



Ricerca di Sistema elettrico

# Report sulla caratterizzazione di materiali strutturali ricoperti per applicazioni nucleari

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



## REPORT SULLA CARATTERIZZAZIONE DI MATERIALI STRUTTURALI RICOPERTI PER APPLICAZIONI NUCLEARI

F. Nanni, F.R. Lamastra, M. Bragaglia, G. Forasassi - CIRTEN: CERSE-UNIFI

Settembre 2015

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2014

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

Linea: Collaborazione internazionale per il nucleare di IV Generazione

Obiettivo: Materiali e fabbricazioni

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 nucleare 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**

**Ente emittente** Università di Roma Tor Vergata (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:** Generation IV reactors  
 Caratterizzazione dei materiali  
 Metallurgia  
 Microstruttura dei materiali

**Sommario**

La campagna sperimentale è stata volta alla caratterizzazione microstrutturale e meccanica delle seguenti tipologie di campioni: (1) rivestimenti PLD di allumina realizzati da IIT su substrati in acciaio 316, 316L e 15-15 Ti (lamierini e substrati cilindrici), con e senza buffer layer (FeCrAlY, FeCrSi), as-deposited, sottoposti a ciclaggi termici in Ar, sottoposti a irraggiamento con ioni pesanti (16 dpa) sia a temperatura ambiente che a 550°C; (2) campioni Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (RF sputtering)/FeCrAl (arc-PVD)/ 316 realizzati da CSM e sottoposti a irraggiamento con ioni pesanti (16 dpa) sia a temperatura ambiente che a 550°C; (3) Diffusion Coating ottenuti via Pack Cementation su 1515 Ti e T91 realizzati da CSM; (4) rivestimenti di FeCrAlY (HVOF) su AISI 304 e T91 realizzati da CSM.

**Note**

Riferimento CIRTEN: CERSE-UNUPI RL 1544/2015

**Autori:**

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

**Copia n.**
**In carico a:**

2			NOME			
			FIRMA			
1			NOME			
			FIRMA			
0	EMISSIONE	24/09/15	NOME	M. Angiolini	NA	M. Tarantino
			FIRMA	<i>Angiolini</i>		
REV.	DESCRIZIONE	DATA		CONVALIDA	VISTO	APPROVAZIONE



**CIRTEN**

**Consorzio Interuniversitario per la Ricerca TEcnologica Nucleare**

**UNIVERSITÀ DI ROMA TOR VERGATA**

## **Report sulla caratterizzazione di materiali strutturali ricoperti per applicazioni nucleari**

**Autori**

**F. Nanni, F.R. Lamastra,**

**M. Bragaglia, G. Forasassi**

**CERSE-UNIFI RL 1544/2015**

**PISA, Settembre 2015**

Lavoro svolto in esecuzione dell'Attività LP2.B1  
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 il nucleare di IV generazione"

## Indice

<b>Sommario</b>	<b>2</b>
<b>Introduzione</b>	<b>4</b>
<b>1</b> <b>Corpo del rapporto - <i>Descrizione delle attività svolte e risultati</i></b>	<b>4</b>
<b>1.1</b> <b>Analisi SEM/EDS e XRD su campioni sottoposti a irraggiamento con ioni pesanti</b>	<b>4</b>
<b>1.2</b> <b>Prove di flessione e microscopia ottica su campioni PLD di allumina su lamierini in acciaio 316L</b>	<b>13</b>
<b>1.3</b> <b>Prove di microdurezza Vickers, prove di flessione e microscopia ottica su campioni PLD di allumina su substrati cilindrici in acciaio 316L e 1515 Ti con e senza buffer layer</b>	<b>18</b>
<b>1.4</b> <b>Microscopia ottica e prove di microdurezza Vickers su Diffusion Coating su 1515 Ti e su T91</b>	<b>24</b>
<b>1.5</b> <b>Microscopia ottica, prove di microdurezza Vickers e prove di flessione su campioni FeCrAlY (HVOF) su AISI 304 e su T91</b>	<b>30</b>
<b>1.6</b> <b>Microscopia ottica su campioni FeCrAlY (HVOF) su T91 sottoposti a ciclaggio termico in aria</b>	<b>38</b>
<b>2</b> <b>Conclusioni</b>	<b>40</b>
<b>3</b> <b>Riferimenti bibliografici</b>	<b>41</b>
<b>4</b> <b>Abbreviazioni ed acronimi</b>	<b>41</b>

## Sommario

La campagna sperimentale è stata volta alla caratterizzazione microstrutturale e meccanica delle seguenti tipologie di campioni: (1) rivestimenti PLD di allumina realizzati da IIT su substrati in acciaio 316, 316L e 15-15 Ti (lamierini e substrati cilindrici), con e senza *buffer layer* (FeCrAlY, FeCrSi), *as-deposited*, sottoposti a ciclaggi termici in Ar, sottoposti a irraggiamento con ioni pesanti (16 dpa) sia a temperatura ambiente che a 550°C; (2) campioni Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (RF sputtering)/FeCrAl (arc-PVD)/ 316 realizzati da CSM e sottoposti a irraggiamento con ioni pesanti (16 dpa) sia a temperatura ambiente che a 550°C; (3) *Diffusion Coating* ottenuti *via Pack Cementation* su 1515 Ti e T91 realizzati da CSM; (4) rivestimenti di FeCrAlY (HVOF) su AISI 304 e T91 realizzati da CSM. Nei campioni PLD l'irraggiamento a RT causa in alcune zone di dimensioni di circa decine di micron la rimozione del rivestimento con esposizione del substrato in acciaio invece a seguito dell'irraggiamento a 550°C non sono presenti zone in cui il rivestimento di allumina è stato rimosso. L'analisi XRD ha rilevato la presenza di diverse fasi cristalline nei rivestimenti PLD di allumina irraggiati non presenti nel rivestimento *as-deposited*. Per i campioni Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(RF)/ FeCrAl (arc PVD)/ 316 è risultato che l'irraggiamento non modifica in modo significativo la microstruttura superficiale del rivestimento di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e che non ha influenza sulle fasi presenti nel campione *as-deposited*. Da prove di microdurezza Vickers effettuate su campioni PLD di allumina su substrati cilindrici in acciaio 316L e 1515 Ti con e senza *buffer layer* in FeCrSi, *as-deposited* e sottoposti a ciclaggi termici in Ar è risultato che: (1) la durezza del campione 5 µm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/316L è maggiore rispetto a quella dell'acciaio 316L, i valori ottenuti per il campione con minor spessore del rivestimento (1µm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/316L) sono invece confrontabili con quelli dell'acciaio; (2) a seguito del ciclaggio termico in Ar i campioni mostrano valori inferiori di durezza, i campioni aventi il *buffer layer* mostrano valori di microdurezza maggiori dei corrispettivi senza *buffer layer*. L'adesione al substrato è migliore nei campioni con minor spessore del rivestimento di allumina (1 µm) e in assenza del *buffer layer* in FeCrSi. Lo spessore dei *diffusion coating* su 1515 Ti è di circa 70-80 µm per i campioni ottenuti utilizzando nel processo *pack cementation* granuli Al/Co e di circa 50-60 µm per i campioni ottenuti utilizzando granuli Al/Cr. I *diffusion Coating* su T91 hanno uno spessore di 10 µm, impiegando nel processo granuli Al/Cr e 20 µm, utilizzando granuli Al/Co. Per i campioni su 15-15 Ti, i *diffusion coating* mostrano valori di microdurezza maggiori rispetto a quelli ottenuti in corrispondenza del centro della sezione, ovvero in quella parte dei provini dove l'acciaio non è stato alluminizzato. Gli strati alluminizzati possono essere a loro volta suddivisi in due zone (zona di diffusione esterna che presenta maggior durezza e una più interna). Il trattamento termico impiegato nella *pack cementation* (1070°C, 45 min) causa una diminuzione della durezza dell'acciaio.

Per quanto riguarda i campioni su T91, a causa del ridotto spessore dei *diffusion coating* ottenuti, non è stato possibile ottenere valori di microdurezza relativi solamente allo strato alluminizzato. I valori di microdurezza ottenuti lungo la sezione sono pressoché costanti e di circa 2 GPa. I valori di microdurezza nelle zone centrali dei provini, non influenzate dal processo diffusivo risultano essere leggermente più elevati rispetto a quelli ottenuti per i campioni su 1515 Ti, probabilmente ciò è imputabile alla differente natura dell'acciaio (T91) ed alle più basse temperature di processo adottate (780°C, 12 h). I rivestimenti FeCrAlY (HVOF)/AISI 304 rettificati risultano compatti (spessori 100-150 µm) e con la tipica microstruttura dei coating HVOF. Si osserva la presenza di zone scure associabili molto probabilmente alla formazione di ossidi. La superficie superiore mostra un profilo estremamente regolare esito del processo di rettifica. Per quanto riguarda i rivestimenti FeCrAlY (HVOF)/T91 sono risultati compatti, non è stata osservata un'influenza significativa della pressione del processo HVOF sulla microstruttura e sull'adesione al substrato, i valori di microdurezza misurati sulla sezione dei rivestimenti

variano in un intervallo abbastanza ampio probabilmente a causa della presenza di fasi diverse a cui corrispondono durezze differenti. A seguito del ciclaggio termico non sono state osservate significative variazioni microstrutturali.

# Introduzione

In questo report sono riportati, descritti e discussi i risultati relativi alla caratterizzazione microstrutturale e meccanica delle seguenti tipologie di campioni:

1. Rivestimenti di allumina ottenuti per *pulsed laser deposition* (PLD) dall' Istituto Italiano di Tecnologia (IIT) su substrati in acciaio 316, 316L e 1515 Ti (lamierini e substrati cilindrici), con e senza *buffer layer* (FeCrAlY, FeCrSi), *as-deposited*, sottoposti a ciclaggi termici in Ar da IIT e in aria dall'Università di Roma Tor Vergata (UTV), sottoposti a irraggiamento con ioni pesanti (16 dpa) sia a temperatura ambiente (RT) che a 550°C;
2. Campioni Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*radio frequency* (RF) sputtering)/FeCrAl (*cathodic arc deposition* (arc-PVD))/ 316 realizzati dal Centro Sviluppo Materiali (CSM) e sottoposti a irraggiamento con ioni pesanti (16 dpa) sia a temperatura ambiente che a 550°C;
3. *Diffusion Coating* ottenuti via *Pack Cementation* su 1515 Ti e T91, realizzati da CSM.
4. Rivestimenti di FeCrAlY ottenuti per *High Velocity Oxygen Fuel Thermal Spray Process* (HVOF) su AISI 304 e su T91, realizzati da CSM. Sono stati caratterizzati rivestimenti *as-deposited* e sottoposti a ciclaggi termici in aria da UTV.

Sui campioni oggetto di studio sono state effettuate 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 (SEM, Leo Supra 35 ) abbinate a spettroscopia a dispersione di energia (EDS) e al microscopio ottico (Nikon EPIPHOT TME) per investigare la morfologia, l'omogeneità e l'uniformità dei rivestimenti e per rilevare eventuali danneggiamenti causati dall'irraggiamento e dai ciclaggi termici, test di microdurezza Vickers (HV) (Misuratore di microdurezza FM-700, Future-Tech), prove di flessione (Macchina universale per prove meccaniche Instron 5569) con successiva osservazione dei campioni al microscopio ottico per valutare l'adesione.

## 1 Corpo del rapporto - *Descrizione delle attività svolte e risultati*

### 1.1 *Analisi SEM/EDS e XRD su campioni sottoposti a irraggiamento con ioni pesanti*

I campioni analizzati sono i seguenti:

- (a) 5 μm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PLD)/ 500 nm FeCrAlY/316 *as-deposited*;
- (b) 5 μm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PLD)/ 500 nm FeCrAlY/316 irraggiato (16 dpa a RT);
- (c) 5 μm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PLD)/ 500 nm FeCrAlY/316 irraggiato (16 dpa a 550°C);
- (d) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(RF sputtering)/FeCrAl (arc-PVD)/ 316 *as-deposited*;
- (e) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(RF sputtering)/FeCrAl (arc-PVD)/ 316 irraggiato (16 dpa a RT);
- (f) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(RF sputtering)/FeCrAl (arc-PVD)/ 316 irraggiato (16 dpa a 550°C).

Nelle figure (1-3) sono riportate le micrografie SEM e analisi EDS della superficie del campione 5 μm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PLD)/ 500 nm FeCrAlY/316 irraggiato a 16 dpa a RT.



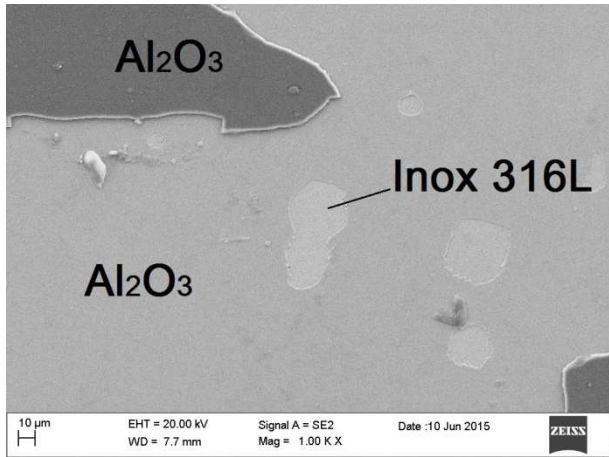
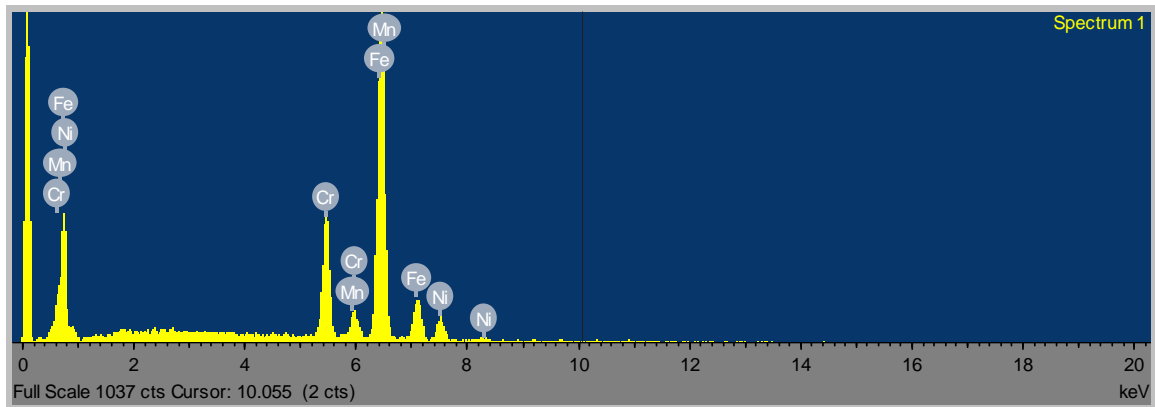
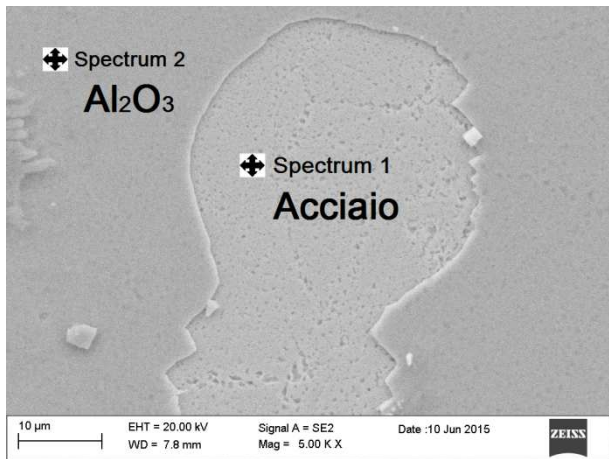


Fig. 1 Micrografia SEM della superficie del campione  $5\ \mu\text{m}\ \text{Al}_2\text{O}_3 / 500\ \text{nm}\ \text{FeCrAlY} / 316$  dopo irraggiamento a 16 dpa a RT



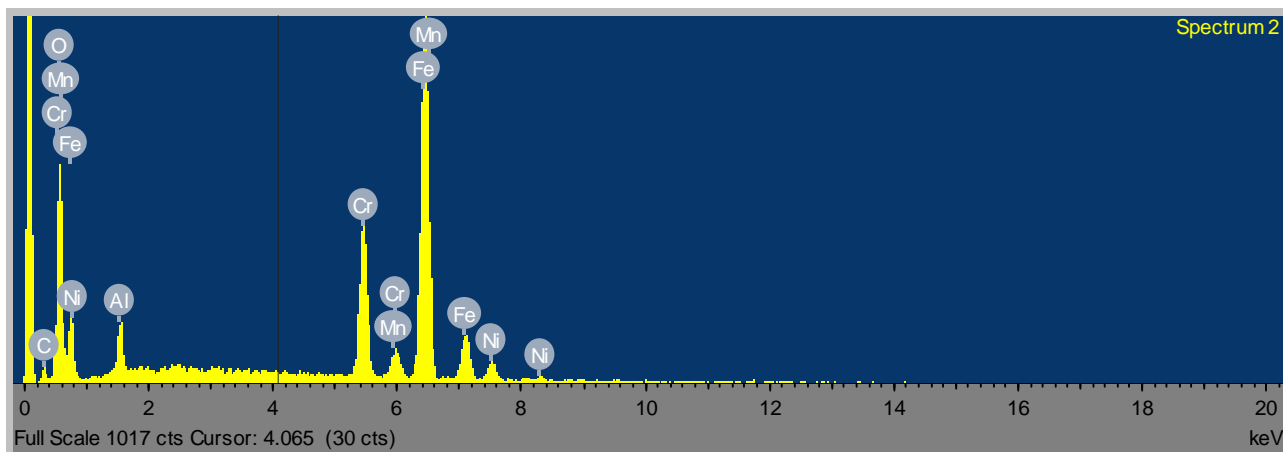


Fig. 2 Micrografia SEM e analisi EDS della superficie del campione  $5 \mu\text{m Al}_2\text{O}_3/500 \text{ nm FeCrAlY}/316$  dopo irraggiamento a 16 dpa a RT

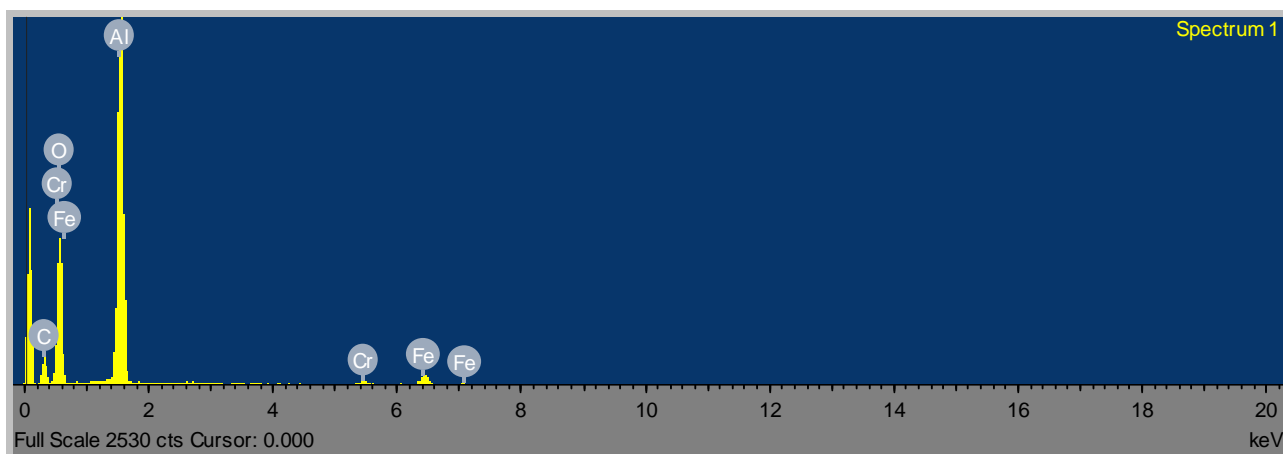
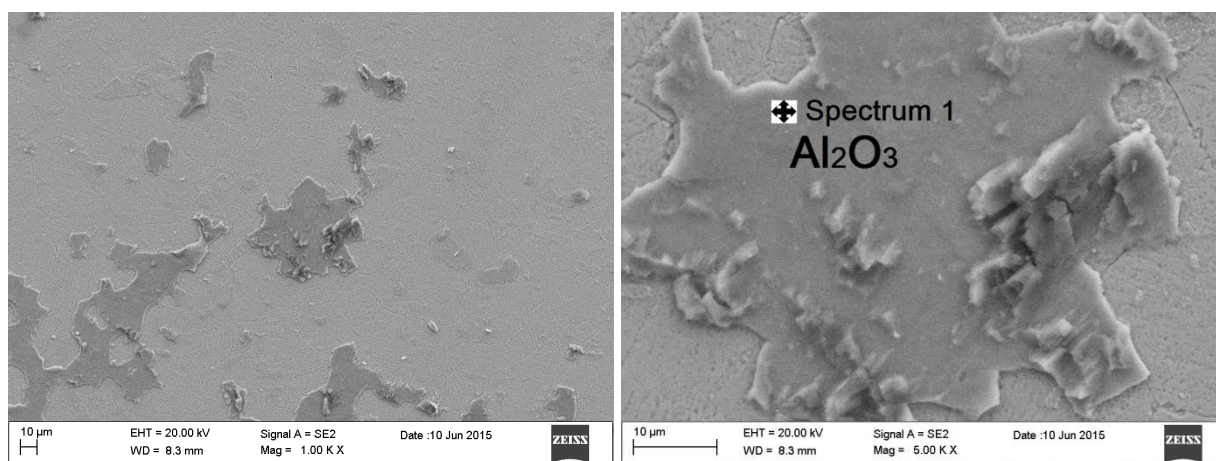
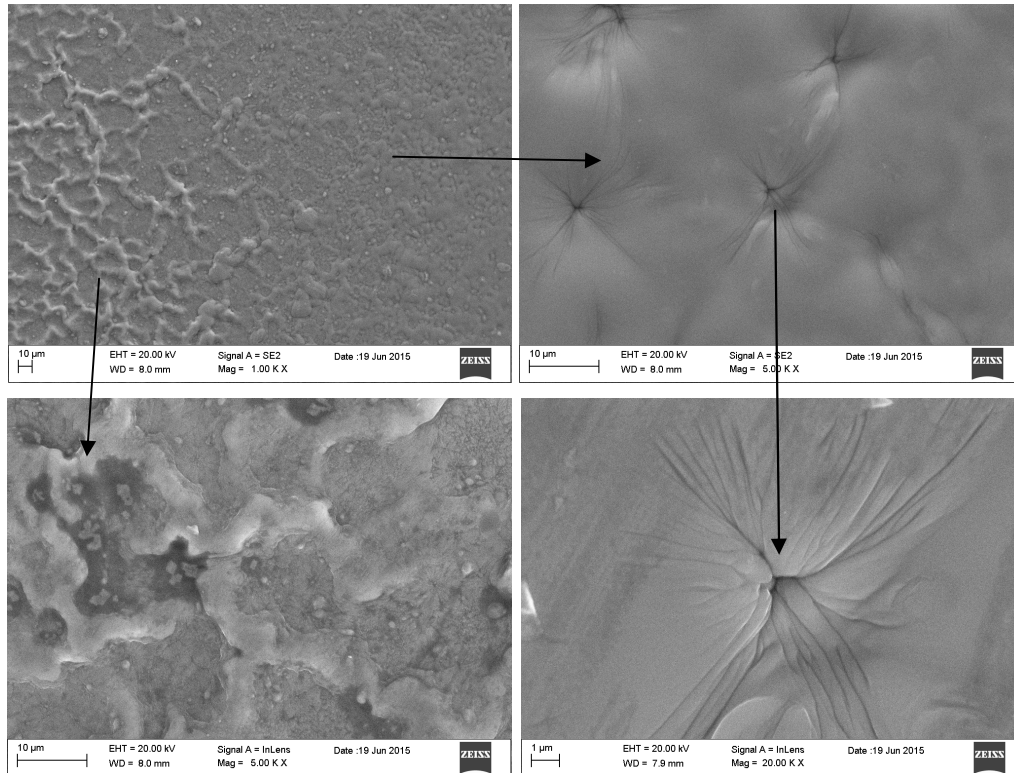
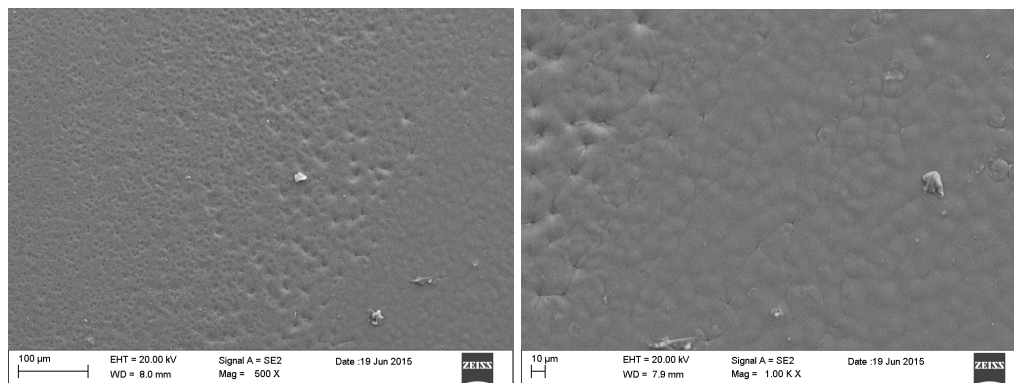


Fig. 3 Micrografie SEM e analisi EDS della superficie del campione  $5 \mu\text{m Al}_2\text{O}_3/500 \text{ nm FeCrAlY}/316$  dopo irraggiamento a 16 dpa a RT

Dalle caratterizzazioni SEM/EDS è risultato che in alcune zone di dimensioni di circa decine di micron, l'irraggiamento a RT causa la rimozione del rivestimento con esposizione del substrato. L'analisi EDS effettuata su queste regioni (Fig.2, spectrum 1) mostra solo i picchi caratteristici degli elementi dell'acciaio (Fe, Ni, Mn, Cr), non ha rilevato i segnali di Al e O. Nelle figure (4-5) sono riportate le micrografie SEM e analisi EDS della superficie del campione  $5\ \mu\text{m}\ \text{Al}_2\text{O}_3$  (PLD)/  $500\ \text{nm}\ \text{FeCrAlY}/316$  irraggiato a 16 dpa a  $550^\circ\text{C}$ .



*Fig. 4 Micrografie SEM della superficie del campione  $5\ \mu\text{m}\ \text{Al}_2\text{O}_3/500\ \text{nm}\ \text{FeCrAlY}/316$  dopo irraggiamento a 16 dpa a  $550^\circ\text{C}$*



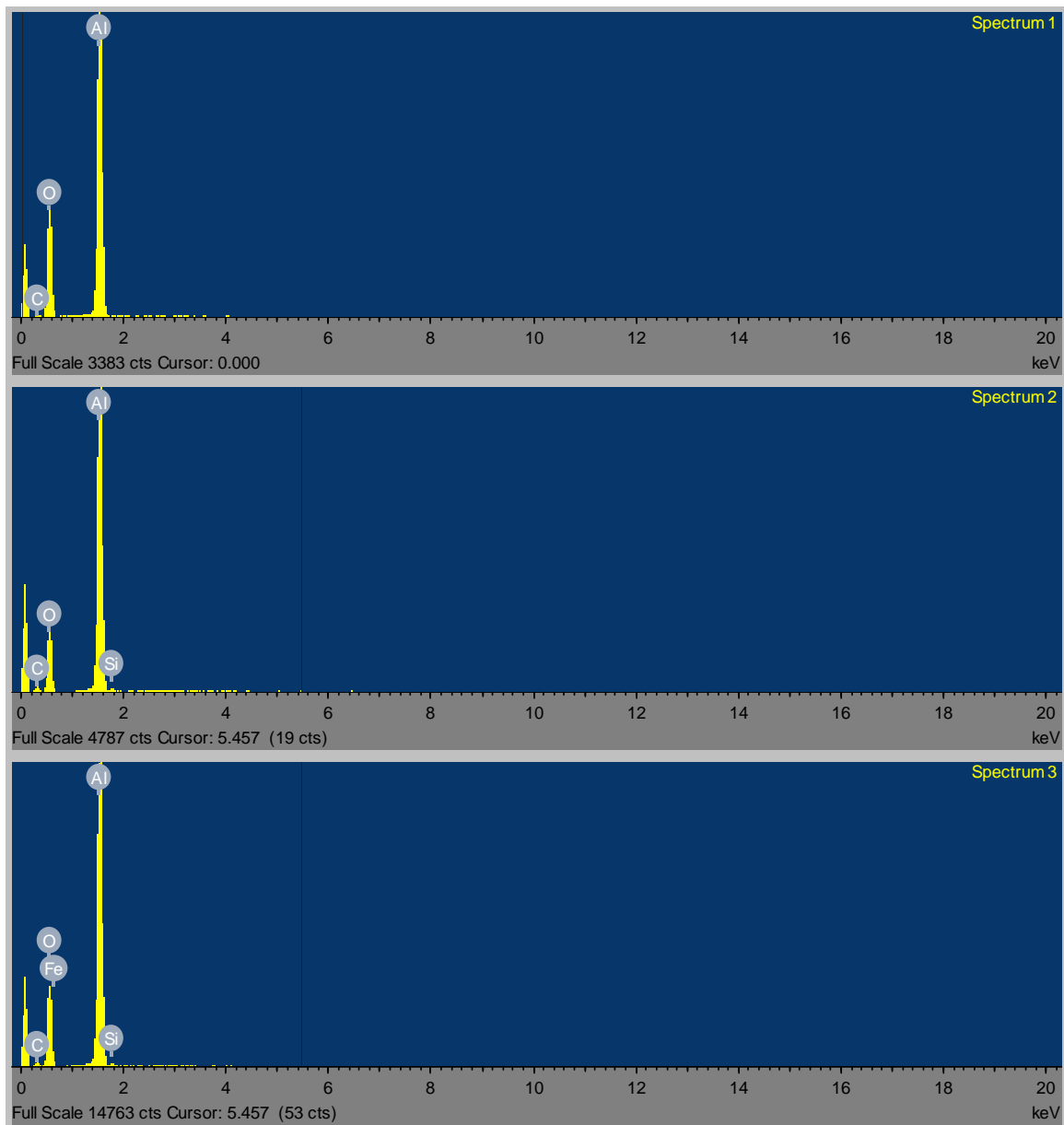
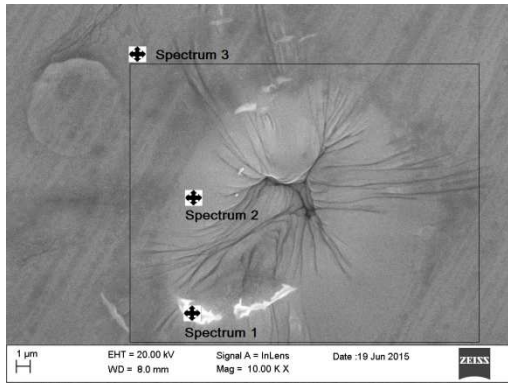


Fig. 5 Micrografie SEM e analisi EDS della superficie del campione  $5 \mu\text{m Al}_2\text{O}_3/500 \text{ nm FeCrAlY}/316$  dopo irraggiamento a 16 dpa a  $550^\circ\text{C}$

A seguito dell'irraggiamento a 550°C non sono presenti zone in cui il rivestimento di allumina è stato rimosso, in tutte le analisi EDS effettuate sulla superficie i picchi principali rilevati sono quelli di Al e O (Fig. 5). La morfologia in alcune zone mostra i segni dell'irraggiamento (Fig. 4). Sui campioni sottoposti ad irraggiamento e per riferimento sui campioni *as-deposited* sono state effettuate misure di diffrazione a raggi X per valutare l'effetto dell'irraggiamento sulle fasi cristalline. Gli spettri sono stati acquisiti utilizzando l'ottica delle polveri nelle seguenti condizioni: sorgente Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ ),  $\theta$ - $2\theta$  scan,  $2\theta$  10-80°, time per step 2 s, step size 0.02°.

Nelle Figure(6-8) sono riportati gli spettri XRD dei campioni 5  $\mu\text{m}$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ 500 nm FeCrAlY/ 316, *as deposited* ed irraggiati.

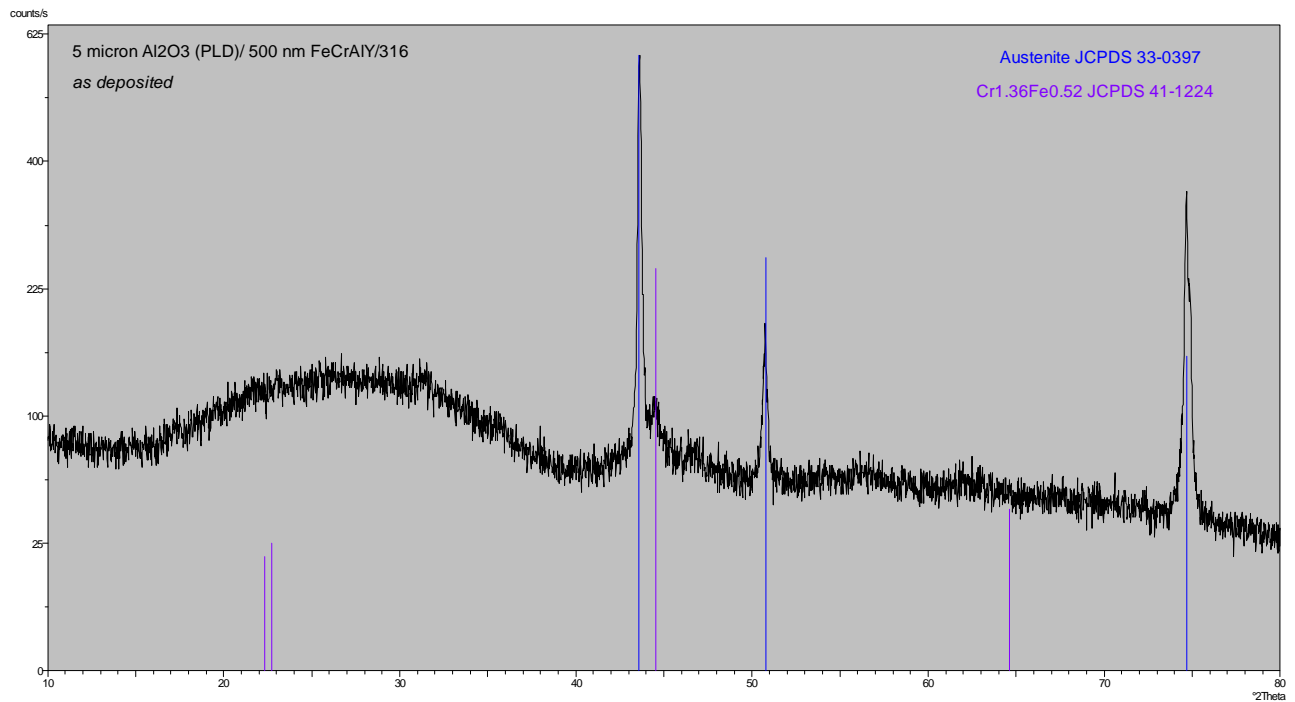


Fig. 6 Pattern di diffrazione di raggi X del campione 5  $\mu\text{m}$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ 500 nm FeCrAlY/ 316 *as-deposited*

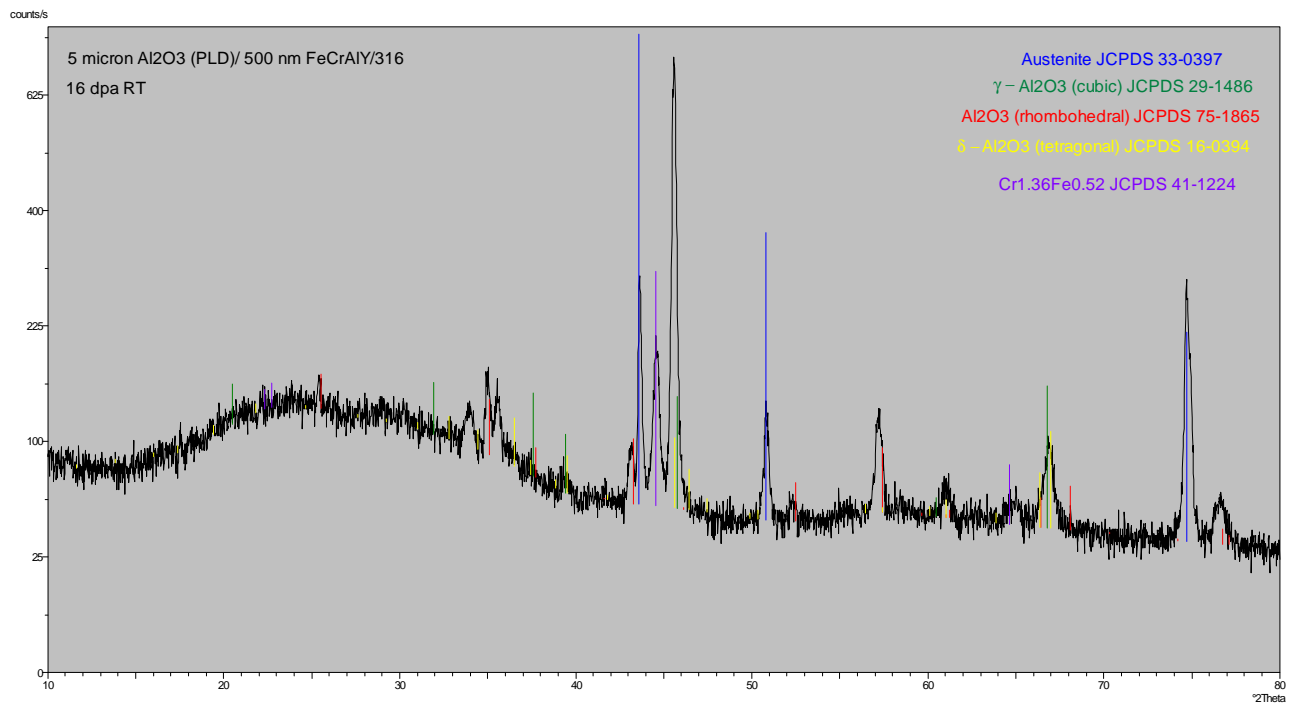


Fig. 7 Pattern di diffrazione di raggi X del campione 5  $\mu\text{m}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ / 500 nm FeCrAlY/ 316 dopo irraggiamento a 16 dpa a RT

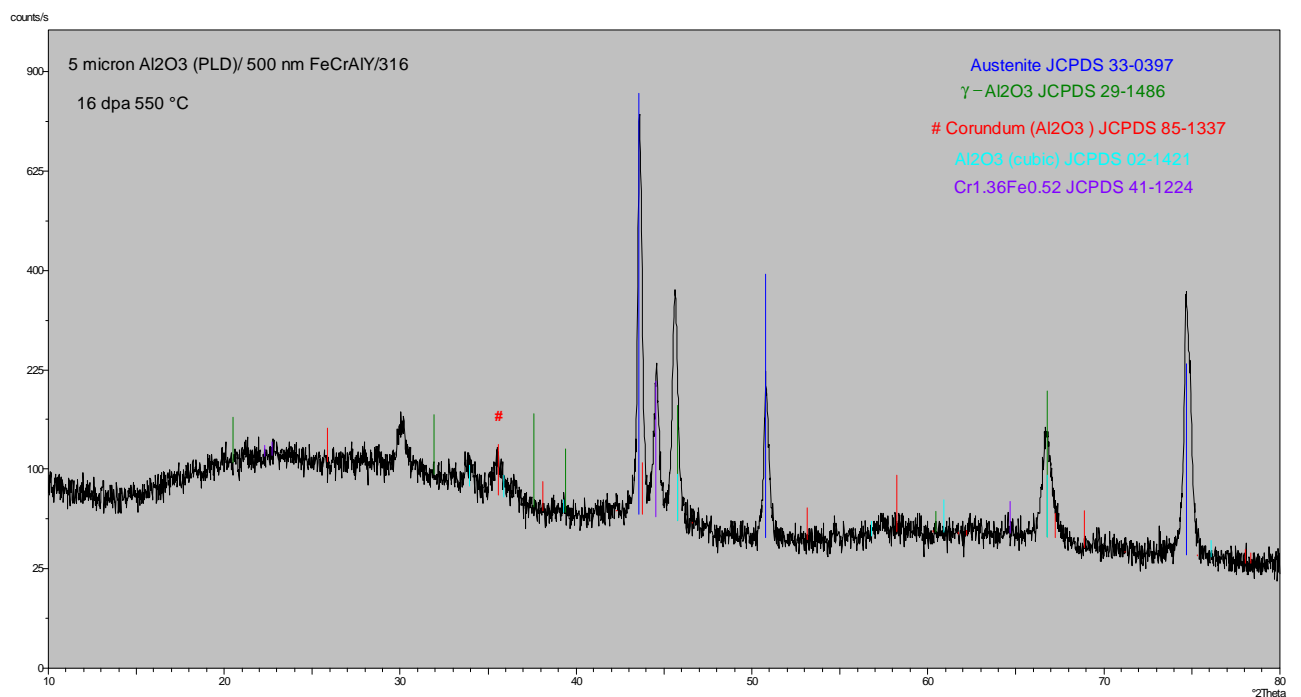
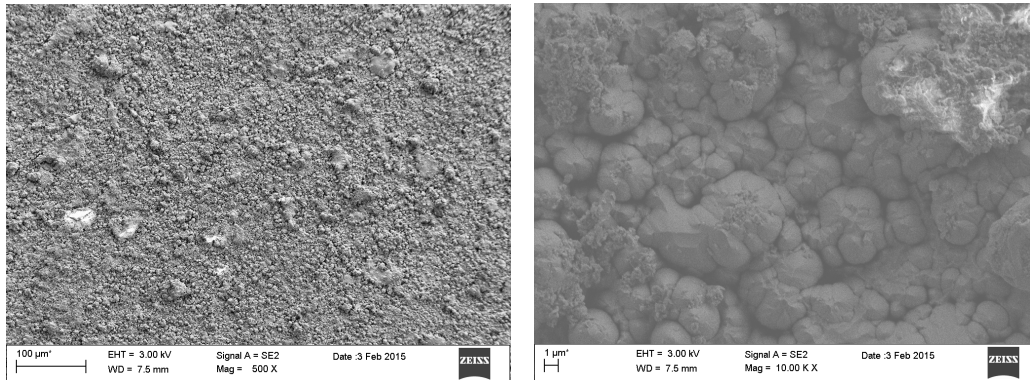


Fig. 8 Pattern di diffrazione di raggi X del campione 5  $\mu\text{m}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ / 500 nm FeCrAlY/ 316 dopo irraggiamento a 16 dpa a 550°C

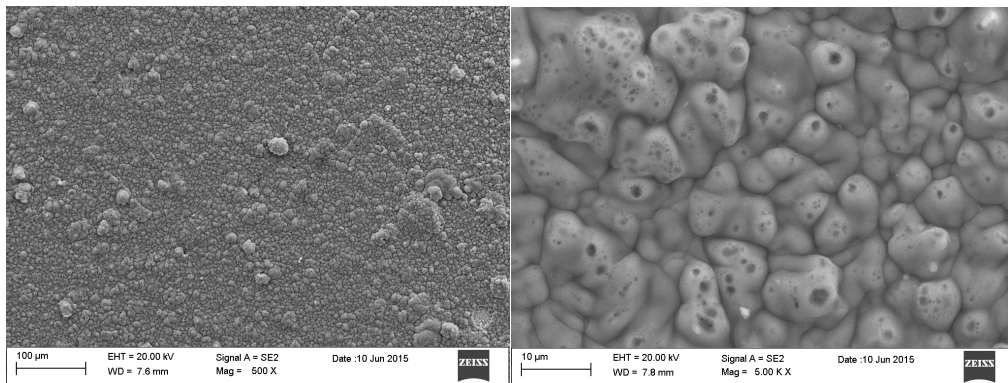
L'analisi XRD ha rilevato la presenza di diverse fasi cristalline nei rivestimenti PLD di allumina irraggiati (Fig. 7 e 8) non presenti nel rivestimento *as-deposited* (Fig. 6):  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (romboedrica),  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (cubica) e  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (tetragonale) a seguito dell'irraggiamento a RT e Corindone (romboedrica),  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (cubica), e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (cubica) a seguito dell'irraggiamento a 550°C. L'analisi

XRD effettuata sui campioni irraggiati a 550°C e a RT ha rilevato inoltre un picco molto intenso a circa  $2\theta$  46° non identificato nella procedura di *search match* e che non corrisponde a nessuna delle fasi cristalline costituite da Al e O; Fe e Cr; Fe e Al; Fe, Cr e Al, le cui schede JCPDS sono registrate nella database PCPDFWIN.

Nelle figure (9-11) sono riportate le micrografie SEM dei campioni  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{RF sputtering})/\text{FeCrAl}(\text{arc-PVD})/316$  *as-deposited* e sottoposti a irraggiamento, che mostrano come l'irraggiamento non modifica in modo significativo la microstruttura superficiale del rivestimento.



*Fig. 9 Micrografie SEM della superficie del campione  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{RF sputtering})/\text{FeCrAl}(\text{arc-PVD})/316$  *as-deposited**



*Fig. 10 Micrografie SEM della superficie del campione  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{RF sputtering})/\text{FeCrAl}(\text{arc-PVD})/316$  dopo irraggiamento a 16 dpa a RT*

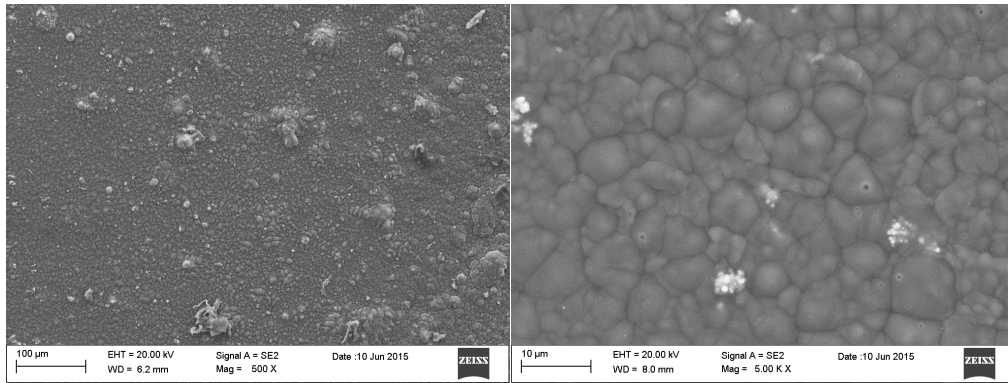


Fig. 11 Micrografie SEM della superficie del campione  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{RF sputtering})/\text{FeCrAl} (\text{arc-PVD})/ 316$  dopo irraggiamento a 16 dpa a  $550^\circ\text{C}$

In figura 12 sono riportati gli spettri XRD dei campioni  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{RF sputtering})/\text{FeCrAl} (\text{arc-PVD})/ 316$ , *as deposited* ed irraggiati.

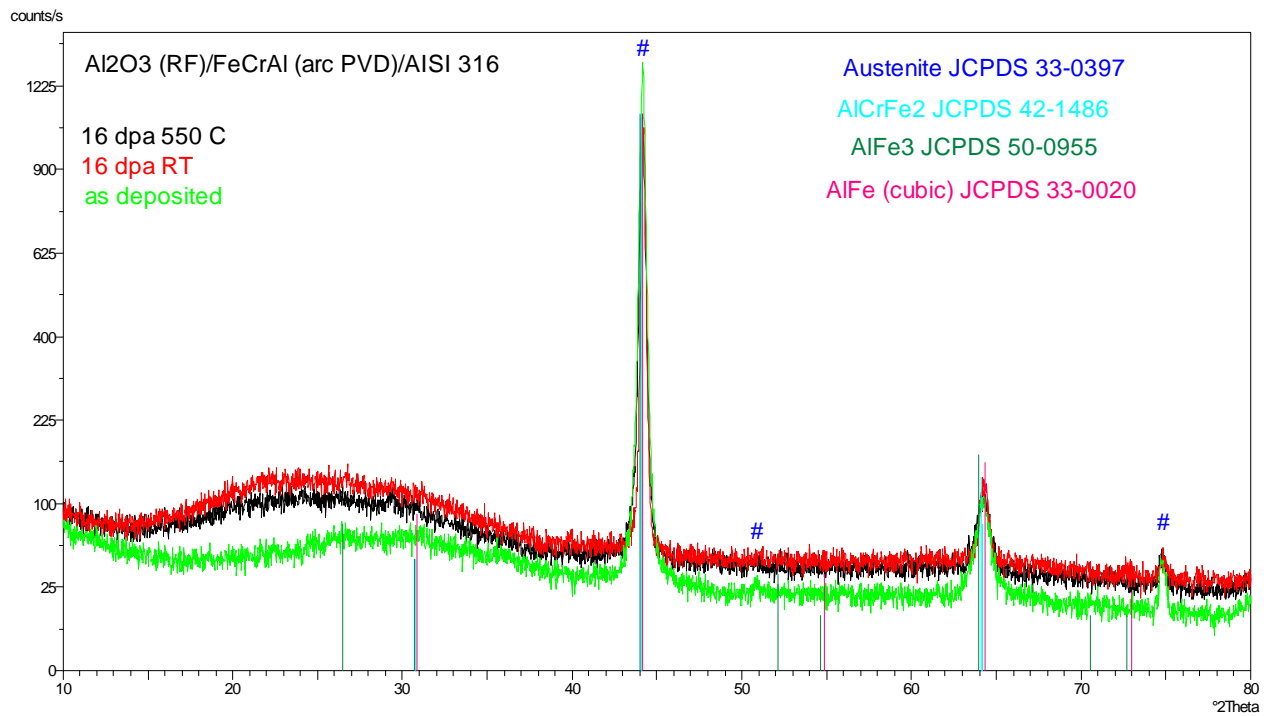


Fig. 12 Pattern di diffrazione di raggi X dei campioni  $(\text{RF sputtering})/\text{FeCrAl} (\text{arc-PVD})/ 316$  *as-deposited* e sottoposti a irraggiamento

L'irraggiamento non ha influenza sulle fasi presenti nel campione *as-deposited*. In dettaglio l'allumina rimane amorfa e non subiscono variazioni le fasi cristalline attribuibili al FeCrAl identificate dalle schede JCPDS relative a  $\text{AlCrFe}_2$ ,  $\text{AlFe}_3$ ,  $\text{AlFe}$ .



## 1.2 Prove di flessione e microscopia ottica su campioni PLD di allumina su lamierini in acciaio 316L

L'adesione di rivestimenti PLD di allumina su lamierini in acciaio 316L spessi 1 mm e larghi 15 mm è stata stimata mediante prove di flessione a 3 punti condotte nelle seguenti condizioni: distanza coltelli 30 mm, velocità 0,05 mm/min. Poiché il fine delle prove è stato quello di valutare l'adesione del rivestimento al substrato, le prove non sono state condotte fino a rottura, ma sono state arrestate al raggiungimento del valore della freccia di mezzeria pari a 5 mm, condizione di prova comunque molto severa. I campioni dopo la prova di flessione sono stati osservati al microscopio ottico per osservare eventuale insorgenza di criccate o delaminazioni. I campioni *as-deposited* analizzati sono i seguenti:

1  $\mu\text{m}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ /316L, 5  $\mu\text{m}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ /316L, 10  $\mu\text{m}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ /316L.

Le curve ottenute nelle prove per i 3 campioni risultano essere confrontabili tra di loro (Fig. 13), la pendenza del tratto elastico (Fig. 14) è maggiore per i campioni che hanno uno spessore di allumina maggiore (5-10  $\mu\text{m}$ ).

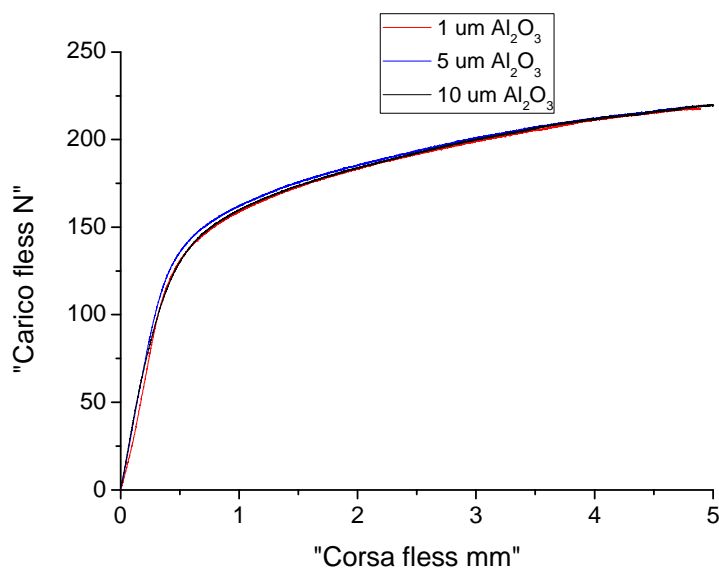


Fig. 13 Confronto curve carico/corsa ottenute nella prova di flessione per campioni di allumina (1, 5, 10  $\mu\text{m}$ )/316L

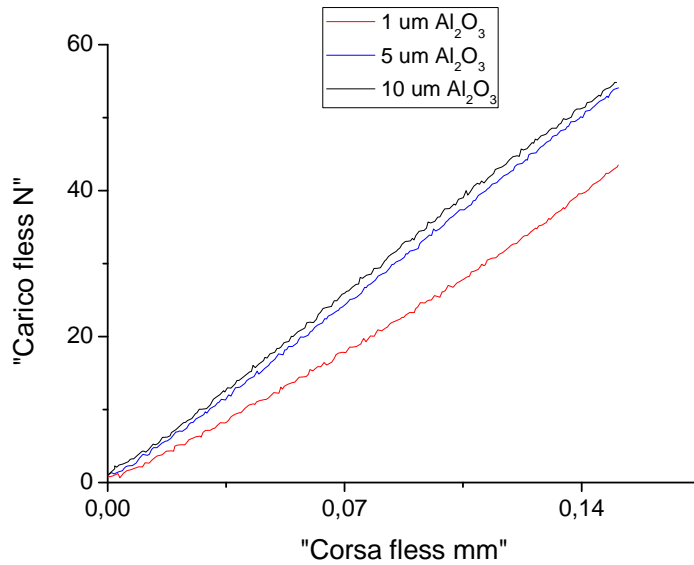
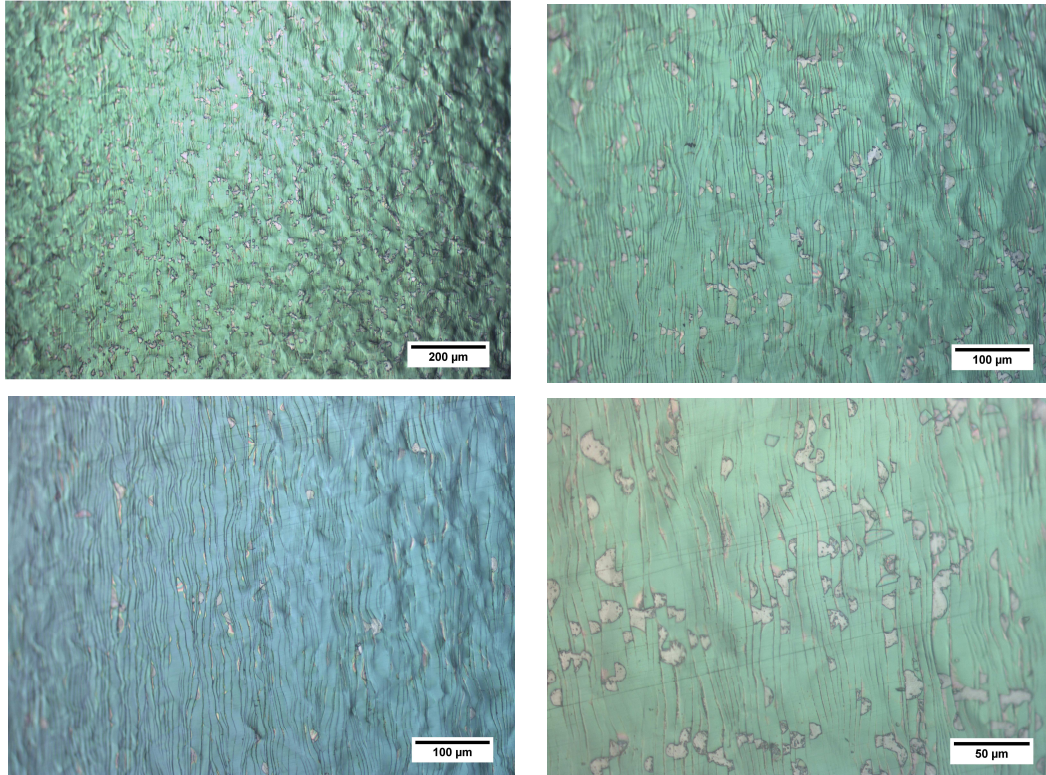
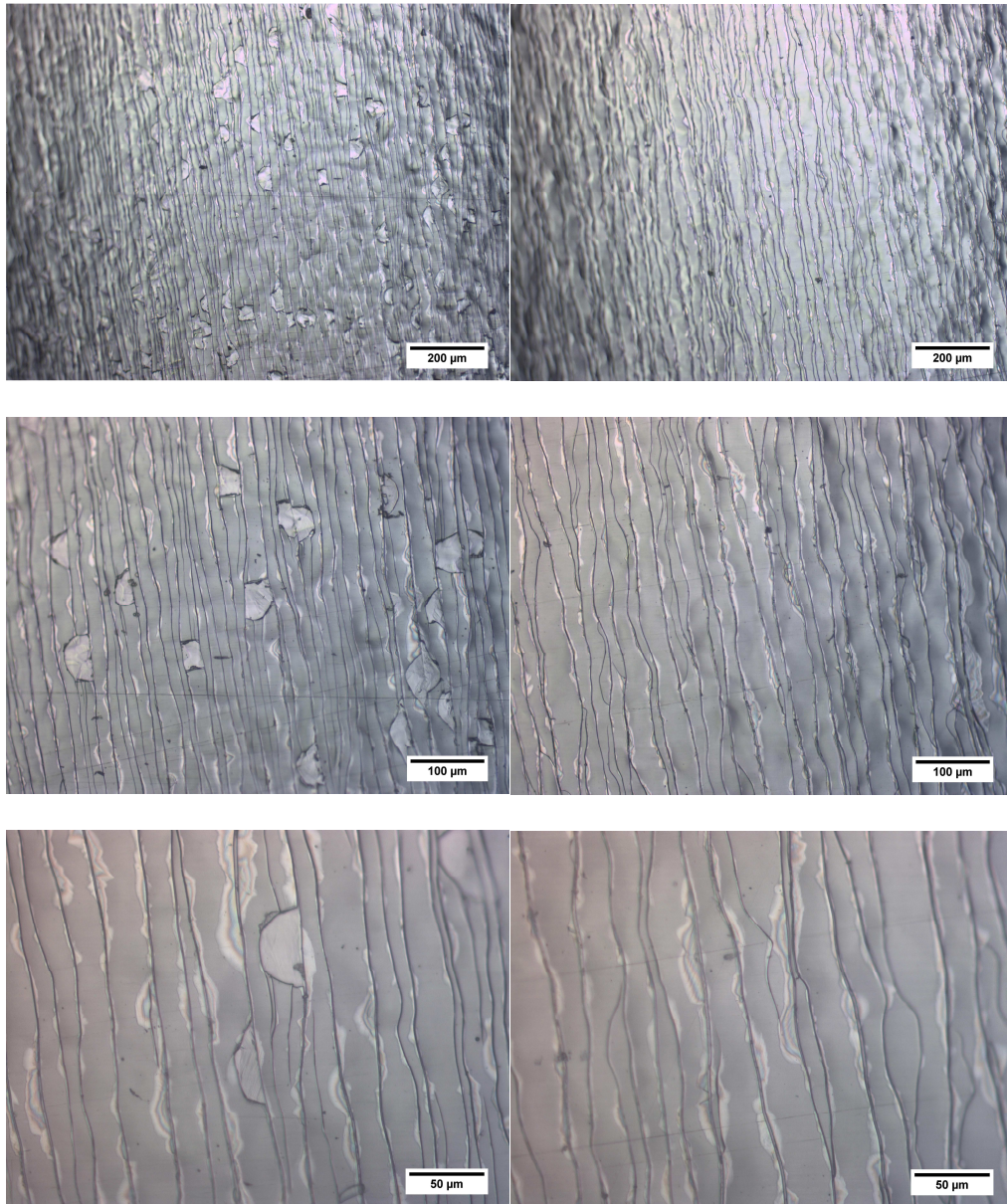


Fig. 14 Tratto elastico delle curve carico/corsa ottenute nella prova di flessione per campioni di allumina (1, 5, 10  $\mu\text{m}$ ) /316L

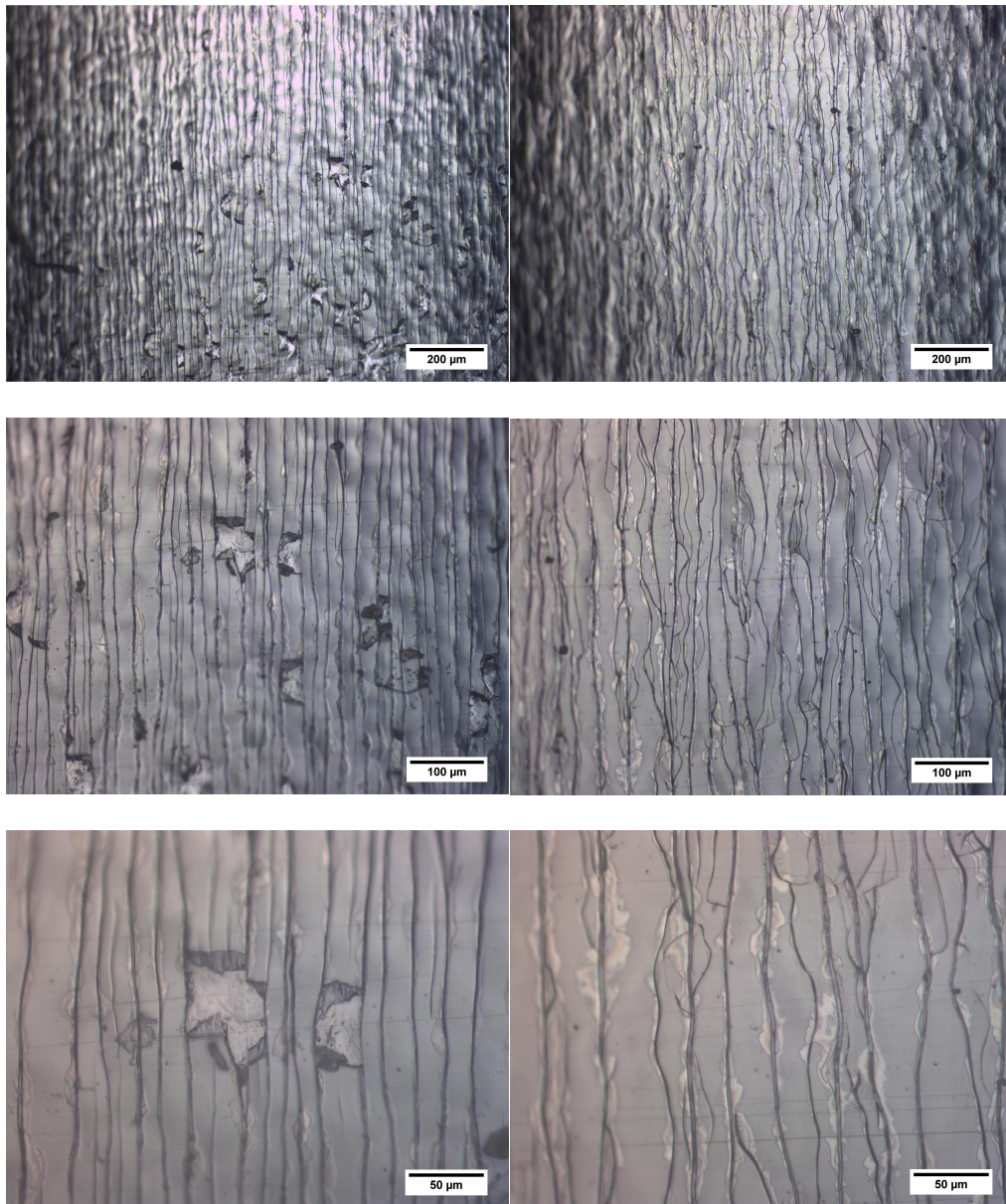
A seguito della prova di flessione i provini sono stati osservati tramite microscopia ottica sulla superficie sottoposta a freccia massima (Fig 15-17). Dalle osservazioni è risultato che sono presenti numerose cricche micrometriche sulla parte del provino sottoposta a carichi di trazione, tali cricche si propagano in direzione trasversale rispetto alla lunghezza del provino e provocano la delaminazione del rivestimento specialmente nelle parti limitrofe ai bordi del provino. Il distacco del rivestimento avviene su tutti e tre i campioni ma i *chip* rimossi sono minori in numero e hanno dimensioni maggiori per i campioni con maggior spessore del rivestimento di allumina.



*Fig. 15 Microscopia ottica della superficie del campione 1 μm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/316L sottoposta a freccia massima nella prova di flessione*



*Fig. 16 Microscopia ottica della superficie del campione  $5\mu\text{m Al}_2\text{O}_3/316\text{L}$  sottoposta a freccia massima nella prova di flessione*



*Fig. 17 Microscopia ottica della superficie del campione 10 μm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/316L sottoposta a freccia massima nella prova di flessione*

### 1.3 Prove di microdurezza Vickers, prove di flessione e microscopia ottica su campioni PLD di allumina su substrati cilindrici in acciaio 316L e 1515 Ti con e senza buffer layer

I campioni analizzati sono riportati in tabella 1.

Tabella 1

Campione	Tipologia
134	1 $\mu\text{m}$ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /316L ciclato termicamente in Ar
136	1 $\mu\text{m}$ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /200 nm FeCrSi/ 316L ciclato termicamente in Ar
137	1 $\mu\text{m}$ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /200 nm FeCrSi/1515Ti ciclato termicamente in Ar
162	5 $\mu\text{m}$ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /316L <i>as-deposited</i>
163	1 $\mu\text{m}$ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /316L <i>as-deposited</i>

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.

Nelle figure 18-22 sono riportati, per ogni tipologia di provino, gli andamenti della microdurezza composita (film-substrato) espressa in GPa in funzione della dimensione dell'impronta con le relative bande di errore messi a confronto con l'andamento relativo al substrato.

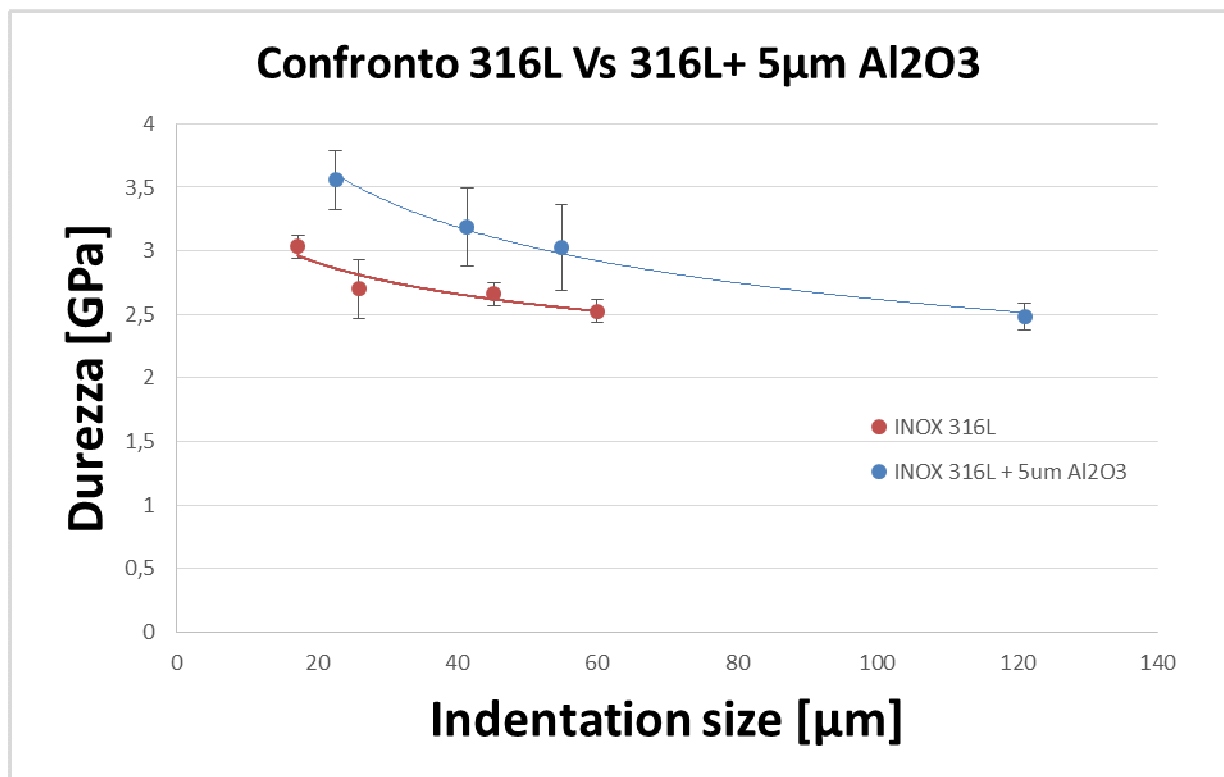


Fig. 18 Andamento microdurezza Vickers in funzione della dimensione dell'impronta del campione 162 (5  $\mu\text{m}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ /316L) e dell'acciaio 316L

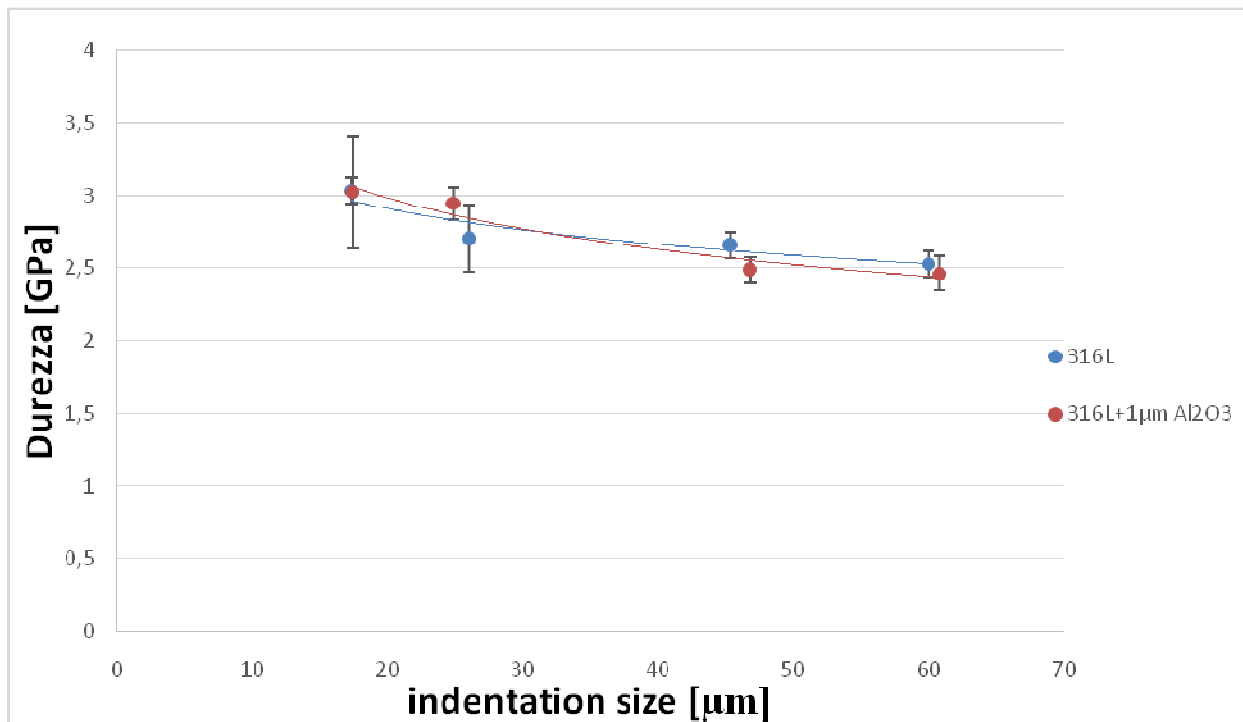


Fig. 19 Andamento microdurezza Vickers in funzione della dimensione dell'impronta del campione 163 (1 μm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/316L) e dell'acciaio 316L

La durezza del campione 5 μm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/316L è maggiore rispetto a quella dell'acciaio 316L, i valori ottenuti per il campione con minor spessore del rivestimento (1 μm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/316L) sono invece confrontabili con quelli dell'acciaio.

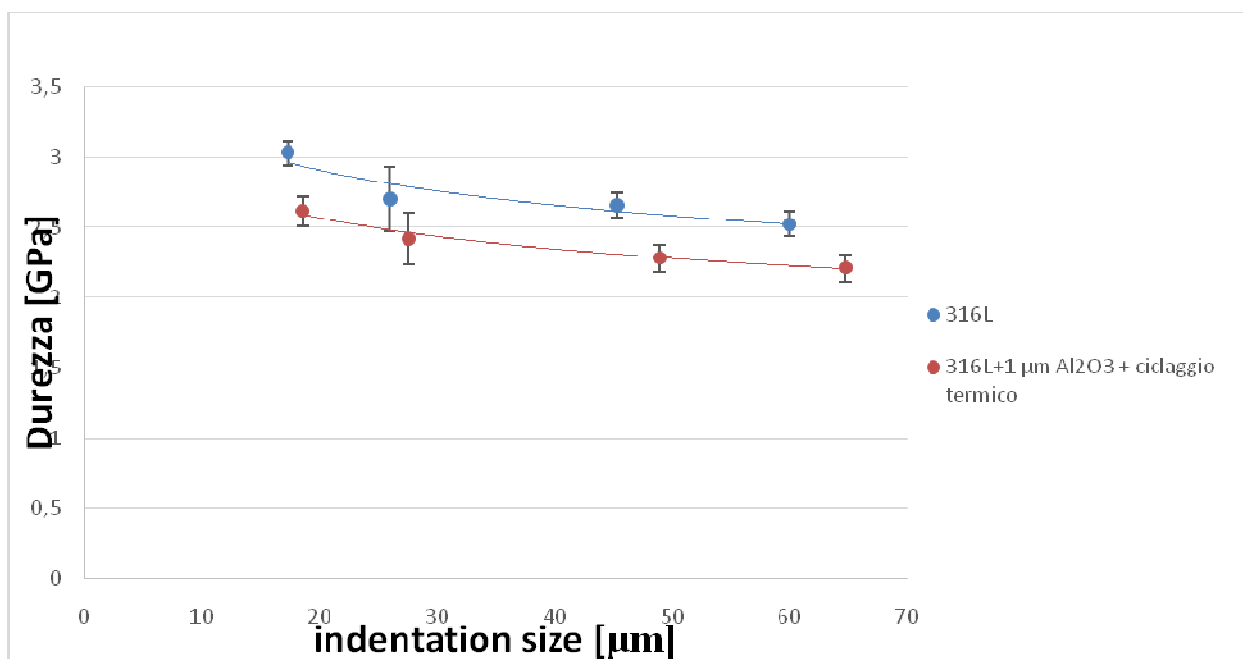


Fig. 20 Andamento microdurezza Vickers in funzione della dimensione dell'impronta del campione 134 (1 μm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/316L ciclato termicamente in Ar) e dell'acciaio 316L

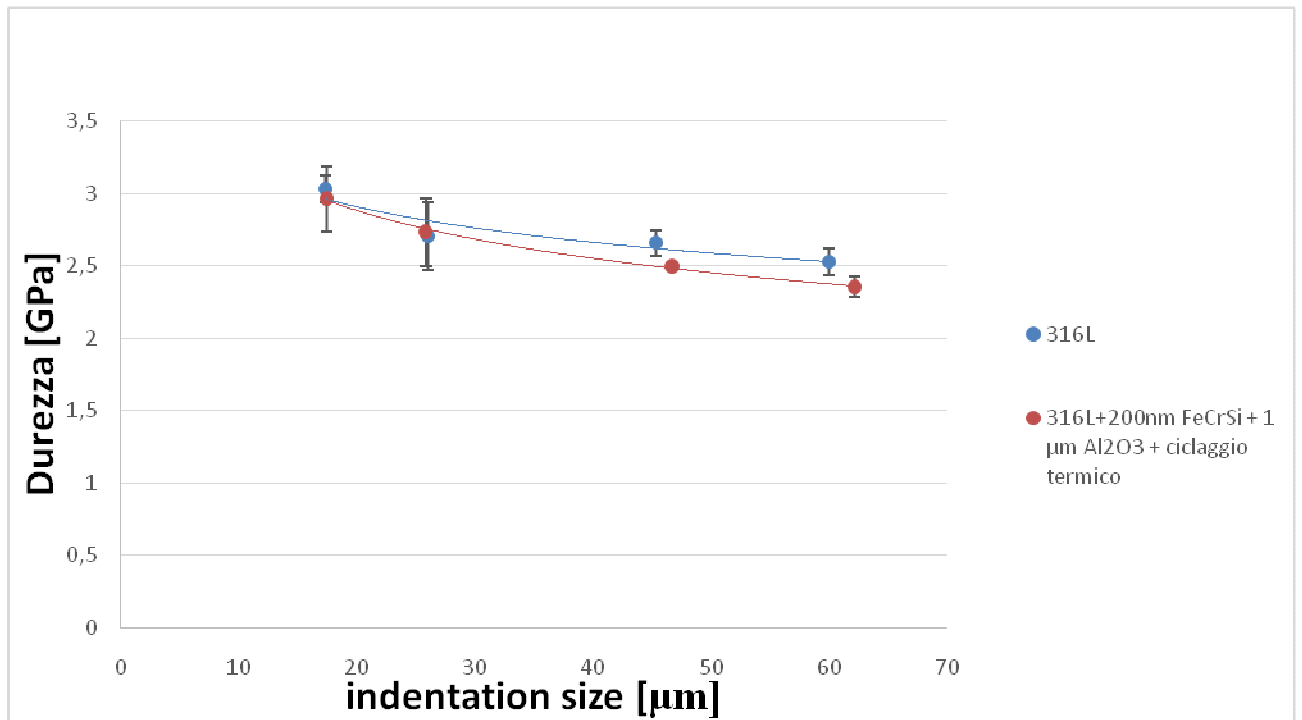


Fig. 21 Andamento microdurezza Vickers in funzione della dimensione dell'impronta del campione 136 ( $1 \mu\text{m Al}_2\text{O}_3/200 \text{ nm FeCrSi}/316\text{L}$  ciclato termicamente in Ar) e dell'acciaio 316L

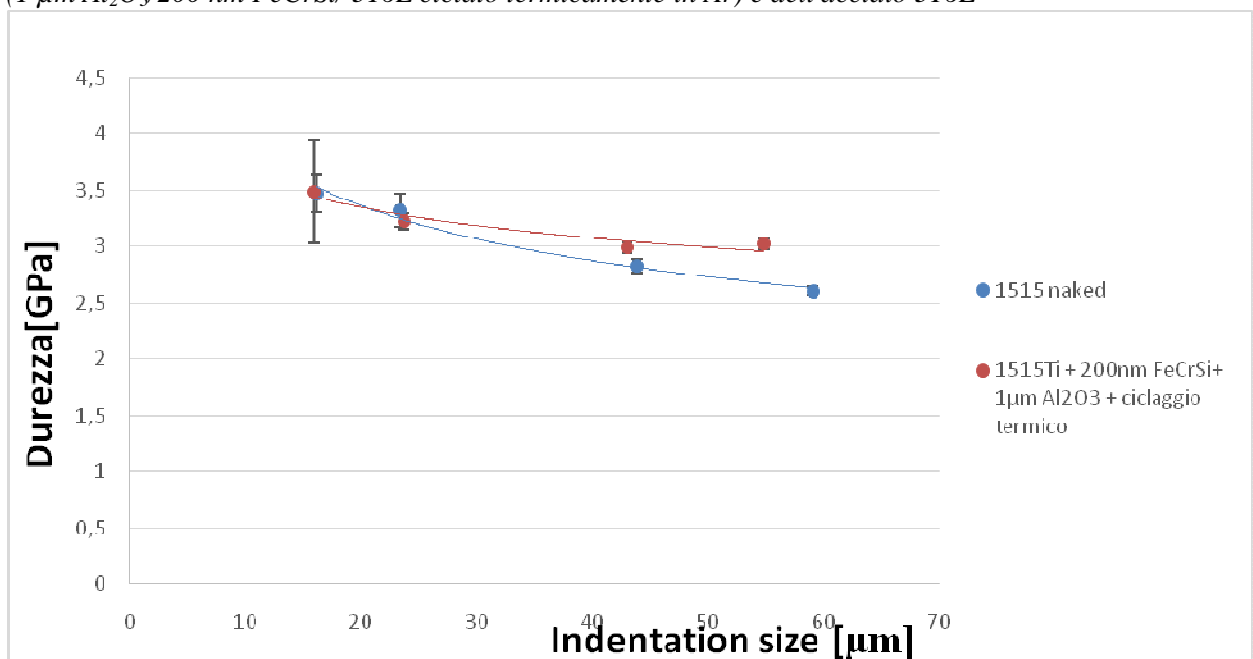


Fig. 22 Andamento microdurezza Vickers in funzione della dimensione dell'impronta del campione 137 ( $1 \mu\text{m Al}_2\text{O}_3/200 \text{ nm FeCrSi}/1515\text{Ti}$  ciclato termicamente in Ar) e dell'acciaio 1515

In figura 23 sono messi a confronto gli andamenti ottenuti per i campioni 134 e 163 in modo da valutare l'influenza del ciclaggio termico in Ar sui valori di microdurezza.



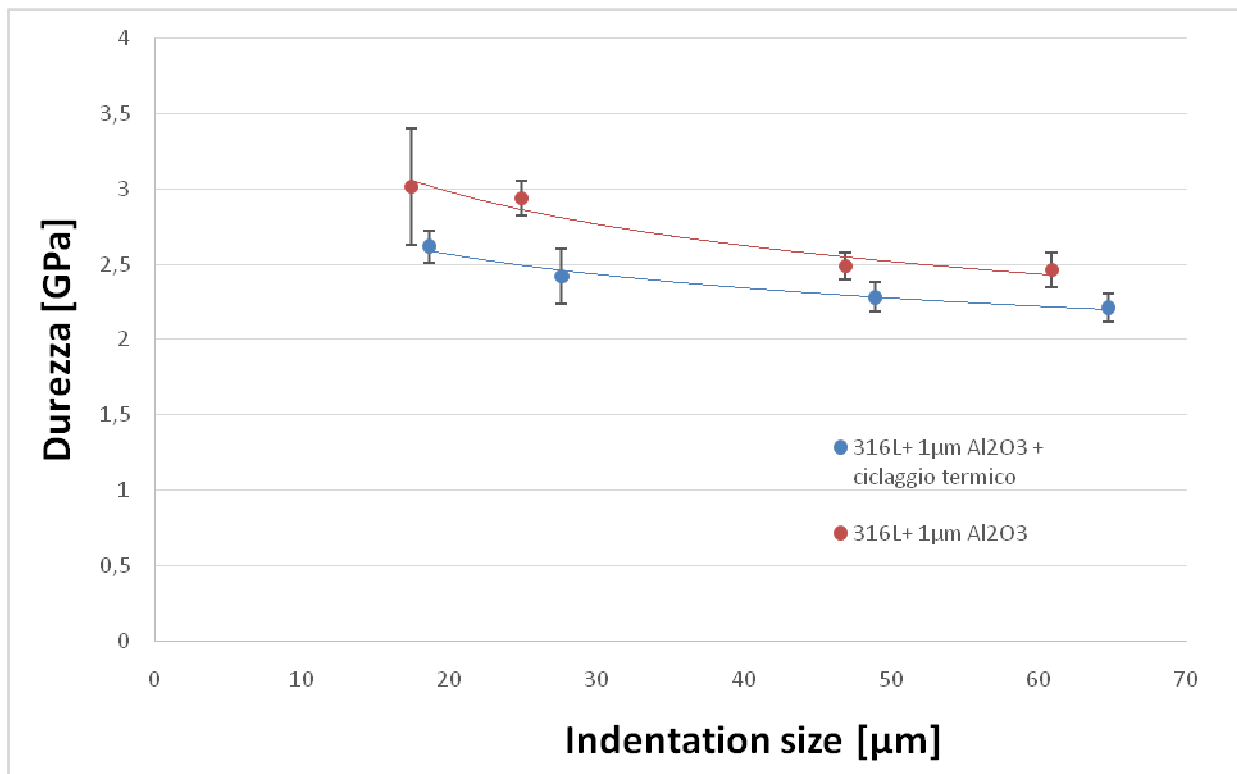
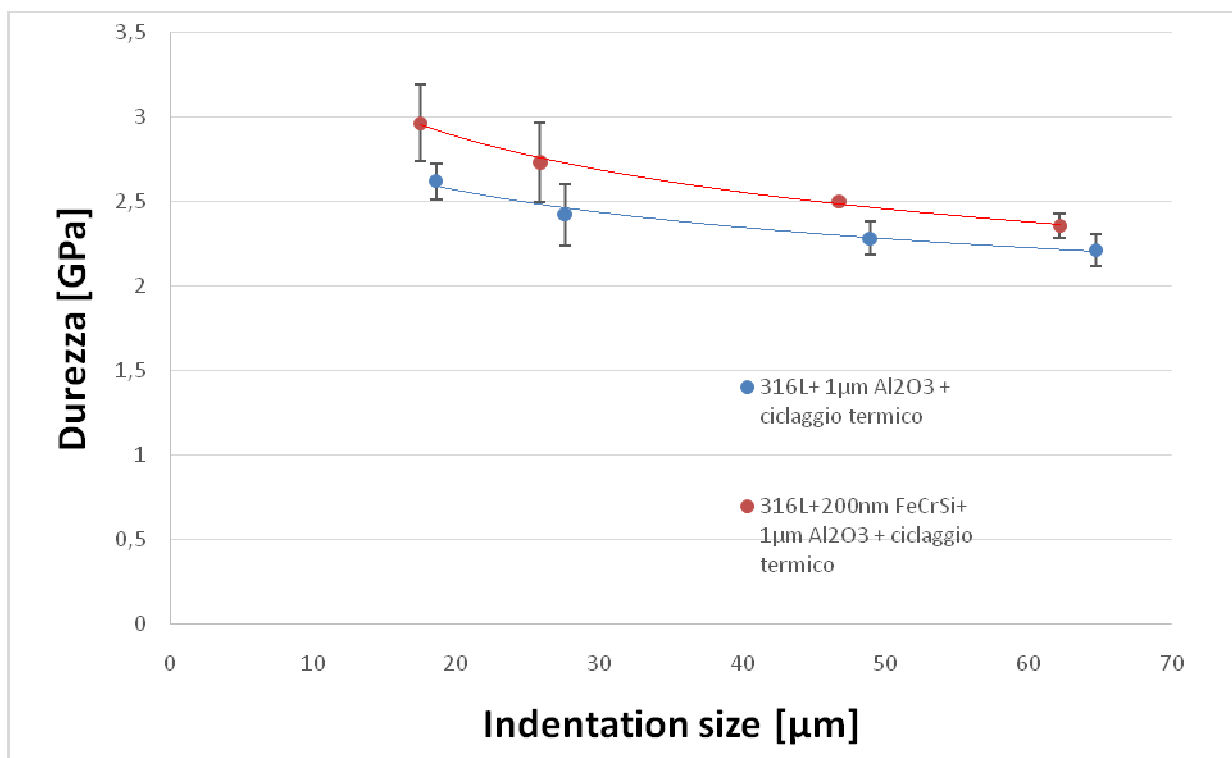


Fig 23 Confronto andamento microdurezza Vickers in funzione della dimensione dell'impronta dei campioni 134 e 163 (effetto del ciclaggio termico)

Il campione 1 μm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ 316L mostra valori di microdurezza maggiori del campione 1 μm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ 316L ciclato termicamente in Ar.

In figura 24 sono messi a confronto gli andamenti ottenuti per i campioni 134 e 136 in modo da valutare l'influenza del *buffer layer* sui valori di microdurezza.

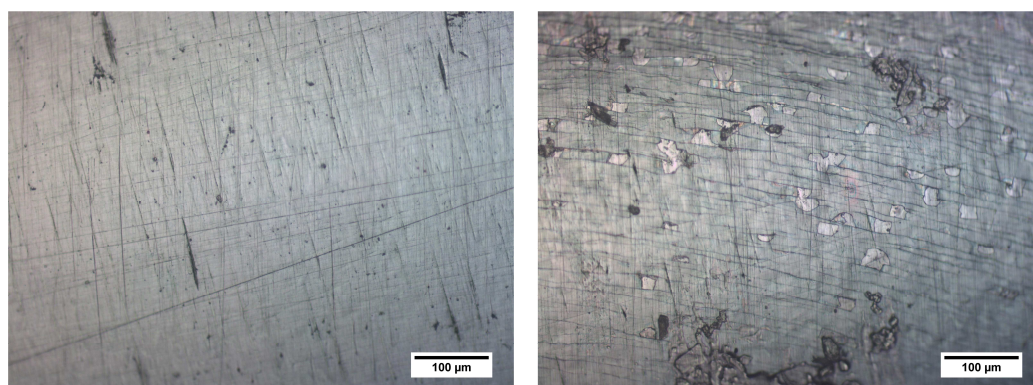


*Fig.24 Confronto andamento microdurezza Vickers in funzione della dimensione dell'impronta dei campioni 134 e 136 (effetto del buffer layer)*

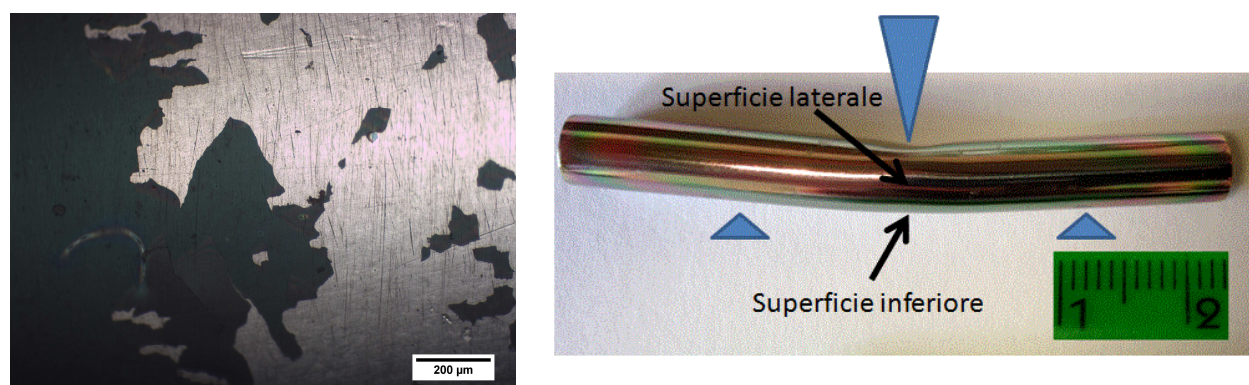
Il campione  $1\ \mu\text{m Al}_2\text{O}_3/200\ \text{nm FeCrSi}$ /316L ciclato in Ar mostra valori di microdurezza maggiori del campione  $1\ \mu\text{m Al}_2\text{O}_3/316\text{L}$  ciclato in Ar.

L'adesione dei rivestimenti PLD di allumina su substrati cilindrici in acciaio 316L e 1515 Ti con e senza *buffer layer* è stata stimata mediante prove di flessione a 3 punti condotte nelle seguenti condizioni: distanza coltelli 30 mm, velocità 0,05 mm/min. Poiché il fine delle prove è stato quello di valutare l'adesione del rivestimento al substrato, le prove non sono state condotte fino a rottura, ma sono state arrestate al raggiungimento del valore della freccia di mezzzeria pari a 2 mm, prova comunque molto severa.

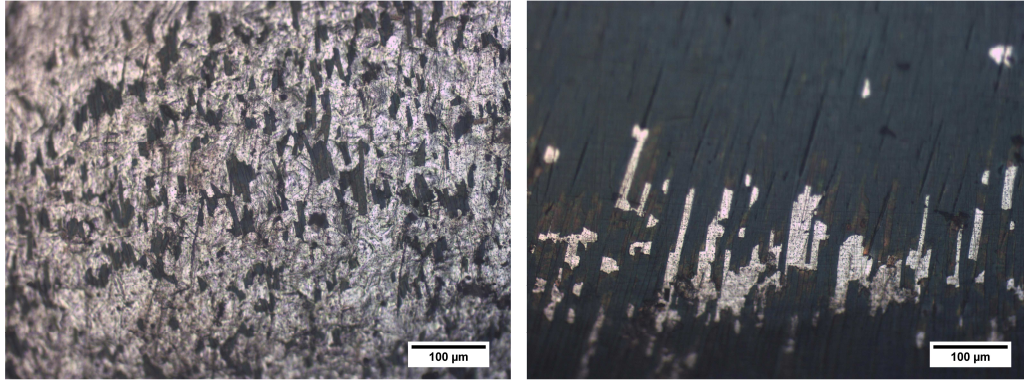
I campioni sottoposti alle prove sono stati successivamente osservati al microscopio ottico per osservare l'eventuale insorgenza di criccate e/o delaminazioni (Fig. 25-29).



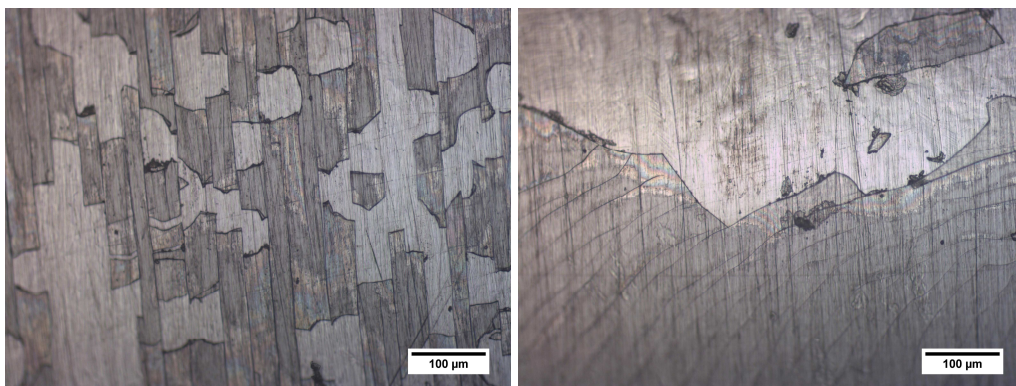
*Fig. 25 Microscopia ottica della superficie inferiore del campione 134 ( $1\ \mu\text{m Al}_2\text{O}_3/316\text{L}$  ciclato termicamente in Ar) (sinistra) e superficie laterale (destra)*



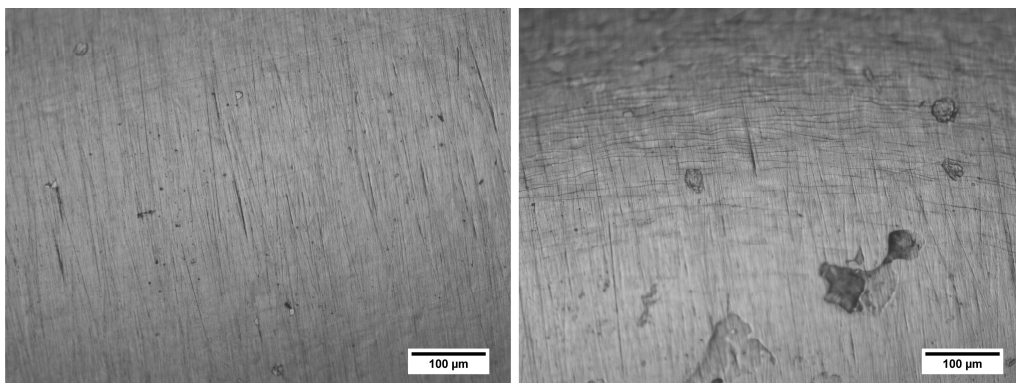
*Fig. 26 Microscopia ottica della superficie del campione 136 ( $1\ \mu\text{m Al}_2\text{O}_3/200\ \text{nm FeCrSi}$ /316L ciclato termicamente in Ar) relativa alla zona sottoposta a freccia massima*



*Fig. 27 Microscopia ottica della superficie del campione 137 ( $1\ \mu\text{m Al}_2\text{O}_3/200\ \text{nm FeCrSi}/1515\text{Ti}$  ciclato termicamente in Ar) zona sottoposta a freccia massima (sinistra) e zona laterale (destra)*



*Fig. 28 Microscopia ottica della superficie del campione 162 ( $5\ \mu\text{m Al}_2\text{O}_3/316\text{L}$ ) zona sottoposta a freccia massima (sinistra) e zona laterale (destra)*



*Fig. 29 Microscopia ottica della superficie del campione 163 ( $1\ \mu\text{m Al}_2\text{O}_3/316\text{L}$ ) zona sottoposta a freccia massima (sinistra) e zona laterale (destra)*

In tutti i campioni, eccetto quelli con il film più sottile di allumina (campioni 134 e 163), è stata osservata la delaminazione del rivestimento nella superficie inferiore. La delaminazione è quasi totale per i campioni aventi il *buffer layer* in FeCrSi (campioni 136 e 137). Inoltre, nella superficie laterale di tutti i campioni, sono presenti cricche micrometriche parallele all'asse del cilindro; detta superficie risulta essere quella maggiormente caricata, essendo i provini cavi. Dalle osservazioni al microscopio ottico l'unico campione in cui non si verifica delaminazione del rivestimento con esposizione del substrato a seguito della prova di flessione è il campione 163 (1  $\mu\text{m}$   $\text{Al}_2\text{O}_3/316\text{L}$ ), ovvero quello a minore spessore, non ciclato termicamente e privo di *buffer layer*. Confrontando inoltre i risultati ottenuti per i campioni 134 e 163 (identici a meno del ciclaggio) sembra lecito ipotizzare che il ciclaggio termico in Ar peggiora leggermente l'adesione del rivestimento al substrato. Al contrario la presenza del *buffer layer* in FeCrSi influenza molto negativamente l'adesione (campioni 136 e 137).

#### 1.4 **Microscopia ottica e prove di microdurezza Vickers su Diffusion Coating su 1515 Ti e su T91**

I campioni analizzati sono riportati in tabella 2

Tabella 2

Campione	Parametri di processo	Tipologia
26/15	1070°C, 45min	<i>Diffusion Coating</i> su 15-15 Ti, ottenuto utilizzando granuli Al/Co
27/15	1070°C, 45min	<i>Diffusion Coating</i> su 15-15 Ti, ottenuto utilizzando granuli Al/Cr
28/15	780°C, 12 h	<i>Diffusion Coating</i> su T91, ottenuto utilizzando granuli Al/Co
29/15	780°C, 12 h	<i>Diffusion Coating</i> su T91, ottenuto utilizzando granuli Al/Cr

Le immagini ottenute al microscopio ottico per i *diffusion coating* su 15-15 Ti sono riportate in figura 30.

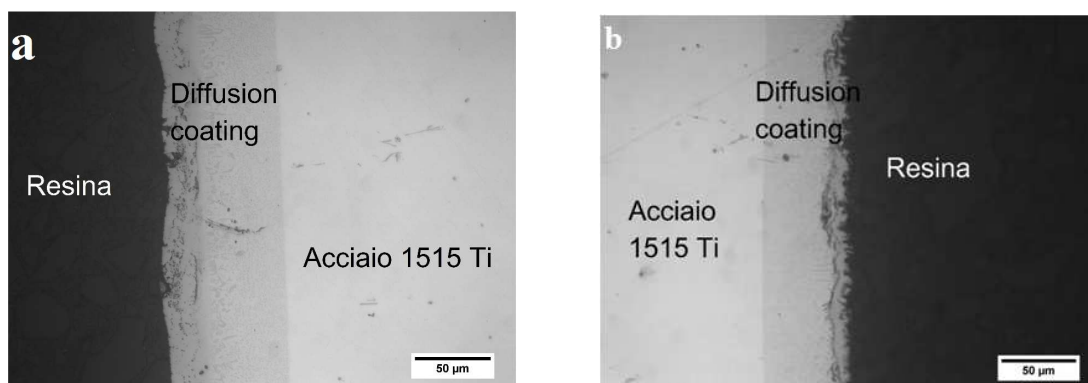


Fig. 30 Microscopia ottica dei *diffusion coating* su 15-15 Ti ottenuti utilizzando (a) granuli Al/Co (campione 26/15) e (b) granuli di Al/Cr (campione 27/15)

Utilizzando granuli di Al/Co la zona alluminizzata risulta essere di circa 70-80  $\mu\text{m}$ , presumibilmente maggiormente arricchita in Al nella parte più esterna per uno spessore di circa 20 micron (Fig. 30 a). Impiegando granuli Al/Cr la zona alluminizzata è di circa 50-60  $\mu\text{m}$ , presumibilmente il coating risulta maggiormente arricchito in Al nella parte più esterna per uno spessore di circa 10 micron (Fig. 30 b).

I risultati delle osservazioni al microscopio ottico per i *diffusion coating* su T91 sono riportate in figura 31.

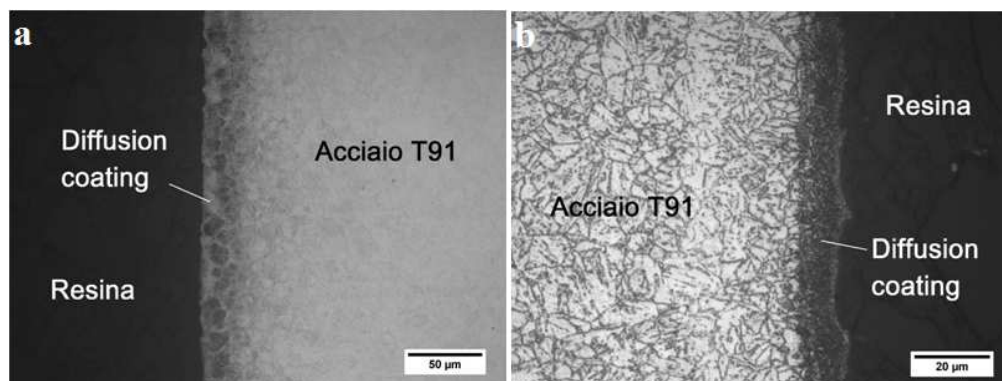


Fig. 31 Microscopia ottica dei *diffusion coating* su T91 ottenuti utilizzando (a) granuli Al/Co (campione 28/15) e (b) granuli di Al/Cr (campione 29/15)

Utilizzando granuli di Al/Co la zona alluminizzata risulta essere di circa 20  $\mu\text{m}$  (Fig.31 a), utilizzando granuli Al/Cr la zona alluminizzata è di circa 10  $\mu\text{m}$  (Fig. 31 b).

Per entrambi gli acciai lo spessore del *diffusion coating* ottenuto è maggiore se si utilizzano granuli Al/Co. Sono stati ottenuti *diffusion coating* a maggior spessore su 1515 Ti.

I campioni (Tabella 2) sono stati sottoposti a prove di microdurezza Vickers in sezione per valutare l'effetto della diversa composizione elementare lungo la sezione sulla durezza.

Le prove sono state effettuate applicando un carico di 100 g per 30 s. I valori ottenuti per i campioni su 15-15 Ti e per l'acciaio 15-15 Ti sono riportati nelle Tabelle 3-5 e in fig 32 e 33.

Tab. 3 Valori di Microdurezza Vickers misurati lungo la sezione del campione 26/15

d1 ( $\mu\text{m}$ )	d2 ( $\mu\text{m}$ )	HV	H[GPa]	commenti
18,75	19,33	511,5	5,02	strato diffuso esterno
21,35	25,48	338,2	3,32	strato diffuso esterno impronta prende parte strato diffuso interno
21,58	21,48	400,1	3,92	strato diffuso interno
29,24	28,93	219,2	2,15	subito fuori la zona diffusa
32,63	32,16	176,7	1,73	fuori la zona diffusa
31,54	31,89	184,4	1,81	
35,54	36,46	143,1	1,40	
33,56	32,56	169,7	1,66	
31,65	32,02	183	1,79	
30,72	31,89	189,2	1,86	
32,21	32,55	176,9	1,73	
31,56	32,69	179,7	1,76	

30,27	30,3	167,4	1,64	centro del provino
31,42	32,04	184,2	1,81	centro del provino
31,83	31,28	186,2	1,83	centro del provino
33,55	34,12	162	1,59	centro del provino
30,95	31,45	190,5	1,87	
31,79	31,75	183,5	1,80	
31,8	31,62	184,4	1,81	
30,4	30,89	197,5	1,94	
30,53	30,17	201,3	1,97	
31,35	31,49	187,8	1,84	
30,83	30,37	198	1,94	
31,11	31,06	191,9	1,88	
32,27	32,81	171,1	1,68	
32,44	32,59	175,4	1,72	subito fuori la zona diffusa
21,4	22,21	390	3,82	zona di diffusione interna
18,67	18,83	527,5	5,17	strato diffuso esterno
17,85	17,85	583,3	5,72	strato diffuso esterno

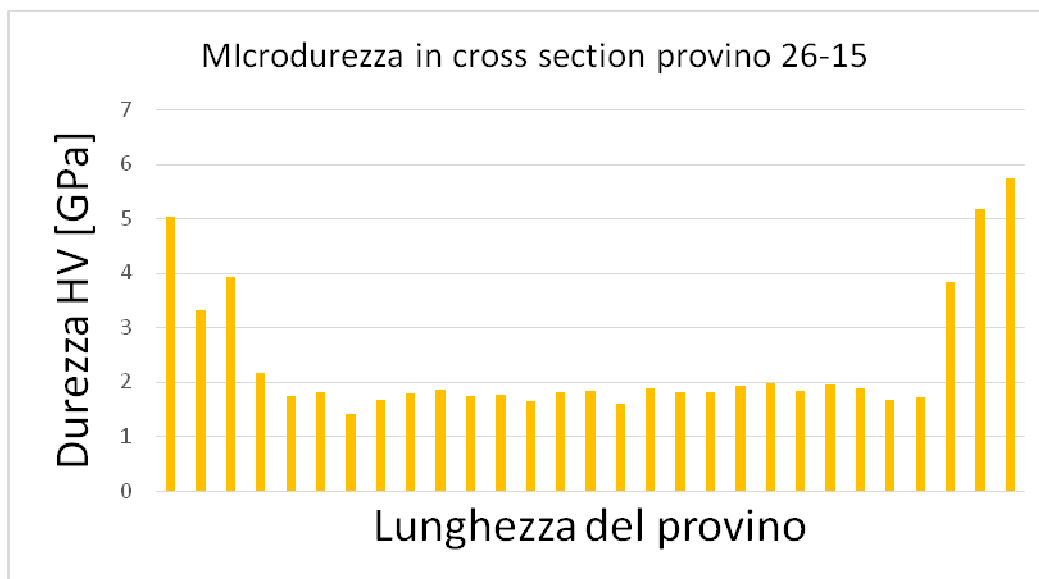


Fig. 32 Valori di Microdurezza Vickers misurati lungo la sezione del campione 26/15

Tab. 4 Valori di Microdurezza Vickers misurati lungo la sezione del campione 27/15

d1 ( $\mu\text{m}$ )	d2 ( $\mu\text{m}$ )	HV	H[GPa]	commenti
21,87	21,69	390,9	3,83	zona di diffusione interna
31,9	31,6	184	1,80	subito al di fuori della zona di diffusione
31,23	31,35	189,4	1,86	
31,05	31,85	187,5	1,84	
33,51	33,92	163,1	1,60	

32,42	32,34	176,9	1,73	
31,82	32,34	180,2	1,77	
30,33	30,82	198,4	1,95	
32,37	32,79	174,7	1,71	
32,99	33,35	168,5	1,65	
33,28	33,58	165,9	1,63	centro del provino
33,33	33,48	166,2	1,63	centro del provino
30,52	30,91	196,6	1,93	centro del provino
31,95	32,47	178,7	1,75	centro del provino
32,74	33,27	170,2	1,67	
33,44	33,92	163,5	1,60	
32,78	31,93	177,1	1,74	
32,6	32,62	177,4	1,74	
32,23	32,81	175,3	1,72	
33,43	33,74	164,4	1,61	
33,02	32,97	170,3	1,67	
32,46	33,06	172,8	1,69	
31,53	31,93	184,2	1,81	
21,43	21,74	398	3,90	zona di diffusione interna

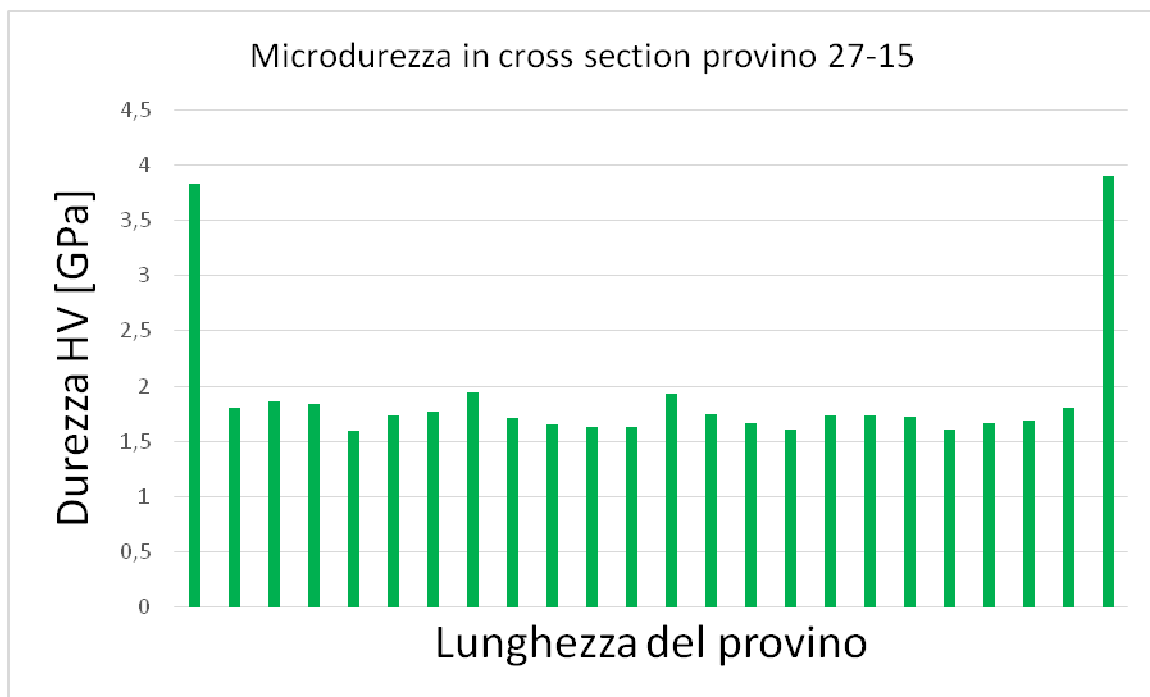


Fig. 33 Valori di Microdurezza Vickers misurati lungo la sezione del campione 27/15

Tab. 5 Valori di Microdurezza Vickers ottenuti per l'acciaio 15-15 Ti

Carico (g)	d1 (μm)	d2 (μm)	d  (μm)	HV	HV medio	σHV	HV (GPa)	HV medio (GPa)	σHV(GPa)
500	58,95	59,8	59,375	263,1			2,58		
500	59,64	58,9	59,27	263,7	265,7	3,9	2,59	2,61	0,039
500	58,96	58,2	58,58	270,2			2,65		
300	44,54	43,7	44,12	285,7			2,80		
300	44,21	44,2	44,205	284,4	288,6	6,2	2,80	2,83	0,06
300	43,32	43,4	43,36	295,8			2,90		
100	23,2	23,2	23,2	344,4			3,38		
100	22,9	23,1	23	349,8	338,6	15,0	3,43	3,32	0,15
100	23,95	24,08	24,015	321,5			3,15		
50	17,18	16,1	16,64	334,5			3,28		
50	16,06	15,9	15,98	362,4	354	16,94137	3,55	3,47	0,17
50	15,34	16,5	15,92	365,1			3,58		

Per entrambi i campioni su 15-15 Ti, gli strati alluminizzati mostrano valori di microdurezza maggiori (compresi tra 3,3 e 5,7 GPa) rispetto a quelli ottenuti in corrispondenza del centro della sezione, ovvero in quella parte dei provini dove l'acciaio non è stato alluminizzato (1.6-1.9 GPa). Gli strati alluminizzati possono essere a loro volta suddivisi in due zone (zona di diffusione esterna che presenta maggior durezza e una più interna). Nel caso del campione 26/15, quello in cui il *diffusion coating* ha maggior spessore, è stato possibile ottenere valori di microdurezza relativi alla zona di diffusione più superficiale che sono di circa 5-5,7 GPa. Inoltre andando a confrontare i valori di microdurezza ottenuti in corrispondenza del centro della sezione dei provini con quelli ottenuti per l'acciaio 1515 Ti si nota come essi siano inferiori di circa 1.5 GPa, indice che il trattamento termico dovuto alla pack cementation influenza la durezza dell'acciaio. Ciò è imputabile alle elevate temperature di processo che cadono nel range di ricristallizzazione ed ai fenomeni di distensione cui l'acciaio è sottoposto quando raffreddato lentamente [1].

I valori ottenuti per i campioni su T91 sono riportati nelle Tabelle 6 e 7 e nelle figure 34 e 35.

Tab. 6 Valori di Microdurezza Vickers misurati lungo la sezione del campione 28/15

d1 (μm)	d2 (μm)	HV	H[GPa]	commenti
29,15	28,8	220,9	2,17	90 μm dal bordo
30,02	30,53	202	1,98	
29,39	29,41	214,5	2,10	
29,44	30,28	208	2,04	
30,06	29,91	206,3	2,02	
28,93	29,43	217,8	2,14	centro
29,05	28,63	223	2,19	centro
30,42	29,53	206,4	2,02	centro



29,63	29,45	212,5	2,08	
30,04	29,72	207,7	2,04	
30,05	30,07	205,2	2,01	
29,23	29,61	214,2	2,10	
29,57	29,58	212	2,08	90 $\mu\text{m}$ dal bordo
30,72	30,86	195	1,91	sul bordo

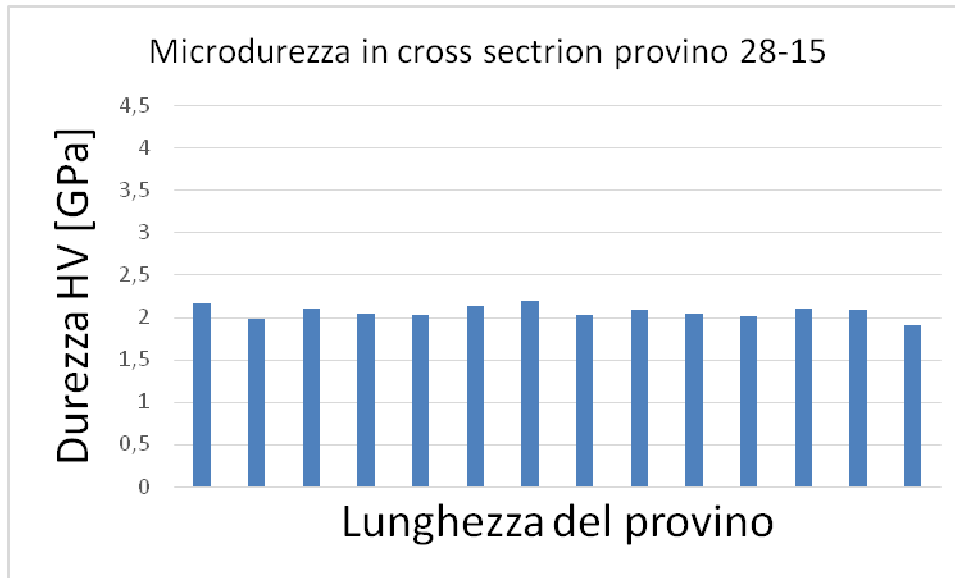


Fig. 34 Valori di Microdurezza Vickers misurati lungo la sezione del campione 28/15

Tab. 7 Valori di Microdurezza Vickers misurati lungo la sezione del campione 29/15

d1 ( $\mu\text{m}$ )	d2 ( $\mu\text{m}$ )	HV	H[GPa]	commenti
29,47	29,47	213,5	2,09	bordo esterno
28,69	29,31	220,5	2,16	90 $\mu\text{m}$ dal bordo
29,31	29,59	213,8	2,10	
30,17	29,89	205,6	2,02	
30,45	29,67	205,2	2,01	
30,13	30,3	202,1	1,98	
29,55	30,12	208,3	2,04	
31,1	29,7	200,7	1,97	centro
30,95	29,42	203,5	2,00	centro
30,01	29,94	206,4	2,02	centro
30,18	29,83	206	2,02	
29,37	29,74	212,3	2,08	
28,72	28,9	223,4	2,19	
29,94	29,8	207,8	2,04	
29,8	30,8	202	1,98	
30,38	30,38	200	1,96	bordo esterno

29,24	2924	217	2,13	90 µm dal bordo
30,75	30,75	199,6	1,96	bordo esterno

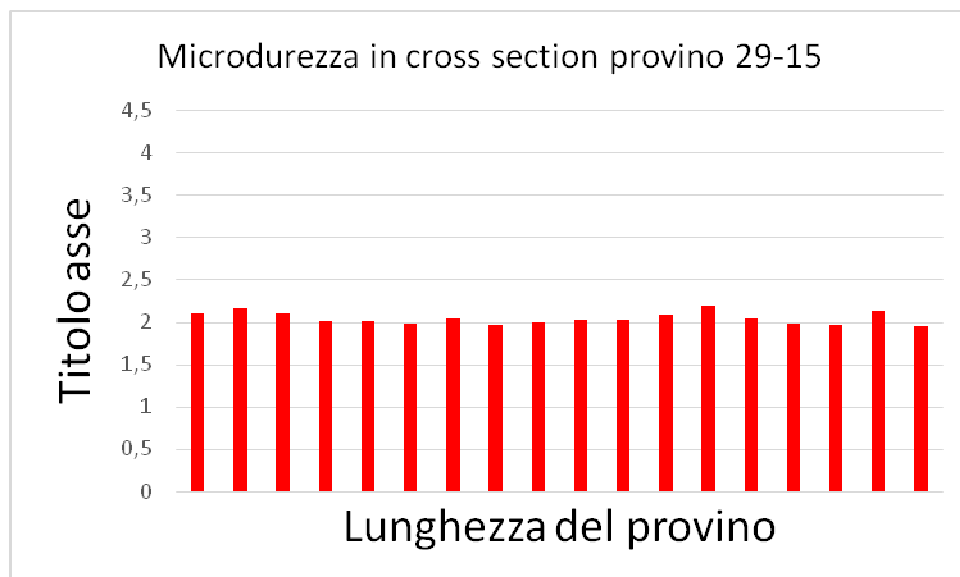


Fig. 35 Valori di Microdurezza Vickers misurati lungo la sezione del campione 29/15

Per quanto riguarda i campioni su T91, a causa del ridotto spessore dei *diffusion coating* ottenuti (20 µm per il 28/15 e 10 µm per il 29/15), di poche decine di micron inferiore alle dimensioni dell'impronta lasciate dall'indentatore, non è stato possibile ottenere valori di microdurezza relativi solamente allo strato alluminizzato. I valori di microdurezza ottenuti lungo la sezione sono pressoché costanti e di circa 2 GPa. I valori di microdurezza nelle zone centrali dei provini, non influenzate dal processo diffusivo risultano essere leggermente più elevati rispetto a quelli ottenuti per i campioni su 1515 Ti, probabilmente ciò è imputabile alla diversa natura dell'acciaio ed alle più basse temperature di processo e i valori sono in accordo con quelli presenti in letteratura per l'acciaio T91 [2].

### 1.5 Microscopia ottica, prove di microdurezza Vickers e prove di flessione su campioni FeCrAlY (HVOF) su AISI 304 e su T91

I campioni analizzati sono riportati in tabella 8.

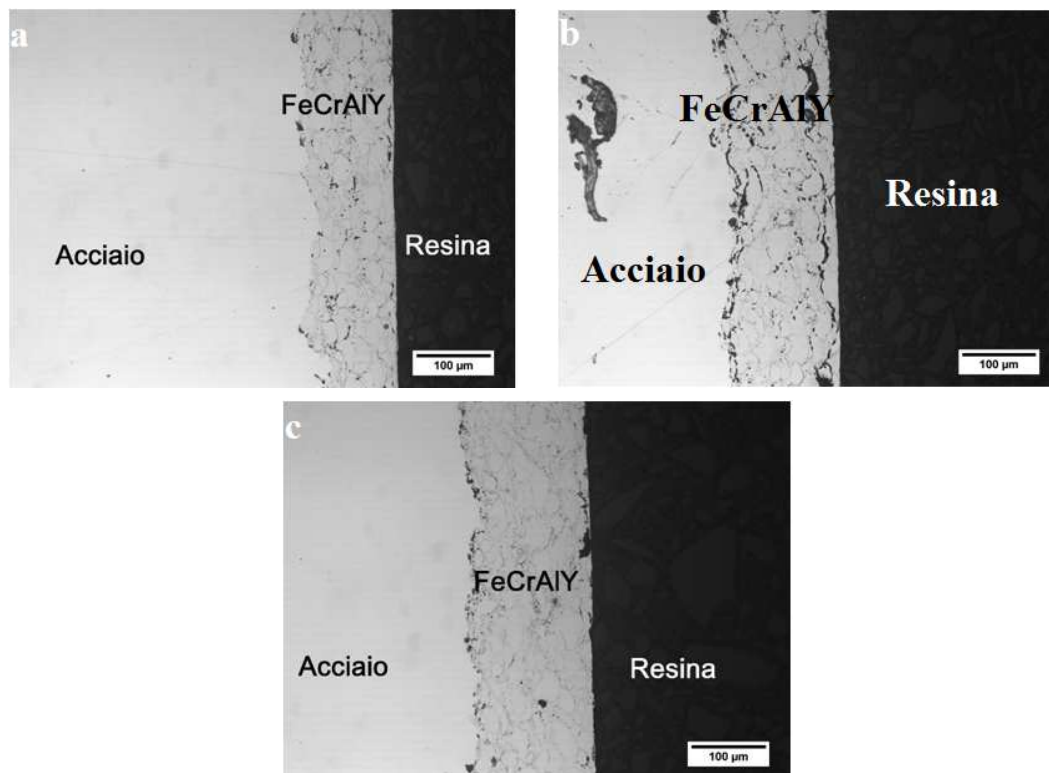
Tabella 8

Campione	Tipologia
H 21/15-1	FeCrAlY/AISI 304 rettificato
H 21/15-2	FeCrAlY/ AISI 304 rettificato
H 21/15-3	FeCrAlY/ AISI 304 rettificato
H 34/15-1	FeCrAlY/T91
H 34/15-2	FeCrAlY/T91
H 34/15-3	FeCrAlY/T91

*I campioni H 21/15-1, H 21/15-2, H 21/15-3 sono stati ottenuti rispettivamente impiegando pressioni minori nel processo HVOF.*

*I campioni H 34/15-1, H 34/15-2, H 34/15-3 sono stati ottenuti rispettivamente impiegando pressioni minori nel processo HVOF e adottando gli stessi parametri di processo del set di campioni H21/15 (vedere report "Sviluppo di ricoperture a base FeCrAl per la protezione di materiali strutturali operanti in sistemi nucleari refrigerati a piombo CSM-ENEA")*

Le immagini ottenute al microscopio ottico per i campioni FeCrAlY (HVOF) su AISI 304 rettificati sono riportate nelle figure 36-38.



*Fig.36 Microscopia ottica di campioni FeCrAlY (HVOF) su AISI 304 rettificati (a) campione H21/15-3, (b) campione H21/15-2 (c) campione H21/15-1*

I rivestimenti risultano compatti, con uno spessore pari a 100, 140 e 150  $\mu\text{m}$  rispettivamente per i campioni H21/15-3, H21/15-2 e H21/15-1, e con la tipica microstruttura dei coating HVOF. Si osserva la presenza di zone scure associabili molto probabilmente alla formazione di ossidi. La superficie superiore mostra un profilo estremamente regolare esito del processo di rettifica. Come atteso impiegando pressioni di processo maggiori e a parità di tutti gli altri parametri si ottengono rivestimenti a maggior spessore.

Le immagini ottenute al microscopio ottico per i campioni FeCrAlY (HVOF) su T91 sono riportate nelle figure 37-39.

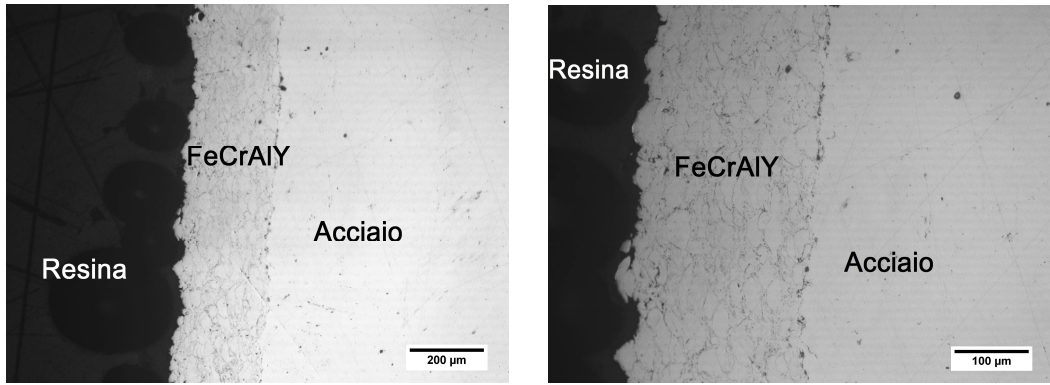


Fig.37 Microscopia ottica del campione H34/15-1 ( FeCrAlY (HVOF) su acciaio T91)

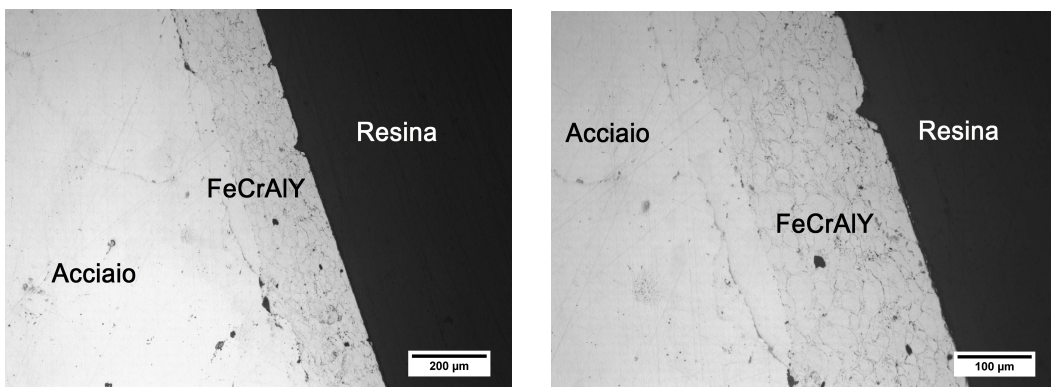


Fig. 38 Microscopia ottica del campione H34/15-2 (FeCrAlY (HVOF) su acciaio T91)

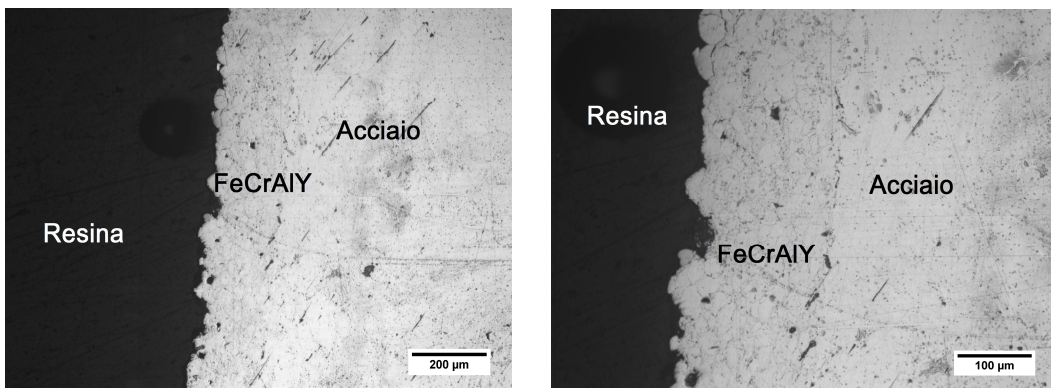


Fig. 39 Microscopia ottica del campione H34/15-3 (FeCrAlY (HVOF) su acciaio T91)

I rivestimenti risultano compatti e con uno spessore di 244, 202 e 214  $\mu\text{m}$  rispettivamente per i campioni H34/15-1, H34/15-2 e H34/15-3. Le zone scure attribuibili probabilmente alla presenza di ossidi risultano essere in numero minore rispetto ai campioni FeCrAlY su substrato inox 304. La superficie superiore non ha un profilo regolare in quanto i campioni non sono stati rettificati. La pressione di processo non influenza in modo determinante la morfologia del rivestimento.

I campioni FeCrAlY (HVOF) su T91 sono stati sottoposti a prove di microdurezza Vickers applicando carichi decrescenti nel range 2000-100 g per 30s. Le prove sono state effettuate in diverse zone della sezione dei rivestimenti. I risultati delle prove sono riportati nelle figure 40 e 41 e tabelle 9 e 10.

Tab.9 Valori di Microdurezza Vickers del campione 34/15-1

carico [g]	d1 ( $\mu\text{m}$ )	d2 ( $\mu\text{m}$ )	dm ( $\mu\text{m}$ )	media d ( $\mu\text{m}$ )	HV	H [GPa]	Hm [GPa]	Dev.St
2000	105,24	106,69	105,97		330,3	3,24		
2000	111,71	109,98	110,85	106,57	301,9	2,96	3,21	0,24
2000	102,89	102,93	102,91		350,2	3,43		
500	57,58	57,18	57,38		281,6	2,76		
500	50,9	49,69	50,30	52,51	366,5	3,59	3,34	0,50
500	50,06	49,65	49,86		373	3,66		
300	36,87	37,26	37,07		404,9	3,97		
300	38,35	37,62	37,99	37,74	385,6	3,78	3,83	0,12
300	38,78	37,57	38,18		381,7	3,74		
100	23,95	23,59	23,77		328,2	3,22		
100	22,77	23,02	22,90	22,66	353,8	3,47	3,56	0,40
100	21,23	21,38	21,31		408,5	4,01		

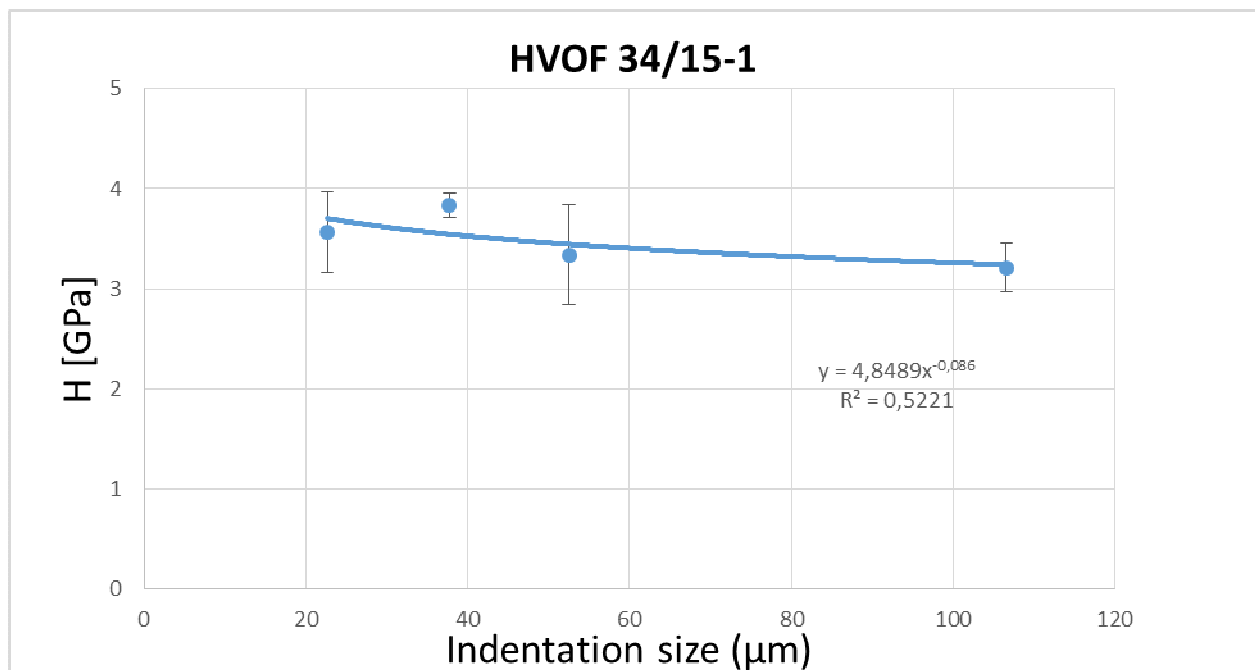


Fig. 40 Valori di Microdurezza Vickers del campione 34/15-1

Tab.10 Valori di Microdurezza Vickers del campione 34/15-3

carico [g]	d1 (μm)	d2 (μm)	dm (μm)	media d (μm)	HV	H [GPa]	Hm [GPa]	Dev.St
2000	119,39	118,73	119,06		261,6	2,57		
2000	124,8	125,42	125,11	122,09	236,9	2,32	2,44	0,17
500	56,03	54,36	55,20		304,4	2,99		
500	56,19	54,15	55,17	55,76	304,6	2,99	2,93	0,10
500	57,39	56,46	56,93		286,1	2,81		
300	52,34	51,92	52,13		204,7	2,01		
300	39,15	38,46	38,81	44,22	369,4	3,62	2,92	0,83
300	42,33	41,11	41,72		319,6	3,13		
100	24,5	24,41	24,46		310,1	3,04		
100	21,14	20,14	20,64	21,83	435,3	4,27	3,90	0,74
100	20,34	20,43	20,39		446,3	4,38		

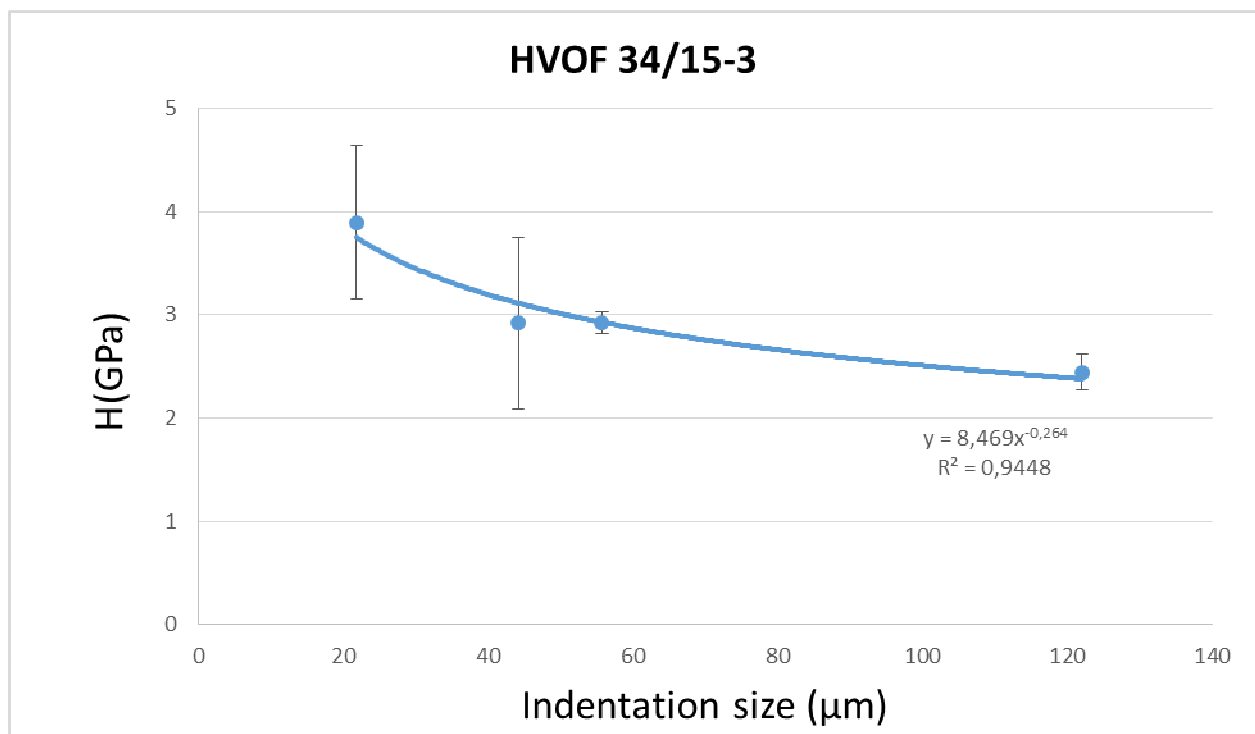


Fig. 41 Valori di Microdurezza Vickers del campione 34/15-3

Per il campione 34/15-1 i valori di microdurezza cadono nell'intervallo 3.2-3.8 GPa.

I valori di microdurezza per il provino 34/15-3 sono compresi nell'intervallo 2.4-3.9 GPa.

La grande variabilità dei valori ottenuti è probabilmente attribuibile alla presenza di diverse fasi all'interno del rivestimento caratterizzate da differente durezza.

Prove di flessione sono state eseguite sui provini H 34/15-1; H 34/15-2; H 34/15-3 con la finalità di valutare l'adesione del rivestimento al substrato [3,4]. Le condizioni di prova adottate sono state: distanza coltelli 30 mm, velocità di applicazione del carico 0.05 mm/min, freccia massima 5 mm. Anche in questo caso la prova è stata severa (freccia massima 5 mm).

Le curve ottenute dalle prove sono riportate in figura 42.

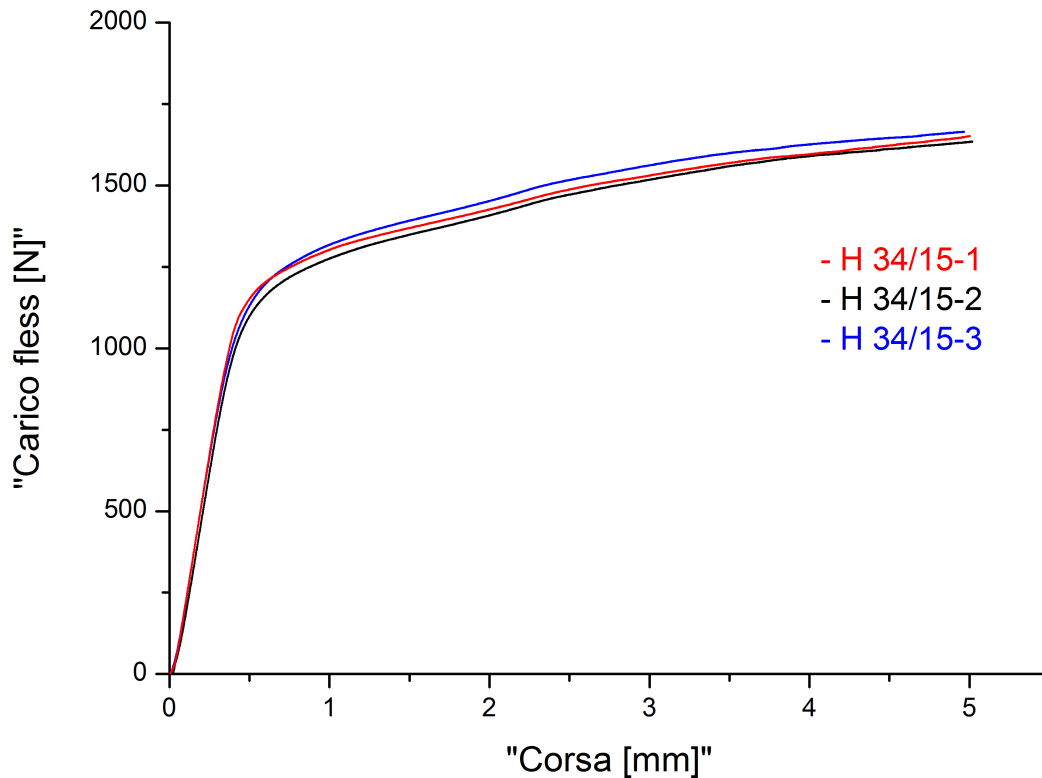
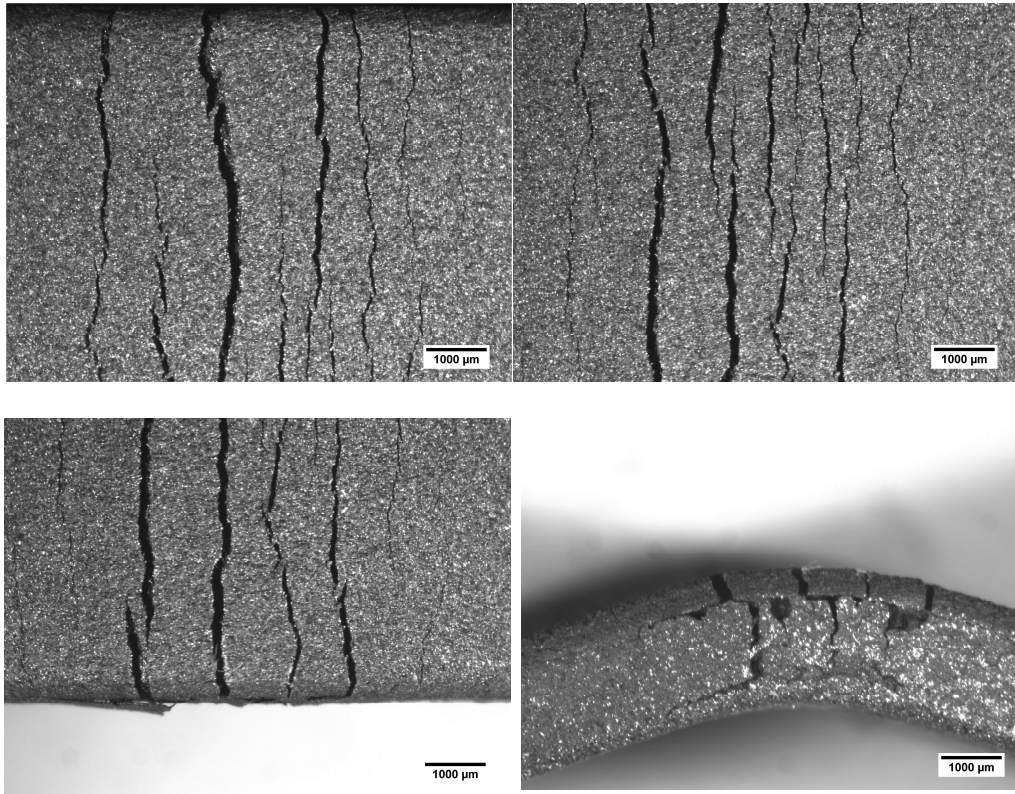


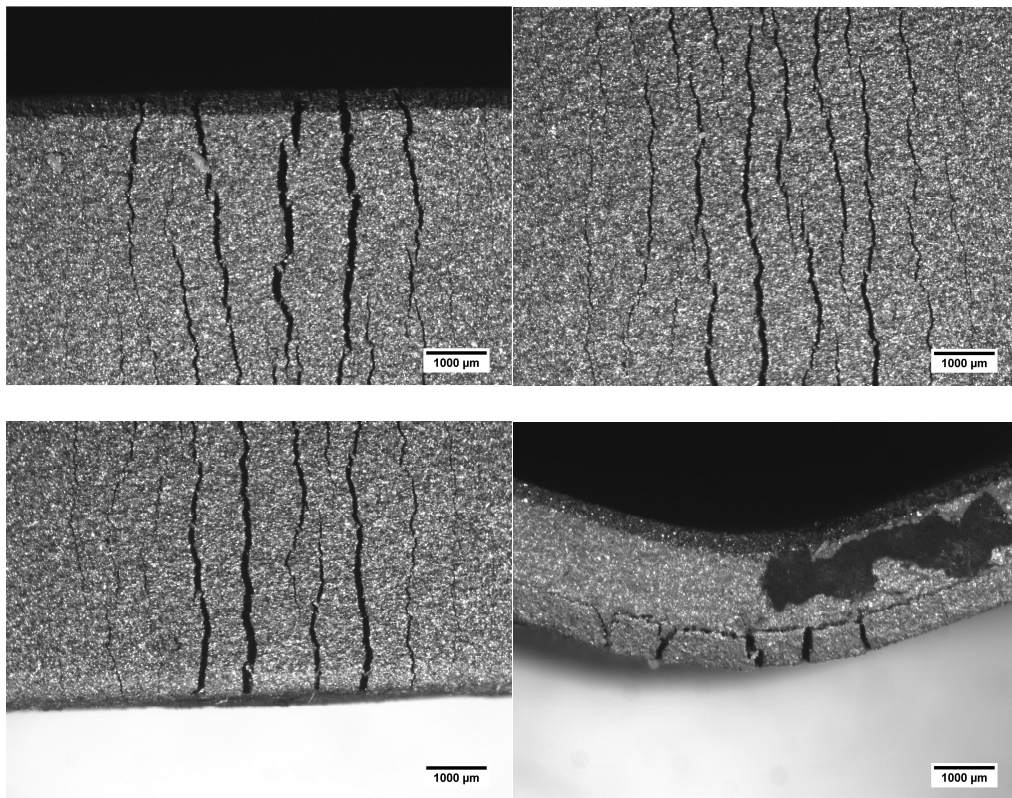
Fig. 42 Confronto curve carico/corsa ottenute nella prova di flessione per i campioni H 34/15-1; H 34/15-2; H 34/15-3

Le curve per i tre provini risultano essere confrontabili tra di loro. A seguito della prova i rivestimenti presentano cricche nella parte che è stata sottoposta a carico di trazione (freccia massima) che si sono propagate in direzione trasversale rispetto alla lunghezza del provino (Fig. 43-45).

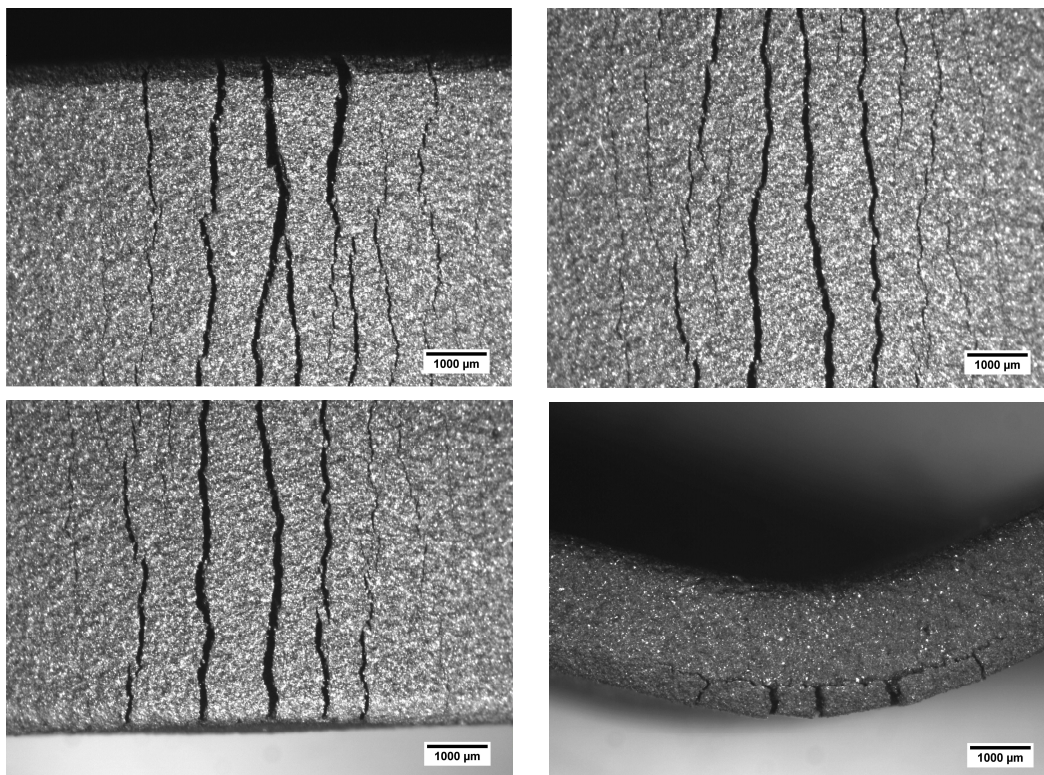


*Fig. 43 Microscopia ottica della superficie del campione H 34/15-1 sottoposta a freccia massima nella prova di flessione*





*Fig. 44 Microscopia ottica della superficie del campione H 34/15-2 sottoposta a freccia massima nella prova di flessione*



*Fig. 45 Microscopia ottica della superficie del campione H 34/15-3 sottoposta a freccia massima nella prova di flessione*

La diversa pressione di processo adottata nel realizzare i tre provini non ha influenzato in modo significativo l'adesione dei tre rivestimenti ottenuti (adesione al substrato confrontabile).

### 1.6 **Microscopia ottica su campioni FeCrAlY (HVOF) su T91 sottoposti a ciclaggio termico in aria**

Sono stati selezionati per le prove di ciclaggio termico in aria i campioni riportati in tabella 11

Tabella 11

Campione	Tipologia
H 34/15-1	FeCrAlY/T91, ciclato termicamente in aria
H 34/15-2	FeCrAlY/T91, ciclato termicamente in aria
H 34/15-3	FeCrAlY/T91, ciclato termicamente in aria

I campioni sono stati sottoposti 25 cicli termici effettuati in aria. Ogni ciclo ha previsto un trattamento termico come quello riportato in figura 46.

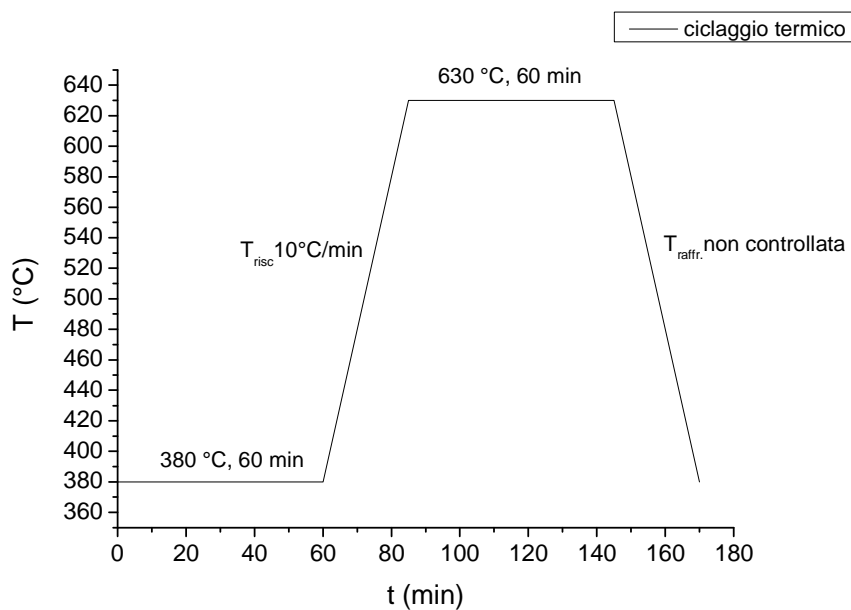
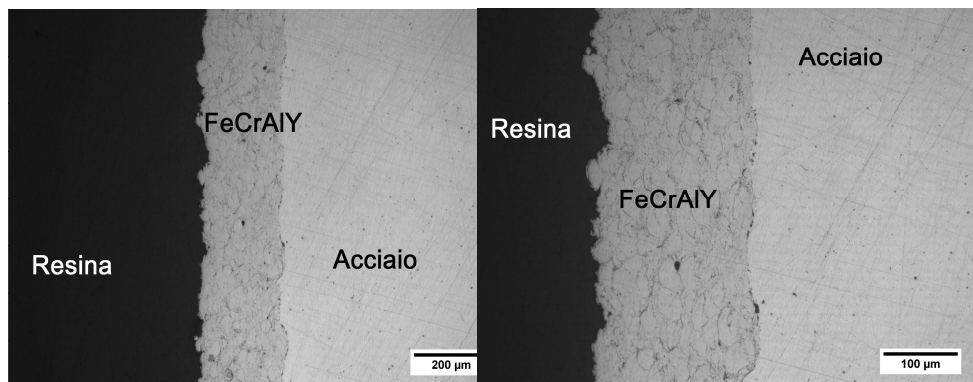
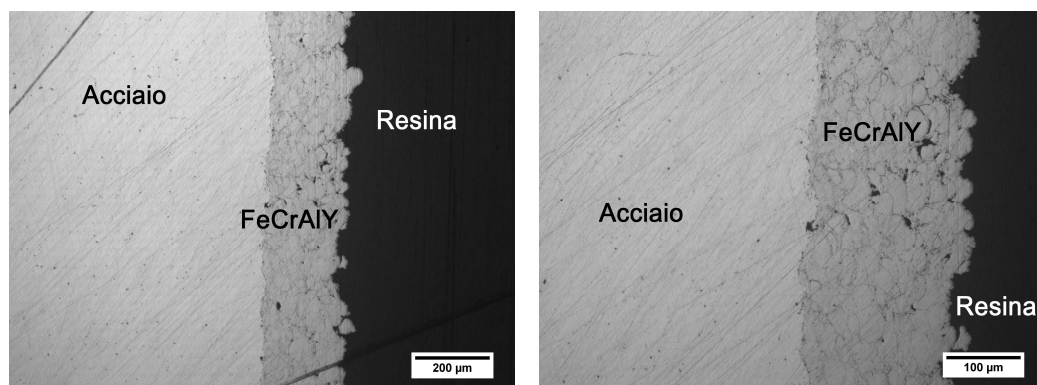


Fig. 46 *Trattamento termico in aria effettuato in ogni ciclo.*

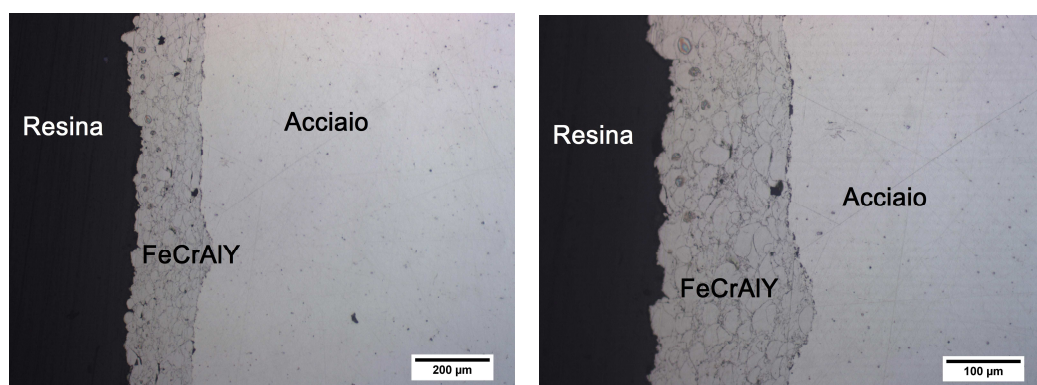
Successivamente al ciclaggio termico i campioni sono stati osservati in sezione al microscopio ottico (Fig. 47-49).



*Fig.47 Microscopia ottica di campione H34/15-1 (FeCrAlY (HVOF) su acciaio T91) dopo ciclaggio termico.*



*Fig.48 Microscopia ottica di campione H34/15-2 (FeCrAlY (HVOF) su acciaio T91) dopo ciclaggio termico.*



*Fig.49 Microscopia ottica di campione H34/15-3 (FeCrAlY (HVOF) su acciaio T91) dopo ciclaggio termico.*

Dall'analisi al microscopio ottico il ciclaggio termico non sembra influenzare in modo significativo la microstruttura. Non è stata osservata la delaminazione dei campioni oggetto di studio.

## 2 Conclusioni

1. Sono state effettuate analisi SEM/EDS e XRD su campioni 5  $\mu\text{m}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  (PLD)/ 500 nm FeCrAlY/316 e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (RF)/ FeCrAl (arcPVD)/ 316 *as-deposited* e sottoposti a irraggiamento con ioni pesanti. Dalle caratterizzazioni SEM/EDS è risultato che nei campioni PLD l'irraggiamento a RT causa la rimozione del rivestimento con esposizione del substrato in acciaio in alcune zone di dimensioni di circa decine di micron invece a seguito dell'irraggiamento a 550°C non sono presenti zone in cui il rivestimento di allumina è stato rimosso. L'analisi XRD ha rilevato la presenza di diverse fasi cristalline nei rivestimenti PLD di allumina irraggiati non presenti nel rivestimento *as-deposited*:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (romboedrica),  $\gamma$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (cubica) e  $\delta$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (tetragonale) a seguito dell'irraggiamento a RT e Corindone (romboedrica),  $\gamma$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (cubica), e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (cubica) a seguito dell'irraggiamento a 550°C. Dalle analisi SEM/EDS e XRD condotte sui campioni  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (RF)/ FeCrAl (arc PVD)/ 316 è risultato che l'irraggiamento non modifica in modo significativo la microstruttura superficiale del rivestimento di  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e che non ha influenza sulle fasi presenti nel campione *as-deposited*. In dettaglio l'allumina rimane amorfa e non subiscono variazioni le fasi cristalline attribuibili al FeCrAl identificate dalle schede JCPDS relative a AlCrFe<sub>2</sub>, AlFe<sub>3</sub>, AlFe.

2. Sono state effettuate prove di microdurezza Vickers su campioni PLD di allumina su substrati cilindrici in acciaio 316L e 1515Ti con e senza *buffer layer* in FeCrSi, *as-deposited* e sottoposti a ciclaggi termici in Ar. Dalle prove è risultato che i campioni 316L rivestiti con 5  $\mu\text{m}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  presentano valori di microdurezza maggiori rispetto all'acciaio e che a seguito del ciclaggio termico in Ar tutti i campioni investigati mostrano valori inferiori di durezza e che i valori di microdurezza misurati sono comunque maggiori nei campioni aventi il *buffer layer*.

3. L'adesione dei rivestimenti PLD di allumina su substrati cilindrici in acciaio 316L e 1515Ti con e senza *buffer layer* in FeCrSi, valutata attraverso prove di flessione a 3 punti e successive osservazioni al microscopio ottico, è risultata essere migliore per i campioni con minor spessore del rivestimento di allumina, non ciclati termicamente in Ar e senza *buffer layer*.

4. Sono state effettuate osservazioni al microscopio ottico di:

(a) *Diffusion Coating* su 1515 Ti utilizzando nel processo pack cementation granuli di Al/Co, lo spessore della zona alluminizzata è di circa 70-80  $\mu\text{m}$ , presumibilmente il coating risulta maggiormente arricchito in Al nella parte più esterna per uno spessore di circa 20 micron;

(b) *Diffusion Coating* su 1515 Ti utilizzando nel processo pack cementation Al/Cr, lo spessore della zona alluminizzata è di circa 50-60  $\mu\text{m}$ , presumibilmente il coating risulta maggiormente arricchito in Al nella parte più esterna per uno spessore di circa 10 micron;

(c) *Diffusion Coating* su T91 utilizzando nel processo pack cementation granuli di Al/Cr: zona alluminizzata di circa 10  $\mu\text{m}$ ;

(d) *Diffusion Coating* su T91 utilizzando nel processo pack cementation granuli di Al/Co: zona alluminizzata di circa 20  $\mu\text{m}$ .

Prove di microdurezza Vickers effettuate lungo la sezione dei campioni oggetto di studio hanno mostrato che il trattamento termico impiegato nella *pack cementation* causa una diminuzione della durezza dell'acciaio 1515 Ti.

5. Sono state effettuate osservazioni al microscopio ottico di campioni FeCrAlY (HVOF) su AISI 304 rettificati e su T91 non rettificati. I rivestimenti su AISI 304 sono risultati compatti (spessori 100-150 micron) e con la tipica microstruttura dei coating HVOF. E' stata osservata la

presenza di zone scure associabili molto probabilmente alla formazione di ossidi. La superficie superiore mostra un profilo estremamente regolare esito del processo di rettifica.

Per quanto riguarda i rivestimenti FeCrAlY (HVOF)/T91 sono risultati compatti, non è stata osservata un'influenza significativa della pressione del processo HVOF e del ciclaggio termico in aria sulla microstruttura e sull'adesione al substrato e i valori di microdurezza misurati sulla sezione dei rivestimenti sono risultati variare in un intervallo abbastanza ampio probabilmente a causa della presenza di fasi diverse a cui corrispondono durezze differenti.

### 3 Riferimenti bibliografici

- [1] Y.V.R.K PRASAD, K.P.RAO, S. SASIDHAR, *Hot working guide: a compendium of processing maps second edition*, ASM international.
- [2] N. ARUNKUMAR, P.DURASAMY, S.VEERAMANIKANDAN, *Evaluation Of Mechanical Properties Of Dissimilar Metal Tube Welded Joints Using Inert Gas welding*, International Journal of Engineering Research and Applications (IJERA), Vol. 2, Issue 5, September- October 2012, pp.1709-1717.
- [3] D. AL-ANAZI , M.S.J. HASHMI, B.S. YILBAS, *Three-point bend testing of HVOF AMDRY 9954 coating on Ti-6Al-4V alloy*, Journal of Materials Processing Technology 174 (2006) 204–210.
- [4] W.Z. LI, Y. YAO, Y.Q. LI, J.B. LI, J. GONG, C. SUN, X. JIANG, *Damage behavior of the NiCrAlY coating systems with or without barrier layer during three-point bending*, Materials Science and Engineering A 512 (2009) 117–125.

### 4 Abbreviazioni ed acronimi

PLD, Pulsed Laser Deposition; IIT, Istituto Italiano di Tecnologia; UTV, Università di Roma Tor Vergata; RT, Temperatura Ambiente; RF, Radio Frequency; arc-PVD, Cathodic Arc Deposition; CSM, Centro Sviluppo Materiali; HVOF, High Velocity Oxygen Fuel Thermal Spray Process; XRD, Diffrazione a Raggi X; SEM, Microscopio Elettronico a Scansione; EDS, Spettroscopia a Dispersione di Energia; HV, Durezza Vickers;