



Ricerca di Sistema elettrico

Prove di corrosione di vari acciai in miscele ternarie di nitrati fusi

E. Veca, M. Agostini, P. Tarquini

PROVE DI CORROSIONE DI VARI ACCIAI IN MISCELE TERNARIE DI NITRATI FUSI

E. Veca, M. Agostini, P. Tarquini

Settembre 2014

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2013

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Sviluppo di sistemi per la produzione di energia elettrica da biomasse e l'upgrading dei biocombustibili

Obiettivo: Sviluppo di sistemi per la produzione di energia elettrica e la riduzione dell'impatto ambientale

Responsabile del Progetto: Vito Pignatelli

Indice

INDICE	3
SOMMARIO	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 METODO	6
2.2 AISI 430 SALDATO	7
2.3 AISI 316 Ti SALDATO.....	8
2.4 CONFRONTO	10
3 CONCLUSIONI.....	11

Sommario

Il presente rapporto contiene i risultati di una campagna di prove di corrosione in condizioni statiche di provini di due leghe, un acciaio austenitico della serie AISI 300 e un acciaio martensitico della serie AISI 400, esposti per 2000 ore a una miscela ternaria di nitrati di sodio, potassio e litio alla temperatura costante di 550 °C..

1 Introduzione

Sono riportati i risultati sperimentali di prove di corrosione a temperatura costante pari a 550 °C, di due acciai inossidabili AISI 316 Ti saldato e AISI 430 saldato rispettivamente immersi in una miscela ternaria di sali nitrati fusi per 2000 h. La miscela ternaria di sali nitrati utilizzata nelle prove di corrosione ha una composizione in % molare pari a 37 LiNO₃/45 KNO₃/18 NaNO₃ e ha un punto di fusione di 120 °C. L'obiettivo è quello di verificare il comportamento dei due acciai a contatto con un mezzo di accumulo termico quale la miscela ternaria di sali fusi, al fine di valutarne la compatibilità per la realizzazione di un serbatoio per sali fusi.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Metodo

Gli acciai selezionati per la realizzazione di un serbatoio di sali fusi sono l'AISI 430 saldato e l'AISI 316 Ti saldato. La loro composizione è riportata in Tabella 1.

Tabella 1 – Composizione chimica limite (%peso) per l' acciaio AISI 430 e AISI 316 Ti

Classe	C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Mo	Ti
AISI 430	0,12	1	0,04	0,03	1	-	16-18	-	-
AISI 316 Ti	0,08	2	0,045	0,015	1	10,5-13,5	16,5-18,5	2-2,5	5 x C min

Le prove sperimentali di corrosione in condizioni isoterme sono state eseguite mediante l'immersione di provini dei due acciai lucidati in crogioli di acciaio inossidabile contenenti la miscela di sali nitrati di sodio e potassio e litio (Figura 1).



Figura 1. Impianto utilizzato per le prove di corrosione statiche su i due acciai in una miscela ternaria di i nitrati fusi a 550°C

Il processo ossidativo è stato osservato dopo 2000 ore per entrambi gli acciai esposti ai sali alla temperatura di 550 °C. Alla fine del tempo di immersione, i campioni sono stati estratti, puliti e pesati. Il processo di ossidazione è macroscopicamente osservato misurando la variazione del peso dei campioni di ogni acciaio, il SEM è stato utilizzato per caratterizzare la morfologia della superficie della strato di ossido che si è formato sulla superficie dei due acciai, la microanalisi (EDS) è stata utilizzata per determinare la composizione elementare all'interno della scaglia di ossido e della lega; lo spessore dello strato di ossido è stato misurato a partire dall'interfaccia ossido/ liquido, fino al bulk della lega in cui la concentrazione di ferro corrisponde a quella iniziale della lega. Lo strumento utilizzato è un SEM FEI, Inspect S modello Genesis, dotato di una sonda EDAX.. Sono stati usati tre provini di acciaio AISI 430 saldati e tre provini di AISI 316 Ti saldati. In generale si riscontra un aumento del peso dei campioni dei due acciai a causa della formazione dello strato di ossido, dopo 2000 ore non si sono ancora verificati fenomeni di distacco della scaglia di ossido dalla superficie dell'acciaio o fenomeni di sfogliatura.

2.2 AISI 430 SALDATO

Le Figure 2, 3 e 4 mostrano la morfologia di un campione di AISI 430 saldato sottoposto ad un processo ossidativo in una miscela ternaria di sali fusi a 550 °C per 2000 ore. L'analisi metallografica della sezione trasversale del campione di acciaio evidenzia la presenza di uno strato di ossido sottile con spessore uniforme pari a 2-3 µm (Figura 2), non si rilevano zone con distacco dell'ossido (Figura 4).

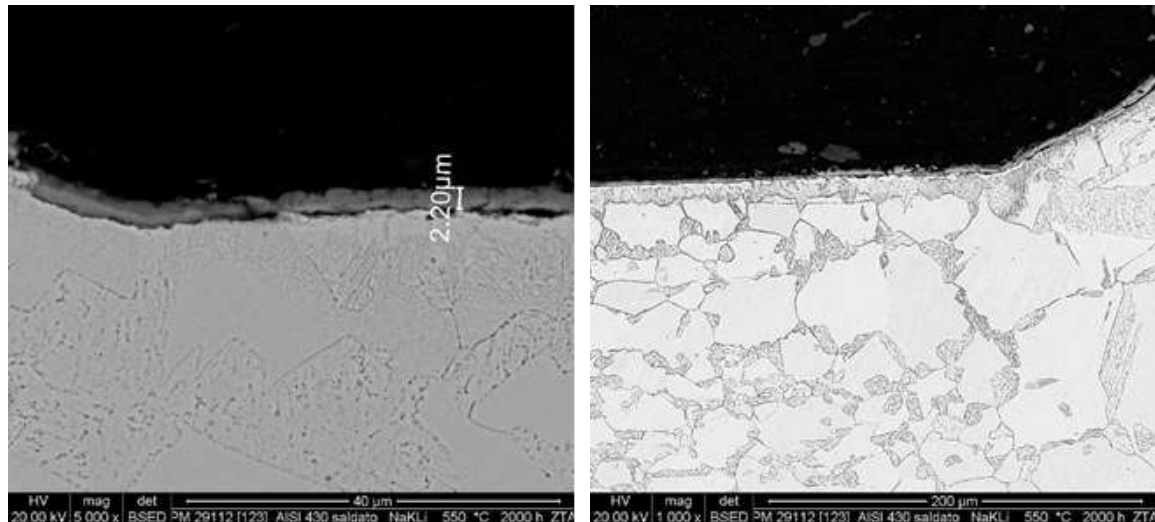


Figura 1. Immagini SEM , sezione trasversale di un campione di acciaio AISI 430 saldato dopo ossidazione a temperatura costante pari a 550 °C, per 2000 ore in sali ternari fusi

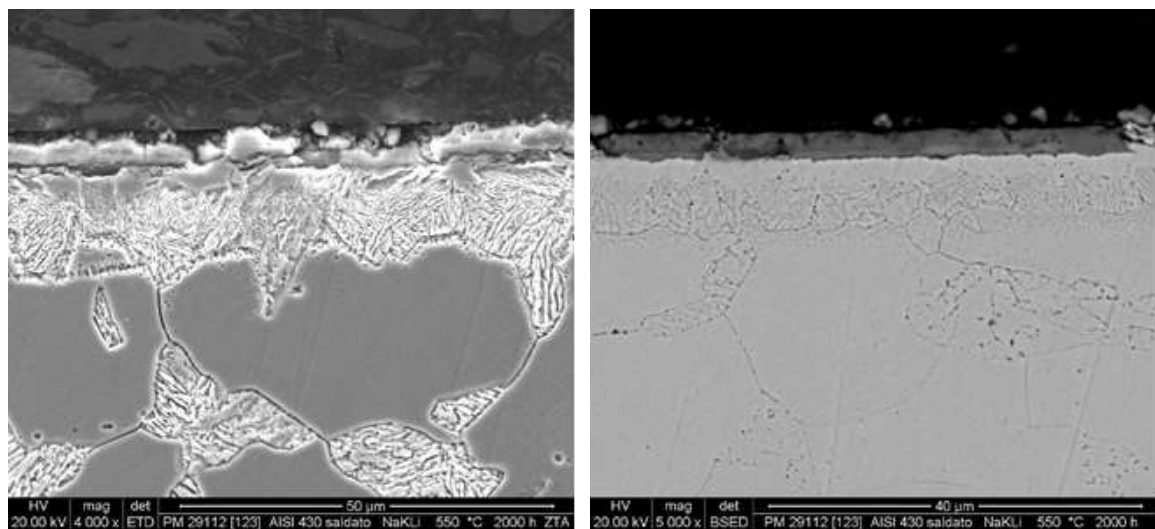


Figura 2. Immagini SEM , sezione trasversale di un campione di AISI 430 saldato dopo ossidazione a temperatura costante pari a 550 °C, per 2000 ore in sali ternari fusi

La composizione elementare all'interno della scaglia di ossido è stata determinata mediante sonda EDS, la Figura 4 mostra le zone in cui è stata effettuata la microanalisi, all'interfaccia liquido/scaglia e scaglia/lega, in Tabella 2 sono riportate le percentuali in peso (%wt) degli elementi presenti all'interno della scaglia.

Lo strato esterno dell'ossido (punto 1) è costituito da ferro, cromo e ossigeno ed è a diretto contatto con il sale fuso. Lo strato intermedio (punto 2) è costituito da ferro, ossigeno e cromo ed una piccola percentuale di potassio; lo strato a contatto con l'acciaio (punto 3) è costituita da ferro e cromo; le microanalisi indicano una

minore percentuale di cromo nell'ossido rispetto alla composizione iniziale della lega . Non sono stati caratterizzati gli ossidi presenti all'interno della scaglia mediante analisi a raggi X.

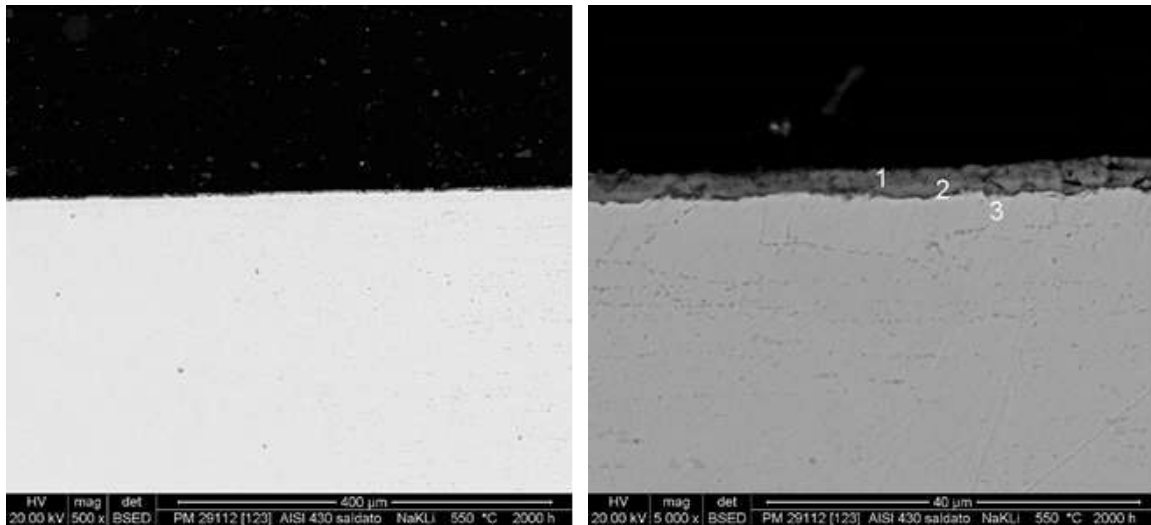


Figura 3. Immagini SEM, sezione trasversale di un campione di AISI 430 saldato dopo ossidazione a temperatura costante pari a 550 °C, per 2000 ore in sali ternari fusi, le posizioni numerate corrispondono alle zone relative alla analisi elementare

L'AISI 430 saldato dopo 2000 ore di test di ossidazione a contatto con la miscela ternaria di sali fusi a temperatura costante pari a 550 °C, presenta la formazione di un ossido fragile, ma sottile e di spessore uniforme, sulla superficie dell'acciaio anche in prossimità della saldatura (Figura 3); per questi motivi sembra avere un buon comportamento a 550 °C a contatto con una miscela ternaria di sali fusi. Inoltre si osserva che dopo 2000 h in sali fusi non ci sono fenomeni di distacco dell'ossido e di ossidazione interna, come il pitting o corrosione inter-granulare, Figura 4.

Tabella 1. Analisi elementare EDS su un campione di AISI 430 saldato dopo ossidazione a temperatura costante pari a 550°C, per 2000 ore in sali ternari fusi

Elemento	wt% (spot1)	wt% (spot2)	wt% (spot3)
O	39,31	37,94	
Na	-	-	
Si	0,46	0,85	0,44
K	-	0,29	
Mo	-	-	
Cr	5,4	11,47	5,86
Mn	-	-	0,87
Fe	54,83	49,45	92,83

2.3 AISI 316 Ti SALDATO

Le Figure Figura 4,

Figura 5 e **Figura 6** mostrano la morfologia di un campione di AISI 316 Ti saldato sottoposto ad un processo ossidativo in una miscela ternaria di sali fusi a 550 °C per 2000 ore. L'analisi metallografica della sezione trasversale del campione di acciaio evidenzia la presenza di uno strato di ossido uniforme e ben adeso sulla superficie della lega, di spessore tra 2-4 µm e massimo 5 µm (Figura 5), sono visibili tre differenti strati di ossido (Figura 6), non sono rilevati fenomeni di sfogliatura e distacco della scaglia di ossido. Inoltre non si notano differenze con la zona relativa alla saldatura (Figura 5).

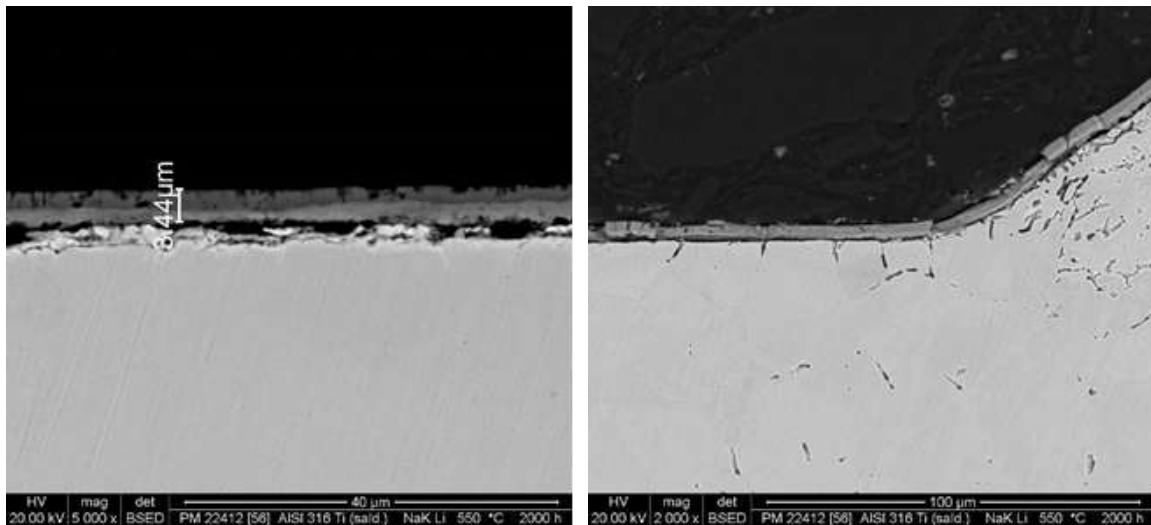


Figura 4. Immagini SEM , sezione trasversale di un campione di acciaio AISI 316 Ti saldato dopo ossidazione a temperatura costante pari a 550 °C, per 2000 ore in sali ternari fusi

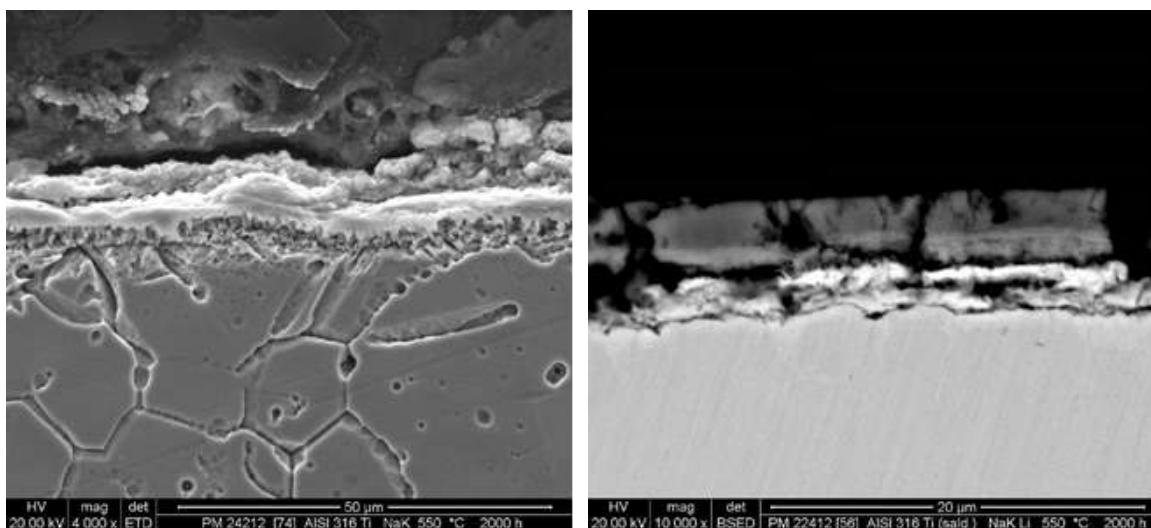


Figura 5. Immagini SEM , sezione trasversale di un campione di acciaio AISI 316 Ti saldato dopo ossidazione a temperatura costante pari a 550 °C, per 2000 ore in sali ternari fusi

La composizione elementare all'interno della scaglia di ossido è stata determinata mediante sonda EDS, la Figura 7 mostra le zone in cui è stata effettuata la microanalisi ed in Tabella 3 sono riportate le percentuali in peso (%wt) degli elementi presenti all'interno della scaglia, all'interfaccia liquido/scaglia e scaglia/lega rispettivamente. Lo strato esterno dell'ossido (punto 1) è a diretto contatto con i sali fusi ed è costituito prevalentemente da ferro, ossigeno e da una bassa percentuale di cromo e nickel. Lo strato intermedio (punto 2) è costituito da ferro, ossigeno, cromo e nickel; lo strato a contatto con l'acciaio (punto 3) è costituito da ferro e cromo e nickel. Non sono stati caratterizzati gli ossidi presenti all'interno della scaglia mediante analisi a raggi X. L'AISI 316 Ti saldato dopo 2000 ore di test di ossidazione a contatto con una miscela di sali fusi a temperatura costante pari a 550 °C, presenta una buona adesione dell'ossido all'acciaio, non si riscontrano penetrazioni transgranulari dell'ossido all'interfaccia (Figura 6).

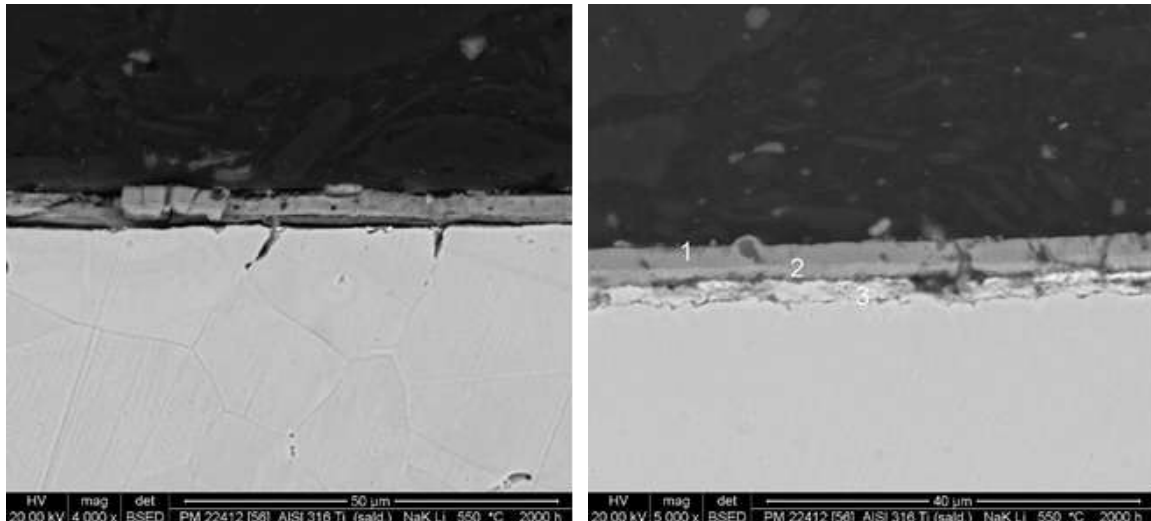


Figura 6. Immagini SEM , sezione trasversale di un campione di AISI 316 Ti saldato dopo ossidazione a temperatura costante pari a 550 °C, per 2000 ore in sali ternari fusi, le posizioni numerate corrispondono alle zone relative alla analisi elementare

Tabella 2. Analisi elementare EDS su un campione di AISI 316 Ti saldato dopo ossidazione a temperatura costante pari a 550 °C, per 2000 ore in sali ternari fusi

Elemento	wt% (spot1)	wt% (spot2)	wt% (spot3)
O	37,68	32,26	–
Na	–	–	–
Si	–	1,12	2,15
Mo	–	1,97	2,97
Cr	1	17,61	19,04
Mn	3,47	0,44	2,18
Fe	54,71	38,15	62,09
Ni	3	7,45	12,64

2.4 Confronto

L’AISI 430 saldato e l’AISI 316 saldato dopo un tempo di ossidazione di 2000 ore a 550 °C sembrano avere un buon comportamento a contatto con una miscela ternaria di sali fusi. Non sono presenti né fenomeni di sfogliatura superficiale e distacco della scaglia, né penetrazioni transgranulari dell’ossido all’interfaccia con l’acciaio, sono quindi assenti fenomeni di ossidazione interna.

Lo strato di ossido formatosi durante il tempo di ossidazione è uniforme sulla superficie di entrambi i campioni di acciaio, anche in prossimità delle zone dove è presente la saldatura.

L’AISI 316 Ti saldato presenta un maggior incremento di peso del campione rispetto all’AISI 430 saldato, ed una minore fragilità dello strato di ossido che si forma durante il processo ossidativo, l’AISI 316 Ti saldato sembra avere un buon comportamento in miscela ternaria di sali fusi e risulta idoneo alla realizzazione di un serbatoio per sali fusi in cui la temperatura operativa è 550 °C.

3 Conclusioni

La campagna di prove di corrosione su provini di acciaio AISI 316 Ti e di acciaio AISI 430, in miscela ternaria di sodio nitrato, potassio nitrato e litio nitrato per 2000 ore a temperatura costante di 550 °C , ha mostrato che entrambi i materiali anche nelle zone termicamente alterate non presentano fenomeni di corrosione di tipo intergranulare e di tipo pitting. L'acciaio AISI 316 Ti mostra nel complesso un comportamento migliore rispetto all'AISI 430, il cui strato di ossido se pur compatto e adeso presenta una certa fragilità. Pur essendo esclusi fenomeni di corrosione non accettabili si rende comunque necessario continuare le prove di corrosione per tempi più lunghi. In particolare per l'acciaio AISI 430, il cui costo risulta interessante perché considerevolmente inferiore se paragonato ai rispettivi acciai della serie AISI 300, sarebbe di sicuro interesse verificarne la risposta nel tempo in condizioni di temperature meno severe rispetto ai 550 °C , per altri tipi di applicazioni ove non sia richiesto tale livello termico.