



Ricerca di Sistema elettrico

Report sulla Caratterizzazione di Materiali Strutturali Ricoperti per Applicazioni Nucleari: definizione dei criteri di Fallimento dei Rivestimenti per Deplezione dell'Elemento Passivante

A. Bellucci, S. Bellini



Report sulla Caratterizzazione di Materiali Strutturali Ricoperti per Applicazioni Nucleari: definizione dei criteri di Fallimento dei Rivestimenti per Deplezione dell'Elemento Passivante

A. Bellucci, S. Bellini - CIRTEN POLIMI, UNITV

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**

Report sulla caratterizzazione di materiali strutturali ricoperti per applicazioni nucleari: definizione dei criteri di fallimento dei rivestimenti per deplezione dell'elemento passivante

Ente emittente **Centro Sviluppo Materiali (CSM)**

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: Reattori nucleari veloci
Generation IV reactors
Caratterizzazione dei Materiali

Sommario

Per offrire protezione ai materiali strutturali operanti in bagno di piombo e di LBE, sono stati sviluppati presso CSM rivestimenti base Al. Il ricorso all'ossidazione 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. La lenta crescita di un film di ossido assicura una duratura protezione del substrato. Il verificarsi della rottura del film di ossido è minimizzata e se avviene esso è in grado di auto ripararsi. Il processo utilizzato per la deposizione del rivestimento overlay ha un effetto significativo sulla microstruttura e sulle proprietà meccaniche di questo così come sulla qualità dell'adesione del rivestimento. Il rivestimento alluminio su acciaio 9%Cr prodotto attraverso processo di pack cementation risulta costituito da FeAl, con presenza di Cr. Il depauperamento di Al del rivestimento alluminio su 9%Cr può essere causata sia dalla formazione del film di ossido sulla superficie, sia dalla migrazione di Al verso l'interno del substrato. Dai due possibili processi di depauperamento di Al, ci si aspetta la comparsa di picchi attribuibili alla fase allumina e la variazione dei picchi attribuibili alla fase FeAl. L'analisi al termine di ciascuno step di ossidazione indica assenza di variazioni nella composizione del rivestimento, cioè l'assenza di fenomeni evidenti di interdifferusione, e la crescita di film di ossido di spessore ridotto.

Note

Rapporto emesso da Centro Sviluppo Materiali (CSM).

Autori:

A. Bellucci, S. Bellini (CSM))

Copia n.**In carico a:**

2			NOME			
			FIRMA			
1			NOME			
			FIRMA			
0	EMISSIONE	26/09/2014	NOME	Massimo Angiolini	NA	Mariano Tarantino
			FIRMA			
REV.	DESCRIZIONE	DATA		CONVALIDA	VISTO	APPROVAZIONE



CSM
Centro Sviluppo Materiali
materials, technology & innovation

Report sulla caratterizzazione di materiali strutturali ricoperti per applicazioni nucleari: definizione dei criteri di fallimento dei rivestimenti per deplezione dell'elemento passivante

Integrazione Rapporto 17299R

A.Bellucci
S.Bellini

Roma, Settembre 2014

Committente	ENEA
Progetto n°	RD010132
Rapporto n°	17338R

Rapporto Finale

Capo Progetto	Claudio Testani
Business Manager	Egidio Zanin
Responsabile Dipartimento	Domenico Stocchi
Responsabile Area di Business	Dante Pocci

Sommario

I – I rivestimenti protettivi base Al

I.1 – Introduzione

I.2 – Meccanismi di degrado dei rivestimenti base Al

II – Valutazione della capacità protettiva dei rivestimenti alluminuri su acciaio 9%Cr

II.1 – Produzione di rivestimenti alluminuri

II.1.1 – Caratteristiche dei rivestimenti alluminuri su acciaio 9%Cr

II.2 – Test di ossidazione isoterma

II.2.1 – Cinetiche di ossidazione ad alta temperatura di metalli e leghe

II.2.2 – Cinetica di ossidazione del rivestimento alluminuro su acciaio 9%Cr

II.2.3 – Degrado del rivestimento alluminuro su acciaio 9%Cr

III - Conclusioni

I – I rivestimenti protettivi base Al

I.1 - Introduzione

Al fine di offrire protezione ai materiali strutturali operanti in bagno di piombo e di LBE, sono stati sviluppati presso CSM rivestimenti base Al. Numerosi lavori hanno infatti 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^{1,2}: quando la concentrazione superficiale di Al³ 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.

Il ricorso all'ossidazione⁴ 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. La lenta crescita di un film di ossido assicura una duratura protezione del substrato senza una eccessiva ossidazione dell'acciaio. Il verificarsi della rottura del film di ossido è minimizzata e se avviene esso è in grado di auto ripararsi.

Tra i rivestimenti utilizzati per gli acciai particolare attenzione riceve il sistema Al – Fe¹⁻³, grazie alla sua capacità di formare un film protettivo stabile di allumina. Esso² è in grado di proteggere l'acciaio da corrosione non solo in bagno di piombo e LBE, ma anche in atmosfera gassosa. La presenza di Cr nel rivestimento di β - FeAl accelera la trasformazione della fase metastabile θ - Al₂O₃ nella fase α - Al₂O₃, forma più stabile come ossido protettivo, eliminando la formazioni di buchi ed incrementando l'adesione della scaglia di ossido⁵.

Esistono molteplici processi di deposizione in grado di offrire protezione alla superficie di componenti in acciaio tramite rivestimenti base FeAlCr, raggruppabili nelle due famiglie processi diffusivi ed *overlay coatings*, ognuna delle due offrendo diverse varianti di processo. Vantaggi dei processi diffusivi sono la possibilità di poter essere applicati a componenti di forma complessa ed a superfici interne, di offrire buona riproducibilità dei rivestimenti prodotti e nessun problema relativo all'adesione. I processi di diffusione richiedono però l'esposizione ad alta temperatura del componente da trattare con conseguente necessità, in determinate situazioni, di ricorrere a trattamenti post deposizione per ripristinare le proprietà del substrato. La temperatura richiesta del trattamento raramente supera il valore di 1100 °C, consentendo quindi la realizzazione del processo in forni tradizionali, ovvero ridotti costi di investimento per l'acquisizione del sistema di deposizione. Nei processi diffusivi il substrato partecipa alla formazione del rivestimento, quindi la sua composizione determina la natura del rivestimento prodotto.

Nel caso dei rivestimenti *overlay* è invece possibile depositare un materiale di composizione predefinita, indipendentemente dalla natura del substrato. Il *design* dei rivestimenti metallici per la resistenza a corrosione ad alta temperatura ha storicamente coinvolto composizioni analoghe a quelle utilizzate per le leghe per alta temperatura, principalmente a base di Al e/o Cr. Lo specifico processo utilizzato per la deposizione del rivestimento *overlay* ha un effetto significativo sui dettagli della microstruttura e delle proprietà meccaniche di questo così come sulla qualità dell'adesione del rivestimento.

I.2 – Meccanismi di degrado dei rivestimenti base Al

Affinché i rivestimenti base Al possano offrire protezione alla superficie del componente sottostante, essi devono contenere una quantità di Al sufficiente alla formazione della scaglia di allumina. Al di sotto del valore limite, stimabile nel valore di contenuto di Al pari a 5wt%, essi perdono la capacità di formare la scaglia protettiva. Tale valore limite è funzione della presenza di altri elementi in grado di favorire la formazione di allumina, quali ad esempio il Cr.

Esposti ad alta temperatura in ambiente ossidante, i rivestimenti base Al formano il film superficiale di ossido, denominato in genere TGO (*thermally grown oxide*). Durante l'esercizio del componente rivestito, i meccanismi principali di depauperamento in Al del rivestimento sono costituiti dal distacco della TGO e dai processi di diffusione di Al verso il substrato.

A seguito di distacco della TGO, il rivestimento base Al di nuovo esposto all'ambiente ossidante reagisce formando altra TGO, secondo un meccanismo di azione autosigillante. Le cause di distacco della TGO possono essere molteplici, sia di origine esterna che interna al sistema protetto. Le sollecitazioni meccaniche esterne possono essere sia fratture accidentali che dovute all'esercizio stesso del componente rivestito. Le sollecitazioni interne sono originate dalla diversità fra le proprietà del film di ossido e quelle della lega che costituisce il rivestimento, quali ad esempio la differenza nei valori di dilatazione termica.

Il depauperamento di Al per migrazione verso l'interno del substrato è un processo di diffusione allo stato solido, governato da fattori cinetici e termodinamici. La velocità del processo dipende dalla natura dell'interfaccia fra rivestimento e substrato e dalla mobilità di Al, funzione della temperatura di esercizio del componente rivestito. La diversa stabilità termodinamica di fasi e precipitati contenenti Al costituisce la *driving force* del processo diffusivo.

II – Valutazione della capacità protettiva dei rivestimenti alluminuri su acciaio 9%Cr

II.1 – Produzione di rivestimenti alluminuri

Fra i rivestimenti base Al per la protezione di componenti in acciaio, particolare attenzione ricevono i rivestimenti diffusivi. Tali rivestimenti consistono di un arricchimento superficiale del materiale del substrato con Al, con profondità da 10 micron fino a 100 micron.

Gli alluminuri di diffusione possono essere prodotti con diversi processi: il processo di *pack cementation*, la tecnologia *slurry*, il processo CVD (*chemical vapour deposition*). I diversi processi condividono gli stessi passaggi principali, ovvero:

- generazione dei vapori contenenti Al

- trasporto dei vapori alla superficie del componente da rivestire
- reazione dei vapori con la lega del substrato e processo di diffusione all'interno del substrato

La microstruttura, l'attività di Al nel rivestimento, lo spessore del rivestimento dipendono sia dalla composizione della lega di cui è costituito il substrato, che dai parametri del processo di diffusione. I processi diffusivi permettono di rivestire componenti di forma complessa. Poiché richiedono l'esposizione ad alte temperature, possono essere necessari trattamenti termici post deposizione per il ripristino delle proprietà originarie del substrato.

Oggetto della presente attività sono rivestimenti alluminuri su acciaio 9%Cr ottenuti attraverso processo *pack cementation*.

In particolare, l'impianto di *diffusion coating* operativo presso CSM è un impianto per l'esecuzione di trattamenti *pack cementation* nella modalità *above the pack*. La miscela (*pack*), costituita dalla lega di Al e dal sale attivatore, è posta all'interno di un cestello (*retort*), sotto la griglia porta campioni. I campioni da trattare sono collocati sopra la griglia del cestello (*above the pack*) che, una volta chiuso (modalità semi *sealed*) viene posto all'interno del forno. Questo è dotato di termocoppie che misurano e controllano la temperatura del processo. Il sistema opera in flusso di gas inerte (Ar). Il flusso di gas è misurato e controllato attraverso un sistema di trasduttori. La *Figura 1* mostra il cestello porta campioni (sopra) ed il forno (sotto).

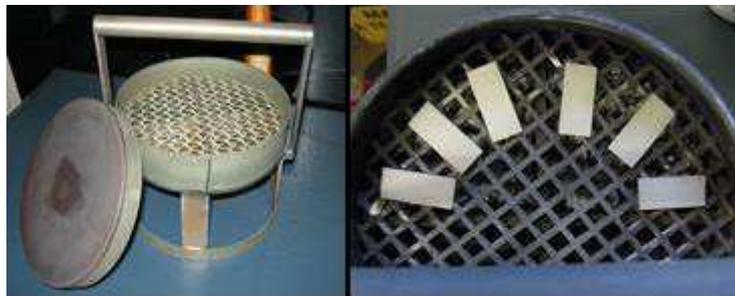


Figura 1- Impianto diffusion coating presso CSM (sotto) e dettaglio retort (sopra)

I parametri del processo di *diffusion coating* dell'acciaio 9%Cr sono stati ottimizzati per ottenere il necessario arricchimento superficiale in Al preservando la microstruttura dell'acciaio. L'attività di ottimizzazione riguarda sia la composizione del pack, la durata e la temperatura del processo di diffusione, la durata e la temperatura del processo post trattamento per il ripristino delle proprietà microstrutturali dell'acciaio.

II.1.1 – Caratteristiche dei rivestimenti alluminuri su acciaio 9%Cr

Dopo il trattamento di alluminizzazione, i componenti trattati mostrano la tipica struttura a due strati prodotta dal processo di alluminizzazione, ovvero lo strato esterno, *outer layer*, più ricco in Al e lo strato interno, *inner layer* o *interdiffusion layer*, più povero in Al e ricco di precipitati (Figura 2). Lo strato alluminizzato presenta uno spessore di circa 100 micron ed appare uniforme su entrambe le superfici del campione (Figura 3).

L'arricchimento in Al nell'*outer layer* è pari a circa 10wt% (Figura 4); i precipitati dell'*inner layer* risultano costituiti da AlN, formati per interazione dell'alluminio con l'azoto presente nell'acciaio (Figura 5).

L'analisi XRD (theta/2theta, radiazione $K\alpha_{Co}$) dell'acciaio 9%Cr dopo trattamento di alluminizzazione indica la formazione della fase AlFe (Figura 6). L'integrazione dei risultati dell'analisi XRD con i dati dell'analisi SEM – EDS indica che l'*outer layer* dello strato alluminizzato è costituito dalla fase FeAl con presenza di Cr. Il trattamento di alluminizzazione ottimizzato produce quindi il desiderato rivestimento β - FeAl con presenza di Cr, in grado di formare velocemente il film protettivo di α - Al_2O_3 (I.1).

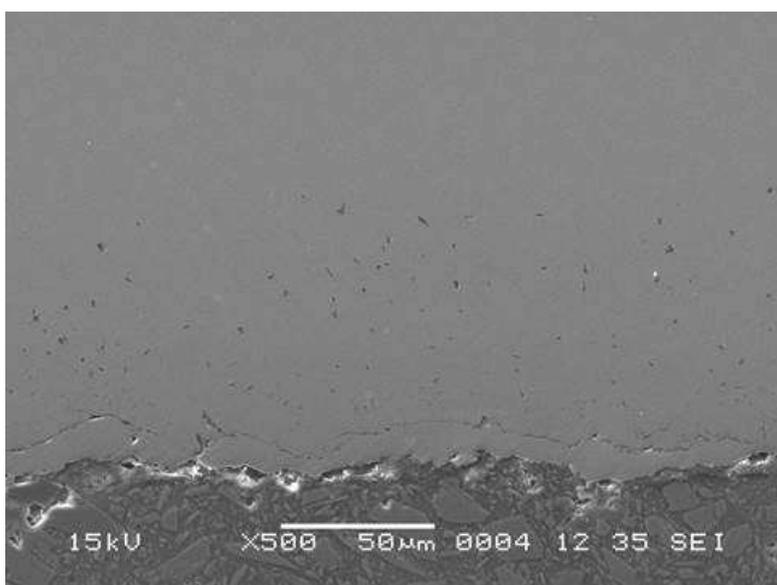


Figura 2 – Immagine SEM (500X) sezione metallografica campione acciaio 9%Cr dopo trattamento di alluminizzazione

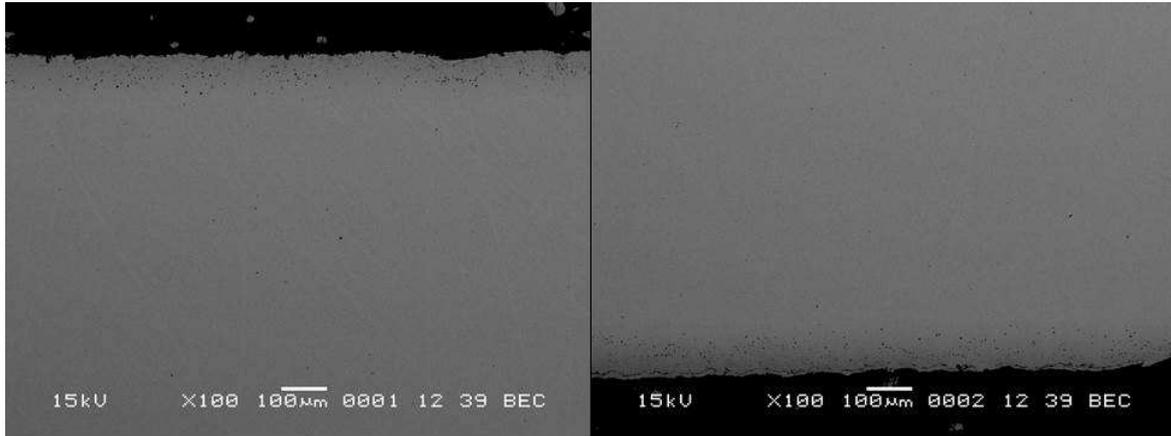


Figura 3 – Immagine SEM (100X) sezione metallografica campione acciaio 9%Cr dopo trattamento di alluminizzazione: uniformità dello strato alluminizzato sulla superficie superiore (sinistra) e inferiore (destra) del campione

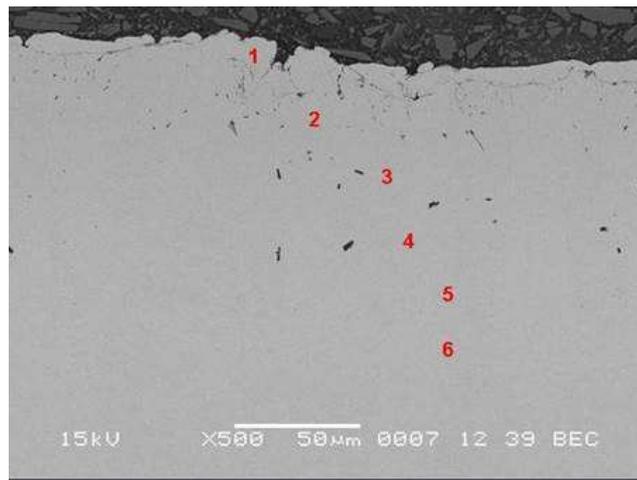


Figura 4 – Analisi SEM – EDS sezione metallografica campione acciaio 9%Cr dopo trattamento di alluminizzazione

Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element	Wt %	Err. (3-Sigma)	Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element	Wt %	Err. (3-Sigma)
N -K	0.000	1.99	0.0	O	0.0	+/- 0.0	N -K	0.000	1.95	0.0	O	0.0	+/- 0.0
O -K	0.010	1.56	4.8	Al	1.6	+/- 0.3	O -K	0.010	1.52	4.7	Al	1.5	+/- 0.3
Al-K	0.067	1.78	20.9	Cr	11.8	+/- 0.4	Al-K	0.051	1.80	16.6	Cr	9.1	+/- 0.3
Mo-L	0.005	1.28	0.3	Fe	0.7	+/- 0.4	Mo-L	0.004	1.28	0.3	Fe	0.6	+/- 0.4
Cr-K	0.081	0.87	6.5	Si	7.0	+/- 0.7	Cr-K	0.096	0.87	7.8	Si	8.3	+/- 0.4
Fe-K	0.768	1.03	67.2		78.7	+/- 2.3	Fe-K	0.785	1.02	70.4		80.3	+/- 2.3
Si-K	0.001	1.53	0.2		0.1	+/- 0.1	Si-K	0.001	1.52	0.2		0.1	+/- 0.1
Total			100.0	Total	100.0		Total			100.0	Total	100.0	

Analisi EDS rif.1 (sinistra) e rif.2 (destra) Figura 4

Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element	Wt %	Err. (3-Sigma)	Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element	Wt %	Err. (3-Sigma)
N -K	0.000	1.92	0.0	O -K	0.0	+/- 0.0	N -K	0.000	1.90	0.0	O -K	0.0	+/- 0.0
O -K	0.010	1.50	4.7	Al-K	1.5	+/- 0.3	O -K	0.010	1.48	4.7	Al-K	1.5	+/- 0.3
Al-K	0.033	1.82	11.2	Mo-L	6.0	+/- 0.3	Al-K	0.013	1.84	4.8	Mo-L	2.5	+/- 0.3
Mo-L	0.005	1.27	0.3	Cr-K	0.7	+/- 0.4	Mo-L	0.010	1.25	0.7	Cr-K	1.2	+/- 0.5
Cr-K	0.101	0.86	8.5	Fe-K	8.7	+/- 0.5	Cr-K	0.114	0.86	9.8	Fe-K	9.8	+/- 0.7
Fe-K	0.813	1.02	74.9	Si-K	82.9	+/- 2.4	Fe-K	0.834	1.02	79.3	Si-K	84.7	+/- 2.3
Si-K	0.002	1.50	0.4	Total	100.0		Si-K	0.003	1.48	0.8	Total	100.0	
Total			100.0	Total	100.0		Total			100.0	Total	100.0	

Analisi EDS rif.3 (sinistra) e rif.4 (destra) Figura 4

Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element	Wt %	Err. (3-Sigma)	Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element	Wt %	Err. (3-Sigma)
N -K	0.000	1.86	0.0	O -K	0.0	+/- 0.0	N -K	0.000	1.86	0.0	O -K	0.0	+/- 0.0
O -K	0.011	1.45	5.2	Al-K	1.6	+/- 0.3	O -K	0.009	1.45	4.4	Al-K	1.3	+/- 0.3
Al-K	0.006	1.85	2.0	Mo-L	1.0	+/- 0.1	Al-K	0.001	1.86	0.2	Mo-L	0.1	+/- 0.1
Mo-L	0.005	1.25	0.4	Cr-K	0.6	+/- 0.4	Mo-L	0.006	1.25	0.4	Cr-K	0.8	+/- 0.4
Cr-K	0.113	0.85	9.8	Fe-K	9.6	+/- 0.7	Cr-K	0.110	0.85	9.6	Fe-K	9.3	+/- 0.7
Fe-K	0.856	1.01	82.0	Si-K	86.8	+/- 2.4	Fe-K	0.871	1.01	84.6	Si-K	88.1	+/- 2.4
Si-K	0.002	1.48	0.6	Total	100.0		Si-K	0.003	1.47	0.7	Total	100.0	
Total			100.0	Total	100.0		Total			100.0	Total	100.0	

Analisi EDS rif.5(sinistra) e rif.6 (destra) Figura 4



Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element	Wt %	Err. (3-Sigma)
N -K	0.048	2.98	28.4	Al-K	14.3	+/- 2.6
O -K	0.003	2.77	1.7	Mo-L	1.0	+/- 0.8
Al-K	0.375	1.37	53.3	Cr-K	0.7	+/- 0.4
Mo-L	0.005	1.42	0.2	Fe-K	3.8	+/- 0.4
Cr-K	0.037	1.04	2.1	Si-K	28.6	+/- 1.8
Fe-K	0.260	1.10	14.3	Total	100.0	
Si-K	0.000	1.74	0.0	Total	100.0	
Total			100.0	Total	100.0	

Figura 5 – Analisi SEM – EDS sezione metallografica campione acciaio 9%Cr dopo trattamento di alluminizzazione: dettaglio precipitati inner layer

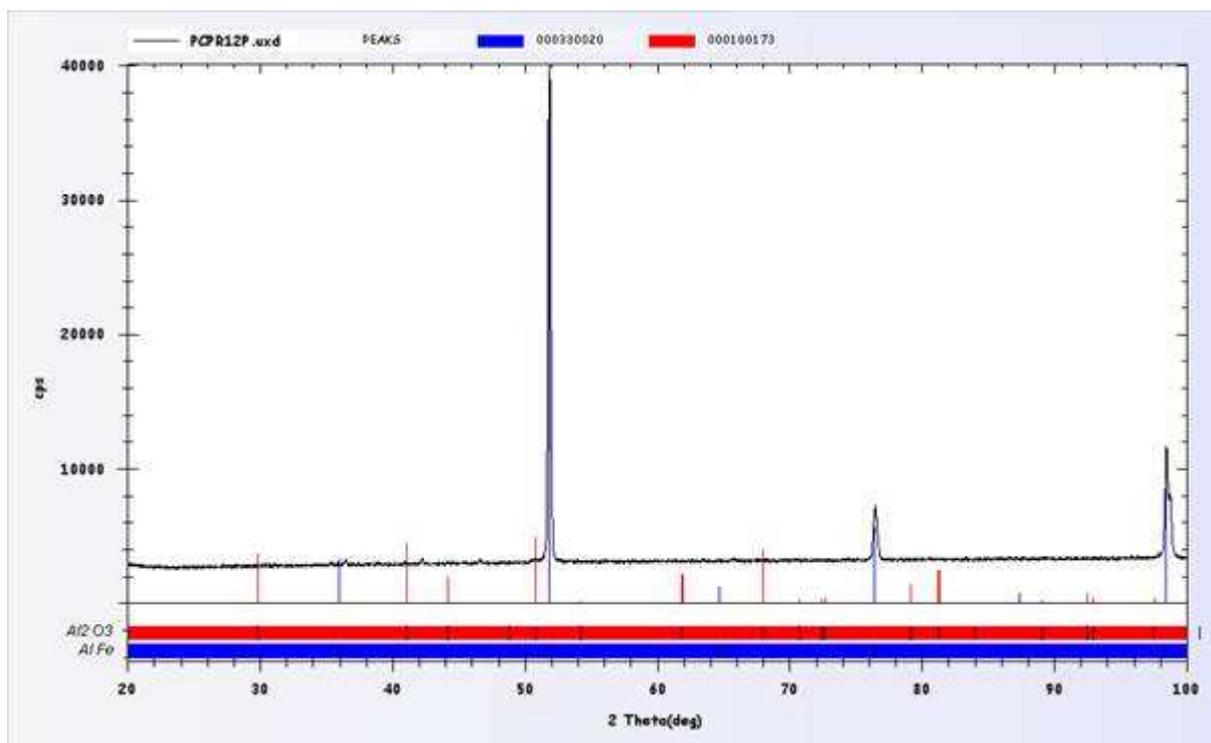


Figura 6 – Analisi XRD superficie componente in acciaio 9%Cr dopo trattamento di alluminizzazione

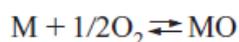
II.2 – Test di ossidazione isoterma

L'acciaio 9%Cr alluminizzato è stato sottoposto a test di ossidazione isoterma in aria alla temperatura di 630 °C, coerente con le condizioni di esercizio del componente ed uguale al valore adottato nei test di ossidazione ciclica.

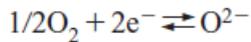
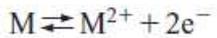
Sono stati eseguiti due *step* successivi di ossidazione, uno pari a 24 ore ed uno a 100 ore, per un totale di 124 ore di esposizione. Il campione è stato pesato prima e dopo ciascuna fase del test. Al termine di ciascuno *step* è stata quindi eseguita l'analisi XRD e l'analisi allo stereomicroscopio per valutare lo stato del rivestimento.

II.2.1 – Cinetiche di ossidazione ad alta temperatura di metalli e leghe

Il processo di formazione dello strato di ossido può essere interpretato con un meccanismo di tipo elettrochimico. La reazione di ossidazione è la seguente (per semplicità si considera un metallo bivalente):



che può essere suddivisa nelle due reazioni complementari:



dove la prima ha luogo all'interfaccia metallo-ossido e la seconda all'interfaccia ossido-gas. Lo strato di ossido può aumentare di spessore se si verificano due condizioni: gli elettroni migrano dal metallo all'interfaccia ossido-gas, dove ha luogo la reazione di riduzione dell'ossigeno, e contemporaneamente, per fenomeni di diffusione, gli ioni del metallo si allontanano dall'interfaccia metallo-ossido oppure gli ioni ossigeno O^{2-} ci si avvicinano o anche avvengono entrambi i fenomeni diffusivi. La differente velocità di diffusione determina la localizzazione della crescita del film: all'interfaccia ossido-gas se è più veloce la diffusione degli ioni metallici; all'interfaccia metallo-ossido se è più veloce la diffusione degli ioni ossigeno e infine in tutte le posizioni se le due velocità di diffusione sono comparabili.

La cinetica dell'ossidazione prevede una serie di stadi che comprendono: l'adsorbimento dell'ossigeno sulla superficie del metallo; la formazione di un nucleo di ossido che successivamente si estende su tutta la superficie; la crescita dello spessore del film.

La nucleazione dell'ossido è favorita nei siti a elevata energia quali i difetti di superficie (dislocazioni, bordi di grano, precipitati) ed è influenzata da trattamento superficiale, temperatura e pressione parziale dell'ossigeno. Una volta formato il film su tutta la superficie, la sua crescita procede attraverso i processi di diffusione allo stato solido nella scaglia. La valutazione della capacità protettiva di un ossido è effettuata in modo qualitativo con il rapporto di Pilling-Bedworth, definito come il rapporto tra il volume dell'ossido e quello del metallo che l'ha prodotto. Se tale rapporto è inferiore a 1 o maggiore di 2,5 l'ossido non è protettivo perché nel primo caso non è sufficiente per ricoprire il metallo, mentre nel secondo caso va incontro a distacco a causa delle tensioni di compressione che si originano durante la crescita.

Tre cinetiche (parabolica, lineare, logaritmica) descrivono l'andamento delle velocità di ossidazione per i metalli e le leghe più utilizzati (Figura 7). L'analisi delle cinetiche può essere complicata dalla possibilità, per il metallo, di formare più ossidi.

Se l'ossido non è protettivo, il metallo è continuamente esposto all'atmosfera ossidante e la velocità di ossidazione è costante. La crescita dell'ossido è di tipo lineare.

Quando lo strato di ossido è protettivo, la sua crescita dipende dai processi di diffusione degli ioni ossigeno O^{2-} e degli ioni metallici. La velocità di crescita è pertanto proporzionale al flusso più lento degli ioni (J_{ion}), flusso che è dato dalla legge di Fick, e la crescita dell'ossido è tipo parabolico.

Alcuni metalli mostrano una cinetica di crescita dei loro ossidi di tipo logaritmico. La ragione di questa deviazione dal comportamento parabolico è complessa. Può risiedere nella bassa mobilità degli elettroni che partecipano al processo di ossidazione, oppure nella minore velocità di diffusione degli ioni.

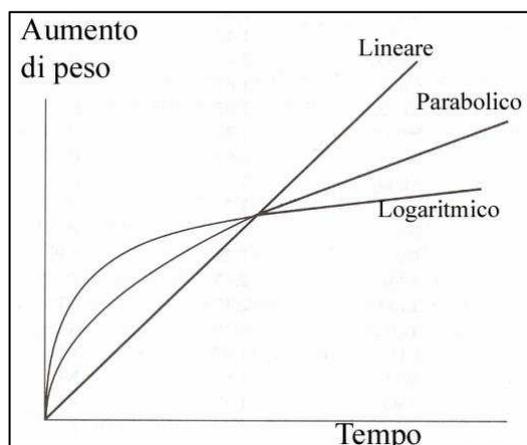


Figura 7 – Cinetiche di ossidazione di metalli e leghe

L'andamento lineare sta ad indicare che l'ossido che si sta formando, cresce sempre quindi abbiamo un aumento di peso che tende all'infinito. Il materiale si trasformerà interamente in ossido, ossido non protettivo.

Se l'andamento è di tipo parabolico abbiamo a che fare con un ossido protettivo che tenderà ad arrestare il fenomeno corrosivo

II.2.2 – Cinetica di ossidazione del rivestimento alluminuro su acciaio 9%Cr

E' possibile verificare la natura protettiva del film di ossido cresciuto dal rivestimento alluminuro su acciaio 9%Cr valutando l'incremento di peso dei campioni in funzione del tempo di ossidazione. Nel caso di film protettivo, ci si aspetta infatti una cinetica di ossidazione di tipo parabolico, ovvero:

$$\Delta m^2 = k_p t$$

dove Δm indica l'incremento di peso del campione, t il tempo e k_p la costante parabolica, che presenta un andamento di tipo Arrhenius al variare della temperatura, ovvero

$$k_p = k_0 e^{-Q/RT}$$

La Tabella 1 riporta I valori di incremento di peso misurati al termine di ciascuno *step* di ossidazione per il campione in acciaio 9%Cr alluminizzato. I pesi sono stati misurati utilizzando una bilancia analitica e le cifre significative riportate sono conseguentemente espresse.

Nella Figura 8 i dati di incremento di peso sono riportati al fine di determinare la costante di cinetica parabolica, ovvero il quadrato dell'incremento di peso, espresso per unità di superficie, in funzione del tempo. Il valore di R indica che i dati sperimentali ben si accordano con l'attesa cinetica parabolica con equazione pari a $y(\text{mg}^2/\text{cm}^4) = 0,0002x(\text{ore})$. Il valore della costante di cinetica parabolica risulta quindi pari a $0,0002 \text{ mg}^2/\text{orexcm}^4$.

Tabella 1 – Incremento di peso campione 9%Cr alluminizzato

t/ore	$\Delta m/mg$
0	0
24	0,6
124	1,6

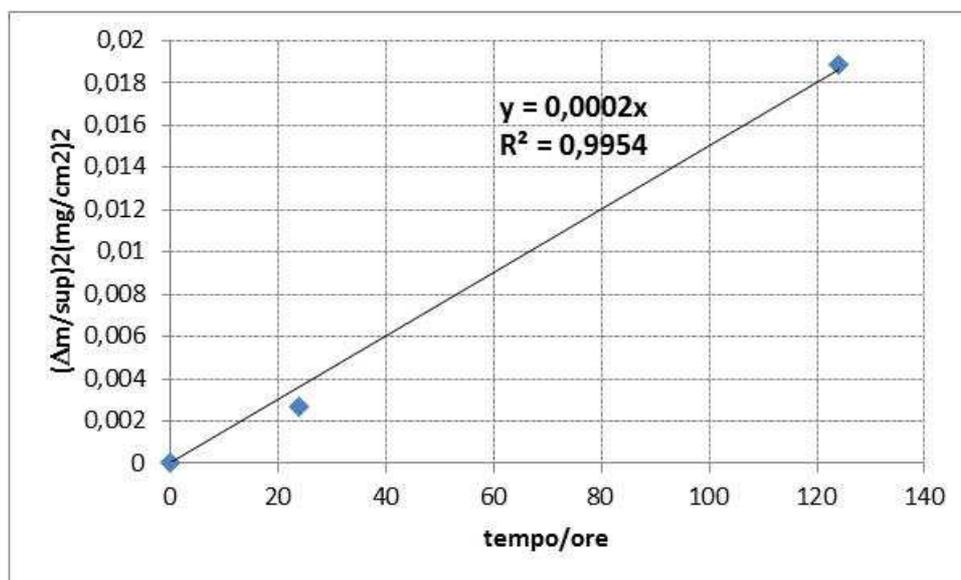


Figura 8 – Cinetica di ossidazione parabolica campione 9%Cr alluminizzato

Il test di ossidazione isoterma conferma quindi la capacità protettiva del rivestimento alluminuro prodotto per *pack cementation*, in grado di formare alla temperatura di 630 °C un film di ossido protettivo. Dall'analisi XRD, il rivestimento alluminuro risulta costituito da FeAl, come fase principale, che l'analisi EDS indica contenere Cr. Dai dati di letteratura, tale sistema Fe – Al – Cr risulta favorito nella formazione di allumina in seguito ad ossidazione a caldo, coerentemente con i dati sperimentali osservati a 630 °C.

II.2.3 – Degrado del rivestimento alluminuro su acciaio 9%Cr

Il depauperamento di Al del rivestimento alluminuro su 9%Cr durante l'ossidazione isoterma può essere causata sia dalla formazione del film di ossido sulla superficie, sia dalla migrazione di Al verso l'interno del substrato.

L'entità della variazione di peso subita dal campione nel corso dell'ossidazione isoterma indica che si tratta di un film di spessore estremamente ridotto. Le Figure 9 – 11 mostrano l'aspetto della superficie del campione 9%Cr alluminizzato sia tal quale (Figura 9), che dopo il I *step* (Figura 10) ed il II *step* di ossidazione (Figura 11). Da queste, non appare alcuna variazione evidente dell'aspetto del rivestimento.

Dai due possibili processi di depauperamento di Al, ossidazione del rivestimento e diffusione di Al verso l'interno del substrato, ci si aspetta la comparsa di picchi attribuibili alla fase allumina e la variazione dei picchi attribuibili alla fase FeAl. L'analisi XRD eseguita al termine di ciascuno *step* di ossidazione (Figura 12 e Figura 13) indica assenza di variazioni nella composizione del rivestimento. E' stata eseguita la comparazione dei singoli picchi attribuibili alla fase allumina e alla fase FeAl, fra il rivestimento tal quale e dopo i vari *step* di ossidazione. In particolare la comparazione è stata fatta per i picchi (104) e (200) della fase allumina ed i picchi (110), (200) e (211) della fase FeAl. Non appaiono variazioni evidenti né nell'intensità né nella forma dei picchi.

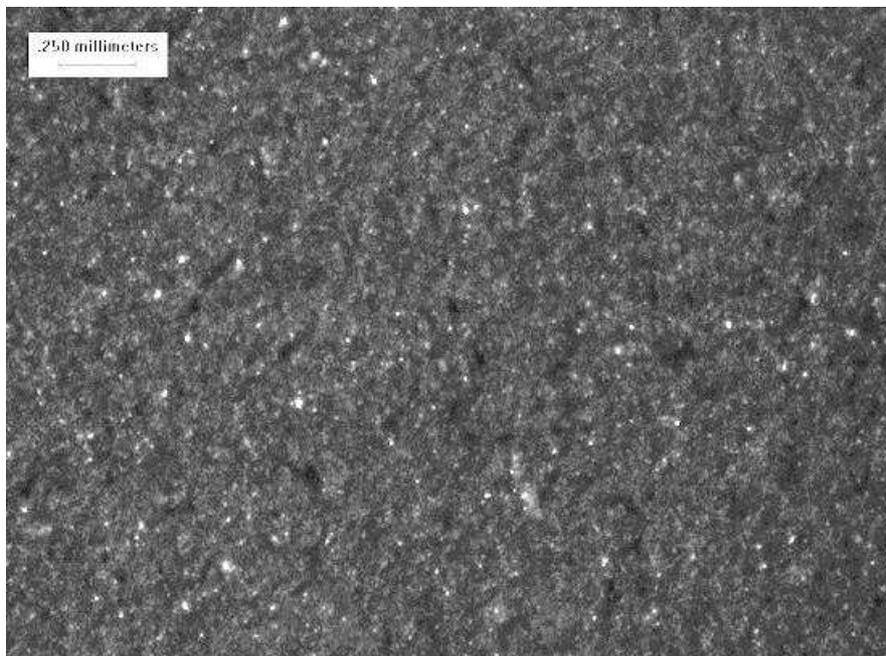


Figura 9 - Rivestimento alluminuro su 9%Cr prima del test di ossidazione isoterma

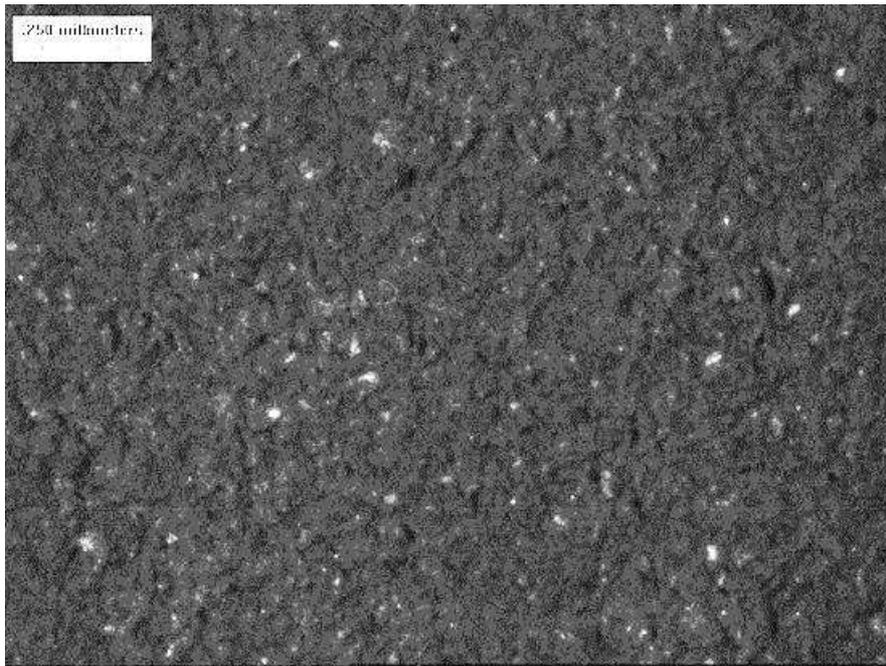


Figura 10 - Immagine MO superficie rivestimento alluminio su 9%Cr dopo I step di ossidazione isoterma (24 ore)

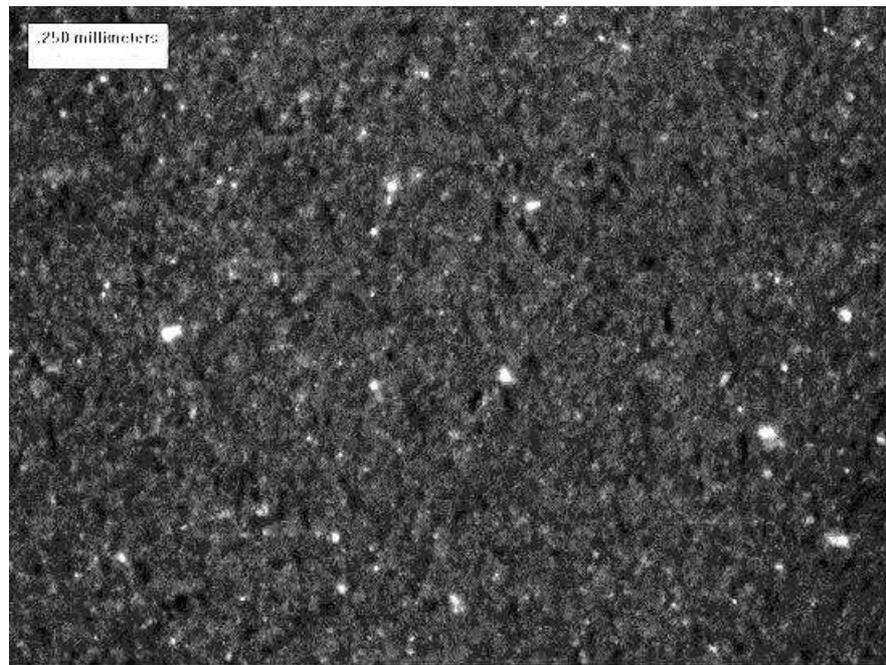


Figura 11 - Immagine MO superficie rivestimento alluminio su 9%Cr dopo II step di ossidazione isoterma (124 ore)

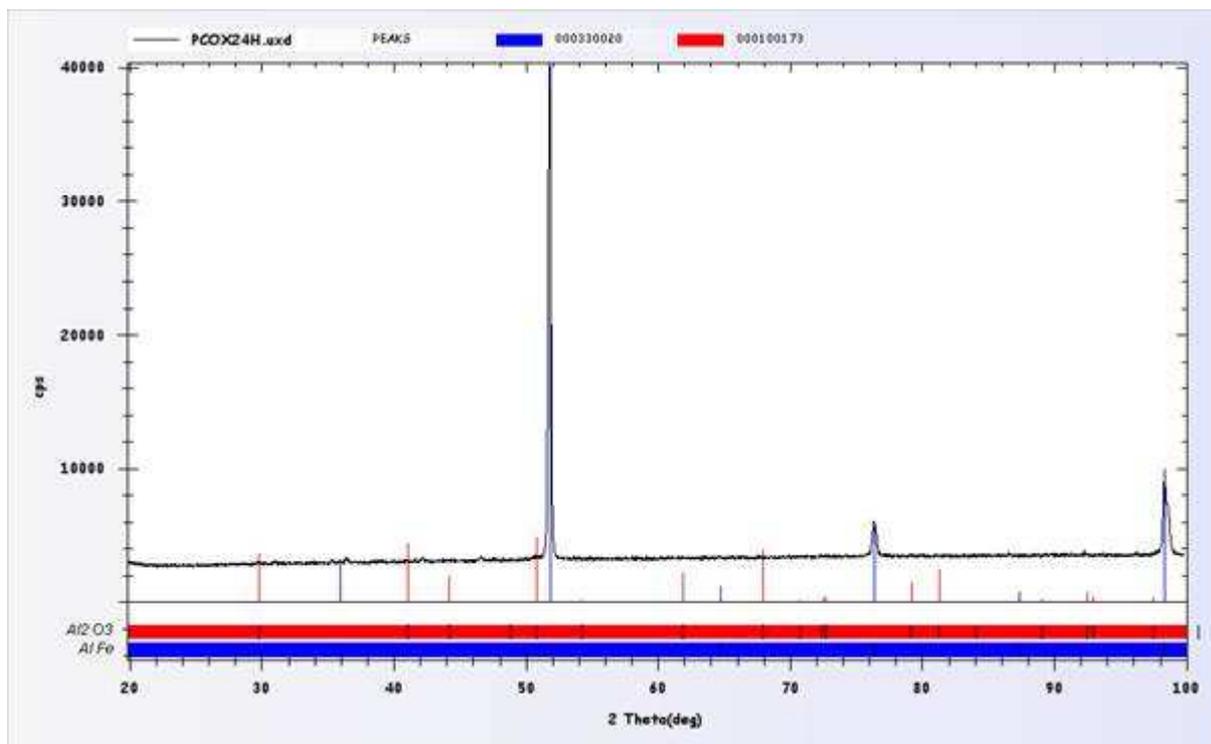


Figura 12 - Analisi XRD rivestimento alluminuro su 9%Cr dopo I step di ossidazione isoterma (24 ore)

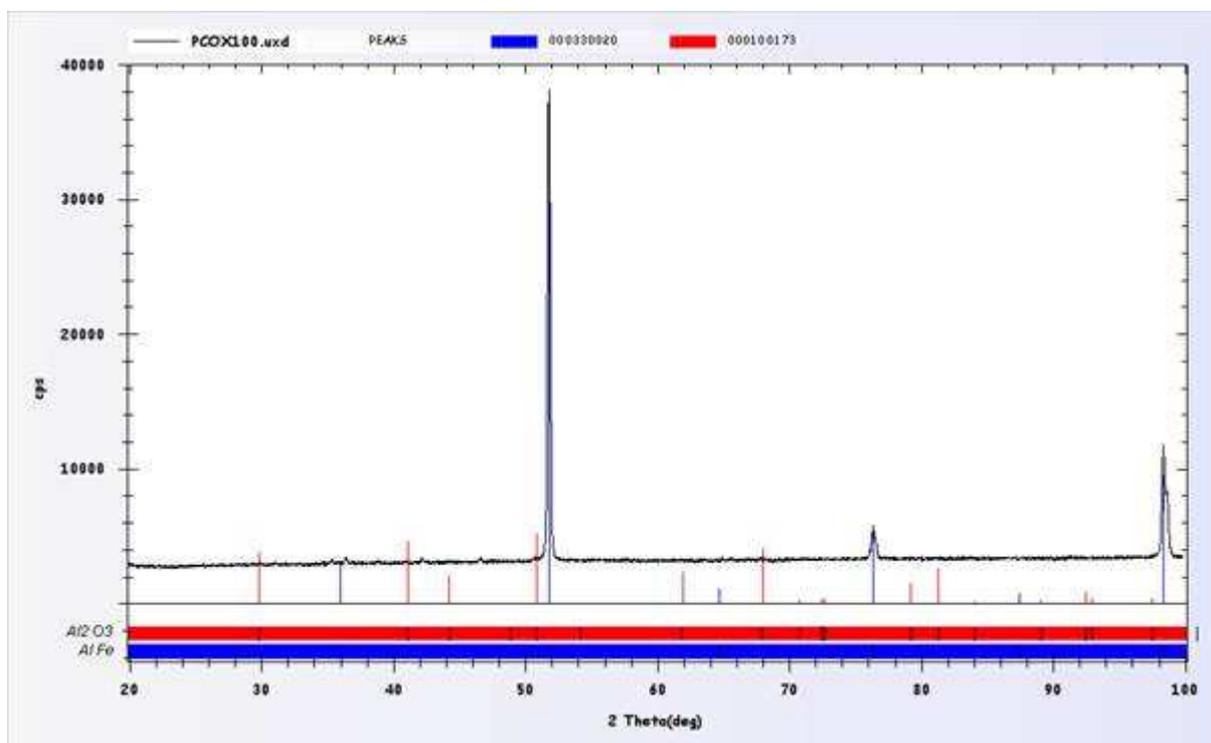


Figura 13 - Analisi XRD rivestimento alluminuro su 9%Cr dopo II step di ossidazione isoterma (124 ore)

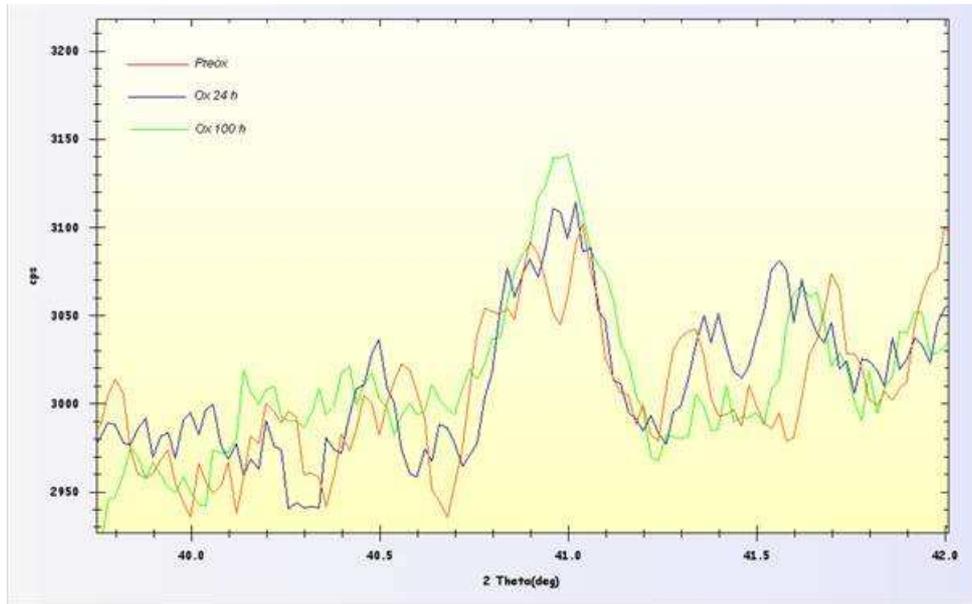


Figura 14 – Comparazione del profilo del picco (104) dell'allumina fra il rivestimento alluminuro su 9%Cr tal quale (Preox,) dopo 24 ore di ossidazione isoterma (Ox 24 h) e dopo 124 ore di ossidazione isoterma (Ox 100 h)

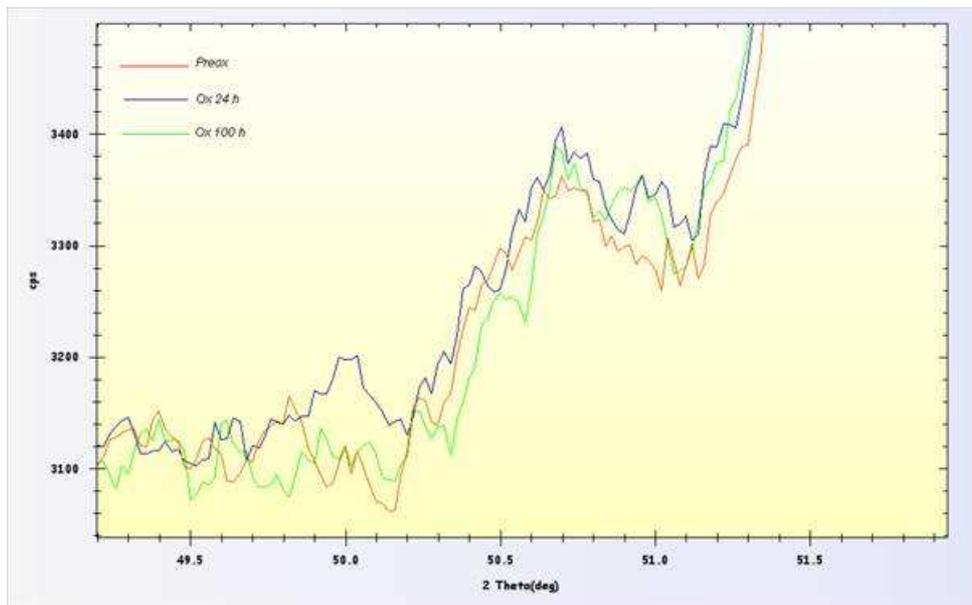


Figura 15 – Comparazione del profilo del picco (113) dell'allumina fra il rivestimento alluminuro su 9%Cr tal quale (Preox,) dopo 24 ore di ossidazione isoterma (Ox 24 h) e dopo 124 ore di ossidazione isoterma (Ox 100 h)

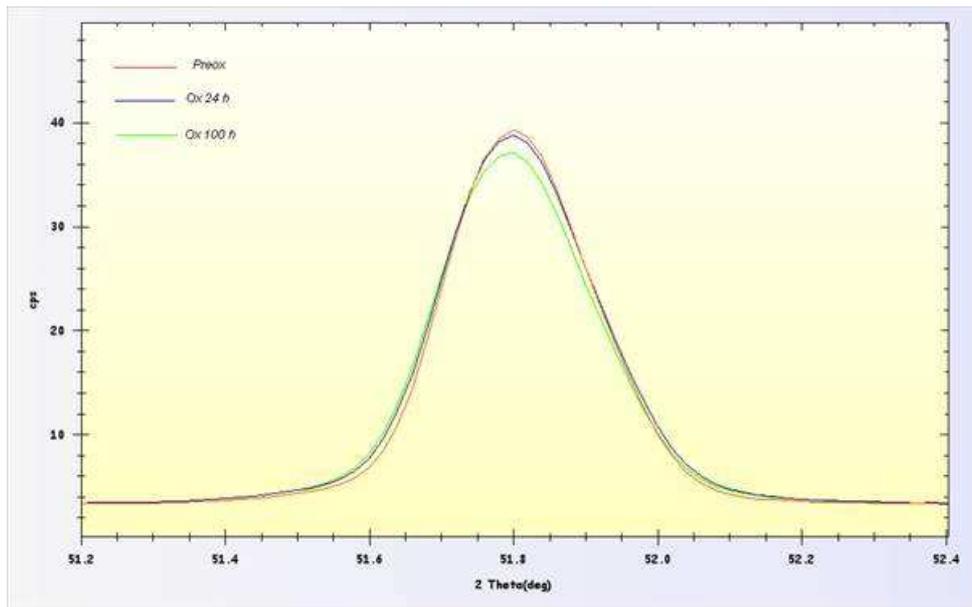


Figura 16 – Comparazione del profilo del picco (211) della fase FeAl fra il rivestimento alluminuro su 9%Cr tal quale (Preox,) dopo 24 ore di ossidazione isoterma (Ox 24 h) e dopo 124 ore di ossidazione isoterma (Ox 100 h)

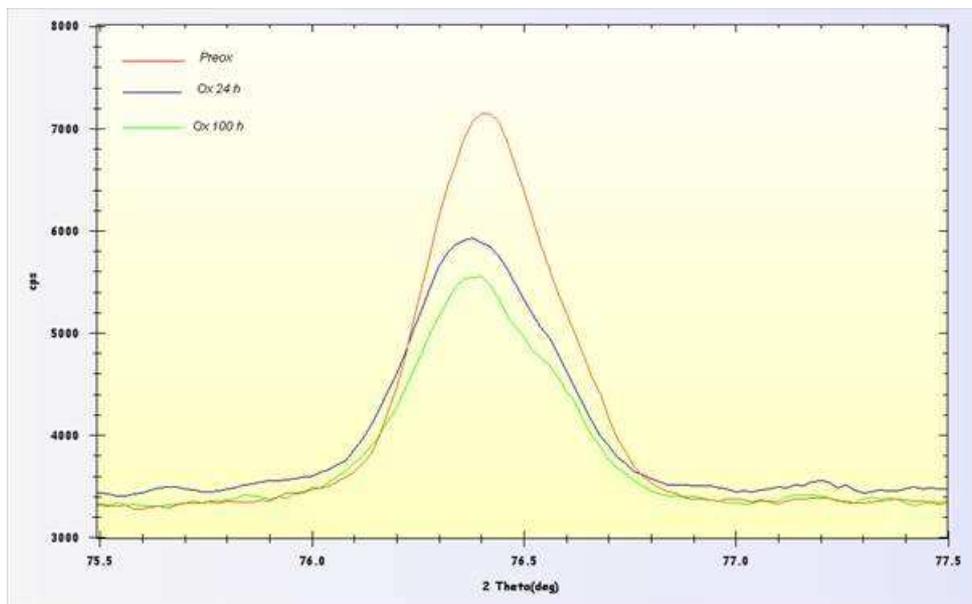


Figura 17 – Comparazione del profilo del picco (200) della fase FeAl fra il rivestimento alluminuro su 9%Cr tal quale (Preox,) dopo 24 ore di ossidazione isoterma (Ox 24 h) e dopo 124 ore di ossidazione isoterma (Ox 100 h)

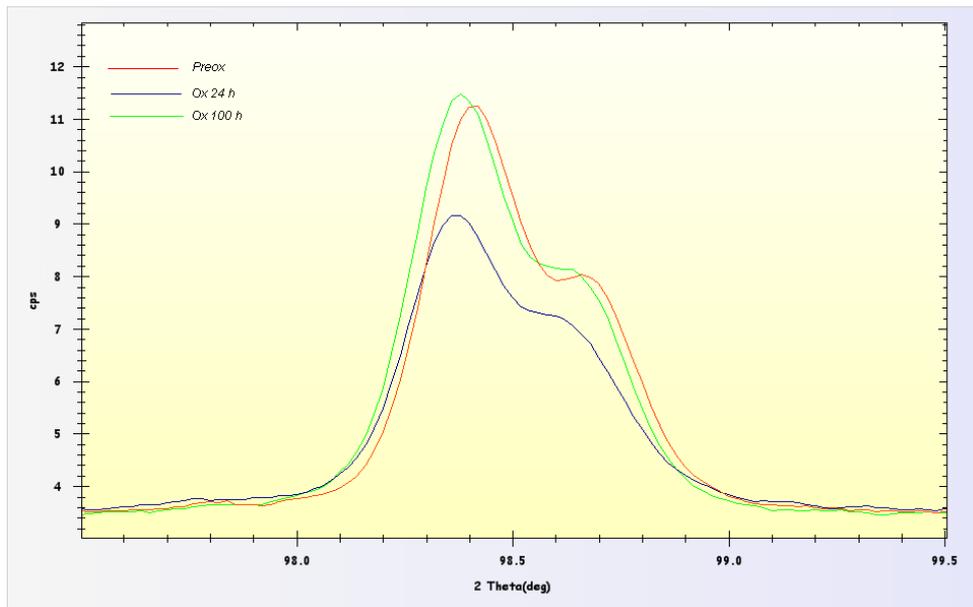


Figura 18 – Comparazione del profilo del picco (211) della fase FeAl fra il rivestimento alluminuro su 9%Cr tal quale (Preox,) dopo 24 ore di ossidazione isoterma (Ox 24 h) e dopo 124 ore di ossidazione isoterma (Ox 100 h)

La sezione metallografica del campione di 9%Cr alluminizzato esposto ad entrambi gli *step* di ossidazione isoterma è stata preparata presso CSM e sottoposta ad analisi SEM – EDS presso ENEA – CR Casaccia.

Sulla superficie del provino appare un film di spessore ridotto (Figura 19), stimabile ad un valore di circa 90 nm (Figura 20), ben adeso lungo la superficie del rivestimento che appare uniformemente coperta dal film. L'analisi EDS del film (Figura 21, rif. spectrum 5) indica, accanto agli elementi che costituiscono il rivestimento, la presenza in esso di ossigeno e l'arricchimento in Al rispetto al contenuto medio di questo elemento nel rivestimento (Figura 21, rif. spectrum 7).

Il carattere semiquantitativo dell'analisi EDS e lo spessore molto ridotto del film non permettono di determinare con esattezza la composizione dell'ossido. L'incremento di peso misurato per il campione ossidato al termine del II *step* di ossidazione risulta superiore a quello stimabile in base allo spessore del film di ossido, se considerato interamente costituito da Al_2O_3 , in base all'equazione:

$$(A) \Delta m = t \times d \times S$$

dove Δm è l'incremento di peso dovuto alla crescita del film di ossido, t è lo spessore del film di ossido, d la densità dell'ossido, valutabile per l'allumina nell'intervallo (3,4 – 3,9) gcm^{-3} , S la superficie del provino ricoperta dal film di ossido. L'incremento di peso stimato in base all'equazione (A) assumendo un film di ossido di spessore pari a 90 nm è infatti pari a 0,0004 g, mentre l'incremento misurato è stato pari a 0,0016 g. Il peso maggiore misurato a seguito dell'accrescimento del film può essere attribuito alla presenza in esso di Cr, di cui è nota da letteratura la capacità di agevolare la formazione rapida di film di allumina sulle leghe base $FeAlCr^5$.

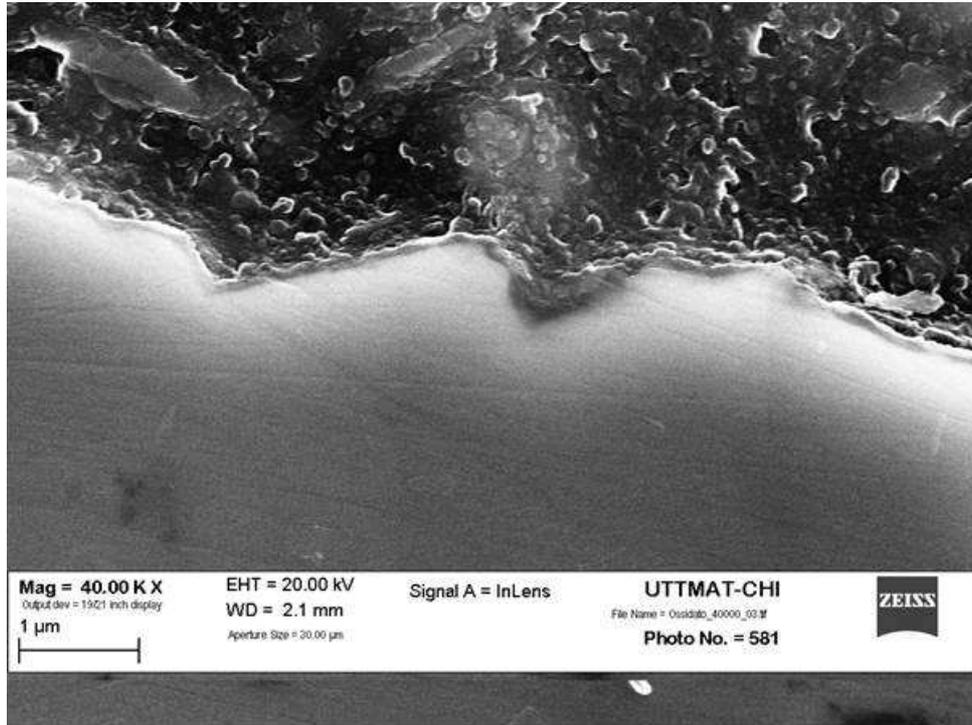


Figura 19 – Analisi SEM (40000X) sezione campione 9%Cr alluminizzato dopo ossidazione isoterma (124 ore)

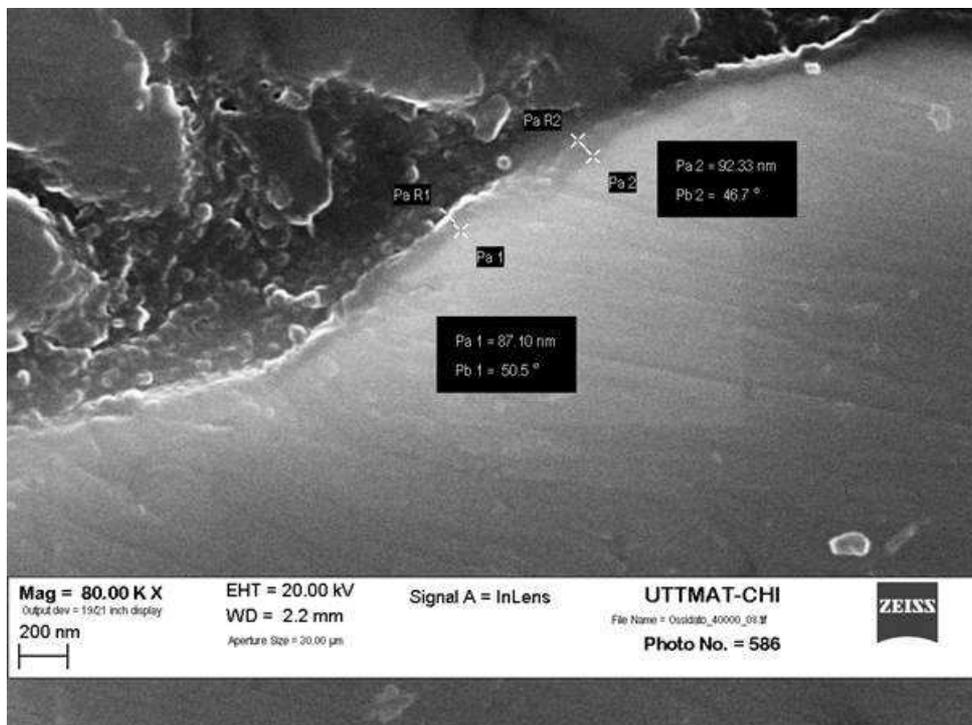


Figura 20 – Analisi SEM (80000X) sezione campione 9%Cr alluminizzato dopo ossidazione isoterma (124 ore)

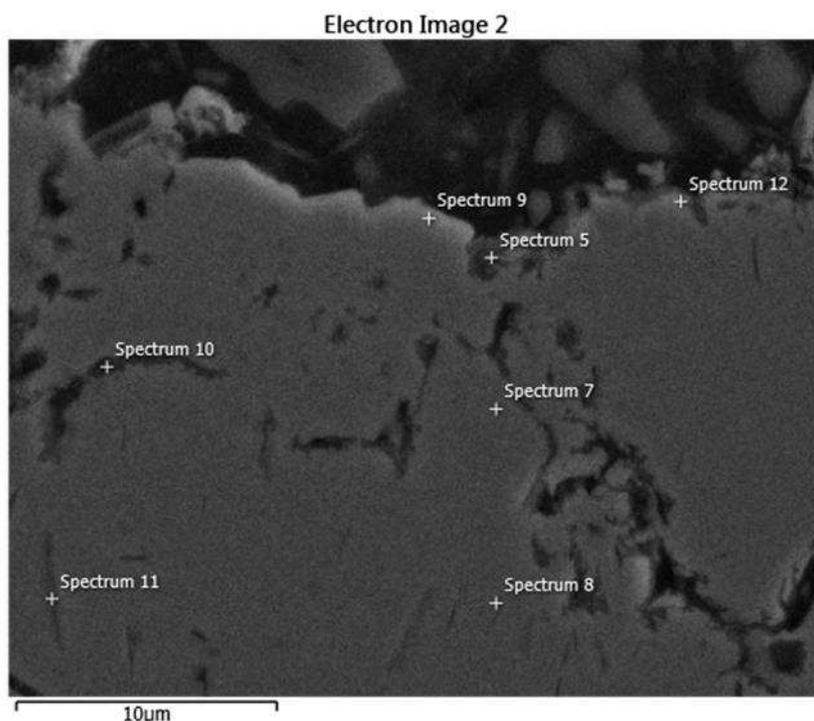


Figura 21 – Analisi SEM – EDS sezione campione 9%Cr alluminizzato dopo ossidazione isoterma (124 ore)

Element	Line Type	Apparent Concentration	k Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Standard Label	Factory Standard	Standard Calibration Date
O	K series	0.22	0.00075	13.97	0.21	SiO2	Yes	
Al	K series	0.14	0.00101	19.22	0.15	Al2O3	Yes	
Ca	K series	0.00	0.00003	0.24	0.05	Wollastonite	Yes	
Cr	K series	0.07	0.00075	5.68	0.10	Cr	Yes	
Fe	K series	0.69	0.00687	60.89	0.23	Fe	Yes	
Total:				100.00				

Analisi EDS rif. spectrum 5 Figura 21

Element	Line Type	Apparent Concentration	k Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Standard Label	Factory Standard	Standard Calibration Date
Al	K series	0.11	0.00080	12.92	0.14	Al2O3	Yes	
Si	K series	0.00	0.00001	0.17	0.05	SiO2	Yes	
V	K series	0.00	0.00004	0.24	0.06	V	Yes	
Cr	K series	0.13	0.00126	7.05	0.11	Cr	Yes	
Fe	K series	1.18	0.01181	78.55	0.23	Fe	Yes	
Ni	K series	0.00	0.00005	0.35	0.11	Ni	Yes	
Mo	L series	0.01	0.00008	0.72	0.15	Mo	Yes	
Total:				100.00				

Analisi EDS rif. spectrum 7 Figura 21

III - Conclusioni

Il rivestimento alluminuro su acciaio 9%Cr prodotto attraverso processo di *pack cementation* risulta costituito da FeAl, come fase principale, con presenza di Cr.

Il depauperamento di Al del rivestimento alluminuro su 9%Cr durante l'ossidazione isoterma può essere causata sia dalla formazione del film di ossido sulla superficie, sia dalla migrazione di Al verso l'interno del substrato.

Nel test di ossidazione isoterma in aria (630 °C, step I = 24 ore, step 2 = 100 ore) il rivestimento alluminuro ha mostrato una cinetica di ossidazione di tipo parabolico. Questa indica la formazione da parte del rivestimento di un film di ossido protettivo, capace di fermare i processi di ossidazione/corrosione.

Al termine del II *step* di ossidazione (124 ore di esposizione totale), sulla superficie del provino è evidenziabile un film di spessore ridotto stimabile ad un valore di circa 90 nm, ben adeso lungo la superficie del rivestimento che appare uniformemente coperta da questo. L'analisi EDS e le misure di variazione di peso suggeriscono esso sia composto da ossido di alluminio con presenza di cromo. Il dato si accorda con quanto noto da letteratura relativamente al sistema Fe – Al – Cr, che risulta favorito nella formazione di allumina, in seguito ad ossidazione a caldo, dalla presenza di Cr.

L'aspetto presentato dalla superficie del provino ossidato all'analisi allo stereomicroscopio, al termine del I *step* e del II *step* di ossidazione isoterma, indica una superficie non modificata dal trattamento di ossidazione, in accordo con la presenza di un film di ossido di spessore ridotto.

Dai due possibili processi di depauperamento di Al, ossidazione del rivestimento e diffusione di Al verso l'interno del substrato, ci si aspetta la comparsa di picchi attribuibili alla fase allumina e la variazione dei picchi attribuibili alla fase FeAl. L'analisi XRD eseguita al termine di ciascuno *step* di ossidazione indica assenza di variazioni nella composizione del rivestimento, cioè l'assenza di fenomeni evidenti di interdifferusione, e la crescita di film di ossido di spessore estremamente ridotto.

Bibliografia

- (1) A.K. Rivai, M. Takahashi *Journal of Nuclear Materials* 398 (2010) 146 - 152
- (2) E. Yamaki, M. Takahashi *Journal of Nuclear Science and Technology* vol. 48, No. 5, 797 - 804 (2011)
- (3) A. Weisenburger, A. Heinzl, G. Muller, H. Muscher, A. Rousanov *Journal of Nuclear Materials* 376 (2008) 274 – 281
- (4) E. Yamaki - Irisawa, S. Numata, M. Takahashi *Progress in Nuclear Energy*, vol. 53, 7 (2011) 1066 – 1072
- (5) Z. Liu, W. Gao, *Oxidation of Metals*, vol.54, 3-4, 189 - 209



CSM
Centro Sviluppo Materiali
materials, technology & innovation

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 è 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 è 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.

centrosviluppomateriali.com

THE CONTENT OF THIS DOCUMENT IS CONFIDENTIAL
AND IS RESERVED FOR THE CUSTOMER ONLY