di ossido impedisce la penetrazione del fascio di RX nel bulk metallico del provino, e quanto sia quantitativamente importante.

- **Campione Binario C3 – T91 dopo 1200h in Solar Salt**

Lo spettro X ottenuto dall'analisi diffrattometrica effettuata sul provino di acciaio T91 dopo il trattamento di 1200 ore nel Solar Salt a 550°C è mostrata in **Figura 56**.



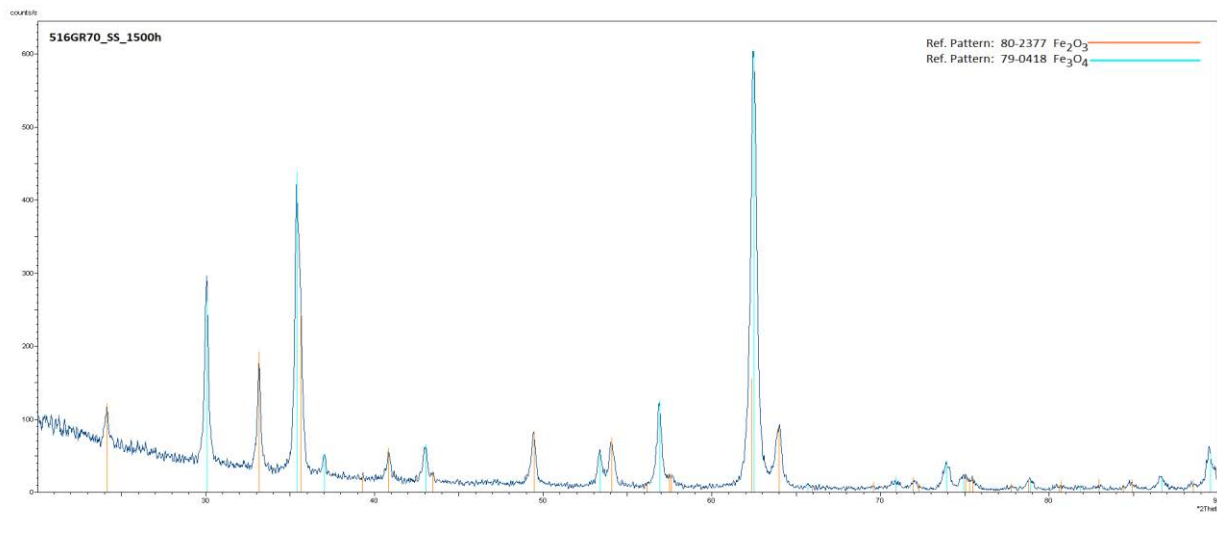
**Figura 56 - Risultato dell'analisi diffrattometrica del campione C3 - T91**

I picchi caratteristici dell'acciaio studiato non sono ben visibili a causa dello spessore dello strato di ossido formato in seguito al test nella miscela binaria e della presenza di una non trascurabile quantità di Nitrato di Sodio, che non si è solubilizzato nei lavaggi del provino, probabilmente perché incapsulato tra gli strati di ossido.

- **Campione Binario D3 – AISI 516 Gr70 dopo 1200h in solar salt**

Il risultato dell'analisi diffrattometrica effettuata sul provino di acciaio D3 - AISI 516 Gr 70 dopo trattamento di 1200 ore in Solar Salt a 550 °C è riportato in **Figura 57**.





**Figura 57 - Risultato dell'analisi diffrattometrica del campione D3 - 516 GR70**

In questo caso, nel campione sottoposto al test, il bulk dell'acciaio non è visibile a causa dello spesso strato di ossido formatosi.

### 3.3.2 Risultati dell'analisi SEM-EDX sui campioni di acciaio sottoposti a trattamento nella miscela binaria (Solar Salt)

Come già visto per la miscela ternaria, anche in questo caso una superficie di ogni provino è stata pulita per lappatura con pasta diamantata al fine di rimuovere lo strato di ossido e quindi meglio evidenziarlo rispetto alla matrice metallica.

- **Campione Binario A3 – AISI 316 L dopo 1200h in Solar Salt**

I risultati dell'analisi effettuata con un ingrandimento crescente di 100x, 200x, 1000x e 2500x sono riportate, [Figura 58](#), [Figura 59](#), [Figura 60](#) e [Figura 61](#).

Analogamente a quanto visto per le analisi rispettivamente in precedenti, vengono riportati sia i risultati acquisiti sfruttando il detector per gli elettroni secondari (SE) che con quello degli elettroni retro diffusi (BSE).

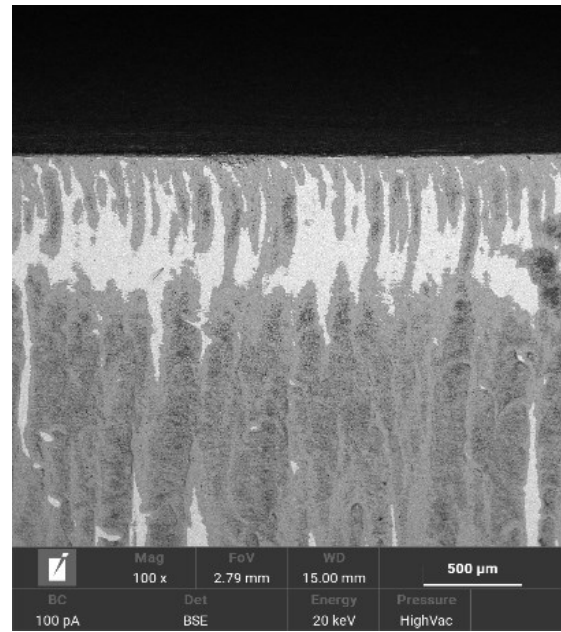
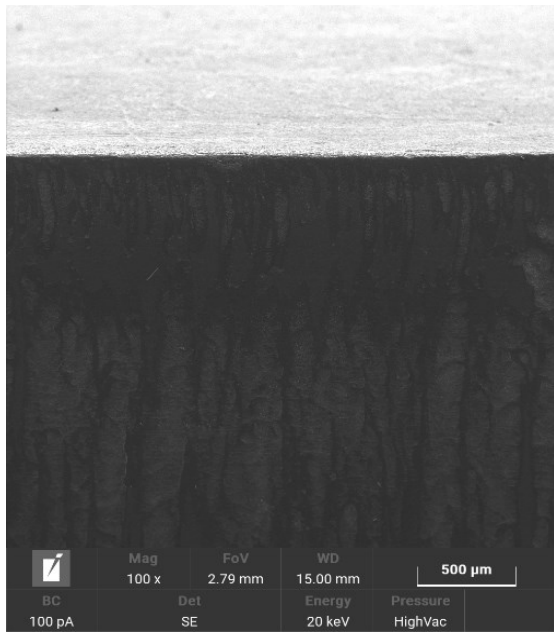


Figura 58 - Analisi SEM del campione A3 - 316L effettuata con un ingrandimento di 100x, l'immagine acquisita con gli elettroni secondari (SE) a sinistra e quella con gli elettroni retro diffusi (BSE) a destra

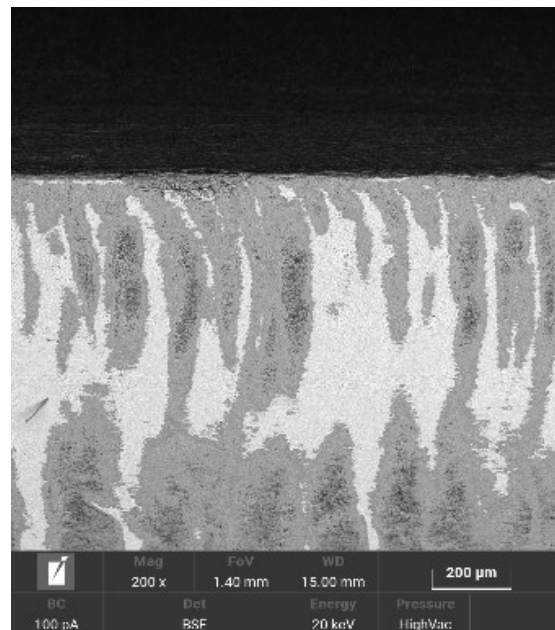
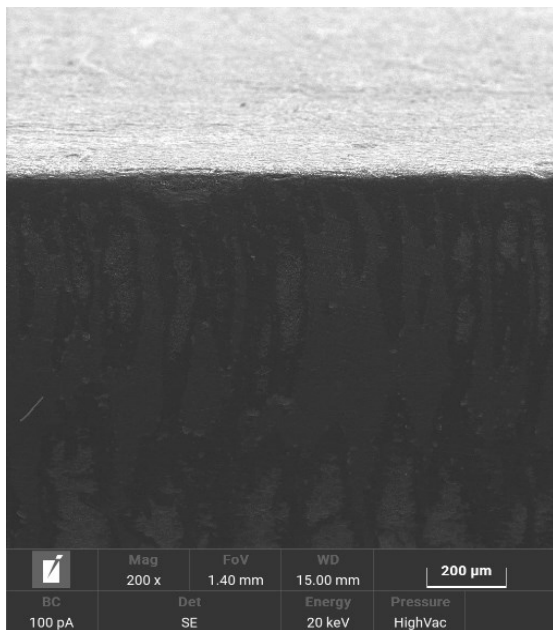
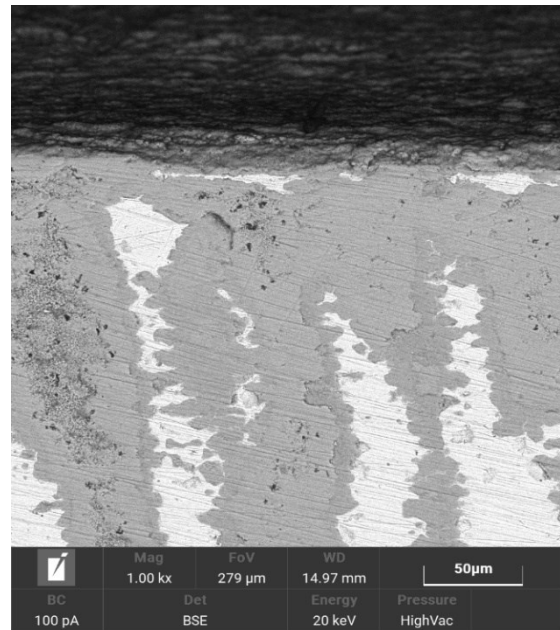
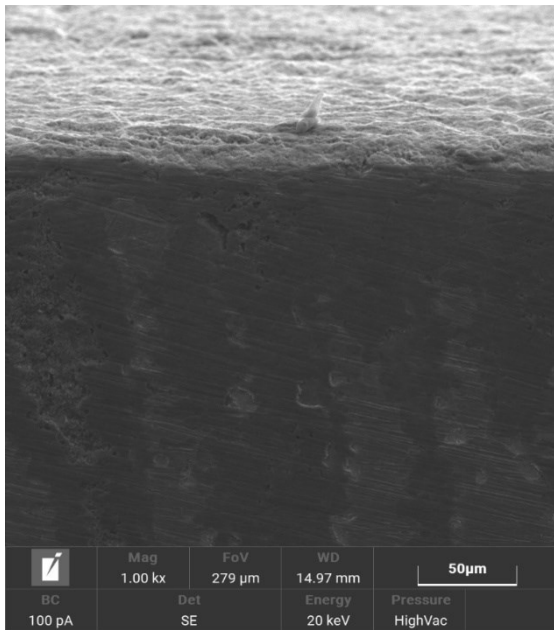
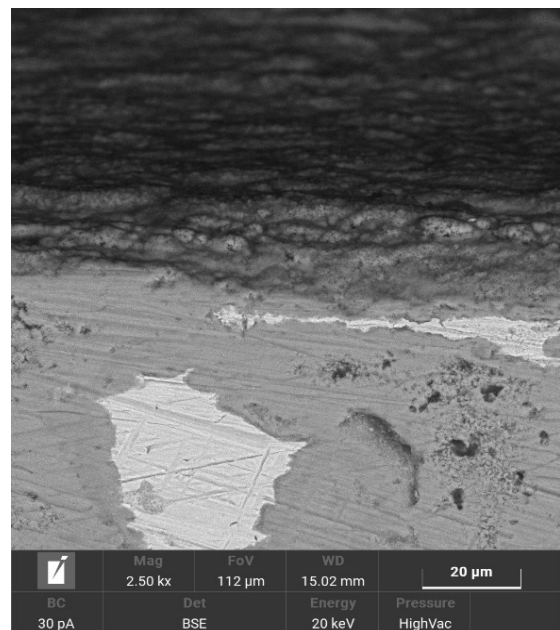
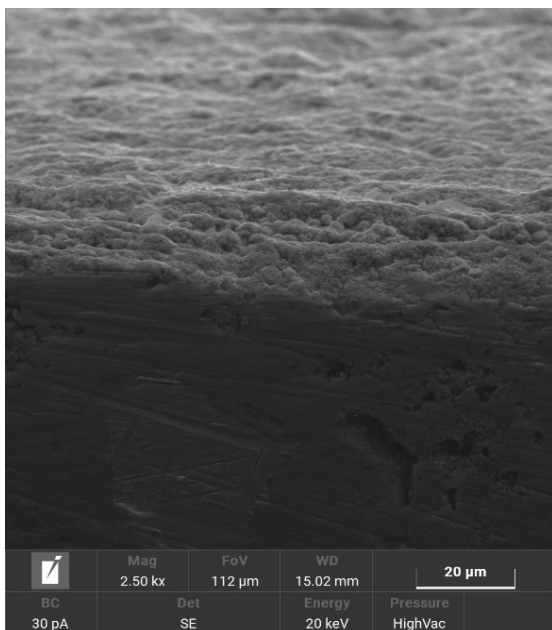


Figura 59 -Analisi SEM del campione A3 - 316L effettuata con un ingrandimento di 200x, l'immagine acquisita con gli elettroni secondari (SE) a sinistra e quella con gli elettroni retro diffusi (BSE) a destra



**Figura 60 -Analisi SEM del campione A3 - 316L effettuata con un ingrandimento di 1000x, l'immagine acquisita con gli elettroni secondari (SE) a sinistra e quella con gli elettroni retro diffusi (BSE) a destra**



**Figura 61 -Analisi SEM del campione A3 -316L effettuata con un ingrandimento di 2500x, l'immagine acquisita con gli elettroni secondari (SE) a sinistra e quella con gli elettroni retro diffusi (BSE) a destra**

Dalla comparazione degli spettri XRD sul campione di acciaio vergine e quello esposto a trattamento per 1200h in flusso dinamico nella miscela binaria Solar Salt, sono evidenti nuovi picchi rispetto a quelli caratteristici dell'acciaio, dovuti a diverse fasi di ossidi di ferro, che non comportano alterazioni o possano ricondurre a significative modifiche nella struttura del materiale usato.

Lo strato di ossido da passivazione, ben visibile nelle immagini acquisite con un ingrandimento di 1000x e 2500x (rispettivamente

Figura 60 e Figura 61) è solo superficiale, quantitativamente importante, ma senza infiltrazioni nella matrice sottostante che, dove esposta, risulta essere omogenea, compatta e presenta la corretta percentuale di Cromo, specifica dell'Acciaio austenitico AISI 316L.

Le analisi SEM ed EDX confermano il dato ottenuto dalla tecnica diffrattometrica, individuando sulla sola superficie, anche una blanda presenza di sodio, proveniente deducibilmente dal Solar Salt, compenetrato tra le pieghe del taglio del provino, di difficile asportazione con i lavaggi effettuati.

L'analisi EDX è stata effettuata sull'immagine acquisita con un ingrandimento di 2500x mostrata in Figura 62, mentre la relativa composizione chimica viene riportata in Tabella 13.

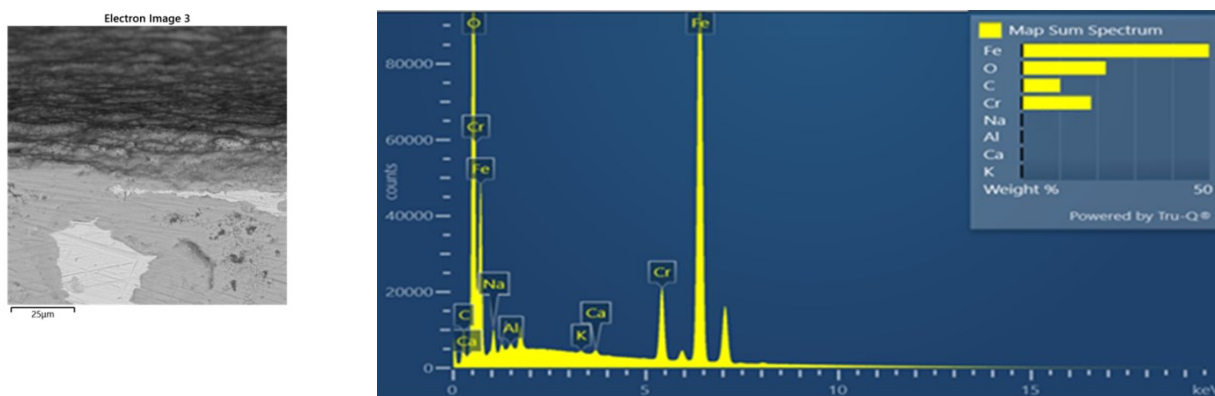


Figura 62 -Immagine SEM (a sinistra) del campione A3 – 316L ottenuta con ingrandimento 2500x su cui è stata fatta l'analisi EDX (a destra)

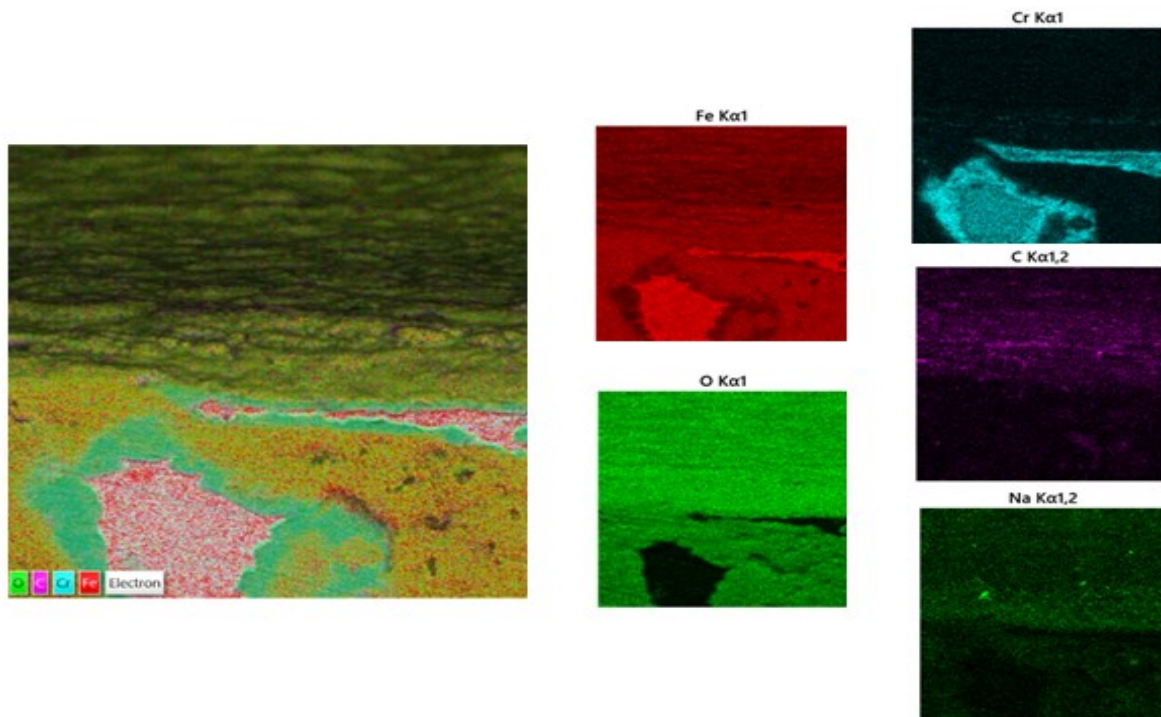
Tabella 13 – Composizione chimica dell'area analizzata con la sonda EDX del campione A3 – 316L

Elemento	Linea	Peso (%)	Errore (%)
C	K	8.7	11.5
O	K	22.0	5.1
Cr	K	10.7	8.5
Fe	K	52.4	7.8
Ni	K	6.2	17.6
<b>Total:</b>		100	

La composizione ottenuta dall'analisi EDX, è coerente con un'elevata concentrazione sulla superficie dell'ossido prodotto a sostegno dell'assenza di fenomeni di ossidazione interna.

La Figura 63 mostra il risultato di un mapping superficiale ottenuto su un'area relativa ad un ingrandimento di 2500x dove vengono riportati i principali elementi trovati.



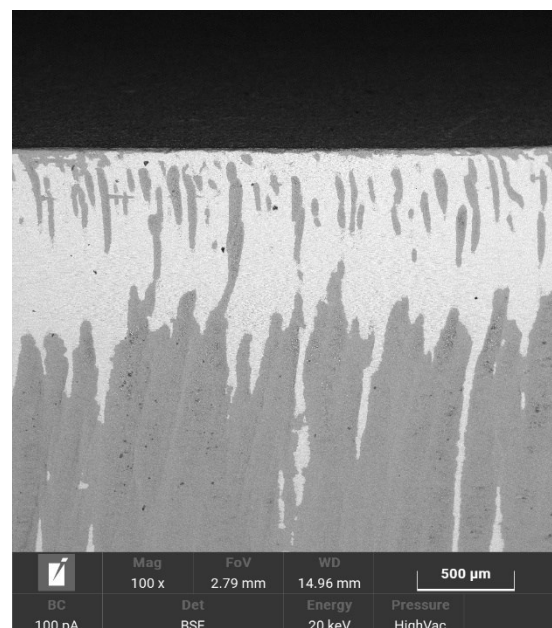
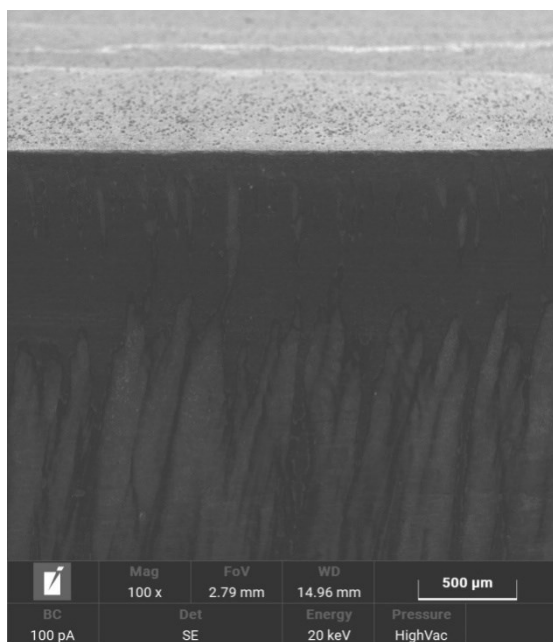


**Figura 63 –Mapping superficiale della superficie analizzata con la sonda EDX del campione A3 -316L**

Il mapping in EDX mostra la presenza dell'ossigeno sulla superficie, uniformemente distribuito, totalmente assente laddove la struttura dell'acciaio è scoperta e mostra la concentrazione di Cromo propria di questo acciaio. Il Ferro è omogeneamente distribuito su tutta l'area analizzata.

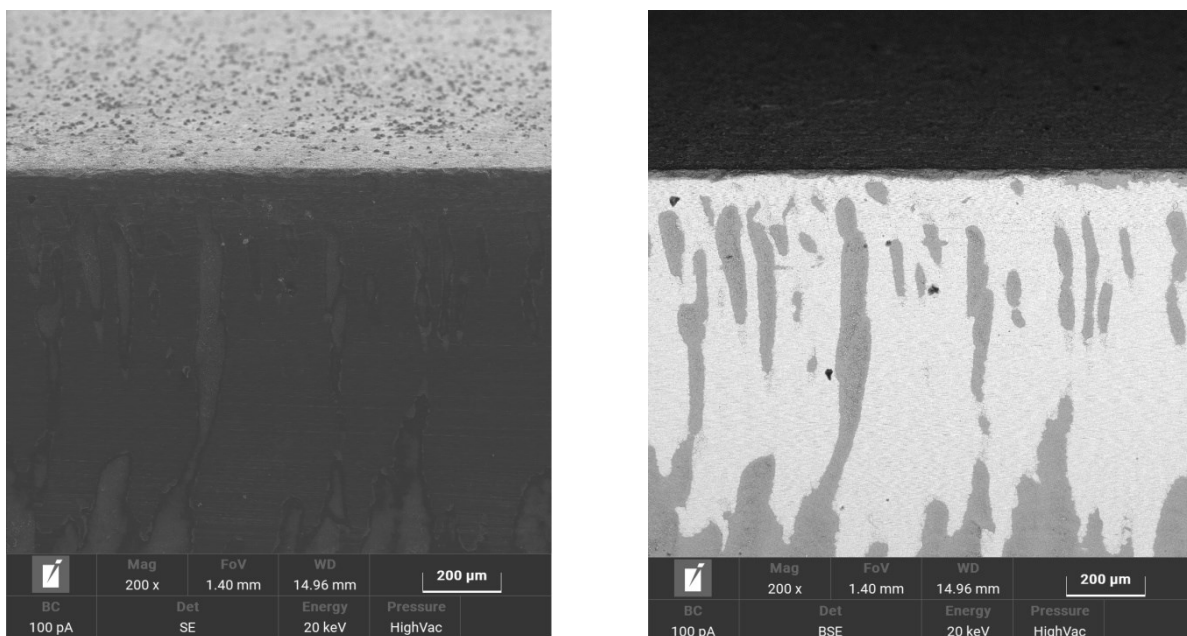
- **Campione Binario B3 – AISI 430 SS dopo 1200h in Solar Salt**

Le immagini sono state acquisite con un ingrandimento crescente di 100x, 200x e 1000x e i risultati ottenuti, sia con la sonda BSE che con la sonda SE, sono riportati, rispettivamente in [Figura 63](#), [Figura 64](#) e [Figura 65](#).

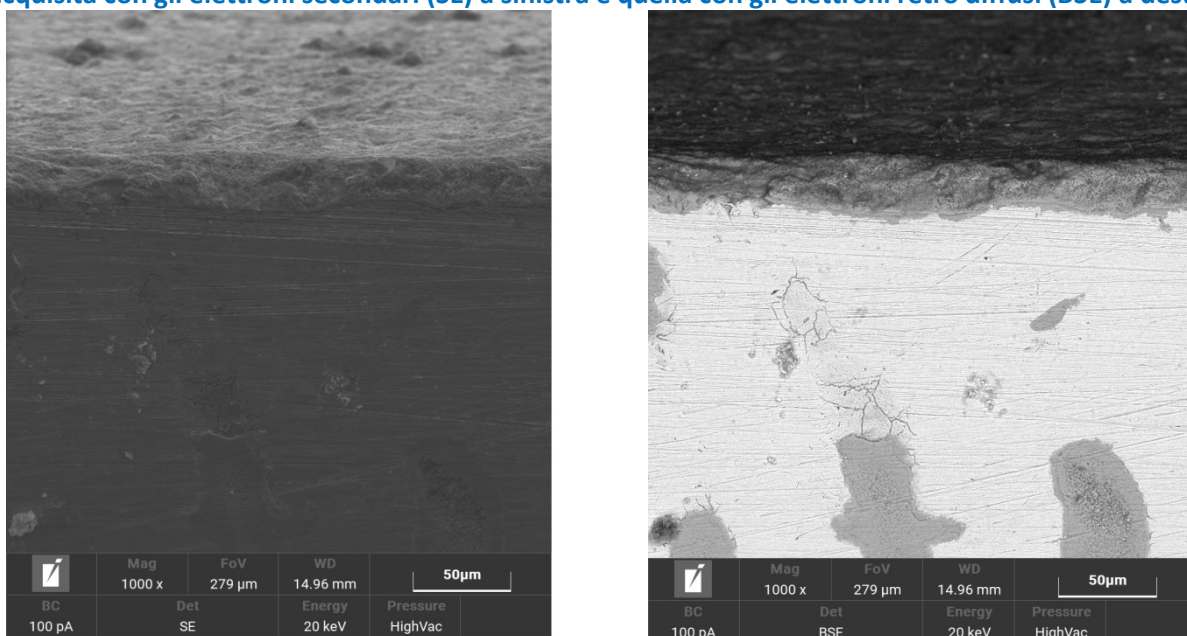




**Figura 63 - Analisi SEM del campione B3 – 430SS effettuata con un ingrandimento di 100x, l’immagine acquisita con gli elettroni secondari (SE) a sinistra e quella con gli elettroni retro diffusi (BSE) a destra**



**Figura 64 - Analisi SEM del campione B3 –430SS effettuata con un ingrandimento di 200x, l’immagine acquisita con gli elettroni secondari (SE) a sinistra e quella con gli elettroni retro diffusi (BSE) a destra**

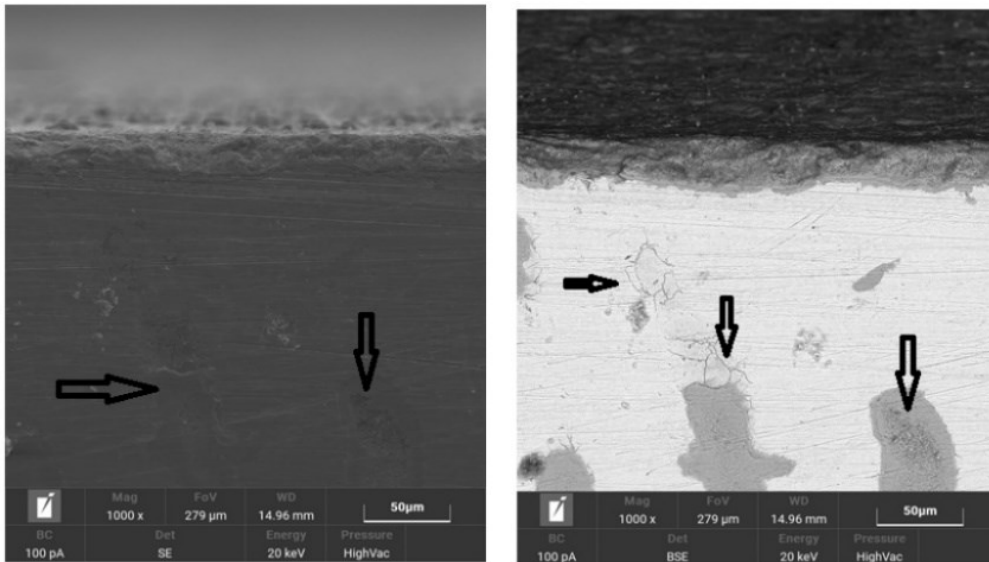


**Figura 65 - Analisi SEM del campione B3 –430SS effettuata con un ingrandimento di 1000x, l’immagine acquisita con gli elettroni secondari (SE) a sinistra e quella con gli elettroni retro diffusi (BSE) a destra**

Dai SEM eseguiti dopo 1200h i processi corrosivi si presentano in corrispondenza di alcune porzioni della superficie metallica, con morfologia caratteristica, dall’aspetto di crepe transcristalline ramificate. Questa

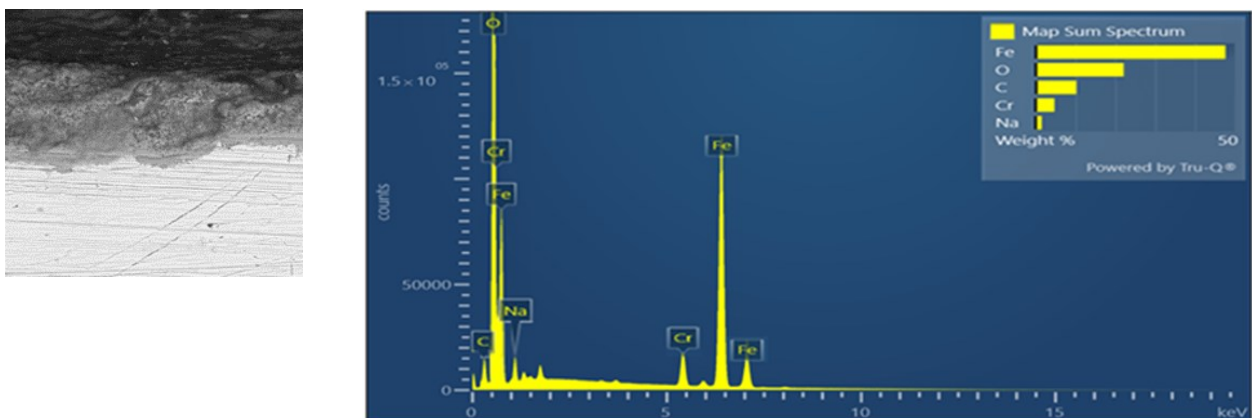
corrosione localizzata è presente su tutto il provino dove si è rimosso l'ossido superficiale, segno che l'acciaio è stato aggredito dal sale anche dove si è passivato superficialmente ( **Figura 66**).

Lo strato di Ossido di Ferro ( $Fe_2O_3$ ) formatosi, misura uno spessore di c.a 15-20 $\mu m$  ed è uniforme e compatto. Come si evidenzia dall'analisi a Raggi X, oltre alle alte percentuali di ossido di Ferro, è presente una discreta quantità di Nitrato di Sodio ( $NaNO_3$ ) distribuito sulla superficie e sull'intero provino.



**Figura 66- Campione B3: porzioni della superficie metallica, con morfologia caratteristica, dall'aspetto di crepe transcristalline ramificate. Questa corrosione localizzata è presente su tutto il provino dove si è rimosso l'ossido superficiale, segno che l'acciaio è stato aggredito dal sale anche dove si è passivato superficialmente**

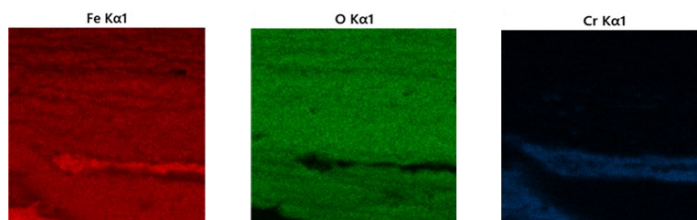
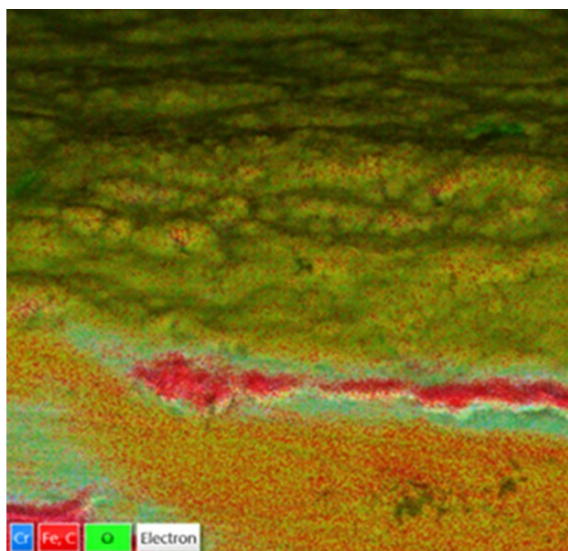
Su un'area analizzata relativa ad un ingrandimento di 3000x è stata fatta l'analisi EDX (**Figura 67**). In **Tabella 14** è riportata la composizione chimica media dell'area analizzata e il relativo il mapping superficiale.



**Figura 67 – Immagine SEM (a sinistra) del campione B3 – 430SS ottenuta con ingrandimento 2500x su cui è stata fatta l'analisi EDX (a destra)**

**Tabella 14 – Composizione chimica dell'area analizzata con la sonda EDX del campione B3 – 430 SS**

Elemento	Linea	Peso (%)	Errore (%)
C	K	8.0	6.2
O	K	23.6	5.1
Cr	K	13.3	6.2
Fe	K	55.1	3.5
<b>Total</b>		<b>100</b>	



**Figura 68 – Mapping superficiale della superficie analizzata con la sonda EDX del campione B3 - 430SS**

L’analisi EDX condotta sul provino avvalora, come atteso, che la superficie è ricoperta da uno strato di ossido di ferro come chiaramente individuabile in **Figura 68**.

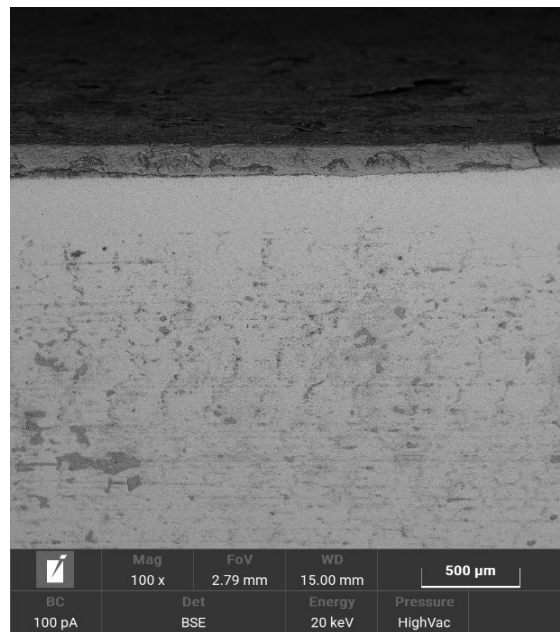
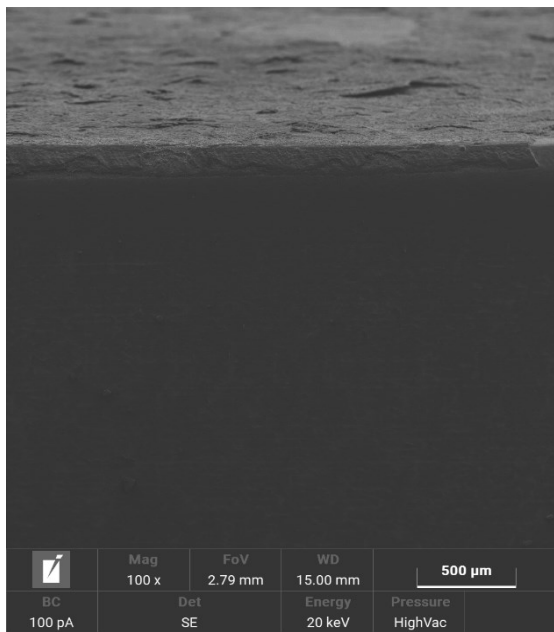
- **Campione Binario C3 – T91 dopo 1200h in Solar Salt**

Le immagini sono state acquisite con un ingrandimento crescente di 100x, 200x e 1000x e sono riportate, rispettivamente in

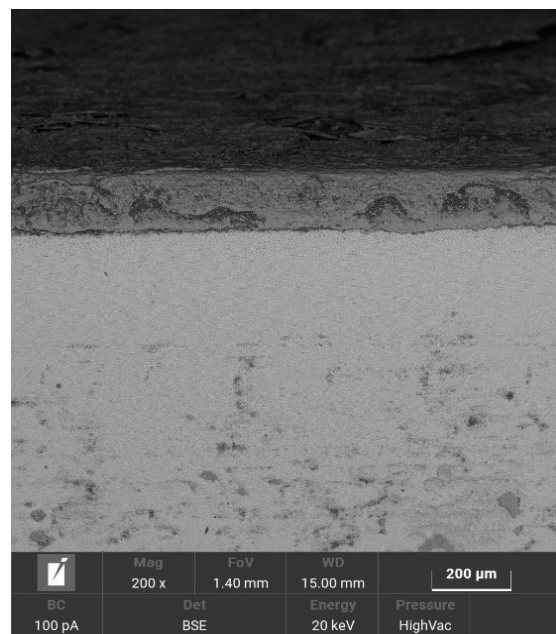
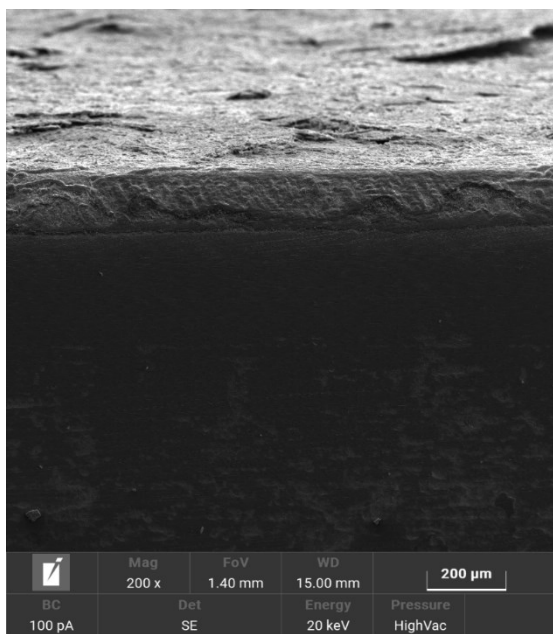
**Figura 69**,  
**Figura 70** e **Figura 71**.

Anche in questo caso, per ogni ingrandimento, è stata acquisita sia l’immagine ottenuta con il detector per gli elettroni secondari emessi (SE) che con quello degli elettroni retro-diffusi (BSE).

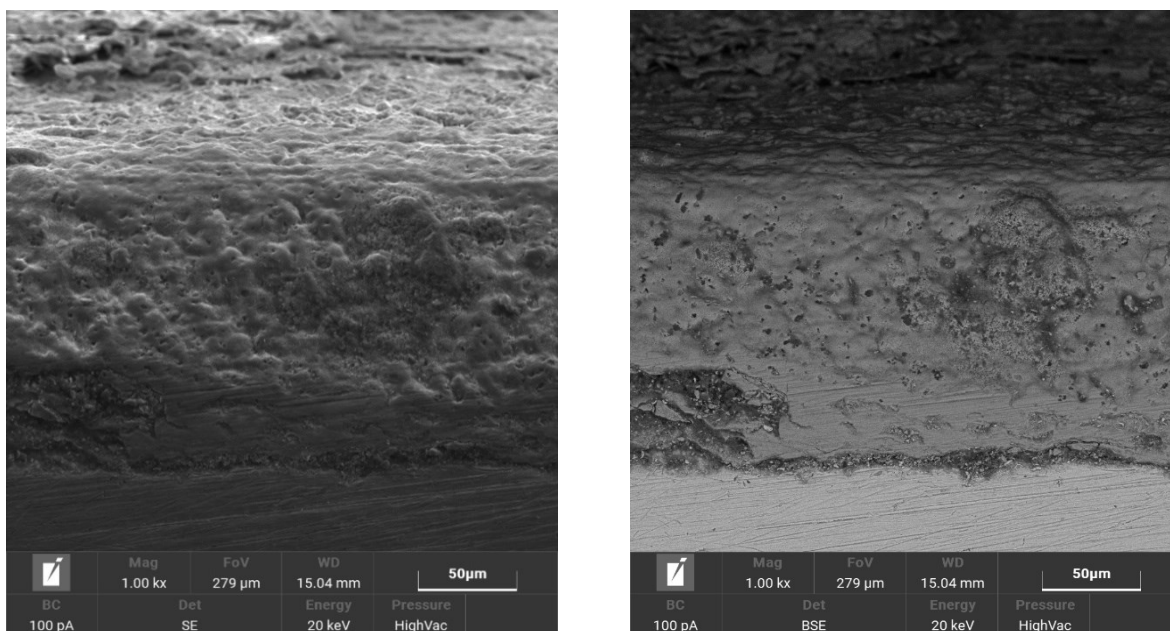




**Figura 69 - Analisi SEM del campione C3 - T91 effettuata con un ingrandimento di 100x, l'immagine acquisita con gli elettroni secondari (SE) a sinistra e quella con gli elettroni retro diffusi (BSE) a destra.**

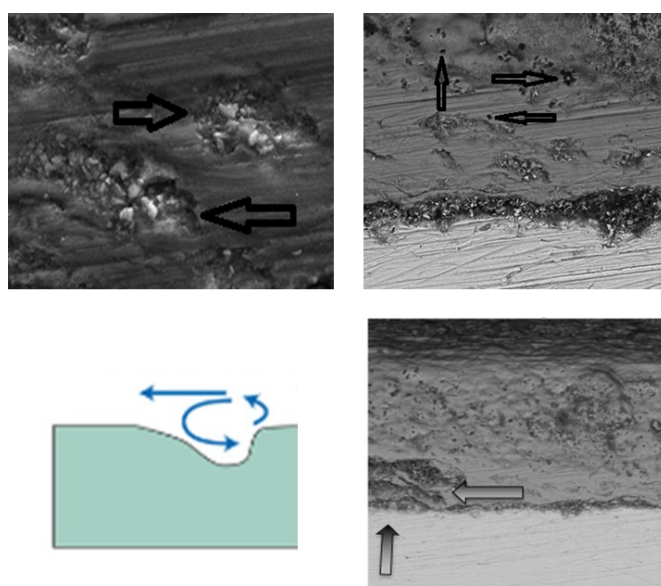


**Figura 70 - Analisi SEM del campione C3 - T91 effettuata con un ingrandimento di 200x, l'immagine acquisita con gli elettroni secondari (SE) a sinistra e quella con gli elettroni retro diffusi (BSE) a destra**



**Figura 71- Analisi SEM del campione C3 - T91 effettuata con un ingrandimento di 1000x, l'immagine acquisita con gli elettroni secondari (SE) a sinistra e quella con gli elettroni retro diffusi (BSE) a destra**

Le immagini SEM evidenziano uno strato spugnoso e poco compatto di ossido, che tende a distaccarsi generando fenomeni di pitting estesi su tutta la superficie del provino. In alcuni punti la distruzione dello strato di ossido è molto evidente e le vaiolature sono evolute in perforazioni del metallo sottostante. Lo strato di ossido si sta distaccando dalla superficie del metallo, in forma di scaglie. Gli spettri XRD evidenziano la presenza di Ossidi di Ferro a diverso stato di ossidazione, segno che la passivazione non è omogenea e lo strato di ossido di conseguenza non è compatto. Sembrano inoltre essere presenti cavità al di sotto dello strato di ossido in prossimità delle vaiolature che potrebbero aver causato un danno maggiore non visibile e impossibile da verificare con le apparecchiature utilizzate. Lo scorrimento di un liquido viscoso (come il solar salt fuso) è generalmente una causa di formazione di cavità, come mostrato in **Figura 72**.

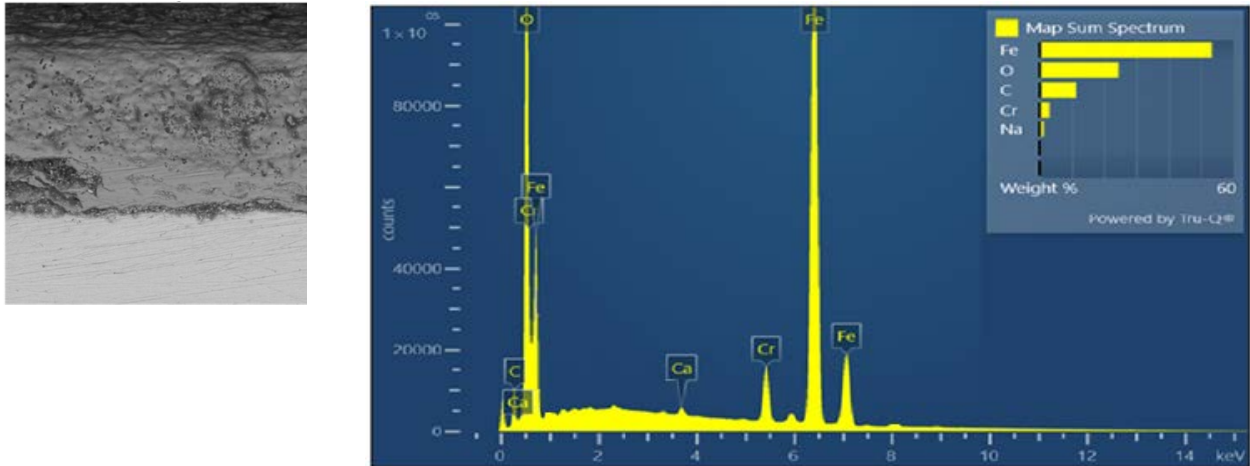


**Figura 72 – Campione C3: cavità presenti al di sotto dello strato di ossido in prossimità delle vaiolature che potrebbero aver causato un danno maggiore non visibile e impossibile da verificare con le apparecchiature**



utilizzate. Lo scorrimento di un liquido viscoso (come il solar salt fuso) è generalmente una causa di formazione di cavità.

L'analisi EDX è stata eseguita su un'area ottenuta da un ingrandimento di 1000x. La relativa composizione chimica e il mapping superficiale dei principali elementi sono riportati in **Figura 71** e **Tabella 15**



**Figura 71** – Immagine SEM (a sinistra) del campione C3 - T91 ottenuta con ingrandimento 1000x su cui è stata fatta l'analisi EDX (a destra)

**Tabella 15** – Composizione chimica dell'area analizzata con la sonda EDX del campione C3 - T91

Elemento	Linea	Peso (%)	Errore (%)
C	K	8.7	6.5
O	K	23.1	3.4
Cr	K	5.2	11.1
Fe	K	63.0	2.3
<b>Total</b>		<b>100</b>	

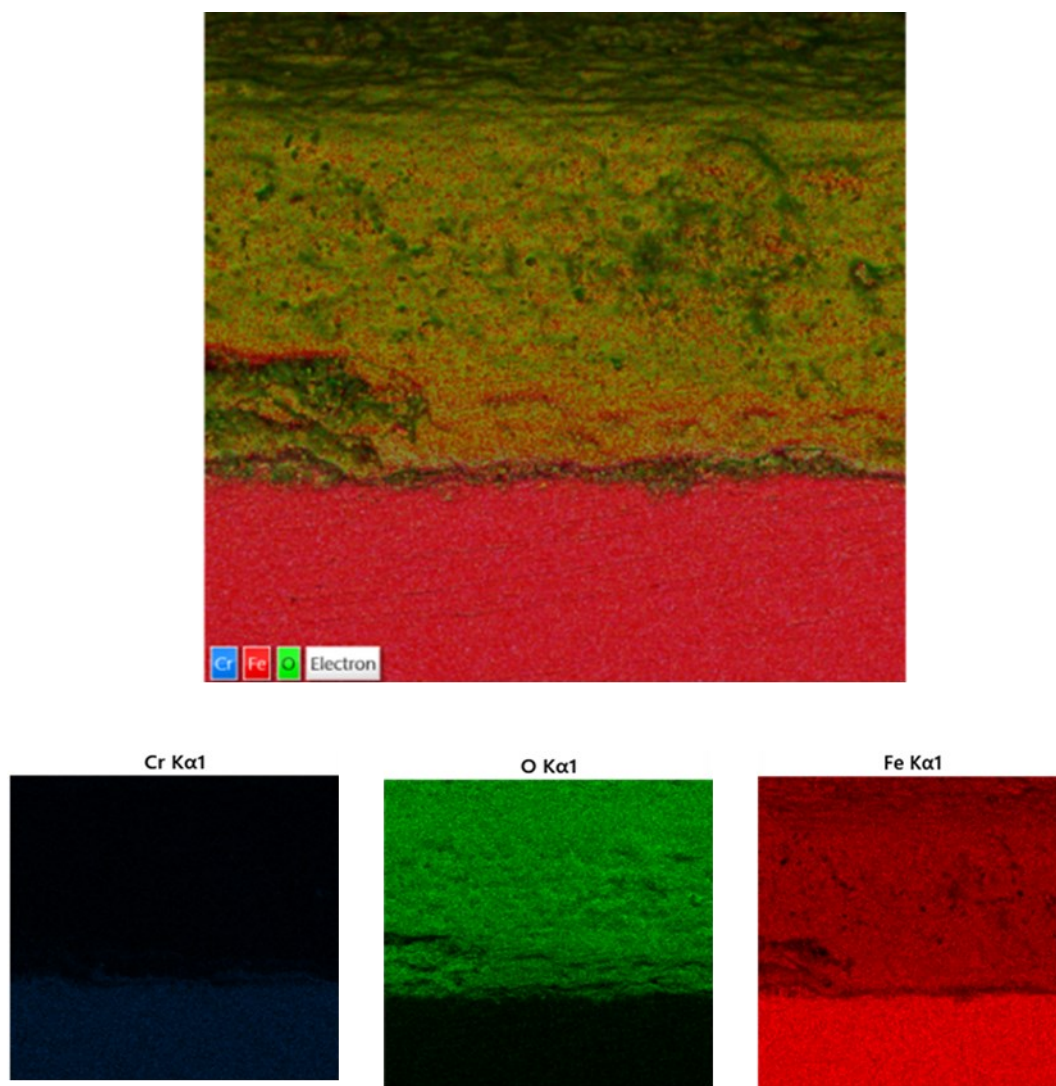
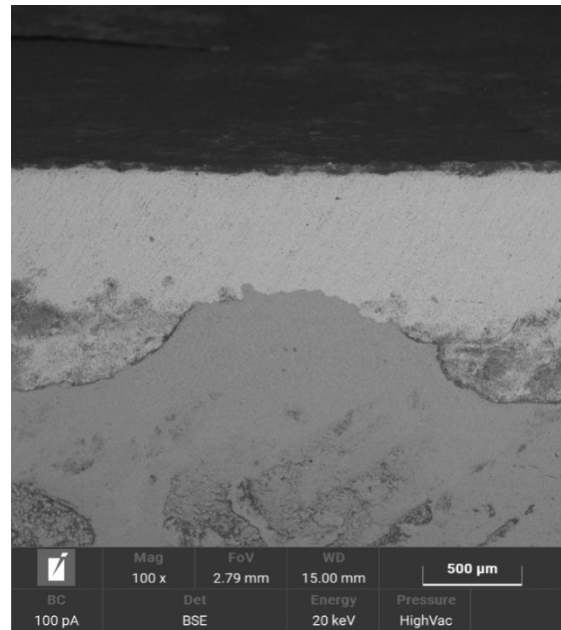
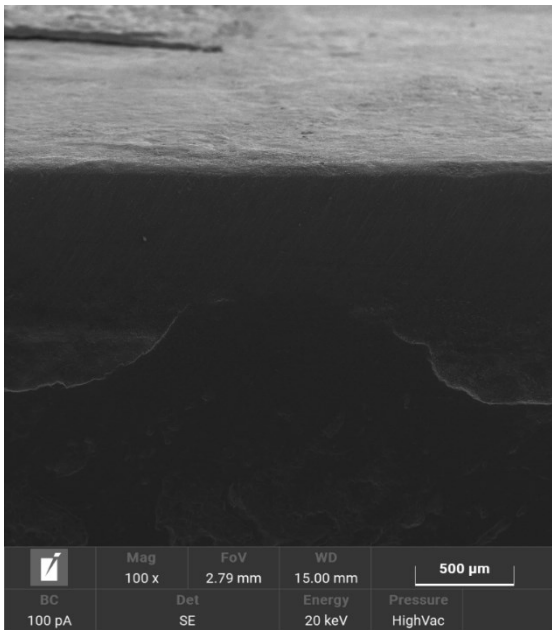


Figura 72 – Mapping del campione C3 - T91 analizzato con la sonda EDX

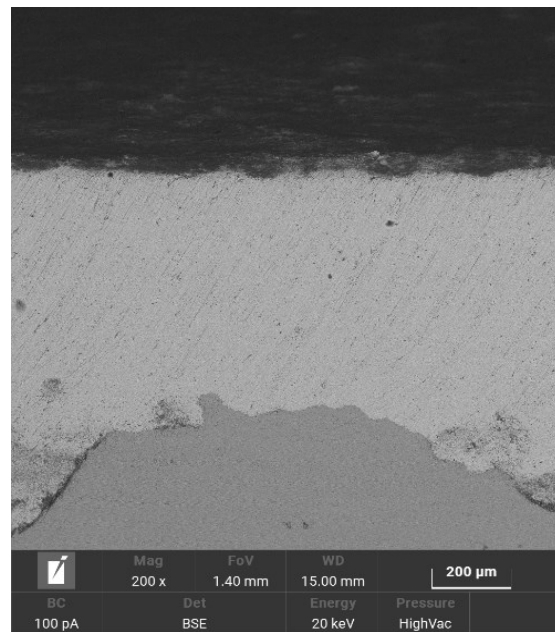
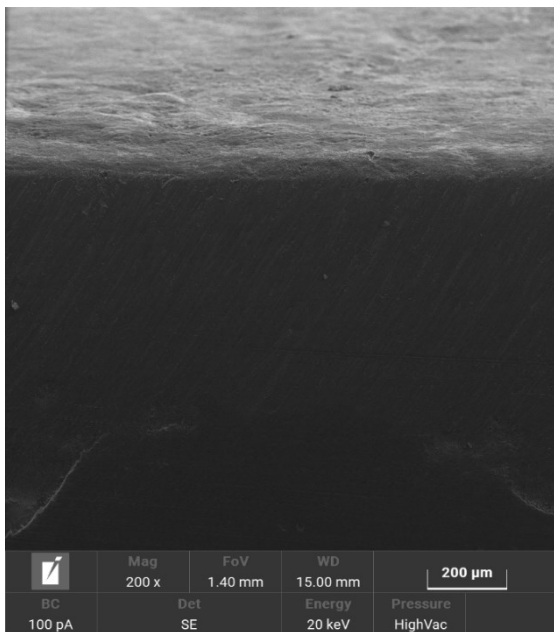
A sostegno di quanto visto con i risultati sopra riportati, l'area analizzata con la sonda EDX mostra un'elevata concentrazione superficiale di ossidi di ferro.

- **Campione Binario D3 – AISI 516 Gr 70 dopo 1200h in Solar Salt**

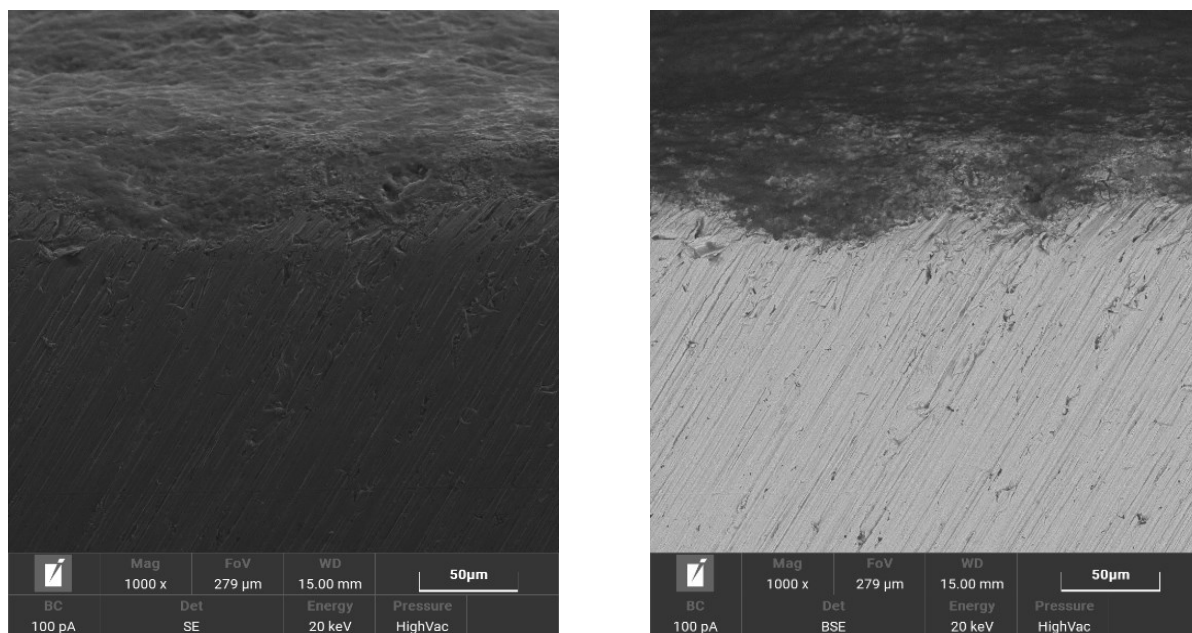
I risultati degli ingrandimenti di 100, 200x e 1000x sono riportati, rispettivamente in Per ogni ingrandimento, è stata acquisita sia l'immagine ottenuta con il detector per gli elettroni secondari emessi (SE) che con quello degli elettroni retro-diffusi (BSE).



**Figura 73 - Analisi SEM del campione D3 - 516 Gr70 effettuata con un ingrandimento di 100x, l'immagine acquisita con gli elettroni secondari (SE) a sinistra e quella con gli elettroni retro diffusi (BSE) a destra**

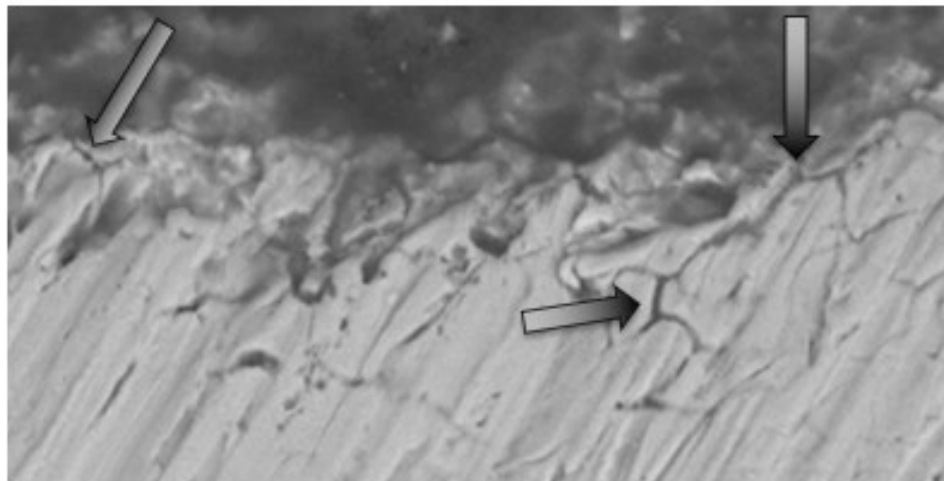


**Figura 74 - Analisi SEM del campione D3 - 516 Gr70 effettuata con un ingrandimento di 200x, l'immagine acquisita con gli elettroni secondari (SE) a sinistra e quella con gli elettroni retro diffusi (BSE) a destra**



**Figura 74 - Analisi SEM del campione D3 - 516 Gr70 effettuata con un ingrandimento di 1000x, l'immagine acquisita con gli elettroni secondari (SE) a sinistra e quella con gli elettroni retro diffusi (BSE) a destra**

Dalle immagini SEM, si sono evidenziate rare zone di intercalazione di ossidi di ferro in corrispondenza dei bordi grano superficiali esposti al flusso di sale fuso (**Figura 75**).



**Figura 75- Campione D3: sono evidenziate rare zone di intercalazione di ossidi di ferro in corrispondenza dei bordi grano superficiali esposti al flusso di sale fuso**

Non si possono interpretare come delle vere corrosioni intergranulari, ma più come delle intrusioni a bordo grano (in quanto le prime avvengono negli acciai austenitici dove il Carburo di Cromo precipita, diffondendosi verso i bordi grano). Nella restante superficie del provino lo strato di ossido formatosi risulta morfologicamente disomogeneo.

L'analisi EDX è stata effettuata su un ingrandimento di 1000 x e viene riportata in **Figura 76**. La **Tabella 16** e la **Figura 77** mostrano, rispettivamente, la composizione chimica dell'area analizzata e il relativo mapping.



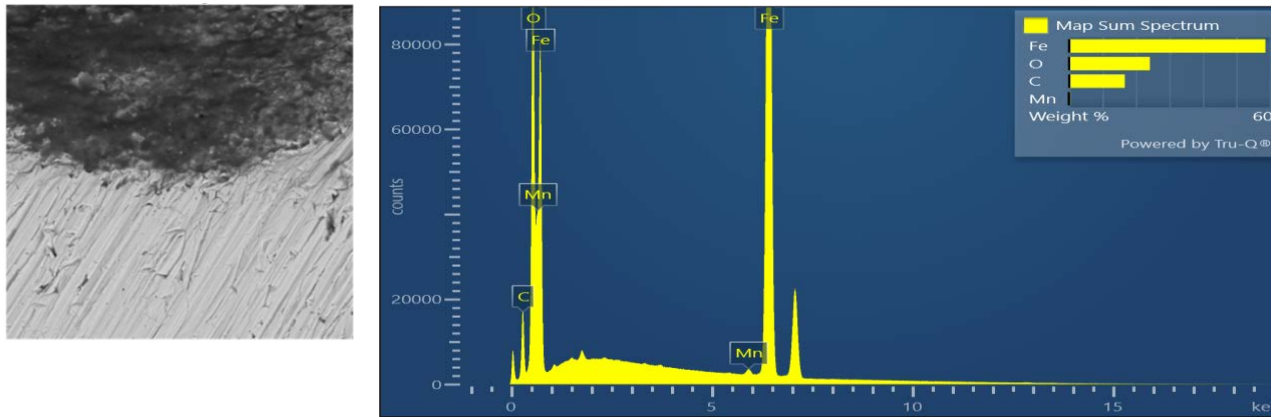


Figura 76– Immagine SEM (a sinistra)del campione D3 - 516 Gr70 ottenuta con ingrandimento 1000x su cui è stata fatta l’analisi EDX (a destra)

Tabella 16 – Composizione chimica dell’area analizzata con la sonda EDX del campione D3 – 516 Gr70

Elemento	Linea	Peso (%)	Errore (%)
C	K	17.0	4.1
O	K	23.6	2.5
Fe	K	59.4	1.5
<b>Total:</b>		<b>100</b>	

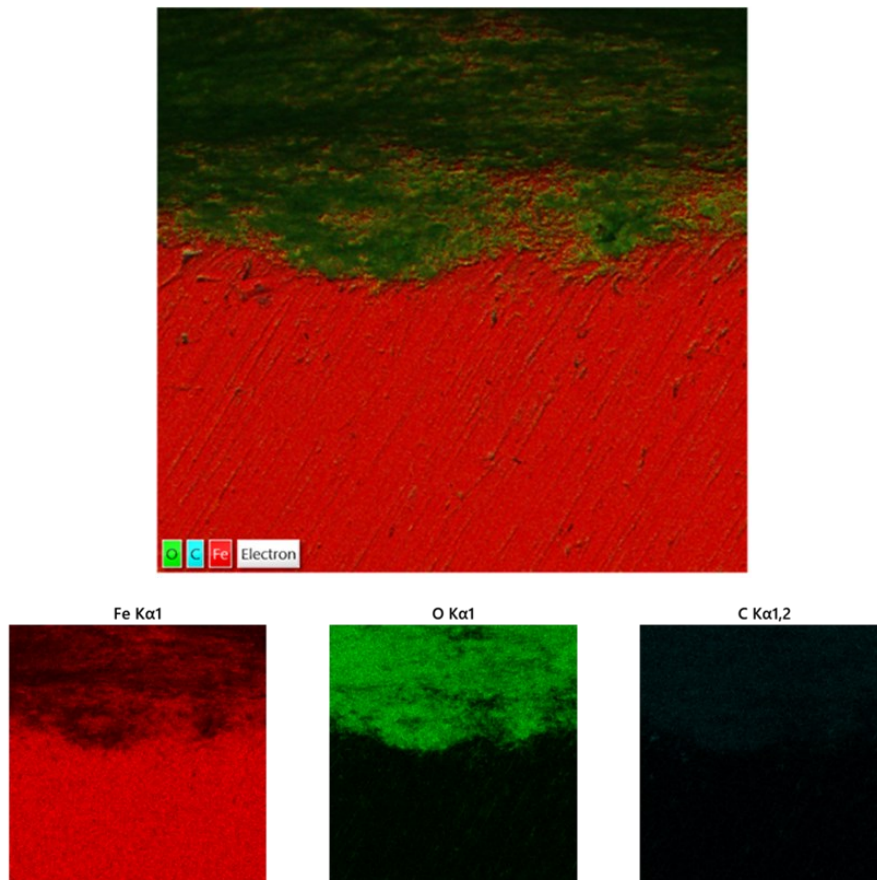


Figura 77 – Mapping superficiale della superficie analizzata con la sonda EDX del campione D3 - 516 Gr70



I risultati dell'analisi EDX effettuata su un'area ottenuta da un ingrandimento 1000x in esame evidenziano un'elevata concentrazione di ossido solo sulla superficie.

### 3.3.3 Considerazioni sui risultati ottenuti nella miscela binaria

Nelle condizioni operative in cui sono stati condotti i test descritti nel dettaglio nel report della linea di attività L.A. 1.6, le diverse tipologie di acciaio mostrano un comportamento congruente con quanto atteso e con quanto ottenuto dal primo test condotto (paragrafo 3.2.3).

Nel caso del Solar Salt occorre tenere presente le condizioni operative più aggressive, rispetto alla miscela ternaria utilizzata per il primo test, dovute alla temperatura del bulk molto più elevata. Anche in questo caso nessuno degli acciai testati sembra aver subito fenomeni di corrosione intergranulare (o pitting).

L'omogeneità e l'adesione alla matrice metallica dello strato di ossido è anche in questo caso migliore nei due acciai inox (AISI 316 L e AISI 430 SS) rispetto all'acciaio legato T91.

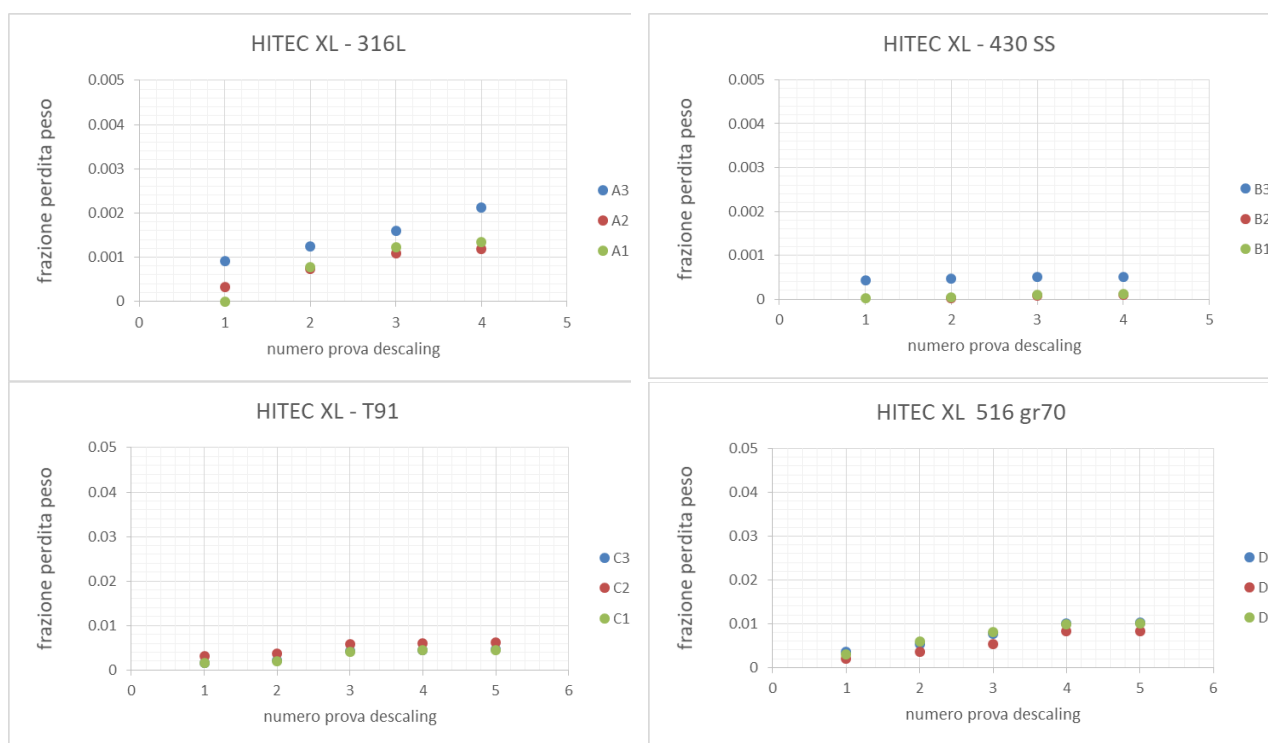
Per il campione di acciaio al carbonio AISI 516 Gr 70 le analisi SEM hanno evidenziato un ispessimento importante dello strato di ossido che risulta disomogeneo e mostra fenomeni di distacco dalla matrice e di sfogliatura superficiale.

### 3.4 Studio della cinetica di formazione dello strato di ossido e modellazione dei risultati ottenuti

Come riportato nel dettaglio nel Report della linea di attività L.A. 1.6, l'attività sperimentale durante i test di corrosione è stata anche volta a uno studio preliminare della cinetica di ossidazione della superficie dei campioni trattati. A tale scopo, per ogni acciaio, sono stati immersi nel bagno di sale 3 provini e ad intervalli di 500, 1000 e 1200 ore ne è stato tolto uno per ciascun tipo. Dal quantitativo di ossido formato sulla superficie dei vari provini in funzione del tempo è possibile stimare la velocità di formazione dello strato di ossido in quelle condizioni sperimentali.

- **Test in HITEC XL:**

Nella **Figura 78** è riportato l'andamento del peso dello strato di passivazione normalizzato in funzione dei cicli di descaling. Come si può osservare, dopo una rapida ossidazione a 500 ore, il successivo aumento dello strato di ossido risulta relativamente lento, con aumenti di peso che sono all'interno dell'errore sperimentale della procedura. Per questo motivo non è stato possibile ottenere un modello cinetico quantitativo riguardo questi sistemi.

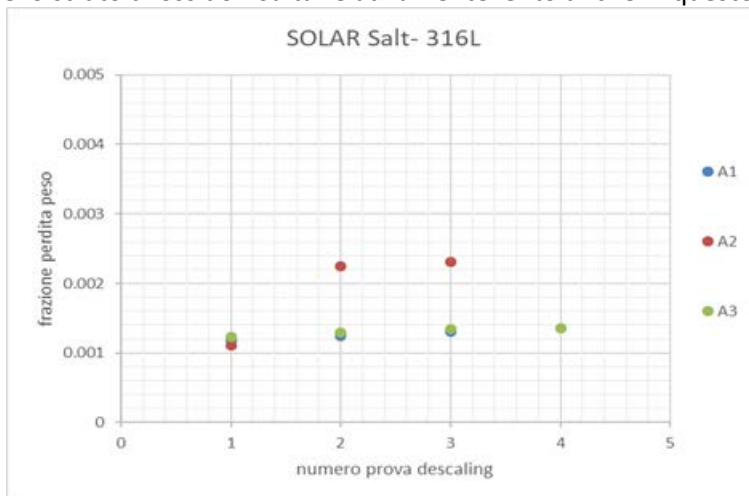


**Figura 78 - prove in HITEC XL: andamento del peso dello strato di passivazione normalizzato in funzione dei cicli di descaling.**

- **Test in Solar Salt**

Per i motivi espressi in precedenza, come si può osservare dalla **Figura 799** - Camp 316 L: Andamento del peso dello strato di passivazione normalizzato in funzione dei cicli di descaling, per il provino di acciaio campione A 316L, è mostrato l'andamento del peso dello strato di

passivazione normalizzato in funzione dei cicli di descaling. Infatti, dopo una rapida ossidazione a 500 ore, il successivo aumento dello strato di ossido risulta relativamente lento anche in questo caso.



**Figura 799 - Camp 316 L: Andamento del peso dello strato di passivazione normalizzato in funzione dei cicli di descaling**

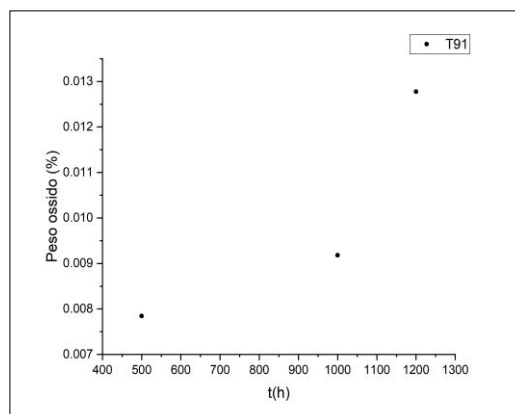
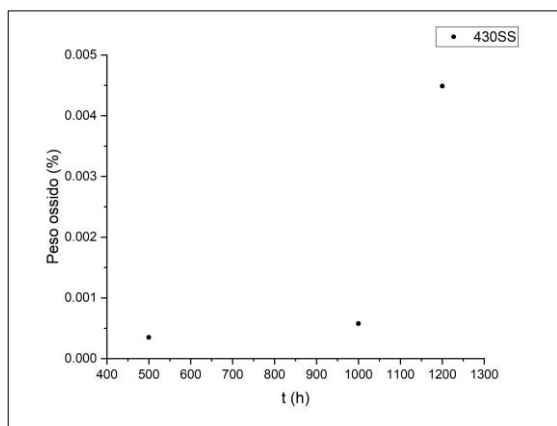
È stato comunque possibile graficare il comportamento degli acciai 430 SS, T 91 e 516 gr70, i cui valori sono riassunti in **Tabella 17**.

**Tabella 17–Test in Solar Salt- Evoluzione dello strato di ossido in funzione del tempo**

Acciaio	Ossido 500h (%)	Ossido 1000h (%)	1200h (%)
Campione B: 430 SS	0.000	0.001	0.004
Campione C: T 91	0.008	0.009	0.013
Campione D: 516 gr 70	0.036	0.047	0.046

Come si vede in

**Figura 80**, dopo una rapida ossidazione, l’aumento dello strato di ossido risulta più lento, per questo motivo non è stato possibile ottenere un modello cinetico quantitativo neanche per questi sistemi. La maggior parte del fenomeno di ossidazione avviene all’inizio e, per questi provini, andrebbero aggiunti dei dati sperimentali a tempi intermedi per capire e studiarne bene la dinamica di formazione.

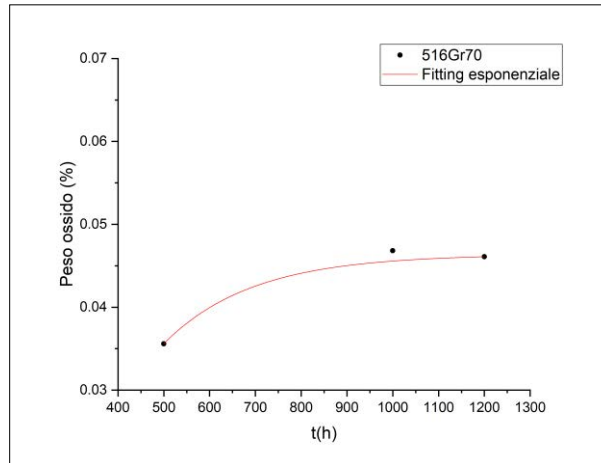


**Figura 80- Campioni C e D: andamento della formazione dello strato di ossido nel tempo.**

Per quanto riguarda il provino di 516 gr 70 invece, la formazione dello strato di ossido risulta avere un andamento esponenziale più caratteristico, ed è stata utilizzata per lo sviluppo di un modello matematico predittivo che permette di stimarne l'evoluzione nel tempo.

In

**Figura 81** vengono mostrati i dati ottenuti per il campione D con la relativa curva di fittaggio; in **Tabella 16** è riportata l'equazione utilizzata per la modellazione, con i rispettivi parametri.



**Figura 81- Campione D: Curva di fittaggio dell'andamento della formazione dello strato di ossido nel tempo.**

**Tabella 18:- Equazione utilizzata per la modellazione, con i rispettivi parametri.**

**AISI 516 Gr 70**

$$y = A e^{\left(\frac{-x}{t1}\right)} + y0$$

**A** -0.144

**t1** 193.12

**y0** -0.046

In accordo con i risultati ottenuti dalla caratterizzazione SEM e XRD su tutti i campioni, anche nel caso dei test in dinamico condotti in questa linea di attività, la formazione dello strato di ossido nei provini di T91 e AISI 516 Gr.70 è maggiore sia in termini quantitativi che di aumento nel tempo.

## 4 Conclusioni

Lo studio della compatibilità tra i principali fluidi termovettori utilizzati in campo CSP e i vari materiali di costruzione è di fondamentale importanza al fine di individuare la migliore soluzione in termini di rapporto prestazioni-costi. Questo lavoro è stato volto allo studio dei fenomeni di corrosione che avvengono sul materiale a contatto con diverse tipologie di Sali fusi in condizioni simili a quelle di esercizio. Anche se gli acciai inossidabili sono indubbiamente i più impiegati in applicazioni che prevedano condizioni di lavoro aggressive, presentano lo svantaggio dell'elevato costo. Al contrario, l'acciaio al carbonio è il più conveniente economicamente ma è generalmente poco resistente in condizioni operative aggressive.

Pertanto, in questo studio sono state testate diverse categorie di acciaio.

Come atteso le due tipologie di acciaio inox in esame (AISI 316 L e AISI 430 SS) hanno mostrato una maggiore resistenza alla corrosione, lo strato di ossido sul materiale è risultato essere omogeneo e ben adeso apportando un'ulteriore protezione al materiale (passivazione) dopo entrambi i test.

Dalle analisi dei campioni di T91 trattati nelle due diverse miscele di sali fusi è emerso che la resistenza alla corrosione del materiale è buona nella miscela ternaria mentre nel Solar Salt, e ad una temperatura superiore, presenta uno strato passivato non compatto, con probabili formazioni di "cavità" al di sotto.

Riguardo l'acciaio al carbonio a contatto con la miscela ternaria, per quanto non si sia accertata la presenza di fenomeni di corrosione intergranulare, è stata rilevata la presenza di fenditure dove l'ossido si è diffuso. Questo fenomeno può fare temere cedimenti nella struttura del materiale su lunghi tempi di esposizione. I test con il Solar Salt hanno evidenziato la presenza di intrusioni dell'ossido formato a bordo dei grani, e di uno strato di ossido in generale disomogeneo.

Per quanto riguarda lo studio della formazione dello strato di ossido nei diversi provini, tolti dal setup sperimentale a differenti intervalli di tempo, i risultati non hanno sempre permesso di ottenere un modello cinetico quantitativo. Nel caso delle prove in Hitec XL<sup>®</sup>, si è potuto osservare che, dopo una rapida ossidazione a 500 ore, il successivo aumento dello strato di ossido risultava relativamente lento, con aumenti di peso all'interno dell'errore sperimentale della procedura. Un comportamento simile è stato osservato anche per i campioni immersi in Solar salt, confermando la necessità di dati sperimentali a tempi intermedi più brevi, che permettano di apprezzare il fenomeno di ossidazione, molto veloce all'inizio, e di descriverlo in modo più accurato. Solo per il campione di acciaio 516 gr 70 immerso in Solar salt è stata possibile stimare una legge cinetica che descrivesse l'aumento dello strato di ossido in modo appropriato.

Riassumendo, il comportamento della lega T91 dovrebbe essere investigato con test più lunghi riguardo applicazioni per temperature non superiori ai 400°C. Riguardo il carbon steel considerato, i dati ottenuti sollevano dei dubbi sulla sua effettiva resistenza sui lunghi periodi di contatto presenti in situazioni reali, comunque, il relativo basso costo di questi tipi di materiali rende opportuni ulteriori approfondimenti da effettuare su periodi di esposizioni significativamente più lunghi.



## 5 Bibliografia

1. 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
2. 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
3. <https://www.metallurgicaveneta.it/wp-content/uploads/2019/03/AISI-316.pdf>
4. North America stainless (NAS) long products stainless steel grade sheet AISI 430 SS
5. <http://matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=71396e57ff5940b791ece120e4d563e0&ckck=1>
6. The microstructure and mechanical properties of T91 steel processed by ECAP at room temperature  
Author links open overlay panel Z. Q. Fana T. Haoa S. X. Zhaob G. N. Luob C. S. Liua Q .F.Fanga
7. <http://www.matweb.com/search/datasheet.aspx?matguid=9ccee2d0841a404ca504620085056e14&ckck=1>
8. 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.
9. Y.Y. Chen, C.Y. Zhao, Thermophysical properties of Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-NaNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub> 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>.
10. 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
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. [https://www.enea.it/it/Ricerca\\_sviluppo/documenti/ricerca-di-sistema-elettrico/biomasse/2014/rds-par2014-160.pdf](https://www.enea.it/it/Ricerca_sviluppo/documenti/ricerca-di-sistema-elettrico/biomasse/2014/rds-par2014-160.pdf)