



Ricerca di Sistema elettrico

# Studio del Comportamento di Rivestimenti Sottoposti a Ciclaggio Termico

*F. Nanni, F.R. Lamastra, G. Forasassi, M. Bragaglia*



## Studio del Comportamento di Rivestimenti Sottoposti a Ciclaggio Termico

F. Nanni, F.R. Lamastra, G. Forasassi, M. Bragaglia

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 competenze scientifiche nel campo della sicurezza nucleare e collaborazione ai programmi internazionali per il nucleare di IV Generazione

Obiettivo: Sviluppo competenze scientifiche nel campo della sicurezza nucleare

Responsabile del Progetto: Mariano Tarantino, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Sviluppo competenze scientifiche nel campo della sicurezza e collaborazione ai programmi internazionali per il nucleare di IV generazione"

Responsabile scientifico ENEA: Mariano Tarantino

Responsabile scientifico CIRTEN: Giuseppe Forasassi

**Titolo**
**STUDIO DEL COMPORTAMENTO DI RIVESTIMENTI SOTTOPOSTI A CICLAGGIO TERMICO**

Ente emittente CIRTEN

# PAGINA DI GUARDIA

**Descrittori**

**Tipologia del documento:** Rapporto Tecnico  
**Collocazione contrattuale:** Accordo di programma ENEA-MSE su sicurezza nucleare e reattori di IV generazione  
**Argomenti trattati:** Tecnologie dei Materiali  
 Caratterizzazione dei Materiali  
 Generation IV reactors

**Sommario**

In questo report sono descritte le prove di ciclaggio termico eseguite su campioni (Campione Dep.04-14 Camp. 8A) realizzati da CSM mediante Diffusion Coating di FeAl ottenuti via Pack Cementation su substrato in acciaio 15-15 Ti. Il processo Pack Cementation è stato effettuato ad una temperatura di 940°C per un tempo di 6 h, utilizzando come attivatore cloruro di ammonio.

Sono inoltre descritte le prove di ciclaggio termico eseguite su campioni Campione Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 090, realizzato da IIT, costituito da un rivestimento PLD di allumina di spessore pari a 5 µm e da un bonding layer di FeCrAlY di spessore pari a 500 nm depositati su un substrato in acciaio 15-15 Ti.

I campioni sono stati sottoposti 25 cicli termici effettuati in aria.

**Note**

Rapporto emesso da CIRTEN.

**Autori:**

F. Nanni, F.R. Lamastra, G. Forasassi, M. Bragaglia

Copia n.

In carico a:

2			NOME			
			FIRMA			
1			NOME			
			FIRMA			
0	EMISSIONE	16/09/2014	NOME	Massimo Angiolini	NA	Mariano Tarantino
			FIRMA			
REV.	DESCRIZIONE	DATA		CONVALIDA	VISTO	APPROVAZIONE



**CIRTEN**

**Consorzio Interuniversitario per la Ricerca Tecnologica Nucleare**

**UNIVERSITÀ DI ROMA TOR VERGATA**

# **STUDIO DEL COMPORTAMENTO DI RIVESTIMENTI SOTTOPOSTI A CICLAGGIO TERMICO**

**Autori: F. Nanni, F.R. Lamastra, G. Forasassi, M. Bragaglia**

**CERSE-UNIP I RL 1537/2014**

**PISA, 6 Settembre 2014**

Lavoro svolto in esecuzione dell'Attività LP2.B1 "Qualifica, modellizzazione e analisi di coating e materiali strutturali per sistemi LFR"

AdP MSE-ENEA sulla Ricerca di Sistema Elettrico - Piano Annuale di Realizzazione 2014  
Progetto B.3.1 "Sviluppo competenze scientifiche nel campo della sicurezza nucleare e collaborazione ai programmi internazionali per i nucleare di IV generazione".

## 1. Introduzione

Sono stati selezionati per le prove di ciclaggio termico i seguenti campioni:

1. Campione Dep.04-14 Camp. 8A, realizzato da CSM, costituito da un *Diffusion Coating* di FeAl ottenuto *via Pack Cementation* su substrato in acciaio 15-15 Ti. Il processo *Pack Cementation* è stato effettuato ad una temperatura di 940°C per un tempo di 6 h, utilizzando come attivatore NH<sub>4</sub>Cl.
2. Campione Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 090, realizzato da IIT, costituito da un rivestimento PLD di allumina di spessore pari a 5 µm e da un bonding layer di FeCrAlY di spessore pari a 500 nm depositati su un substrato in acciaio 15-15 Ti.

I campioni sono stati sottoposti 25 cicli termici effettuati in aria. Ogni ciclo ha previsto un trattamento termico come quello riportato in figura 1.

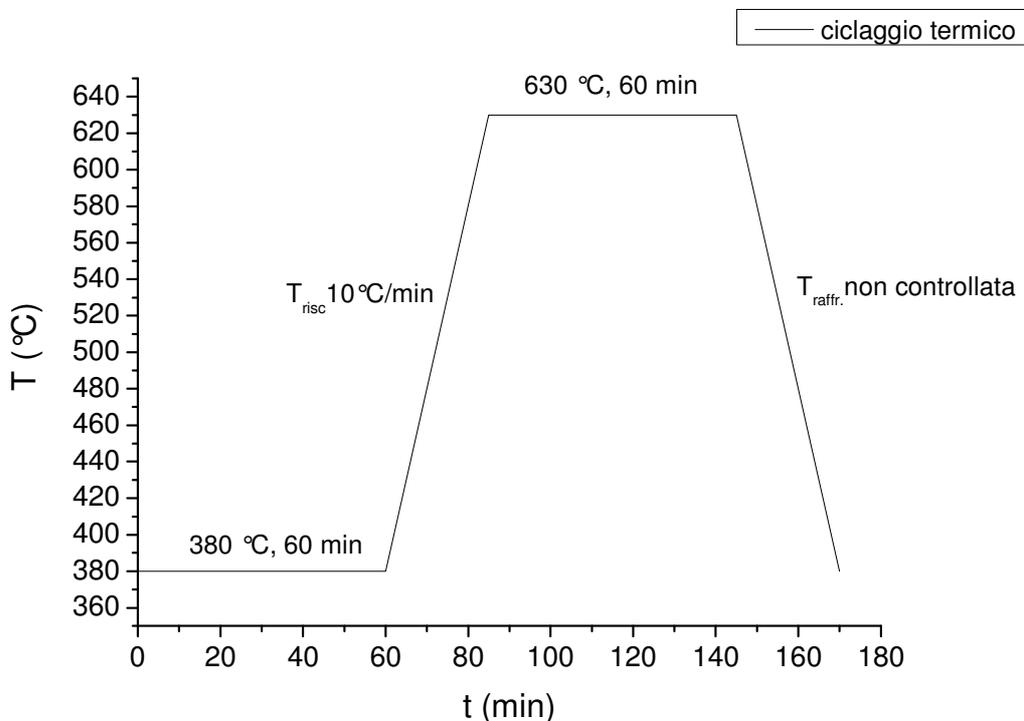


Fig.1 Trattamento termico effettuato in ogni singolo ciclo.

Le fasi cristalline, la microstruttura, lo spessore, il profilo di concentrazione lungo la sezione e le proprietà meccaniche dei campioni prima e dopo il ciclaggio termico sono stati investigati

attraverso analisi XRD, osservazioni al microscopio elettronico a scansione abbinate a microanalisi EDS e prove di microdurezza Vickers.

## 2. Analisi XRD

Le fasi presenti nel *diffusion coating* prima e successivamente al ciclaggio termico sono state identificate mediante misure di diffrazione a raggi X (XRD, Philips X'Pert Pro), utilizzando l'ottica delle polveri, nelle seguenti condizioni: sorgente Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ ),  $\theta$ -2 $\theta$  scan, 2 $\theta$  10-85°, time per step 2 s, step size 0.02°.

L'analisi delle fasi presenti nel rivestimento PLD prima e successivamente al ciclaggio termico è stata effettuata mediante diffrattometria a raggi X (XRD, Philips X'Pert PRO). Gli spettri sono stati acquisiti utilizzando l'ottica delle polveri nelle seguenti condizioni: sorgente Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ ),  $\theta$ -2 $\theta$  scan, 2 $\theta$  10-80°, time per step 2 s, step size 0.02°.

### 2.1 Diffusion Coatings di FeAl

I pattern di diffrazione sono riportati nelle figure 2-5:

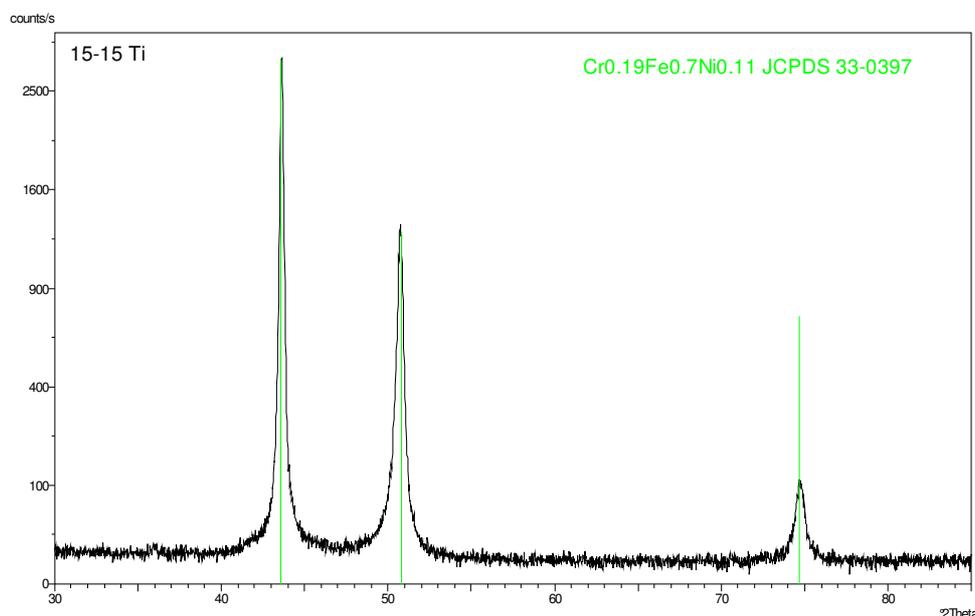


Fig. 2 Pattern di diffrazione del substrato 15-15 Ti.

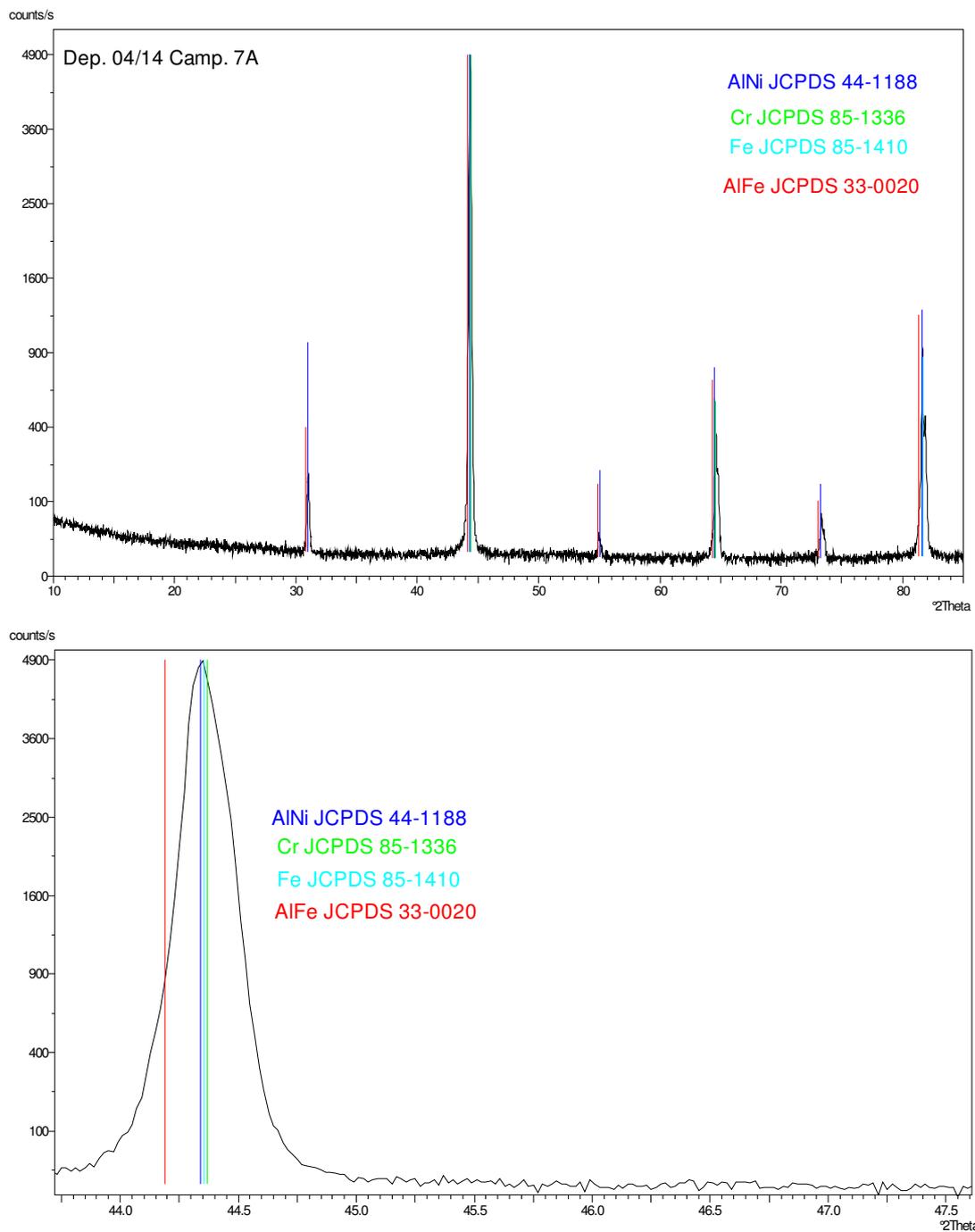


Fig. 3 Pattern di diffrazione del campione Dep.04-14 Camp. 7A, ottenuto con gli stessi parametri di processo del campione Dep.04-14 Camp. 8A sottoposto a ciclaggio, e relativo ingrandimento nell'intorno del picco principale della fase FeAl.

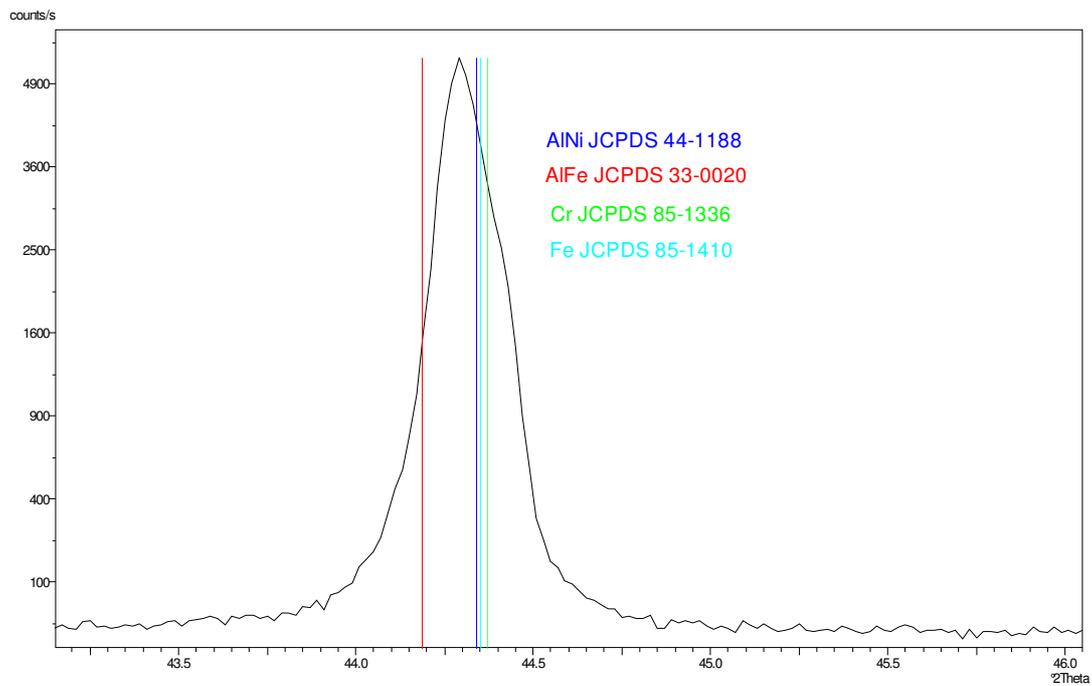
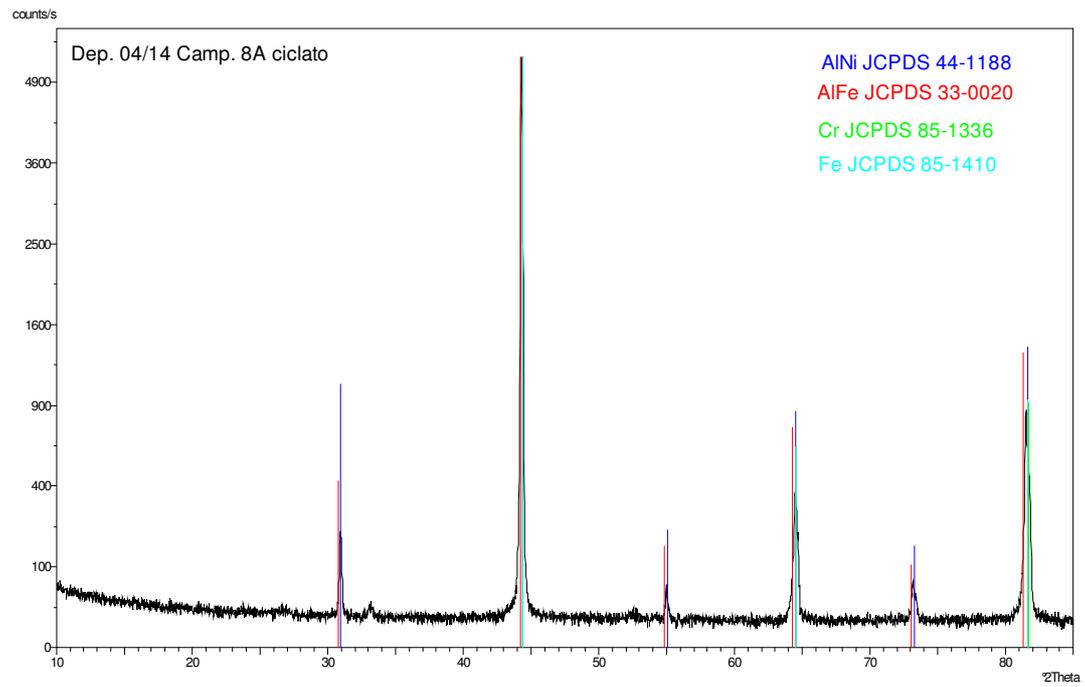


Fig. 4 Pattern di diffrazione del campione Dep.04-14 Camp. 8A ciclato e relativo ingrandimento nell'intorno del picco principale della fase FeAl.

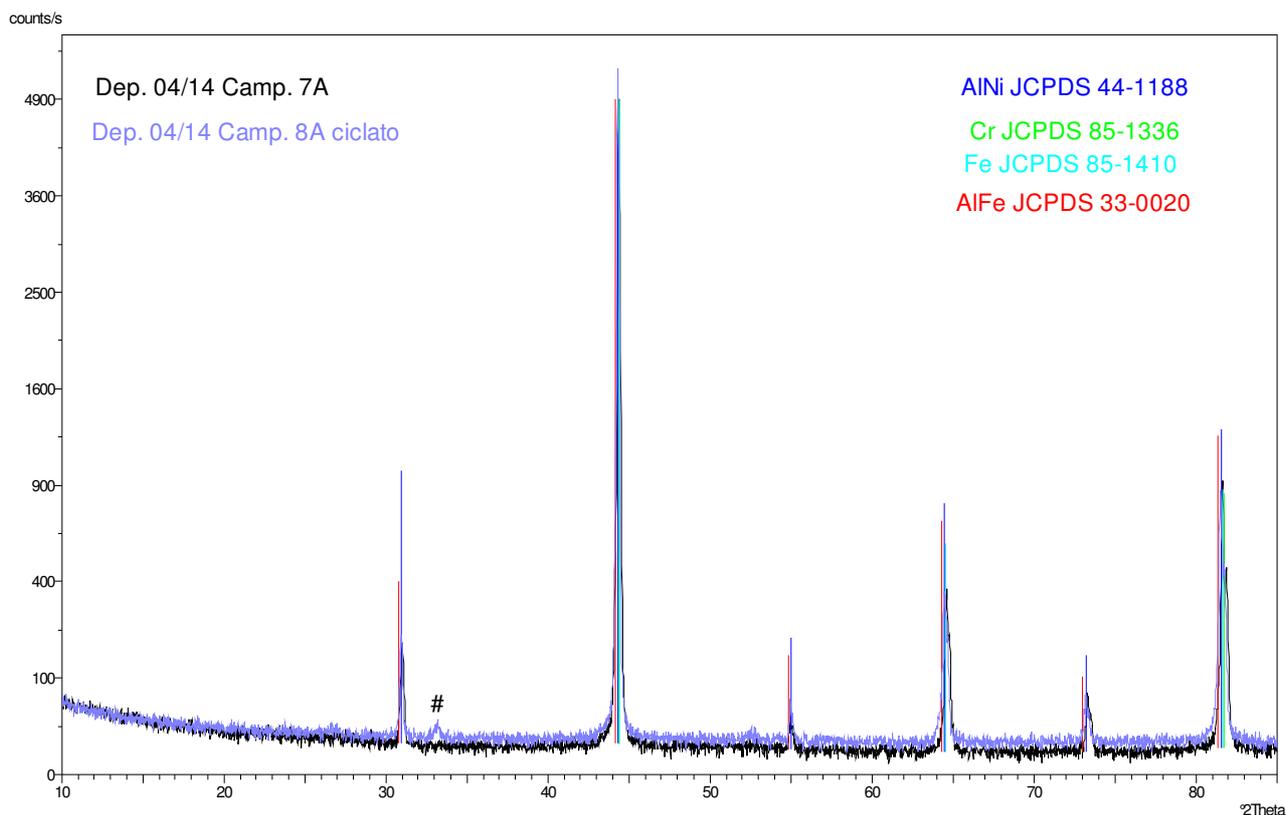


Fig. 5 Confronto pattern di diffrazione campioni Dep.04-14 Camp. 7A e Dep.04-14 Camp. 8A sottoposto a ciclaggio.

In entrambi i campioni Dep.04-14 Camp. 7A e Dep.04-14 Camp. 8A ciclato , l'analisi qualitativa ha rilevato la presenza delle fasi NiAl, FeAl, Cr e Fe. E' da mettere in evidenza però che la scheda di riferimento del FeAl non corrisponde molto bene in termini di posizioni angolari con il pattern registrato (Fig 3-4). Ciò potrebbe essere attribuibile alla presenza di atomi sostituzionali o interstiziali all'interno del reticolo del FeAl. Lo spettro XRD non presenta inoltre né i picchi relativi all'attivatore ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), fatto indicativo di un efficiente processo di alluminizzazione, né quelli relativi al substrato austenitico (Fig. 2), quindi presumibilmente la modificazione superficiale dell'acciaio ha coinvolto diverse decine di  $\mu\text{m}$ . L'unica differenza significativa tra gli spettri dei 2 campioni è la comparsa di un picco di bassa intensità a  $2\theta$  circa  $33^\circ$  (Fig. 5) che non è stato identificato nella procedura automatica di *search match* e che non corrisponde a nessuna delle fasi cristalline costituite da Al e O le cui schede JCPDS sono registrate nella database PCPDFWIN. Per il resto i due pattern XRD sono sostanzialmente identici.

## 2.2 Rivestimenti PLD di $Al_2O_3$

I pattern di diffrazione sono riportati nelle figure 6-8:

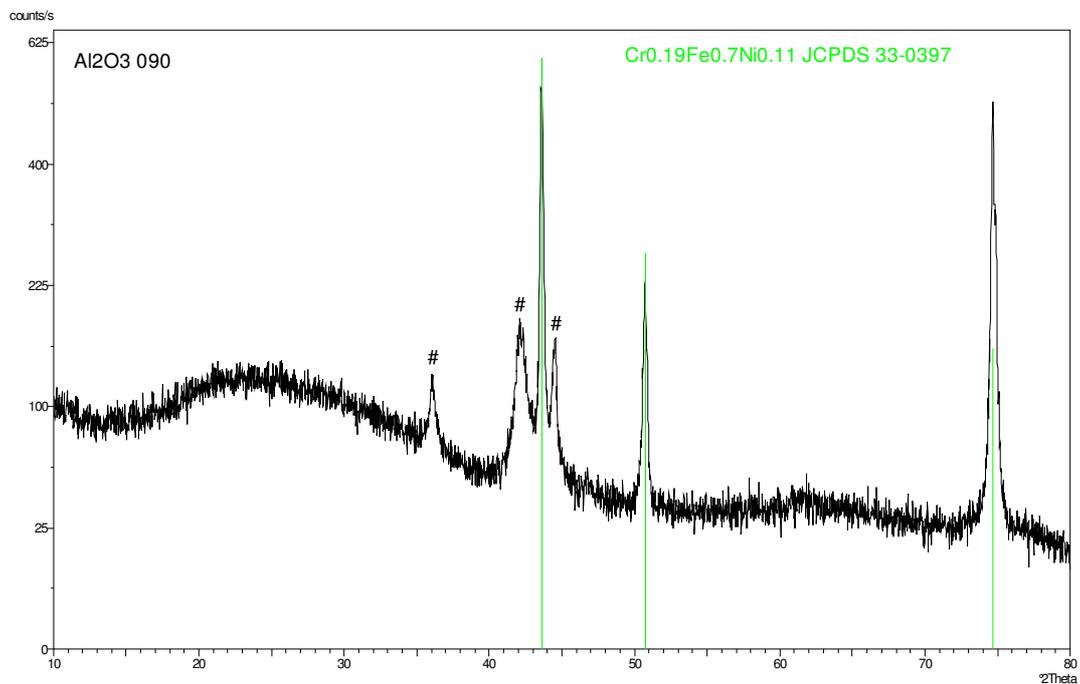


Fig. 6 Pattern di diffrazione del campione Al2O3 090.

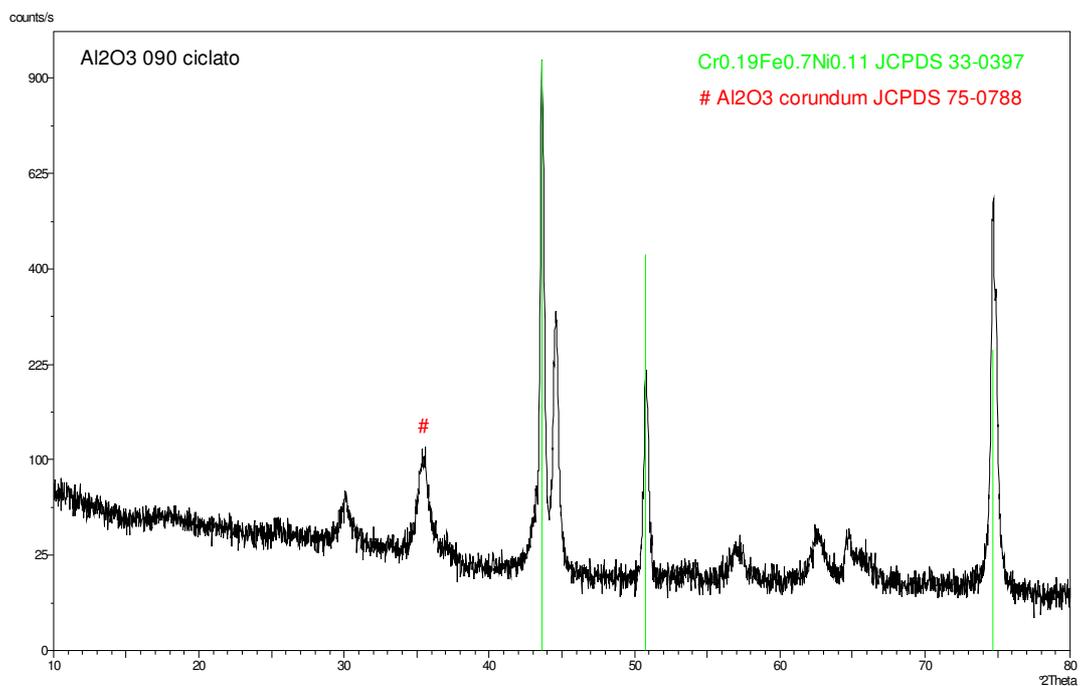


Fig. 7 Pattern di diffrazione del campione Al2O3 090 ciclado.

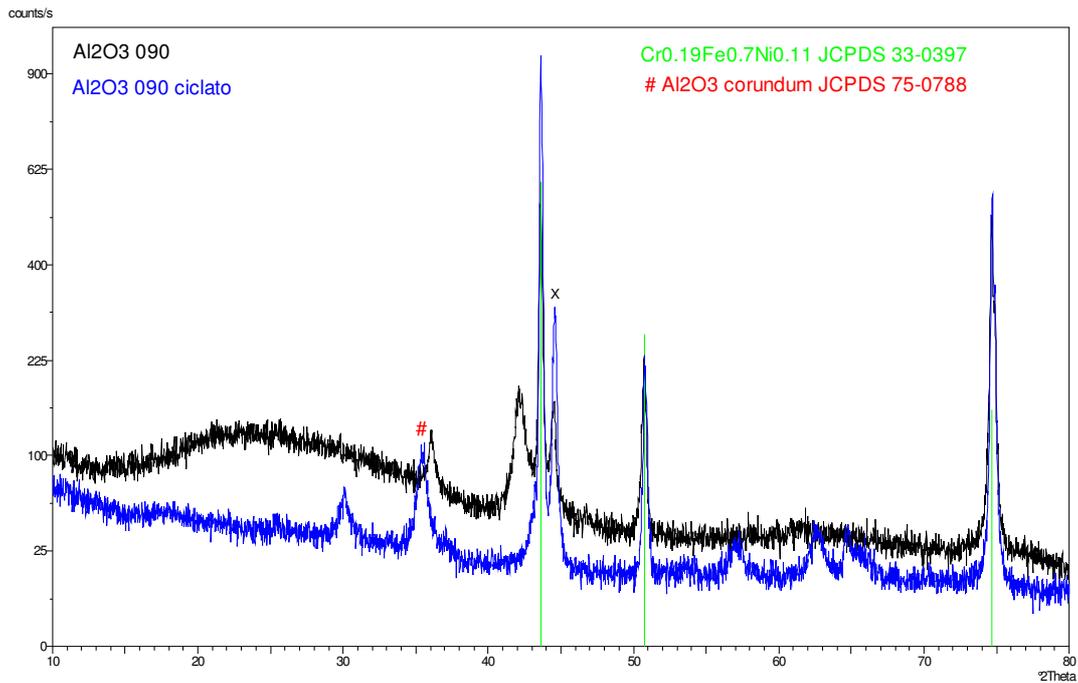


Fig. 8 Confronto pattern di diffrazione del campione Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 090 prima e dopo il ciclaggio termico.

Lo spettro del campione prima del trattamento termico presenta i picchi del substrato austenitico, una larga banda centrata intorno a  $2\theta$  25° caratteristica di fasi amorphe e 3 picchi indicati con # in fig. 6 non identificati dal *search match* e che non corrispondono a fasi cristalline costituite da Al e O o Al, Fe e Cr, o Al e Fe, le cui schede JCPDS sono registrate nella database PCPDFWIN. Pertanto la loro associazione al rivestimento di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o al bonding layer in FeCrAlY non è stata possibile. Inoltre nel database utilizzato non sono presenti schede JCPDS relative a fasi cristalline formate da Fe-Cr-Al-Y. A seguito del ciclaggio termico lo spettro del campione cambia notevolmente (Fig. 7-8), gli unici picchi che rimangono invariati sono quelli del substrato e quello indicato con X in Fig. 8. Per il resto si può osservare la scomparsa della banda associata a fasi amorphe e dei picchi a  $2\theta$  36° e 42° e la comparsa di ulteriori 5 picchi a  $2\theta$  circa 30°, 35°, 57°, 63°, 65°. Di tutti questi nuovi riflessi l'analisi delle fasi effettuata ha permesso di identificare il picco a circa 35° come picco principale del corindone (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

### 3. Analisi SEM/EDS

Osservazioni al microscopio elettronico a scansione abbinate a microanalisi EDS (*FEG-SEM Leo Supra 35*) sono state condotte per investigare la morfologia, la microstruttura, la composizione elementare.

#### 3.1 Diffusion Coatings di FeAl

Le micrografie SEM della superficie dei campioni Dep.04-14 Camp. 7A e 8A ciclato sono riportate in Fig.9.

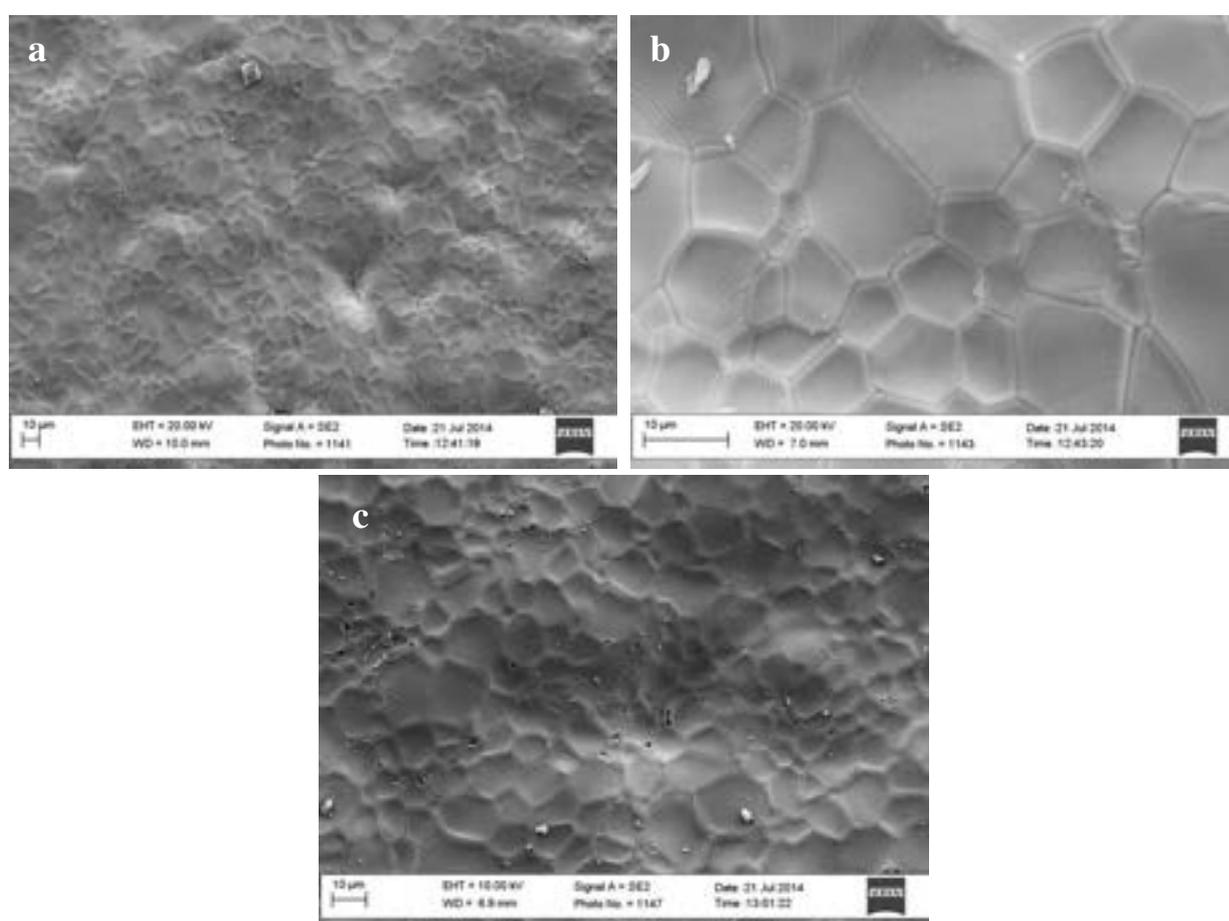


Fig. 9 Micrografie SEM della superficie del campione Dep.04-14 Camp. 7A. Ingrandimento 1 kx (a) e 5 kx (b) e del campione Dep.04-14 Camp. 8A ciclato, ingrandimento 2 kx (c).

La superficie dei due campioni risulta caratterizzata da una microstruttura a grani poligonali di dimensioni micrometriche. Il ciclaggio termico non ha causato una variazione nella dimensione dei grani. Ciò è anche confermato dal fatto che le FWHM dei picchi di diffrazione presenti negli spettri dei due campioni sono praticamente identiche (Fig. 5).

Le micrografie SEM delle sezioni dei campioni alluminizzati (Dep.04-14 Camp. 7A e Dep.04-14 Camp. 8A ciclato) e le relative microanalisi EDS di linea sono riportate in Fig. (10-12).

Le microanalisi EDS hanno rilevato in entrambi i campioni i picchi relativi ad Al, Fe, Ni, Cr e uno strato superficiale alluminizzato di circa 60-70  $\mu\text{m}$ . Sempre entro circa 60-70  $\mu\text{m}$  dalla superficie è possibile osservare un arricchimento in Ni. Questo risultato è in accordo con i risultati XRD che hanno rilevato la fase NiAl sia prima che successivamente al ciclaggio termico. Per il campione Dep.04-14 Camp. 7A è stato registrato con bassa intensità in prossimità della superficie anche il segnale di Cl, probabilmente attribuibile a piccole tracce di  $\text{AlCl}_3$ . L'analisi delle fasi effettuata sullo stesso campione (Fig. 3) non ha invece rilevato la presenza di  $\text{AlCl}_3$ , quindi probabilmente la sua quantità è estremamente limitata.

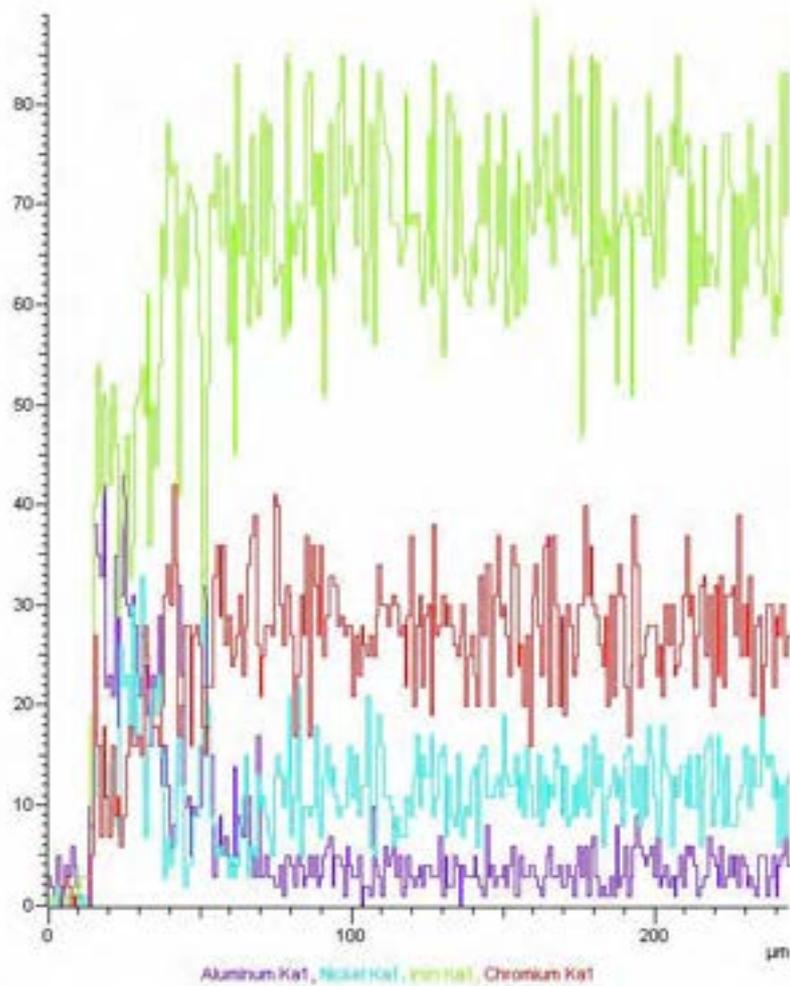
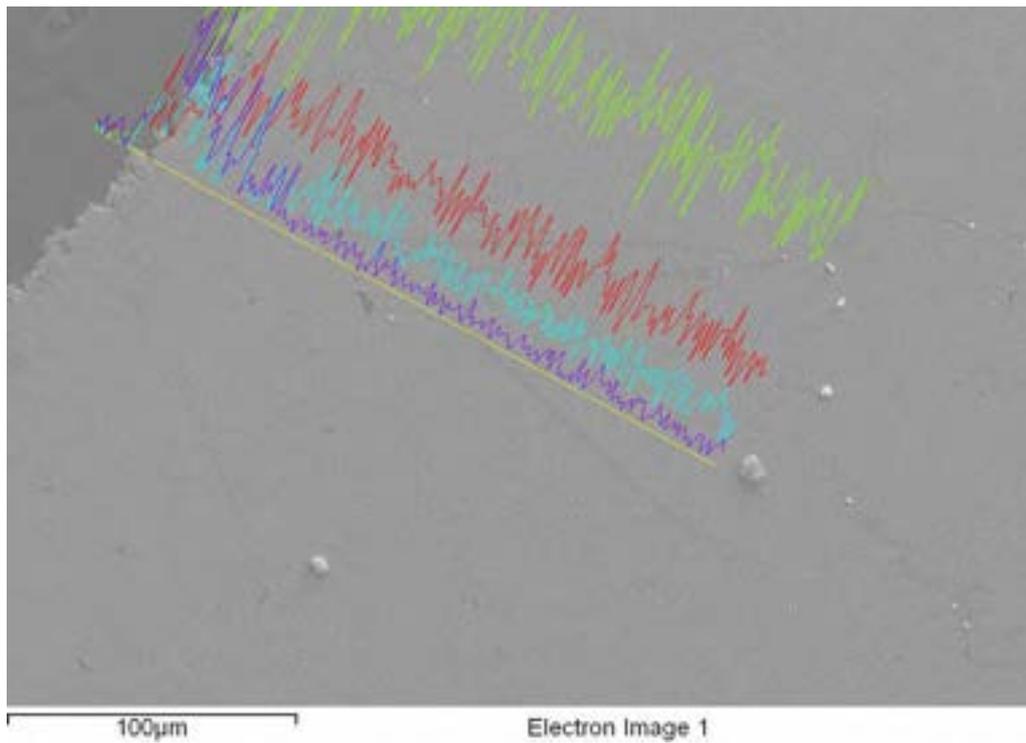


Fig. 10 Micrografia SEM e analisi EDS di linea della sezione del campione Dep.04-14 Camp. 7A.

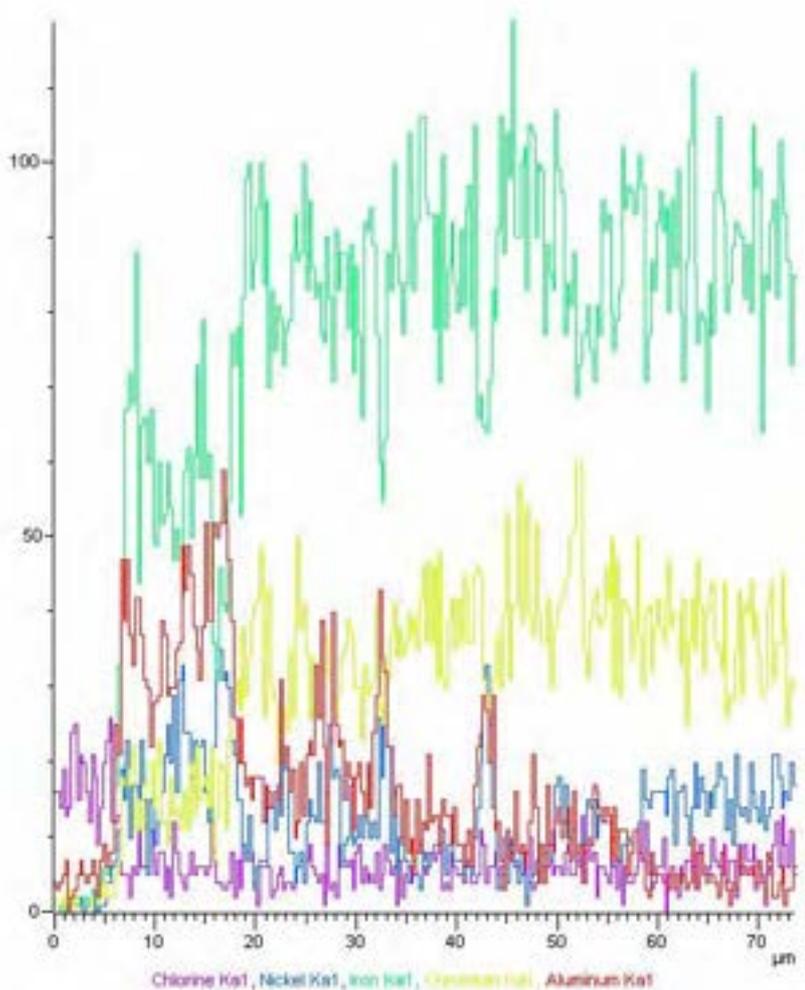
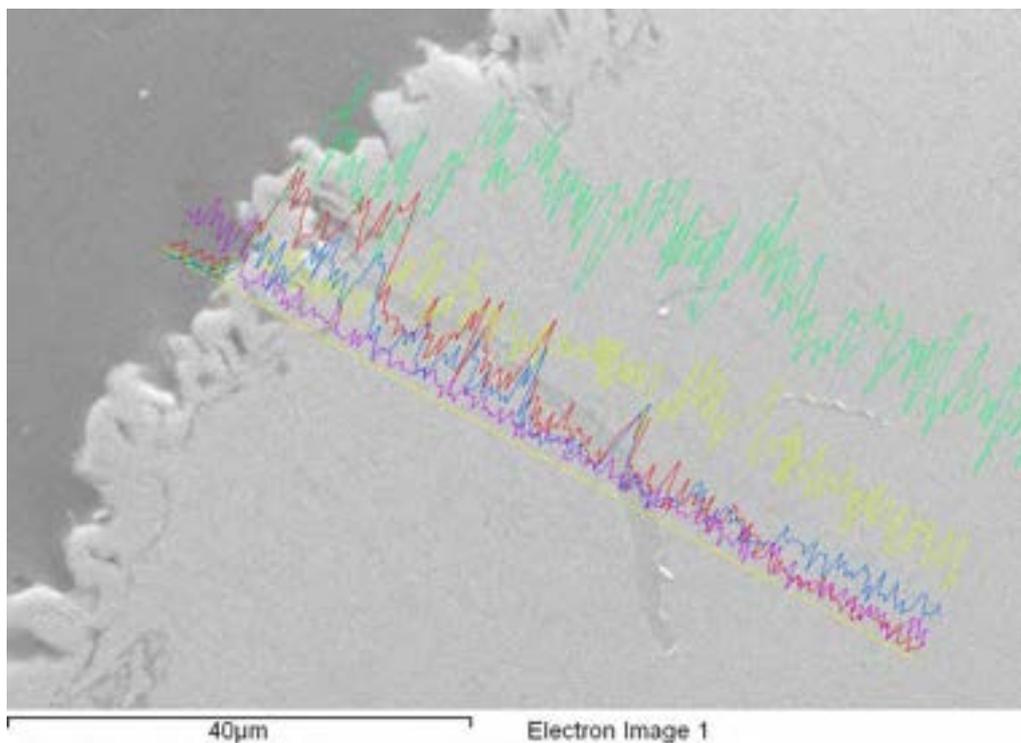


Fig. 11 Micrografia SEM e analisi EDS di linea della sezione del campione Dep.04-14 Camp. 7A effettuata ad un ingrandimento maggiore.

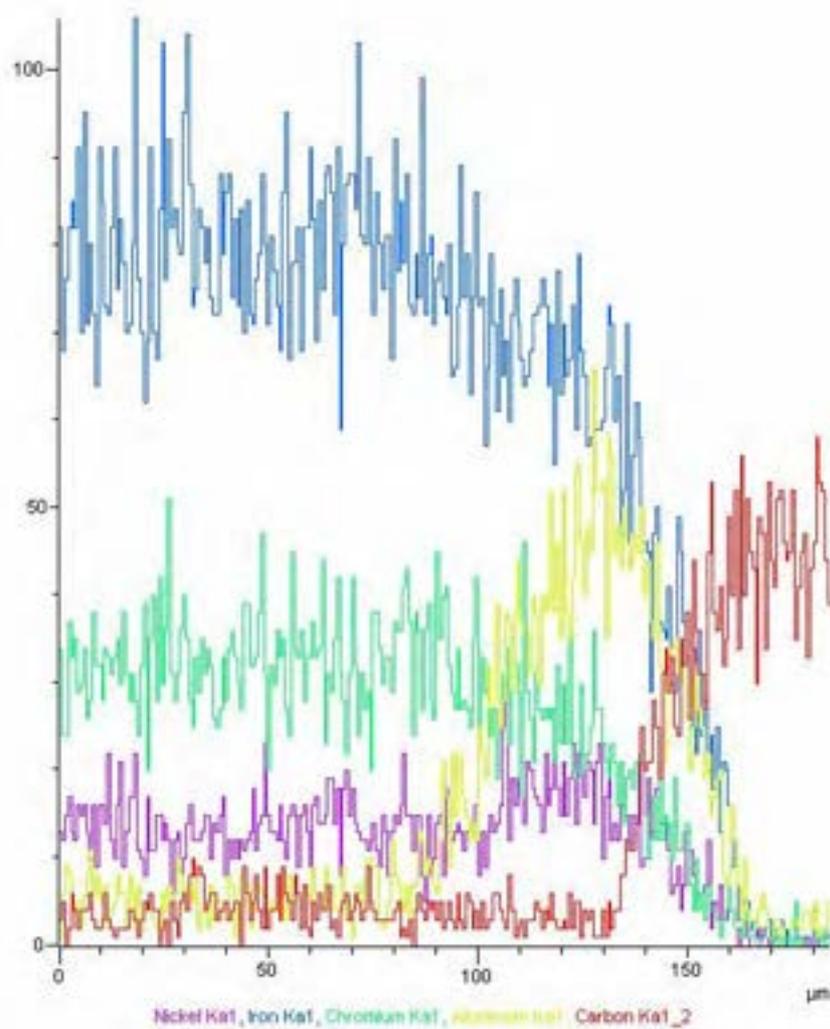
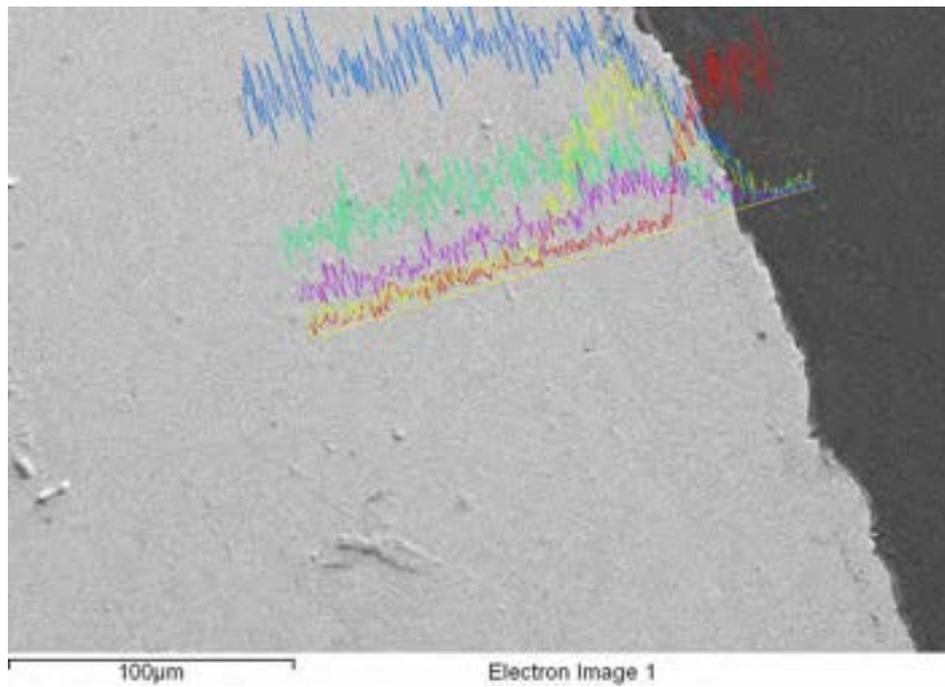


Fig. 12 Micrografia SEM e analisi EDS di linea della sezione del campione Dep.04-14 Camp. 8A ciclato.

### 3.2 Rivestimenti PLD di $Al_2O_3$

Le micrografie SEM della sezione del campione 090 prima e successivamente al trattamento termico sono riportate in fig. 13 e 14.

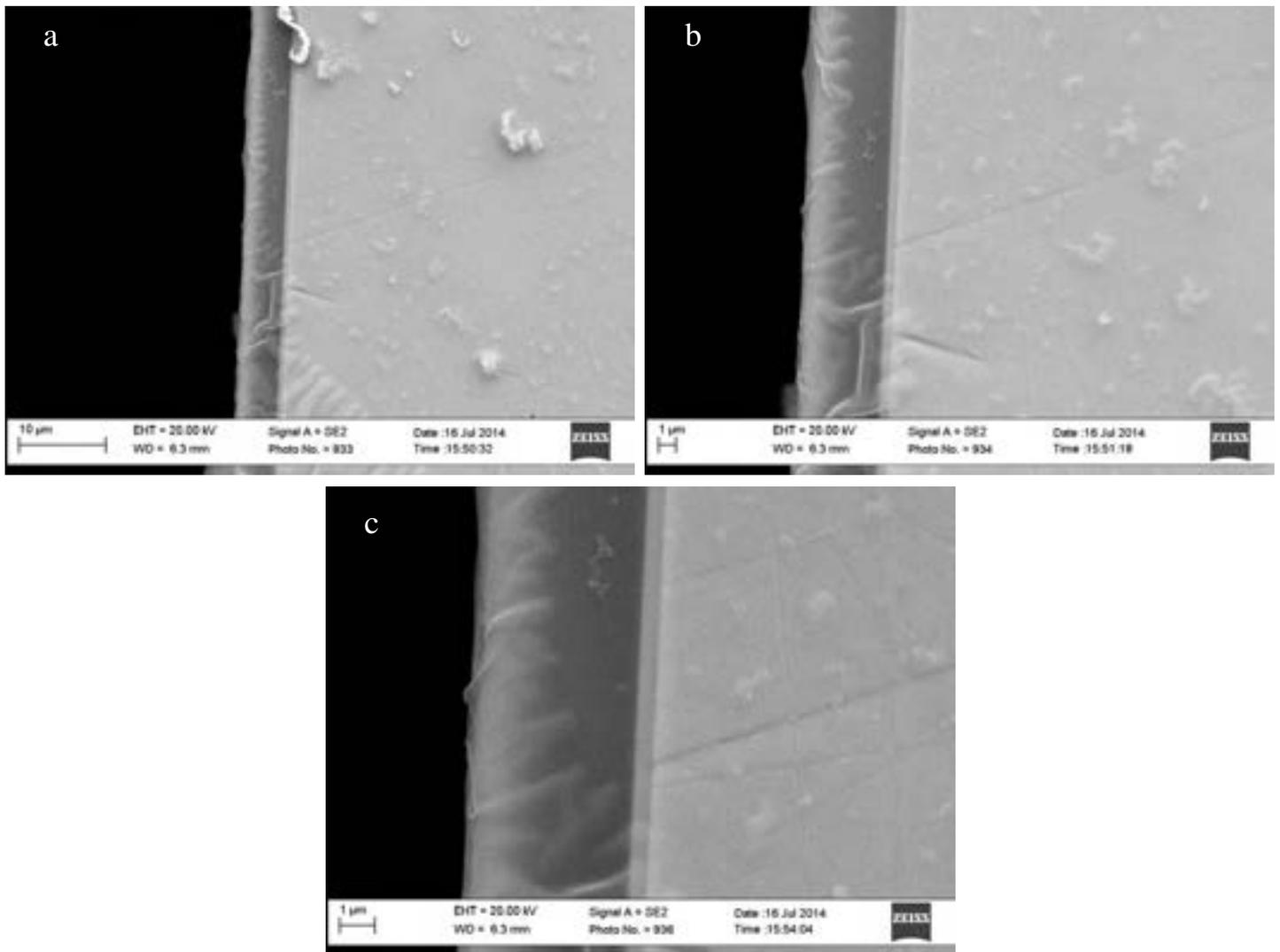


Fig. 13 Micrografie SEM della sezione del campione  $Al_2O_3$  090. Ingrandimento 5 kx (a), 10 kx (b) e 20 kx (c).

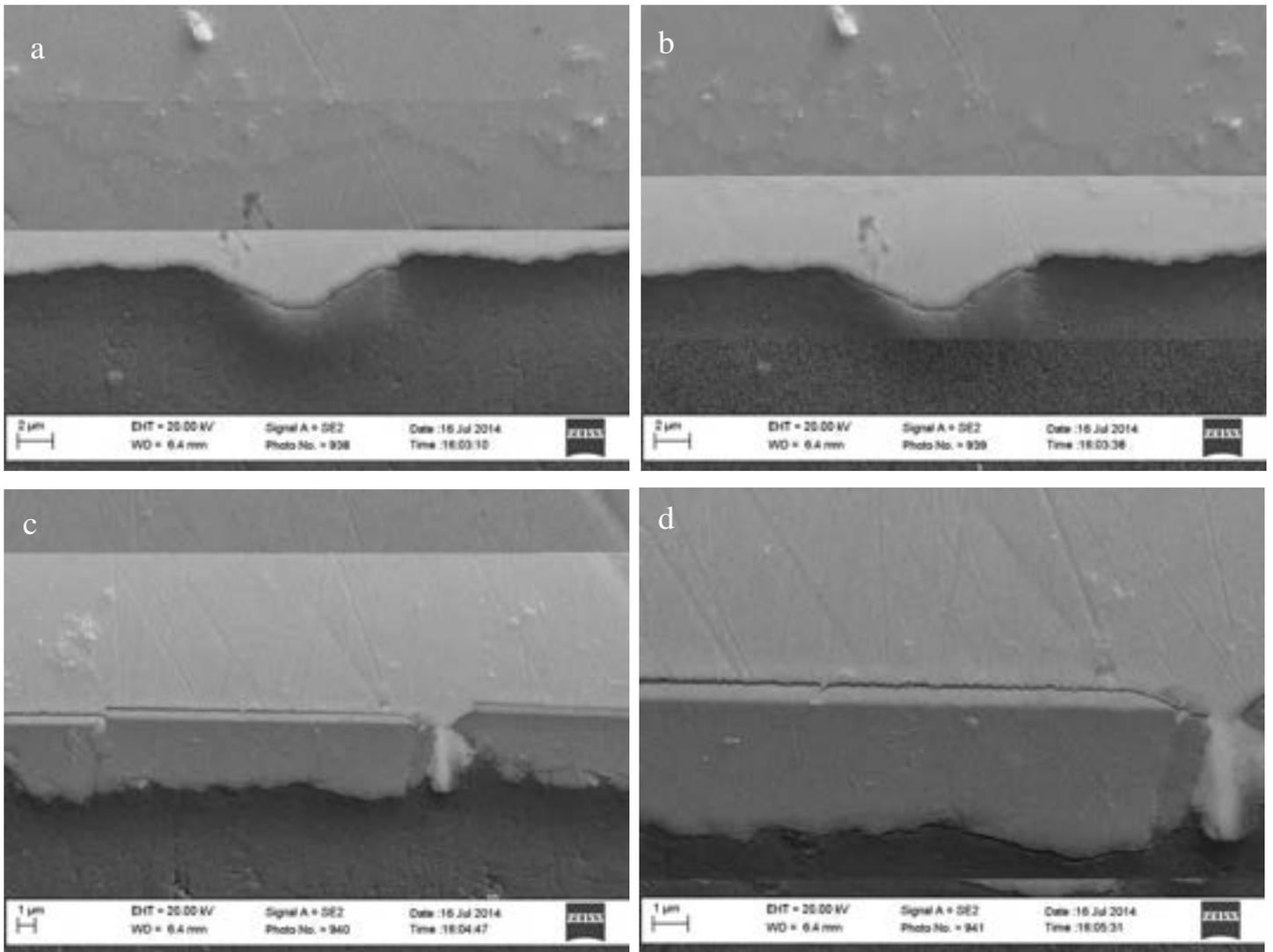


Fig. 14 Micrografie SEM della sezione del campione Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 090 ciclato. Ingrandimento 10 kx (a-c), 20 kx (d).

Nel campione prima del ciclaggio si osserva la presenza di un rivestimento continuo di spessore pari a circa 5  $\mu\text{m}$ , estremamente compatto, omogeneo e bene adeso al bonding layer, di spessore pari a circa 500-600 nm. Anche l'adesione del bonding layer al substrato è molto buona.

Nel campione ciclato sono state rilevate delle bande di scorrimento in corrispondenza delle quali il rivestimento si è criccato.

Le microanalisi EDS di linea effettuate lungo la sezione del campione prima e dopo il ciclaggio sono riportate in Fig. (15-16).

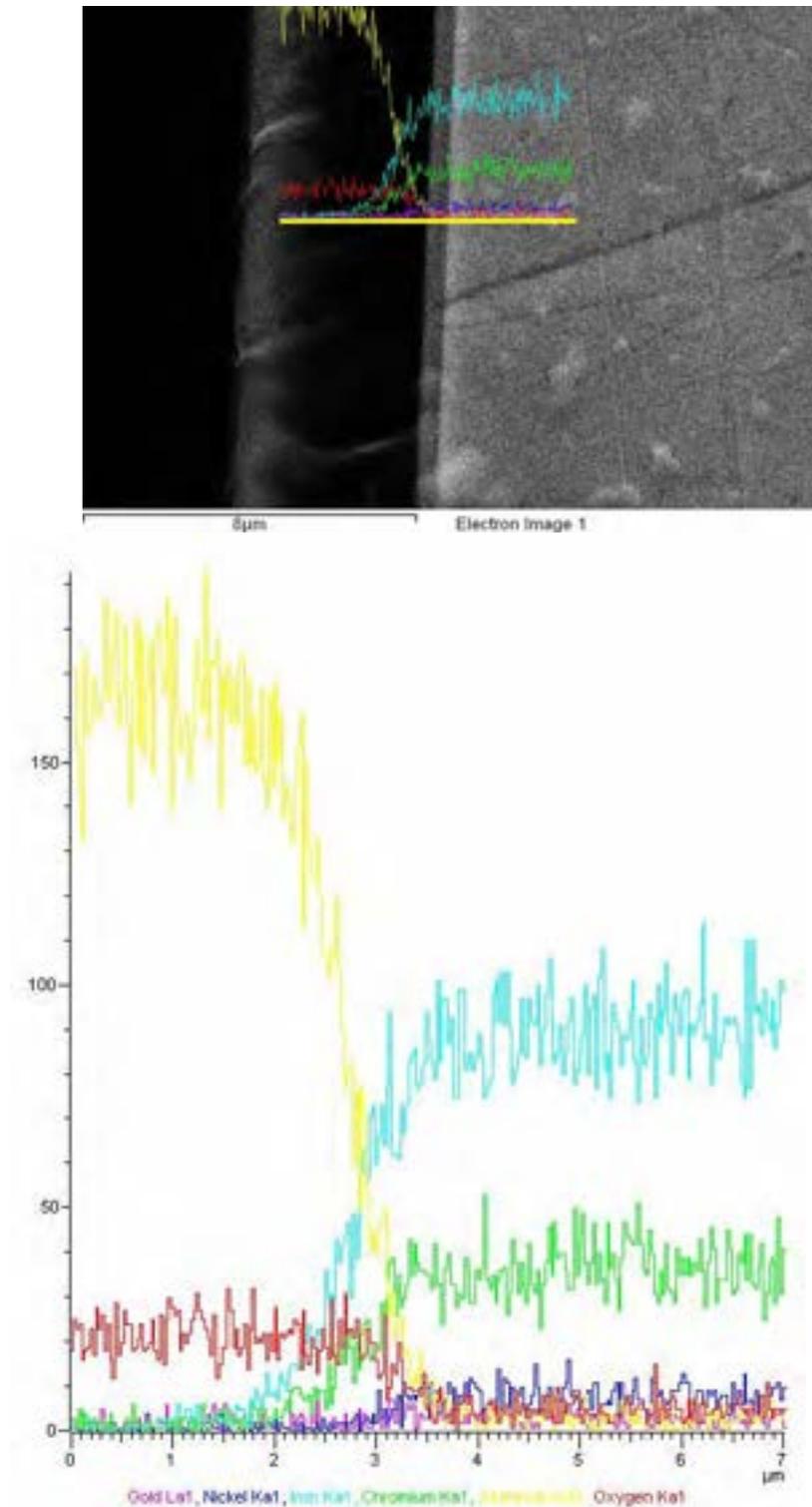


Fig. 15 Micrografia SEM e analisi EDS di linea della sezione del campione Al2O3 090.

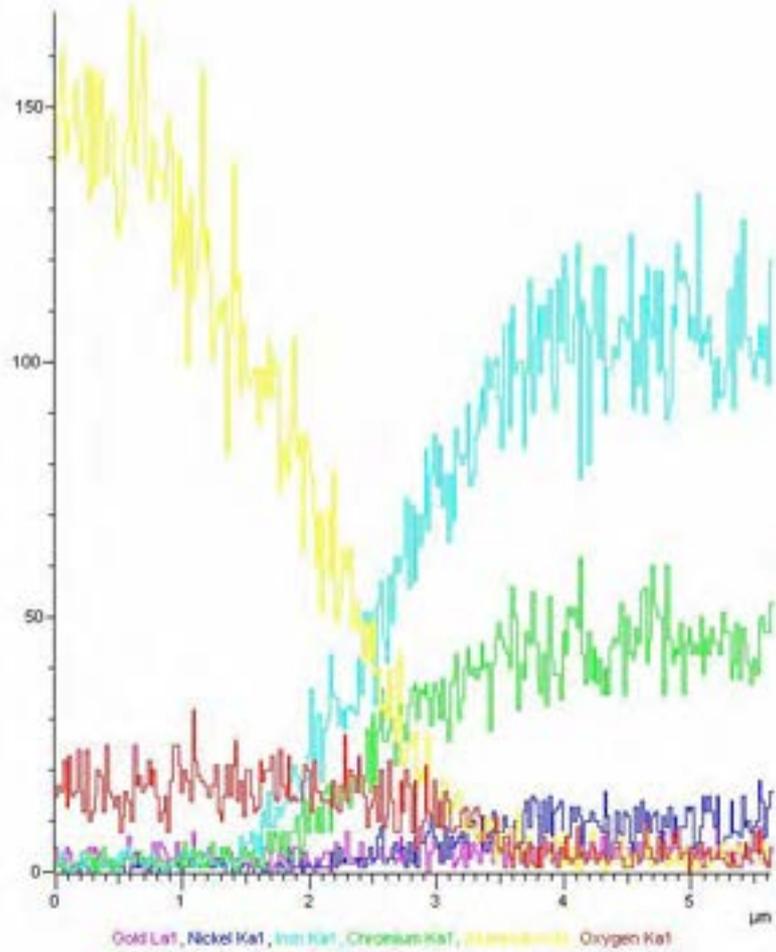
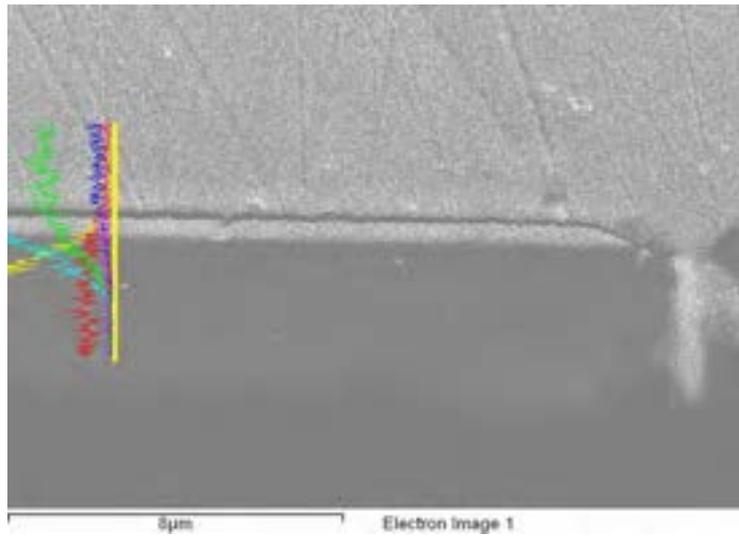


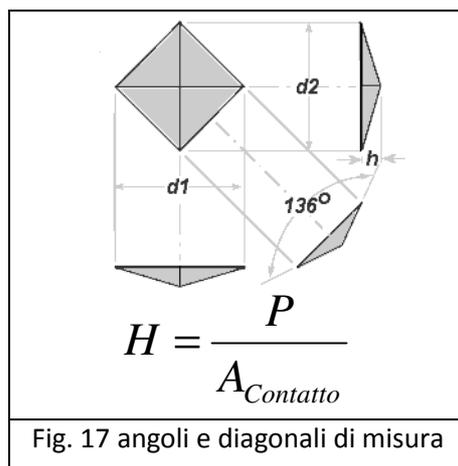
Fig. 16 Micrografia SEM e analisi EDS di linea della sezione del campione Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 090 ciclato.

Le microanalisi EDS hanno rilevato per entrambi i campioni i picchi relativi ad Al, Fe, Ni, Cr e O. In entrambi i casi in prossimità del rivestimento di allumina i segnali degli elementi dell'acciaio più intensi sono quelli di Fe e Cr.

#### 4. Prove di microdurezza Vickers

I Diffusion coatings prima e successivamente al ciclaggio termico sono stati sottoposti a prove di microdurezza Vickers effettuate lungo la sezione. Tali prove prevedono l'utilizzo di un penetratore piramidale di diamante a base quadrata, con angolo al vertice di 136° ed elevata finitura superficiale (Fig. 17).

Il valore di durezza Vickers che si ricava dalle prove è definito come rapporto tra il carico applicato  $P$  espresso in Newton e l'area totale delle quattro superfici  $S$  dell'impronta.



$$HV = \frac{P}{S} = 0.102 \frac{P \cdot \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}{d^2}$$

dove  $d$  è la diagonale dell'impronta.

Per il provino Dep.04-14 Camp. 7A le prove di microdurezza sono state effettuate applicando diversi valori di carico (500, 300, 100, 50 g) per un intervallo tempo di 30 secondi. Per ogni valore di carico sono state effettuate impronte lungo la sezione da bordo a bordo per valutare l'effetto della diversa composizione elementare sulla durezza.

Per il provino Dep.04-14 Camp. 8A ciclado le prove sono state effettuate nelle stesse condizioni del campione non sottoposto a ciclaggio termico applicando però un solo valore di carico per un intervallo tempo di 30 secondi pari a 300 g. Nelle Figure 18-19 sono riportate le micrografie SEM di alcune impronte ottenute nelle prove di micro durezza effettuate sui campioni. Entrambi i campioni mostrano i valori più elevati di durezza ai bordi alluminizzati. Considerando i risultati ottenuti applicando un carico di 300 g, i valori di durezza misurati ai bordi per il campione non ciclado sono pari a 337.9 e 351.6 HV, e per il provino sottoposto a ciclaggio pari a 318.6 e 352.5 HV. Si può quindi assumere che Il trattamento termico non abbia influenzato in modo significativo la durezza degli strati alluminizzati.

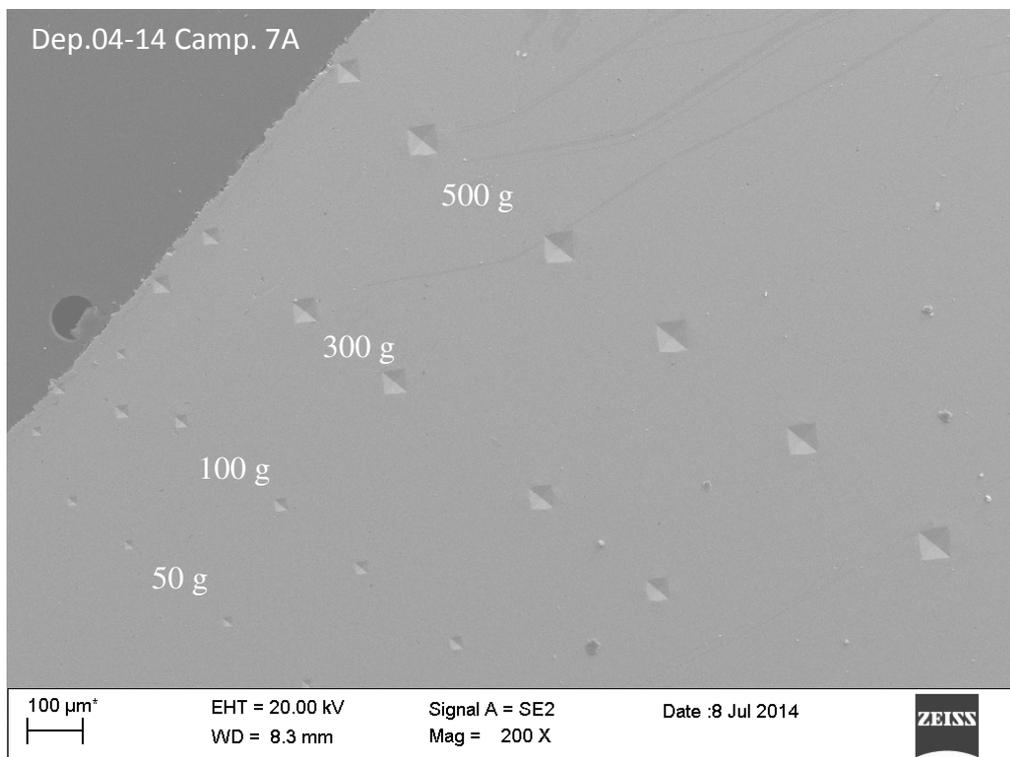


Fig. 18 Micrografie SEM delle impronte ottenute nelle prove di micro durezza effettuate sui campioni Dep.04-14 Camp. 7A.

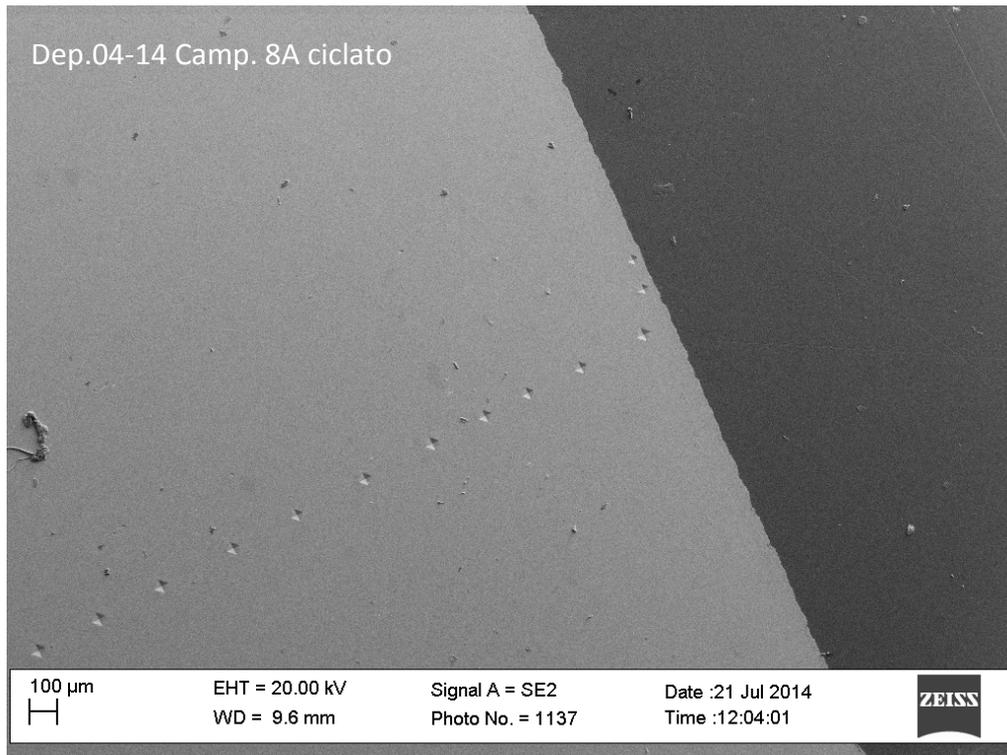


Fig. 19 Micrografie SEM delle impronte ottenute nelle prove di microdurezza effettuate sul campione Dep.04-14 Camp. 8A ciclato.

## 5. Conclusioni

Al termine della campagna sperimentale condotta sui campioni è possibile trarre le seguenti conclusioni:

### *Diffusion Coatings di FeAl:*

1. L'analisi XRD effettuata prima e dopo il ciclaggio termico ha rilevato in entrambi i casi la presenza delle fasi NiAl, FeAl, Cr e Fe. L'unica differenza significativa tra gli spettri dei 2 campioni è la comparsa di un picco di bassa intensità a  $2\theta$  circa  $33^\circ$  nel campione sottoposto a ciclaggio termico, che non è stato identificato nella procedura automatica di *search match* e che non corrisponde a nessuna delle fasi cristalline costituite da Al e O le cui schede JCPDS sono registrate nella database PCPDFWIN.
2. Il ciclaggio termico non ha modificato la microstruttura della superficie caratterizzata da grani poligonali di dimensioni micrometriche.
3. L'analisi SEM/EDS effettuata lungo la sezione dei campioni ha rilevato che lo strato superficiale alluminizzato è di circa 60-70  $\mu\text{m}$ . Sempre entro circa 60-70  $\mu\text{m}$  dalla superficie è possibile

osservare un arricchimento in Ni. Questo risultato è in accordo con i risultati XRD che hanno rilevato la presenza della fase NiAl sia prima che successivamente al ciclaggio termico.

3. Sia il campione *as-prepared* (Dep.04-14 Camp. 7A) che quello ciclato termicamente (Dep.04-14 Camp. 8A) mostra i valori più elevati di durezza ai bordi alluminizzati. Considerando i risultati ottenuti applicando un carico di 300 g, i valori di durezza misurati ai bordi per il campione non ciclato sono pari a 337.9 e 351.6 HV, e per il provino sottoposto a ciclaggio pari a 318.6 e 352.5 HV. Si può quindi assumere che il trattamento termico non abbia influenzato in modo significativo la durezza degli strati alluminizzati.

#### *Rivestimenti PLD di $Al_2O_3$ :*

1. L'analisi XRD effettuata ha rilevato un significativo cambiamento delle fasi cristalline causato dal ciclaggio termico. In particolare è stata identificata la fase corindone ( $Al_2O_3$ ) non presente nel provino non ciclato termicamente.

2. Nel campione prima del ciclaggio si osserva la presenza di un rivestimento continuo di spessore pari a circa 5  $\mu\text{m}$ , estremamente compatto, omogeneo e bene adeso al bonding layer, di spessore pari a circa 500-600 nm. Anche l'adesione del bonding layer al substrato è molto buona. Nel campione ciclato sono state rilevate delle bande di scorrimento in corrispondenza delle quali il rivestimento si è criccato.

3. Le microanalisi EDS di linea effettuate lungo la sezione del campione prima e dopo il ciclaggio hanno rilevato in entrambi i casi i picchi relativi ad Al, Fe, Ni, Cr e O e che in prossimità del rivestimento di allumina i segnali degli elementi dell'acciaio più intensi sono quelli di Fe e Cr.