



Ricerca di Sistema elettrico

Sviluppo di sistemi multilayer per la protezione di materiali strutturali operanti in sistemi nucleari refrigerati a piombo

A. Bellucci, S. Lionetti, F. Lamastra, F. Nanni

SVILUPPO DI SISTEMI MULTILAYER PER LA PROTEZIONE DI MATERIALI STRUTTURALI OPERANTI IN SISTEMI NUCLEARI REFRIGERATI A PIOMBO

A. Bellucci, S. Lionelli (CSM), F. Lamastra, F. Nanni (UNITV)

Settembre 2013

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2012

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

Titolo

Sviluppo di sistemi multilayer per la protezione di materiali strutturali operanti in sistemi nucleari refrigerati a piombo

Ente emittente UNITV e CSM S.p.A.

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 riportati, descritti e discussi i risultati relativi alla realizzazione e alla successiva caratterizzazione microstrutturale, morfologica e meccanica di rivestimenti di FeAl, FeCrAl e Al₂O₃ propedeutici alla realizzazione di sistemi multistrato per la protezione degli acciai dalla corrosione da metalli liquidi pesanti. In continuità e ad integrazione dell'attività svolta nel precedente Piano Annuale di Realizzazione, per la deposizione del sistema multilayer sono state selezionate tecnologie di deposizione PVD (Physical Vapour Deposition). In particolare, nella presente attività sperimentale è stato utilizzato il processo RF magnetron sputtering per la deposizione del top layer, tecnologia adatta alla deposizione di film di ossido, mentre i rivestimenti metallici dell'interlayer e dell'adhesion layer sono stati prodotti con la tecnologia arco. I rivestimenti sono stati oggetto di un'ampia e completa campagna sperimentale di caratterizzazione principalmente volta a investigare la natura dei rivestimenti prodotti, la loro morfologia, microstruttura e adesione al substrato. I campioni forniti sono stati sottoposti a misure di diffrazione a raggi X, osservazione al microscopio elettronico a scansione per investigare la morfologia, l'omogeneità, e stimarne lo spessore; microanalisi di spettroscopia a dispersione di energia per valutare qualitativamente la composizione chimica e la distribuzione degli elementi costituenti, test di flessione (bending) a tre punti per stimarne l'adesione al substrato.

Note

Rapporto emesso da UNITV e CSM S.p.A.

Autori:

A. Bellucci, S. Lionetti, (CSM)

F. Lamastra, F. Nanni (UNITV)

Copia n.
In carico a:

2			NOME			
			FIRMA			
1			NOME			
			FIRMA			
0	EMISSIONE	18/09/2013	NOME	Massimo Angiolini	NA	Mariano Tarantino
			FIRMA			
REV.	DESCRIZIONE	DATA		CONVALIDA	VISTO	APPROVAZIONE



**Centro Sviluppo
Materiali S.p.A.**

Committente

ENEA

Commessa n°

RD010111

Rapporto n°

16672R

**Rapporto sullo sviluppo di sistemi multilayer per la protezione di
materiali strutturali operanti in sistemi nucleari refrigerati a piombo
Accordo di Programma 2012 – LP2.b.1_a**

Alessandra Bellucci
Stefano Lionetti

Francesca Lamastra
Francesca Nanni

Settembre 2013

Capo Commessa

C. Testani

Capo Progetto

C. Testani

Resp. Area Business

D. Pucci

www.c-s-m.it

Il contenuto di questo documento ha natura
confidenziale ed è riservato al committente

INDICE

1	Introduzione	2
2	Stato dell'arte	4
3	Le tecnologie di deposizione	6
	<i>Il processo di deposizione sputtering</i>	<i>6</i>
	<i>Il processo di deposizione arco</i>	<i>9</i>
4	L'impianto CSM	12
5	Le fasi del processo PVD	17
6	La campagna sperimentale	20
7	La campagna di caratterizzazione	21
	<i>Analisi XRD</i>	<i>22</i>
	<i>Caratterizzazione microstrutturale (SEM)</i>	<i>22</i>
	<i>Prove di adesione</i>	<i>22</i>
8	Rivestimenti FeAl e FeCrAl	24
	<i>Analisi XRD</i>	<i>24</i>
	<i>Indagini Microstrutturali (FEG-SEM)</i>	<i>28</i>
	<i>Prove di adesione mediante flessione a tre punti</i>	<i>35</i>
9	Rivestimenti PVD di Al_2O_3	46
	<i>Analisi XRD dei rivestimenti Al_2O_3</i>	<i>46</i>
	<i>Indagini Microstrutturali (FEG-SEM) dei rivestimenti Al_2O_3</i>	<i>49</i>
10	Conclusioni	52
11	Bibliografia	53

1 Introduzione

La scelta dell'utilizzo di bagni di piombo nei sistemi nucleari di ultima generazione implica la necessità di incrementare le prestazioni dei componenti strutturali a causa delle condizioni di esercizio corrosive e di stress idrodinamico e termico associate a tale ambiente operativo.

Attraverso la deposizione di opportuni rivestimenti⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾ è possibile ottenere la protezione dai fenomeni di degrado associati a tale ambiente di esercizio. La protezione offerta dai rivestimenti si può basare sia sulla loro capacità di formare film protettivi di ossido che sulla loro bassa solubilità nei bagni.

I requisiti richiesti a tali rivestimenti sono molteplici:

- prevenire la dissoluzione del substrato
- rapida formazione della scaglia protettiva
- stabilità del sistema ad alta temperatura anche in temporanee condizioni anormali di esercizio
- ridotta influenza del processo di rivestimento sulle proprietà meccaniche del substrato
- resistenza sotto irraggiamento
- stabilità meccanica del rivestimento
- fattibilità a livello industriale
- capacità degli strati protettivi di auto sigillarsi

I sistemi protettivi ad architettura *multilayer*, grazie alla flessibilità consentita dalla presenza sinergica di più strati, offrono un efficace strumento di risposta a tale complesso scenario. Funzionale ad un ambiente di esercizio corrosivo quale quello costituito dai bagni di piombo è un sistema *multilayer* formato da un primo strato a diretto contatto con il substrato, uno intermedio ed un *top layer* avente funzione di barriera verso l'esterno. In particolare oggetto del presente Piano Annuale di Realizzazione è lo sviluppo di sistemi *multilayer* costituiti da:

- *top layer* di Al_2O_3
- *layer* intermedio base FeAl o FeCrAl
- *adhesion layer* metallico

La funzione di barriera verso l'esterno svolta dai film di Al_2O_3 è ben nota ed ampiamente sfruttata nei rivestimenti protettivi dei materiali noti come Al_2O_3 *formers*. Fornirne direttamente il sistema protettivo ci permette di svincolarlo dal tenore di ossigeno nel bagno, non essendoci la necessità di formare il film di ossido nell'ambiente di esercizio.

Quale materiale per il *layer* intermedio è stata selezionato un Al_2O_3 *former* base FeAl o FeCrAl. Tale scelta ha una duplice motivazione:

- utilizzare Al_2O_3 *formers* garantisce protezione in caso di rottura del *top layer* di ossido fornendo il sistema protettivo della capacità di autosigillarsi
- creare fra il substrato di AISI 316 ed il *top layer* ceramico un'interfaccia con proprietà meccaniche intermedie fra questi fornisce il sistema di maggiore robustezza alle condizioni di stress termico e fluidodinamico dell'ambiente di esercizio

La deposizione di un film sottile metallico sulla superficie svolge la funzione di predisporla al rivestimento di *interlayer* incrementandone l'adesione al substrato.

In questo report sono riportati, descritti e discussi i risultati relativi alla realizzazione e alla successiva caratterizzazione microstrutturale, morfologica e meccanica di rivestimenti di FeAl, FeCrAl e Al_2O_3 propedeutici alla realizzazione del sistema *multilayer* di interesse

In continuità e ad integrazione dell'attività svolta nel precedente Piano Annuale di Realizzazione, per la deposizione del sistema *multilayer* sono state selezionate tecnologie di deposizione PVD (*Physical Vapour Deposition*). In particolare, nella presente attività sperimentale è stato utilizzato il processo RF magnetron sputtering per la deposizione del *top layer*, tecnologia adatta alla deposizione di film di ossido, mentre i rivestimenti metallici dell'*interlayer* e dell'*adhesion layer* sono stati prodotti con la tecnologia arco. Di entrambi i processi è di seguito presentata la descrizione. Le deposizioni sono state condotte su substrati austenitici (i.e. 316L) forniti da ENEA.

I rivestimenti sono stati oggetto di un'ampia e completa campagna sperimentale di caratterizzazione principalmente volta a investigare la natura dei rivestimenti prodotti, la loro morfologia, microstruttura e adesione al substrato. A tale scopo i campioni forniti sono stati sottoposti a misure di: diffrazione a raggi X (XRD) per identificare le fasi cristalline presenti e determinarne la dimensione media dei cristalliti; osservazione al microscopio elettronico a scansione (FEG-SEM) per investigare la morfologia, l'omogeneità, l'uniformità dei rivestimenti e stimarne lo spessore; microanalisi di spettroscopia a dispersione di energia (EDS) per valutare qualitativamente la composizione chimica e la distribuzione degli elementi costituenti, test di flessione (*bending*) a tre punti per stimare l'adesione dei rivestimenti al substrato.

L'intera attività svolta nell'ambito del presente progetto di ricerca è di seguito descritta suddivisa nei capitoli:

- capitolo 2: Stato dell'arte (contributo congiunto CSM – Tor Vergata)
- capitolo 3: Le tecnologie di deposizione (contributo CSM)
- capitolo 4: L'impianto CSM (contributo CSM)
- capitolo 5: Le fasi del processo PVD (contributo CSM)
- capitolo 6: La campagna sperimentale (contributo CSM)
- capitolo 7: La campagna di caratterizzazione (contributo Tor Vergata)
- capitolo 8: Rivestimenti FeAl e FeCrAl (contributo Tor Vergata)
- capitolo 9: Rivestimenti PVD di Al_2O_3 (contributo Tor Vergata)
- capitolo 10: Conclusioni (contributo congiunto CSM - Tor Vergata)
- capitolo 11: Bibliografia (contributo congiunto CSM - Tor Vergata)

2 Stato dell'arte

Acciai ferritici-martensitici (i.e. T91) e austenitici (i.e. AISI 316) sono materiali strutturali impiegati in reattori nucleari di IV generazione che utilizzano metalli liquidi pesanti (HLM) come fluidi refrigeranti, grazie alla buona resistenza al creep e al rigonfiamento sotto irraggiamento⁽⁵⁾. Il comportamento di questi acciai è però fortemente influenzato dalle proprietà chimiche del LBE⁽⁶⁾⁽⁷⁾. In particolare, tali materiali sono soggetti a fenomeni di corrosione ed il particolare meccanismo di degradazione è determinato dalla concentrazione di ossigeno e dalla temperatura del LBE. Quando la concentrazione di ossigeno è troppo bassa si verifica la dissoluzione del substrato metallico⁽⁸⁾. Ad esempio nel T91 la dissoluzione avviene preferenzialmente ai bordi grano e causa rugosità superficiale e nucleazione di difetti superficiali che agiscono localizzando il danneggiamento meccanico del T91 in presenza di LBE⁽⁹⁾. A più elevate concentrazioni di ossigeno (10^{-6} wt.%) si forma uno strato di ossido superficiale che limita l'effetto del LBE sulle proprietà meccaniche di questi acciai. Ma, l'idea di limitare le interazioni tra il metallo liquido e la superficie dei materiali strutturali dei reattori nucleari tramite la naturale ossidazione resa possibile dall'ossigeno disciolto in LBE non può essere considerata una valida alternativa a causa delle eterogeneità di temperatura e concentrazione di ossigeno nel bagno di LBE. Queste eterogeneità causano infatti instabilità nella formazione e nelle proprietà dello strato di ossido che compromettono la funzione protettiva. In generale le scaglie di ossido sviluppate dal T91 e AISI 316 risultano performanti fino a 480°C ⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾. A temperature superiori l'acciaio 316 è soggetto a dissoluzione mentre il T91 forma scaglie di ossido spesse che ostacolano il trasferimento di calore e che possono fratturarsi⁽¹²⁾. La protezione di questi acciai contro la corrosione in LBE mediante rivestimenti è stato quindi oggetto di intensa ricerca.

Il ricorso all'ossidazione⁽⁴⁾ selettiva di elementi che formano uno strato protettivo a lenta crescita costituisce la base dei sistemi di difesa dall'ossidazione di tutte le leghe ed i rivestimenti utilizzati ad alte temperature. Queste scaglie sono un'efficace barriera contro la diffusione dei cationi e degli anioni prevenendo così la crescita veloce del film di ossido. Lo spessore della scaglia è determinante per le prestazioni, infatti se troppo elevato riduce il trasferimento di calore⁽¹¹⁾ e può causare il distacco dello strato di ossido dal substrato metallico (*spall-off*)⁽¹²⁾⁽¹³⁾. Quindi, per fornire protezione a lungo termine e per un adeguato trasferimento di calore la scaglia deve essere sottile e crescere lentamente.

Numerosi lavori hanno evidenziato la capacità di incrementare la resistenza a corrosione degli acciai in bagno di LBE e di piombo offerta dai rivestimenti e dai trattamenti base alluminio⁽²⁾⁽³⁾⁽¹⁴⁾, come il riscaldamento di fogli di alluminio, la fusione superficiale attraverso fascio elettronico pulsato, *gas diffusion*, *pack cementation*. Quando la concentrazione superficiale di Al⁽¹³⁾ è nell'intervallo 5 - 15 wt%, esso è in grado di proteggere la superficie dell'acciaio dai fenomeni di corrosione ed ossidazione che avvengono a contatto con leghe di piombo. Tra i rivestimenti utilizzati per gli acciai particolare attenzione riceve il sistema Al - Fe⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾⁽¹⁶⁾. Esso⁽³⁾ è in grado di proteggere l'acciaio da corrosione non solo in bagno di piombo e LBE, ma anche in atmosfera gassosa.

Rivestimenti alluminizzati sono risultati essere efficienti contro la corrosione in LBE fino a 500°C , anche per basse concentrazioni di ossigeno e per lunghe durate⁽¹⁴⁾. Le prestazioni possono essere ulteriormente migliorate se tali rivestimenti vengono sottoposti a trattamento a fascio elettronico pulsato (GESA)⁽¹⁵⁾. Studi sul comportamento meccanico di rivestimenti alluminizzati ottenuti per pack cementation hanno inoltre dimostrato che in aria, i rivestimenti hanno poca

influenza sul comportamento meccanico dell'acciaio nonostante la loro natura fragile⁽¹⁾. Leghe FeAl per risultare protettive in LBE richiedono una quantità di Al elevata (4-15 wt.%, 8-15 wt.%) che dipende dai valori di temperatura e concentrazione di ossigeno⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾. Aggiungendo il Cr in lega il contenuto di Al può essere ridotto. La presenza di Cr nel rivestimento di β - FeAl accelera la trasformazione della fase metastabile θ - Al_2O_3 nella fase α - Al_2O_3 , forma più stabile come ossido protettivo, eliminando la formazioni di buchi ed incrementando l'adesione della scaglia di ossido. In particolare leghe FeAlCr contenenti 15 – 20 wt.% Cr e 4 – 6 wt.% Al hanno un'eccellente resistenza alla corrosione fino a 600 °C in Pb o LBE. Queste leghe formano infatti rapidamente un sottile strato di allumina e l'abilità protettiva dello strato è ulteriormente migliorata dalla presenza del cromo, probabilmente grazie ad un effetto sinergico tra le scaglie dei due diversi ossidi. Tuttavia le elevate concentrazioni di Cr portano alla formazione di precipitati di fasi fragili (α' ricca in Cr e σ)⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾ problematiche per il processo di manifattura e in servizio. Inoltre il tenore di Al, sebbene inferiore a quello richiesto in leghe FeAl, può causare una diminuzione di duttilità e tenacità a frattura del materiale e favorire la formazione della fase α' ricca in Cr⁽²⁰⁾⁽²¹⁾. Sulla base di queste considerazioni è necessario ridurre al minimo il contenuto di Cr e Al in modo da non compromettere la resistenza alla corrosione e nello stesso tempo garantire una buona lavorabilità del materiale. Recentemente studi condotti da Lim et al., hanno dimostrato che per sviluppare uno strato di Al_2O_3 protettivo a 600 °C il tenore di Cr e Al in leghe FeCrAl dovrebbe essere $[\text{Al wt.}\%] + 0.5 [\text{Cr wt.}\%] > 9.8$ ⁽²²⁾⁽²³⁾. In particolare gli autori basandosi su analisi termodinamiche hanno stabilito che i contenuti ottimali di Cr e Al sono rispettivamente nel range 10-12 wt.% e 4-5 wt.%.

Esperimenti di corrosione su rivestimenti FeCrAlY sottoposti a trattamento GESA, volto a migliorare la densità e l'aderenza al substrato, hanno mostrato un'ottima funzione protettiva della scaglia di Al_2O_3 in LBE a concentrazione di ossigeno pari a 10^{-6} wt.%, fino a 650 °C e per tempi di esposizione pari a 10.000 h⁽²⁴⁾. Weisenburger et al⁽¹⁵⁾, hanno inoltre osservato che il sottile strato di ossido formato in LBE da strati superficiali in lega FeCrAlY su T91 ottenuti per *low pressure plasma spray* (LPPS) e successivo trattamento GESA, è poco suscettibile alla formazione di cricche e consente di migliorare la resistenza al *creep*.

In letteratura non è stata ancora investigata la possibilità di proteggere gli acciai ferritici-martensitici (i.e. T91) e austenitici (i.e. AISI 316) contro la corrosione in LBE mediante rivestimenti a base FeAl o FeCrAl ottenuti con tecniche di deposizione da fase vapore (PVD), nonostante tale processo consenta di ottenere rivestimenti con proprietà ottimali per questo tipo di applicazione. In particolare, Il processo PVD consente di ottenere rivestimenti con spessori modulabili su scala nanometrica-micrometrica. Le tecniche di deposizione più utilizzate sono il *magnetron sputtering* e il *cathodic arc* in quanto permettono di ottenere rivestimenti sottili, densi e adesi a temperature relativamente basse⁽²⁴⁾. Inoltre rivestimenti PVD sono spesso caratterizzati da una microstruttura nanocristallina che migliora ulteriormente le proprietà di adesione e durezza. Rivestimenti FeAl (spessore ~10 μm) ottenuti attraverso *cathodic arc*-PVD su diversi substrati in acciaio hanno mostrato buone proprietà meccaniche ($H=250$ HV, $E=230$ GPa). Inoltre test di ossidazione isoterma a temperature fino a 1000°C hanno dimostrato il grande potenziale che questi rivestimenti hanno per la protezione di acciai utilizzati in applicazioni ad alte temperature. In particolare, dopo 600 h di ossidazione non è stato osservato *spall off* del rivestimento e della scaglia di ossido che il rivestimento sviluppa durante il test⁽²⁵⁾.

3 Le tecnologie di deposizione

Tecniche PVD⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾ sono tutti quei processi di rivestimento in cui il materiale da depositare viene fisicamente vaporizzato od eroso da un solido, all'interno di un sistema in vuoto, per formare attraverso condensazione un film sul substrato da ricoprire.

Un apparato per deposizione con tecnologia PVD è costituito da una camera di deposizione, un sistema di pompe per la creazione in essa di alto vuoto e relativo sistema di controllo, la sorgente del rivestimento e la relativa sorgente di energia, il sistema di introduzione di gas in camera, il sostegno per i substrati da rivestire e relativa sorgente di movimentazione.

I rivestimenti vengono generalmente prodotti in sistemi che operano con *batch* di campioni. Gli apparati di deposizione debbono essere in grado di soddisfare le sempre crescenti richieste del mercato. In particolare devono poter offrire:

- cicli di breve durata
- elevata produttività e bassi costi di esecuzione
- elevata flessibilità
- ridotta manutenzione
- affidabilità nei cicli di elevata produzione
- operazioni totalmente automatiche
- elevati standard di sicurezza

Gli apparati di deposizione possono essere adattati per poter rivestire componenti di grandi dimensioni, sia in larghezza (es: $\varnothing = 1200$ mm) che in lunghezza (es: 4.5 m). La camera di deposizione viene fornita di sorgenti e riscaldatori al fine di garantire l'uniformità del film depositato.

Nelle linee di produzione gli apparati di rivestimento possono integrare tutti i sistemi necessari all'ottenimento del prodotto finito, da quello di pulizia, preparazione ed attivazione dei substrati da rivestire, al sistema di deposizione, il sistema di controllo e di eventuale trattamento post rivestimento.

Il processo di deposizione sputtering

La generazione di vapori mediante *sputtering*⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾ prevede l'accensione di una scarica elettrica in continua di tipo a bagliore tra un catodo costituito dal materiale da evaporare ed un anodo costituito usualmente dalla camera di deposizione stessa, posta a massa per ragioni di sicurezza.

Le tensioni tipiche per innescare la scarica sono dell'ordine di migliaia di volt (1 – 2 kV). Nella **Figura 3.1** sono evidenziate le regioni del plasma (*negative glow region*) e del *cathode sheath* generate dalla tensione al di sopra del catodo. La **Figura 3.2** descrive i processi che hanno luogo all'interno della regione di *cathode sheath*: gli ioni e le particelle neutre energetiche del gas nel quale avviene la scarica collidono col catodo costituito dal materiale da evaporare

causando l'eiezione di atomi o molecole. Le particelle eiettate dal catodo sono a tutti gli effetti dei vapori e migrano verso i substrati dove condensano realizzando il rivestimento. Il materiale da evaporare è definito *target*, cioè bersaglio del bombardamento ionico.

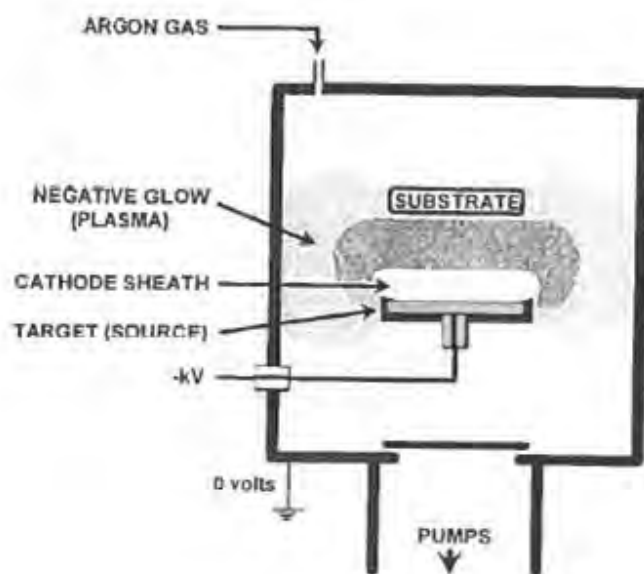


Figura 3.1 - Le regioni del plasma (*negative glow region*) e *del cathode sheath* generate dalla tensione al di sopra del catodo(29)

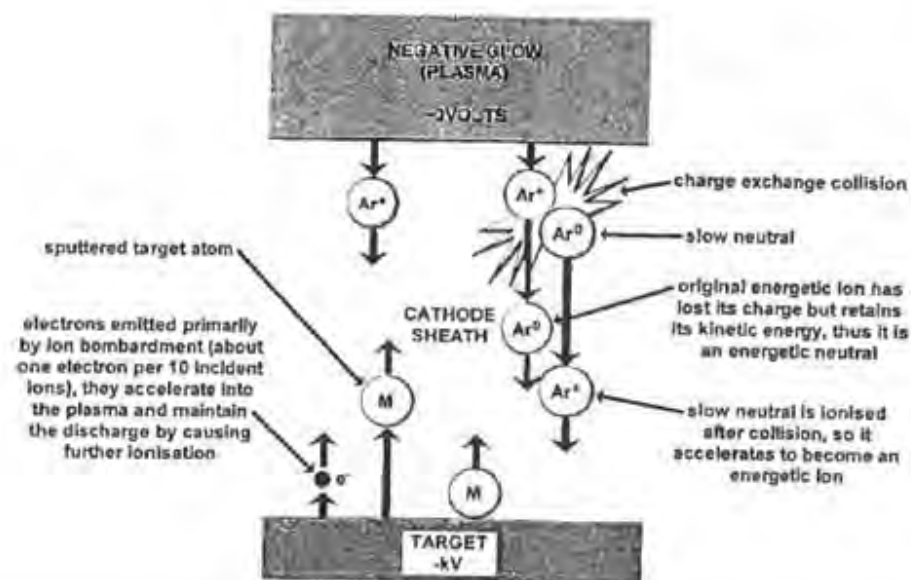


Figura 3.2 - I processi che hanno luogo all'interno della regione di *cathode sheath* (28)

La **Figura 3.3 3.3** illustra con maggior dettaglio i processi che si realizzano sulla superficie del catodo.

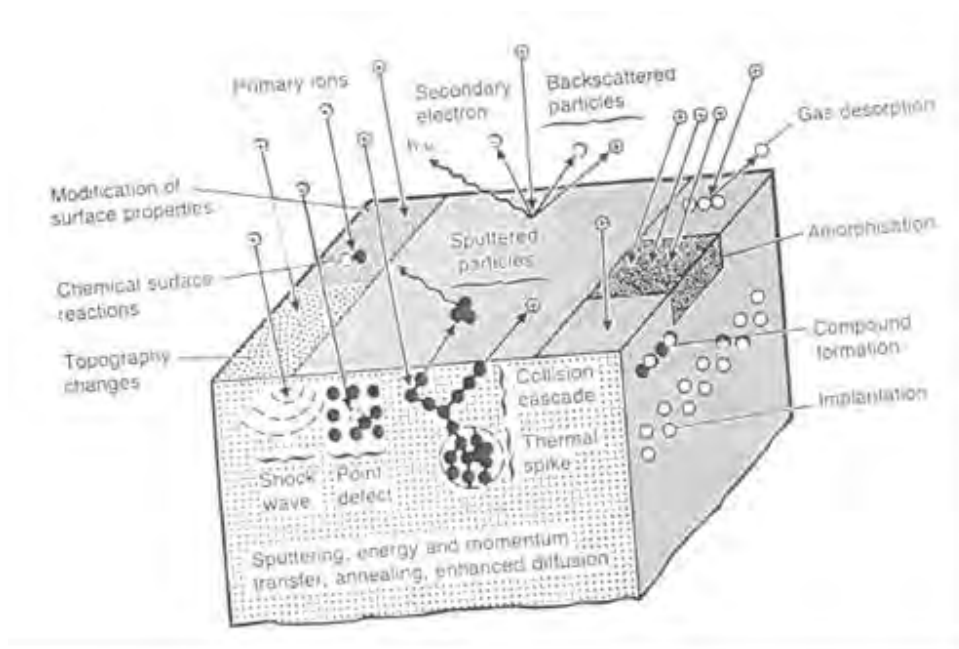


Figura 3.3 - Dettaglio dei processi che si realizzano sulla superficie del catodo (28)

La pressione a cui tipicamente avviene un processo *sputtering* è dell'ordine di 10^{-3} mbar. Al fine di garantire la corretta composizione del rivestimento e la sua riproducibilità, la procedura usuale prevede lo svuotamento della camera fino a circa 10^{-5} mbar prima del processo di deposizione e successiva introduzione del gas che supporterà la scarica, che può essere inerte, tipicamente Ar, o reattivo

La resa di *sputtering* definisce quanto materiale viene vaporizzato per una determinata intensità del bombardamento. Viene spesso espressa come numero di atomi emessi dal processo di *sputtering* per ione incidente. Oltre che dell'intensità del bombardamento, la resa di *sputtering* è funzione anche di fattori quali l'energia delle particelle incidenti, l'angolo di incidenza, la massa e la natura del *target*. La resa di *sputtering* ottenuta lavorando ad esempio con He (peso atomico = 4) è inferiore a quella ottenuta con Xe (peso atomico = 131). Tuttavia, la resa non aumenta in maniera evidente per valori di massa atomica superiori a 40, corrispondenti al gas Ar. Poiché questo è anche il più economico fra i gas inerti, risulta essere il gas di processo più diffuso, soprattutto a livello industriale. Valori tipici per il processo di *sputtering* in Ar di *target* metallici sono compresi nell'intervallo (0.3 – 2) atomi per ione. L'energia cinetica delle particelle emesse dal *target* favorisce la densità e la coesione dei rivestimenti prodotti attraverso il processo di deposizione di *sputtering*.

L'impiego di catodi provvisti di magneti (*magnetron sputtering*) permette di confinare la maggior parte del plasma in prossimità dei catodi stessi, aumentando così la frequenza degli eventi collisionali ed incrementando la velocità di deposizione. Diviene quindi indispensabile raffreddare

il *target* durante tale processo di deposizione. La variante *magnetron* consente di utilizzare valori inferiori di tensione, generalmente nell'intervallo (450 ± 150) V. Per la superiore produttività della variante *magnetron*, valutabile in più di un fattore 10, questa è quella usualmente impiegata nelle applicazioni industriali. La **Figura 3.4** mostra uno schema di una configurazione tipica di una sorgente *magnetron sputtering*. Nel disegno sono evidenziate le zone di erosione.

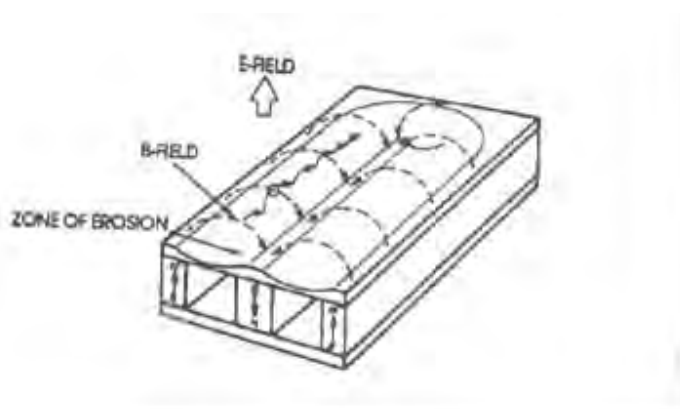


Figura 3.4 - Schema di una configurazione tipica di una sorgente *magnetron sputtering* con evidenziate le zone di erosione (29)

I processi *sputtering* fin qui descritti richiedono l'utilizzo di *target* di materiale conduttivo. Questa limitazione viene superata applicando al *target* una tensione alternata. I risultati migliori si ottengono lavorando nell'intervallo delle radio frequenze (RF *sputtering*). Tipicamente si applica un campo elettrico alternato con frequenza pari a 13.56 MHz. Le velocità di deposizione che si ottengono sono ridotte a causa della ridotta conducibilità termica del materiale isolante del *target*.

Rivestimenti non conduttivi possono essere depositati anche utilizzando gas reattivi e sorgenti conduttrici, ovvero ricorrendo allo *sputtering* reattivo. Si possono ad esempio ottenere film di TiO_2 operando con catodo di Ti in ossigeno. Il gas reattivo può reagire con la superficie del catodo producendo così uno strato isolante che determina lo spegnimento della scarica o l'insorgere di scariche ad arco che possono essere estremamente dannose sia per la sorgente che per il film. Questo fenomeno è noto come avvelenamento del catodo.

Il processo di deposizione arco

Nella tecnica arco PVD⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾ si innesca una scarica ad arco in vuoto tra un catodo, che opera quale sorgente di vapori, e le pareti della camera che costituiscono l'anodo, mantenute a terra per ragioni di sicurezza. Generalmente l'arco viene innescato portando momentaneamente un'asticella a contatto con la superficie del catodo. Rispetto al processo di *sputtering*, si opera a

bassa tensione (20 volt) ed elevata corrente (centinaia di ampere). La **Figura 3.5** mostra le relazioni corrente – tensione per i vari tipi di scarica in gas.

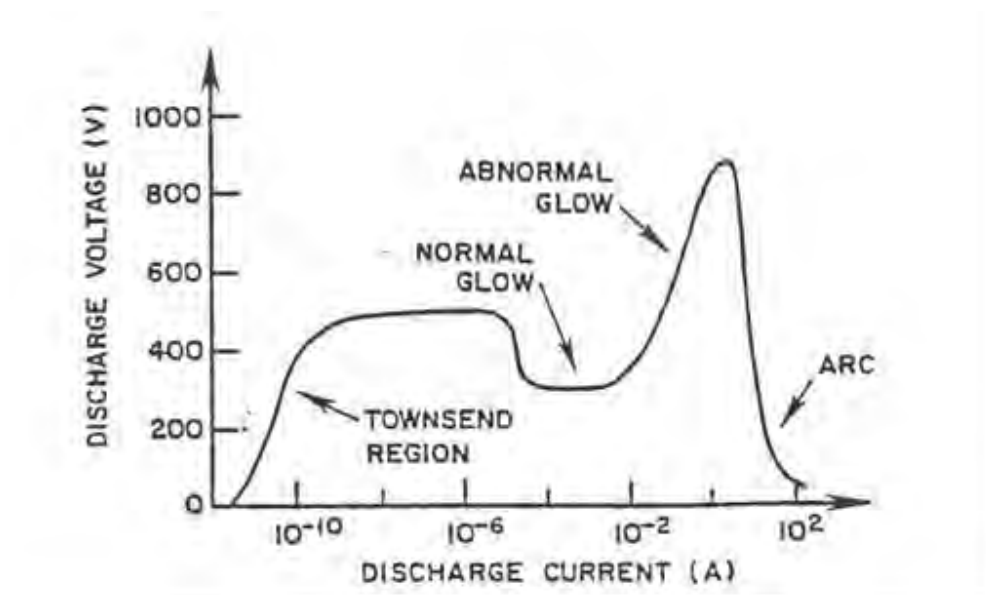


Figura 3.5 - Relazione corrente – tensione nelle varie tipologie di scarica in gas (30)

Nel regime di arco in vuoto la scarica è confinata all'interno di una piccola area della superficie della sorgente dell'ordine di decine di millimetri quadrati, detta *spot* catodico. La scarica ad arco è caratterizzata da potenziali catodici dell'ordine di decine di volts e correnti nell'intervallo (20 – 100) A, generando quindi densità di corrente nello *spot* che raggiungono valori di 10^6 A/mm^2 . Lo *spot* catodico richiede un minimo valore di corrente per il suo mantenimento. Il valore di soglia della corrente è funzione della temperatura di evaporazione del materiale di cui è costituito il catodo, della conducibilità termica e del potenziale di ionizzazione.

L'elevatissima densità di potenza così generata determina l'intensa evaporazione unita ad ionizzazione del materiale contenuto in questo piccolo volume. La temperatura dello *spot* è stimabile intorno a 7000 K e la ionizzazione media dei vapori è molto elevata. Rispetto al processo *sputterig* la maggioranza delle particelle evaporate sono ionizzate ed a seconda della loro natura possono avere carica multipla.

Grazie alla localizzazione della scarica, il catodo rimane complessivamente a temperature inferiori a quella di fusione del materiale, a differenza di quanto per esempio accade nei processi di evaporazione tramite cannone elettronico, consentendo quindi di disporre le sorgenti ad arco su tutti i lati della camera di deposizione a beneficio del raggiungimento dell'uniformità dei rivestimenti prodotti.

Lo spot si muove molto rapidamente sulla superficie del catodo, con velocità nell'intervallo di (1 – 100) m/s. Il fenomeno può essere attribuito all'insorgere di valori di resistività più elevati nelle zone interessate dall'interazione con lo *spot* rispetto a quelle circostanti verso cui quindi la

scarica tende a spostarsi, secondo i cammini di minore resistività. Il movimento dello spot catodico favorisce l'uniformità della sua erosione, consentendo di mantenere la geometria della superficie che emette vapori apprezzabilmente costante per periodi di tempo superiori. Migliora così la riproducibilità dei rivestimenti prodotti e l'efficienza nell'utilizzo della sorgente.

Accanto all'intensa corrente di ioni metallici, lo *spot* catodico può rilasciare anche microparticelle di materiale fuso (*droplets*) che possono essere incorporate nel rivestimento generandovi difettosità. L'importanza del fenomeno è più evidente nel caso di materiali bassofondenti. La **Figura 3.6** riporta schematicamente il flusso di particelle emesse dal catodo.

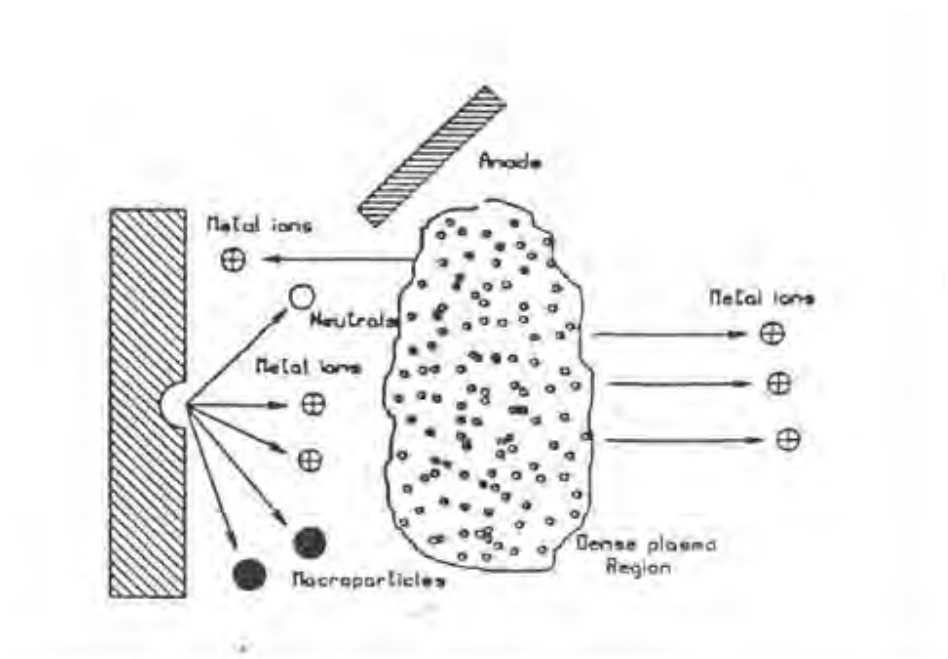


Figura 3.6 - Schema del flusso delle particelle emesse dalla sorgente arco (30)

Nella configurazione maggiormente impiegata la sorgente arco è costituita da un catodo di geometria circolare o rettangolare, raffreddato con acqua. Hanno in genere dimensioni inferiori rispetto alle sorgenti *sputtering*, richiedendo quindi rispetto a questo distanze dai substrati da rivestire superiori al fine di permettere ai vapori una migliore dispersione. L'arco viene generalmente guidato sulla superficie da evaporare attraverso un'opportuna campo magnetico generato da magneti permanenti o elettromagneti. Le sorgenti più diffuse sono di tipo DC, ma si utilizzano anche sorgenti pulsate.

Il processo ad arco consente di ottenere velocità di deposizione molto elevate. Rispetto al processo *sputtering* è meno sensibile all'avvelenamento del catodo, permettendo così una maggiore facilità di esecuzione dei processi reattivi. A causa dell'emissione di macroparticelle può produrre depositi con elevata rugosità superficiale.

4 L'impianto CSM

L'impianto PVD operativo presso CSM è un sistema di deposizione sviluppato per svolgere attività di ricerca nell'ambito dei rivestimenti sottili. E' stato infatti progettato al fine di alloggiare differenti tecnologie di deposizione, specificatamente la tecnologia arco PVD e la tecnologia RF *sputtering*. Tale compresenza conferisce all'impianto estrema flessibilità nella sperimentazione di rivestimenti.

La geometria della camera di deposizione è stata progettata al fine di poter dare alloggio alle diverse sorgenti. Ha una geometria ad asse verticale con le sorgenti disposte sulle superfici laterali. Tale soluzione progettuale ha consentito di contenere le dimensioni del piatto base e di disporre le sorgenti ad arco e *sputtering* sul fasciame della camera. In tal modo è possibile effettuare processi di ricoprimento impiegando diverse tecnologie di deposizione contemporaneamente. La geometria ad asse verticale, inoltre, permette di scaricare tutto il peso del telaio e dei particolari da rivestire su un asse verticale, che può essere supportato in modo da poter reggere carichi elevati. Al fine di consentire il raggiungimento di temperature elevate all'interno della camera di deposizione evitando il surriscaldamento della stessa, è stata realizzata una camera a vuoto a doppia parete con raffreddamento mediante circolazione forzata.

Le sorgenti PVD ad arco sono state disposte in due gruppi contrapposti al fine di garantire una omogenea distribuzione del plasma all'interno della camera di deposizione. La sorgente RF *sputtering*, in considerazione delle sue dimensioni, è stata posizionata su una flangia dedicata E' dotata di uno *shutter* che viene chiuso quando non utilizzata per proteggerne la superficie da materiale indesiderato eventualmente proveniente dalle sorgenti arco. Due riscaldatori radianti a resistenza corazzata (15 kW, 1000 V) permettono di riscaldare la camera di deposizione (massima temperatura: 400 °C). Nella **Figura 4.1** sono visibili due delle quattro sorgenti arco disponibili, il *target sputtering* ed i riscaldatori.

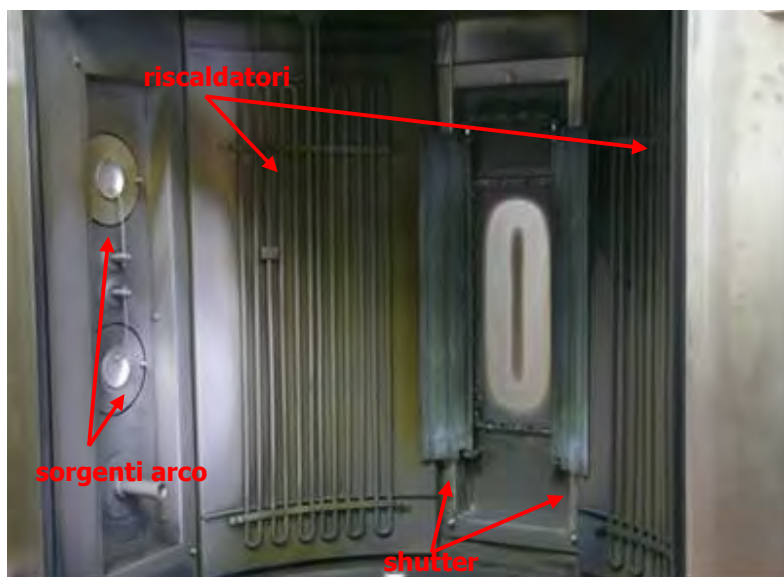


Figura 4.1 – Impianto PVD presso CSM: dettaglio delle sorgenti arco e sputtering e dei riscaldatori

La **Figura 4.2** mostra un particolare di due sorgenti PVD ad arco: sono visibili le astine dei dispositivi che garantiscono l'accensione della scarica ad arco (*trigger*) azionate da attuatori elettropneumatici.



Figura 4.2 – Dettaglio sorgenti PVD arco

La temperatura di ciascun riscaldatore è controllata mediante termocoppie. La **Figura 4.3 4.3** mostra il gruppo pirometro caratterizzato dallo snodo sferico a tenuta di vuoto che consente di orientare lo strumento durante i processi di deposizione. La **Figura 4.4 4.4** mostra l'alloggiamento della termocoppia di un riscaldatore.



Figura 4.3 - Gruppo pirometro



Figura 4.4 – Alloggiamento termocoppia riscaldatore

Al fine di garantire un'adeguata uniformità del deposito su vaste classi di componenti è stata adottata una geometria ed una movimentazione del portasubstrati di tipo planetario, nella quale il portasubstrati è costituito da una struttura principale composta da due raggiere, un inferiore ed una superiore, collegate solidalmente da un'asta principale. Questa porta una serie di aste libere di ruotare attorno al proprio asse (**Figura 4.5**).

Durante il processo di deposizione il portasubstrati nel suo complesso ruota attorno al proprio asse, coincidente con l'asse verticale della camera, mentre le aste contemporaneamente ruotano ciascuna attorno al proprio asse. La rotazione delle aste viene ottenuta grazie ad ingranaggi posti su ciascuna asta che si impegnano, durante la movimentazione del telaio principale, in elementi fissi posti all'interno della camera. In particolare, il portasubstrati è alloggiato sull'asse di un passante rotante a tenuta di vuoto posto in corrispondenza dell'asse verticale della camera. Esso è in grado di sostenere un carico massimo pari a 600 kg, è isolato fino a 1250 V ed è in grado di sostenere correnti fino a 30 A.



Figura 4.5 – Portasubstrati mostrato all'esterno della camera di deposizione

I substrati da rivestire sono posti sulle aste con opportuni afferraggi progettati in funzione della geometria dei substrati stessi. Le immagini riportate in **Figura 4.6** mostrano il dettaglio degli afferraggi realizzati per i provini da rivestire con TiN realizzati nell'ambito dell'attività svolta nel precedente Piano Annuale di Realizzazione. In particolare l'immagine a sinistra si riferisce a provini per test meccanici, a destra ai campioni realizzati per i test di corrosione in bagno di piombo. La **Figura 4.7** mostra una vista generale della giostra all'interno della camera di deposizione relativa alla campagna TiN.



Figura 4.6 – Dettaglio afferraggio provini campagna di deposizione TiN precedente Piano Annuale di Realizzazione.



Figura 4.7 – Vista generale della giostra con i campioni all'interno della camera di deposizione (campagna di deposizione TiN precedente Piano Annuale di Realizzazione).

Il sistema di deposizione è gestito da un *software* che consente di controllare le variabili delle varie fasi del processo PVD e la movimentazione della giostra.

5 Le fasi del processo PVD

I processi di deposizione PVD prevedono la preparazione della superficie del componente da rivestire. Prima fase di questo pretrattamento è la pulizia attraverso immersione in solventi per la rimozione di sostanze contaminanti, quali ad esempio olii o sostanze grasse. La pulizia viene usualmente eseguita in bagni dotati di generatori di ultrasuoni ed elementi riscaldanti, al fine di aumentare l'efficacia del trattamento. Tempo e durata del processo di pulizia sono funzione del materiale di cui sono costituiti i componenti e della loro geometria. Tale fase iniziale prevede infine la rimozione di ogni traccia di solventi o di sali attraverso immersione dei componenti in acqua deionizzata ed asciugatura.

La preparazione delle superfici prevede anche trattamenti all'interno della camera. In particolare un'adesione del rivestimento di elevata qualità può essere conseguita attraverso il processo di *ion cleaning*, cioè pulizia della superficie attraverso plasma. Questa operazione rimuove efficacemente gli strati superficiali ed attiva la superficie preparandola al processo di deposizione. La generazione del plasma sulla superficie del componente la sottopone infatti ad un intenso bombardamento ionico di particelle del gas inerte.

Ulteriore fase di preparazione della superficie che precede il processo di deposizione è il trattamento di *metal ion bombardament* (MIB), in cui il bombardamento della superficie è ora ad opera di particelle metalliche prodotte dalla sorgente.

Terminate le fasi di pulizia ed attivazione della superficie dei componenti, si esegue il processo di deposizione del materiale. Attraverso il *software* di controllo vengono impostati i parametri del processo, quelli relativi alle sorgenti (potenza di *sputtering* o intensità di corrente), la temperatura dei riscaldatori, la pressione in camera e la tensione applicata ai componenti. Attraverso tali parametri di processo è possibile influenzare il processo di crescita del deposito, sia in termini di morfologia che di spessore del film.

La crescita di un film da processo di deposizione da fase vapore può essere schematicamente descritta come un processo costituito da quattro fasi fondamentali. Inizialmente si ha la nucleazione dei singoli atomi sulla superficie. Se il tempo di migrazione dell'atomo sulla superficie è tale da permettergli di incontrare un altro atomo prima di essere evaporato, questi atomi si uniscono a formare un'isola. Poiché l'energia necessaria per evaporare un atomo da una coppia è di gran lunga superiore rispetto a quella richiesta per un atomo singolo, isole stabili (nuclei) cominciano a formarsi sulla superficie. Tali isole coalescono a dare luogo alla crescita di un film continuo. La **Figura 5.1 5.1** riporta tali fasi di crescita del film.

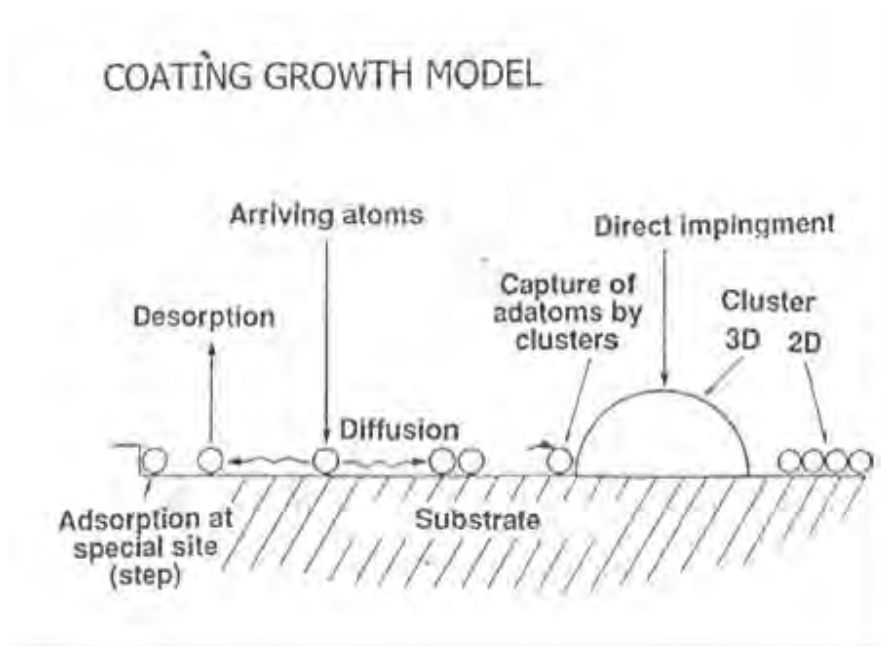


Figura 5.1 - Modello di crescita di un film da fase vapore

I due parametri principalmente in grado di influenzare la morfologia del rivestimento sono la temperatura e la pressione del processo di deposizione. Il primo studio sui modelli di crescita può essere identificato nel modello di Movchan and Demchishin *Structure Zone Model* (**Figura 5.2**). Altri lavori sono succeduti a questo. Il modello di crescita attualmente più diffuso è quello di Thornton (**Figura 5.3**).

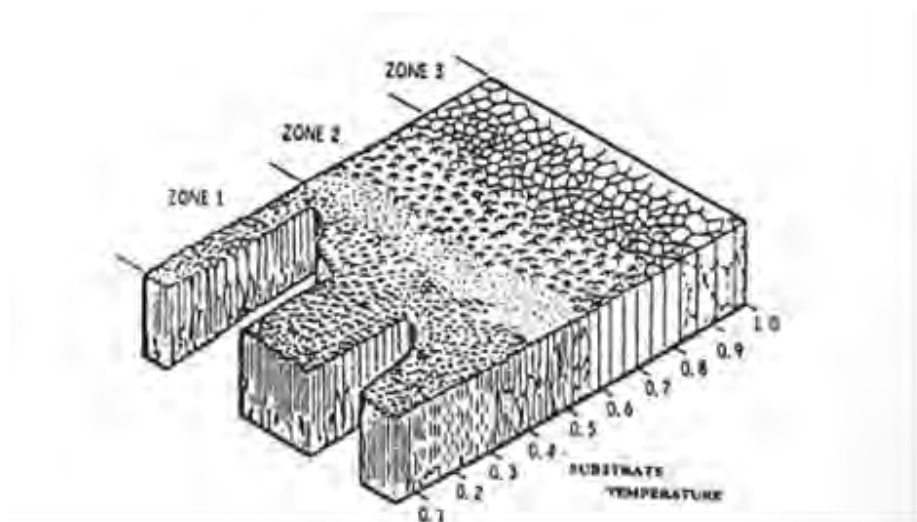


Figura 5.2 - Structure Zone Model (27)

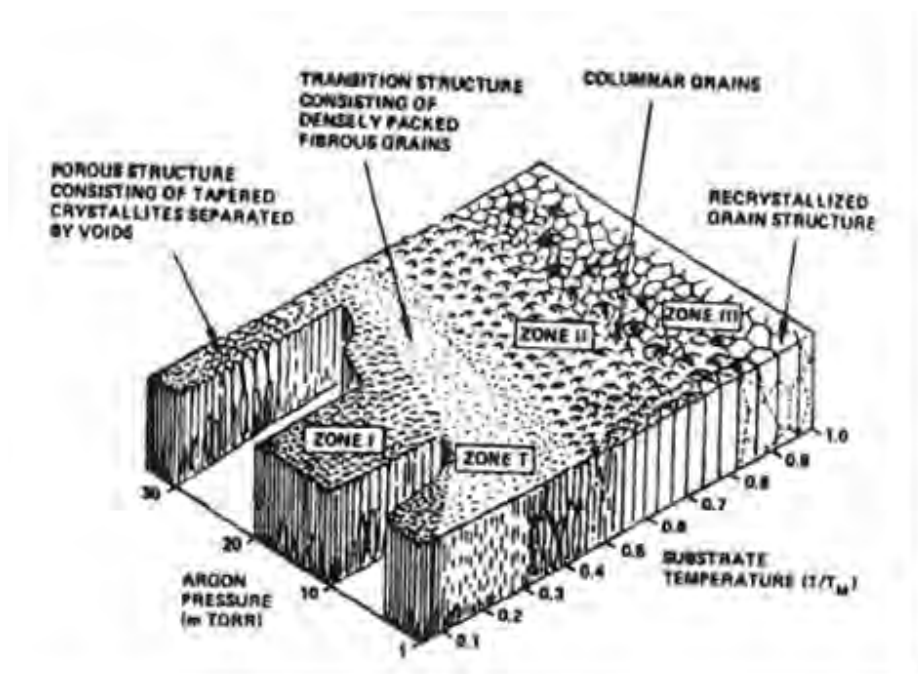


Figura 5.3 - Modello Thornton (27)

Per una descrizione dettagliata delle fasi di crescita dei film si fa riferimento al Rapporto CSM RD010092, presentato nell'ambito del precedente Piano Annuale di Realizzazione.

Eventuali post trattamenti possono concludere il processo di deposizione.

L'impianto PVD operativo presso CSM consente di realizzare processi di deposizione in cui si utilizzino contemporaneamente entrambe le tipologie di sorgenti, cioè sia la modalità *arc PVD* che *RF sputtering PVD*. Esse possono essere attivate sia per realizzare deposizioni simultanee che per deposizioni successive di strati di rivestimento. Poiché la velocità di crescita dei film nel processo *sputtering* è inferiore a quella che si ottiene attraverso la tecnologia arco, in genere nelle deposizioni simultanee la sorgente *sputtering* viene utilizzata per introdurre materiale drogante nella matrice cresciuta attraverso le sorgenti arco, mentre nelle deposizioni di strati successivi di rivestimenti, la sorgente *sputtering* è utilizzata per l'introduzione di strati sottili quali ad esempio il *top layer*.

Le sorgenti arco possono infine essere gestite autonomamente l'una dall'altra. Questo consente di produrre rivestimenti composti utilizzando materiali diversi per le varie sorgenti disponibili ed impostando in maniera opportuna sia il numero che la quantità di materiale emessa dalle varie sorgenti.

6 La campagna sperimentale

La campagna sperimentale ha riguardato i processi di deposizione dei tre rivestimenti propedeutici alla realizzazione del sistema *multilayer* selezionato, ovvero i due materiali Al_2O_3 *formers* FeAl e FeCrAl, ed il *top layer* di Al_2O_3 . Le potenzialità e l'interesse in ambito scientifico per tali sistemi è stato qui precedentemente descritto.

I processi di deposizione di tali rivestimenti sono particolarmente onerosi:

- nella deposizione dei film di FeAl e FeCrAl occorre fronteggiare sia i fenomeni determinati dalla fragilità dei materiali intermetallici, che ostacola la capacità di tali rivestimenti di accomodare gli eventuali stress, che dal basso punto di fusione dei due sistemi, a cui si associa la formazione di *droplets*, qui precedentemente descritta
- nella deposizione del film di Al_2O_3 occorre fronteggiare i fenomeni associati alla deposizione di un ceramico ad elevato punto di fusione

L'attività sperimentale è stata suddivisa in:

- deposizione *arc* - PVD di film base FeAl
- deposizione *arc* - PVD di film base FeCrAl
- deposizione RF - *magnetron sputtering* di film di Al_2O_3

I rivestimenti sono stati depositati su substrati in acciaio 316L, forniti da ENEA.

Per ogni processo di deposizione arco, come previsto, sono stati introdotti nella camera di deposizione:

- n.1 provino per analisi SEM/XRD
- n.3 provini per test piega/flessione
- n.2 provini per test corrosione

Nel caso dei rivestimenti *sputtering*, come previsto, sono stati realizzati solo provini destinati all'analisi SEM/XRD.

Ciascun campione è stato appeso alla giostra attraverso opportuno afferraggio, realizzato al fine di non creare disuniformità nel deposito tali da compromettere l'esito del test per il quale ciascun provino è destinato.

I processi di deposizione sono stati preceduti dalle fasi di pulizia dei substrati, sia esterni alla camera di deposizione che in situ, come qui precedentemente descritto:

- pulizia esterna dei provini con solvente ed acqua
- pulizia in situ attraverso i processi di *ion cleaning* e MIB

I valori pressione e di temperatura adottati nei processi di deposizione sono stati selezionati al fine di favorire la microstruttura del film, cioè bassi valori di pressione in camera e riscaldatori accesi. L'ottimizzazione dei parametri di processo è ovviamente anche guidata dalla possibilità di realizzare il processo stesso, cioè di mantenimento delle scariche in gioco.

Per la deposizione arc - PVD dei film base FeAl e base FeCrAl sono state utilizzate sorgenti arco di composizione Fe (67wt%)Al(33wt%) e FeCr(18-20wt%)Al(8-10wt%). La selezione delle composizioni è stata determinata dalla scelta di produrre film Al_2O_3 *formers*.

Al fine di migliorare la qualità dei rivestimenti, inficiata dai fenomeni sopra descritti, i processi di deposizione sono stati condotti variando il valore del *bias* impostato al substrato: Aumentando il valore di tale parametro di processo ci si aspetta infatti un incremento del bombardamento del rivestimento durante il processo di deposizione potenzialmente benefico in termini di miglioramento della compattezza del rivestimento e di riduzione della presenza di *droplets*. Se da un lato però un intenso bombardamento può aumentare la qualità del film, dall'altro tuttavia ne può determinare la riduzione di spessore.

Per investigarne l'influenza sulla qualità dell'adesione del film al substrato, nelle campagne di deposizione sono stati utilizzati sia *adhesion layer* di Al che di Cr, entrambi ottenuti da sorgenti *arc* – PVD dell'elemento di interesse. Grazie alla contemporanea presenza di più sorgenti arco all'interno dell'impianto PVD di CSM, la deposizione dell'*adhesion layer* e dell'*interlayer* di intermetallico avviene all'interno del medesimo processo di rivestimento.

Per la deposizione di film di Al_2O_3 sono state utilizzate sorgenti *sputtering* di composizione Al_2O_3 , variando la durata del processo al fine di controllare lo spessore del rivestimento.

7 La campagna di caratterizzazione

Le **Tabelle 1 e 2** riportano la nomenclatura dei campioni analizzati.

Tabella 1. Nomenclatura campioni FeCr e FeCrAl

Nomenclatura	Rivestimento	Substrato	Adhesion layer	Parametri processo PVD	
				Bias (V)	T (°C)
36/13	FeCrAl	316L	Al	150	450
37/13	FeCrAl	316L	Al	50	450
38/13	FeAl	316L	Al	150	450
39/13	FeAl	316L	Al	50	450
40/13	FeAl	316L	Cr	50	450

Tabella 2. Nomenclatura campioni Al_2O_3

Nomenclatura	Rivestimento	Parametri processo PVD	
		T (°C)	t (ore)
79/11	Al_2O_3	450	5
13/11	Al_2O_3	450	6
116/10	Al_2O_3	450	8

Analisi XRD

Le fasi presenti nei rivestimenti depositati per arc-PVD sono state identificate mediante misure di diffrazione a raggi X (XRD, Philips X'Pert Pro), nelle seguenti condizioni: sorgente sorgente $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$), θ - 2θ scan, 2θ 15-85°, time per step 2 s, step size 0.02°. Gli spettri dei diversi campioni sono stati acquisiti utilizzando l'ottica delle polveri, per i rivestimenti di allumina sono state anche effettuate misure XRD utilizzando l'ottica thin film, al fine di evidenziare il contributo del rivestimento.

La dimensione media dei cristalliti del rivestimento è stata stimata usando la formula di Debye-Scherrer:

$$D_{(hkl)} = \frac{K\lambda}{FWHM \cos \vartheta}$$

dove $D(hkl)$ è la dimensione dei cristalliti (nm), k il coefficiente di forma (pari a 0.9), λ la lunghezza d'onda (0.154056 nm), ϑ l'angolo di diffrazione (°), FWHM larghezza a metà altezza del picco principale espressa in radianti.

Caratterizzazione microstrutturale (SEM)

La microstruttura dei rivestimenti è stata osservata al microscopio elettronico ad emissione di campo (FEG-SEM mod. LEO SUPRA 35), sia in superficie che in sezione, allo scopo di valutare l'omogeneità, la compattezza, l'uniformità, l'eventuale presenza di difettosità e/o cricche e di stimare lo spessore del rivestimento.

A tale fine i campioni sono stati preparati opportunamente mediante procedura metallografica basata su taglio (troncatrice metallografica ISOMET 2000), inglobatura in resina e lappatura.

Prove di adesione

L'adesione dei rivestimenti prodotti è stata stimata mediante prove di flessione a 3 punti (INSTRON 5569J Universal mechanical testing machine), span 40mm, velocità 1 mm/min,

precarico di 20N (norma UNI EN ISO 9693). Tuttavia, dal momento che il fine della prova non era quello di verificare la resistenza meccanica del provino bensì l'adesione del rivestimento al substrato, le prove non sono state condotte fino a rottura, ma sono state arrestate al raggiungimento di valori della freccia di mezzzeria pari a 2,7 mm e 3,6 mm. I valori della freccia sono cambiati rispetto al set-up usato nella precedente sperimentazione perché è cambiato lo spessore del substrato. I nuovi valori delle frecce sono calcolati in modo tale da avere un uguale valore di deformazione massima (all'estradosso) rispetto a quelli dell'anno scorso. La **Figura 7.1** mostra il set-up sperimentale impiegato per i test di bending a tre punti. Le prove sono state condotte in aria a temperatura ambiente, applicando un precarico di 20N e una velocità di avanzamento costante pari a 1 mm/min.

I rivestimenti sono stati osservati al SEM dopo prova di flessione per valutarne l'adesione e eventuale delaminazione.



Figura 7.1 - Set-up sperimentale della prova di *bending* a tre punti.

8 Rivestimenti FeAl e FeCrAl

Analisi XRD

Nelle **Figura 8.1 - Figura 8.5** sono riportati gli spettri XRD dei rivestimenti FeCrAl e FeAl depositati su 316L. In tutti i pattern di diffrazione sono presenti i picchi del substrato austenitico (JCPDS 33-0397).

Negli spettri XRD dei campioni FeAl/316L (38/13, 39/13 e 40/13) sono presenti i riflessi caratteristici della fase cristallina FeAl (JCPDS 33-0020) (Fig. 3-5). Inoltre poiché le intensità dei picchi in linea di massima riflettono l'andamento delle intensità relative della scheda di riferimento è possibile affermare che il rivestimento ottenuto non presenta un'evidente tessitura. Per l'identificazione delle fasi presenti nei rivestimenti FeCrAl sono state utilizzate le schede JCPDS 33-0020 (FeAl) e JCPDS 34-0396 (Fe-Cr) poiché nel database PCPDFWIN non sono disponibili le schede di leghe FeCrAl con tenori di Fe, Cr e Al simili a quelli impiegati in questa ricerca. E' possibile osservare che per entrambi i campioni (36/13 e 37/13) le posizioni angolari dei picchi del rivestimento sono più simili a quelle riportate nella scheda della fase Fe-Cr (Fig. 1-2). Le intensità dei picchi dei due rivestimenti, invece, non riflettono l'andamento delle intensità relative delle schede di riferimento utilizzate. In particolare, il secondo picco più intenso è quello a $2\theta=64.5^\circ$, relativo alla diffrazione da parte dei piani {200} invece di quello centrato a $2\theta=82^\circ$ corrispondente ai piani {211}. E' possibile quindi ipotizzare che i rivestimenti siano cresciuti orientando preferenzialmente i piani {200} parallelamente alla superficie.

E' da sottolineare che in tutti i campioni non sono state individuate fasi intermetalliche costituite da Fe e Cr, Fe e Al e Al e Cr.

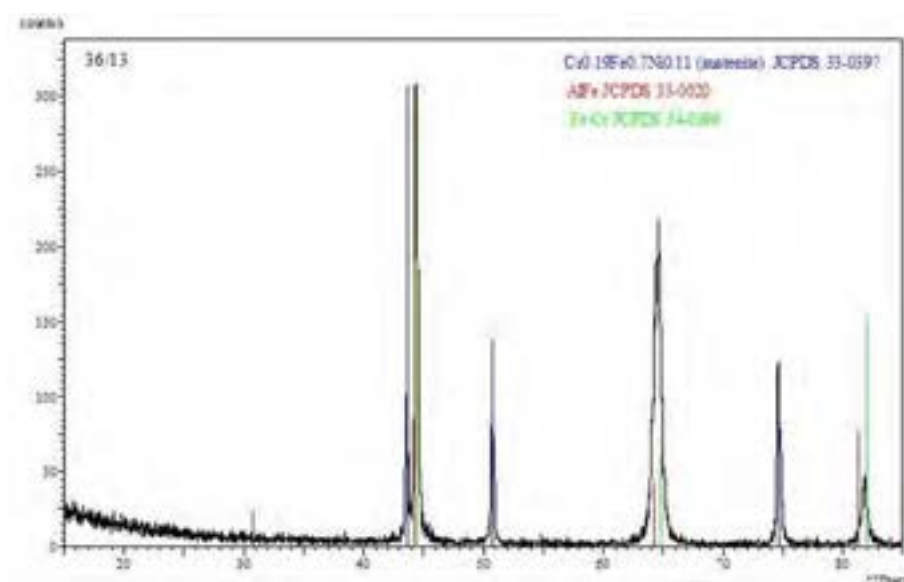


Figura 8.1 - Pattern di diffrazione del campione 36/13 (rivestimento FeCrAl depositato su 316L)

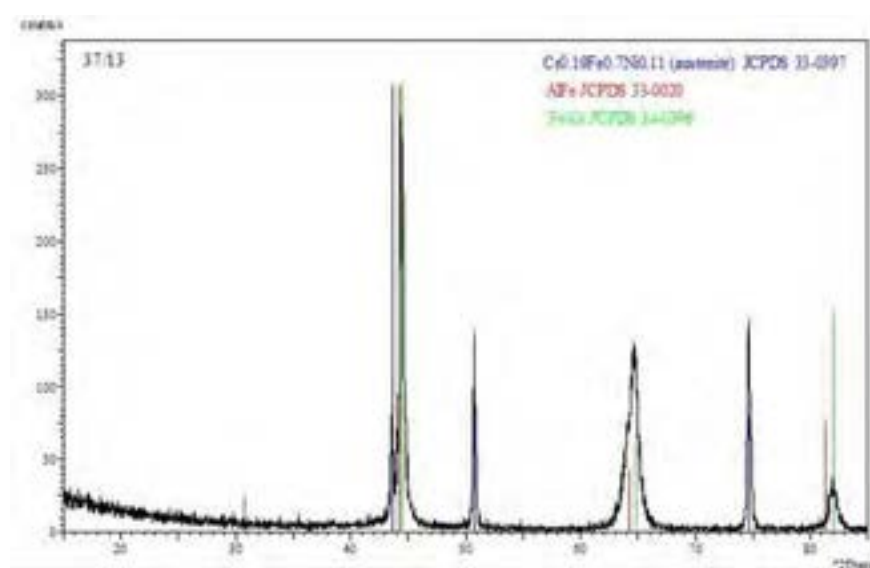


Figura 8.2 - Pattern di diffrazione del campione 37/13 (rivestimento FeCrAl depositato su 316L)

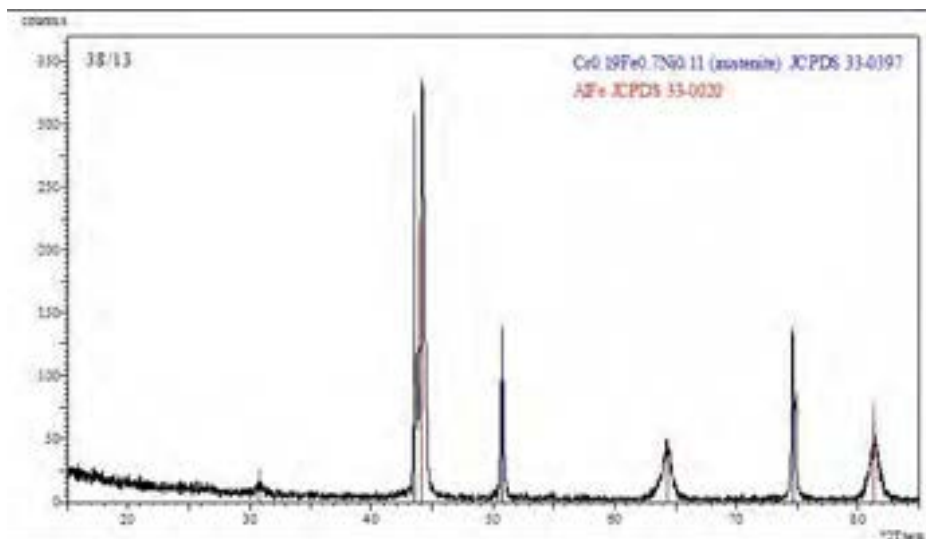


Figura 8.3 - Pattern di diffrazione del campione 38/13 (rivestimento FeAl depositato su 316L)

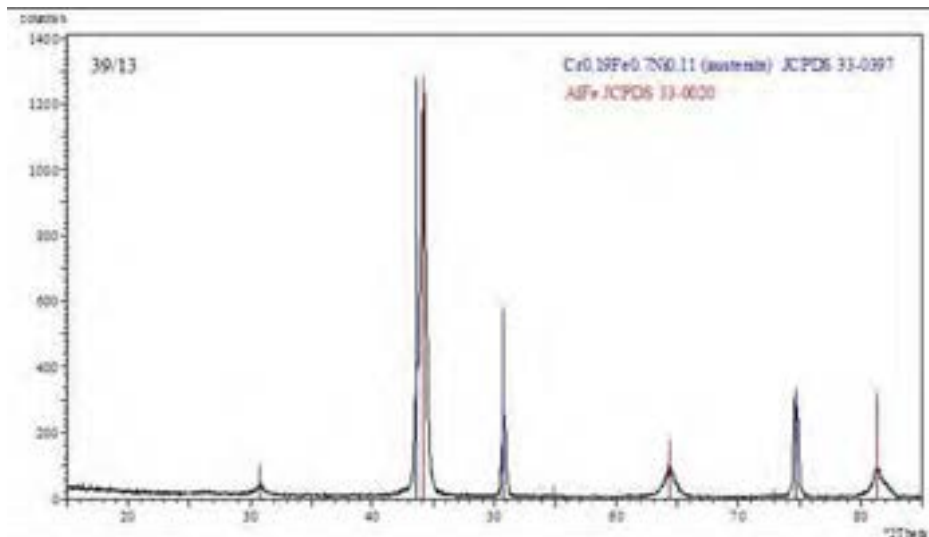


Figura 8.4 - Pattern di diffrazione del campione 39/13 (rivestimento FeAl depositato su 316L)

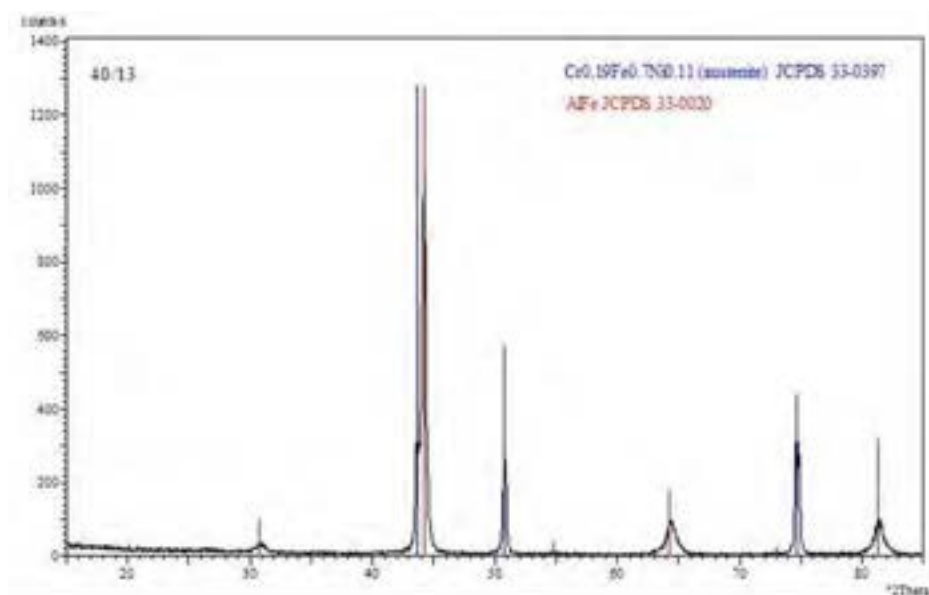


Figura 8.5 - Pattern di diffrazione del campione 40/13 (rivestimento FeAl depositato su 316L)

Applicando l'equazione di Scherrer (1) al picco più intenso dei rivestimenti FeAl e FeCrAl (110) sono state calcolate le dimensioni medie dei cristalliti. I valori ottenuti sono riportati in Tab. 1 e risultano compresi tra 17 e 32 nm.

Tabella 1 - Dimensioni medie dei cristalliti dei rivestimenti FeAl e FeCrAl

Campione	Picco (110)		D_{hkl} (nm)
	2θ (°)	FWHM (°)	
36/13	44.409	0.269	32
37/13	44.430	0.353	24
38/13	44.180	0.322	27
39/13	44.184	0.507	17
40/13	44.213	0.405	21

In particolare, si può osservare che a parità di condizioni di deposizione la presenza del cromo porta a una dimensione media dei cristalliti leggermente superiore (32 nm vs 27 nm) mentre utilizzando un bias minore (50 V vs 150 V) la dimensione media si riduce (24 vs 32 nm e 17 vs 27 nm, rispettivamente per i rivestimenti FeCrAl e FeAl depositati utilizzando come adhesion layer Al). Confrontando i campioni FeAl 39/13 e 40/13 si può dedurre che anche l'adhesion layer ha un leggero effetto sul pattern di diffrazione, in termini di posizione angolare del centro picco. In particolare se viene utilizzato un layer di Cr (campione 40/13), il picco (110) si sposta verso angoli leggermente maggiori.

Indagini Microstrutturali (FEG-SEM)

Nelle **Figura 8.6 - Figura 8.14** sono riportate le micrografie SEM a diversi ingrandimenti dei rivestimenti FeCrAl e FeAl. I *coating* depositati mostrano superfici molto simili, tutte caratterizzate metallografica. La causa potrebbe essere una maggiore fragilità e minore compattezza del coating realizzato impiegando un *bias* più basso rispetto al precedente campione (36/13).

L'analisi morfologica della sezione del campione 38/13 ha rilevato la presenza di uno strato di rivestimento compatto, che ulteriormente conferma che un *bias* alto migliora la densità, e di spessore pari circa a 1 μm . Si nota altresì la presenza di un *adhesion layer* estremamente sottile di spessore intorno ai 40-50 nm. E' possibile inoltre osservare che lo spessore mostra un profilo irregolare associato alla presenza dei *droplets*. Il rivestimento inoltre mostra la presenza di porosità interne in corrispondenza di irregolarità della superficie del substrato, nell'intorno delle quali si originano microcricche. Tale evidenza potrebbe spiegare il fatto che il rivestimento è stato trovato criccato anche in zone non sottoposte a sollecitazioni di flessione (**Figura 8.18e -**

Figura 8.19c - Figura 8.20b). Il campione 39/13 ottenuto con un bias pari a 50 V è stato danneggiato analogamente al campione 37/13. Il campione 40/13 invece, depositato sempre con un bias di 50 V su un *adhesion layer* di Cr invece che di Al, mostra la presenza di un coating di spessore compreso tra 1-3 μm e di un *adhesion layer* di spessore circa pari a 100 nm.

dalla presenza di agglomerati di *droplets*. Laddove il substrato mostra evidenti irregolarità superficiali, queste si evidenziano con criccate superficiali del rivestimento quand'anche esso risulta compatto.

Il campione 36/13 mostra la presenza di un rivestimento compatto e la presenza di un *adhesion layer* tra il substrato ed il rivestimento. L'*adhesion layer* e il rivestimento hanno spessori rispettivamente di circa 50 e 700 nm. Il basso spessore del rivestimento è attribuibile all'elevato valore del bias. E' possibile osservare un'ottima adesione tra substrato e *adhesion layer* e tra coating e *adhesion layer*. Il campione 37/13 è stato danneggiato durante la preparazione

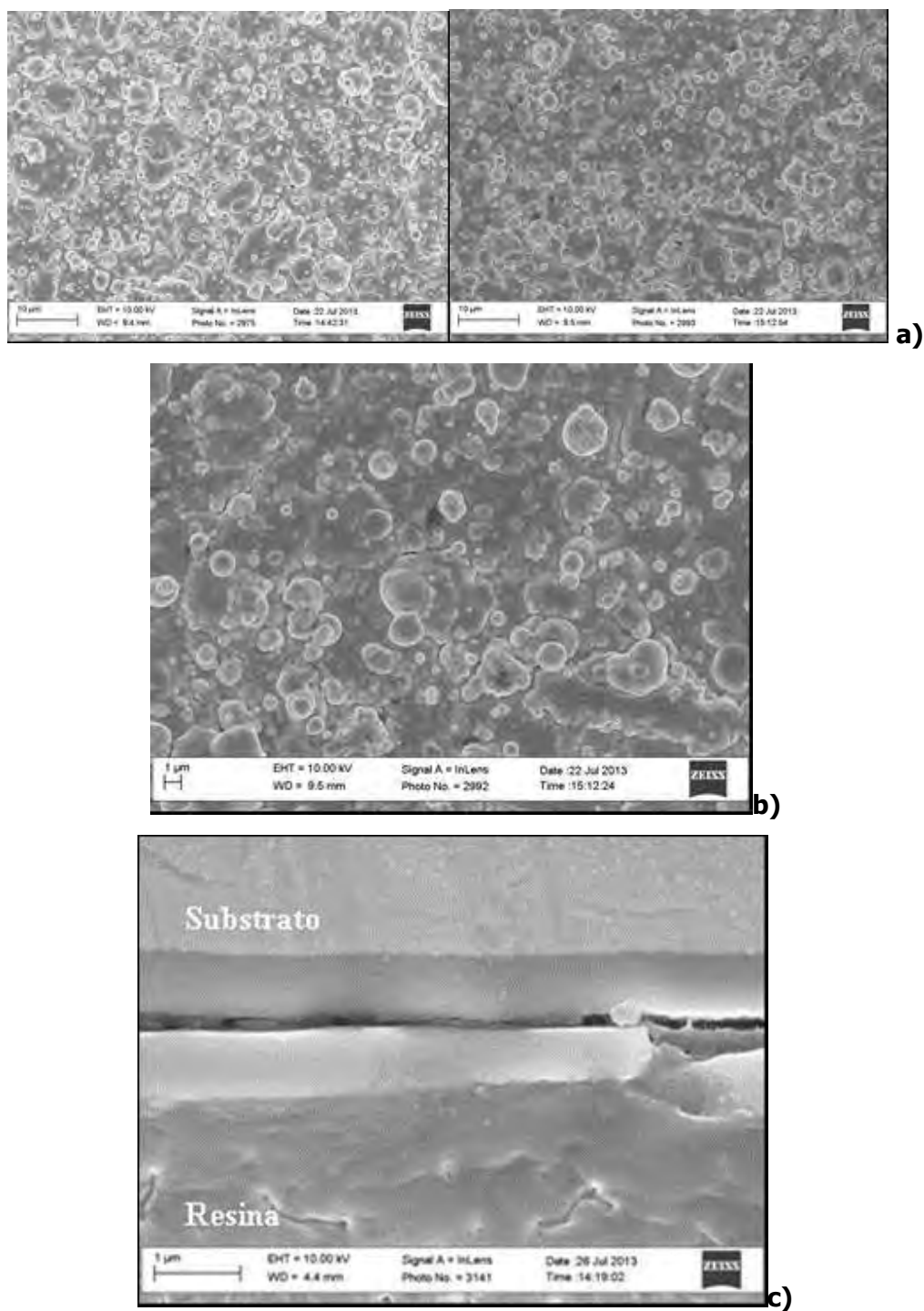


Figura 8.6 - Micrografie SEM del coating del provino 36/13 in una zona fuori dagli appoggi di trazione. a) e b) superficie del campione rispettivamente a 5kx b) 10kx e c) sezione del campione

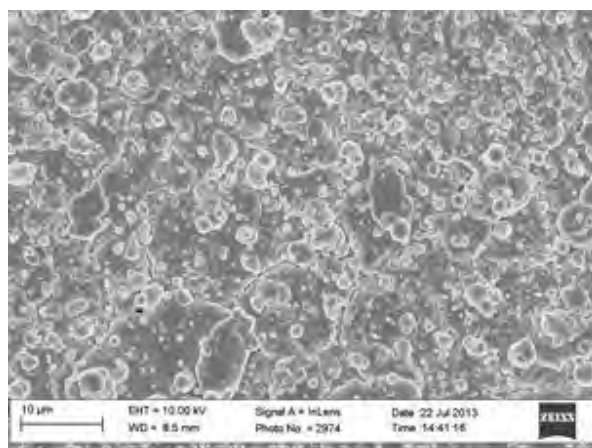


Figura 8.7 - Micrografie SEM della superficie del coating 37/13 a 5kx

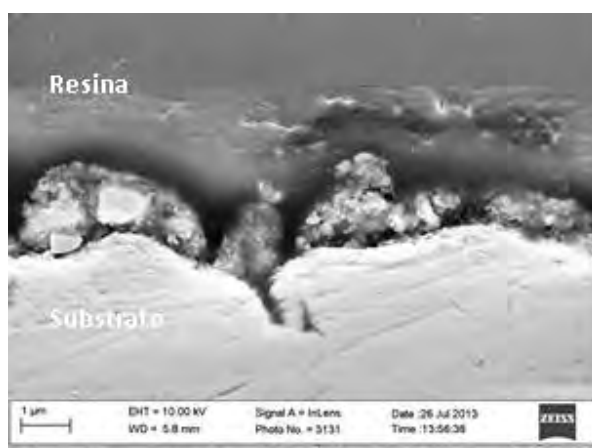


Figura 8.8 - Micrografie SEM della sezione del coating 37/13 a 30kx

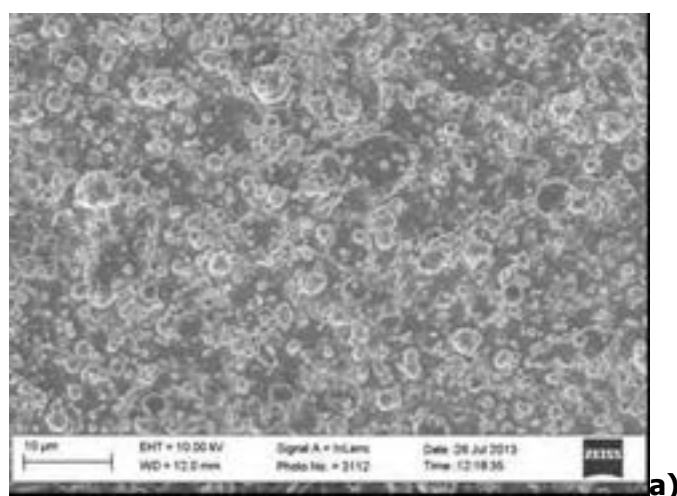


Figura 8.9 - Micrografie SEM della superficie del provino 38/13 a 5kx

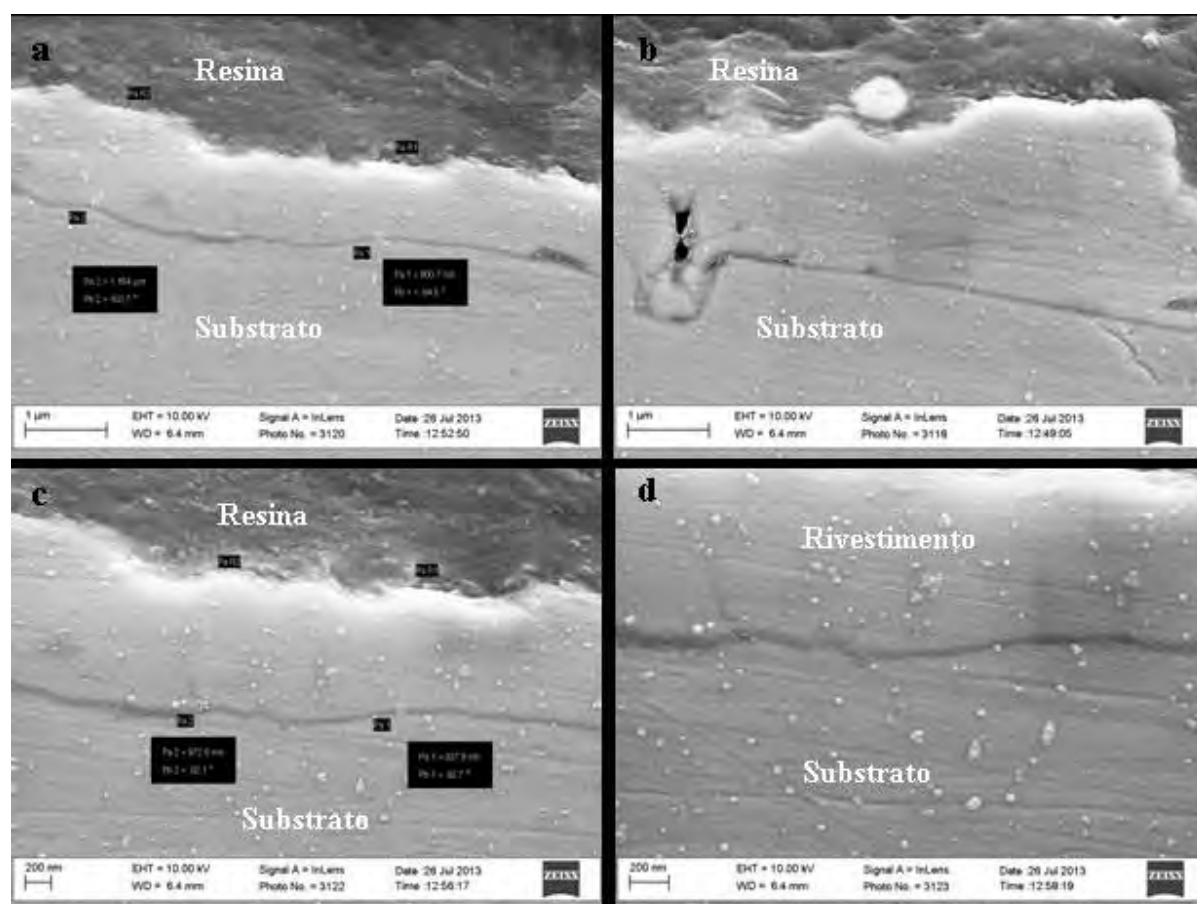


Figura 8.10 - Micrografie SEM della sezione del rivestimento 38/13 a) 50kx c) 80kx d) 120 kx

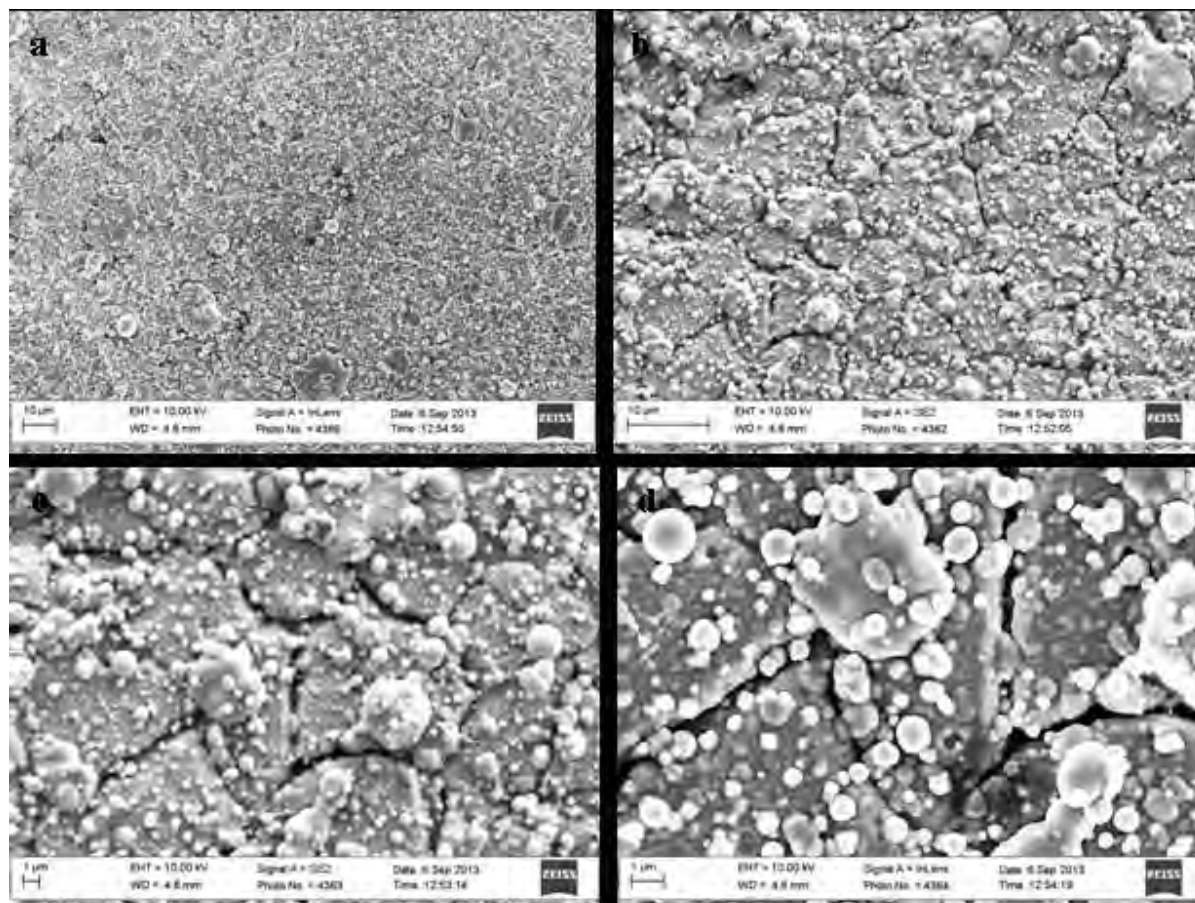


Figura 8.11 - Micrografie SEM della superficie del rivestimento 39/13 a) 2kx b) 5kx c) 10kx, d) 20kx

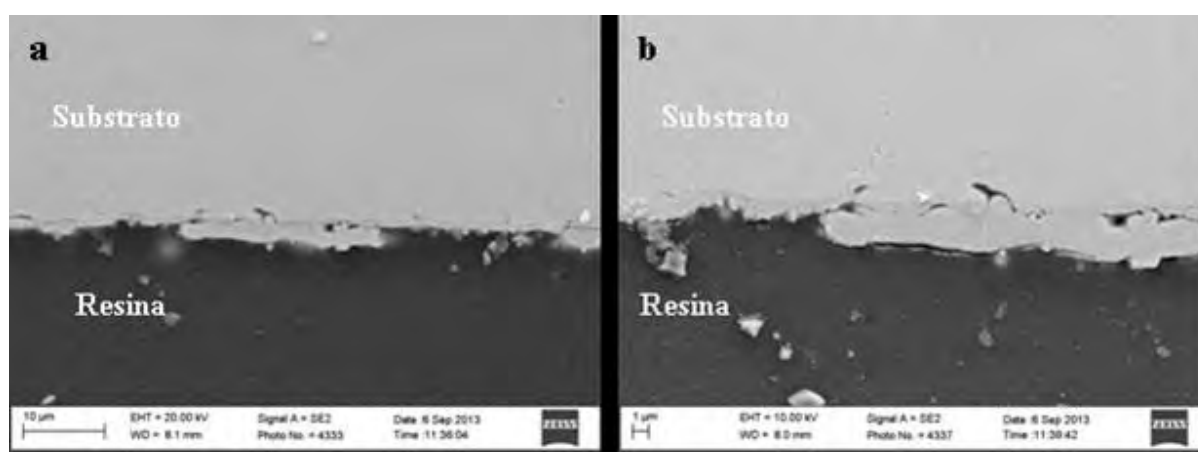


Figura 8.12 - Micrografie SEM della sezione del rivestimento 39/13 a) 5kx b) 10kx

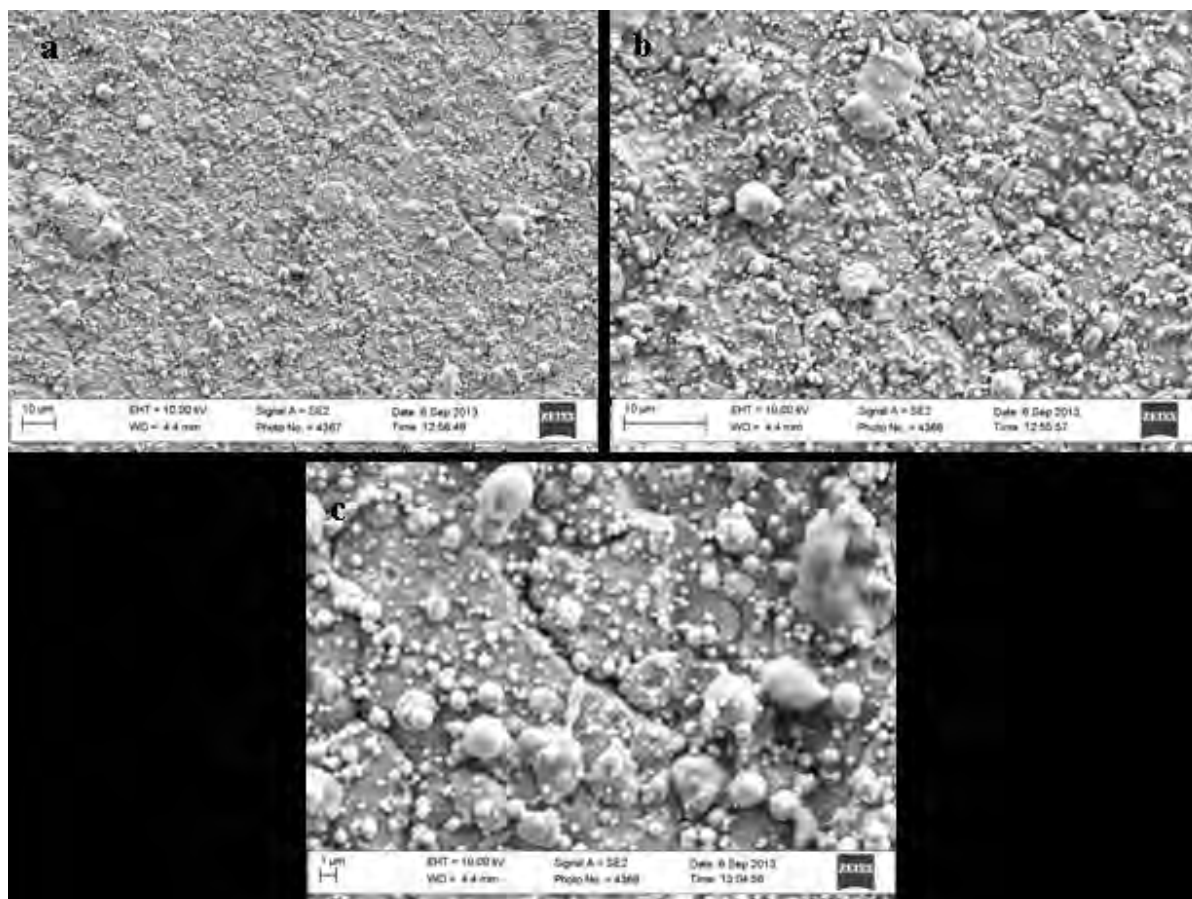


Figura 8.13 - Micrografie SEM della superficie del rivestimento 40/13 a) 2kx b) 5kx c) 10kx

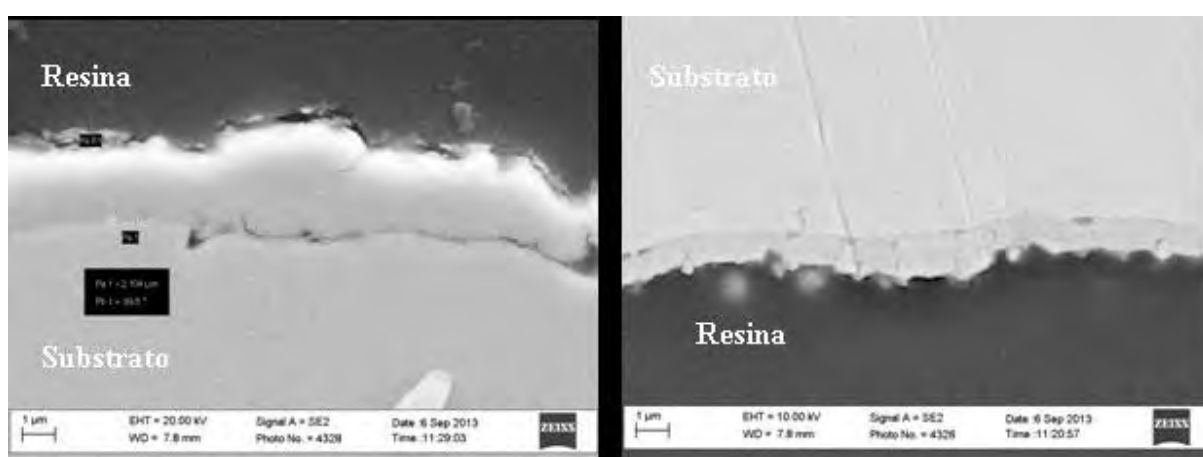


Figura 8.14 - Micrografie SEM della sezione del rivestimento 40/13 a 20kx

Prove di adesione mediante flessione a tre punti

Sulla base dei risultati collezionati, l'adesione del film al substrato sottostante è stata valutata effettuando prove di *bending* a tre punti. Le prove di flessione sono state condotte non fino a rottura del provini, ma fino al raggiungimento di due valori di freccia massima in mezzzeria, rispettivamente pari a 2.7 mm sia a 3.6 mm.

In **Figura 8.15** sono riportate foto di un campione *as-received* e di campioni sottoposti a test di *bending*, a frecce di 2.7 mm e 3.6 mm, ad evidenziare angoli di curvatura.



Figura 8.15 - Provini FeCrAl prima della flessione e dopo la flessione a due frecce diverse.

Le micrografie SEM delle superfici dei provini in corrispondenza della mezzzeria (ovvero della zona sottoposta a freccia massima), acquisite dopo la prova di flessione, sono riportate nelle **Figura 8.16 - Figura 8.25**. Le micrografie della zona della superficie sottoposta a maggiore deformazione a flessione mostrano l'insorgenza e/o l'incremento di fratture e microcricche. In particolare, laddove vi fossero tra i *droplets* microfratture preesistenti alla prova meccanica, queste sono risultate essere più marcate e di maggiori dimensioni anche dopo la rimozione dello sforzo applicato. In alcuni casi, invece, si osserva l'insorgenza e la propagazione di cricature che non si propagano lungo i bordi dei *droplets*, bensì all'interno di questi, con la morfologia tipica dell'avanzamento di un difetto in una matrice fragile.

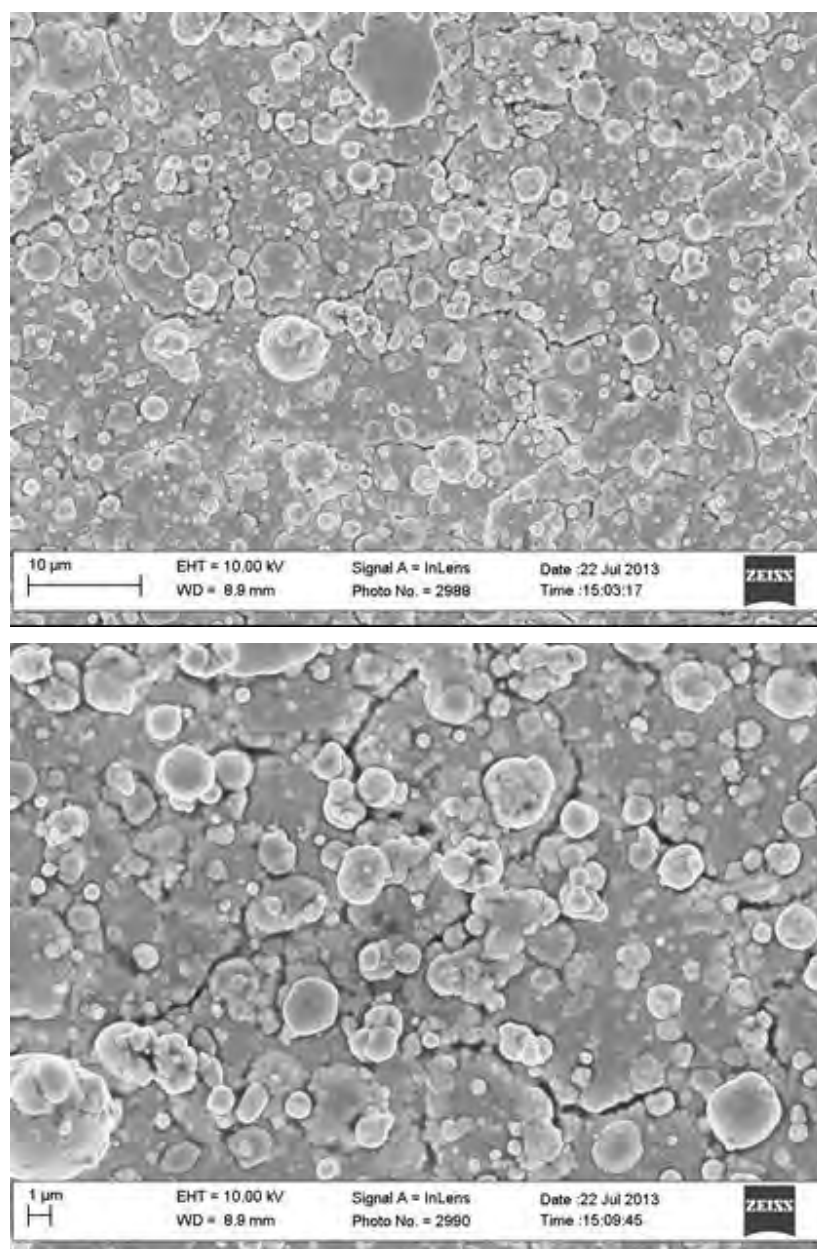
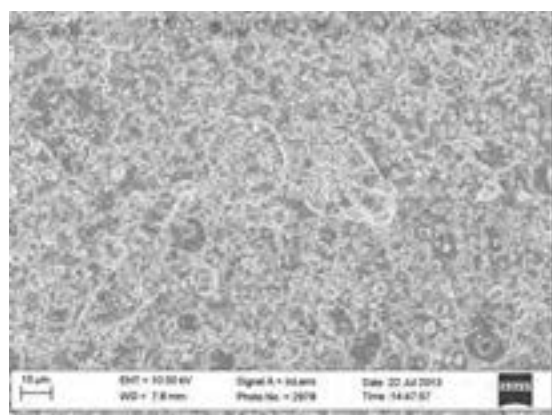
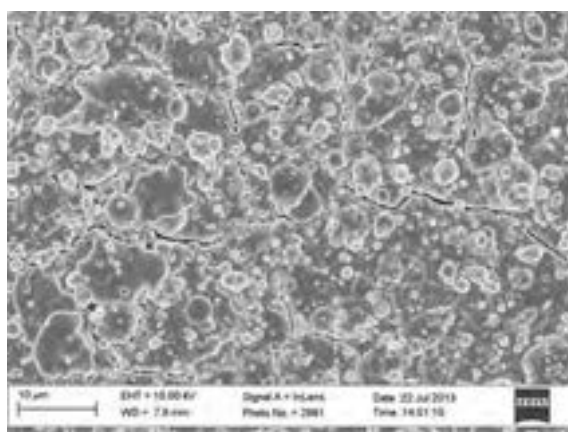


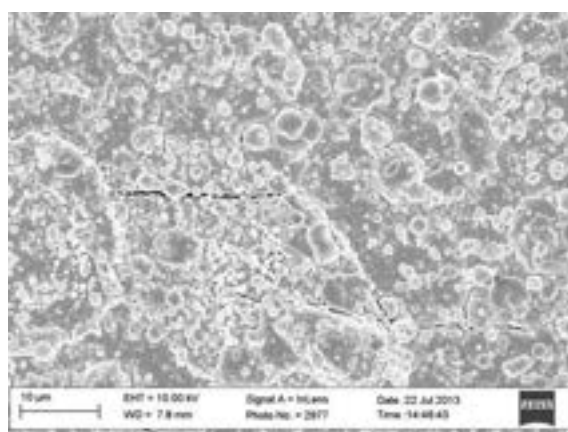
Figura 8.16. - Micrografie SEM del rivestimento 36/13 sul substrato 316 dopo prova di flessione, freccia 2.7 mm



a)



b)



c)

Figura 8.17. - Micrografie SEM del rivestimento 36/13 sul substrato 316 dopo prova di flessione, freccia massima 3.6mm. Ingrandimenti: a) 2kx, b) e c) 5kx .

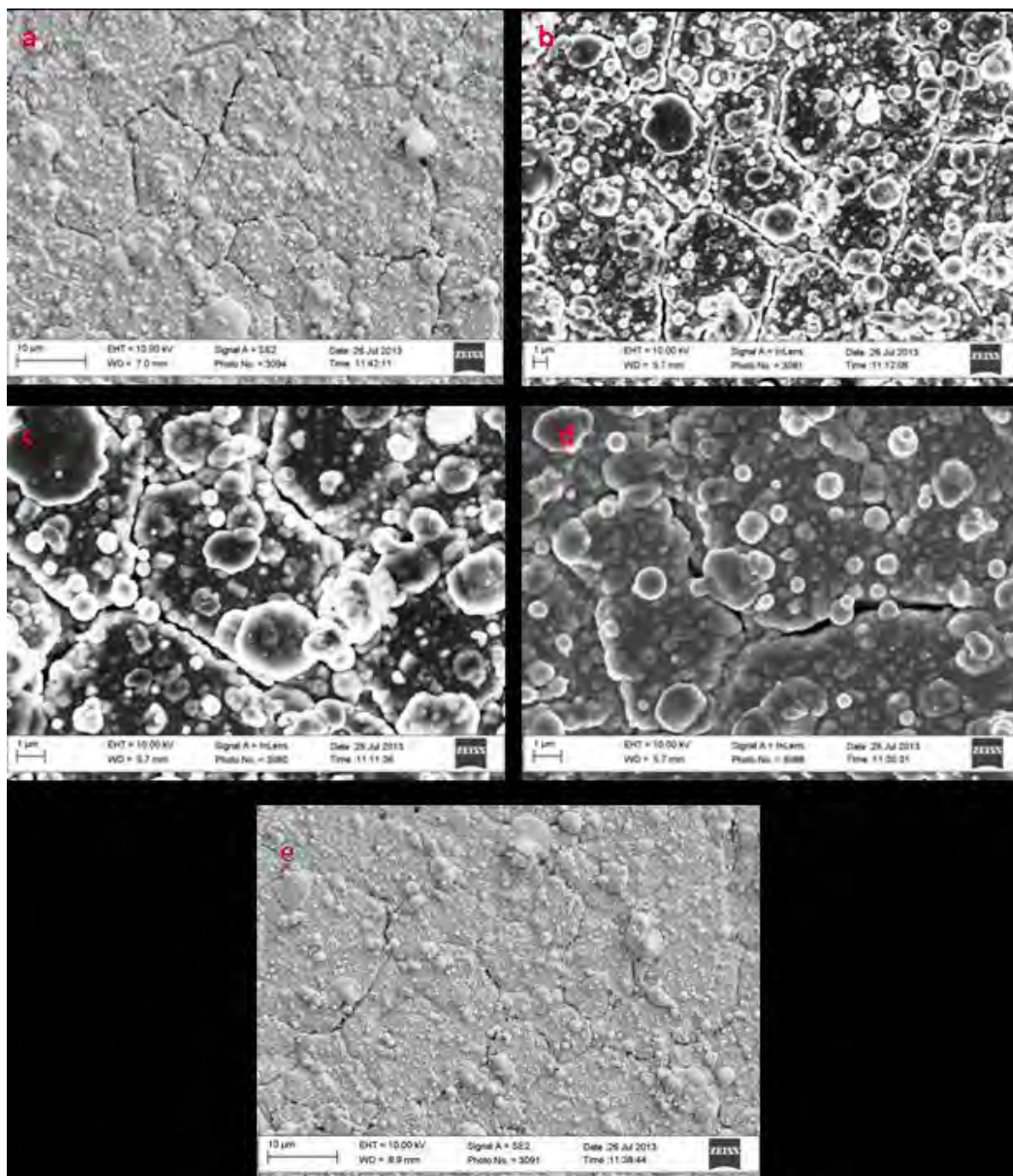


Figura 8.18 - Micrografie SEM del rivestimento 37/13 sul substrato 316 dopo prova di flessione, freccia massima 2.7mm. Ingrandimenti della zona di flessione: a) 5kx, b) 10kx, c) e d) 20kx . e) 5kx zona del campione fuori dagli appoggi e non soggetta a flessione.

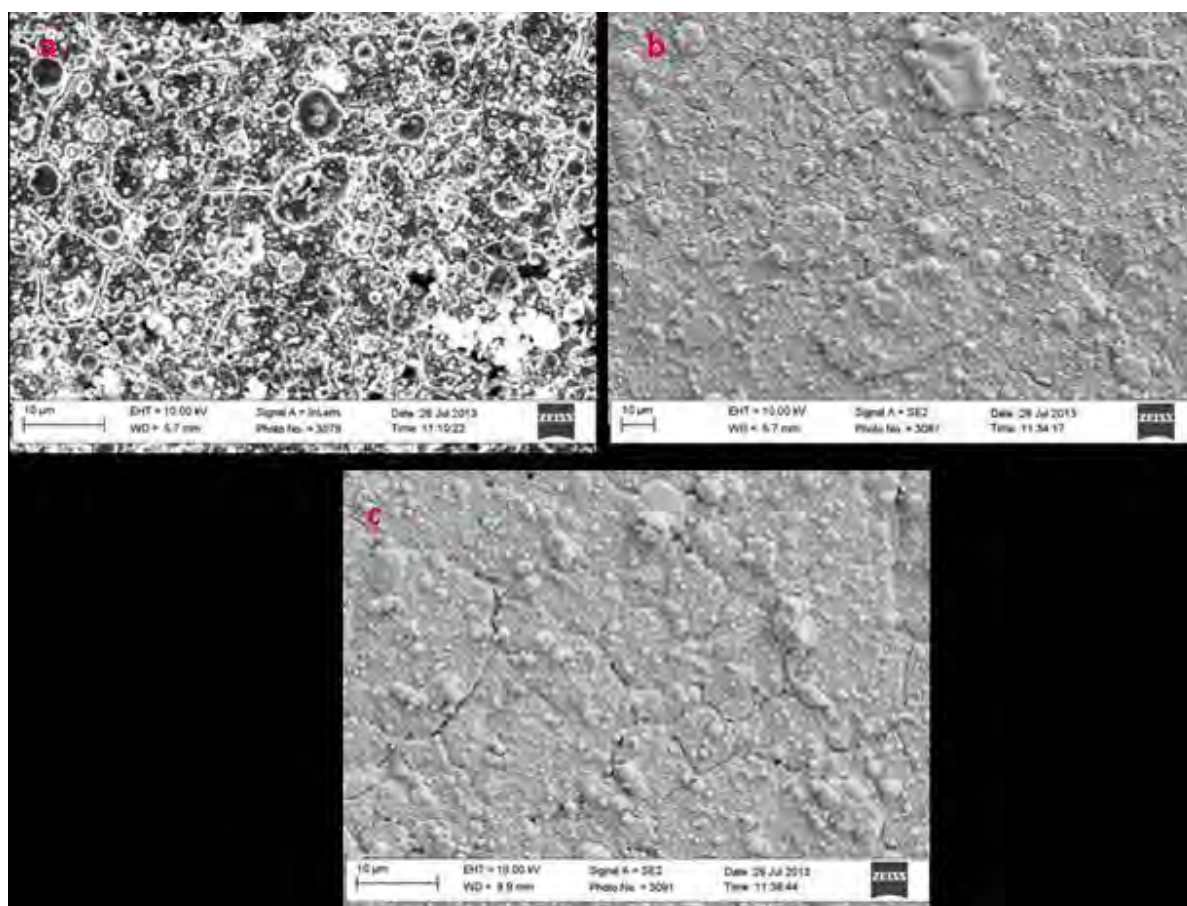


Figura 8.19 - Micrografie SEM del rivestimento 37/13 sul substrato 316 dopo prova di flessione, freccia massima 3.6mm. Ingrandimenti: a) 5kx, b) 2kx, c) 5kx lontano dalla zona di flessione .

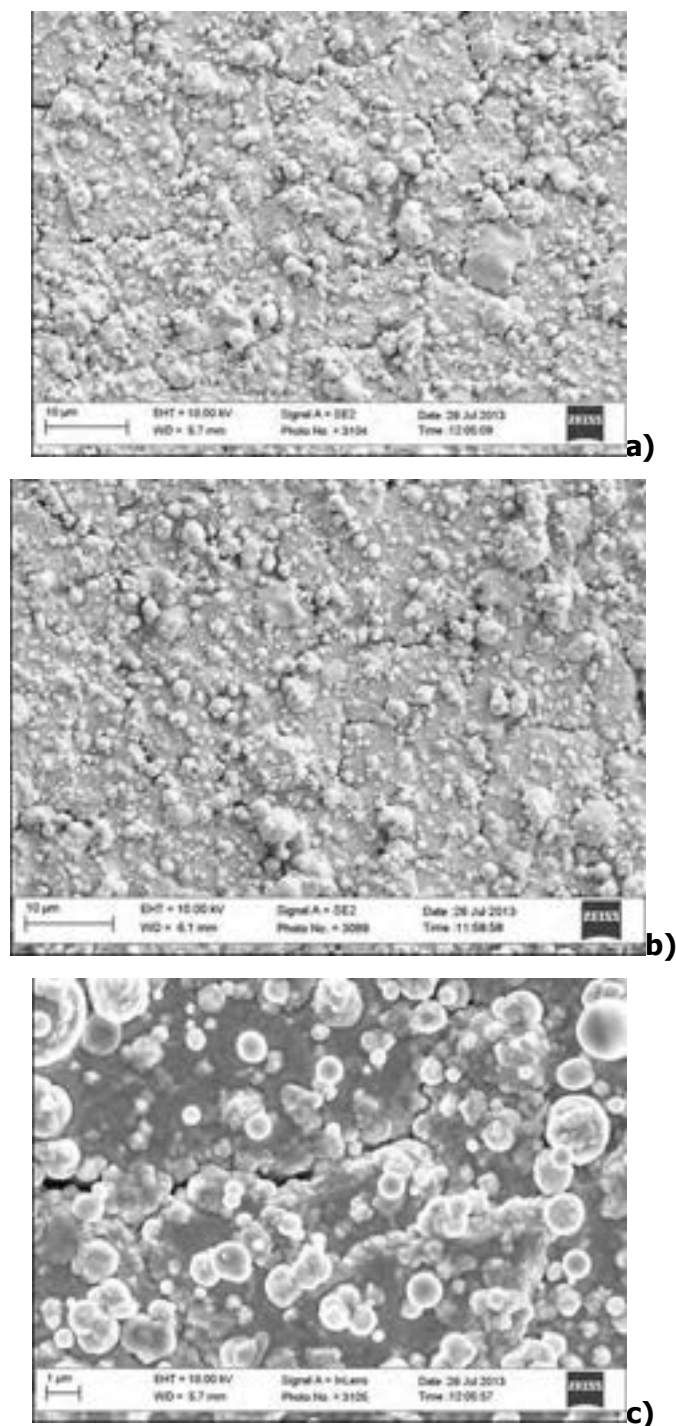
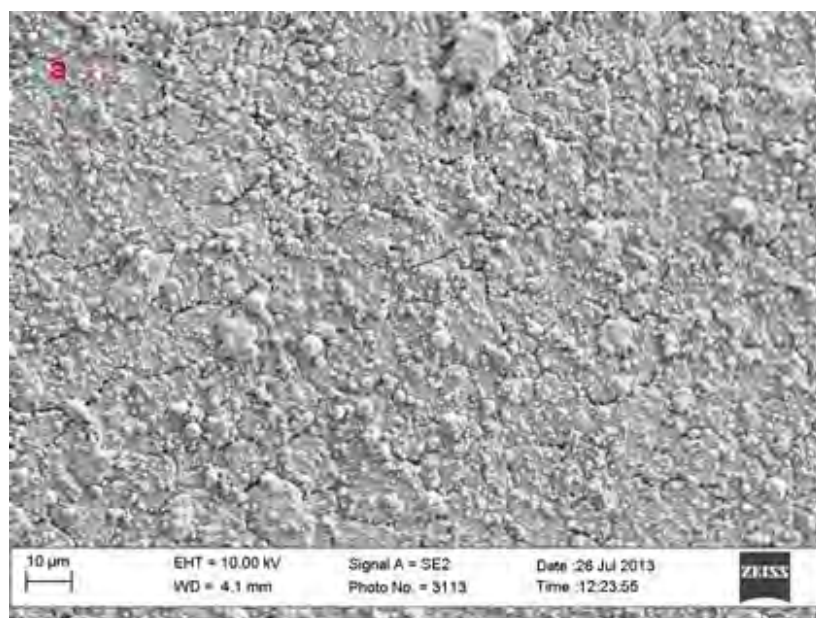
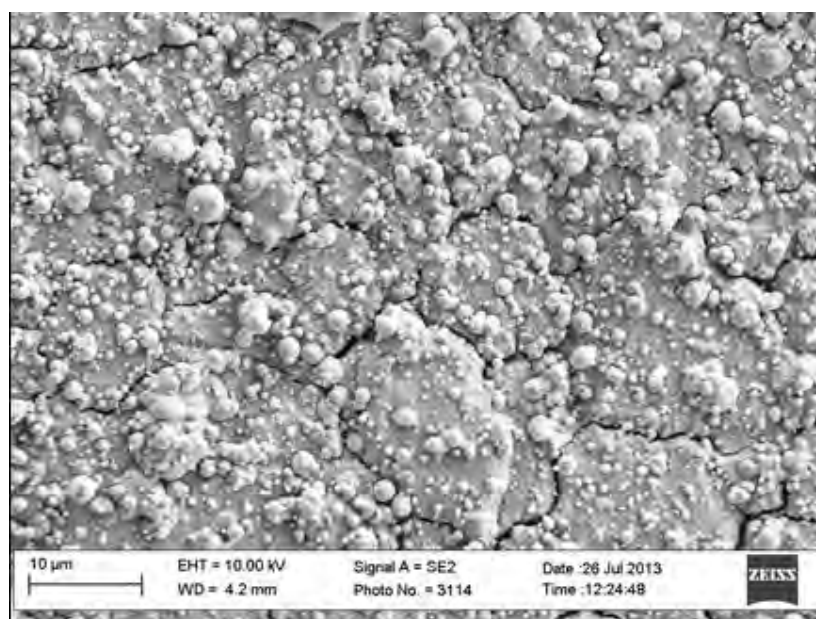


Figura 8.20 - Micrografie SEM del rivestimento 38_13 sul substrato 316 dopo prova di flessione, freccia massima 2.7mm. Ingrandimenti: a) 5kx, b) 5kx lontano dalla zona di flessione e c) 20kx .



a)



b)

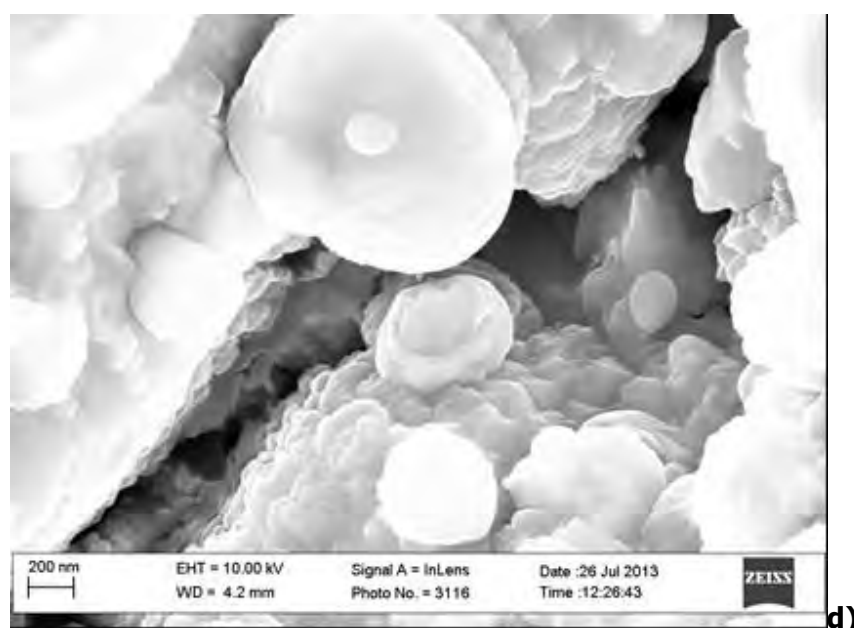
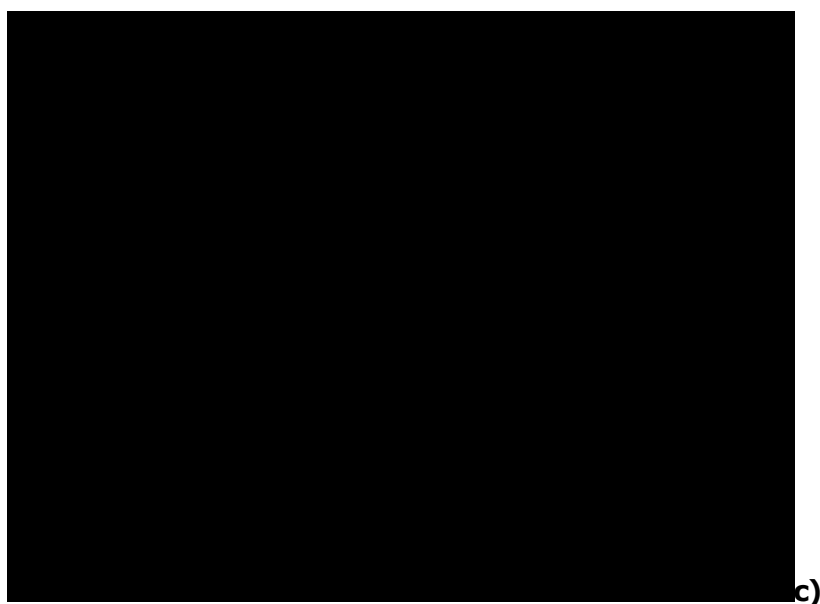
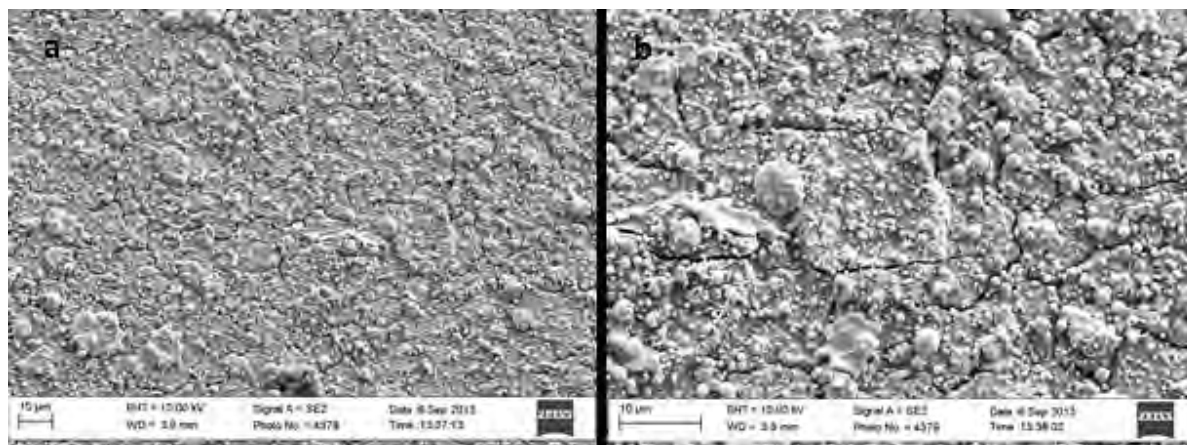


Figura 8.21 - Micrografie SEM del rivestimento 38/13 sul substrato 316 dopo prova di flessione, freccia massima 3.6mm. Ingrandimenti: a) 2kx, b) 5kx, c) 20kx e d) 100kx



8.22 - Micrografie SEM del rivestimento 39/13 sul substrato 316 dopo prova di flessione, freccia massima 2.7 mm a) 2kx b) 5kx

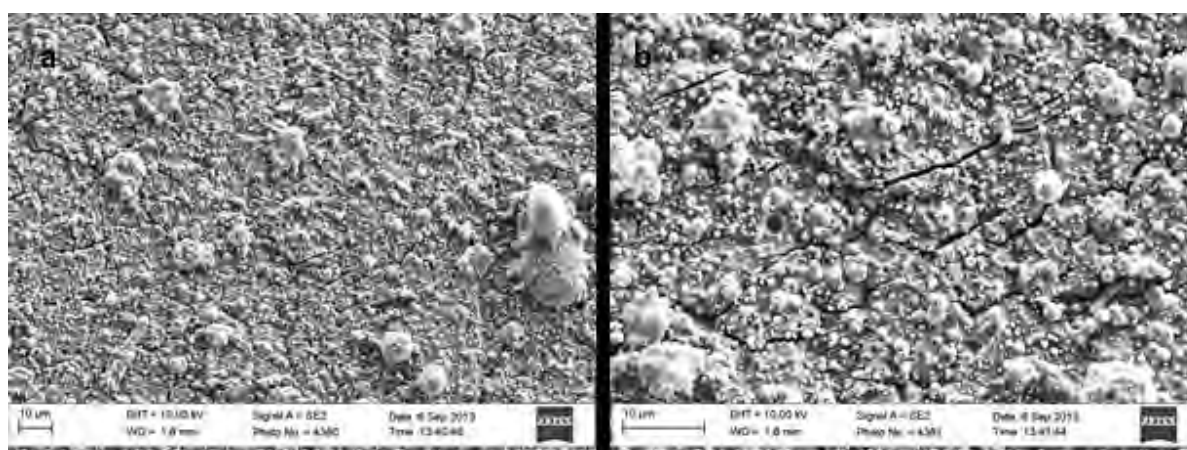


Figura 8.23 - Micrografie SEM del rivestimento 39/13 sul substrato 316 dopo prova di flessione freccia massima 3.6 mm a) 2kx b) 5kx

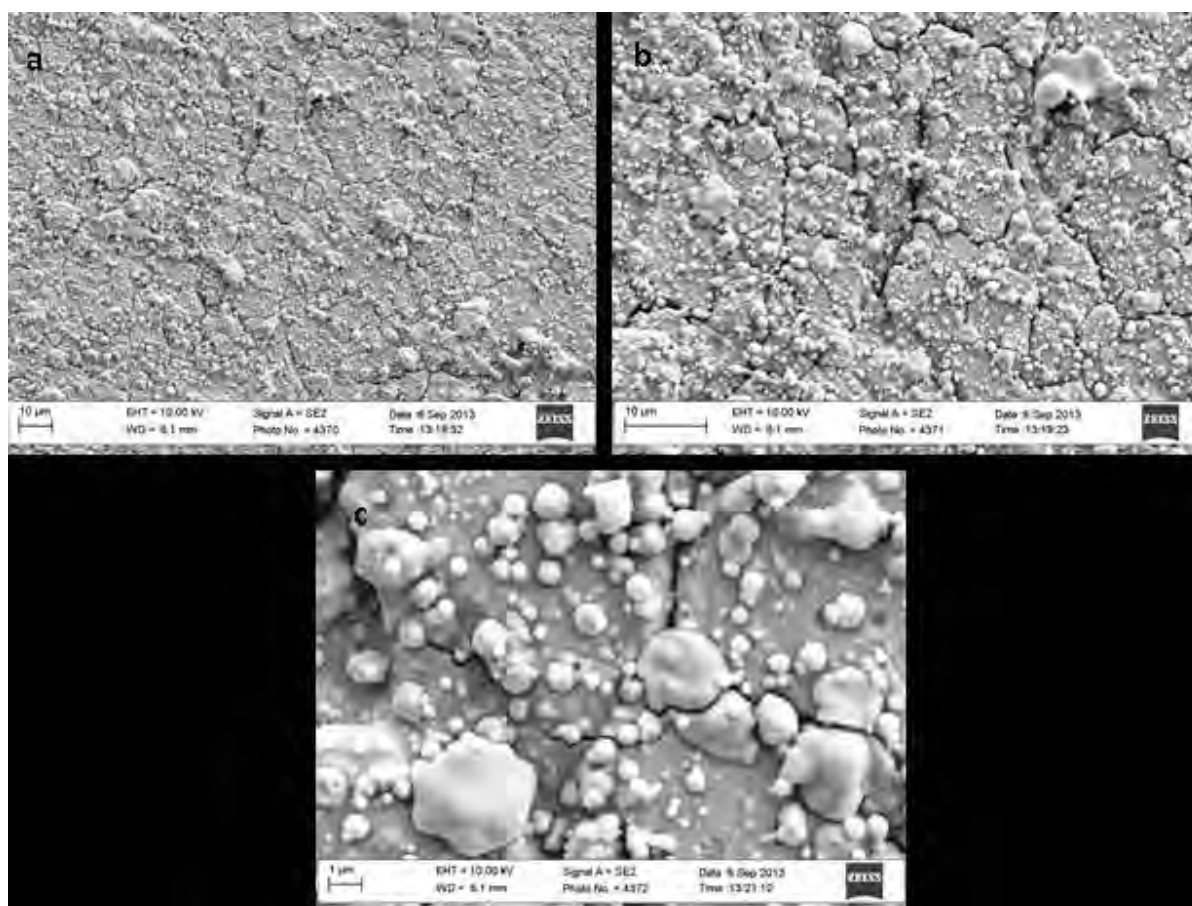


Figura 8.24 - Micrografie SEM del rivestimento 40/13 sul substrato 316 dopo prova di flessione, freccia massima 2.7 mm a) 2kx b) 5kx c) 20kx

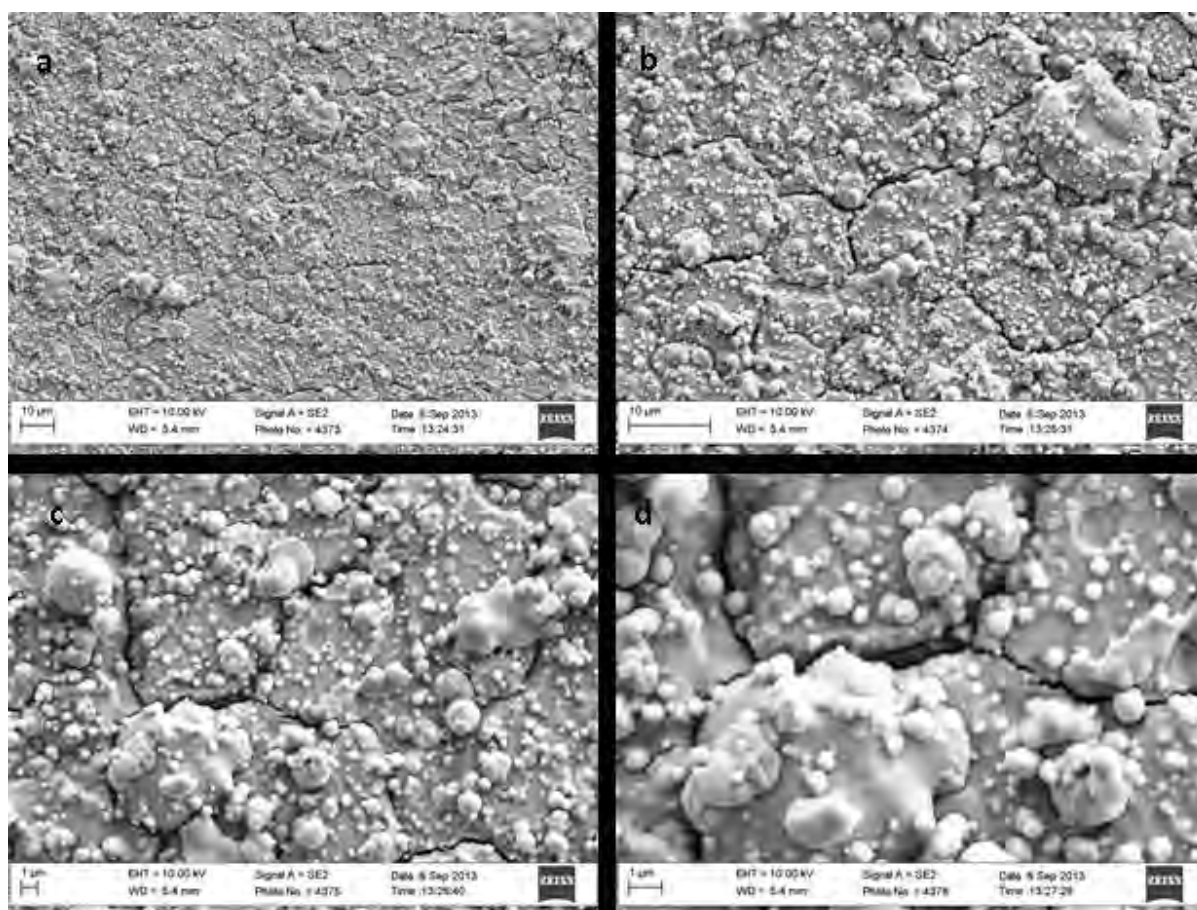


Figura 8.25 - Micrografie SEM del rivestimento 40/13 sul substrato 316 dopo prova di flessione, freccia massima 3.6 mm a) 2kx b) 5kx c) 10kx d) 20kx

9 Rivestimenti PVD di Al_2O_3

Analisi XRD dei rivestimenti Al_2O_3

I pattern di diffrazione dei campioni 13/11, 79/11 e 116/10 ottenuti utilizzando l'ottica delle polveri e l'ottica *thin film* (**Figura 9.1 - Figura 9. 6**) mostrano solamente i picchi del substrato. Nel campione 116/10, ottenuto impiegando un tempo di deposizione maggiore, è presente anche una larga banda centrata a $2\theta \sim 30^\circ$ tipica dei materiali amorfi. La fase cristallina Al_2O_3 non è stata rilevata è possibile quindi affermare che i rivestimenti depositati di Al_2O_3 siano di natura amorfa.

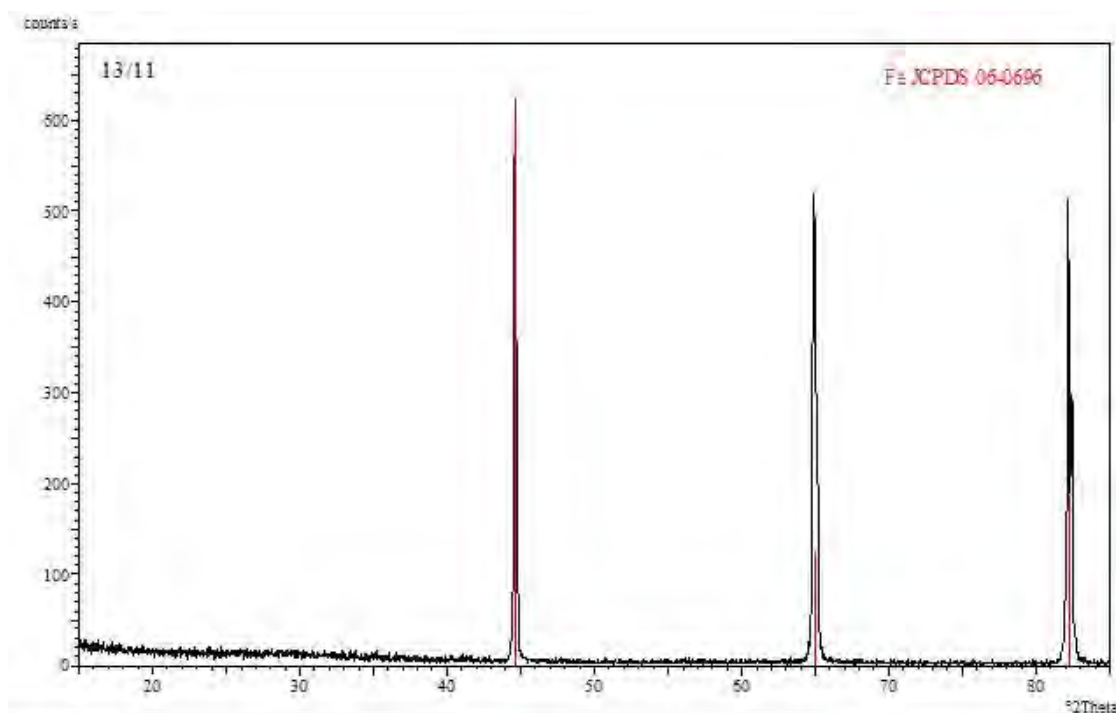


Figura 9.1 - Pattern di diffrazione del campione 13/11 (ottica delle polveri)

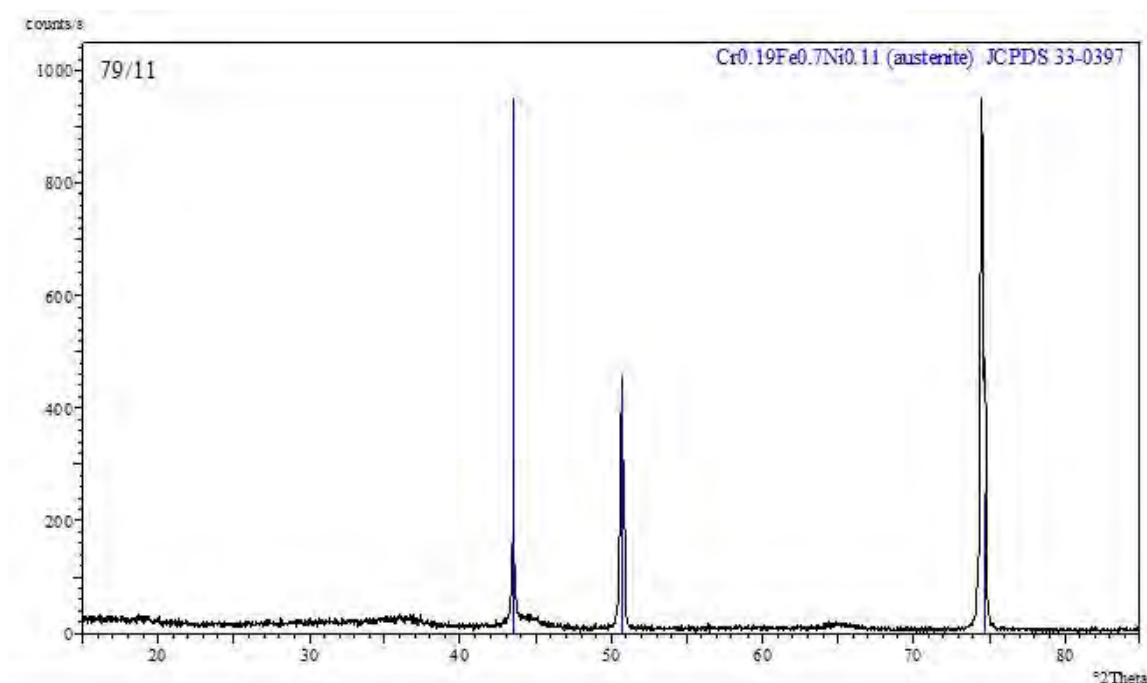


Figura 9.2 - Pattern di diffrazione del campione 79/11 (ottica delle polveri)

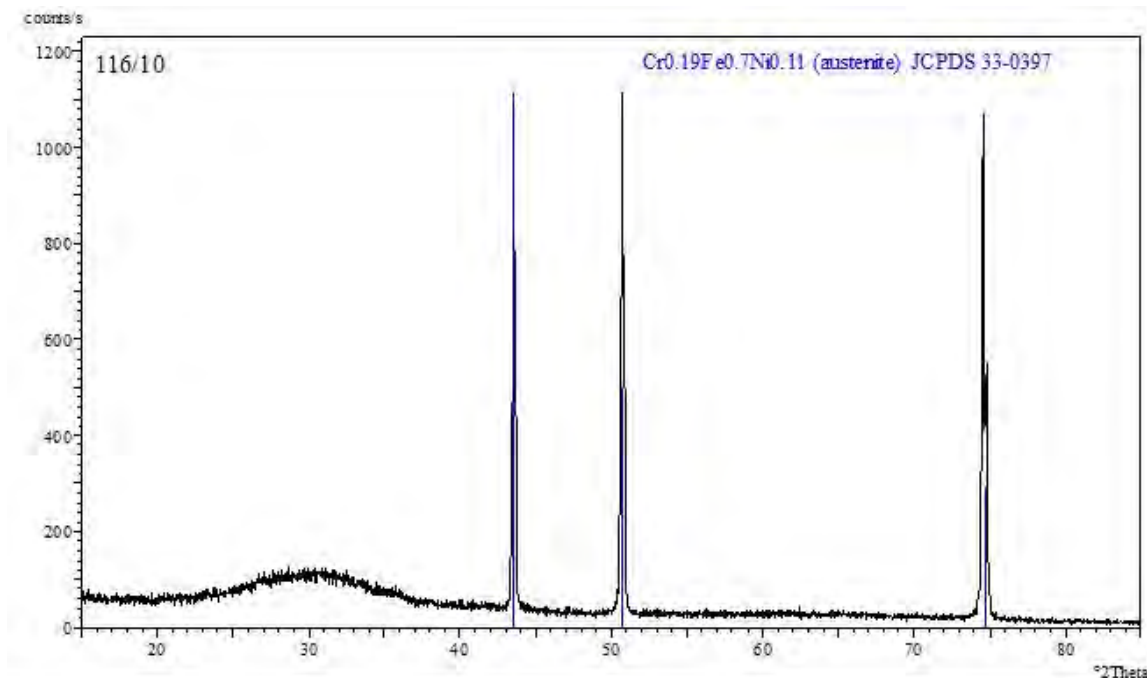


Figura 9.3 - Pattern di diffrazione del campione 116/10 (ottica delle polveri)

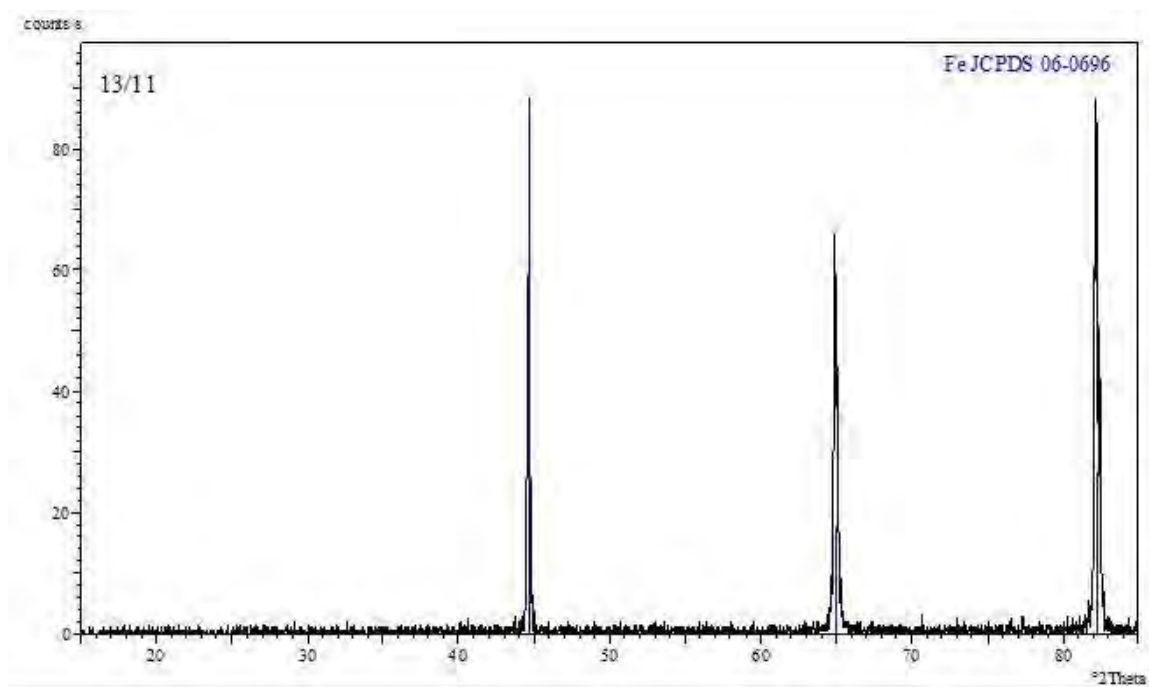


Figura 9.4 - Pattern di diffrazione del campione 13/11 (ottica thin film)

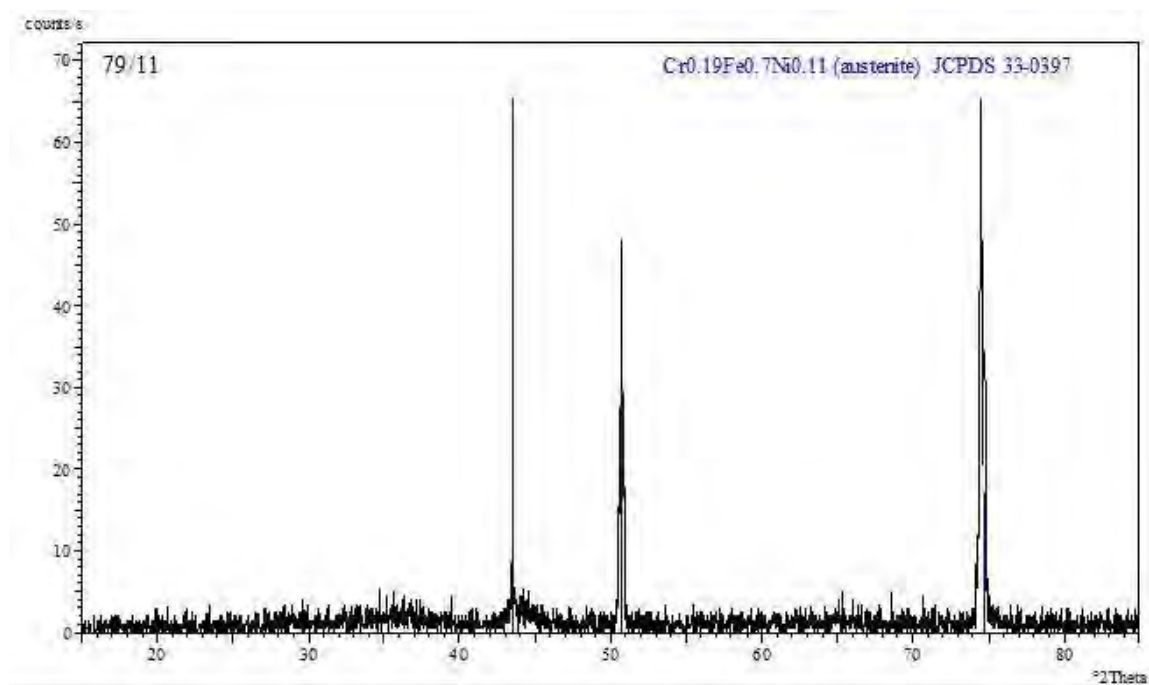


Figura 9.5 - Pattern di diffrazione del campione 79/11 (ottica thin film)

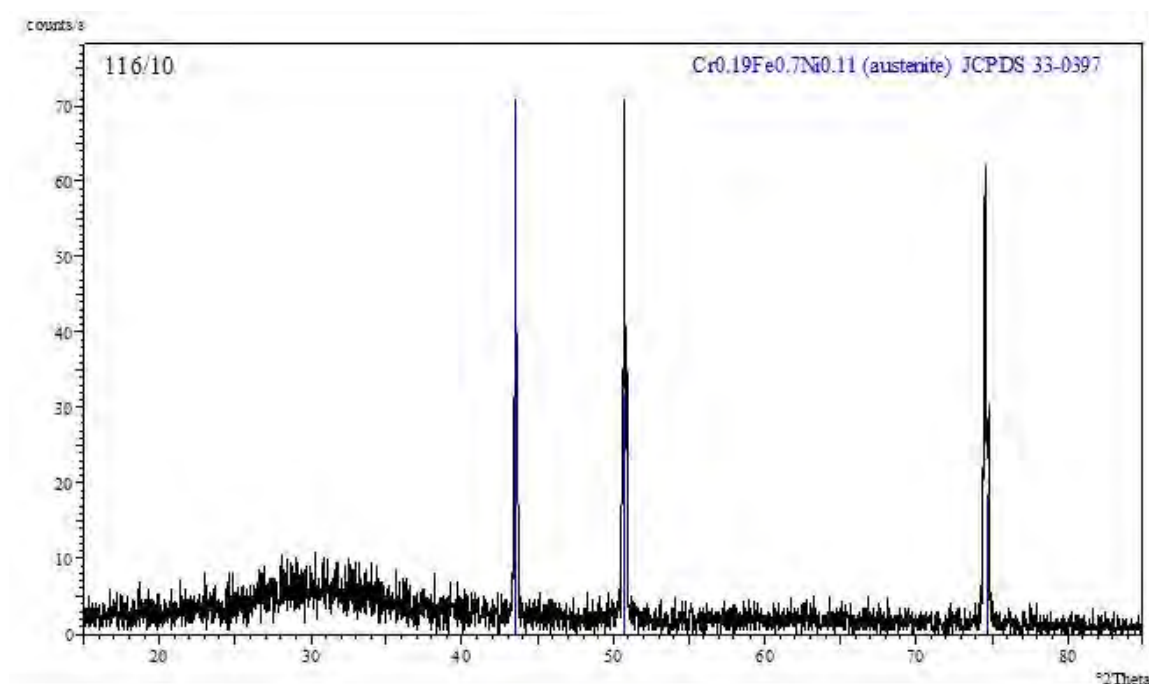


Figura 9. 6 - Pattern di diffrazione del campione 116/10 (ottica thin film)

Indagini Microstrutturali (FEG-SEM) dei rivestimenti Al_2O_3

Nelle **Figura 9. 7 - Figura 9. 9** sono riportate le micrografie SEM a diversi ingrandimenti dei rivestimenti 79/11 13/11 e 116/10 (Tab. 2) ottenuti impiegando tempi di deposizione rispettivamente di 5, 6 e 8 ore.

Dall'analisi morfologica i rivestimenti 79/11, 13/11 e 116/10 sono risultati essere compatti, bene adesi al substrato e di spessore uniforme, rispettivamente pari a 0.5, 1 e 4.6 μm . Lo spessore maggiore del campione 116/10 è attribuito sia al maggior tempo di deposizione che alla diversa resa del target utilizzato.

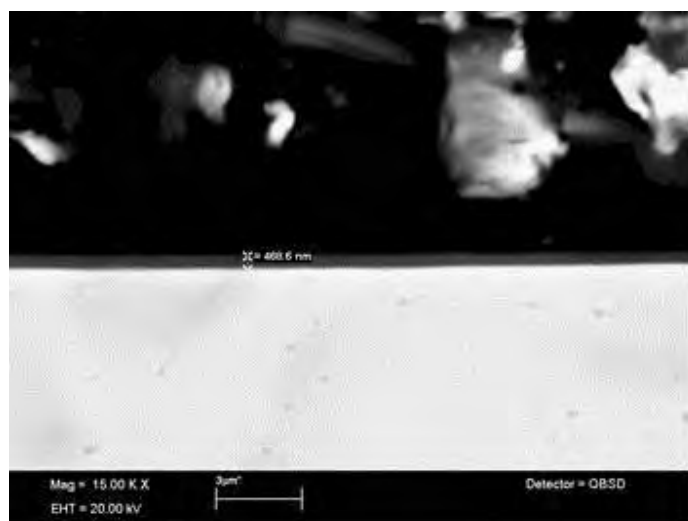


Figura 9. 7 - Micrografia SEM della sezione del rivestimento 79/11

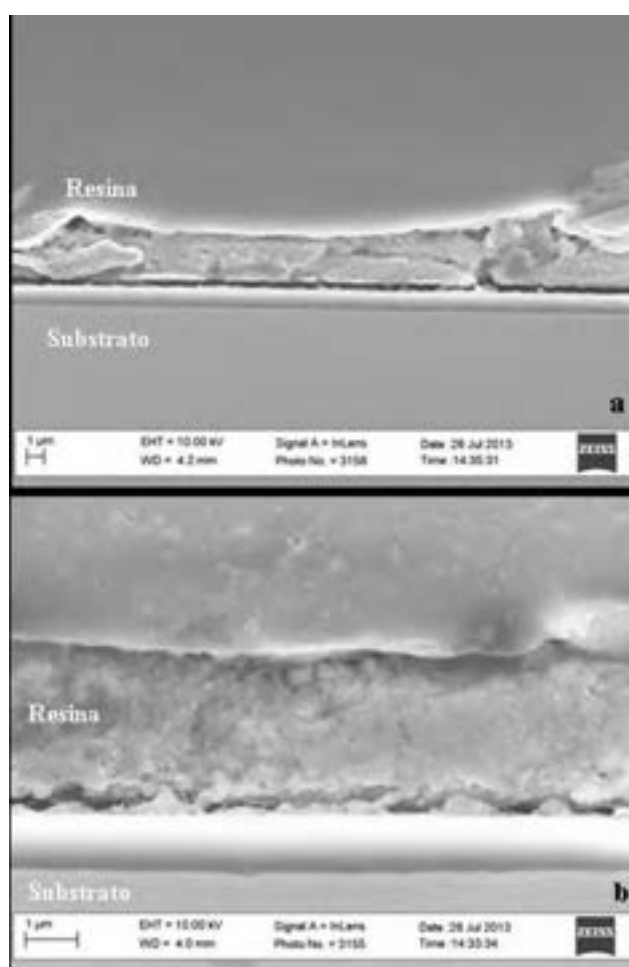


Figura 9. 8 - Micrografie SEM della sezione del rivestimento 13/11 a) 10kx, b) 30kx



Figura 9.9 - Micrografie SEM della sezione del rivestimento 116/10 a) 2kx, b) 5kx

10 Conclusioni

La campagna sperimentale ha riguardato l'ottimizzazione dei parametri di processo per la produzione attraverso le tecnologie PVD arco e RF magnetron sputtering dei tre rivestimenti di interesse (FeAl , FeCrAl e Al_2O_3) e la loro successiva caratterizzazione morfologica, microstrutturale (SEM, XRD) e meccanica (prove di flessione a tre punti).

Le superfici dei rivestimenti PVD arco (FeAl e FeCrAl) sono risultate essere caratterizzate dalla presenza di agglomerati di *droplets* attribuibili alla natura dei materiali depositati. I rivestimenti più promettenti sono risultati essere quelli ottenuti utilizzando un *bias* elevato (i.e. 150 V). In particolare dall'analisi morfologica sono risultati essere compatti, ben adesi al substrato, e di spessore dell'ordine di 1 μm . Le osservazioni al SEM hanno inoltre messo in evidenza porosità interne in corrispondenza di irregolarità della superficie del substrato, nell'intorno delle quali si originano microcricche.

L'analisi al SEM delle superfici dei coating dopo le prove di flessione ha evidenziato l'insorgenza e/o l'incremento di fratture e microcricche.

Dall'analisi XRD tutti i rivestimenti sono risultati essere cristallini e monofasici.

I rivestimenti PVD di Al_2O_3 realizzati sono risultati essere amorfi, compatti, bene adesi al substrato e di spessore uniforme, modulabile attraverso il tempo di deposizione.

11 Bibliografia

- (1) Nuclear Energy Agency OECD/NEA Nuclear Science Committee Handbook on Lead - Bismuth Eutectic Alloy and Lead Properties, Materials Compatibility, Thermalhydraulics and Technologis (2007)
- (2) A.K. Rivai, M. Takahashi Journal of Nuclear Materials 398 (2010) 146 - 152
- (3) E. Yamaki, M. Takahashi Journal of Nuclear Science and Technology vol. 48, No. 5, 797 - 804 (2011)
- (4) E. Yamaki - Irisawa, S. Numata, M. Takahashi Progress in Nuclear Energy, vol. 53, 7 (2011) 1066 - 1072
- (5) Proriot Serre et al., Surf. Coat. Technol. 205 (2011) 4521–4527.
- (6) A.Verleene et al., Int. J. Fatigue 28 (2006) 843.
- (7) A.Long et al., J. Nucl. Mater. 376 (2008) 341.
- (8) L. Martinelli et al., J. Nucl. Mater. 376 (2008) 282.
- (9) J.-B. Vogt et al., Eng. Fail. Anal. 24 (2007) 1185.
- (10) G. Müller et al., J. Nucl. Mater. 301 (2002) 40–46.
- (11) G. Müller et al., J. Nucl. Mater. 335 (2004) 163–168
- (12) J. Nucl. Mater. 431 (2012) 77–84
- (13) D. Struwe et al., W. Pfrang, Karlsruhe Institute for Technology (KIT), Private Communication.
- (14) P. Deloffre et al., J. Nucl. Mater. 335 (2004) 180.
- (15) A.Weisenburger et al., Nucl. Eng. Design 241 (2011) 1329.
- (16) Materials Transactions, Vol. 52, No. 5 (2011) pp. 1033 to 1040.
- (17) J. Nucl. Mater. 376 (2008) 274–281.
- (18) P.J. Grobner, Metall. Mater. Trans. B 4 (1973) 251–260.
- (19) T.J. Nichol et al., Metall. Mater. Trans. A 11 (1980) 573–585.
- (20) W.S. Spear et al., Metall. Mater. Trans. A 25 (1994) 1135–1146.
- (21) J. Chao et al., ISIJ Int. 47 (2007) 1214–1220.
- (22) J. Nucl. Mater. (2012) in press <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.04.006>.
- (23) J. Nucl. Mater. 431 (2012) 77–84.
- (24) S. Paldey et al., Mater. Sci. Eng. A 342 (2003) 58–79.
- (25) Mater. Sci. Eng. A355 (2003) 208–215.
- (26) K.Fancey Physical Vapour Deposition in "Physical Vapour and Controlled Atmosphere Deposition Processes" The University of Nottingham, MSC in Surface Design and Engineering (2006)
- (27) D.M.Mattox "Handbook of Physical Vapor Deposition Processing" Noyes Publications (1998)
- (28) A.P Ehasarian Magnetron sputtering and arc bond sputtering in "Physical Vapour and Controlled Atmosphere Deposition Processes" The University of Nottingham, MSC in Surface Design and Engineering (2006)
- (29) "Advanced Coatings Technologies" Dennis G. Teer, Franco Rustichelli ed. Editura sudura Timisoara (2002)
- (30) P.Hovsepien Arc Evaporation in "Physical Vapour and Controlled Atmosphere Deposition Processes" The University of Nottingham, MSC in Surface Design and Engineering (2006)

DICHIARAZIONE DI PROTEZIONE

Il contenuto del presente documento ha natura confidenziale e di informazione ed esperienza tutelata ai sensi degli artt. 98-99 del Codice della proprietà industriale (D. Lgs. n. 30 del 10.02.2005).

La conoscibilità e la conoscenza di quanto contenuto nel presente documento é riservata al suo destinatario ufficiale, così come individuato da Centro Sviluppo Materiali (C.S.M.) S.p.a. e riportato sulla copertina del presente documento.

L'uso del contenuto nel presente documento é riservato al suo destinatario individuato da C.S.M. S.p.a. e comunque deve intendersi espressamente limitato a quanto previsto nel contratto stipulato da C.S.M. S.p.a. con il destinatario stesso.

STATEMENT ON DATA PROTECTION

The contents of this document are confidential as information and know-how protected in accordance with articles 98-99 of the Code of industrial property (Legislative Decree no. 30 of 10.02.2005).

The disclosure and the knowledge of the contents of this document is restricted to its official addressee as identified by Centro Sviluppo Materiali (C.S.M.) S.p.a. and written on the cover of this document.

The use of the contents of this document is restricted to its addressee as identified by C.S.M. S.p.a. and it must be considered in any case limited to the extent set forth in the agreement signed by C.S.M. S.p.a. and the same addressee.