



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie,
l'energia e lo sviluppo economico sostenibile



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO



Ricerca di Sistema elettrico

Report sulla Caratterizzazione delle Proprietà Meccaniche di Ricoperture per Applicazioni Nucleari

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



Report sulla Caratterizzazione delle Proprietà Meccaniche di Ricoperture per Applicazioni Nucleari

F. Nanni, F.R. Lamastra, G. Forasassi, M. Bragaglia - 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 DELLE PROPRIETÀ MECCANICHE DI RICOPERTURE PER APPLICAZIONI NUCLEARI

Ente emittente CIRTEN

PAGINA DI GUARDIA

Descrittori

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

Sommario

In questo report sono riportati, descritti e discussi i risultati relativi alla caratterizzazione meccanica di rivestimenti PLD di allumina realizzati da IIT e di Diffusion Coating di FeAl ottenuti via Pack Cementation da CSM, su substrati in acciaio 15-15 Ti.

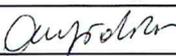
Note

Rapporto emesso da CIRTEN.

Autori:

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

Copia n.
In carico a:

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



CIRTEN

Consorzio Interuniversitario per la Ricerca Tecnologica Nucleare

UNIVERSITÀ DI ROMA TOR VERGATA

**REPORT SULLA CARATTERIZZAZIONE DELLE
PROPRIETÀ MECCANICHE DI RICOPERTURE PER
APPLICAZIONI NUCLEARI**

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

CERSE-UNIPI RL 1538/2014

PISA, 6 Settembre 2014

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

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

1. Introduzione

In questo report sono riportati, descritti e discussi i risultati relativi alla caratterizzazione meccanica di rivestimenti PLD di allumina realizzati da IIT e di *Diffusion Coating* di FeAl ottenuti *via Pack Cementation* da CSM, su substrati in acciaio 15-15 Ti.

- I campioni PLD oggetto di studio sono 3, tutti costituiti da un rivestimento di allumina di spessore pari a 1.3 μm e da un bonding layer nanometrico di FeCrAlY su 15-15 Ti. Un campione è stato caratterizzato *as prepared*, il secondo dopo irraggiamento ionico a 50 dpa, il terzo dopo irraggiamento ionico a 150 dpa.
- I *Diffusion Coating* sottoposti ad indagine sono riportati in Tab. 1

Tab.1 Nomenclatura e parametri di processo dei *Diffusion Coating* su 15-15 Ti ottenuti *via Pack Cementation*

Nomenclatura	Attivatore	T (°C)	t(ore)
Dep.01-14 Camp. 3A	NH ₄ F	940	3
Dep.01-14 Camp. 3B	NH ₄ F	940	3
Dep.02-14 Camp. 4A	NH ₄ F	940	6
Dep.02-14 Camp. 4B	NH ₄ F	940	6
Dep.04-14 Camp. 7A	NH ₄ Cl	940	6
Dep.04-14 Camp. 7B	NH ₄ Cl	940	6

Nota: i provini di tipo A e B sono stati realizzati *via pack cementation* della superficie del substrato, ottenuta sezionando l'acciaio 15-15 Ti rispettivamente parallelamente e perpendicolarmente alla direzione di laminazione a freddo.

Preliminarmente alla caratterizzazione meccanica i campioni sono stati analizzati attraverso diffrazione a raggi X e microscopia a scansione elettronica abbinata a microanalisi EDS in modo da poter investigare come aspetti morfologici/microstrutturali influenzano le proprietà meccaniche.

In dettaglio,

i campioni PLD sono stati sottoposti a misure di:

- diffrazione a raggi X (XRD X'Pert Philips) per identificare la presenza e tipologia di eventuali fasi cristalline;
- osservazioni al microscopio elettronico a scansione abbinate a microanalisi EDS (FEG-SEM Leo Supra 35) per investigare la morfologia, l'omogeneità e l'uniformità dei rivestimenti e per rilevare eventuali danneggiamenti causati dall'irraggiamento.
- test di microdurezza Vickers e nanoindentazioni
- prove di scratch per valutare l'adesione dei rivestimenti al substrato.

I *diffusion coatings* sono stati sottoposti a misure di:

- diffrazione a raggi X (XRD X'Pert Philips) per identificare le fasi cristalline eventualmente formatasi durante il processo di *Pack Cementation* e per verificare l'assenza di AlF_3 e $AlCl_3$ indicativa di un' alluminizzazione efficiente.
- osservazioni al microscopio elettronico a scansione in superficie e in sezione abbinate a microanalisi EDS (FEG-SEM Leo Supra 35) per investigare la morfologia, la microstruttura, la composizione elementare e verificare l'assenza degli alogenuri di alluminio.
- test di microdurezza Vickers in sezione per valutare l'effetto della diversa composizione lungo la sezione sulle proprietà meccaniche.

2. Rivestimenti PLD di Al_2O_3

2.1 Analisi XRD

Le fasi presenti sono state identificate mediante diffrattometria a raggi X (XRD, Philips X'Pert PRO). Gli spettri sono stati acquisiti utilizzando sia l'ottica delle polveri che quella *thin film*, al fine di evidenziare il contributo del rivestimento, nelle seguenti condizioni: sorgente Cu-K α ($\lambda=1.54056$ Å), θ -2 θ scan, 2 θ 10-80°, time per step 2 s, step size 0.02°.

Gli spettri XRD dei 3 campioni (0, 50 e 150 dpa) e del substrato in acciaio 15-15 Ti non rivestito sono riportati nelle figure 1-3.

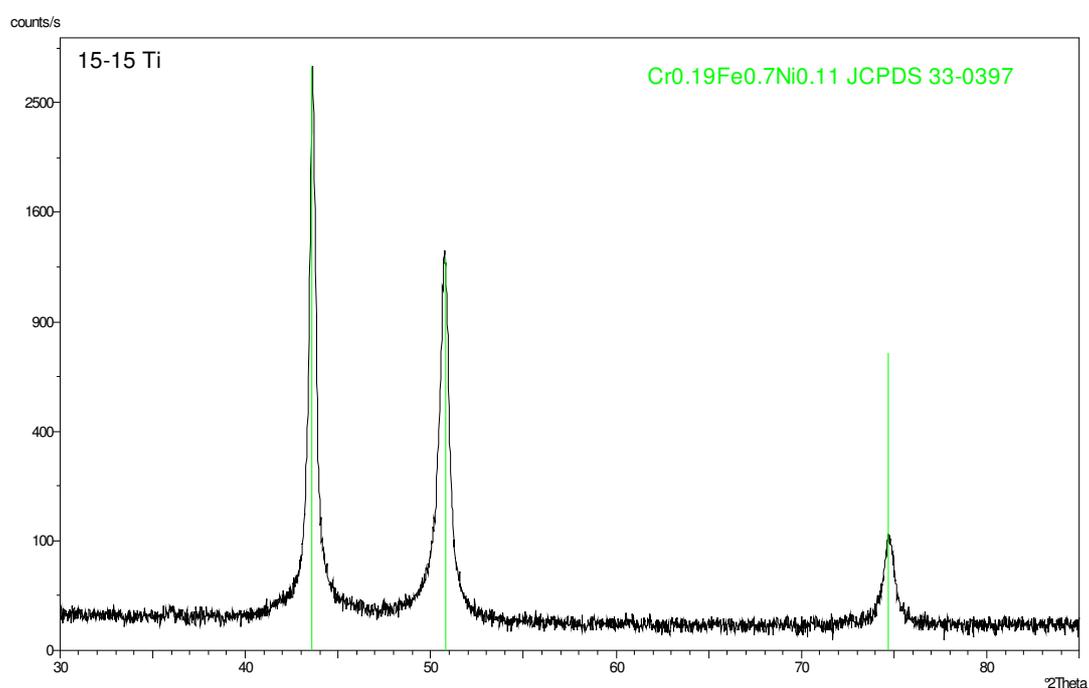


Fig. 1 Pattern di diffrazione del substrato 15-15 Ti acquisito utilizzando l'ottica delle polveri.

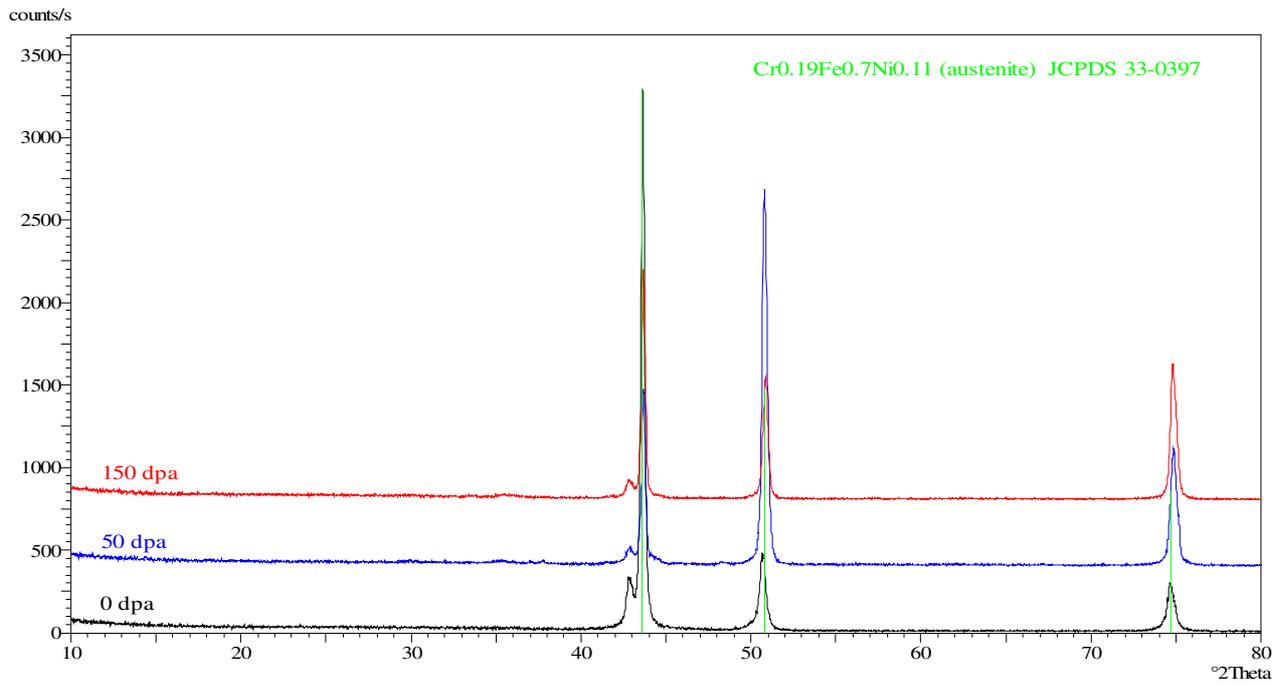


Fig. 2 Pattern di diffrazione dei 3 campioni PLD di Al_2O_3 su 15-15 Ti acquisiti utilizzando l'ottica delle polveri.

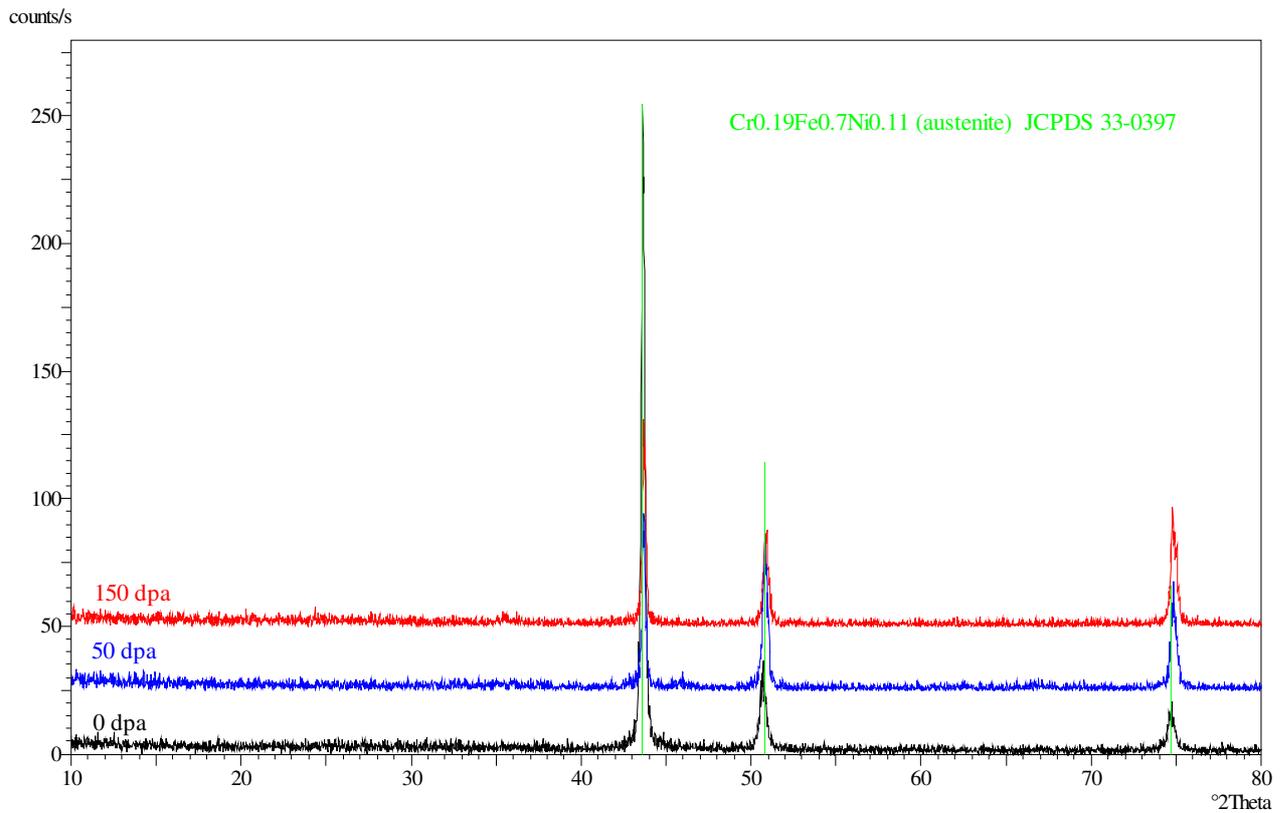


Fig. 3 Pattern di diffrazione dei 3 campioni PLD di Al_2O_3 su 15-15 Ti acquisiti utilizzando l'ottica thin film.

L'analisi XRD effettuata ha messo in evidenza la natura amorfa del rivestimento di allumina prima e dopo irraggiamento. L'irraggiamento non ha indotto variazioni nello spettro del substrato austenitico ((JCPDS 33-0397). E' possibile osservare negli spettri dei 3 campioni, acquisiti con l'ottica polveri, un picco di modesta intensità a 2θ circa 43° (Fig.2). Questo picco, non presente né nello spettro del substrato (Fig. 1) né nei pattern di diffrazione dei 3 campioni registrati con l'ottica film sottile (Fig. 3), è presumibilmente attribuibile al bonding layer di FeCrAlY, la cui scheda JCPDS non è registrata nella database PCPDFWIN.

2.2 Analisi SEM/EDS

In questo paragrafo si riportano i risultati delle indagini micro strutturali condotte sui campioni. Nelle figure 4-10 sono riportate le micrografie SEM delle superfici dei campioni 0, 50 e 150 dpa ottenute a diversi ingrandimenti.

Il campione 0 dpa mostra una superficie generalmente omogenea e compatta. Ad alti ingrandimenti è stato possibile osservare una rara presenza di difetti di crescita, e la formazione di aggregati sferici di particelle di Al_2O_3 immersi nella superficie (Fig 8). L'analisi EDS effettuata in modo puntuale su un aggregato (Fig.8) mostra come picchi principali quelli di Al e O, con bassi conteggi sono presenti anche i picchi degli elementi del substrato a causa del sottile spessore del rivestimento ($1.3 \mu m$).

L'irraggiamento a 50 dpa ha provocato in alcune zone di dimensione pari a qualche μm la rimozione del rivestimento. L'analisi EDS effettuata su una di queste zone mostra i picchi degli elementi del substrato e con un'intensità molto bassa anche il picco di Al, probabilmente attribuibile a residui di rivestimento o al fatto che la rimozione del film non sia completa e uno strato molto sottile di allumina sia ancora presente (Fig. 9).

Nel campione 150 dpa le zone danneggiate sono più numerose e di maggiore dimensione ($10-25 \mu m$). Nelle zone danneggiate è possibile osservare un parziale distacco del rivestimento dal substrato (Fig. 10).

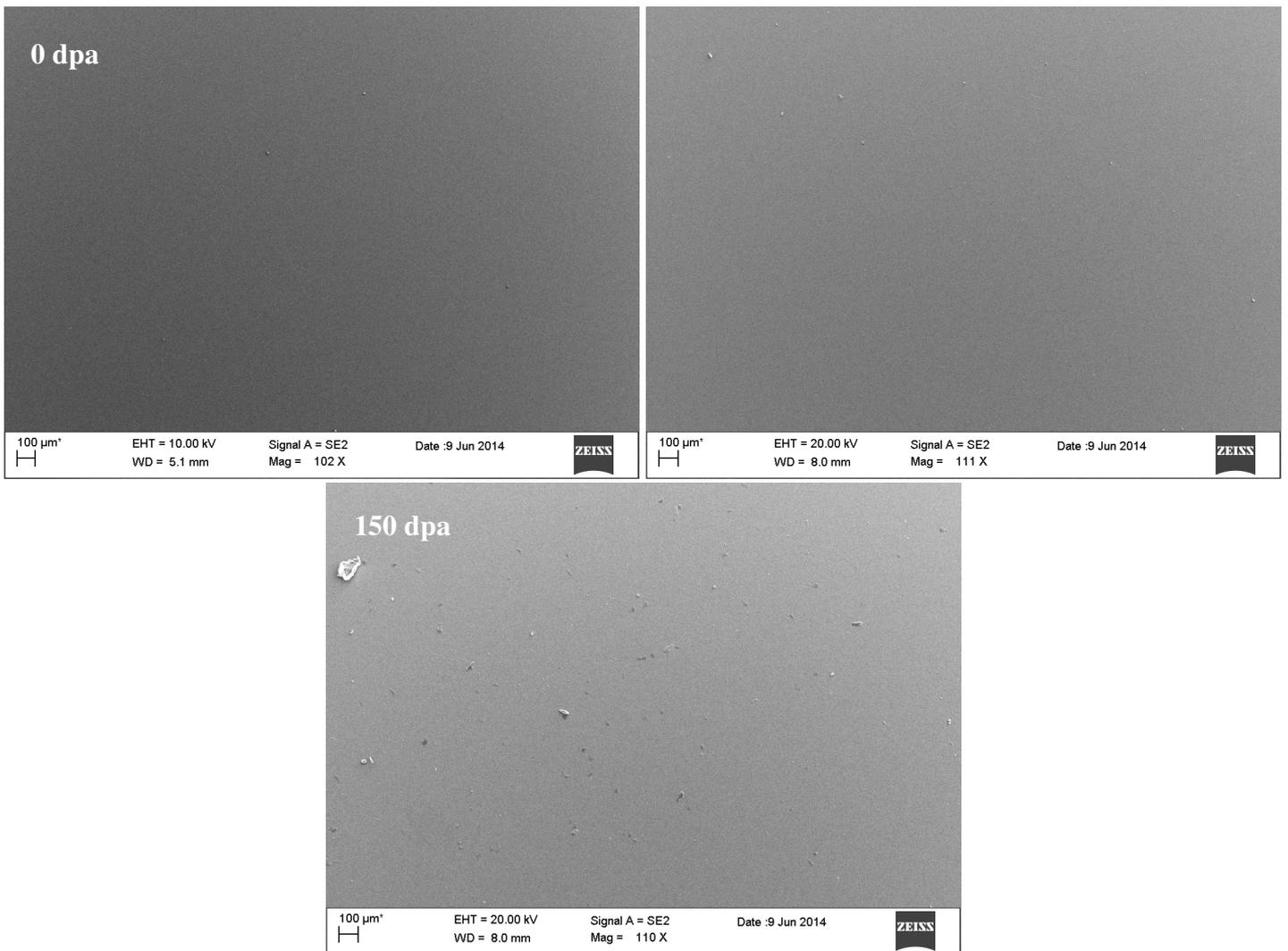


Fig. 4 Micrografie SEM della superficie dei rivestimenti PLD di Al_2O_3 (0, 50 e 150 dpa). Ingrandimento 100 x.

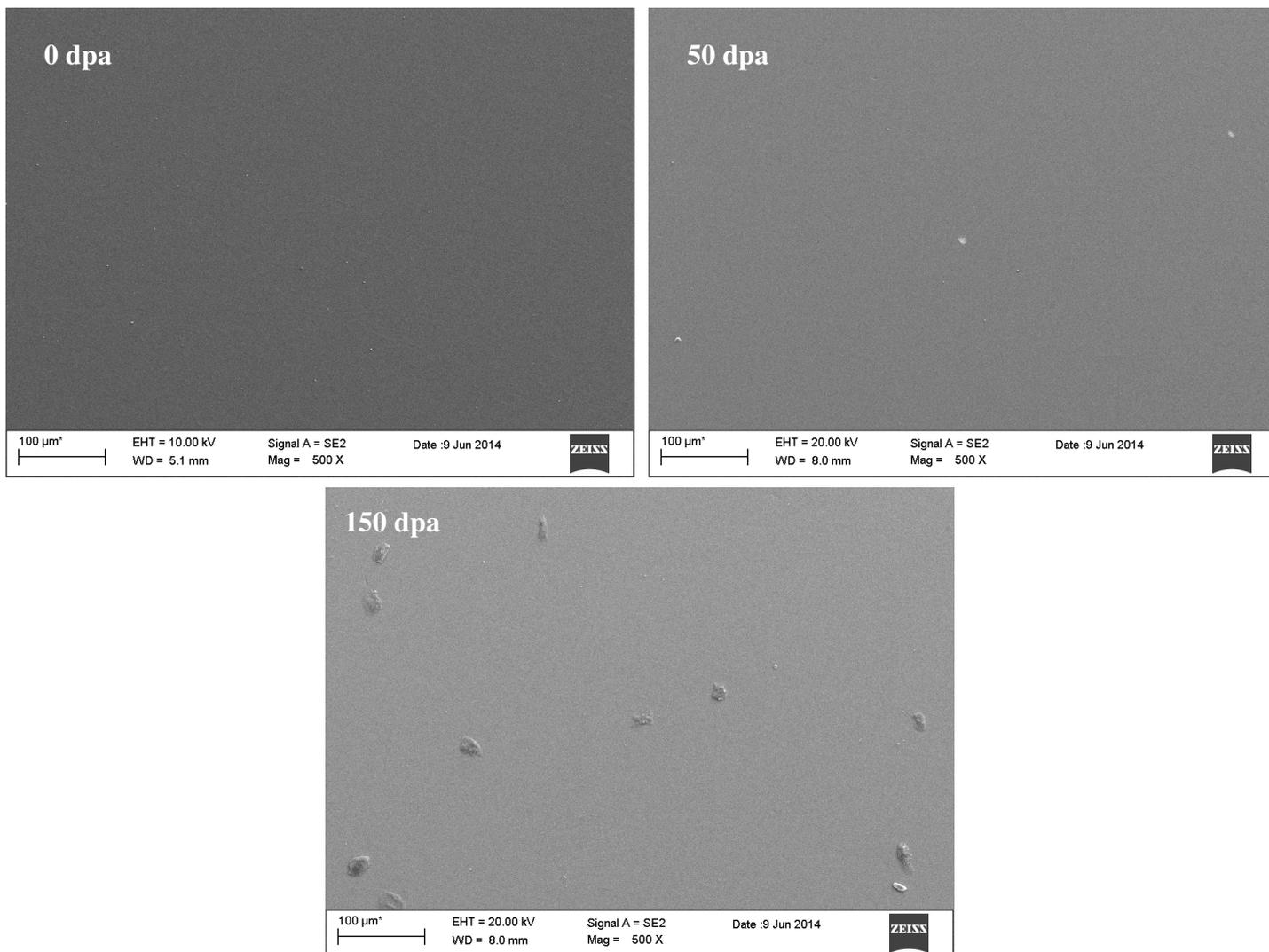


Fig. 5 Micrografie SEM della superficie dei rivestimenti PLD di Al₂O₃ (0, 50 e 150 dpa). Ingrandimento 500 x.

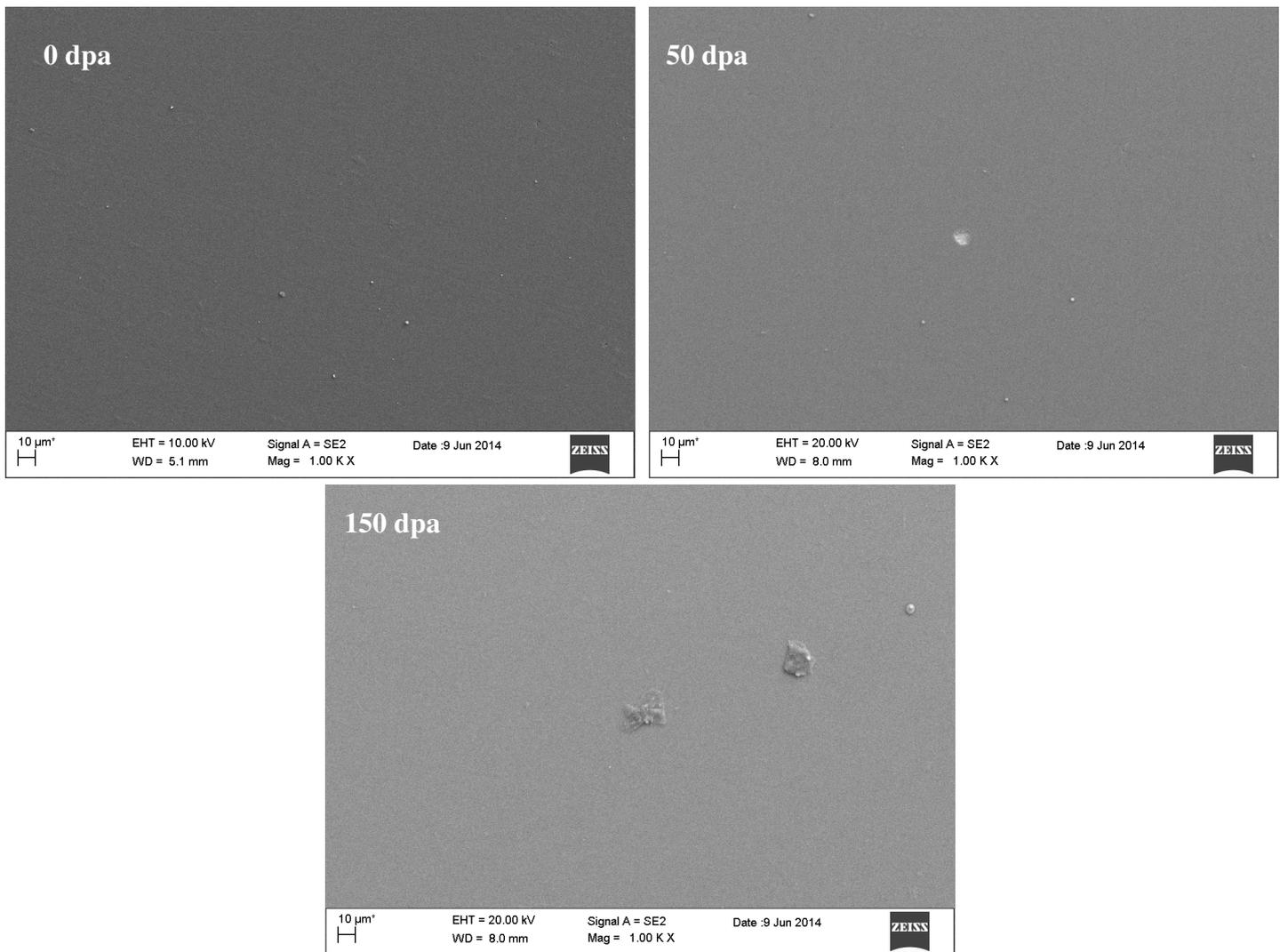


Fig. 6 Micrografie SEM della superficie dei rivestimenti PLD di Al_2O_3 (0, 50 e 150 dpa). Ingrandimento 1k x.

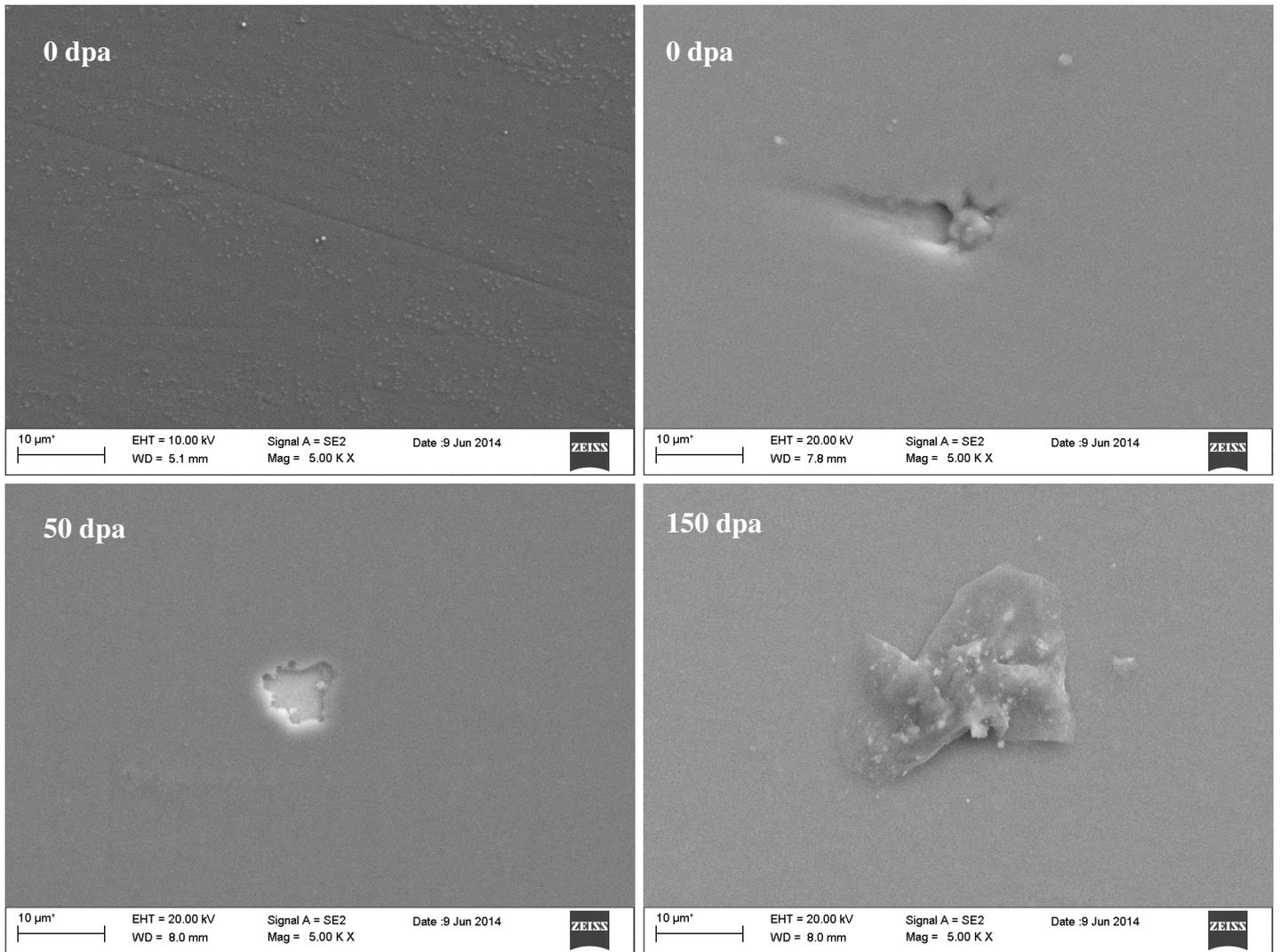


Fig. 7 Micrografie SEM della superficie dei rivestimenti PLD di Al_2O_3 (0, 50 e 150 dpa). Ingrandimento 5 kx.

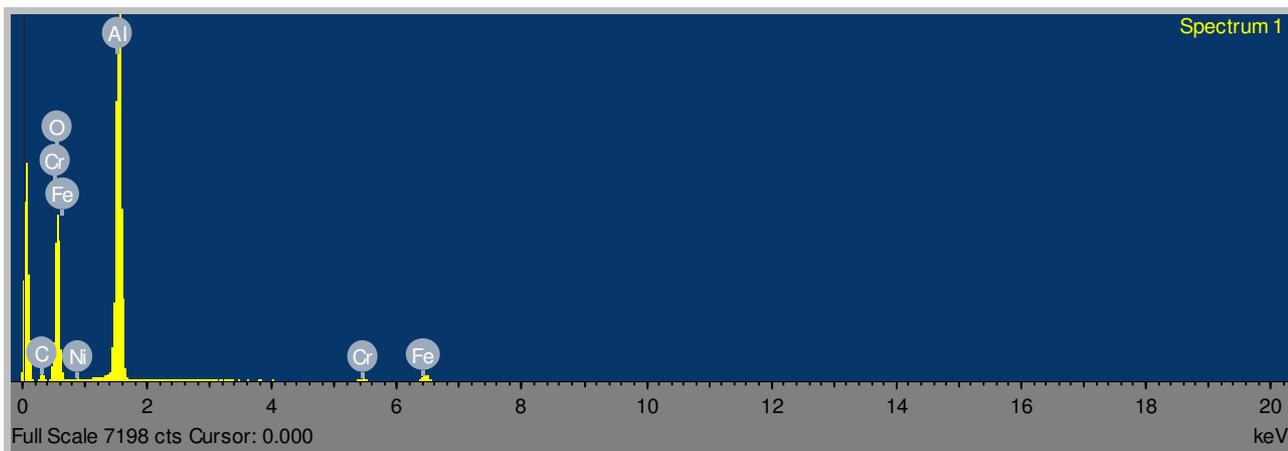
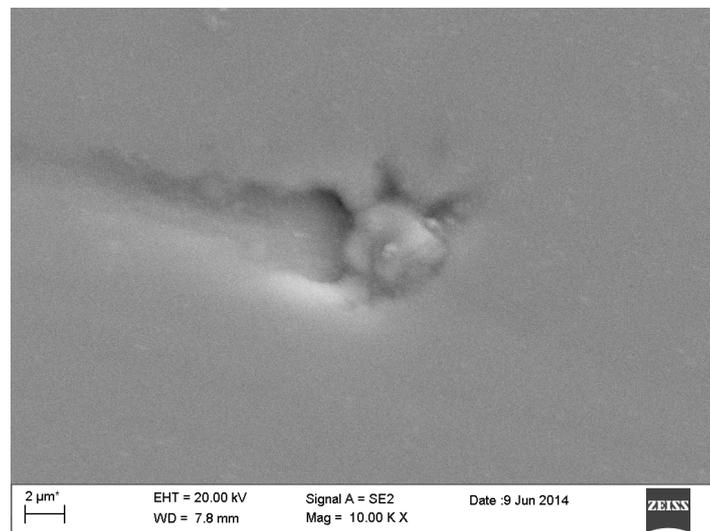
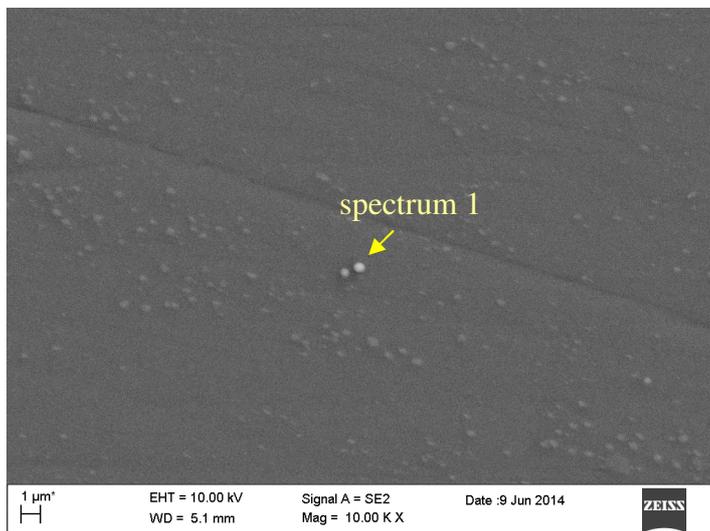


Fig. 8 Micrografie SEM e analisi EDS della superficie del rivestimento PLD di Al_2O_3 0 dpa. Ingrandimento 10 kx.

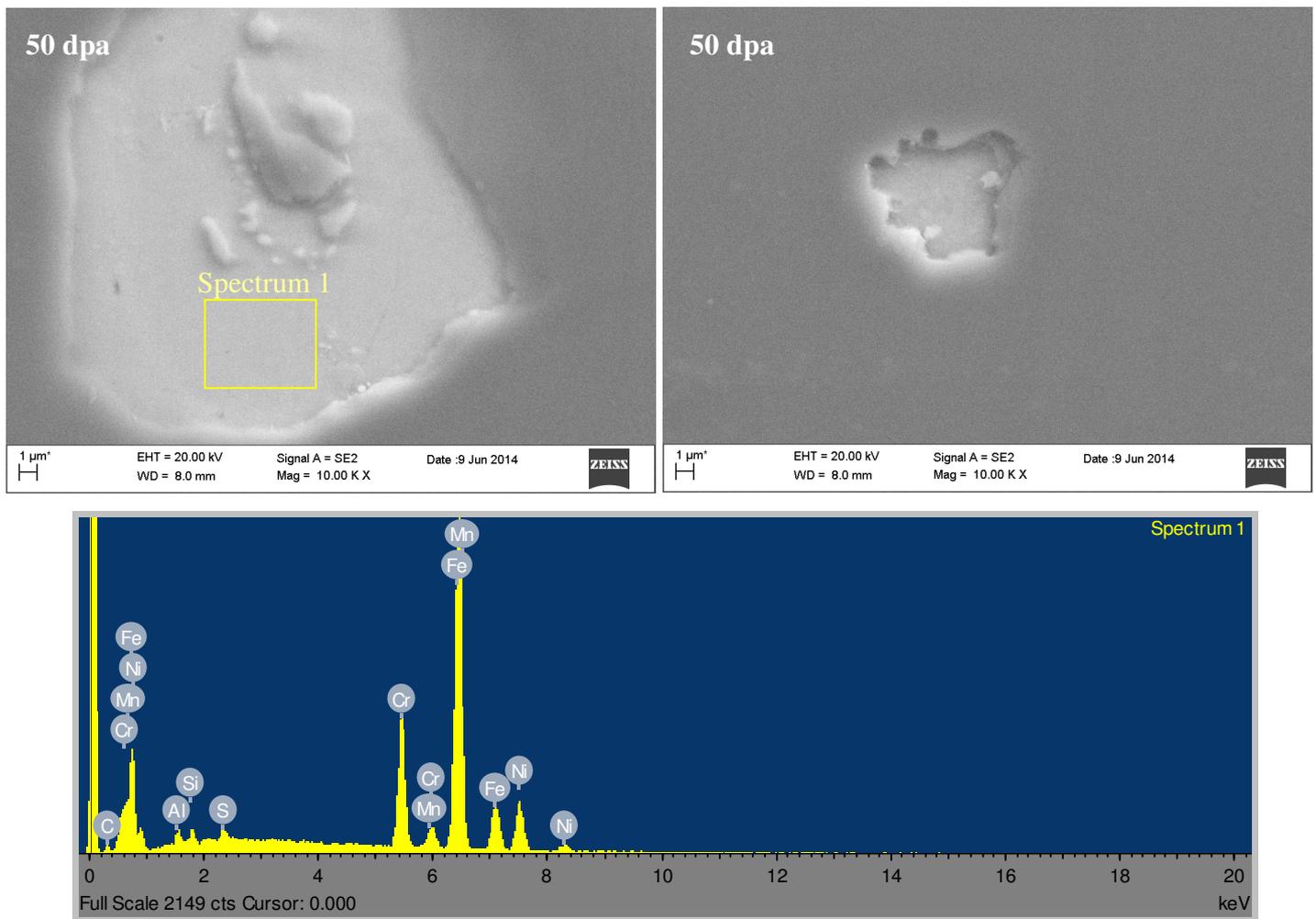


Fig. 9 Micrografie SEM e analisi EDS della superficie del rivestimento PLD di Al_2O_3 50 dpa. Ingrandimento 10 kx.

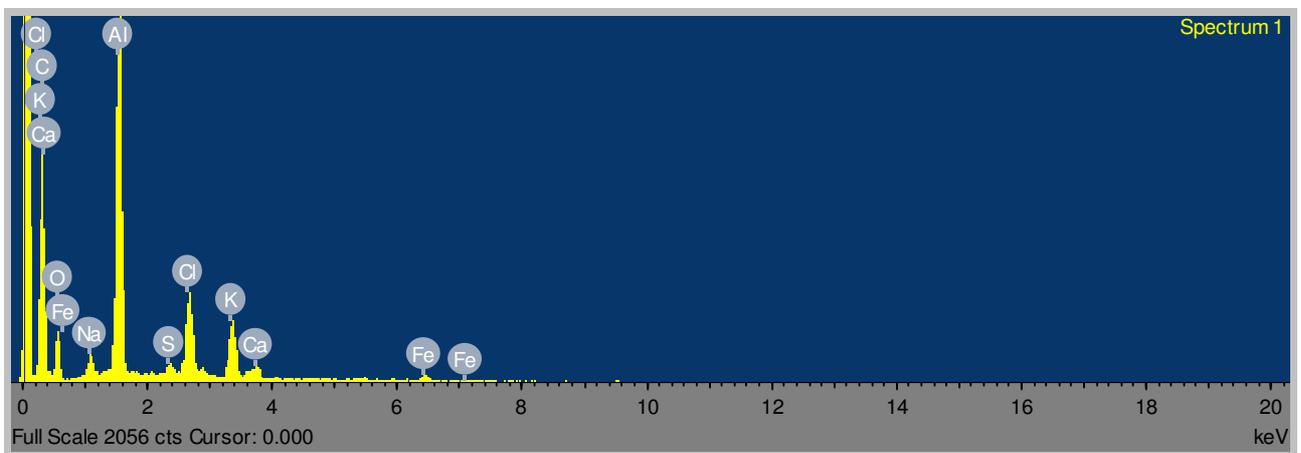
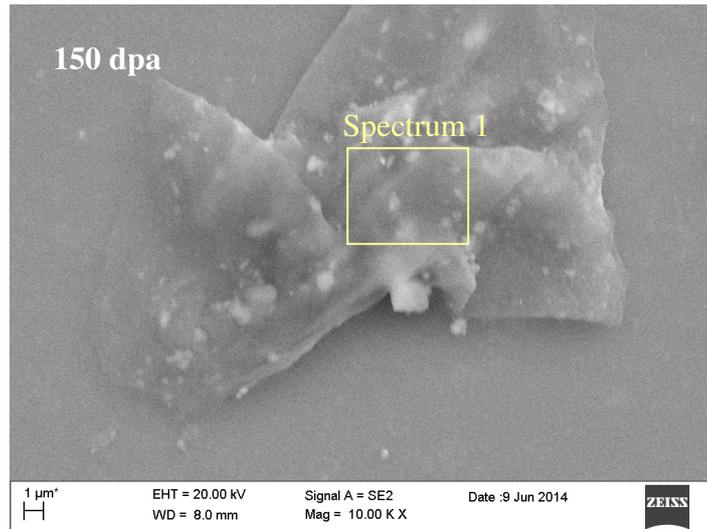
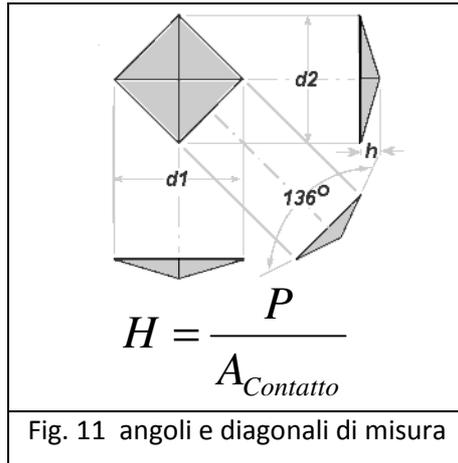


Fig. 10 Micrografie SEM e analisi EDS della superficie del rivestimento PLD di Al_2O_3 150 dpa. Ingrandimento 10 kx.

2.3 Prove di microdurezza Vickers

I campioni PLD di Al_2O_3 sono stati sottoposti a prove di microdurezza Vickers che prevedono l'utilizzo di un penetratore piramidale di diamante a base quadrata, con angolo al vertice di 136° ed elevata finitura superficiale.

Il valore di durezza Vickers che si ricava dalle prove è definito come rapporto tra il carico applicato P espresso in Newton e l'area totale delle quattro superfici S dell'impronta (Fig. 11).



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

dove d è la diagonale dell'impronta.

Per ottenere il valore della durezza di un rivestimento senza che tale valore sia influenzato dalle caratteristiche del substrato è necessario che si soddisfi la condizione che lo spessore del film sia circa dieci volte maggiore della profondità dell'impronta lasciata dal penetratore durante la prova. Gli approcci possibili per valutare la durezza di un rivestimento sono dunque essenzialmente di due tipi:

1. *Thick Coatings* (rivestimenti spessi): la durezza e l'indice *ISE* (*Indentation Size Effect*) vengono misurati direttamente imponendo quei valori di carico che permettono di ottenere un valore prefissato della diagonale di impronta (pari generalmente a $10 \mu\text{m}$).
2. *Thin Coatings* (rivestimenti sottili): per determinare la durezza del rivestimento si deve applicare un modello teorico che tenga presente sia il contributo del rivestimento che quello del substrato.

Poiché i rivestimenti oggetto di questa caratterizzazione sono sottili per ottenere i valori di durezza dei film di Al_2O_3 è stato necessario applicare un modello di calcolo teorico, in particolare quello di Jonsson ed Hogmark.

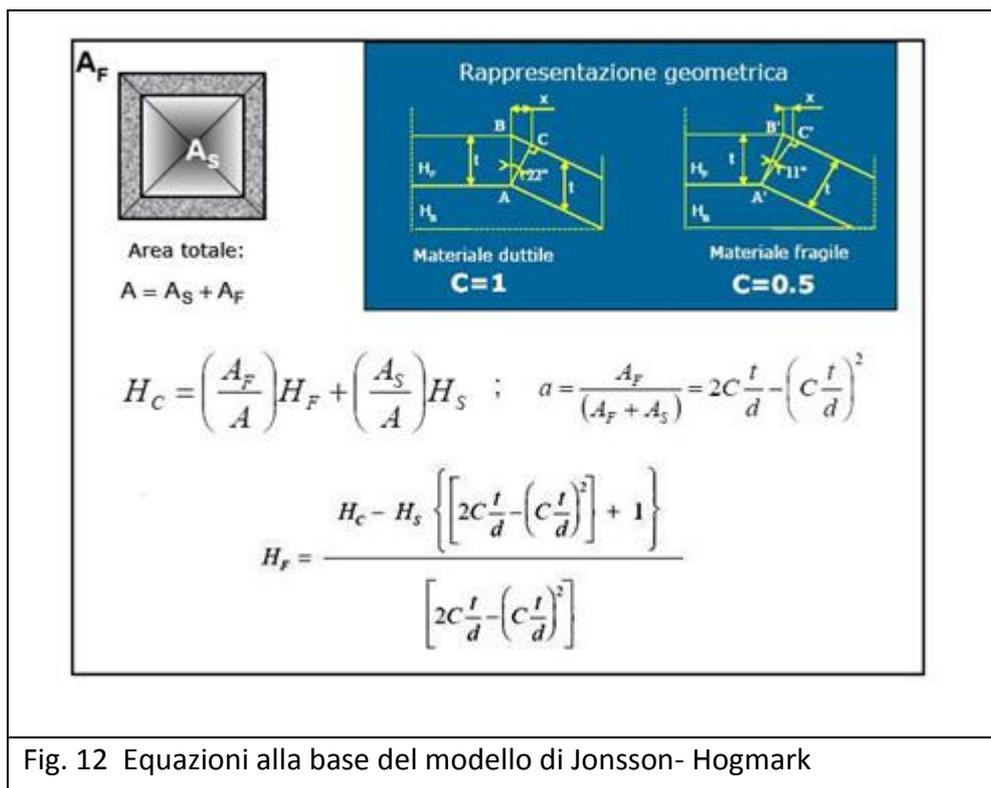
Questo modello permette di ottenere la durezza di un rivestimento essendo note la durezza composita del sistema rivestimento-substrato e la durezza del substrato.

Il modello utilizza un approccio geometrico per separare il contributo del substrato e del rivestimento secondo la legge delle miscele:

$$H_C = \left(\frac{A_F}{A}\right)H_F + \left(\frac{A_S}{A}\right)H_S$$

Dove A_F è l'area dell'impronta relativa al film e A_S l'area relativa al substrato.

Il modello si basa sull'ipotesi fisica che il film non si assottigli durante l'indentazione e che l'energia in gioco venga dissipata attorno alla zona impressa.



Tramite passaggi geometrici è possibile riscrivere l'equazione del rapporto delle aree in funzione dello spessore del film, della diagonale dell'impronta e di un coefficiente C che è a sua volta funzione della duttilità del materiale in esame (Fig. 12).

In tale modo è possibile ottenere l'equazione della durezza del film.

Le prove di microdurezza sono state effettuate seguendo la normativa ASTM E 384 – 99 applicando carichi decrescenti compresi tra gli estremi 2000 e 50 grammi per un intervallo tempo di 30 secondi.

Sono state eseguite un minimo di tre prove per ciascun carico con la finalità di avere valori statisticamente attendibili. In Figura 13 sono riportate micrografie SEM di alcune impronte ottenute nelle prove di micro durezza effettuate sui campioni 0, 50 e 150 dpa. Si può osservare che per il campione 50 dpa valori di carico pari a 2kg e talvolta anche valori pari a 500 g causano una delaminazione del rivestimento nell'intorno dell'impronta. Ciò può essere dovuto alla presenza di quelle zone micrometriche, precedentemente osservate nell'analisi SEM in superficie (Fig. 9), in cui il rivestimento è stato rimosso a seguito del bombardamento, che hanno probabilmente compromesso l'adesione del rivestimento al substrato.

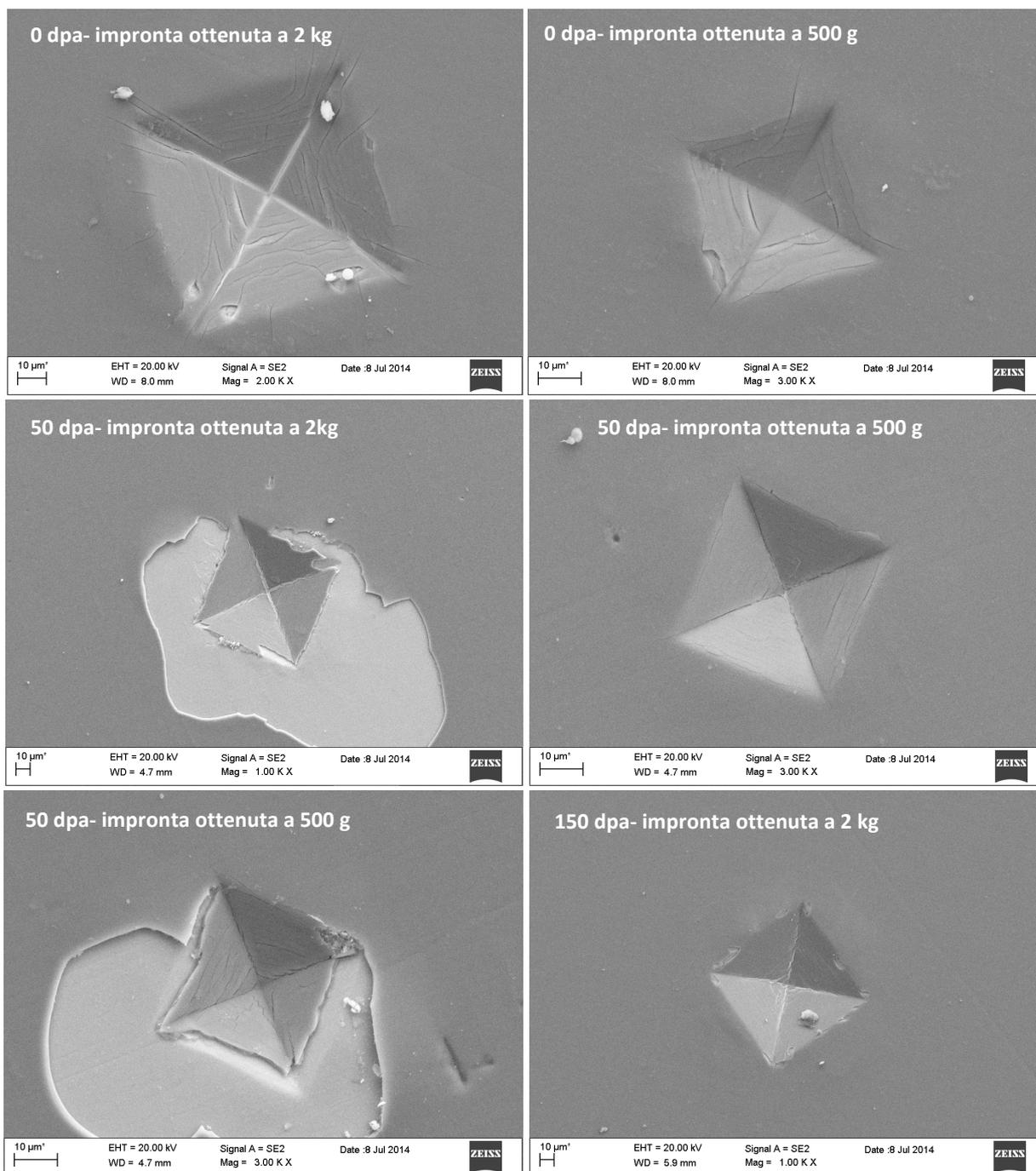


Fig. 13 Micrografie SEM delle impronte ottenute nelle prove di micro durezza effettuate sui campioni 0, 50 e 150 dpa.

Nelle figure 14-19 sono riportati, per ogni tipologia di provino, gli andamenti della microdurezza composita (film-substrato) espressa in GPa e in HV in funzione della dimensione dell'impronta con le relative bande di errore.

Provino Al₂O₃ / 1515Ti 0dpa

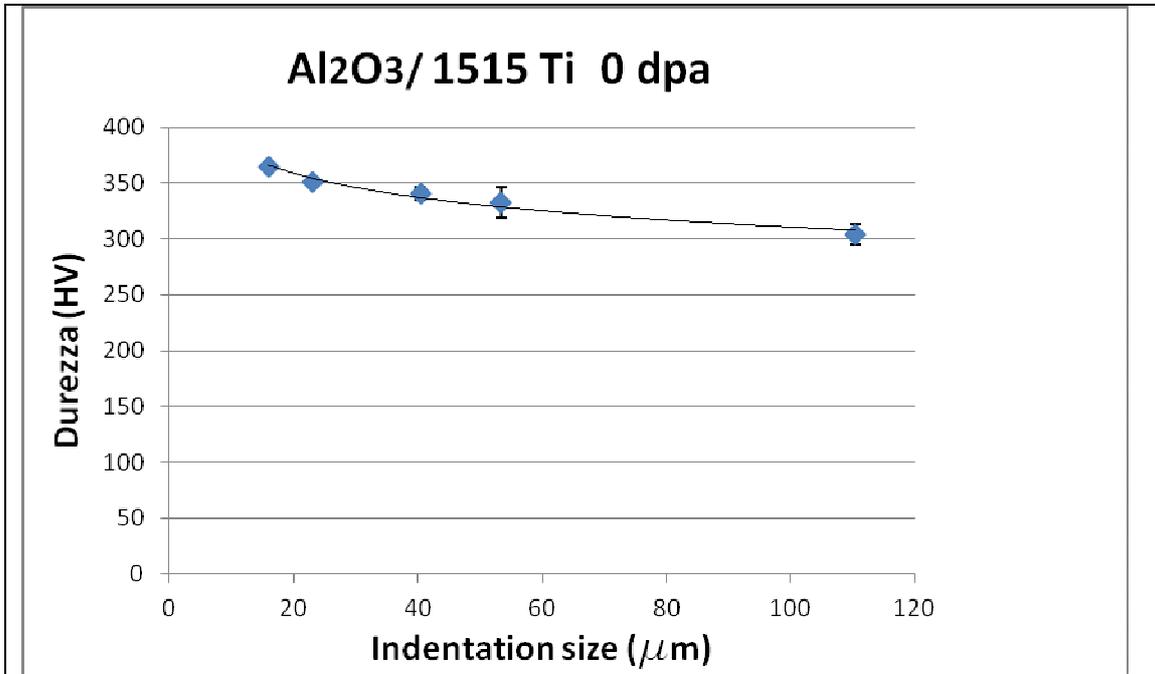


Fig.14 Andamento microdurezza Vickers in funzione della dimensione dell'impronta

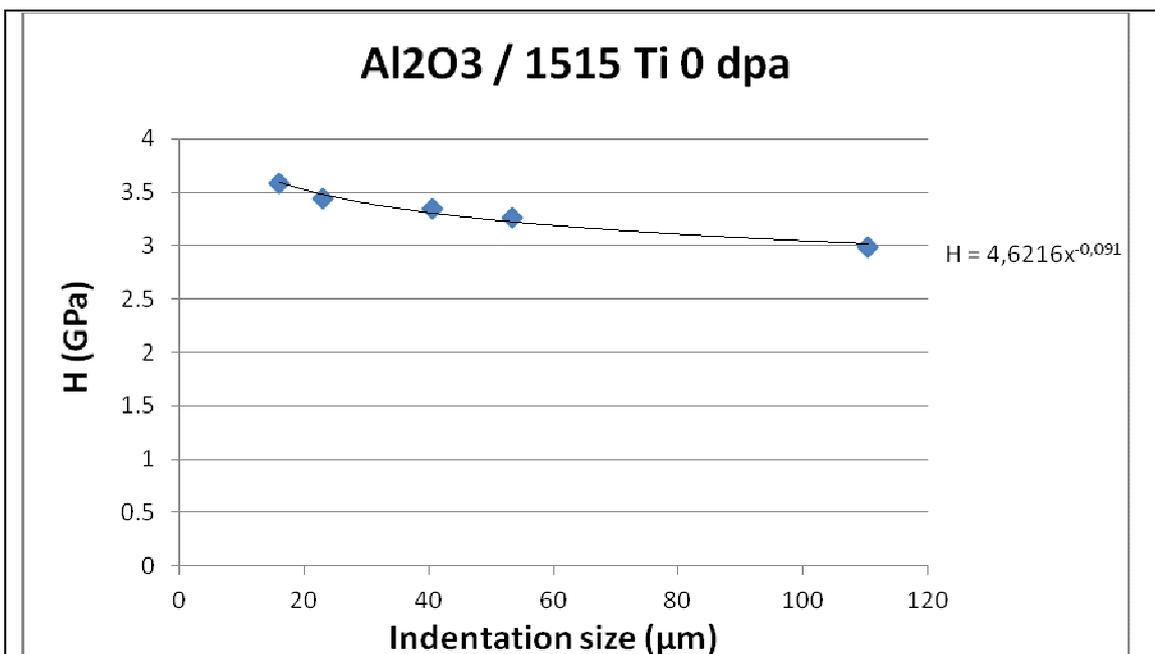


Fig. 15 Andamento microdurezza (GPa) in funzione della dimensione dell'impronta

Provino Al₂O₃ / 1515Ti 50dpa

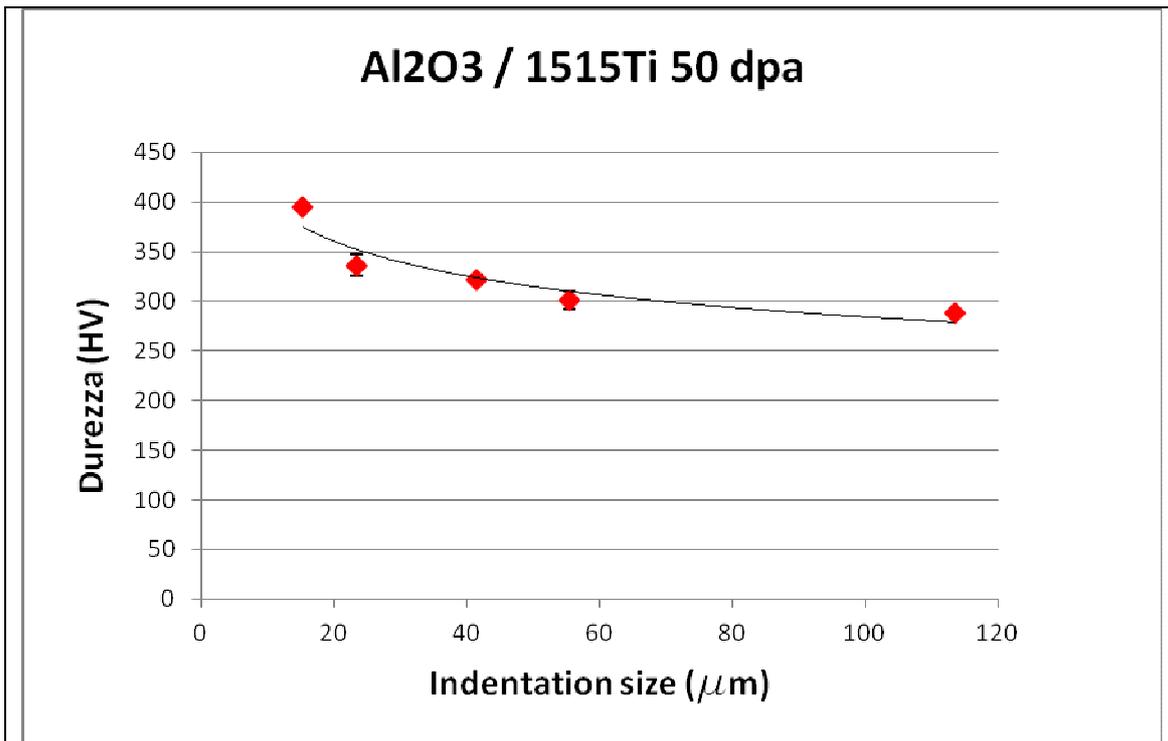


Fig.16 Andamento microdurezza Vickers in funzione della dimensione dell'impronta

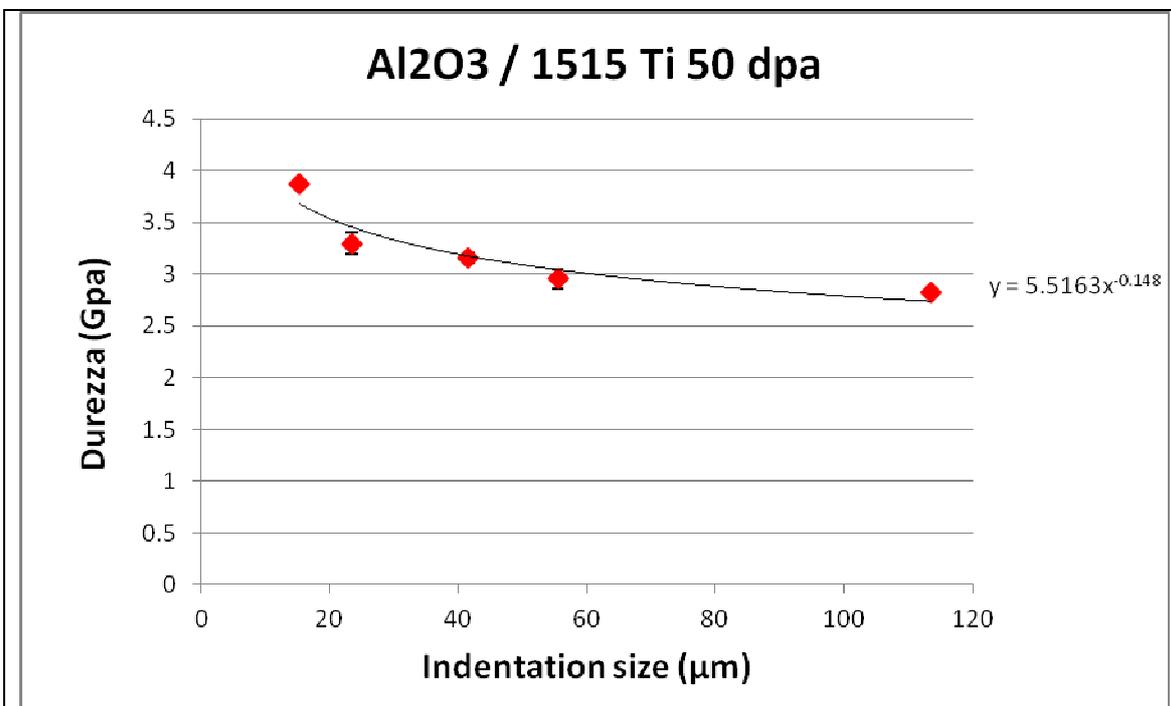


Fig.17 Andamento microdurezza (GPa) in funzione della dimensione dell'impronta

Provino Al₂O₃ / 1515Ti 150dpa

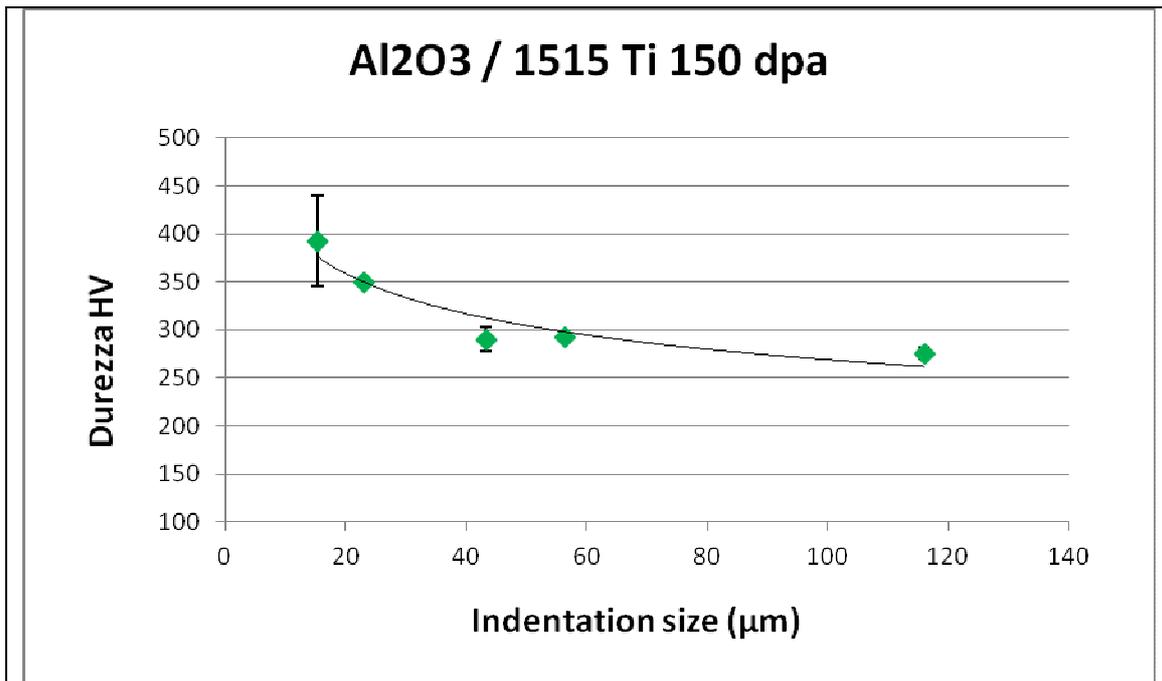


Fig. 18 Andamento microdurezza Vickers in funzione della dimensione dell'impronta

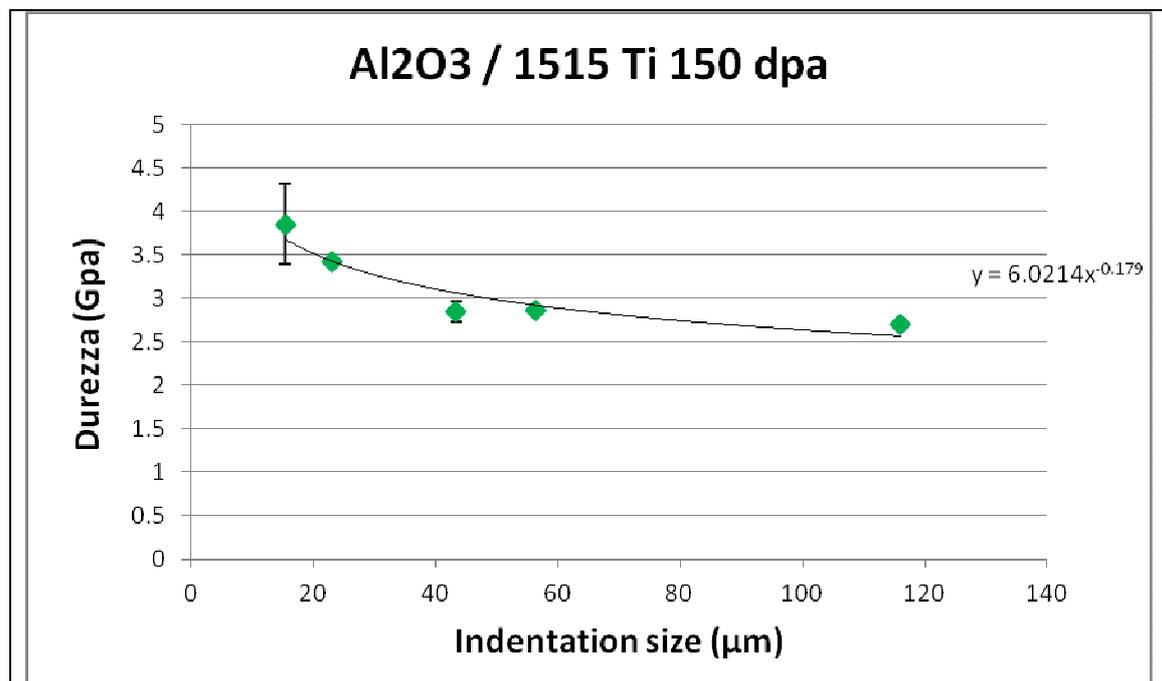


Fig. 19 Andamento microdurezza (GPa) in funzione della dimensione dell'impronta

In fig. 20 vengono messe a confronto le curve H (GPa)- ind.size per i diversi campioni.

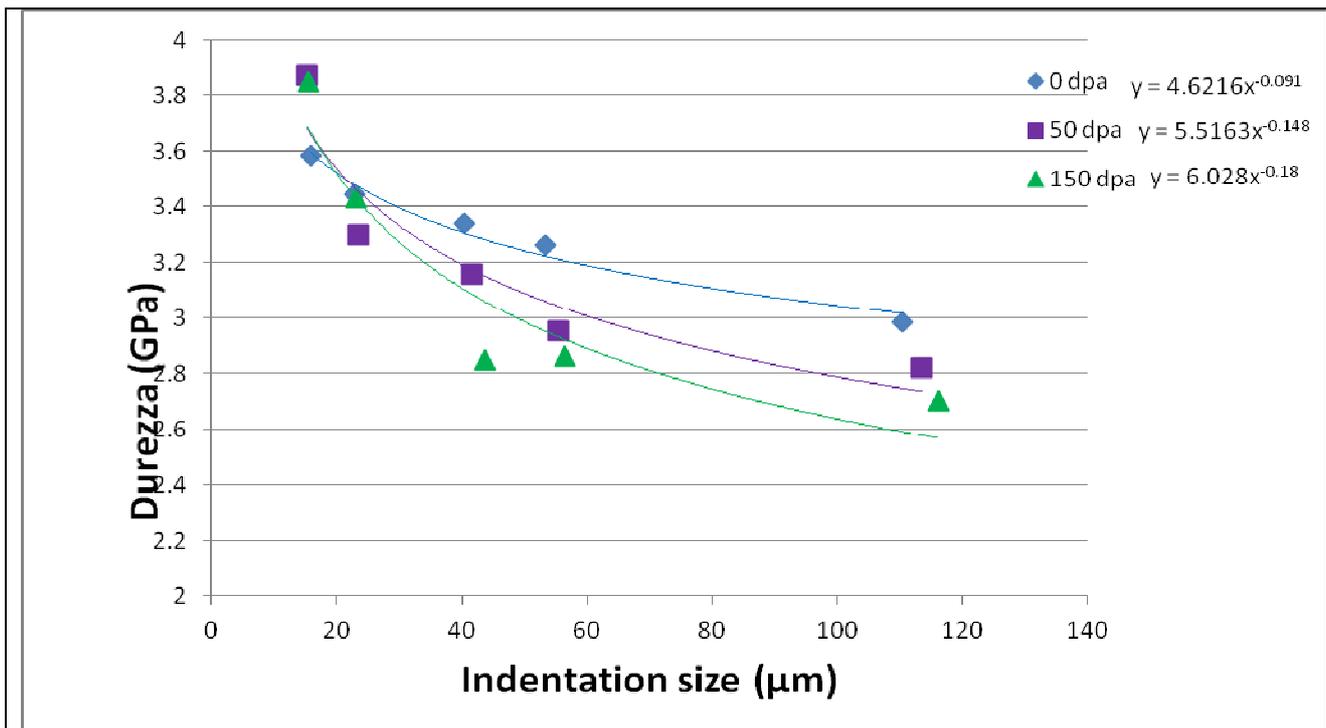


Fig.20 Andamento microdurezze (GPa) in funzione della dimensione dell'impronta per i 3 campioni PLD di Al₂O₃

I punti sperimentali delle curve relative alla durezza espressa in GPa in funzione della dimensione dell'impronta sono stati interpolati tramite il modello di ISE Meyer (Fig. 20) :

$$P = Ad^m$$

Dove m è un esponente detto *Meyer index* o *ISE index* che tiene conto del fatto che sperimentalmente per bassi carichi si ha una sensibile variazione del valore di durezza attribuibile sia all'incrudimento che al recupero elastico del materiale e al differente contributo di film e substrato alla durezza composita.

Tutti i provini mostrano valori di durezza simili. Si osserva inoltre, come atteso, un aumento della durezza al diminuire del carico applicato e conseguentemente al diminuire della dimensione dell'impronta, fenomeno attribuibile ad una minor profondità di penetrazione dell'indentatore e quindi ad una minor influenza del substrato sulla durezza composita.

Si osserva che il campione 0 dpa mostra una minore variazione di valori di durezza in funzione del carico applicato rispetto agli altri due sottoposti a bombardamento ionico.

Ottenuti per i diversi campioni i valori di durezza composita, è stata misurata attraverso prove di microdurezza Vickers anche la durezza del substrato, con la finalità di estrapolare la durezza effettiva del film tramite il modello matematico di Jonsson-Hogmark (Fig. 12).

Sperimentalmente per i diversi valori di carico applicati (500, 300, 100 e 50 g) è stata misurata una durezza del substrato 15-15 Ti compresa tra 280 e 325 HV, la variabilità dei valori è associata al fenomeno dell' ISE (Fig 21).

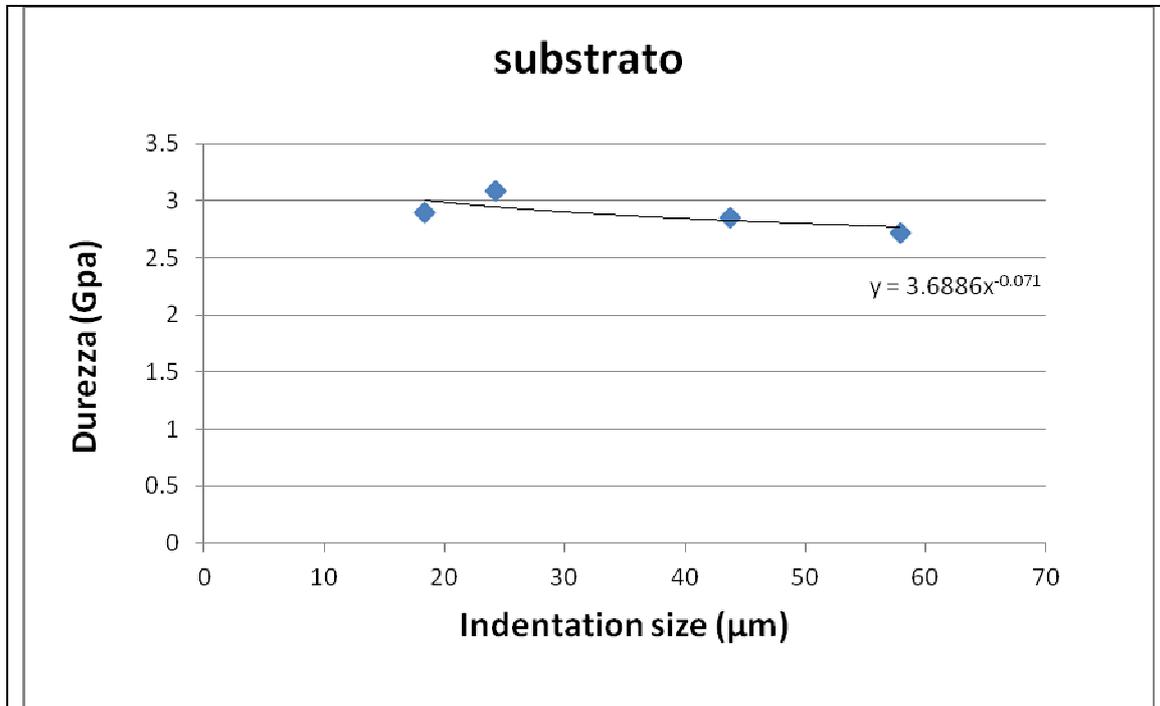


Fig.21 Andamento microdurezza (GPa) del substrato in funzione della dimensione dell'impronta.

Per ogni provino è stato applicato il modello di Jonsson-hogmark considerando uno spessore nominale del film di allumina pari a 1,3 μm.

È da sottolineare che anche piccole variazioni nel valore dello spessore si riflettono in significative variazioni della durezza film.

Vengono riportati nelle figure 22-27 gli andamenti della durezza del rivestimento calcolata tramite il modello, espressi in $\ln(H)$ in funzione di $\ln(h/t)$, per i tre campioni analizzati, con h e t che sono rispettivamente la profondità di penetrazione e lo spessore del film. Negli stessi grafici sono riportati anche gli andamenti della durezza composita e del substrato.

Provino Al₂O₃ / 1515Ti 0dpa

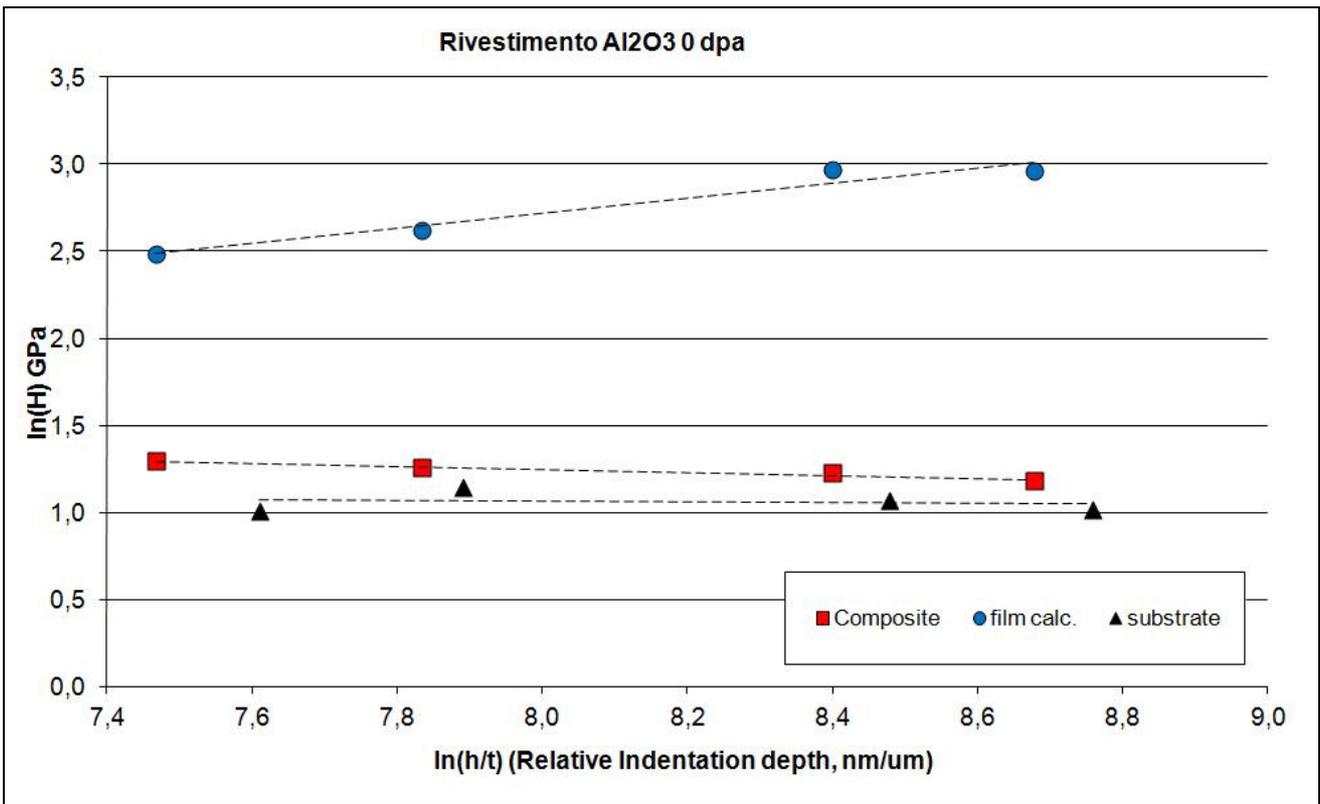


Fig. 22 andamento durezza film secondo il modello J-H

Substrato								
P (N)	0,050	0,100	0,500	1,000	3,000	5,000	10,000	
ds (µm)			18,37208	24,295	43,73444	57,87		ISE Meyer
Hs (GPa)		#DIV/0!	2,747	3,142	2,909	2,769	#DIV/0!	calcolo ISE di Hs
Hs ISE (Meyer)		#DIV/0!	2,924	2,906	2,869	2,851	#DIV/0!	HSo= 3,116
								HSn= 1,978
								Hs med= 2,891
Rivestimento								
			t (micron)= 1,300					
P (N)	0,050	0,100	0,500	1,000	3,000	5,000	10,000	
dc (µm)			15,9225	22,9725	40,4225	53,38		calcolo ISE di Hc
Hc (GPa)		#DIV/0!	3,657	3,514	3,405	3,254	#DIV/0!	HCo= 4,672
Hc ISE		#DIV/0!	3,652	3,535	3,362	3,280	#DIV/0!	Hcn= 1,911
Hs ISE		#DIV/0!	2,933	2,910	2,874	2,856	#DIV/0!	HC med= 3,457
Hs medio	2,891	2,891	2,891	2,891	2,891	2,891	2,891	calcolo di Hf con ISE su Hs
			Calcolo Hf					
Hf calc			11,989	13,743	19,517	19,286		Hfo= 3,585
errore		#DIV/0!	0,000	0,000	0,000	0,000	#DIV/0!	Hfn= 2,437
								HF med= 16,134

Fig. 23 applicazione del modello Jonsson-Hogmark

Provino Al₂O₃ / 1515Ti 50dpa

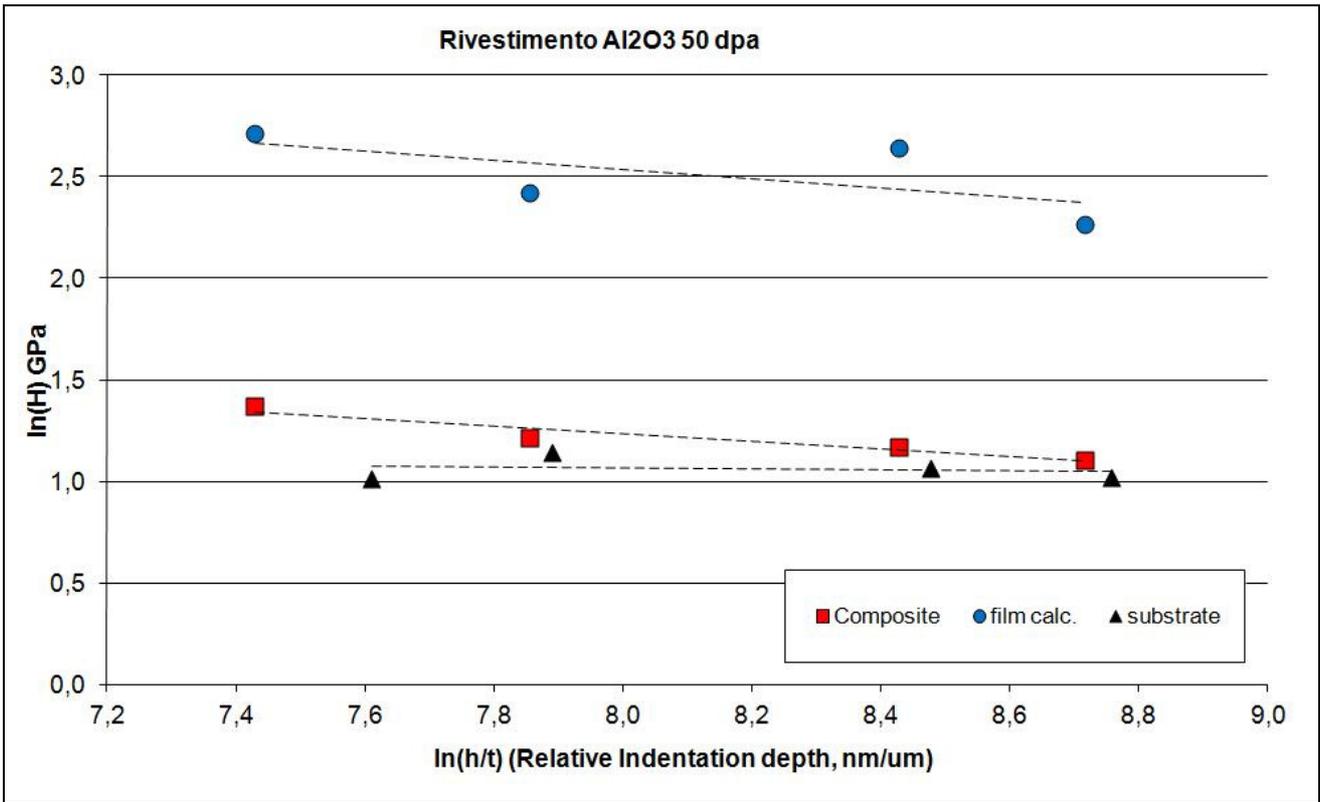


Fig.24 andamento durezza film secondo il modello J-H

Substrato							
P (N)	0,050	0,100	0,500	1,000	3,000	5,000	3,000
ds (µm)			18,37208	24,295	43,73444	57,87	
Hs (GPa)		#DIV/0!	2,747	3,142	2,909	2,769	#DIV/0!
Hs ISE (Meyer)		#DIV/0!	2,924	2,906	2,869	2,851	#DIV/0!
Rivestimento							
			t (micron)= 1,300				
P (N)	0,050	0,100	0,500	1,000	3,000	5,000	3,000
dc (µm)			15,33	23,47333	41,57167	55,49	
Hc (GPa)		#DIV/0!	3,945	3,366	3,219	3,011	#DIV/0!
Hc ISE		#DIV/0!	3,832	3,534	3,169	2,999	#DIV/0!
Hs ISE		#DIV/0!	2,935	2,908	2,872	2,854	#DIV/0!
Hs medio			2,891	2,891	2,891	2,891	
Calcolo Hf							
Hf calc			15,163	11,283	14,034	9,616	
error		#DIV/0!	0,000	0,000	-0,001	0,000	#DIV/0!

ISE Meyer

calcolo ISE di Hs

HSo= 3,116

HSn= 1,978

Hs med= 2,891

calcolo ISE di Hc

HCo= 6,447

HCn= 1,809

HC med= 3,385

calcolo di Hf con ISE su Hs

Hfo= 26,639

Hfn= 1,773

HF med= 12,508

Fig. 25 applicazione del modello Jonsson-Hogmark

Provino Al₂O₃ / 1515Ti 150dpa

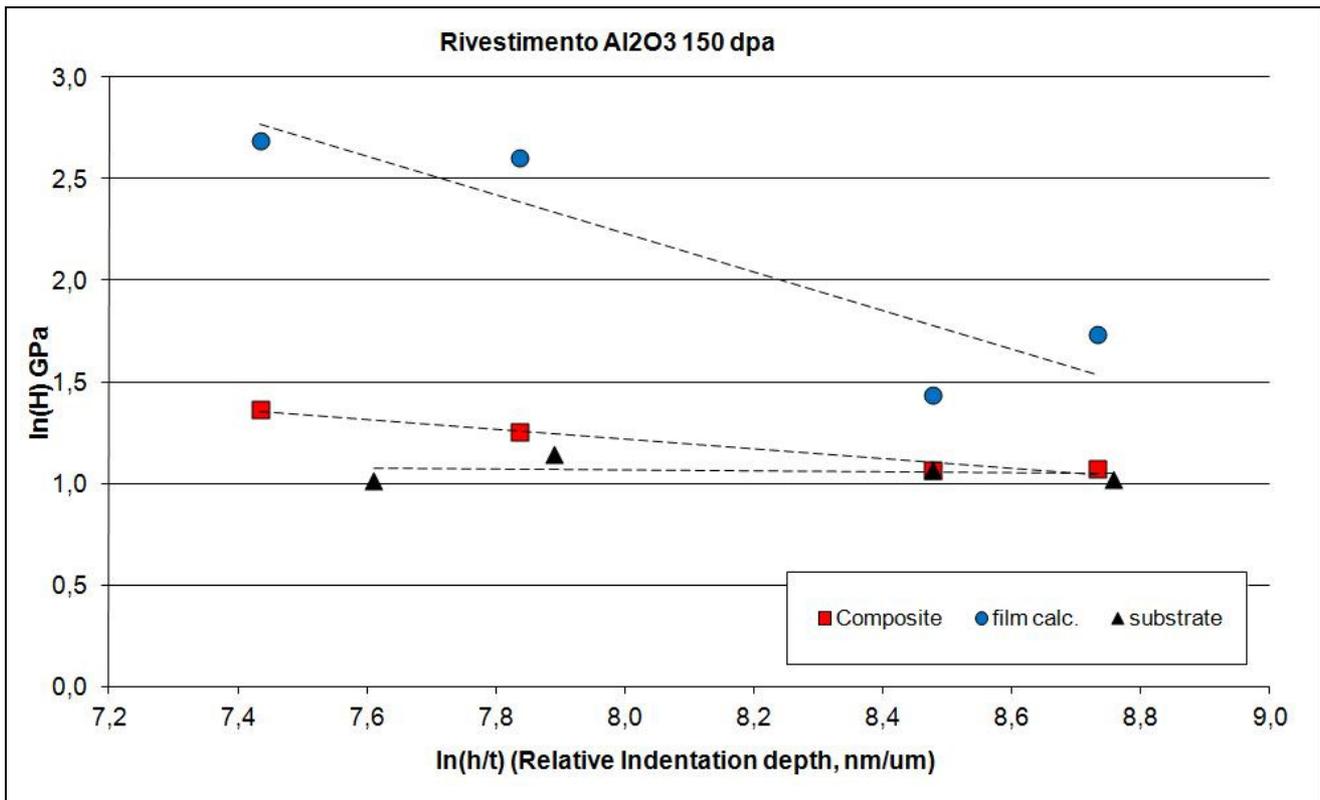


Fig.26 andamento durezza film secondo il modello J-H

Substrato							
P (N)	0,050	0,100	0,500	1,000	3,000	5,000	10,000
ds (µm)			18,37208	24,295	43,73444	57,87	
Hs (GPa)		#DIV/0!	2,747	3,142	2,909	2,769	#DIV/0!
Hs ISE (Meyer)		#DIV/0!	2,924	2,906	2,869	2,851	#DIV/0!
Rivestimento							
			t (micron)= 1,300				
P (N)	0,050	0,100	0,500	1,000	3,000	5,000	10,000
dc (µm)			15,41	23,025	43,735	56,3725	
Hc (GPa)		#DIV/0!	3,905	3,498	2,908	2,918	#DIV/0!
Hc ISE		#DIV/0!	3,867	3,512	3,011	2,834	#DIV/0!
Hs ISE		#DIV/0!	2,935	2,909	2,869	2,853	#DIV/0!
Hs medio			2,891	2,891	2,891	2,891	
Calcolo Hf							
Hf calc			14,075	13,482	4,214	5,079	
errore		#DIV/0!	0,000	0,000	0,000	0,000	#DIV/0!

ISE Meyer

calcolo ISE di Hs

HSo= 3,116

HSn= 1,978

Hs med= 2,891

calcolo ISE di Hc

HCo= 7,450

HCn= 1,760

HC med= 3,307

calcolo di Hf con ISE su Hs

Hfo= 216,010

Hfn= 1,047

HF med= 9,512

Fig. 27 applicazione del modello Jonsson-Hogmark

L'applicazione del modello ha portato a valori di durezza del film pari a 16.13 ± 3.8 , 12.51 ± 2.5 e 9.51 ± 5.3 GPa rispettivamente per i campioni 0, 50 e 150 dpa, quindi molto simili tra loro considerando le deviazioni standard. E' da sottolineare che in questa caratterizzazione non è stata considerata l'influenza del bonding layer in FeCrAlY.

2.4 Prove di Nanoindentazione

Le prove di nano indentazione (Nano test micro materials LTd WREXHAM) sono consistite in una lenta penetrazione di un indentatore piramidale Berkovich tramite l'applicazione controllata (e misura in controeazione) del carico normale P e la misura continua dell'affondamento h .

Il risultato tipico di una prova di indentazione è quindi rappresentato dalla curva P/h , di cui si riporta un esempio nel caso di indentatore piramidale (Fig. 28):

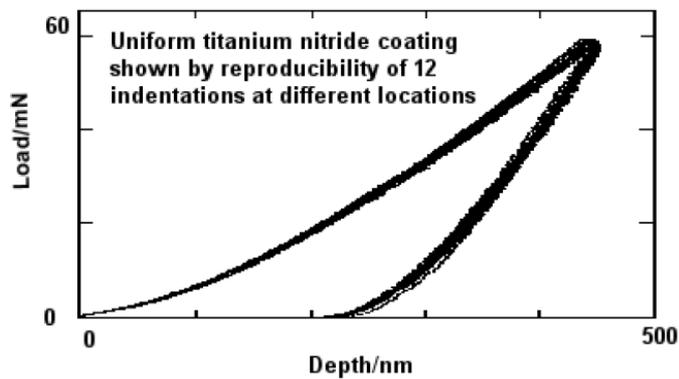


Fig. 28 grafico ottenuto da una prova di indentazione.

Tale curva è composta da

- 1 tratto di carico (loading), in cui si hanno deformazioni di tipo elasto-plastico, il cui ammontare relativo varia al variare del carico massimo applicato;
- 2 tratto di scarico (unloading), in cui si ha il recupero elastico del materiale a seguito della rimozione controllata dell'indentatore.

La prova fornisce il valore del modulo elastico ridotto, che descrive il contatto elastico tra il campione e l'indentatore, e della durezza superficiale.

Dalla misura del modulo ridotto, conoscendo il rapporto di Poisson e le proprietà dell'indentatore, si può ricavare il modulo elastico del materiale (E_s) dalla seguente equazione:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu_s^2)}{E_s} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i}$$

Per il calcolo del modulo di Young sono stati assunti un modulo elastico ed un coefficiente di Poisson pari a: $E_i = 1141 \text{ GPa}$, $\nu_i = 0.07$ (forniti dalla ditta produttrice dello strumento), $\nu_s = 0.21$ (assunto da letteratura).

Le prove di nanoindentazione sono state effettuate imponendo come carico massimo 15 mN carico ritenuto ottimale affinché non fosse percepibile l'influenza del substrato e la rugosità superficiale non influenzasse troppo la misura. Per ogni provino sono state eseguite un totale di 100 nanoindentazioni così da avere valori statisticamente attendibili (Fig 29-31). In Figura 32 sono riportati i valori medi di durezza e modulo elastico ridotto, ottenuti per i 3 campioni con le relative bande di errore.

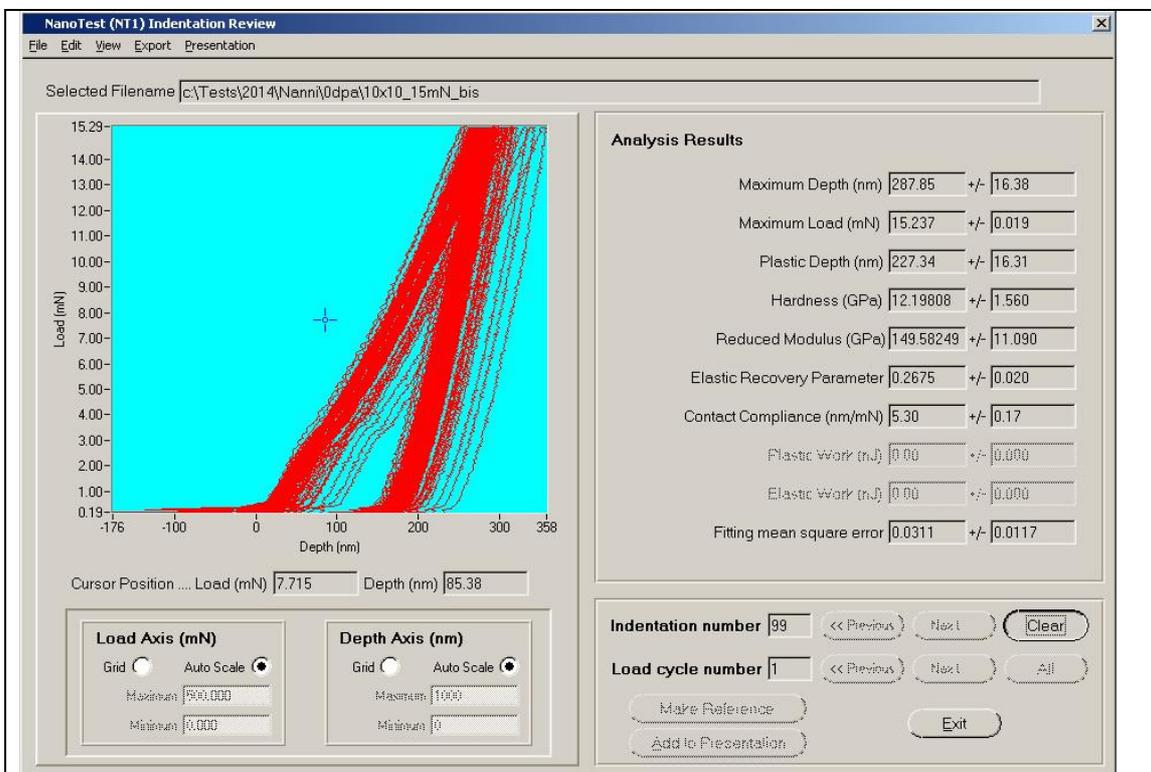


Fig. 29 Curve Load/depth del Provino 0 dpa

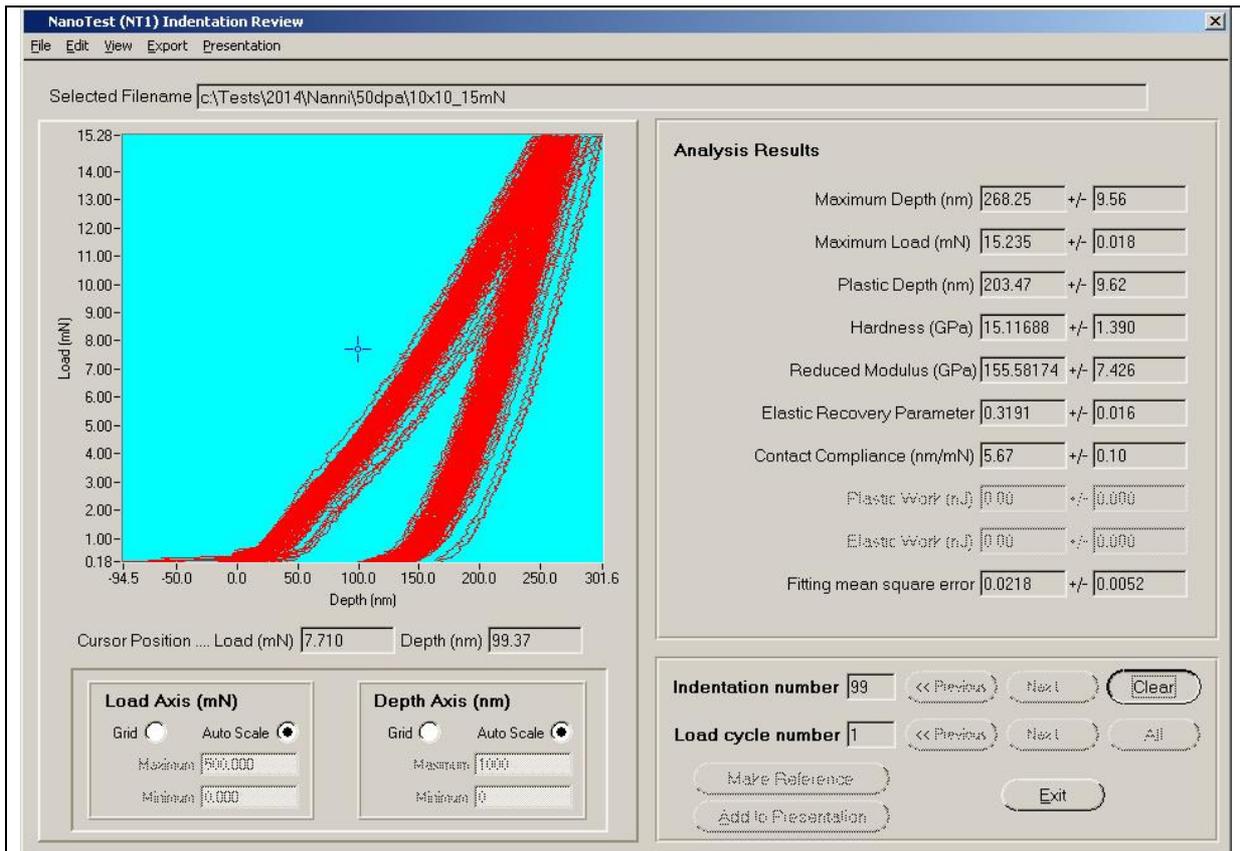


Fig. 30 Curve Load/depth del Provino 50 dpa

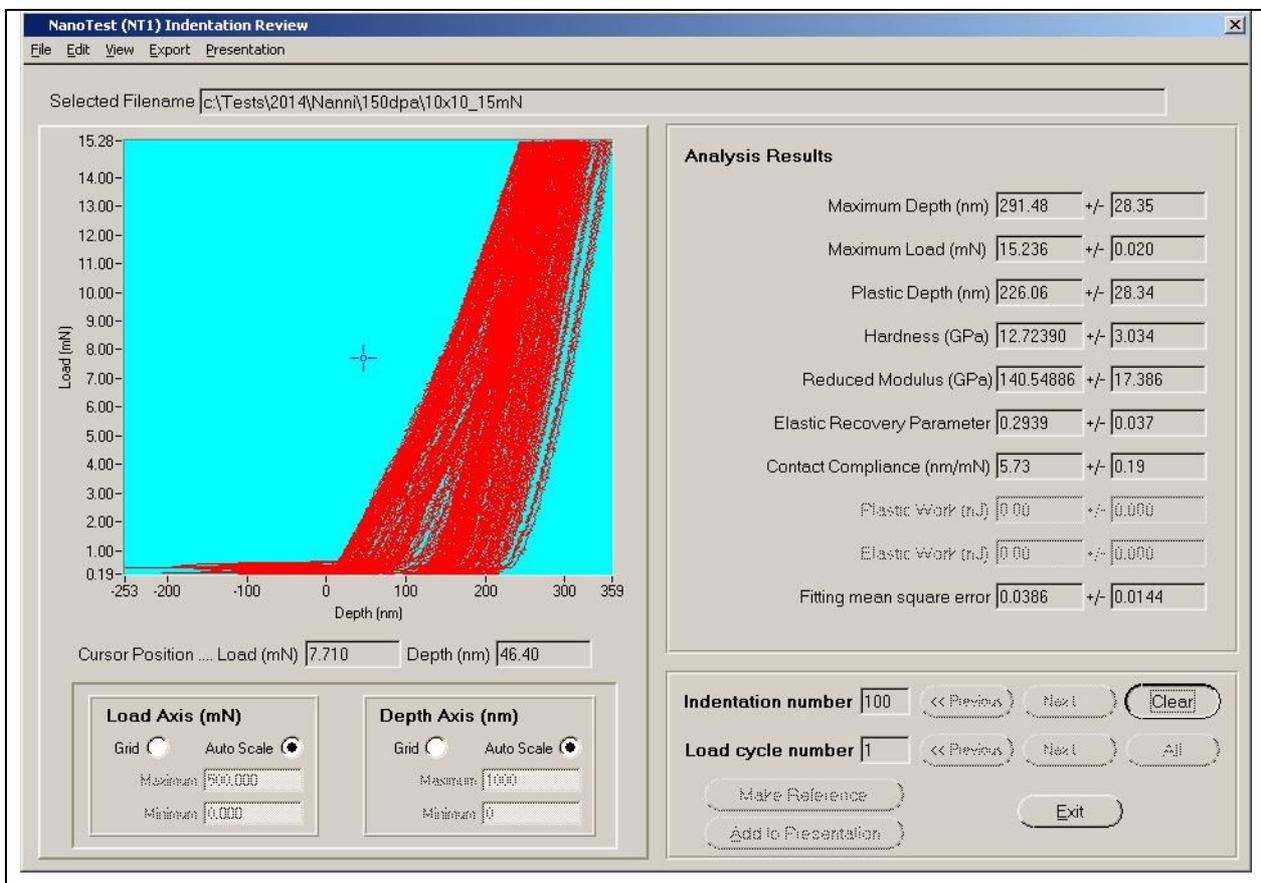


Fig. 31 Curve Load/depth del Provino 150 dpa

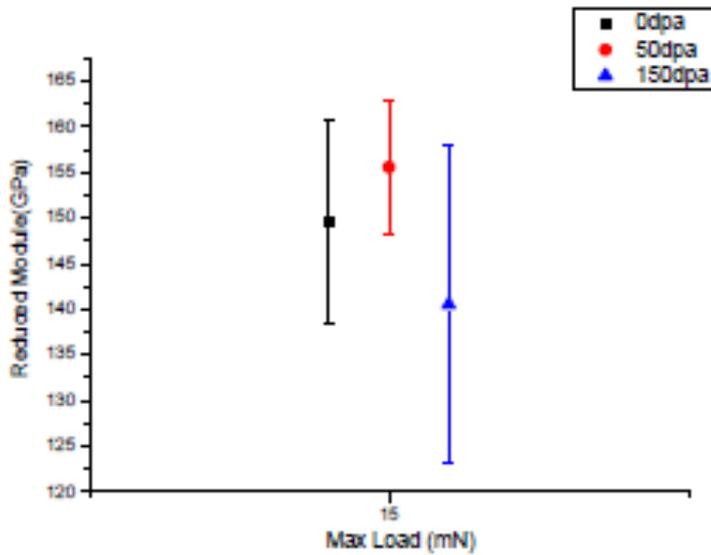
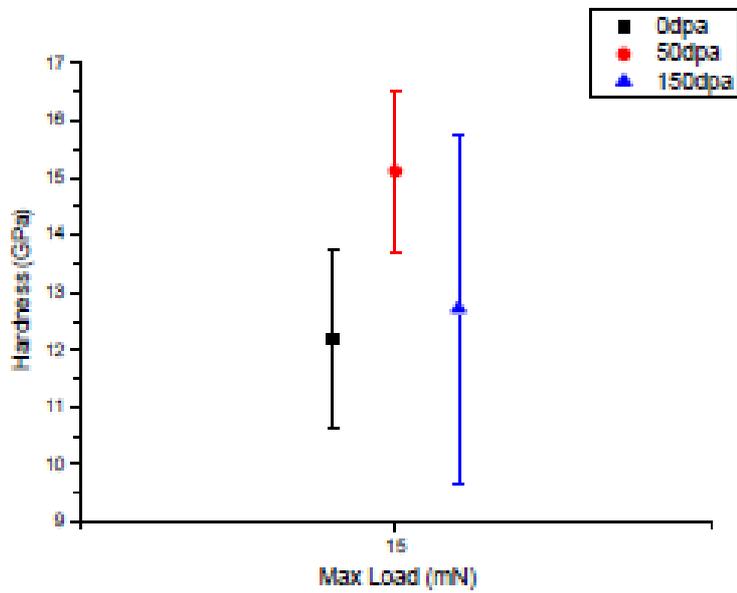


Fig. 32 valori medi di durezza e modulo elastico ridotto ottenuti per i campioni 0, 50 e 150 dpa.

In Fig. 33 vengono posti a confronto i valori di durezza relativi al rivestimento, calcolati con il modello matematico di Jonsson-Hogmark con quelli ottenuti dalle prove di nano indentazione. I valori ottenuti sono in buon accordo.

I provini mostrano valori di durezza comparabili tra loro. Pertanto si può assumere che il bombardamento ionico non abbia influenzato in modo significativo questa proprietà. Anche i moduli elastici, compresi tra 152 e 173 GPa per i 3 provini, risultano confrontabili tra di loro.

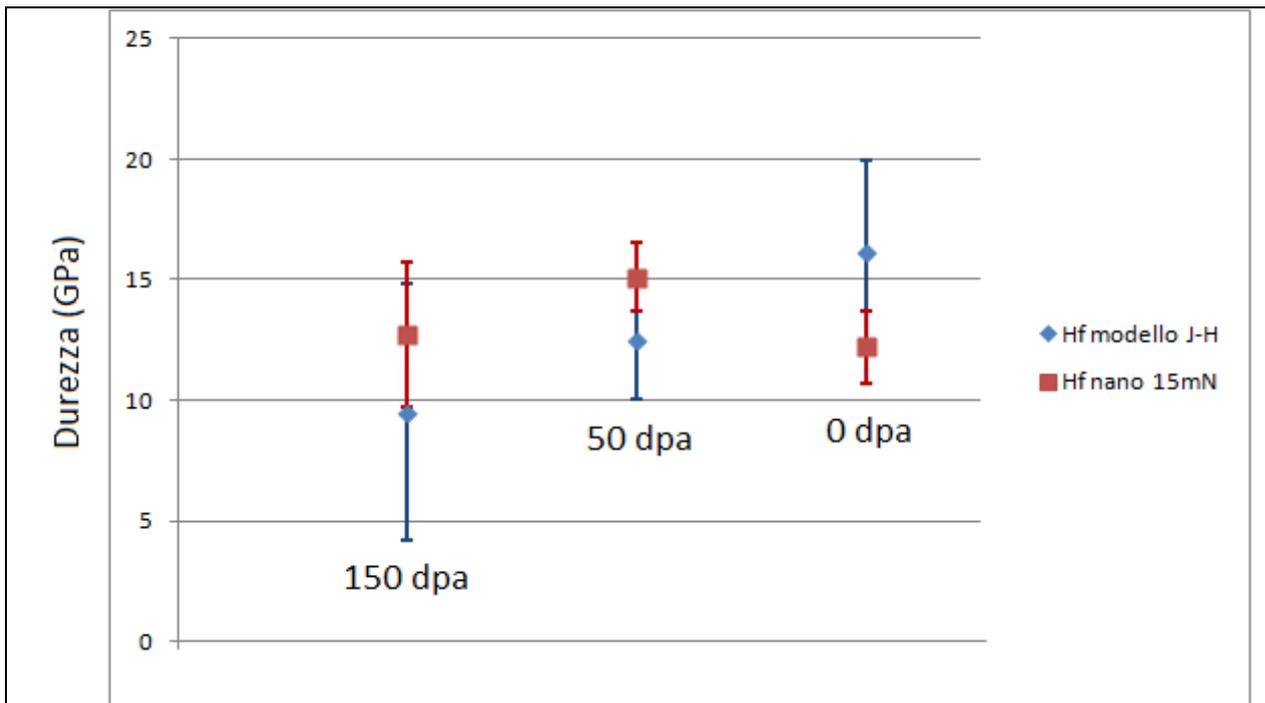


Fig.33 confronto durezza film ottenuta tramite modello matematico e nanoindentazione a 15mN

2.5 Prove di Scratch

Le prove sclerometriche sono state effettuate per valutare l'adesione dei film di allumina al substrato. Le prove sono state condotte utilizzando un indentatore conico rockwell con raggio dell'indenter diamantato pari a 200 μm . Per ogni provino sono state eseguite tre prove nelle seguenti condizioni: lunghezza traccia 10 mm, un carico progressivo da 0.03 N iniziali fino a 30 N finali e velocità relativa tra punta e provino di 10 mm/min. Tramite microscopia ottica sono state individuate le zone di danneggiamento corrispondenti ai carichi critici (Lc1, Lc2 e Lc3) (Fig 34-40). Il carico critico Lc1 corrisponde alla prima cricca che si propaga lungo la traccia senza che vi sia esposizione del substrato, il carico critico Lc2 viene individuato quando si osserva ai bordi della traccia il distacco del rivestimento che espone il substrato sottostante. Il carico critico Lc3 viene individuato quando all'interno della traccia di scratch viene esposto il substrato (Normativa UNI EN 1071-3:2005).

Il Campione 0 dpa mostra il seguente meccanismo di danneggiamento (Fig. 34):

(I) Insorgenza di cricche di *Chevron* che si propagano subito anche fuori la traccia di scratch (Lc1 3.2 ± 0.3 N), (II) il rivestimento si distacca in diverse zone in corrispondenza delle cricche al bordo della traccia (Lc2 4.2 ± 0.4 N), (III) iniziano a manifestarsi cricche di buckling a 10.8 ± 0.5 N (IV) il campione espone il substrato all'interno della traccia (Lc3 25.6 ± 2.9 N).

In Fig. 35 è riportata una micrografia SEM del campione 0 dpa, relativa ad una regione in corrispondenza del raggiungimento del carico critico Lc2, in cui si ha il distacco del rivestimento. L'analisi EDS conferma la presenza nella regione investigata dei picchi degli elementi costituenti l'acciaio.

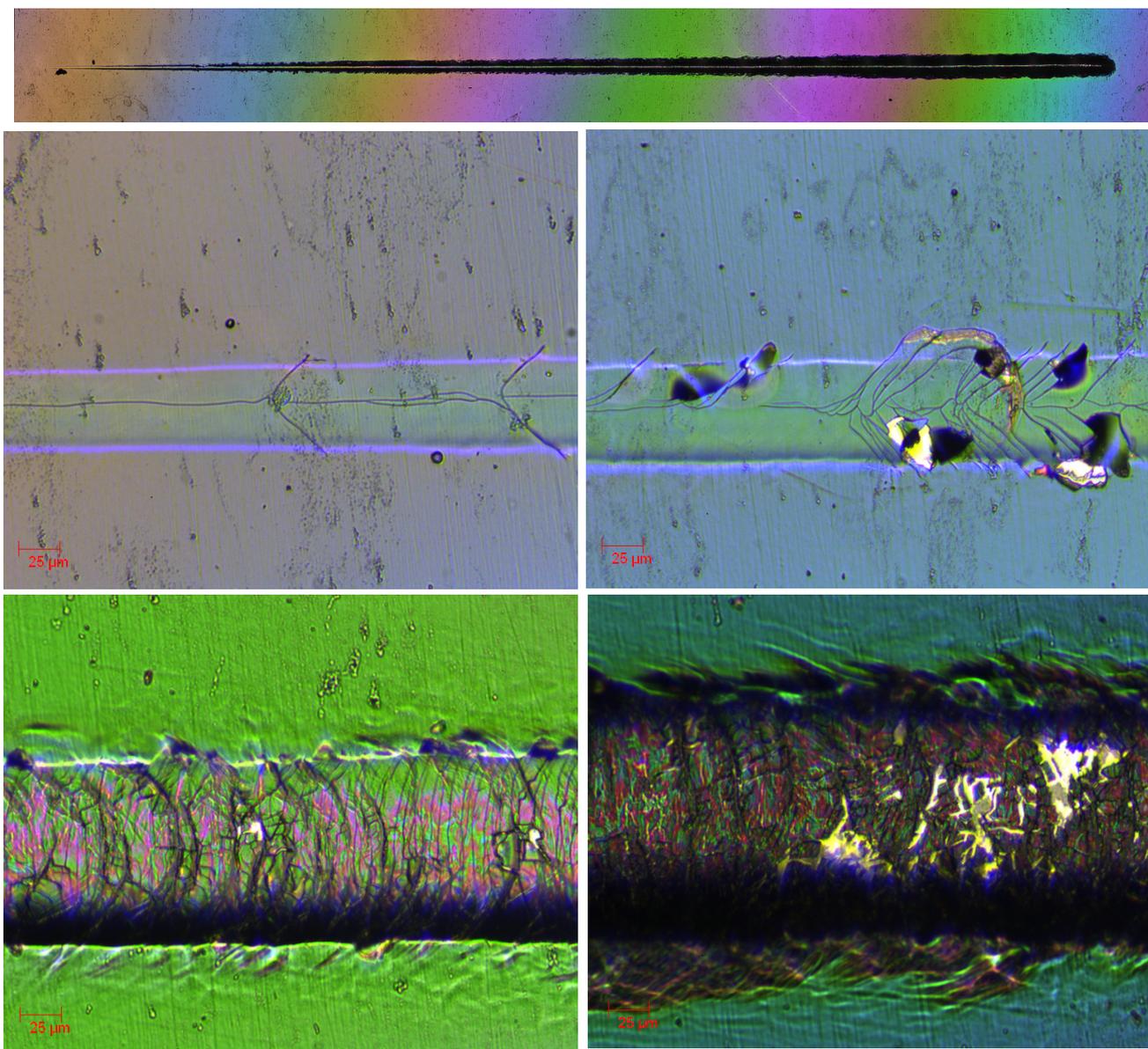


Fig. 34 Immagini relative al meccanismo di danneggiamento del campione 0 dpa durante lo scratch test.

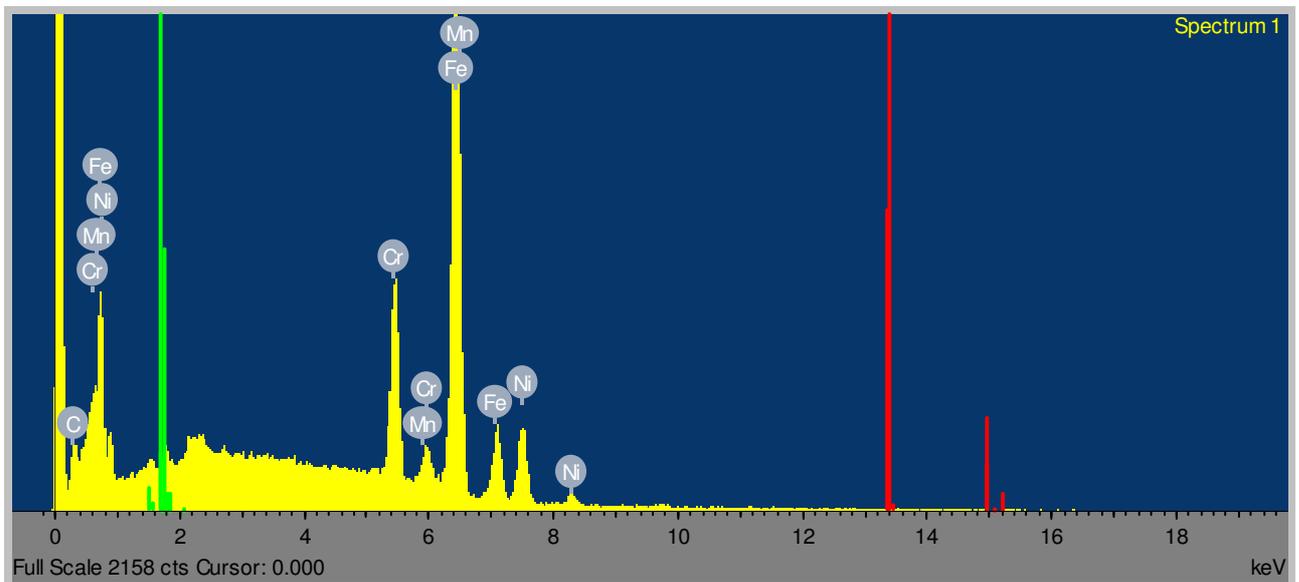
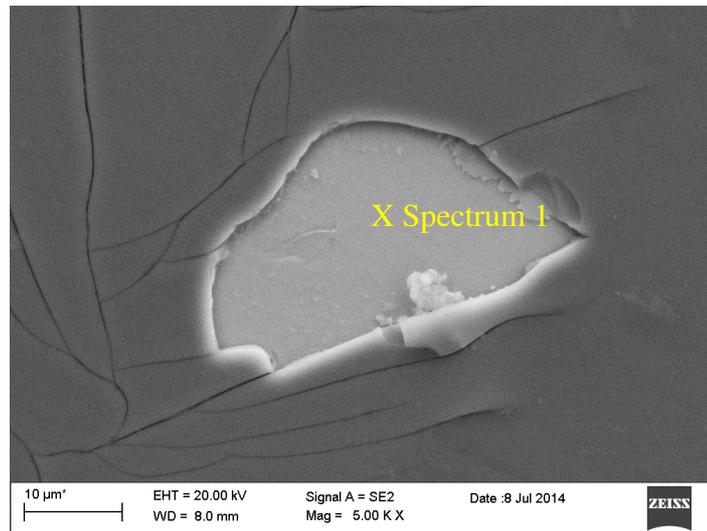


Fig. 35 Micrografia SEM e analisi EDS del campione 0 dpa: zona in corrispondenza delle cricche al bordo della traccia in cui il rivestimento si è distaccato raggiunto il carico critico Lc2.

Il Campione 50 dpa mostra il seguente meccanismo di danneggiamento (Fig. 36):

(I) Insorgenza di cricche di *Chevron* che si propagano subito anche fuori la traccia di scratch e contemporaneo cedimento del rivestimento in diverse zone (spallation) (Lc2 e Lc1 coincidenti 0.1 ± 0.05 N) , (II) Insorgenza di cricche di Buckling (III) il campione espone il substrato all'interno della traccia (Lc3 22.4 ± 7.0 N).

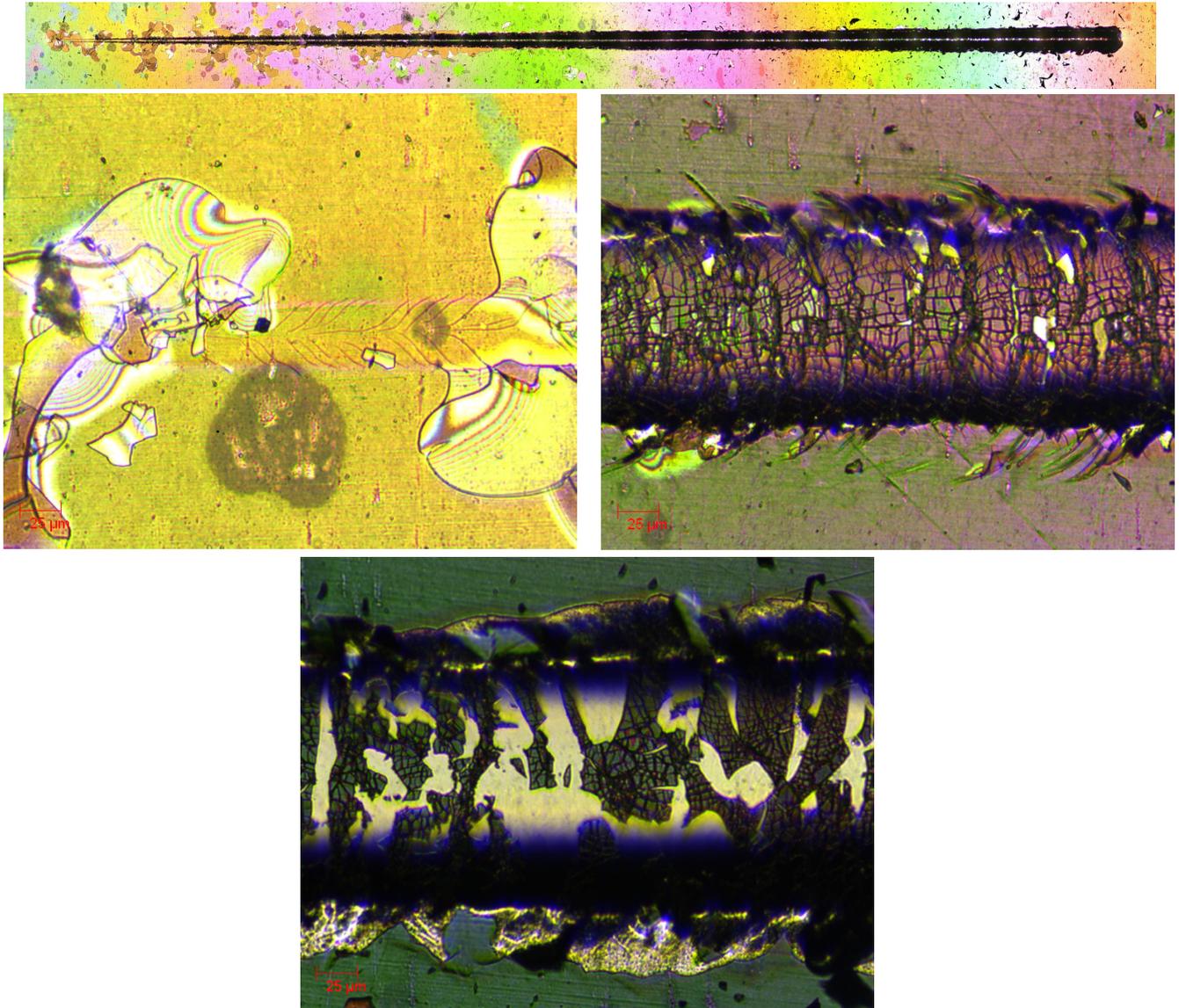


Fig. 36 Immagini relative al meccanismo di danneggiamento del campione 50 dpa durante lo scratch test.

In Fig. 37 è riportata una micrografia SEM del campione 50 dpa, relativa ad una regione in cui si è verificato spallation in corrispondenza del raggiungimento del carico critico ($Lc1 \equiv Lc2$). L'analisi EDS effettuata nella regione in esame ha rilevato i picchi degli elementi dell'acciaio e con bassa intensità anche il picco di Al e O, probabilmente attribuibili ad un sottile strato di allumina ancora presente o a residui di rivestimento. In Fig. 38 è riportata una micrografia SEM dei rivestimento in corrispondenza del raggiungimento del carico critico $Lc3$. La relativa microanalisi ha registrato i picchi degli elementi del solo acciaio.

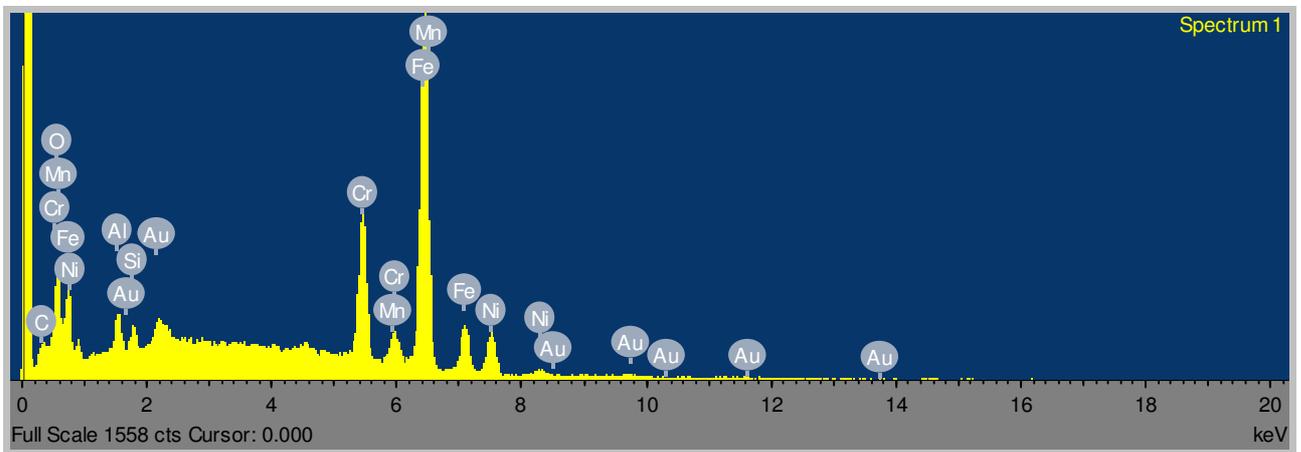
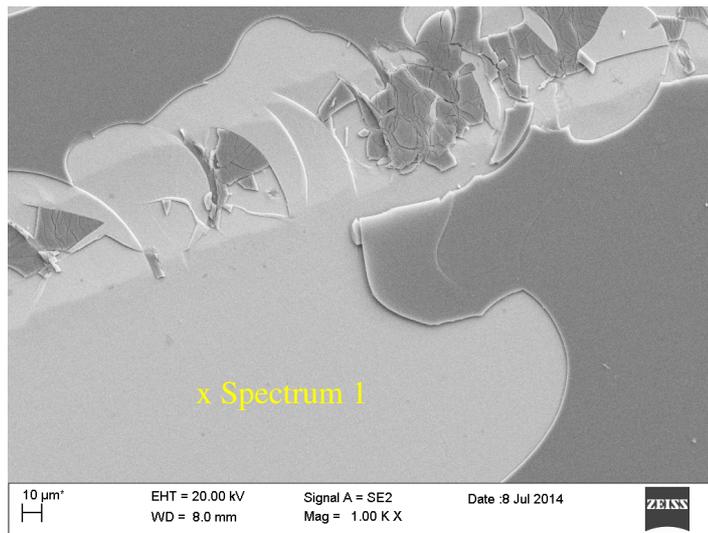


Fig. 37 Micrografia SEM e analisi EDS del campione 50 dpa: cedimento del rivestimento in diverse zone raggiunto il carico critico ($Lc1 \equiv Lc2$).

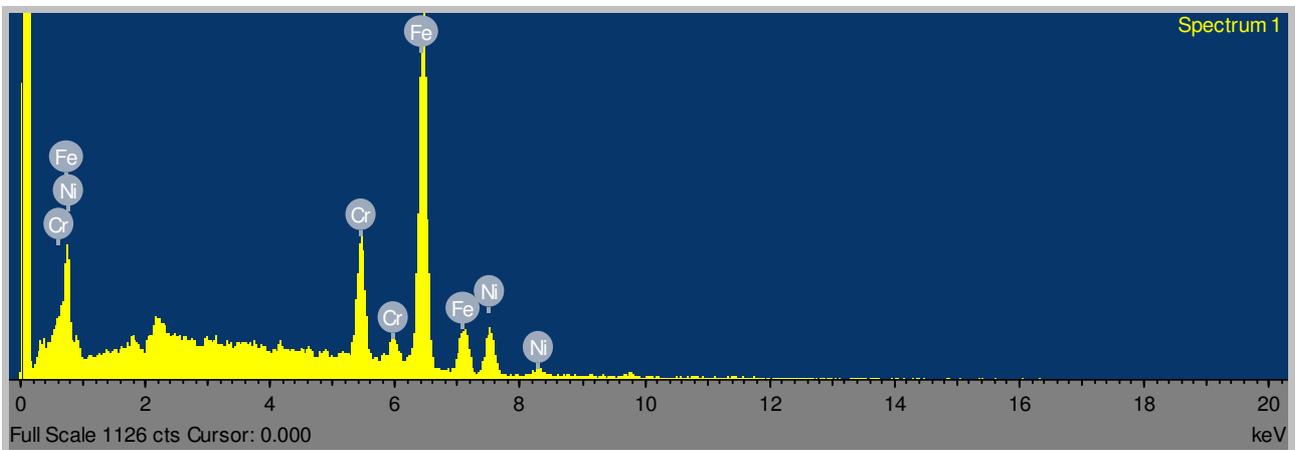
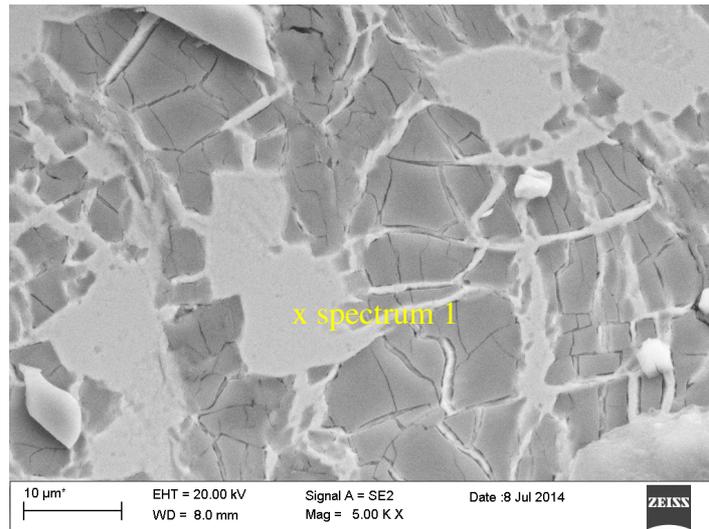


Fig. 38 Micrografia SEM e analisi EDS del campione 50 dpa: regione relativa al raggiungimento del carico critico Lc3.

Il Campione 150 dpa mostra il seguente meccanismo di danneggiamento (fig. 39):

(I) Insorgenza di cricche di *Chevron* che si propagano subito anche fuori la traccia di scratch (Lc1 1.65 ± 0.2 N) (II) Insorgenza di chipping (Lc2= 2.41 ± 0.2 N) (III) Buckling (4.28 N) (IV) il campione espone il substrato all'interno della traccia (Lc3 28.87 ± 5 N).

In Fig. 40 è riportata una micrografia SEM del campione 150 dpa in corrispondenza del raggiungimento del carico critico Lc2 al quale si verifica chipping. La relativa microanalisi ha confermato l'esposizione del substrato nella regione in esame.

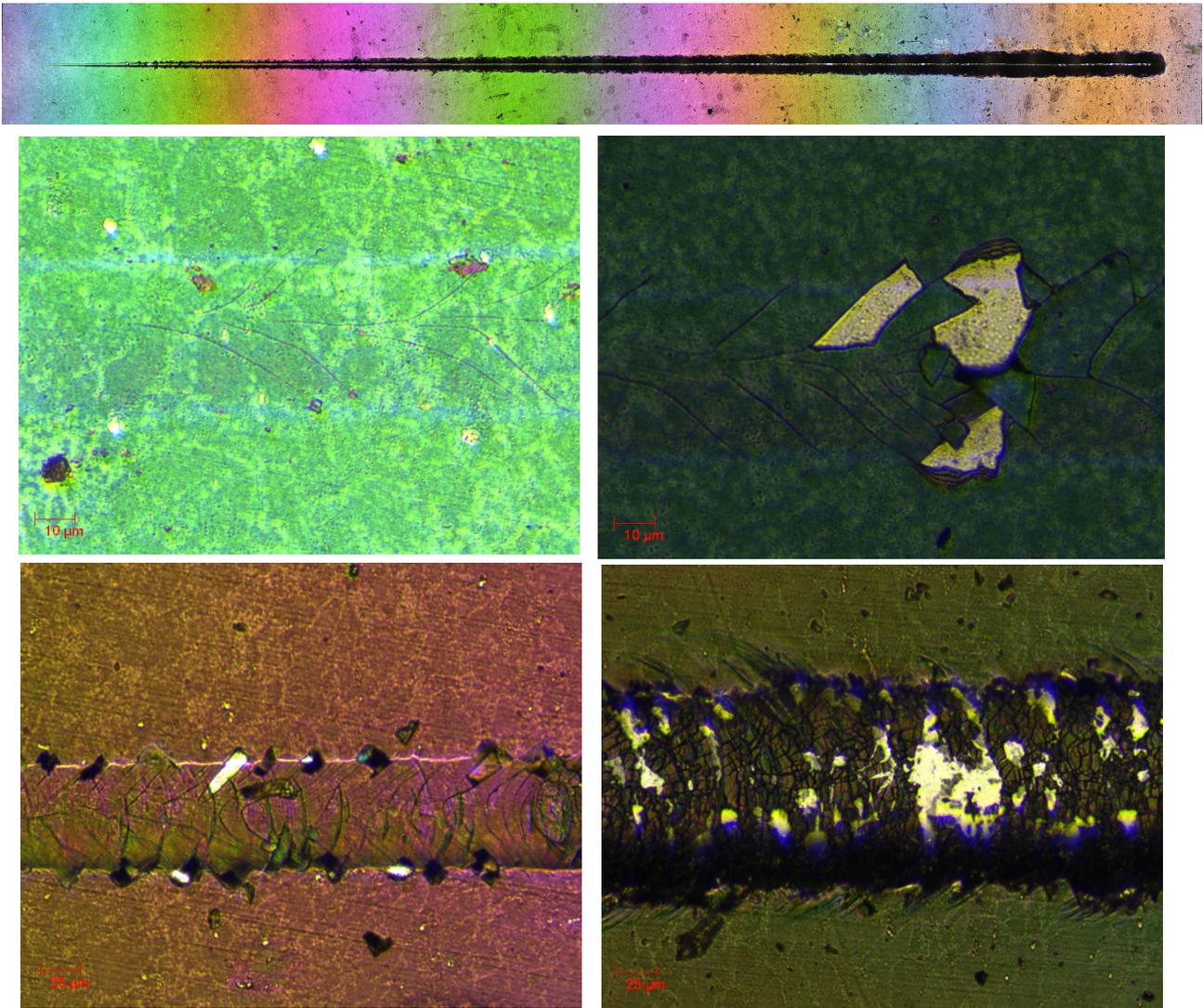


Fig. 39 Immagini relative al meccanismo di danneggiamento del campione 150 dpa durante lo scratch test.

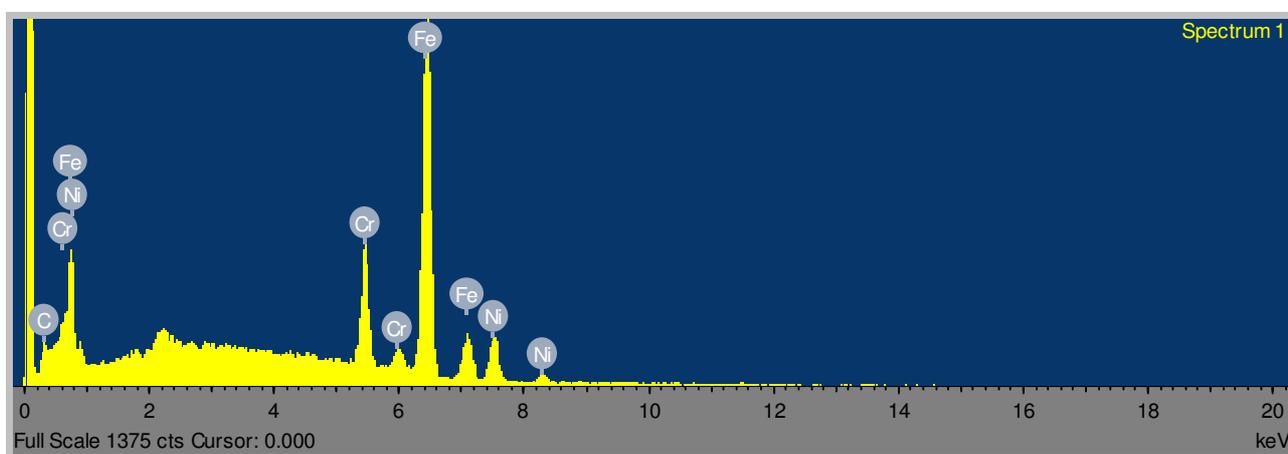
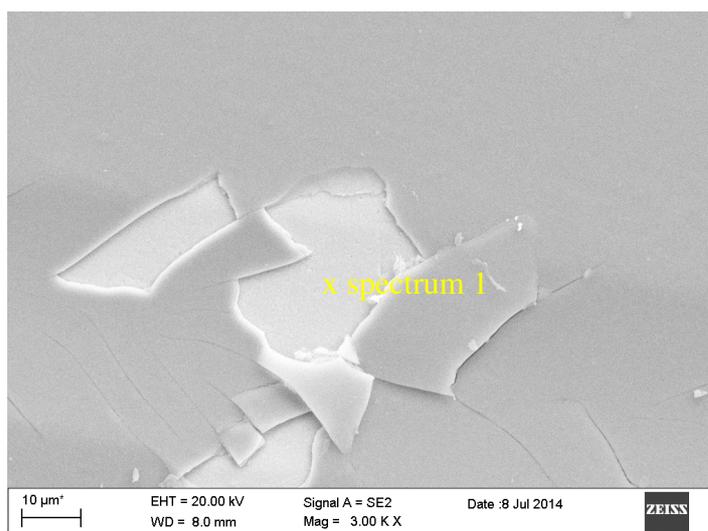


Fig. 40 Micrografia SEM e analisi EDS del campione 150 dpa: regione relativa al raggiungimento del carico critico Lc2 al quale si verifica chipping.

E' da sottolineare che i carichi critici dipendono dai parametri di prova e che quindi non vanno considerati in modo assoluto ma come valori comparativi dei diversi provini.

Dall'analisi dei valori di carico critico Lc2 ottenuti è possibile affermare che nel campione non irradiato (0 dpa) l'adesione del film è leggermente superiore rispetto al campione 150 dpa, e maggiore in modo significativo rispetto al campione 50 dpa. Questo campione infatti presenta un carico critico Lc2 pari a 4.2 ± 0.4 N superiore rispetto a quelli ottenuti per gli altri due campioni (Lc2= 2.41 ± 0.2 N per il campione 150 dpa e Lc2= 0.1 ± 0.05 N per il campione 50 dpa).

3. Diffusion Coatings di FeAl

3.1 Analisi XRD

Le fasi presenti nei *diffusion coatings* sono state identificate mediante misure di diffrazione a raggi X (XRD, Philips X'Pert Pro), nelle seguenti condizioni: sorgente Cu-K α ($\lambda=1.54056$ Å), θ - 2θ scan, 2θ 10-85°, time per step 2 s, step size 0.02°. Gli spettri dei diversi campioni sono stati acquisiti utilizzando l'ottica delle polveri. I pattern di diffrazione sono riportati nelle figure 41-47:

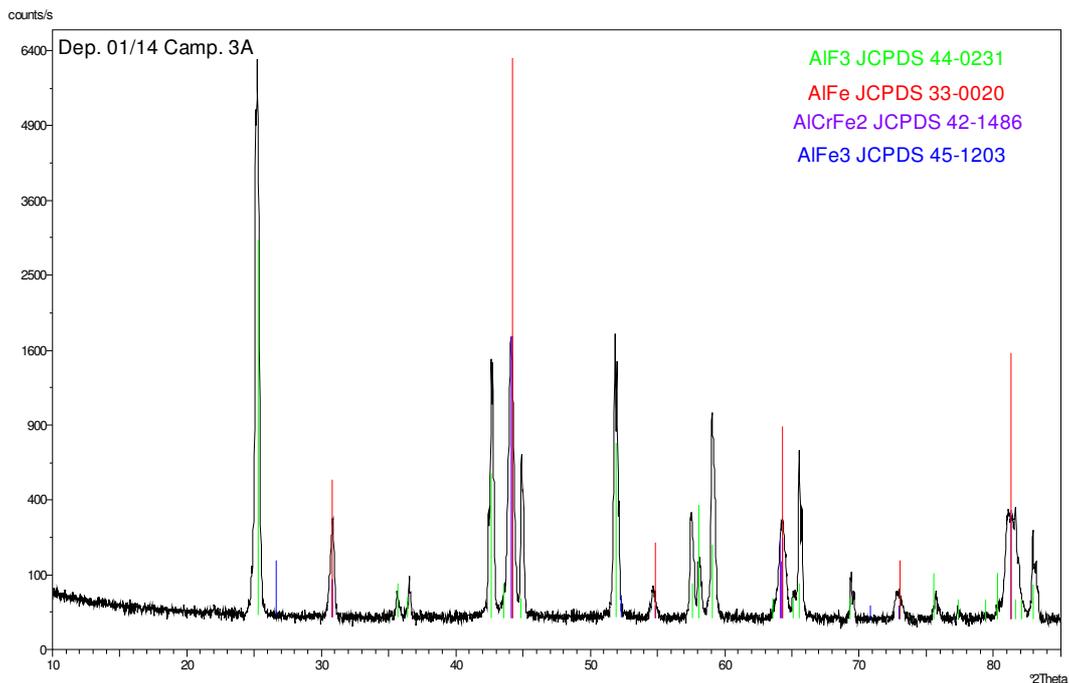


Fig. 41 Pattern di diffrazione del campione Dep.01-14 Camp. 3A.

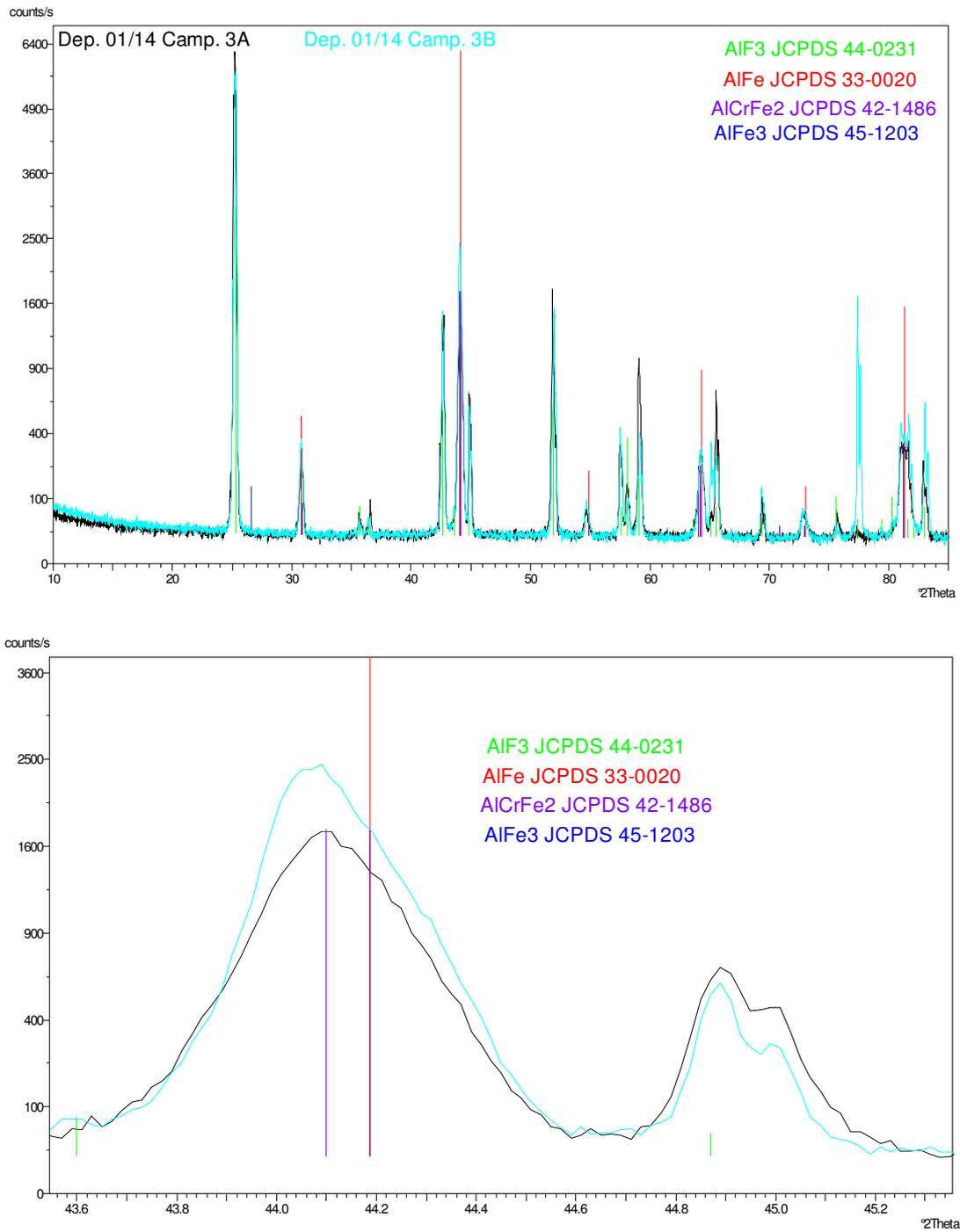


Fig. 42 Confronto Pattern di diffrazione dei campioni Dep.01-14 Camp. 3A e 3B e relativo ingrandimento nell'intorno del picco principale della fase FeAl.

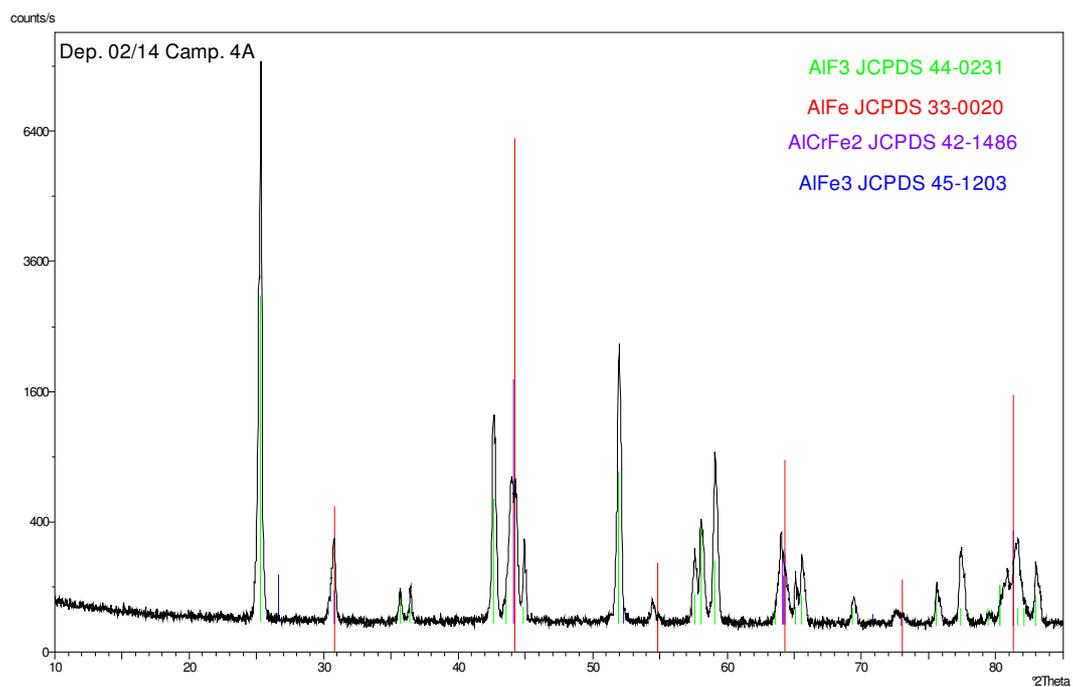


Fig. 43 Pattern di diffrazione del campione Dep.02-14 Camp. 4A.

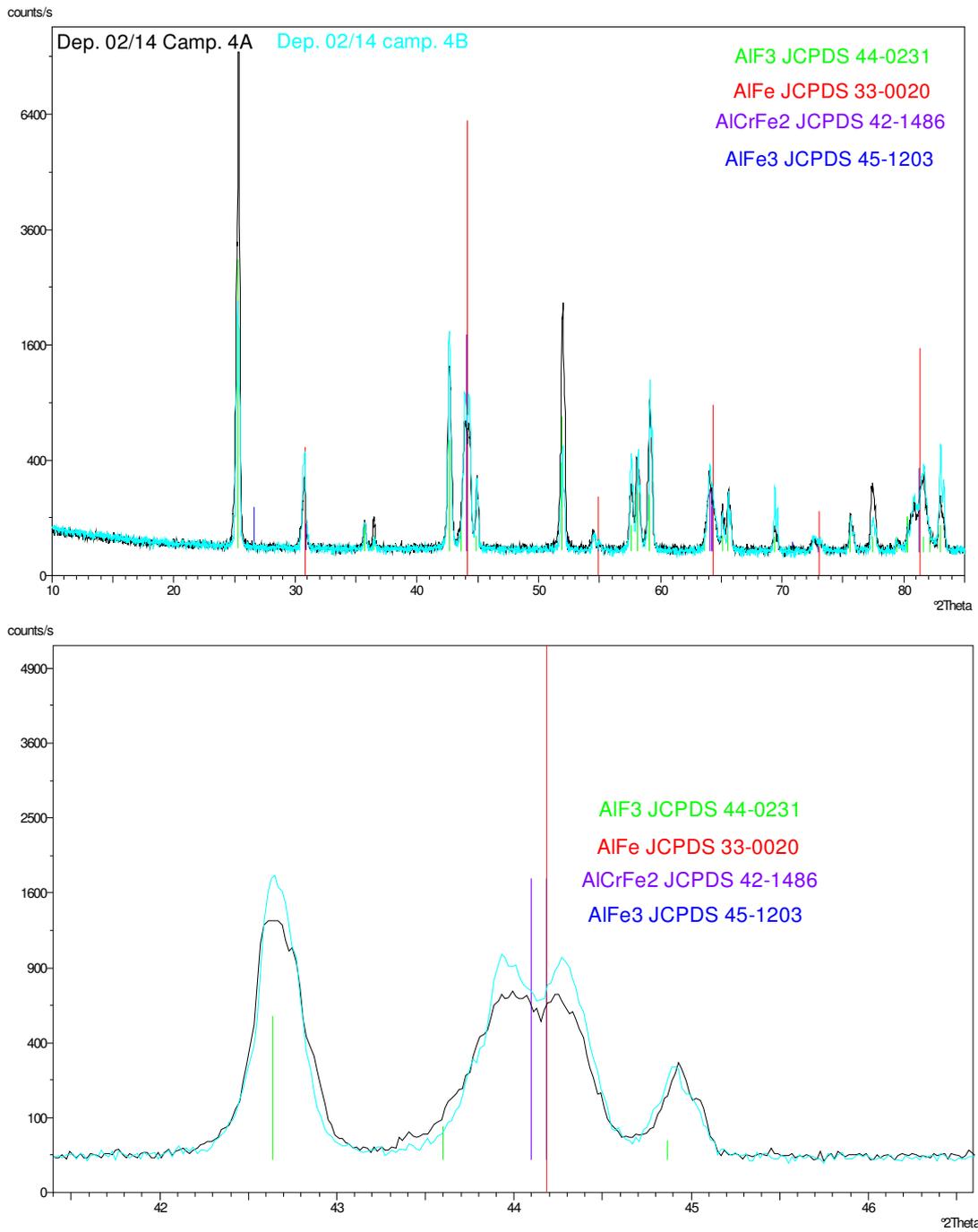


Fig. 44 Confronto Pattern di diffrazione dei campioni Dep.02-14 Camp. 4A e 4B e relativo ingrandimento nell'intorno del picco principale della fase FeAl.

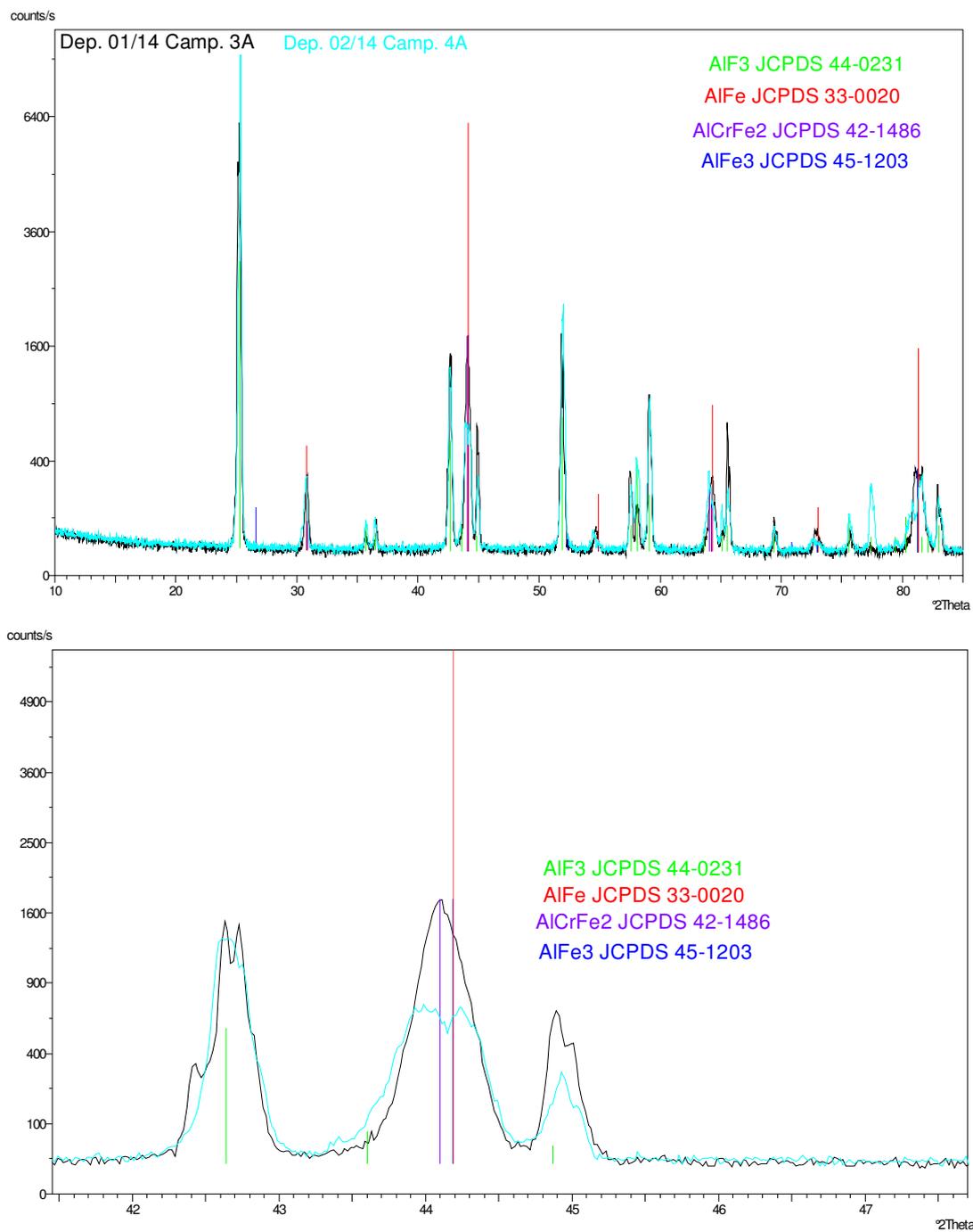


Fig. 45 Confronto Pattern di diffrazione dei campioni Dep.01-14 Camp. 3A e Dep.02-14 Camp. 4A e relativo ingrandimento nell'intorno del picco principale della fase FeAl.

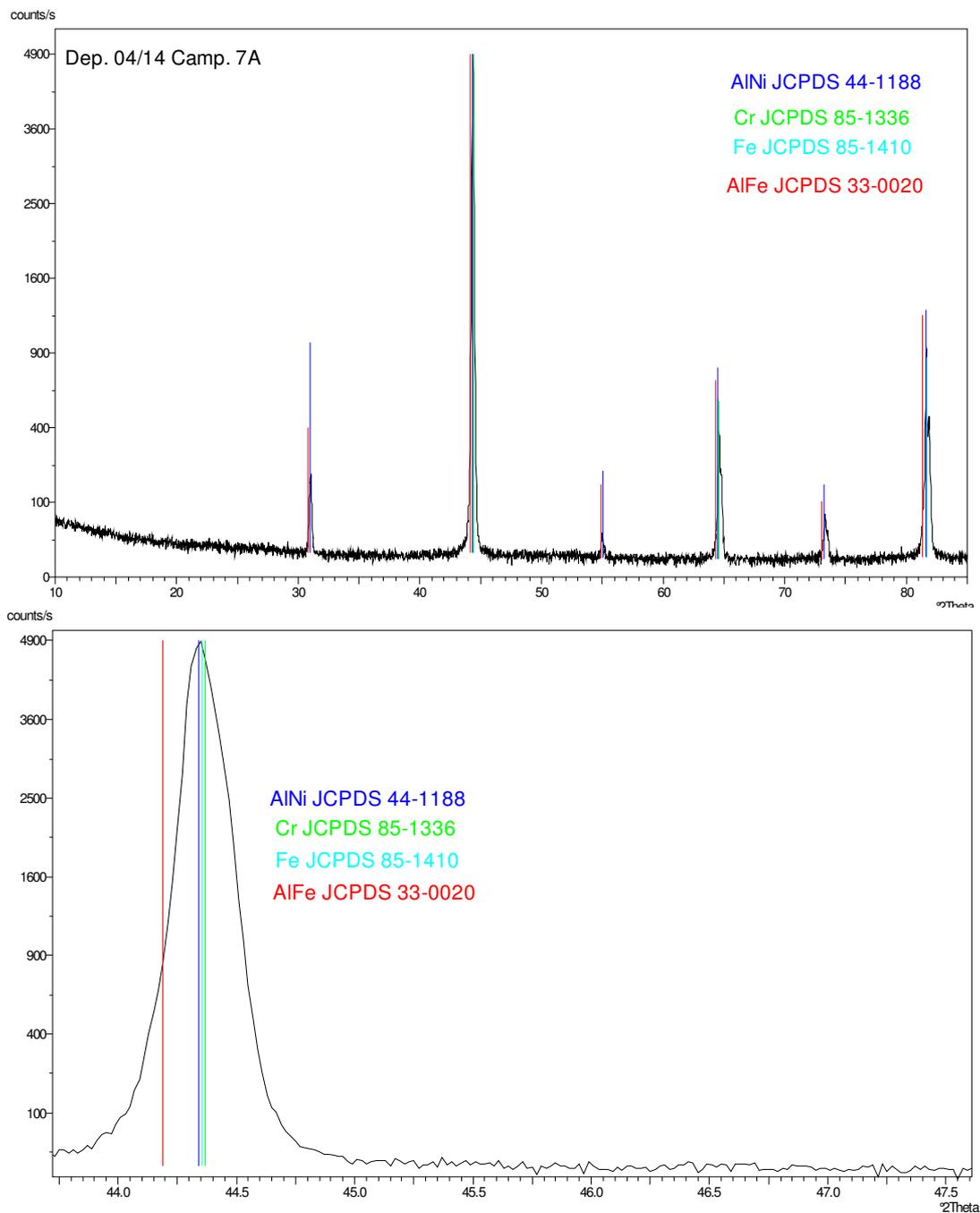


Fig. 46 Pattern di diffrazione del campione Dep.04-14 Camp. 7A e relativo ingrandimento nell'intorno del picco principale della fase FeAl.

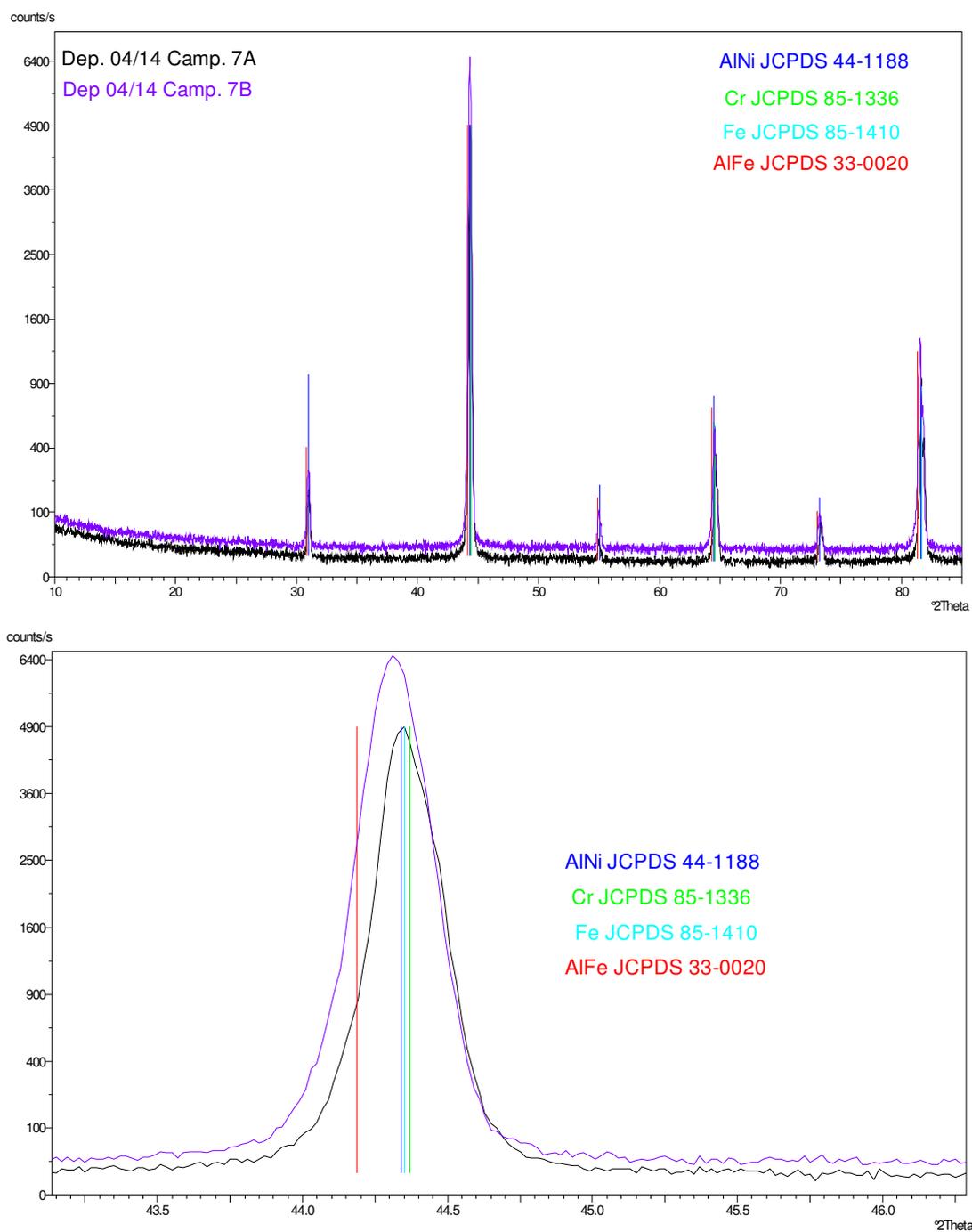


Fig. 47 Confronto Pattern di diffrazione dei campioni Dep.04-14 Camp. 7A e 7B e relativo ingrandimento nell'intorno del picco principale della fase FeAl.

Nei campioni Dep.01-14 Camp. 3A e 3B, Dep.02-14 Camp. 4A e 4B la fase principale, ovvero quella presente con picchi di maggiore intensità è AlF_3 . Ciò è indicativo di un'alluminizzazione non efficiente ottenuta nel processo di pack cementation. Sono presenti inoltre le fasi FeAl e

AlCrFe₂. L'analisi XRD effettuata non ha escluso inoltre la possibile presenza della fase AlFe₃, il cui picco principale coincide esattamente con quello della fase FeAl (Fig 41-45).

Nel campione 4A il picco principale della fase FeAl è meno intenso rispetto a quanto rilevato nel corrispettivo campione 3A, ottenuto con gli stessi parametri di processo ma impiegando un tempo di 3h invece che 6h (Tab.1).

Nei campioni Dep.04-14 Camp 7A e 7B, l'analisi qualitativa ha rilevato la presenza delle fasi NiAl, FeAl, Cr e Fe. E' da mettere in evidenza però che la scheda di riferimento del FeAl non corrisponde molto bene in termini di posizioni angolari con il pattern registrato (Fig 46-47). Ciò potrebbe essere attribuibile alla presenza di atomi sostituzionali o interstiziali all'interno del reticolo del FeAl. Gli spettri XRD non presentano inoltre i picchi relativi alla fase AlCl₃, fatto indicativo di un più efficiente processo di alluminizzazione rispetto a quello ottenuto utilizzando come attivatore NH₄F.

Tutti gli spettri ottenuti per i diversi *diffusion coatings* non presentano i picchi del substrato austenitico (Fig. 1), quindi presumibilmente la modificazione superficiale dell'acciaio ha coinvolto diverse decine di µm.

Le due diverse orientazioni della superficie del substrato, ottenute sezionando l'acciaio 15-15 Ti parallelamente (provini tipo A) e perpendicolarmente (provini tipo B) alla direzione di laminazione a freddo non hanno influenzato il processo di alluminizzazione superficiale, in termini di fasi cristalline presenti. Si può infatti osservare in Fig 42 che i pattern di diffrazione dei campioni Dep.01-14 Camp. 3A e 3B non mostrano differenze significative. Lo stesso è stato riscontrato anche per i campioni Dep.02-14 Camp. 4A e 4B (Fig. 44) e Dep.04-14 Camp. 7A e 7B (Fig 47).

L'analisi XRD effettuata ha permesso di selezionare i campioni ottenuti utilizzando NH₄Cl (Dep.04-14 Camp. 7A e 7B) come i più promettenti, in quanto non presentando tracce di sale sulla superficie probabilmente sono stati sottoposti ad un processo di alluminizzazione superficiale più efficiente.

3.2 Analisi SEM/EDS

Le micrografie SEM della superficie dei campioni Dep.04-14 Camp. 7A e Dep.04-14 Camp. 7B sono riportate nelle figure 48 -49.

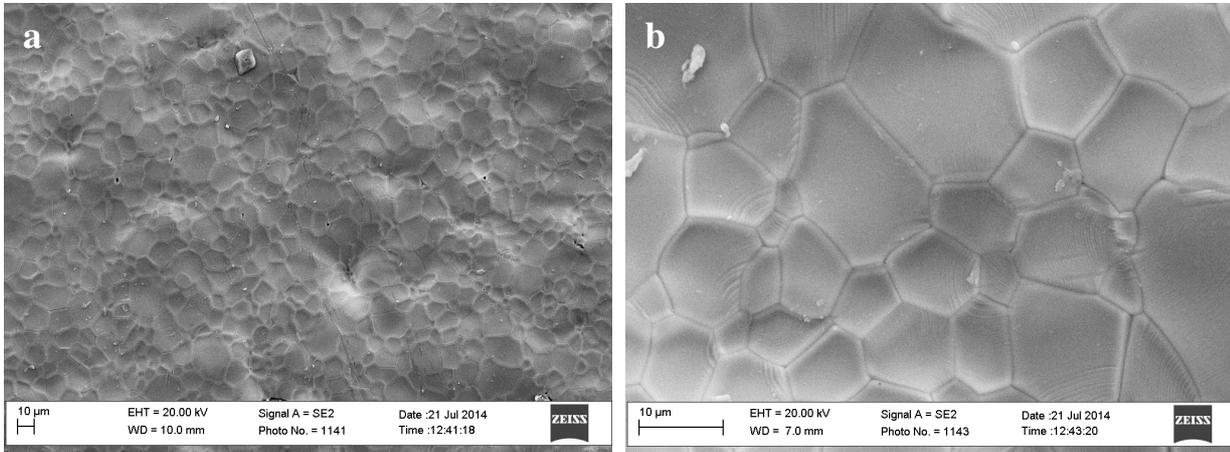


Fig. 48 Micrografie SEM della superficie del campione Dep.04-14 Camp. 7A. Ingrandimento 1 kx (a) e 5 kx (b).

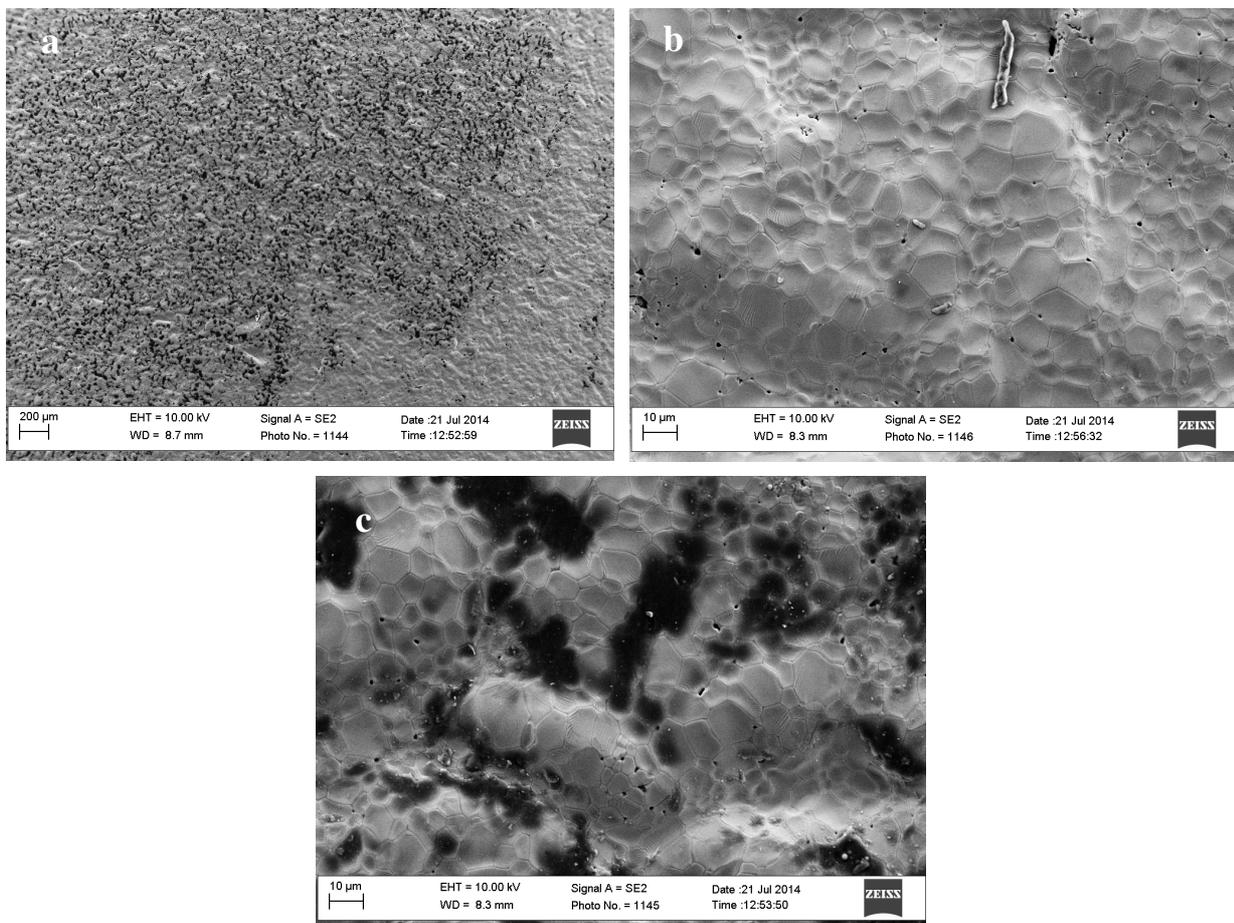


Fig. 49 Micrografie SEM della superficie del campione Dep.04-14 Camp. 7B. Ingrandimento 100x (a) e 2 kx (b, c).

La superficie dei due campioni risulta caratterizzata da una microstruttura a grani poligonali di dimensioni micrometriche.

Le micrografie SEM delle sezioni dei campioni alluminizzati (Dep.04-14 Camp. 7A e 7B) e le relative microanalisi EDS di linea sono riportate in nelle figure 50-52.

Le microanalisi EDS hanno rilevato per entrambi i campioni i picchi relativi ad Al, Fe, Ni, Cr. E' stato registrato con bassa intensità anche il segnale di Cl in prossimità della superficie, probabilmente attribuibile a piccole tracce di $AlCl_3$. L'analisi delle fasi effettuata sugli stessi campioni (Fig. 46-47) non ha invece rilevato la presenza di $AlCl_3$, quindi probabilmente il sale è presente sulla superficie in quantità estremamente limitata. Nell'analisi di linea del campione Dep.04-14 Camp. 7B (Fig. 52) sono stati inoltre registrati i picchi di Mn e Ti, elementi presenti con una bassa concentrazione nell'acciaio 15-15 Ti.

Lo strato superficiale alluminizzato è di circa $60\ \mu m$. Sempre entro circa $60\ \mu m$ dalla superficie è possibile osservare un arricchimento in Ni. Questo risultato è in accordo con i risultati XRD che hanno rilevato la fase NiAl.

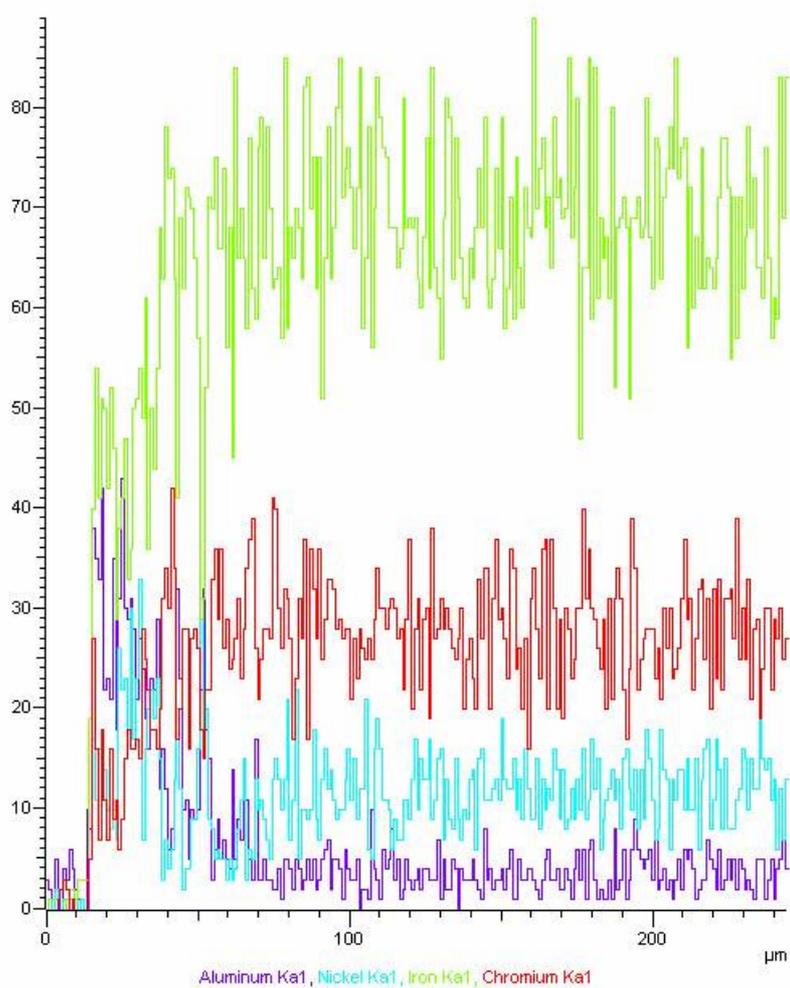
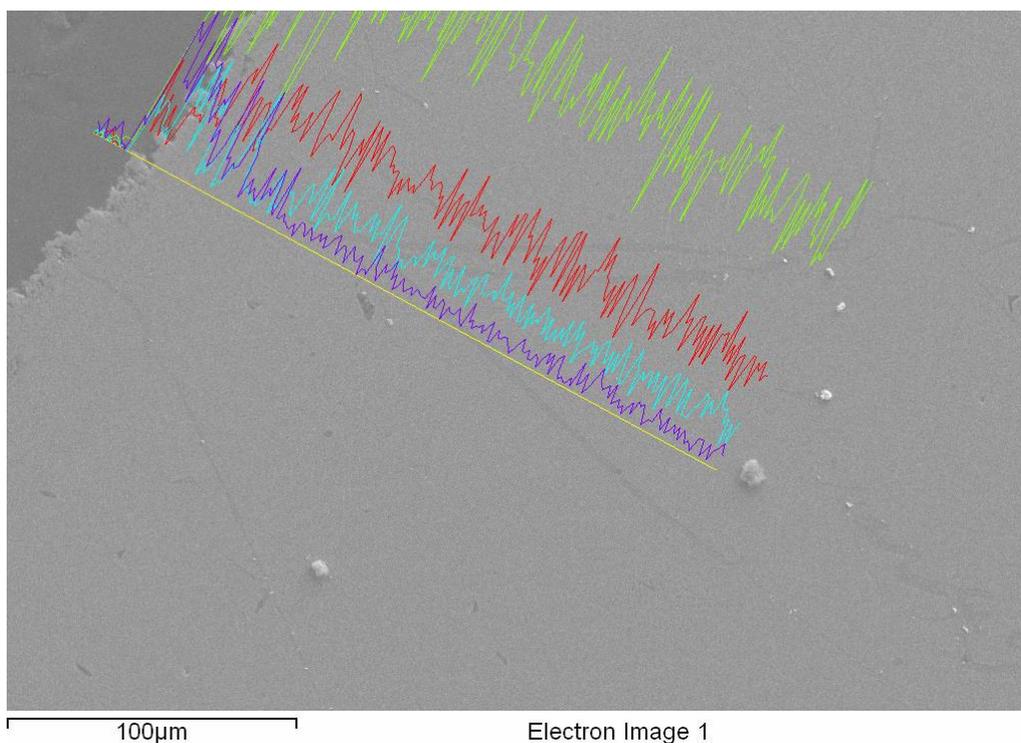
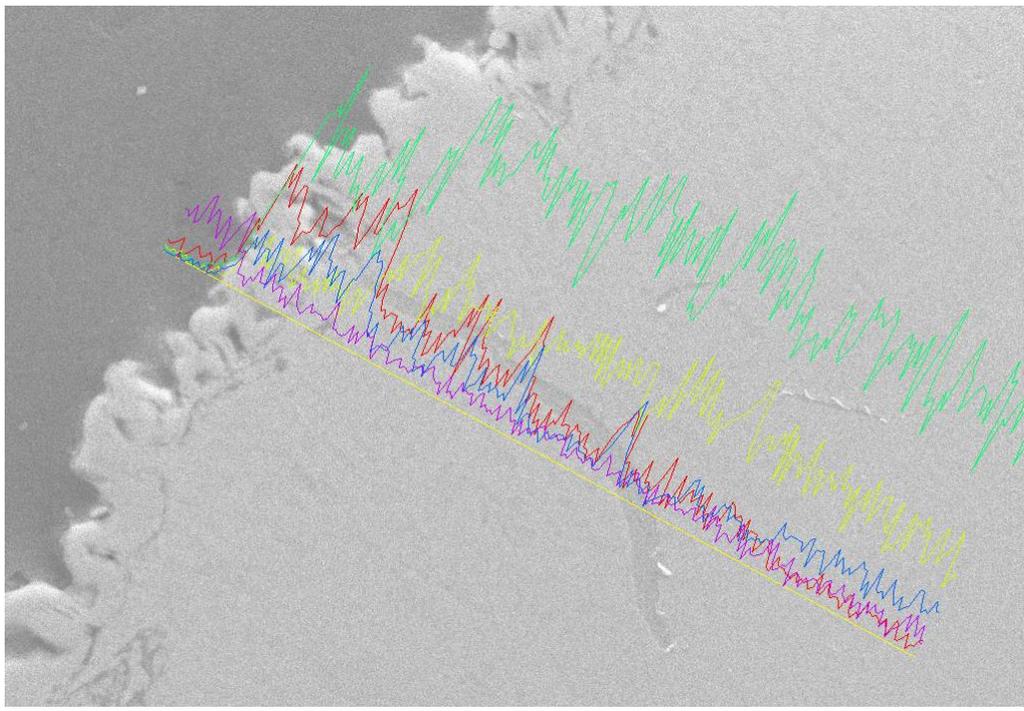


Fig. 50 Micrografia SEM e analisi EDS di linea della sezione del campione Dep.04-14 Camp. 7A.



40µm

Electron Image 1

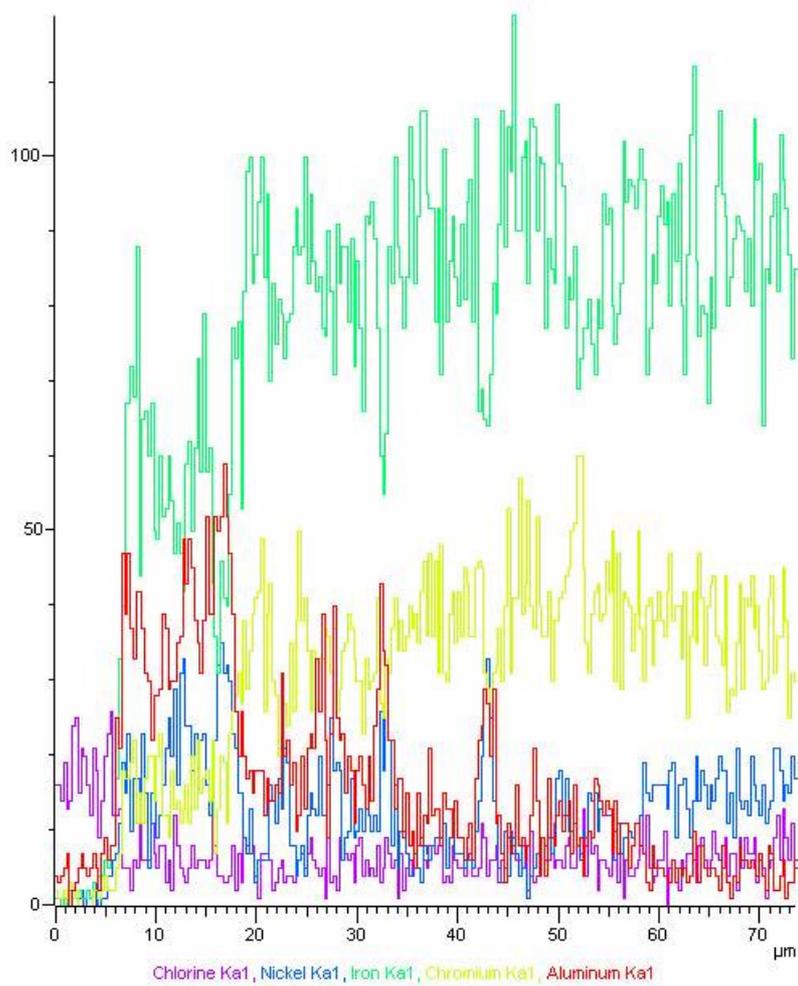


Fig. 51 Micrografia SEM e analisi EDS di linea della sezione del campione Dep.04-14 Camp. 7A.

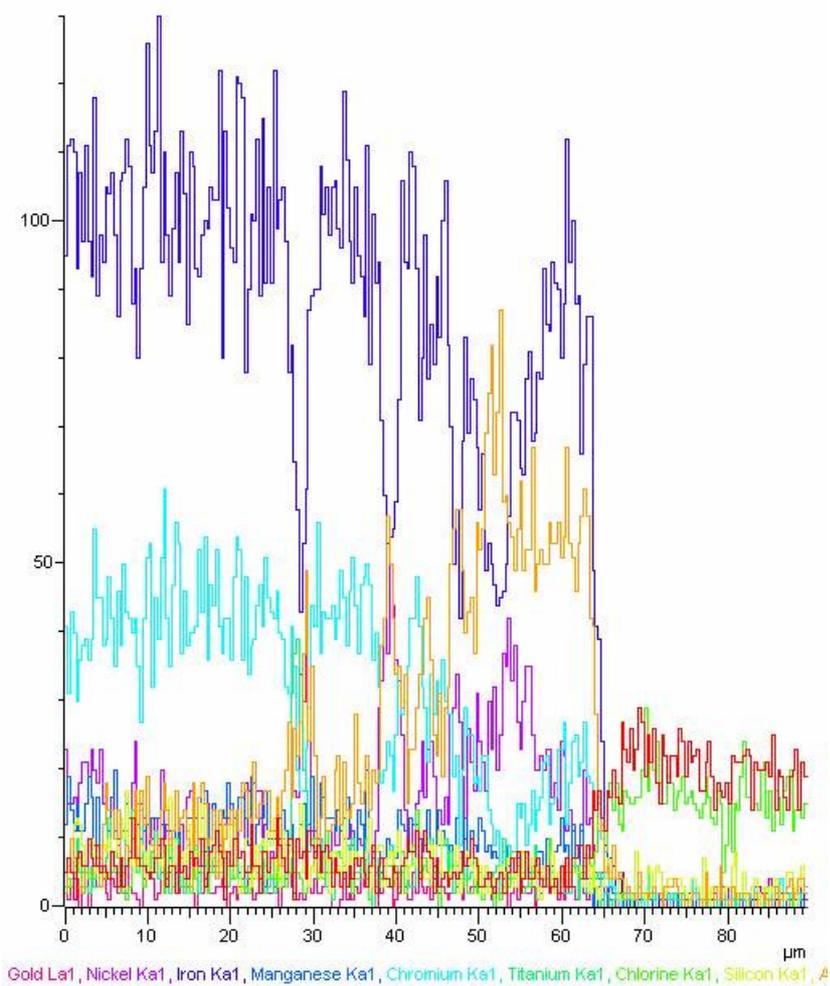
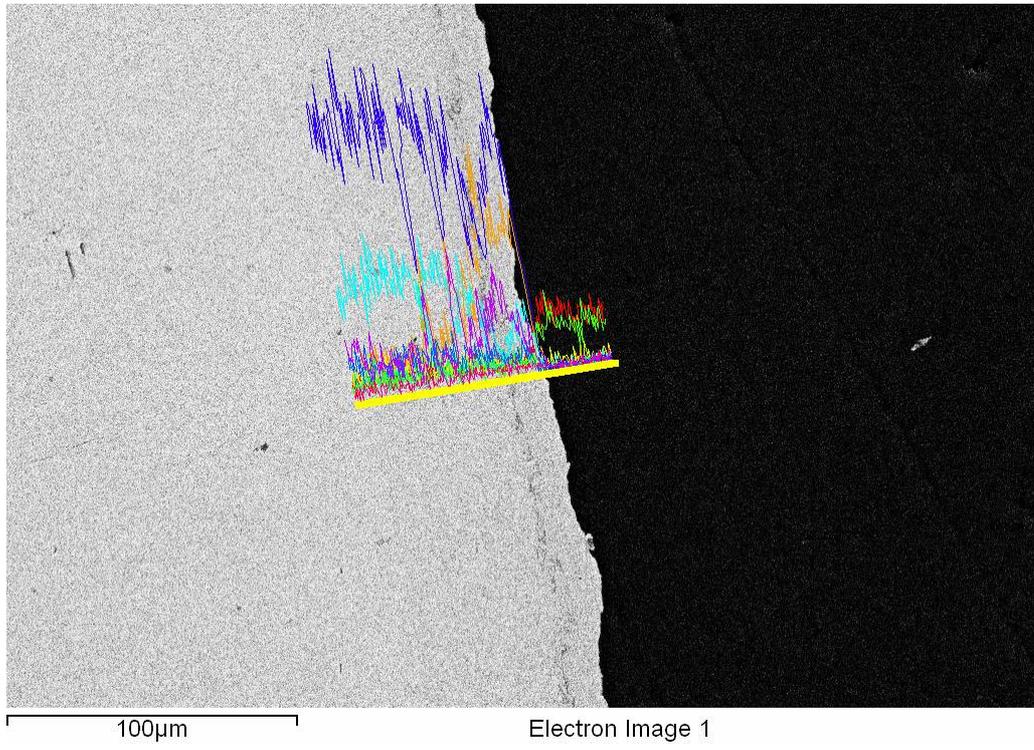


Fig. 52 Micrografia SEM e analisi EDS di linea della sezione del campione Dep.04-14 Camp. 7B.

3.3 Prove di microdurezza Vickers

I Diffusion coatings sono stati sottoposti a prove di microdurezza Vickers.

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

Per il provino Dep.04-14 Camp. 7B le prove sono state effettuate nelle stesse condizioni del campione Dep.04-14 Camp. 7A, applicando però un solo valore di carico per un intervallo tempo di 30 secondi pari a 300 g. In Figura 53 sono riportate le micrografie SEM di alcune impronte ottenute nelle prove di micro durezza effettuate sui campioni. Entrambi i campioni mostrano i valori più elevati di durezza ai bordi alluminizzati. Considerando i risultati ottenuti applicando un carico di 300 g, i valori di durezza misurati ai bordi sono pari a 337.9 e 351.6 HV per il campione Dep.04-14 Camp. 7A e pari a 247.6-286 HV per il campione Dep.04-14 Camp. 7B. Si può quindi desumere che la durezza dei campioni sia influenzata dalla diversa orientazione della superficie del substrato, in quanto il provino di tipo A realizzato per alluminizzazione della superficie del substrato, ottenuta sezionando l'acciaio 15-15 Ti lungo la direzione di laminazione a freddo mostra valori di micro durezza superiori rispetto al campione di tipo B. Prove di microdurezza sono state effettuate anche sulle superfici dell'acciaio 15-15 Ti non modificate dal processo pack cementation e ottenute sezionando l'acciaio parallelamente e perpendicolarmente alla direzione di laminazione a freddo. Le prove sono state condotte applicando diversi valori di carico per un intervallo tempo di 30 secondi. Dai valori ottenuti è emerso che la durezza dell'acciaio non sottoposto al processo di alluminizzazione è superiore rispetto a quelle misurate nei *diffusion coatings* in corrispondenza del centro della sezione, ovvero in quella parte dei provini dove l'acciaio non è stato alluminizzato. Ciò è riconducibile all'elevata temperatura a cui è stata effettuato il processo *pack cementation* (940°C), che ha rimosso parte delle dislocazioni introdotte durante la laminazione a freddo e come conseguenza ha causato una diminuzione della durezza.

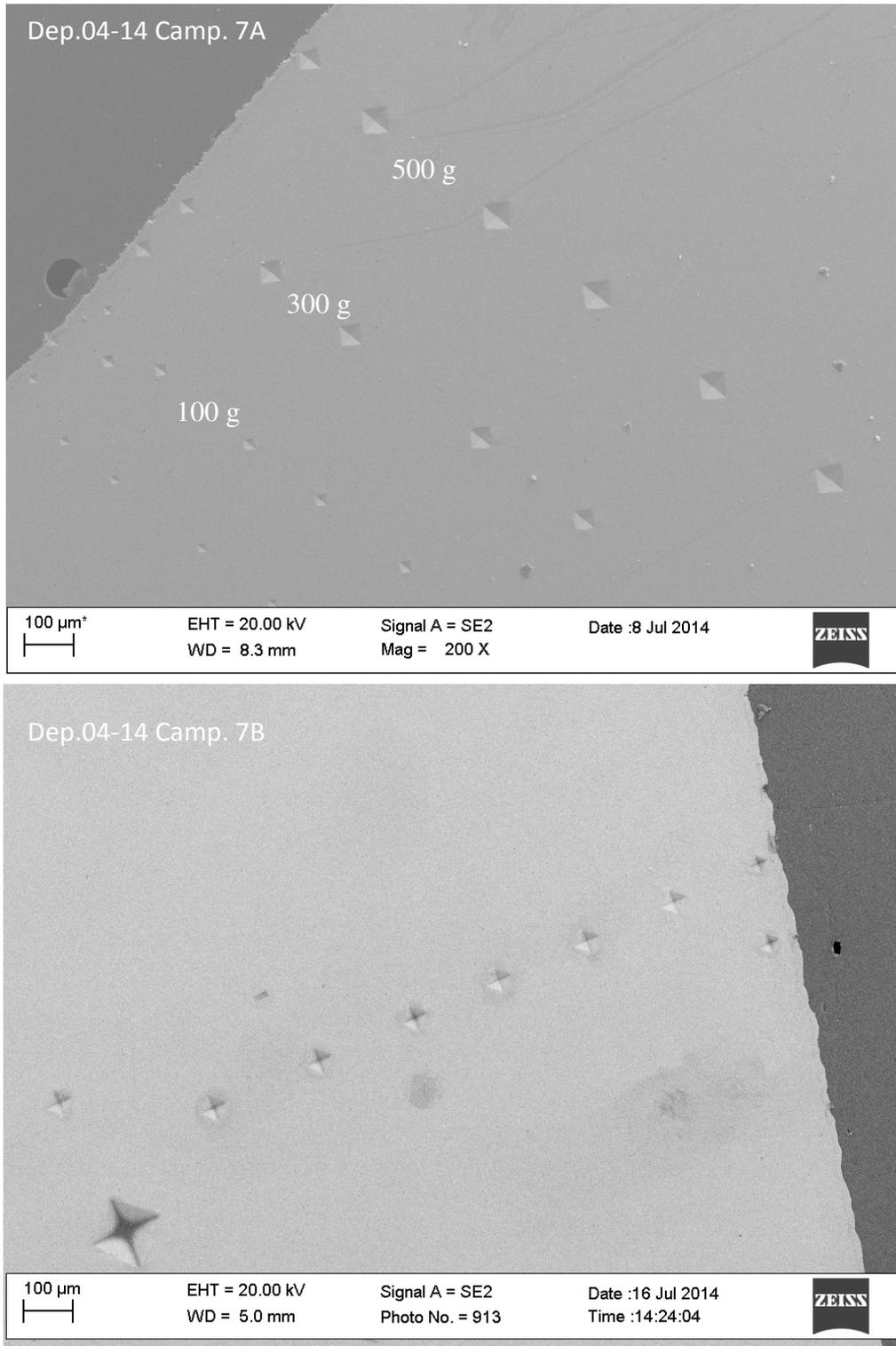


Fig. 53 Micrografie SEM delle impronte ottenute nelle prove di micro durezza effettuate sui campioni Dep.04-14 Camp. 7A e 7B.

4. Conclusioni

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

Rivestimenti PLD di Al_2O_3 :

1. L'analisi XRD effettuata ha messo in evidenza la natura amorfa dei rivestimenti PLD di allumina prima e dopo irraggiamento. L'irraggiamento non ha indotto variazioni nello spettro del substrato austenitico.
2. Il campione non irraggiato (0 dpa) presenta una superficie generalmente omogenea e compatta. L'irraggiamento a 50 dpa ha provocato in alcune zone di dimensione pari a qualche μm una rimozione parziale del rivestimento. Nel campione 150 dpa le zone danneggiate sono più numerose e di maggiore dimensione (10-25 μm). Nelle zone danneggiate è possibile osservare un parziale distacco del rivestimento dal substrato.
3. I valori di microdurezza Vickers dei film di allumina dei campioni sottoposti ad indagine sono molto simili tra loro (pari a 16.13 ± 3.8 , 12.51 ± 2.5 e 9.51 ± 5.3 GPa, rispettivamente per i campioni 0, 50 e 150 dpa). Pertanto si può assumere che l'irraggiamento ionico non abbia influenzato in modo significativo questa proprietà.
4. I valori di durezza relativi al rivestimento ottenuti dalle prove di nano indentazione sono in buon accordo con quelli ottenuti dalle prove di microdurezza Vickers utilizzando il modello matematico di Jonsson-Hogmark. I valori ottenuti sono pari a 12.2 ± 1.6 , 15.1 ± 1.4 e 12.7 ± 3 GPa rispettivamente per i campioni 0, 50 e 150 dpa. I valori dei moduli elastici dei 3 campioni, ricavati dalle prove di nanoindentazione, risultano confrontabili tra di loro (165, 173 e 152 GPa), rispettivamente per i campioni 0, 50 e 150 dpa)
5. Le prove di scratch hanno messo in evidenza che nel campione non irraggiato (0 dpa) l'adesione del film è leggermente superiore rispetto al campione 150 dpa, e maggiore in modo significativo rispetto al campione 50 dpa. Il campione 0 dpa presenta infatti un carico critico Lc_2 pari a 4.2 ± 0.4 N superiore rispetto a quelli ottenuti per gli altri due campioni ($Lc_2 = 2.41 \pm 0.2$ N per il campione 150 dpa e $Lc_2 = 0.1 \pm 0.05$ N per il campione 50 dpa).

Diffusion Coatings di FeAl:

1. L'analisi XRD effettuata ha rilevato che nei campioni ottenuti utilizzando come attivatore per il processo *pack cementation* NH_4F la fase principale è AlF_3 , indicativa dell'ottenimento di

un'alluminizzazione non efficiente. Nei campioni Dep.04-14 Camp. 7A e Dep.04-14 Camp. 7B, ottenuti utilizzando come attivatore NH_4Cl l'analisi qualitativa ha rilevato la presenza delle fasi NiAl, FeAl, Cr e Fe. E' da mettere in evidenza però che la scheda di riferimento del FeAl non corrisponde molto bene in termini di posizioni angolari con il pattern registrato. Ciò potrebbe essere attribuibile alla presenza di atomi sostituzionali o interstiziali all'interno del reticolo del FeAl. Gli spettri XRD dei due campioni non presentano inoltre i picchi relativi alla fase AlCl_3 . L'analisi XRD effettuata ha permesso quindi di selezionare i campioni ottenuti utilizzando NH_4Cl come i più promettenti, in quanto sono stati sottoposti ad un processo di alluminizzazione superficiale più efficiente.

2. La superficie dei campioni risulta caratterizzata da una microstruttura a grani poligonali di dimensioni micrometriche. L'analisi SEM/EDS effettuata lungo la sezione dei campioni ha rilevato che lo strato superficiale alluminizzato è di circa $60\ \mu\text{m}$. Sempre entro circa $60\ \mu\text{m}$ dalla superficie è possibile osservare un arricchimento in Ni. Questo risultato è in accordo con i risultati XRD che hanno rilevato la fase NiAl.

3. Dalle prove di micro durezza Vickers effettuate sui due campioni (Dep.04-14 Camp. 7A e Dep.04-14 Camp. 7B) è stato osservato che entrambi i campioni mostrano i valori più elevati di durezza ai bordi alluminizzati. Considerando i risultati ottenuti applicando un carico di 300 g, i valori di durezza misurati ai bordi sono pari a 337.9 e 351.6 HV per il campione Dep.04-14 Camp. 7A e pari a 247.6-286 HV per il campione Dep.04-14 Camp. 7B. Si può quindi desumere che la durezza dei campioni sia influenzata dalla diversa orientazione della superficie del substrato, in quanto il provino di tipo A realizzato per alluminizzazione della superficie del substrato, ottenuta sezionando l'acciaio 15-15 Ti lungo la direzione di laminazione a freddo mostra valori di micro durezza superiori rispetto al campione di tipo B. Dalle prove di micro durezza effettuate sulle superfici dell'acciaio 15-15 Ti non modificate dal processo pack cementation e ottenute sezionando l'acciaio nelle due diverse direzioni (A e B) è emerso che la durezza dell'acciaio non sottoposto al processo di alluminizzazione è superiore rispetto a quelle misurate nei *diffusion coatings* in corrispondenza del centro della sezione, ovvero in quella parte dei provini dove l'acciaio non è stato alluminizzato. Ciò è attribuibile all'elevata temperatura a cui è stata effettuata l'alluminizzazione (940°C), che ha rimosso parte delle dislocazioni introdotte durante la laminazione a freddo e come conseguenza ha causato una diminuzione della durezza.