



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

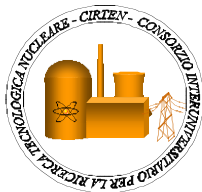


Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Caratterizzazione di rivestimenti PVD di TiN, FeAl, FeCrAl su substrati metallici

F. Nanni, I. Cacciotti, F.R. Lamastra



Report RdS/2012/047

CARATTERIZZAZIONE DI RIVESTIMENTI PVD DI TiN, FeAl, FECRAL SU SUBSTRATI METALLICI

F. NANNI, I. CACCIOTTI, F.R. LAMASTRA – CIRTEN Università di Treviso

Settembre 2012

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Governo, gestione e sviluppo del sistema elettrico nazionale

Progetto: Nuovo nucleare da fissione: collaborazioni internazionali e sviluppo competenze in materia nucleare

Responsabile del Progetto: Mariano Tarantino, ENEA

REPORT

“Caratterizzazione di rivestimenti PVD di TiN, FeAl, FeCrAl su substrati metallici”

Rif. Documento: ENEA_1

Data: 25-07-2012

Firma Autore : F. Nanni, I. Cacciotti, F.R. Lamastra

A: M. Tarantino

INDICE

1. Introduzione	3
2. Stato dell'arte	3
3. La campagna sperimentale	8
3.1 Analisi XRD.....	9
3.2 Caratterizzazione Microstrutturale	10
3.3 Microanalisi EDS.....	10
3.4 Caratterizzazione delle sorgenti FeAl e FeCrAl.....	10
3.5 Prove di adesione mediante flessione a tre punti	11
4. Rivestimenti PVD di TiN.....	12
4.1 Analisi XRD dei rivestimenti.....	12
4.2 Indagini Microstrutturali (FEG-SEM) e chimiche (EDX) dei rivestimenti.....	15
4.3 Prove di adesione dei rivestimenti mediante flessione a tre punti.....	31

5. Rivestimenti PVD di FeAl.....	37
5.1 Caratterizzazione della sorgente.....	37
5.2 Analisi XRD dei rivestimenti.....	41
5.3 Indagini Microstrutturali (FEG-SEM) e chimiche (EDX) dei rivestimenti.....	44
5.4 Prove di adesione dei rivestimenti mediante flessione a tre punti.....	50
6. Rivestimenti PVD di FeCrAl.....	53
6.1 Caratterizzazione della sorgente.....	53
6.2 Analisi XRD dei rivestimenti.....	57
6.3 Indagini Microstrutturali (FEG-SEM) e chimiche (EDX) dei rivestimenti.....	60
6.4 Prove di adesione dei rivestimenti mediante flessione a tre punti.....	66
7. Conclusioni	68
8. Riferimenti.....	69

1. INTRODUZIONE

In questo *report* sono riportati, descritti e discussi i risultati relativi alla caratterizzazione microstrutturale, morfologica e meccanica di rivestimenti di TiN, FeAl (Fe (67wt%)Al(33wt%)) e FeCrAl (FeCr(18-20wt%)Al(8-10wt%)), depositati da CSM su quattro diversi tipi di substrati, due ferritici (i.e. P91 e 441) e due austenitici (i.e. 304 e 316). Tali rivestimenti sono stati oggetto di un'ampia e completa campagna sperimentale principalmente volta a investigare la natura dei rivestimenti prodotti, la loro morfologia, microstruttura e adesione al substrato. A tale scopo i campioni forniti sono stati sottoposti a misure di diffrazione a raggi X (XRD) per identificare le fasi cristalline presenti e determinarne la dimensione media dei cristalliti, osservazione al microscopio elettronico a scansione (FEG-SEM) per investigarne la morfologia, l'omogeneità, l'uniformità e stimarne lo spessore, a microanalisi di spettroscopia a dispersione di energia (EDS) per valutarne qualitativamente la composizione chimica e la distribuzione degli elementi costituenti, test di *bending* a tre punti per stimarne l'adesione al substrato sottostante. Sono state, inoltre, studiate dal punto di vista termico e microstrutturale le sorgenti FeAl e FeCrAl prodotte da CSM e utilizzate per le deposizioni, al fine di dimostrarne e confermarne la composizione e purezza.

2. STATO DELL'ARTE

Metalli liquidi pesanti (HLM) come il Pb e l'eutettico Pb-Bi (LBE) vengono utilizzati come fluidi refrigeranti in applicazioni nucleari avanzate grazie alle loro proprietà termiche e neutroniche [1]. I materiali strutturali selezionati per sistemi nucleari che utilizzano HLM sono gli acciai ferritici-martensitici (f/m) e quelli austenitici grazie alle buone proprietà meccaniche in presenza di irradiazione fino a 500 °C [2]. Questi acciai sono, però, soggetti a fenomeni di corrosione e, in particolare, sono possibili due tipologie di attacchi corrosivi. La prima modalità consiste nella dissoluzione del materiale strutturale nel metallo liquido, processo meno pronunciato negli acciai f/m rispetto a quelli austenitici grazie all'assenza del Ni, elemento che ha una maggiore solubilità in LBE rispetto al Fe e al Cr [3]. Il secondo tipo di attacco, a cui invece sono più sensibili gli acciai f/m

sottoposti a specifiche condizioni in Pb o leghe a base Pb [4-7], consiste in un infragilimento causato dal metallo liquido (LME) che porta ad una rapida rottura fragile intergranulare del componente [8, 9]. I meccanismi di corrosione di questi acciai in LBE sono influenzati da diversi parametri quali, ad esempio, la temperatura e l'attività di ossigeno nel metallo liquido [10]. Le velocità delle reazioni di dissoluzione, i coefficienti di diffusione dei prodotti di corrosione e la viscosità del metallo liquido dipendono dalla temperatura. In particolare, un aumento di temperatura determina un incremento delle velocità di dissoluzione e dei coefficienti di diffusione, una maggiore solubilità e una minore viscosità, e di conseguenza velocità di corrosione più elevate [11]. Con un'appropriata attività d'ossigeno, la dissoluzione degli elementi dell'acciaio nel metallo liquido può essere minimizzata o soppressa attraverso la formazione di una scaglia di ossido protettivo sulla superficie della lega [12, 13]. Diversi studi hanno mostrato che gli acciai austenitici sono soggetti ad attacchi corrosivi severi in Pb o LBE a temperature superiori a 500 °C mentre gli acciai ferritici-martensitici formano scaglie d'ossido spesse che però influenzano l'efficienza del trasferimento di calore. Tra tutti gli ossidi che si possono costituire all'interfaccia piombo-materiali strutturali a base ferrosa, quello termodinamicamente meno stabile, e che quindi determina la stabilità dell'ossido protettivo, è la magnetite Fe₃O₄. Gli acciai 316L, 1.4970 e MANET sono adatti fino a temperature di 550°C e 7200 h ma sono state osservate infiltrazioni di Pb-Bi nello strato di ossido [2]. Per migliorare la resistenza alla corrosione di questi acciai è possibile utilizzare la procedura GESA (*Gepulste Elektronstrahl Anlagen-pulsed electron beam installation*) [14] che consiste nell'alligare la superficie dell'acciaio con Al, elemento in grado di sviluppare una sottile scaglia protettiva di ossido a seguito dell'interazione con l'ossigeno disciolto in HLM. La procedura consiste di due step: (1) si riveste la superficie dell'acciaio con uno strato di Al o di una lega contenente Al; (2) si fonde lo strato di rivestimento e lo strato superficiale dell'acciaio attraverso un intenso fascio elettronico pulsato (MIEB). Questo trattamento mescola gli elementi dell'acciaio con quelli del rivestimento generando sulla superficie uno strato modificato contenente Al dello spessore di 10-30 µm. Il miglioramento della resistenza alla corrosione dei materiali strutturali in Pb fuso può essere ottenuto anche attraverso lo sviluppo di tipologie di *coating* a base di (i) materiali in grado di formare di un film stabile di Al₂O₃ (*Al₂O₃ formers*) o (ii) materiali inerti in bagno di piombo fuso.

(i) Al_2O_3 formers

Il contenuto di Al (e il suo stato) in prossimità della superficie è cruciale per la formazione di una scaglia stabile di allumina. Una quantità troppo elevata porta a dissoluzione in LBE [15], problema non noto in ambiente di puro Pb fuso a ridotta solubilità di Al. Per evitare la dissoluzione è necessario ridurre l'attività di Al mediante la formazione di composti metallici con Cr o Fe [6].

Leghe FeCrAl sono in grado di sviluppare un sottile strato di ossido protettivo in Pb [16] o Pb-Bi [17, 18]. Tuttavia per quantità di Al sotto una certa soglia, si formano ossidi di Fe-Cr-Al a struttura spinello che permettono la crescita della magnetite sulla superficie [19-21]. La soglia per ottenere una scaglia stabile in eutettico Pb-Bi è 4-5 wt% di Al per temperature di lavoro di 600 °C [8-11]. Questo valore può cambiare con la temperatura. Per temperature comprese tra 480 °C e 550 °C superfici modificate con FeCrAlY e contenenti il 4 wt% di Al formano ossidi spessi di FeCrAl [22]. Recentemente, particolare attenzione è stata dedicata alla messa a punto di *coating* FeCrAl ottimizzati per migliorare la resistenza alla corrosione di acciai T91 f/m, utilizzati in reattori di 4° generazione grazie all'elevata resistenza al *creep* ad alta temperatura e alla loro integrità verso l'irradiazione [23]. Rivestimenti FeCrAlY ottenuti attraverso *low pressure plasma spraying* (LPPS) combinato con la tecnica GESA hanno mostrato di essere in grado di proteggere l'acciaio T91 da attacco corrosivo in Pb fuso. In particolare è stato riscontrato che, per esposizioni a temperature di 400-500 °C in Pb contenente 10^{-6} wt.% di ossigeno, un contenuto di Al di almeno l'8 wt% presente nel rivestimento modificato dal fascio elettronico garantisce la formazione di un sottile strato di ossido protettivo. Il valore soglia è risultato essere indipendente dal contenuto di Cr entro il range investigato (9-15 wt%). A temperature più elevate (550 °C) il valore soglia si riduce al 7wt% di Al. Per valori di Al sotto la soglia si forma una scaglia spessa di ossido di ferro. Un simile comportamento è stato riscontrato anche in ambiente di Pb fuso contenente 10^{-8} wt.% di ossigeno. Piccole quantità di Y (<0.5 wt.%) nel rivestimento superficiale favoriscono ulteriormente la formazione di una sottile scaglia di ossido e la resistenza ad attacchi corrosivi [14].

Recentemente rivestimenti a base di intermetallici Fe-Al sono stati depositati attraverso *pack cementation* su T91 [24]. In particolare i *coating* ottenuti sono (i) un singolo strato di FeAl e (ii) un multistrato composto da un film superficiale sottile di $FeAl_3$, uno strato intermedio spesso di Fe_2Al_5 e

uno strato sottile di FeAl a contatto con l'acciaio. Il loro comportamento meccanico in LBE a 300 °C è stato studiato attraverso il *Small Punch Test (SPT)* [25]. Tale prova meccanica ha causato la rottura dell'interfaccia tra acciaio e rivestimento per entrambe le tipologie di *coating*. Acciai Mod. 9Cr–1Mo e 430SS rivestiti con un film di Al₂O₃, FeAl₂ e AlCr₂ formatosi attraverso il “*gas diffusion method*” resistono all'attacco corrosivo in LBE stagnante a 450 °C e 550 °C, rivelando quindi la stabilità del composto FeAl₂ [26]. Kurata *et al.* [26], effettuando studi su rivestimenti polifasici di (i) Fe₂Al₅, FeAl, Fe₃Al (ii) Fe₄Al₁₃, FeAl, Fe₃Al (iii) Fe₄Al₁₃, Fe₂Al₅, FeAl, Fe₃Al, ottenuti attraverso *melt dipping* su diverse tipologie di acciai hanno riscontrato che l'unica fase stabile in LBE a 450 °C e 550 °C è FeAl. Le fasi Fe₄Al₁₃, Fe₂Al₅ si dissolvono durante il test di corrosione a causa dell'elevato contenuto di Al altamente solubile in LBE. Nonostante il basso tenore di Al, anche la fase Fe₃Al non è più presente dopo il contatto con il bagno.

Test di corrosione sono stati effettuati su acciai f/m T91 ed E911 modificati superficialmente con Al attraverso la tecnica GESA, in flusso di LBE con un contenuto di ossigeno di 10⁻⁶ wt%, a 550 °C per 2000 h. Una sottile scaglia protettiva di allumina si è formata solo nelle parti dove il processo GESA ha prodotto una superficie modificata costituita dal composto FeAl, nelle altre zone superficiali sono stati osservati strati multifasici di ossidi (spinelli costituiti da Cr–Fe–Al–O) o attacchi corrosivi [27].

E' fondamentale inoltre testare la stabilità di questi *coating* protettivi quando sono esposti a irradiazione, potendo l'irraggiamento causare un infragilimento del rivestimento, la cui entità dipende dal dosaggio e dalla temperatura. Studi di questo tipo sono stati condotti su *coating* di FeCrAlY (14–16 wt.% Cr, 6–8 wt.% Al, 0.5 wt.% Y e <0.012 wt.% Ni e Co) ottenuti attraverso *plasma spray* combinato con tecnica GESA [28]. Il *coating* a contatto con LBE è stato irradiato (protoni a 72 meV, 2.5 dpa) a temperature fino a 400 °C e dopo tale trattamento ha mantenuto una buona adesione sul substrato e non ha mostrato danni superficiali, evidenziando quindi una buona stabilità meccanica. Sullo stesso rivestimento sono stati successivamente condotti test di *bending* che hanno causato la formazione di diverse cricche, evidenziando quindi infragilimento indotto da irradiazione.

(ii) *Materiali inerti in bagno di piombo fuso*

I rivestimenti che possono essere selezionati devono possedere elevata stabilità delle proprietà meccaniche in HLM, buona adesione sull'acciaio utilizzato come materiale strutturale, elevata

durabilità se sottoposti ad irradiazione. La tecnologia di deposizione dovrebbe essere un processo industriale mediante il quale sia possibile ottenere in modo riproducibile *coating* uniformi su componenti di grandi dimensioni e a struttura complessa come ad esempio le tecniche di deposizione da fase vapore (PVD, CVD). In generale, rivestimenti promettenti per la protezione dei materiali strutturali in HLM grazie all'elevata compatibilità con Pb e Bi e ottenibili attraverso tecniche di deposizione da fase vapore sono costituiti da nitruri e carburi di Zr, Ti e Si [29, 30]. Il principale svantaggio di questi *coating* è il fatto che non sono *self healing* quindi eventuali loro fratture o spallazioni causerebbero il verificarsi di attacchi corrosivi [24]. *Takahashi e Kondo* hanno riportato che ceramici di SiC e Si₃N₄ hanno una buona resistenza alla corrosione in flusso di LBE a 550 °C presentando perdite in peso trascurabili nonostante la presenza di cricche rilevata sulla superficie [31].

Rivai e Takahashi hanno dimostrato l'elevata resistenza alla corrosione di carburi SiC e Ti₃SiC₂ in LBE a 700 °C per 1000 h, non avendo il contatto con il bagno causato né penetrazione di LBE in entrambi i materiali, né dissoluzione degli elementi costituenti [32].

Recenti studi hanno mostrato che rivestimenti CVD di TiN su T91 esposti a flusso di LBE a 350 °C per 6000 h e sottoposti a stress statico fino a 200 MPa rimangono inerti fornendo un'ottima protezione all'acciaio [2]. *Coating* di TiN, ottenuti invece attraverso *plasma spray* su T91, a contatto con LBE e irradiati (protoni a 72 meV, 1.8 dpa) fino alla temperatura di 400 °C hanno mostrato una buona stabilità meccanica a seguito dell'esposizione, in termini di adesione sull'acciaio e integrità superficiale. Test di *bending* effettuati dopo l'esposizione hanno causato la delaminazione del *coating*, rivelando un significativo infragilimento del materiale indotto da radiazione [16].

Rivestimenti in nitruro e carburo di Zr e Ti possono inoltre essere ottenuti aggiungendo piccole quantità di Zr e Ti al metallo liquido. Questi elementi metallici sono infatti degli efficaci inibitori di corrosione per acciai al carbonio e acciai bassoalegati, riducendo notevolmente la velocità di corrosione attraverso la formazione di sottili film protettivi. Questi rivestimenti si formano a seguito di reazioni tra l'inibitore metallico (Zr, Ti) e i costituenti dell'acciaio a minore concentrazione (N, C) e sono pertanto costituiti da (Zr, Ti)N o (Zr,Ti)C [13]. Ti e Zr hanno maggiore affinità verso N quindi si formano prima nitruri e poi crescono film protettivi in carburo.

3. LA CAMPAGNA SPERIMENTALE

Sono stati analizzati rivestimenti arc-PVD a base di TiN, FeAl e FeCrAl, depositati su quattro diverse tipologie di substrati e forniti da CSM (**Figura 0**).

Solo nel caso del nitruro di titanio, sono state effettuate deposizioni per tre tempi diversi volte ad ottenere tre diversi spessori e di identificare quello ottimale. La nomenclatura dei campioni analizzati è riportata in **Tabella 1**.

Tabella 1. Nomenclatura campioni.

<i>Nomenclatura</i>	<i>Rivestimento</i>	<i>Substrato</i>
57/12	TiN	4301
	TiN	4404
	TiN	4509
	TiN	P91
58/12	TiN	4301
	TiN	4404
	TiN	4509
	TiN	P91
59/12	TiN	4301
	TiN	4404
	TiN	4509
	TiN	P91
64/12	FeAl	4301
	FeAl	4404
	FeAl	4509
	FeAl	P91
66/12	FeCrAl	4301
	FeCrAl	4404
	FeCrAl	4509
	FeCrAl	P91
4301 = 304		
4509 = 441		
4404 = 316		

Al fine di identificare i sistemi più promettenti e gli spessori ottimali, i *coating* preparati sono stati analizzati dal punto di vista microstrutturale, morfologico e meccanico (**Figura 0**).



Figura 0. Campioni utilizzati per le varie caratterizzazioni.

3.1 Analisi XRD

Le fasi presenti nei rivestimenti depositati per arc-PVD sono state identificate mediante misure di diffrazione a raggi X (XRD, *Philips X’Pert 1710*), nelle seguenti condizioni: sorgente Cu $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$, 40 mA, 40 kV, 2θ 10-90°. time per step 2 s, step size 0.020. Le misure sono state acquisite sia in modalità ϑ - 2ϑ sia in modalità angolo radente, al fine di rilevare il contributo del solo rivestimento.

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

$$D_{(hkl)} = \frac{K\lambda}{\sqrt{\omega^2 - \omega_0^2} \cos \vartheta}$$

dove $D(hkl)$ è la dimensione dei cristalliti (nm), k il coefficiente di forma (pari a 0.9), λ la lunghezza d’onda (nm), ϑ l’angolo di diffrazione ($^\circ$), ω la larghezza a mezza altezza sperimentale (FWHM), scelta

in corrispondenza del picco principale, mentre ω_0 rappresenta l'allargamento strumentale 0.087.

3.2 Caratterizzazione Microstrutturale

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

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

3.3 Microanalisi EDS

La composizione chimica dei rivestimenti è stata qualitativamente valutata mediante spettroscopia elettronica (EDX *INCA*, *Oxford Instruments*, UK), effettuando misure di punto, analisi di linea e acquisendo spettri di *mapping*, al fine di identificare gli elementi presenti nei *coating* e di verificare eventuali diffusioni all'interfaccia tra il rivestimento e il substrato.

3.4 Caratterizzazione delle sorgenti FeAl e FeCrAl

Target FeAl e FeCrAl, da utilizzate per la deposizione arc-PVD, sono stati prodotti da CSM e caratterizzati dal punto di vista temrico e microstrutturale, al fine di dimostrare la produzione di sorgenti pure.

il comportamento termico è stato studiato mediante analisi termogravimetriche e differenziali in simultanea (TG-DTA, *Netzsch STA 409*) (peso campione ~80 mg, temperatura di picco 160 °C, rampa di riscaldamento 5 °C/min, flusso d'aria 80 cc/min).

Misure XRD sono state effettuate nelle seguenti condizioni: sorgente Cu $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$, 40 mA, 40 kV, 2θ 10-90°. *time per step* 2 s, *step size* 0.020. Gli spettri XRD acquisiti sono stati utilizzati al fine di ottenere una stima della dimensione media dei cristalliti mediante formula di Debye-Scherrer e di valutare i parametri reticolari mediante l'algoritmo *TREOR* del software *X'Pert Plus* (*Philips*).

La morfologia superficiale e la composizione sono state investigate mediante osservazione al SEM e analisi EDS.

3.5 Prove di adesione mediante flessione a tre punti

L'adesione dei rivestimenti prodotti è stata stimata mediante prove di flessione a 3 punti (*INSTRON 5569J Universal mechanical testing machine*) condotte in aria a temperatura ambiente, nelle seguenti condizioni: *span* 40mm, velocità 1 mm/min, precarico di 20N (norma UNI EN ISO 9693).

Tuttavia, dal momento che il fine della prova non era quello di verificare la resistenza meccanica del provino bensì l'adesione del rivestimento al substrato, le prove non sono state condotte fino a rottura, ma sono state arrestate al raggiungimento a valori della freccia di mezzzeria pari a 1.5mm e 2mm. La **Figura 1** mostra il *set-up* sperimentale impiegato per i test di *bending* a tre punti.

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

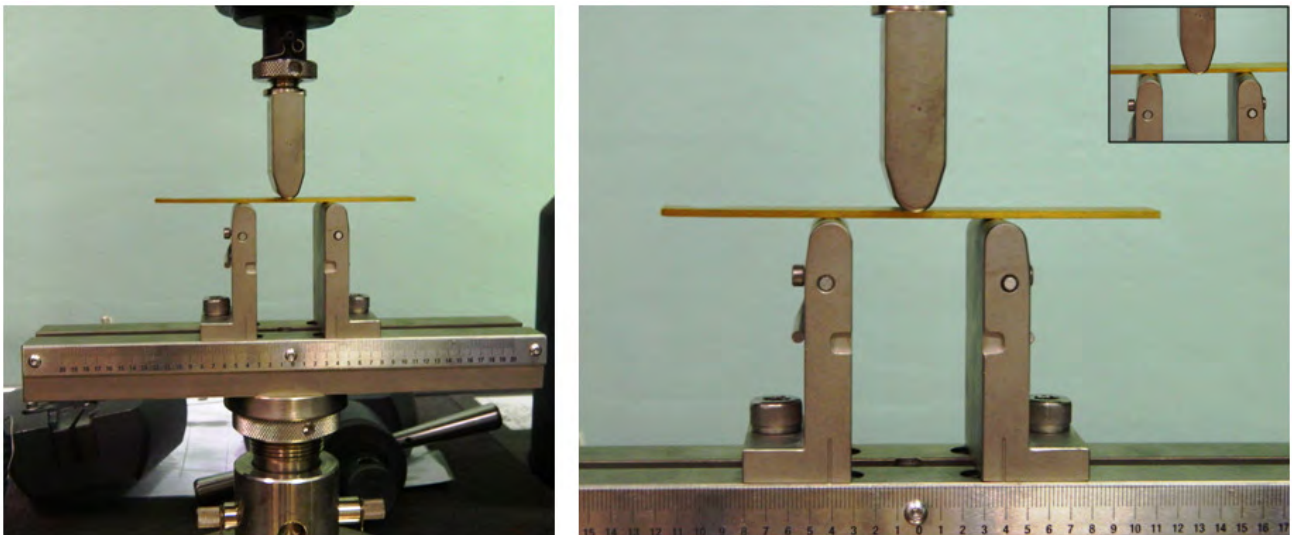
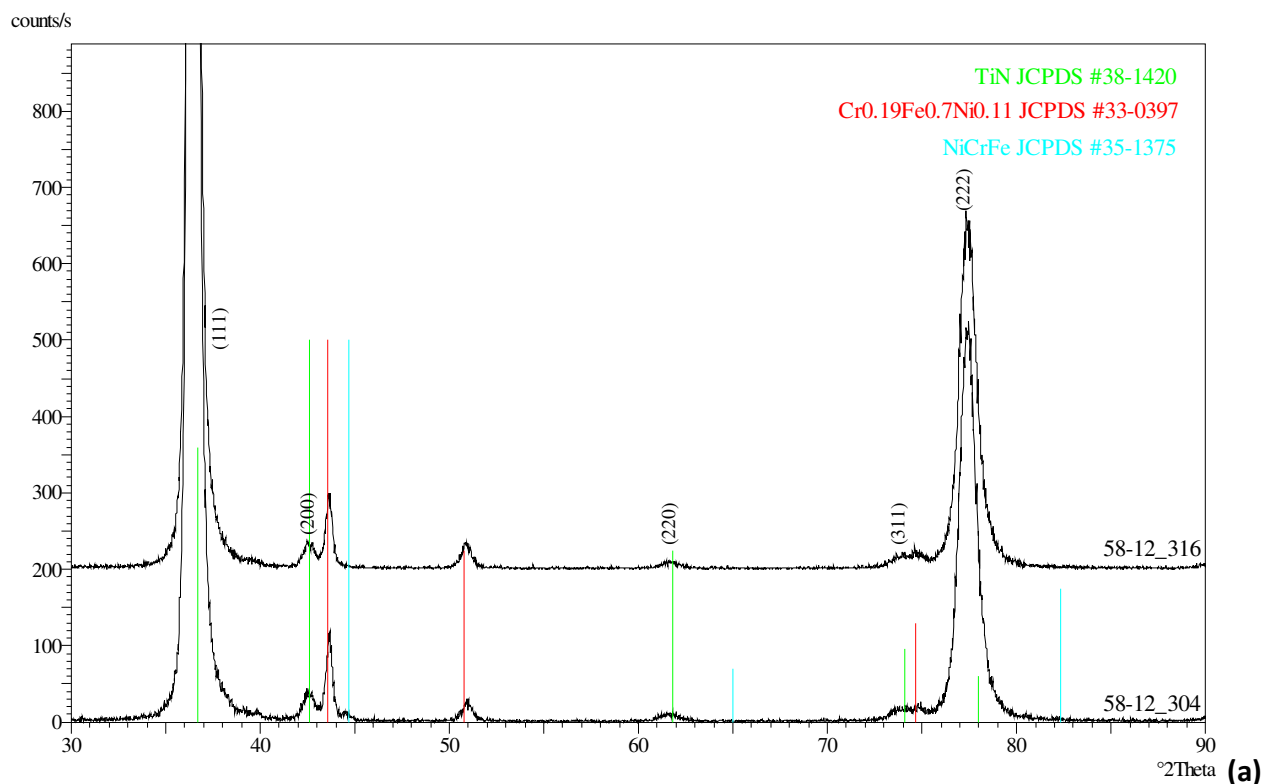


Figura 1. Set-up sperimentale della prova di *bending* a tre punti.

4. Rivestimenti PVD di TiN

4.1 Analisi XRD dei rivestimenti

Nelle **Figure 2a-b** sono confrontati gli spettri XRD acquisiti sui rivestimenti di TiN depositati sui diversi substrati (i.e. P91, 304, 316 e 441). In tutti i casi si osservano i picchi di diffrazione caratteristici della fase cristallina TiN cubica a facce centrate (FCC) (JCPDS #38-1420). In particolare il film presenta come orientazione preferenziale $\langle 111 \rangle$, anche se nel *pattern* standard di diffrazione del TiN il picco (2 0 0) dovrebbe essere il più intenso e il rapporto di intensità tra i picchi 111 e 200 (I_{111}/I_{200}) 0.72 [33].



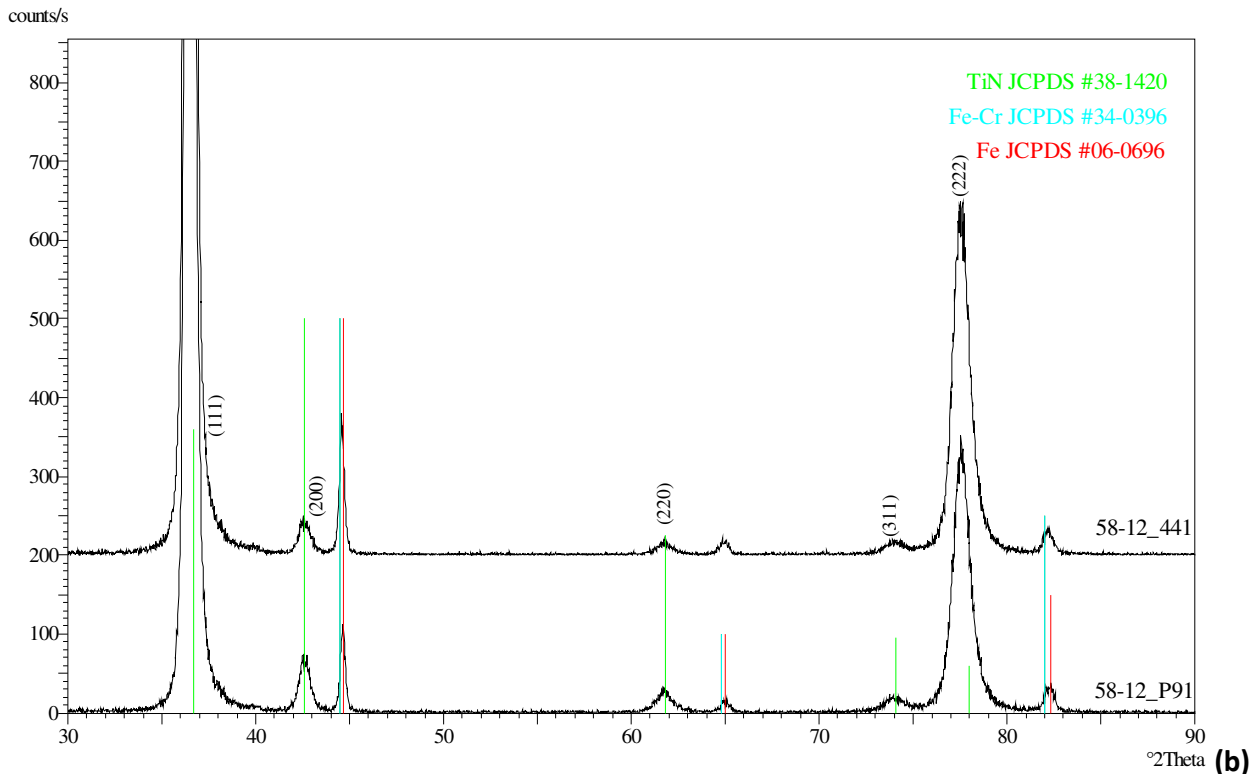


Figura 2. Pattern di diffrazione (modalità ϑ - 2ϑ) acquisiti sui rivestimenti 58/12 depositati su: **a)** substrati ferritici (i.e. P91 e 441) e **b)** substrati austenitici (i.e. 304 e 316).

Queste evidenze sperimentali sono in accordo con quanto osservato da altri Autori per film depositati mediante metodo *arc ion plating*. È stato infatti riportato che rivestimenti depositati mediante *rf magnetron sputtering* mostrano come orientazione preferenziale $\langle 200 \rangle$, mentre quelli per *arc plating* $\langle 111 \rangle$, con un rapporto I_{111}/I_{200} pari a circa 2 [34-37]. Questa crescita preferenziale, infatti, può essere giustificata dal fatto che i piani $\{111\}$ presentano una maggiore densità di impaccamento degli atomi rispetto agli altri piani cristallografici e, quindi, favorita dalla presenza di adatom a bassa energia, tipici di una di deposizioni effettuate a bassa temperatura [34-38].

È possibile riscontrare anche il contributo dei substrati sottostanti, a suggerire la deposizione di film a di spessore pari ad alcuni μm . Sono evidenti picchi tipici della fase austenite (JCPDS #33-0397) nel caso dei substrati 304 e 316 (**Figura 2a**) e ferritici (JCPDS #06-0696) nel caso de substrati P91 e 441 (**Figura 2b**). In dettaglio, nel caso dei substrati 304 e 316, oltre ai picchi tipici della fase austenitica (JCPDS #33-0397), nel caso del supporto 304, è evidente anche la presenza della fase α' -martensitica

(JCPDS #35-1375), dato il più elevato contenuto di Ni nell'AISI 316 (**Figura 2a**). Tali risultati sono in accordo con quelli riportati da *Nascimento et al.* [39].

Nel caso dei supporti ferritici, i picchi di diffrazione identificati possono essere attribuiti alle fasi α -Fe e Fe–Cr (JCPDS #34-0396) [40].

Sono state anche effettuate misure XRD in angolo radente al fine di evidenziare il contributo del solo rivestimento. Gli spettri XRD acquisiti in modalità angolo radente hanno confermato la presenza di solo TiN FCC nel rivestimento (**Figura 3**).

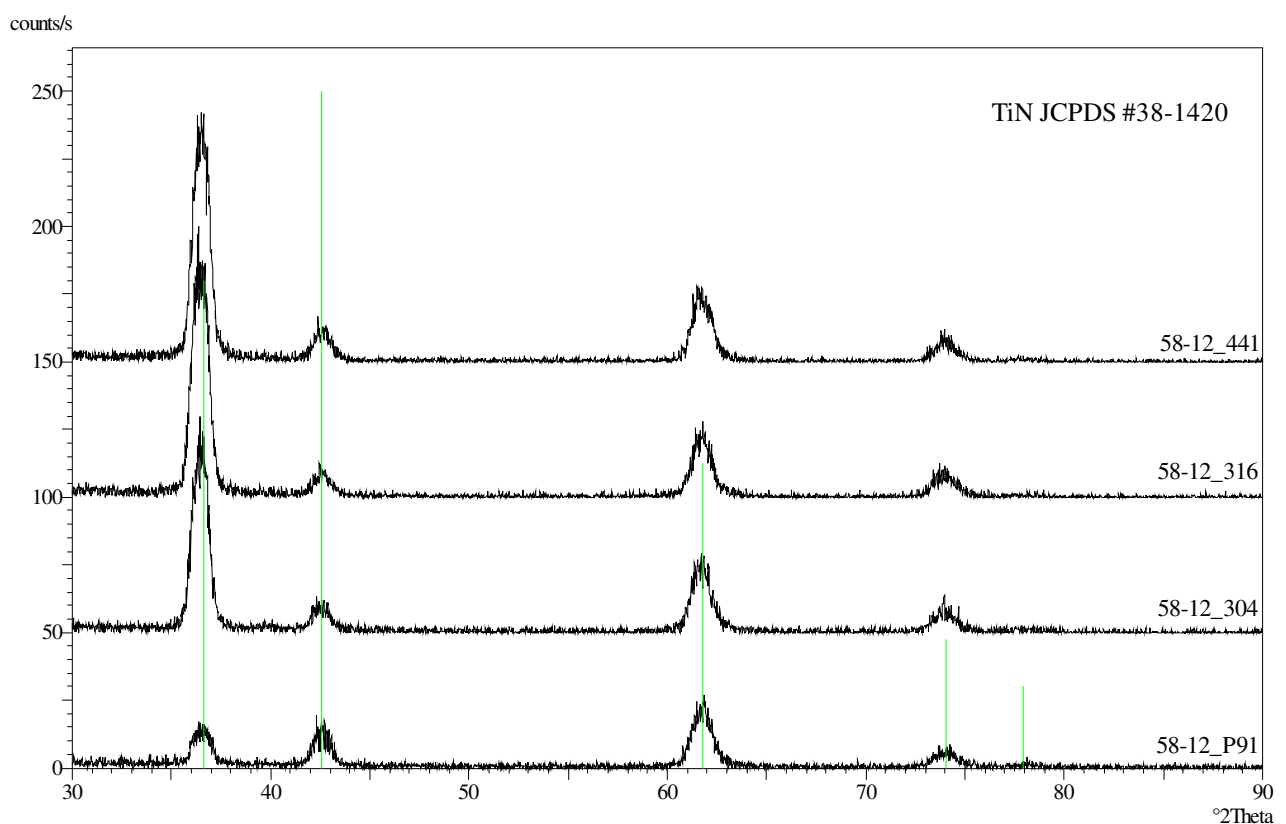


Figura 3. Pattern XRD dei rivestimenti TiN depositati sui quattro substrati (modalità angolo radente).

Applicando l'equazione di Scherrer-Debye, considerando la larghezza a mezza altezza (FMWH) del picco di crescita preferenziale (111) degli spettri XRD acquisiti mediante angolo radente sono state stimate le dimensione medie dei cristalliti, che risultano pari a 13-20 nm (**Tabella 2**), in accordo con i valori riportati da *Cyster et al.* [41]. É, infatti, noto e stato dimostrato che la dimensione media dei cristalliti dipende da diversi fattori, quali lo spessore del film, l'orientazione preferenziale e i parametri di deposizione.

Tabella 2. Dimensione media dei cristalliti di rivestimenti TiN.

<i>Nomenclatura</i>	<i>Rivestimento</i>	<i>Substrato</i>	<i>Dimensione media cristalliti (nm)</i>
58/12	TiN	4301	13.2
	TiN	4404	19.8
	TiN	4509	15.2
	TiN	P91	14.9
4301 = 304			
4509 = 441			
4404 = 316			

4.2 Indagini Microstrutturali (FEG-SEM) e Chimiche (EDX) dei rivestimenti

Nelle **Figure 4-11** sono riportate le micrografie SEM a diversi ingrandimenti (i.e. 100x, 500x, 5kx e 20kx) dei rivestimenti TiN depositati per 2 tempi diversi (i.e. 57/12 e 58/12) sui quattro substrati (i.e. P91, 304, 316, 441).

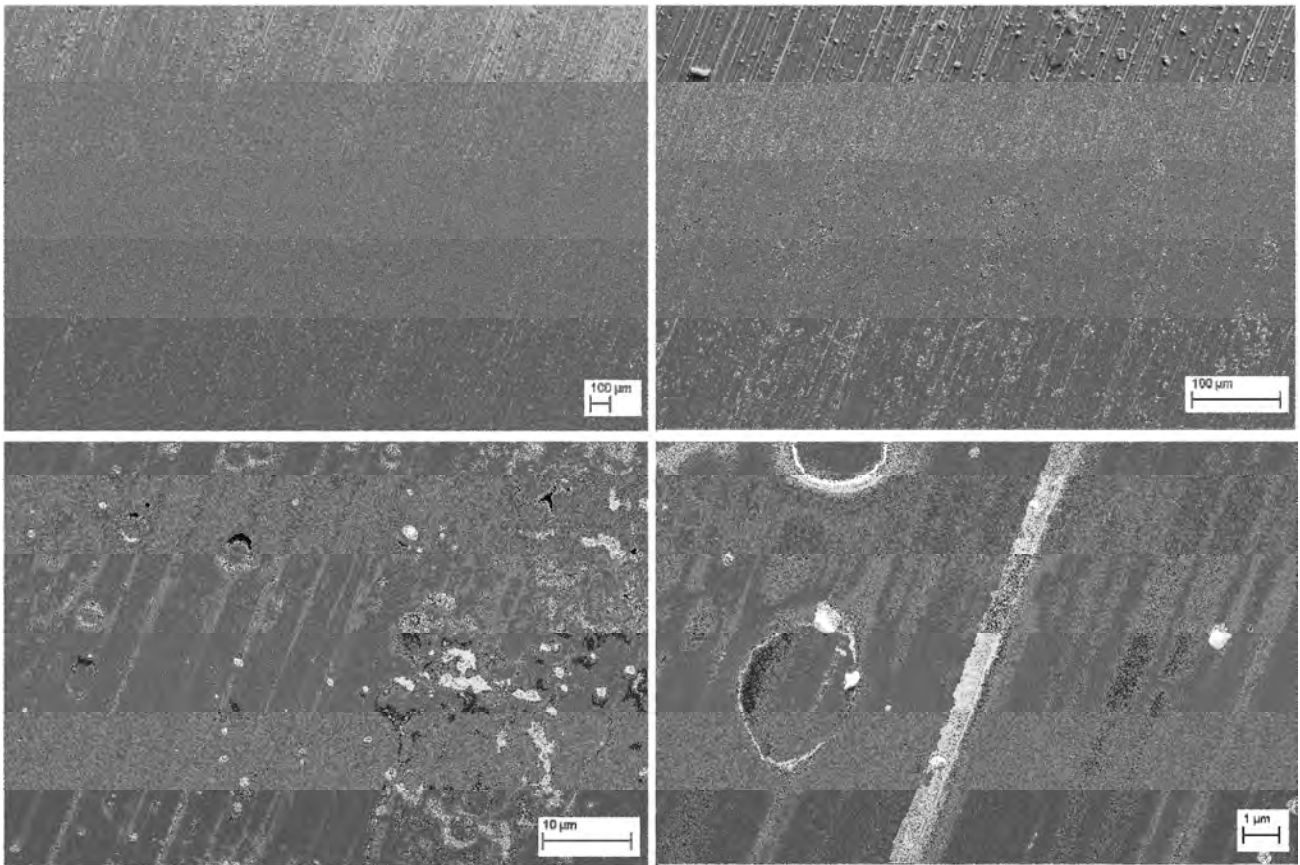


Figura 4. Micrografie SEM del coating di TiN 57/12 su P91.

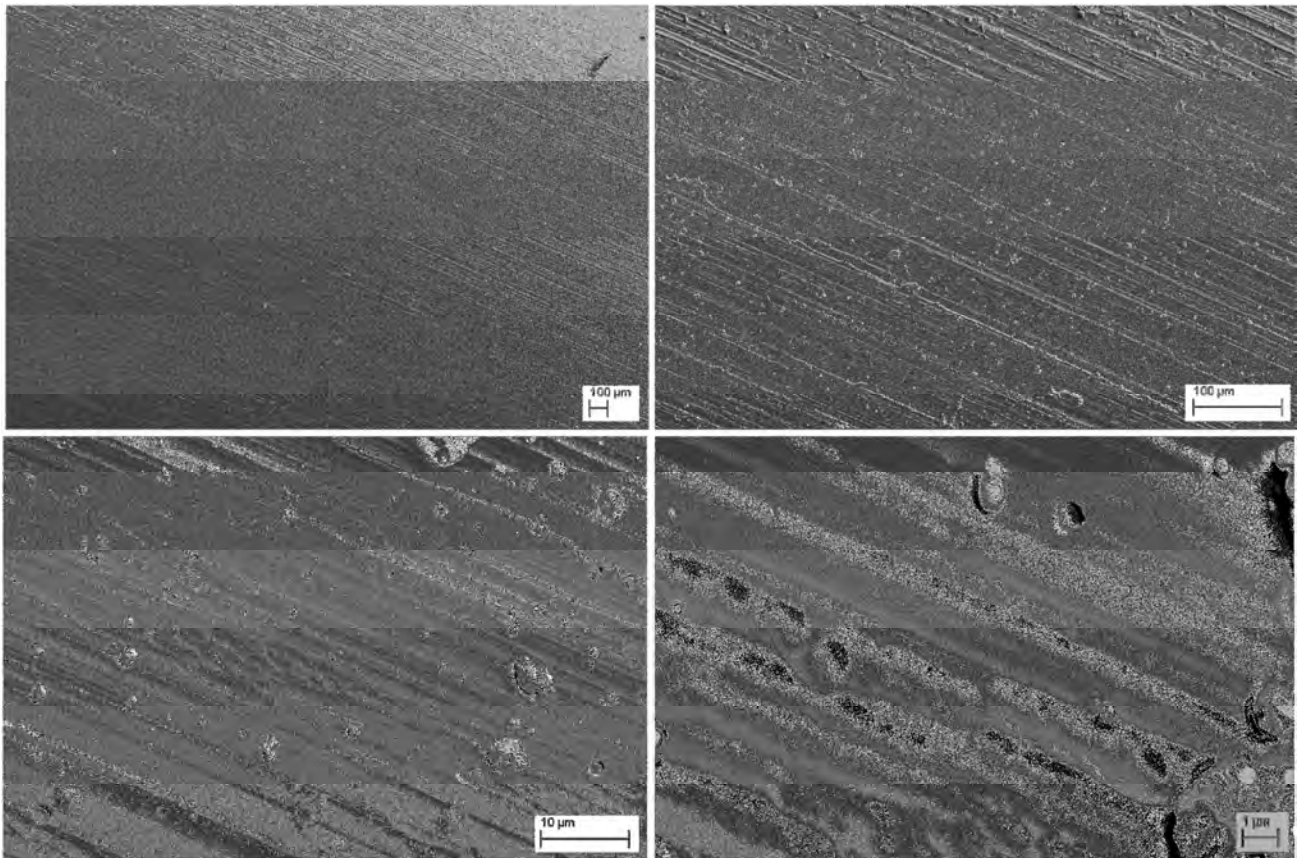


Figura 5. Micrografie SEM del coating di TiN 57/12 su 304.

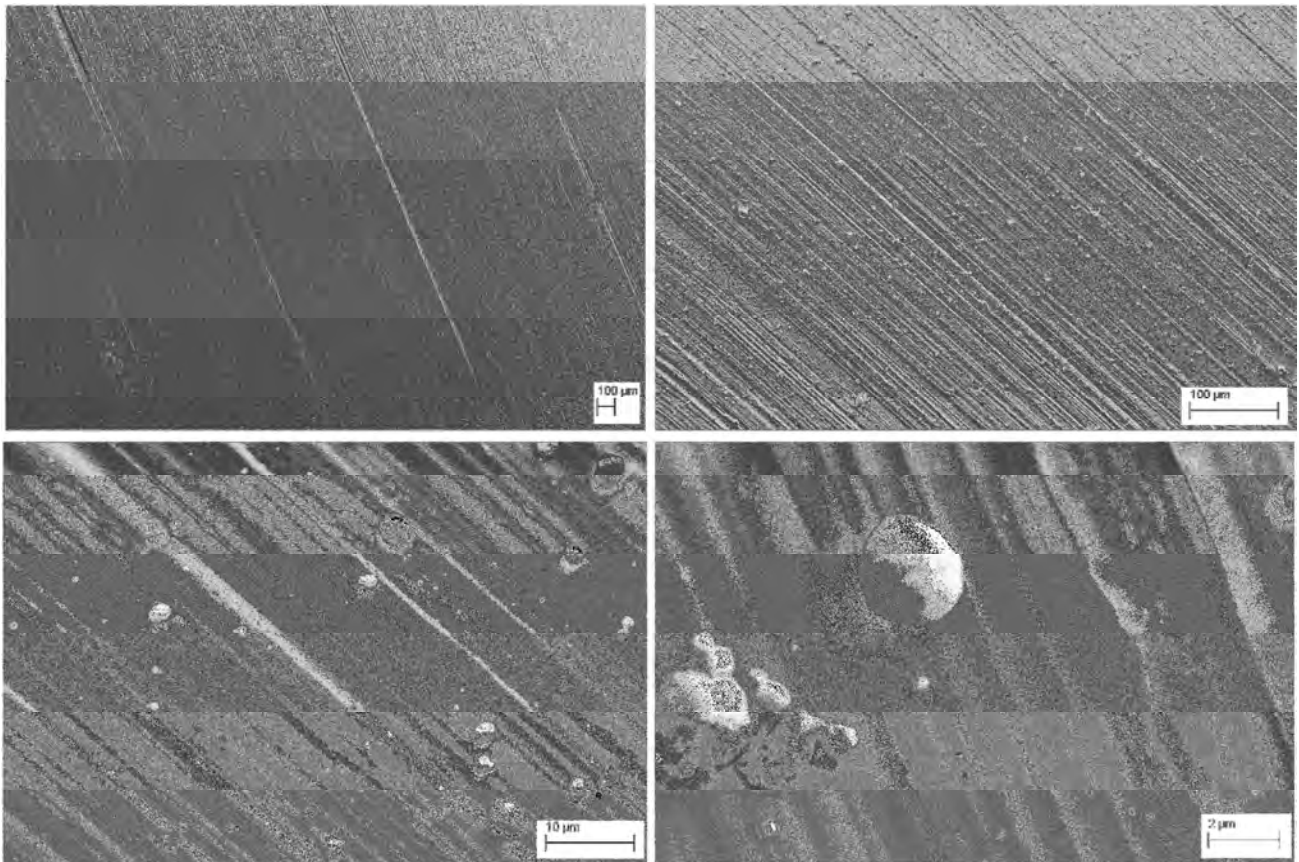


Figura 6. Micrografie SEM del coating di TiN 57/12 su 316.

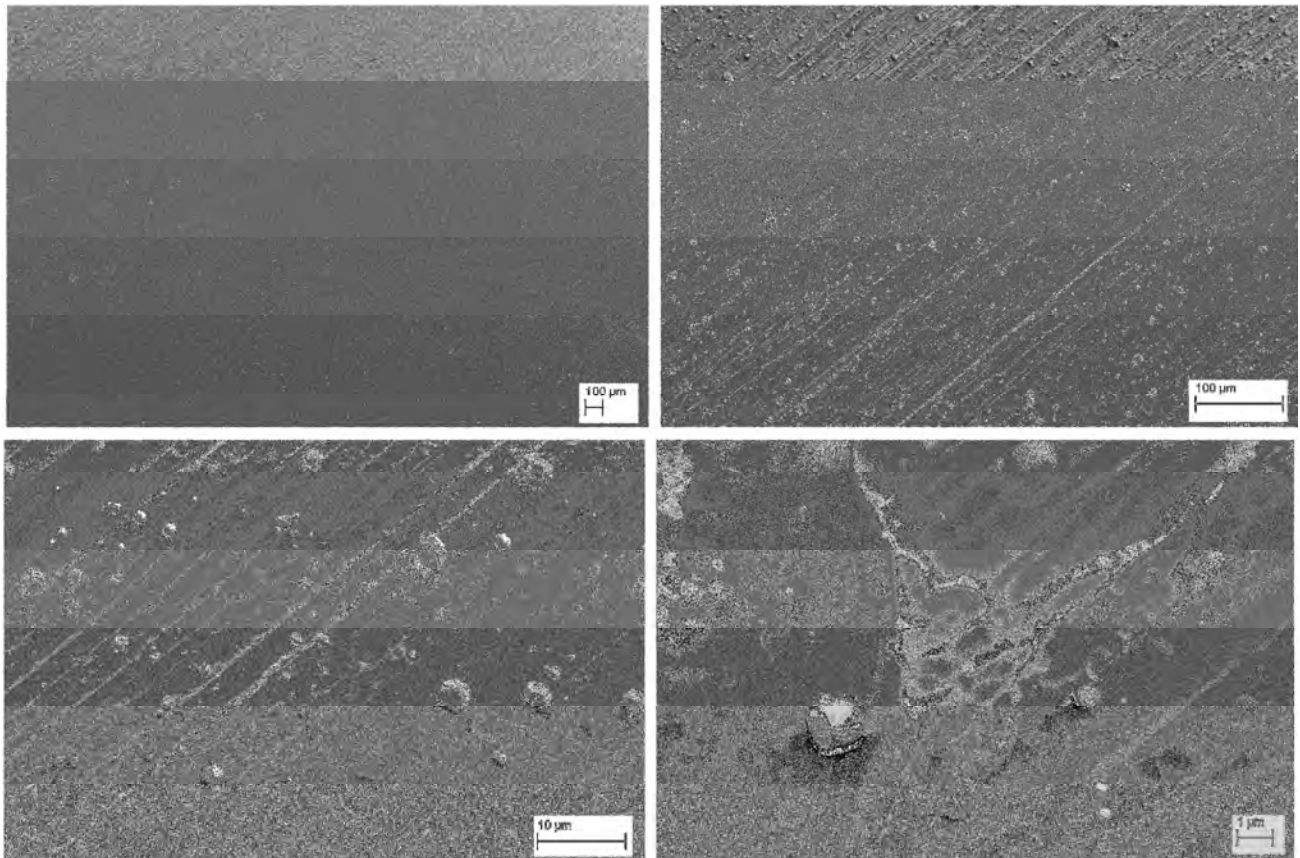


Figura 7. Micrografie SEM del coating di TiN 57/12 su 441.

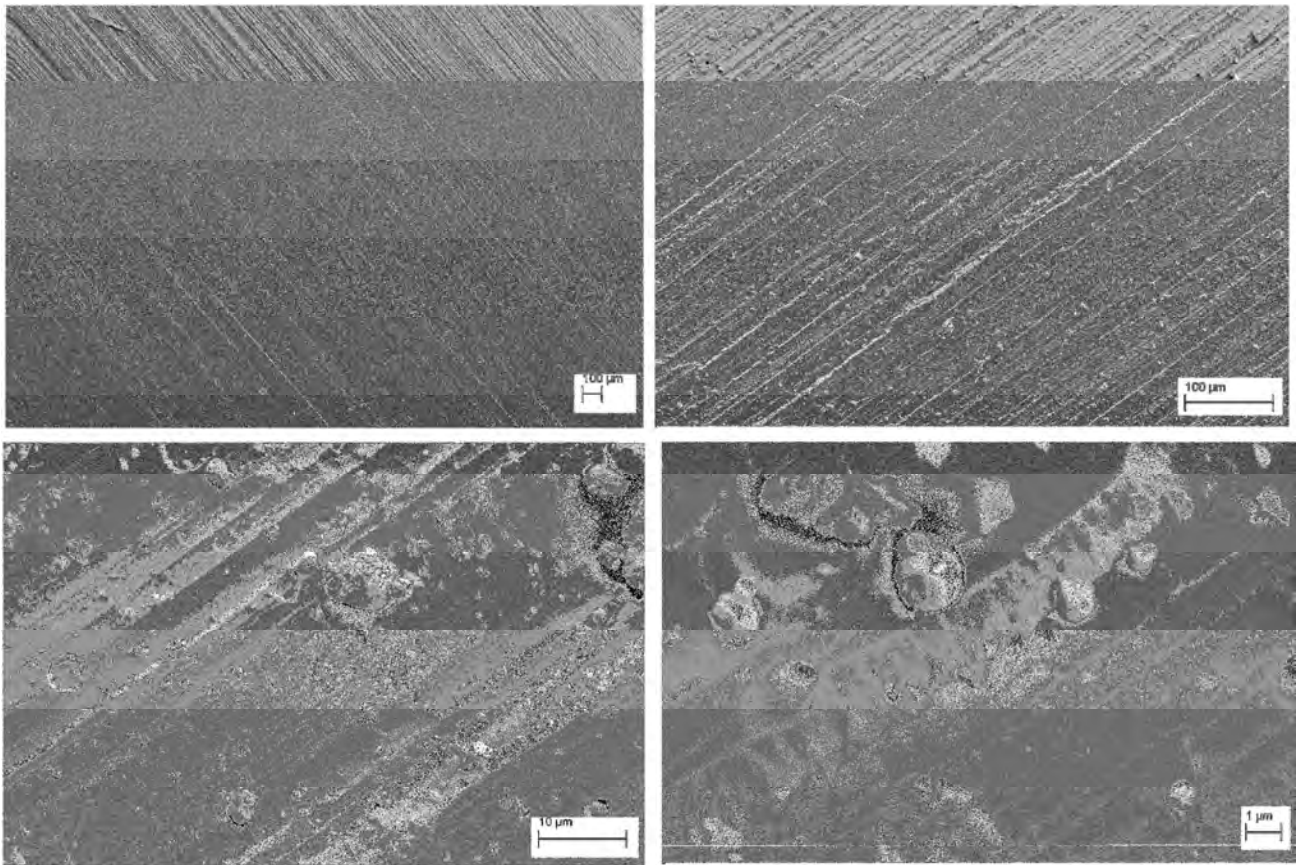


Figura 8. Micrografie SEM del *coating* di TiN 58/12 su P91.

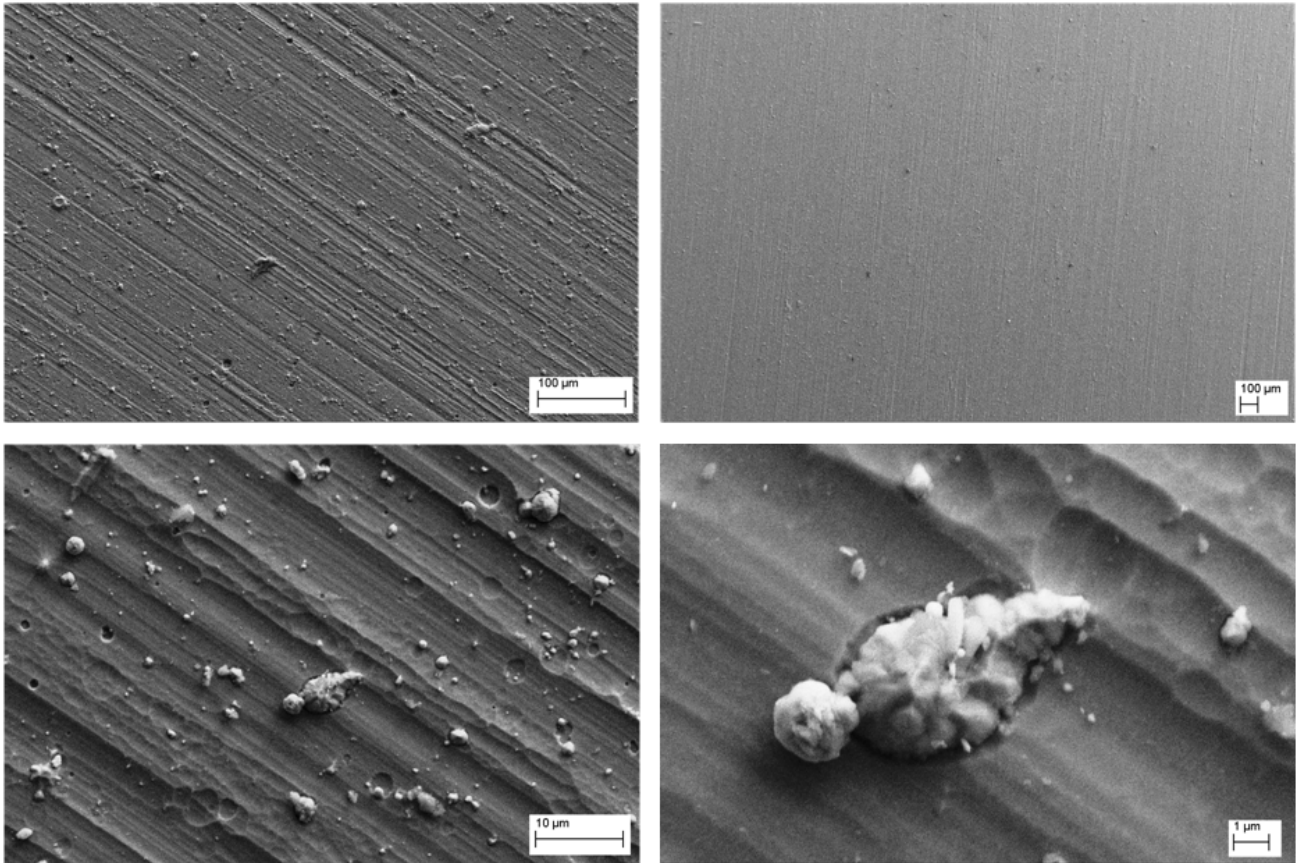


Figura 9. Micrografie SEM del *coating* di TiN 58/12 su 304.

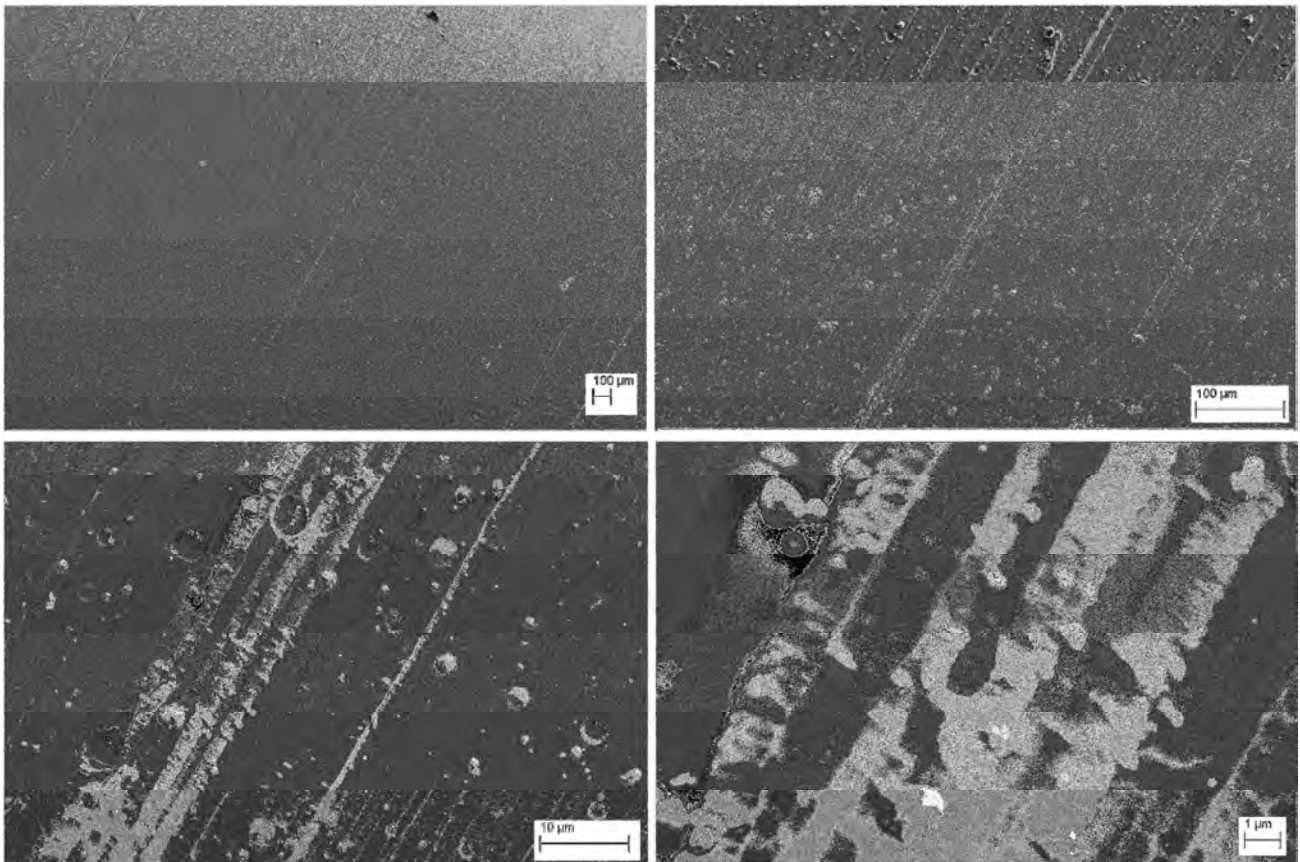


Figura 10. Micrografie SEM del *coating* di TiN 58/12 su 316.

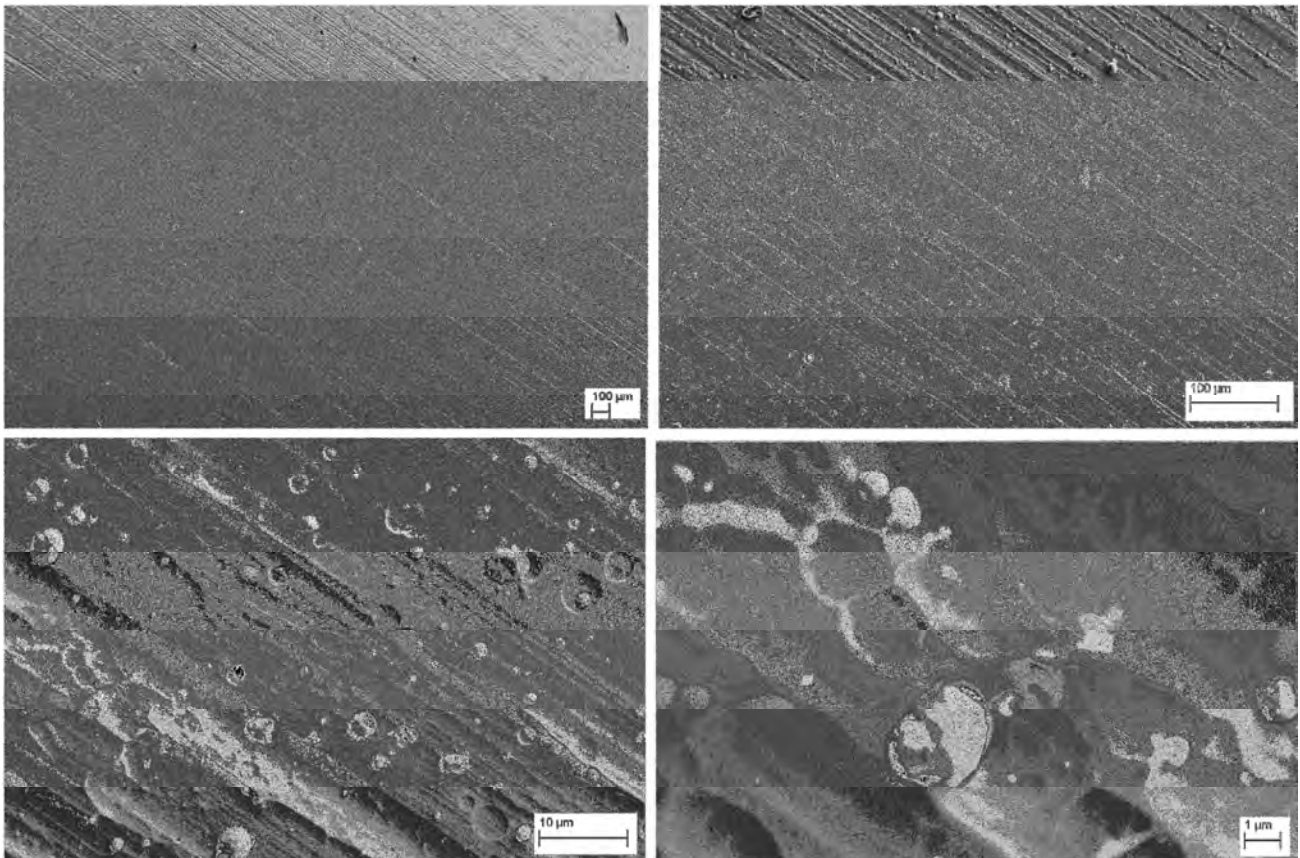


Figura 11. Micrografie SEM del *coating* di TiN 58/12 su 441.

Le micrografie SEM rivelano la deposizione di rivestimenti sottili uniformi e privi di cricche, caratterizzati da una superficie molto rugosa, rispecchiando la rugosità del substrato sottostante. Si osserva la presenza di macrogocce ("droplets") di TiN sulla superficie del *coating*, difettosità tipiche del metodo PVD, solitamente di dimensioni maggiori dello spessore del rivestimento stesso, come riportato anche da *Matsue et al.* [42]. Nei rivestimenti sono evidenti numerose microparticelle e molte strutture semi sferiche di dimensioni variabili nel range 500 nm e 5 μm distribuite lungo la superficie, che risultano costituite da Ti e N, in base all'analisi EDS (**Figura 12**).

La microanalisi puntuale EDS è stata effettuata in diverse zone e punti, rivelando la presenza di Ti e N e dimostrando, quindi, una deposizione omogenea sull'intera superficie, come evidenziato negli spettri EDS riportati in **Figura 12** a titolo di esempio.

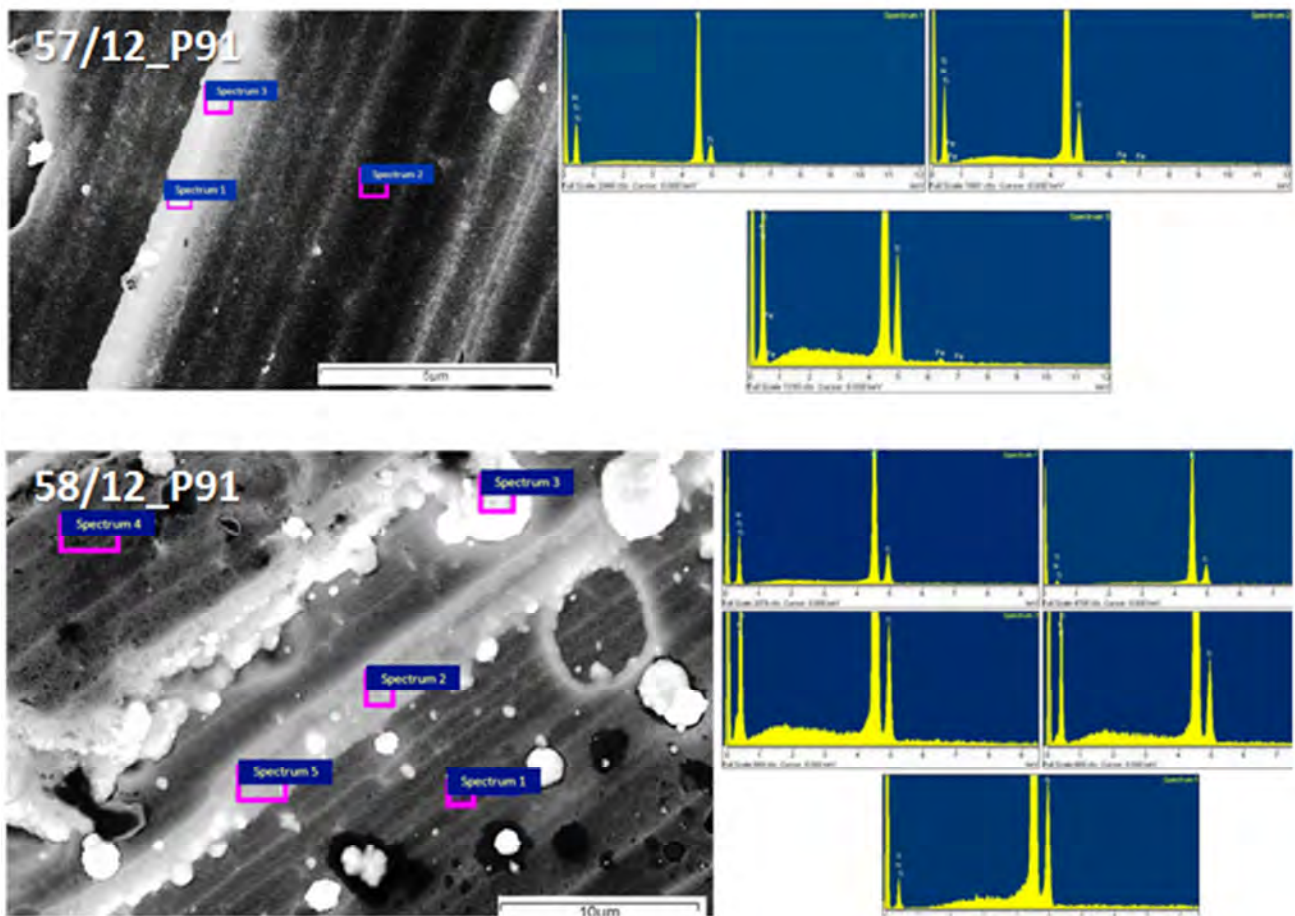


Figura 12. Microanalisi EDS Microstruttura dei rivestimenti TiN 57/12 e 58/12 su P91.

Le micrografie SEM delle *cross-section* rivelano una crescita colonnare dei grani separati da distinti bordi intercrystallini con superfici altamente sfaccettate (relativi alla zona 2 del modello di Thornton), in tutti i campioni analizzati (**Figure 13-16**). A titolo di esempio sono riportate le micrografie SEM dei campioni 57/12 e 58/12 depositati su P91 e 316. Si osservano spessori di circa 3 µm e 5 µm nel caso dei rivestimento 57/12 e 58/12, come atteso, essendo stato ottenuto il *coating* 58/12 per tempi di deposizione più lunghi. Nella stima dello spessore bisogna, comunque, considerare un errore di circa 0.5 µm, considerando l'eventuale distacco di parte del rivestimento nella preparativa metallografica dei campioni. L'interfaccia *coating/substrato* mostra una buona adesione senza evidenza di delaminazione, cricche e altri difettosità.

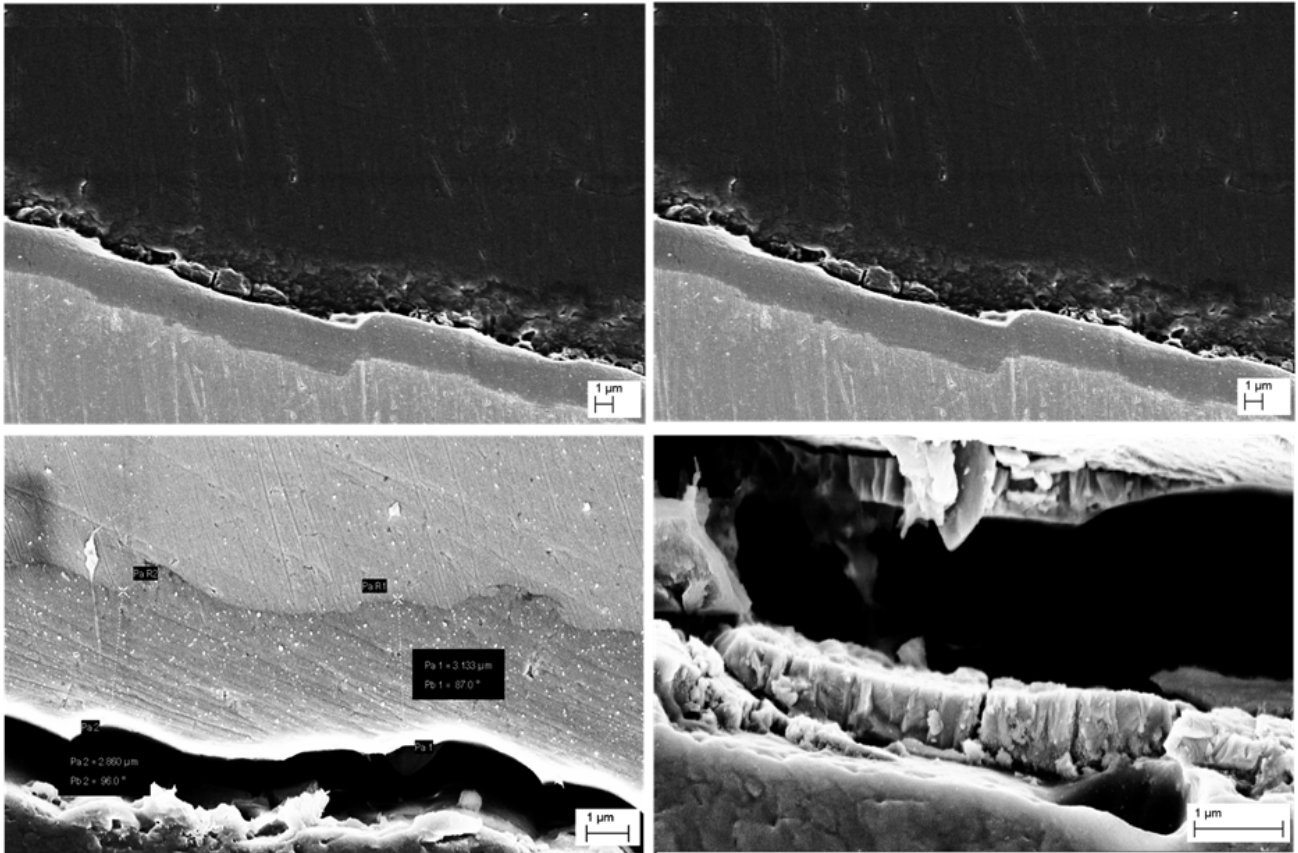


Figura 13. Micrografie SEM della *cross section* del provino 57/12 su P91.

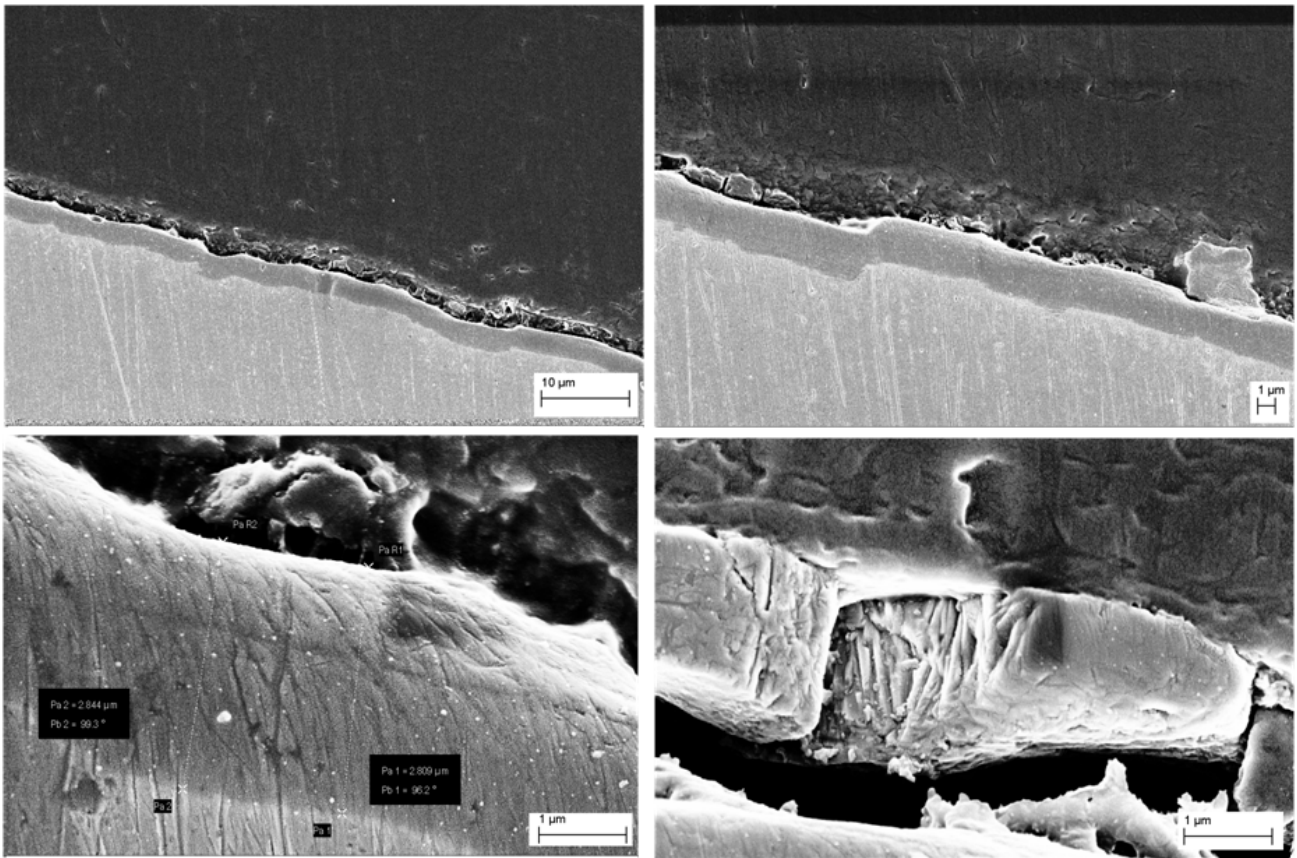


Figura 14. Micrografie SEM della *cross section* del provino 57/12 su 316.

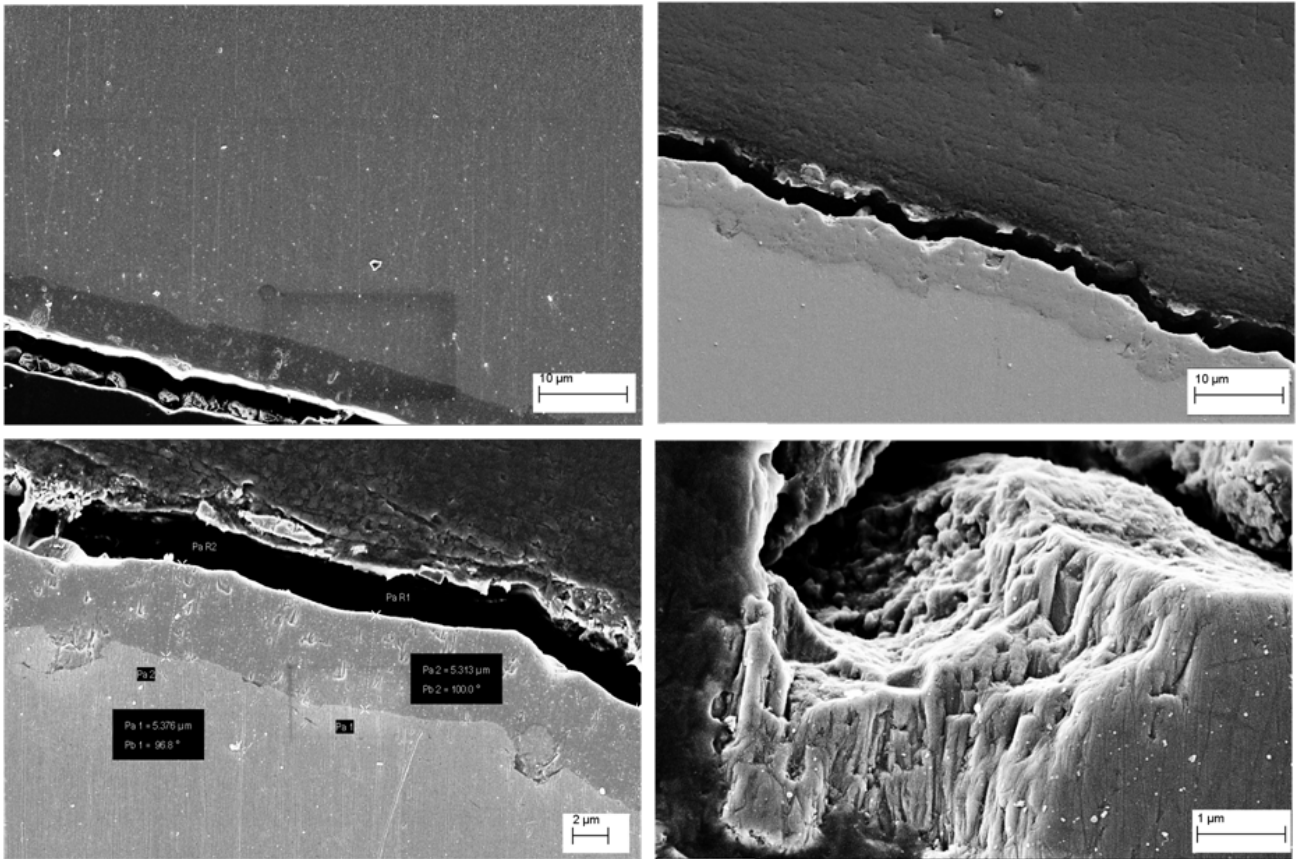


Figura 15. Micrografie SEM della *cross section* del provino 58/12 su P91.

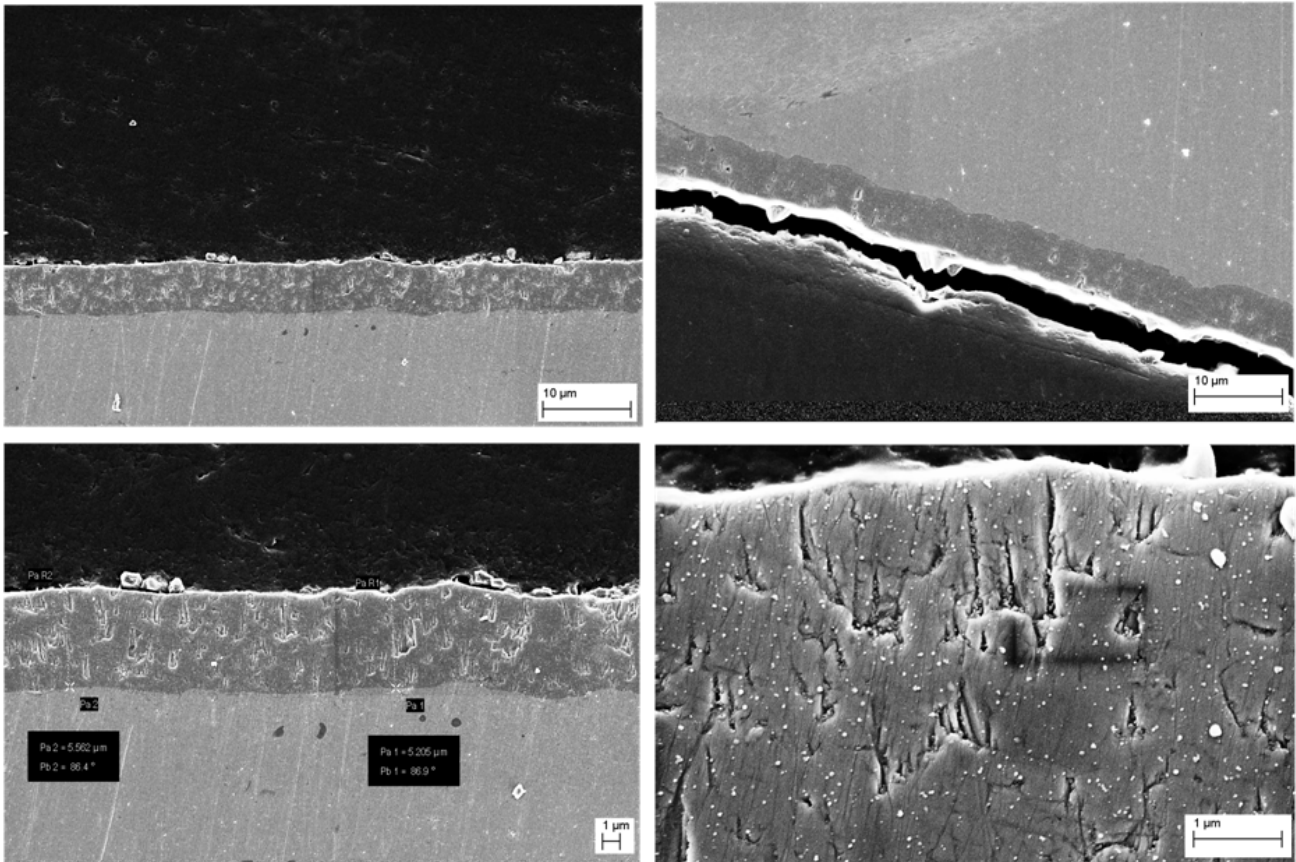


Figura 16. Micrografie SEM della *cross section* del provino 58/12 su 316.

Analisi EDS di linea hanno confermato la presenza di solo Ti e N nel rivestimento prodotto (**Figure 17a-d**).

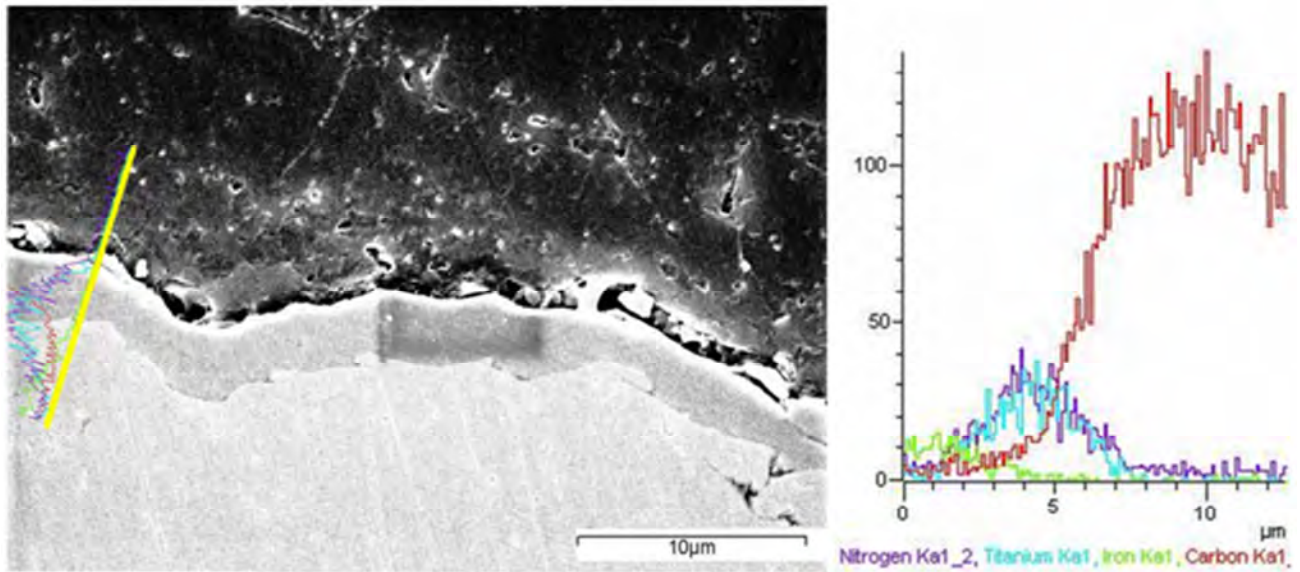


Figura 17a. Micrografia SEM e analisi EDS di linea della *cross section* del provino 57/12 su P91.

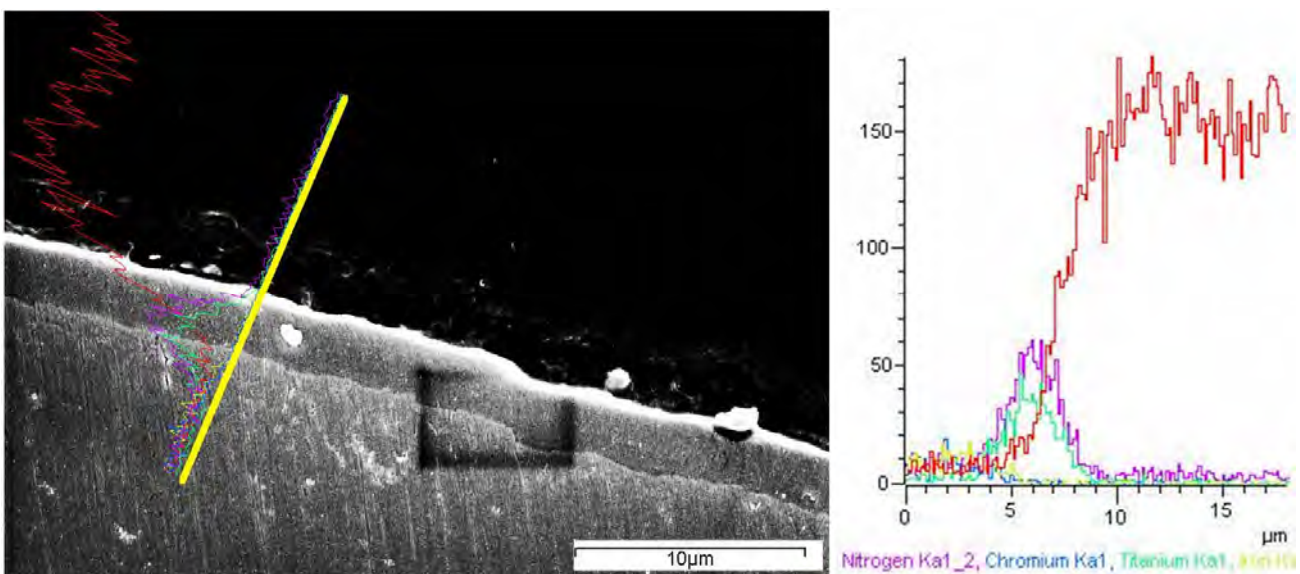


Figura 17b. Micrografia SEM e analisi EDS di linea della *cross section* del provino 57/12 su 316.

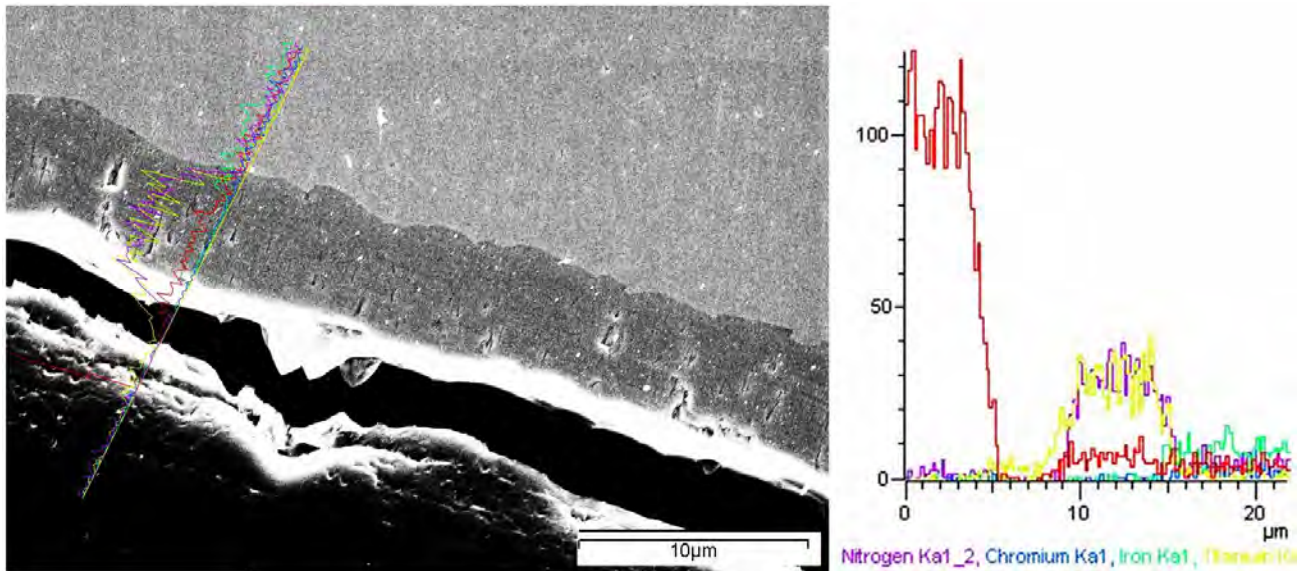


Figura 17c. Micrografia SEM e analisi EDS di linea della *cross section* dei provino 58/12 su P91.

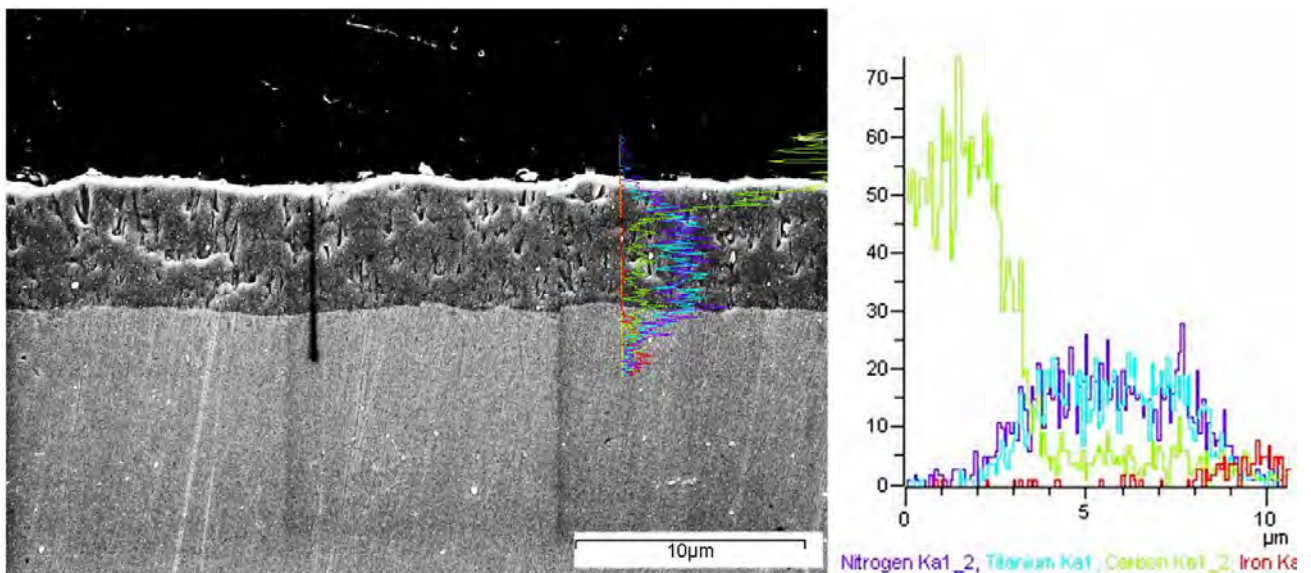


Figura 17d. Micrografia SEM e analisi EDS di linea della *cross section* del provino 58/12 su 316.

4.3 Prove di adesione mediante flessione a tre punti

Sulla base dei risultati collezionati, l'adesione del film al substrato sottostante è stata valutata effettuando prove di *bending* a tre punti sui rivestimenti TiN a tre diversi spessori (i.e. 57/12, 58/12 e 59/12) depositati sul medesimo substrato 4404 (i.e. 316). Avendo infatti le altre indagini evidenziato che i rivestimenti depositati sui diversi supporti presentano medesima morfologia, microstruttura e composizione, si è ritenuto inutile ripetere le prove di adesione su tutti i campioni prodotti. Le prove di flessione sono state condotte non fino a rottura del provini, ma fino al raggiungimento di due valori di freccia massima in mezzeria, rispettivamente pari a 1.5 mm sia a 2 mm.

In **Figura 18** sono riportate foto digitale del campione montato sull'apparato di misura, dopo essere stato sottoposto a test di *bending*, e immagini del provino dopo flessione per corse di 1.5 mm e 2 mm, a indicare diversi angoli di curvatura.

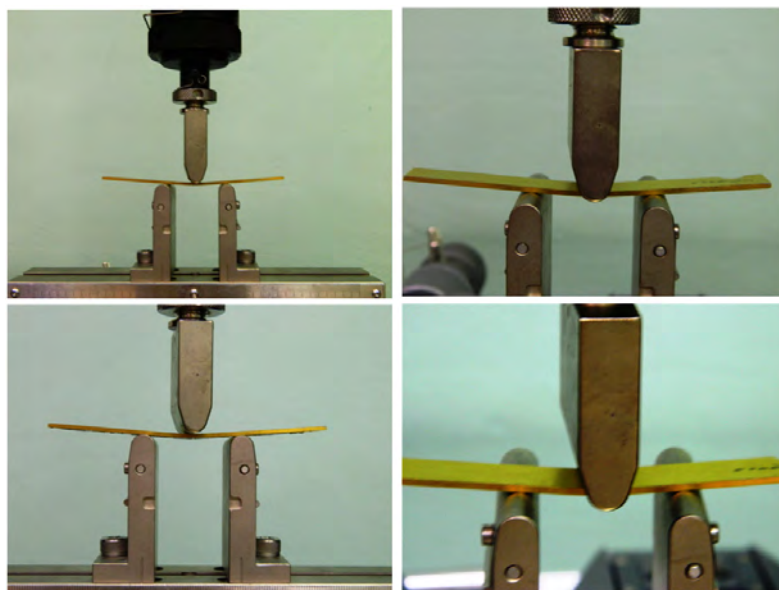


Figura 18. Foto digitali del substrato 316 rivestito con TiN dopo prova di *bending* a tre punti.

Le micrografie SEM delle sezioni dei provini in corrispondenza della mezzeria (ovvero della zona sottoposta a freccia massima), acquisite dopo la prova di flessione, sono riportate nelle **Figure 19-23**. Dalle immagini si osserva che lo stato di integrità strutturale si conserva in tutti i casi

(indipendentemente dallo spessore di partenza del rivestimento) fino ad un’inflessione massima di 1.5 mm, mentre i campioni sottoposti a 2 mm di freccia mostrano danneggiamento con incipiente distacco del rivestimento nella zona dell’estradosso del provino, ovvero quella sottoposta a trazione.

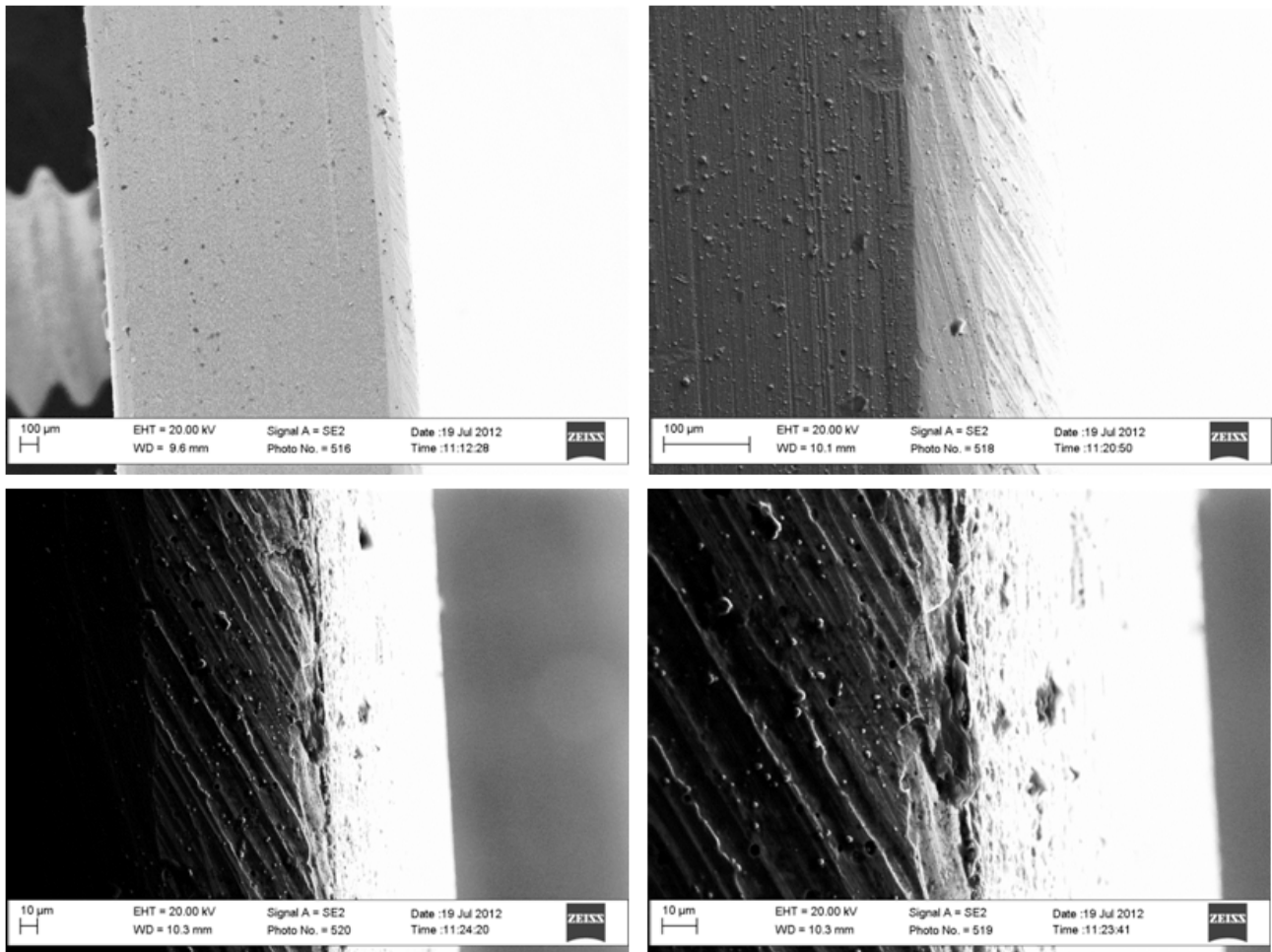


Figura 19. Micrografie SEM del rivestimento 57/12 sul substrato 316 dopo prova di flessione, freccia massima 1.5 mm.

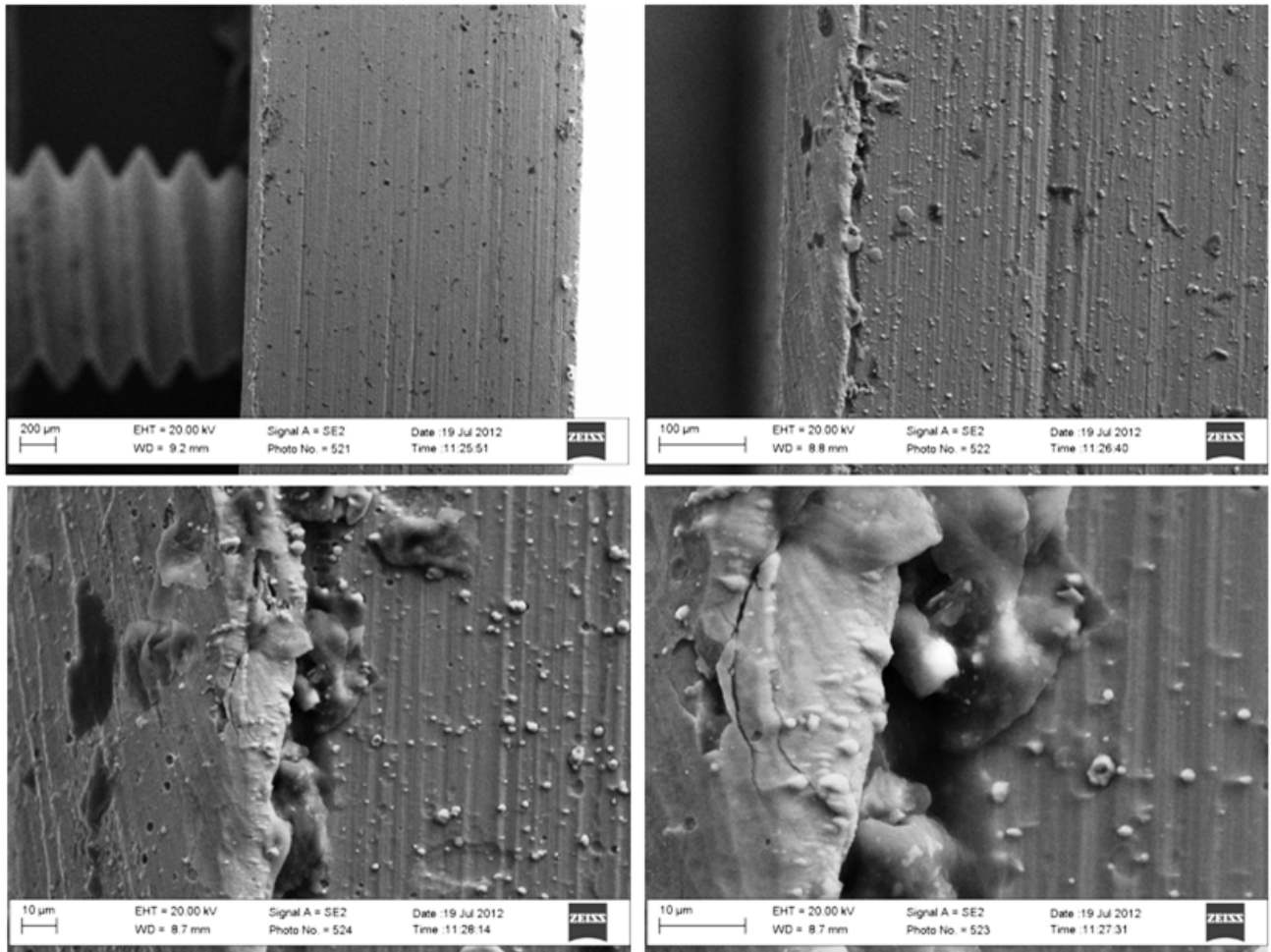


Figura 20. Micrografie SEM del rivestimento 57/12 sul substrato 316 dopo prova di flessione, freccia massima 2 mm.

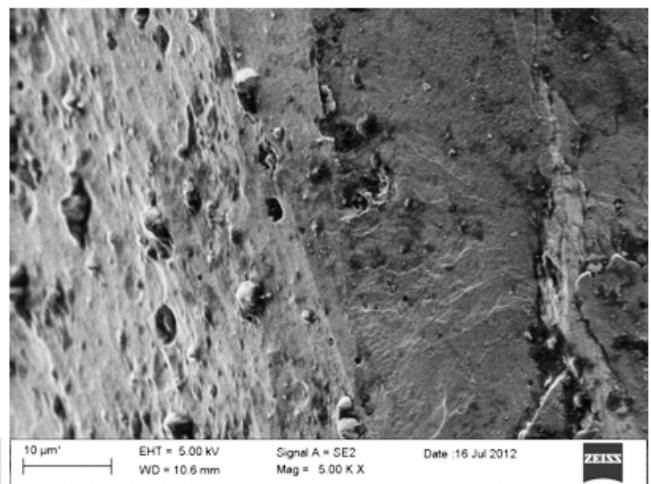
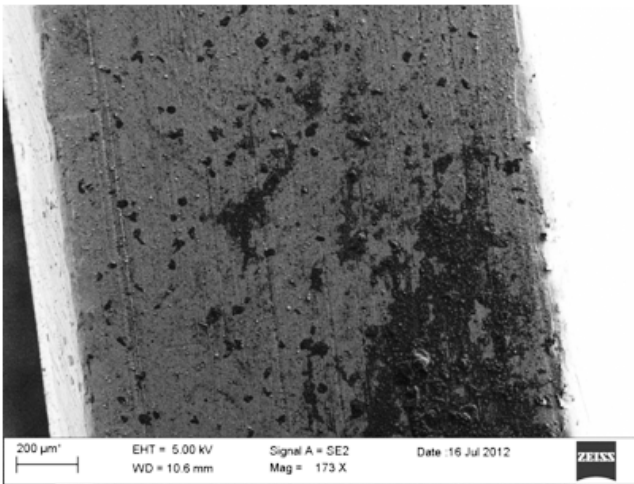
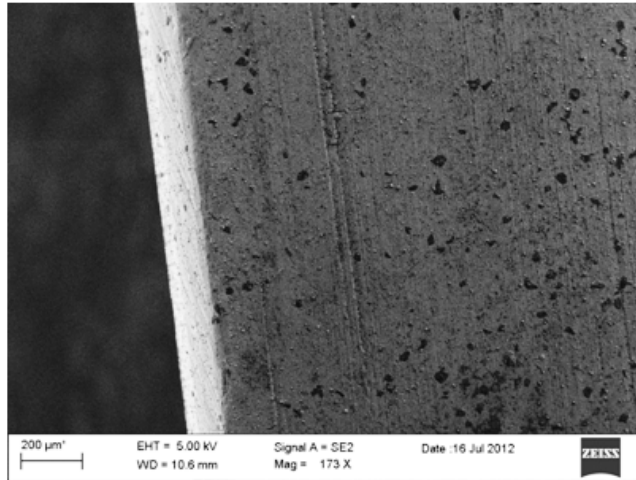


Figura 21. Micrografie SEM del rivestimento 58/12 sul substrato 316 dopo prova di flessione, freccia massima 1.5 mm.

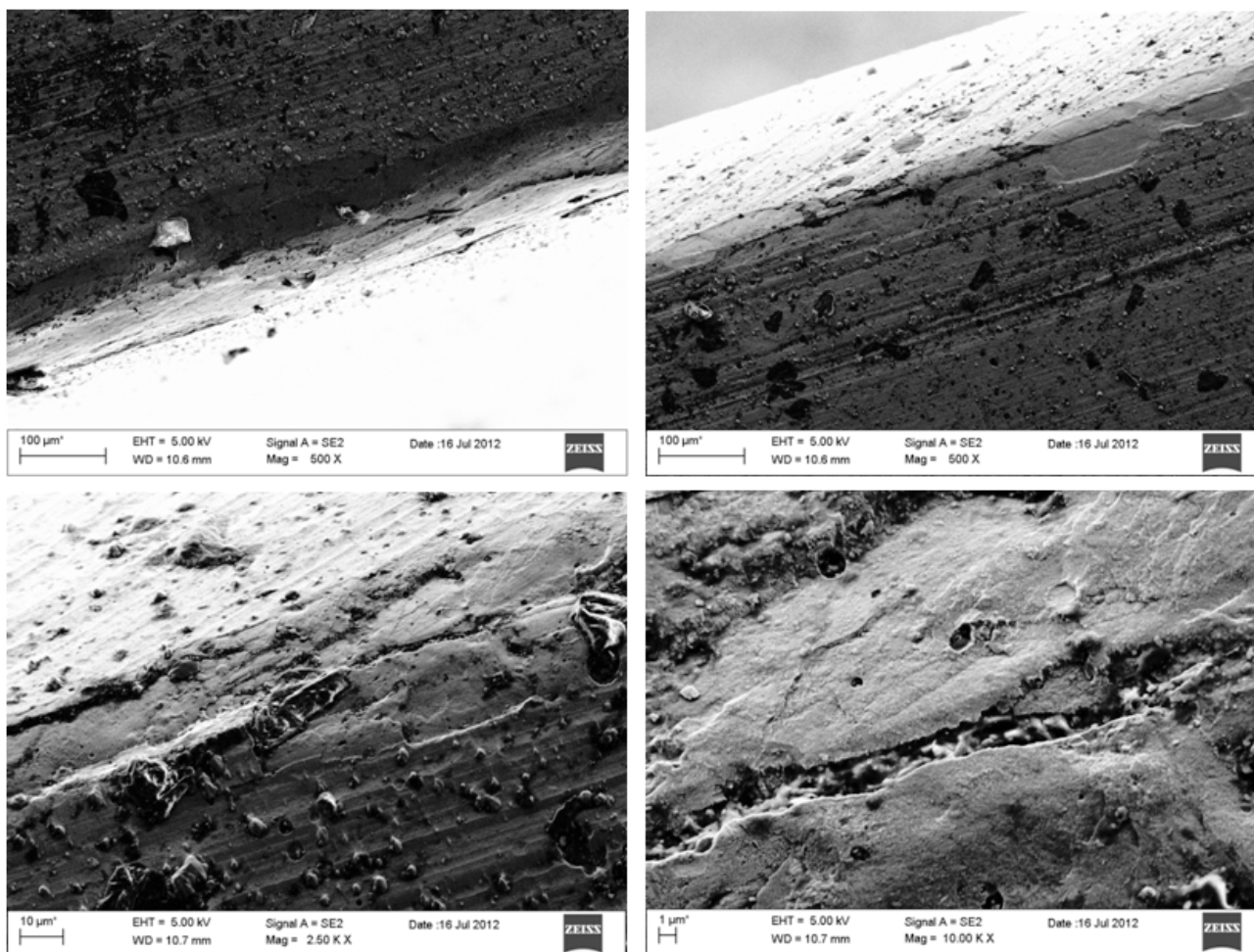


Figura 22. Micrografie SEM del rivestimento 58/12 sul substrato 316 dopo prova di flessione, freccia massima 2 mm.

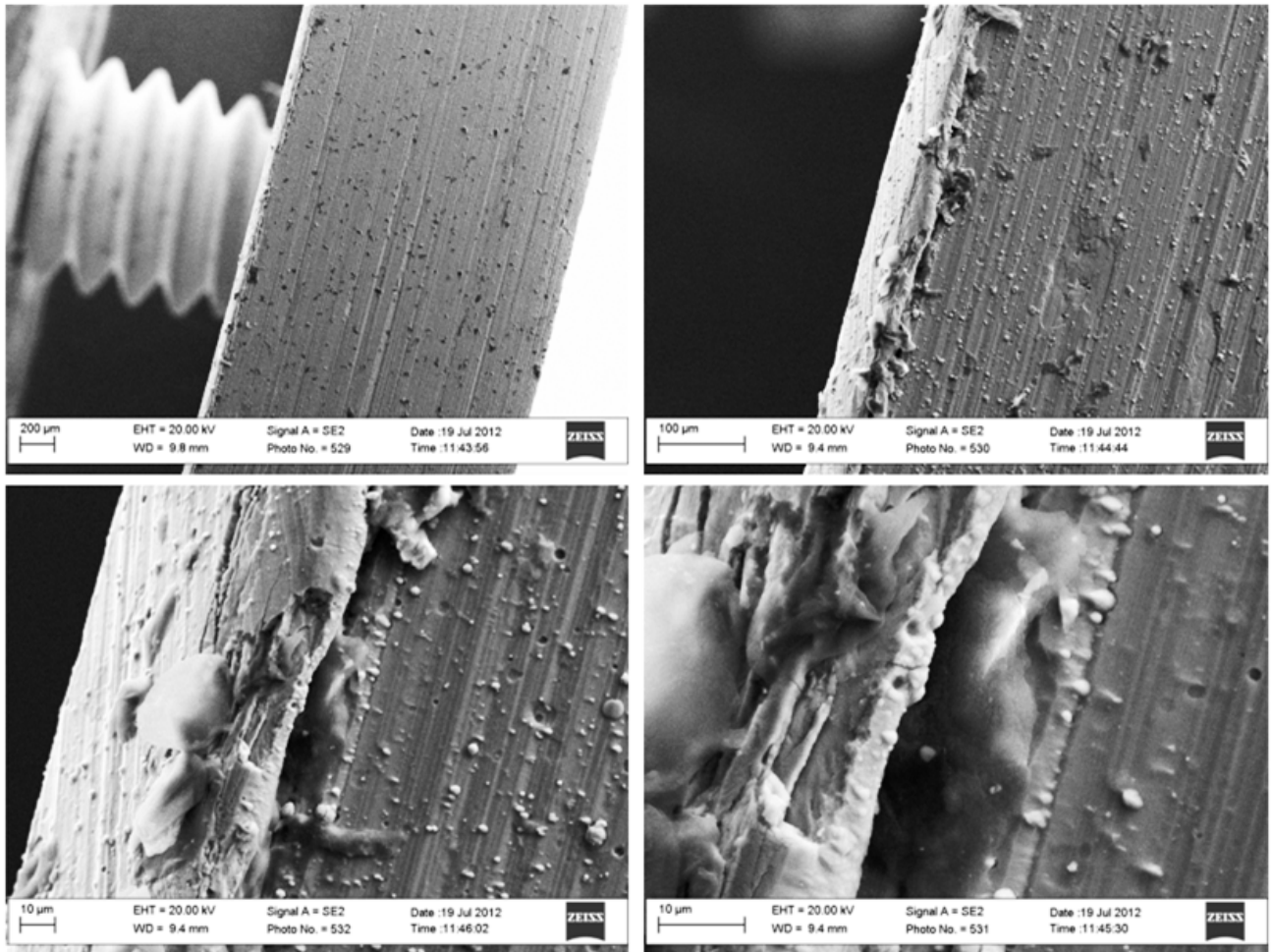


Figura 23. Micrografie SEM del rivestimento 59/12 sul substrato 316 dopo prova di flessione, freccia massima 2 mm.

5. Rivestimenti PVD di FeAl

5.1 Caratterizzazione della sorgente

Essendo stata impiegata per tale deposizioni una sorgenti non commerciale, ma prodotta direttamente da CSM, il target utilizzato è stato caratterizzati dal punto di vista di comportamento termico e microstrutturale.

Per quanto riguarda il comportamento termico, in **Figura 24** sono riportate le curve TG e DTA. Si osserva un leggero aumento in peso a partire da circa 1200 °C , associabile alla formazione della scaglia di allumina, come confermato dalla misura di diffrazione XRD acquisita sul campione *bulk*, dopo essere stato sottoposto all'analisi termica (**Figura 25**), in cui si osservano sia picchi di diffrazione attribuibili alla co-presenza di diversi intermetallici, come indicizzato nello spettro mostrato, sia i segnali caratteristici della fase Al_2O_3 (JCPDS #46-1212).

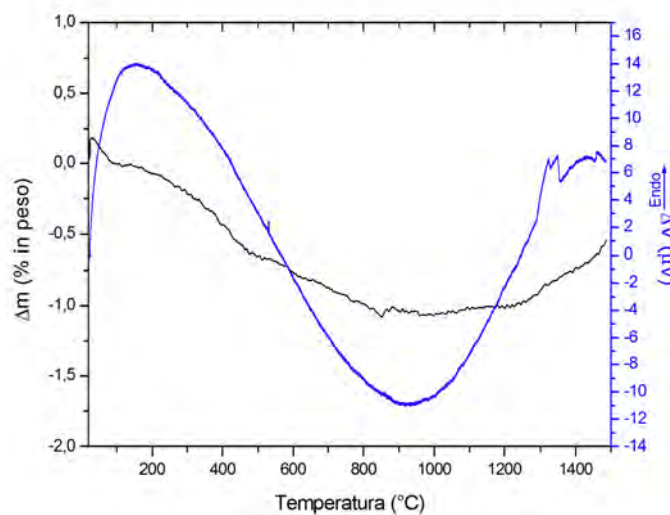


Figura 24. Curve TG-DTA della sorgente FeAl.

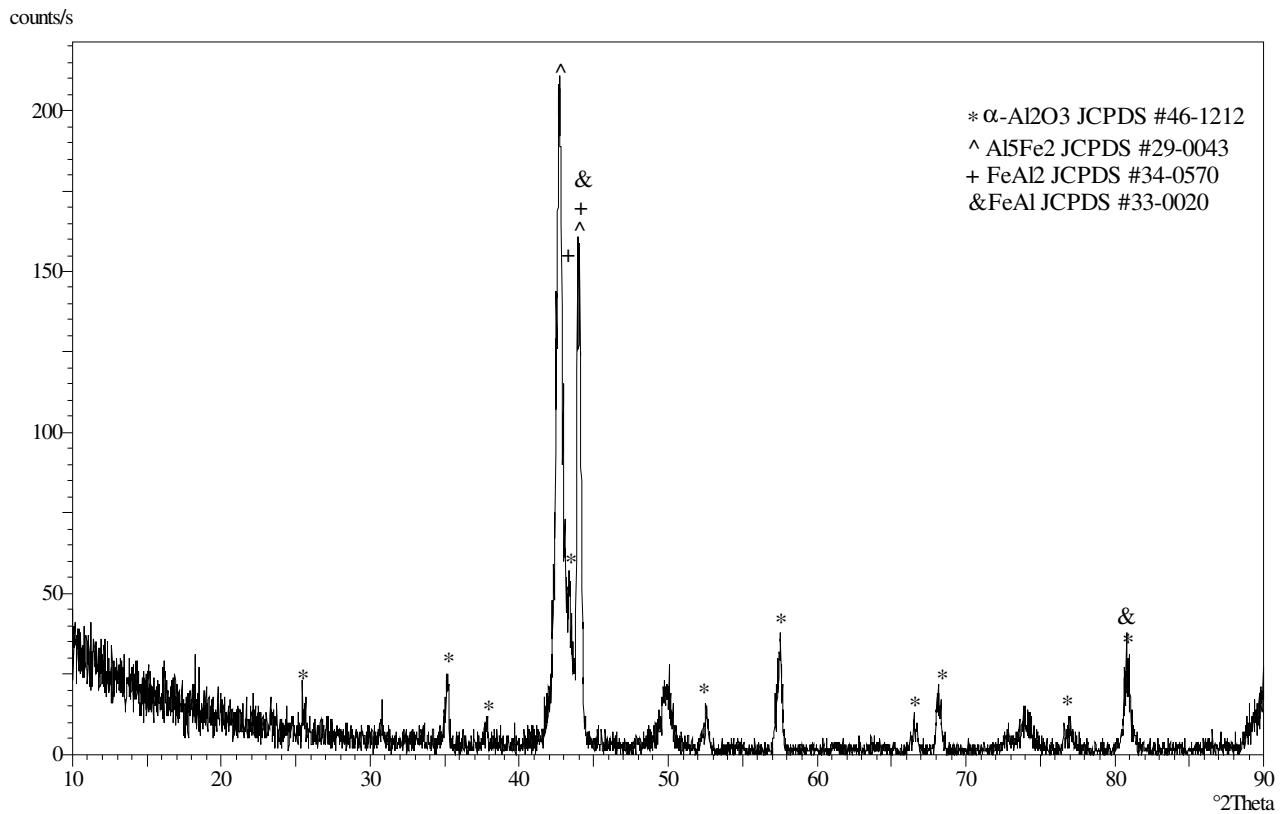


Figura 25. XRD pattern del target FeAl sottoposto all'analisi termica fino a 1500 °C.

Misure di diffrazione XRD della sorgente FeAl tal quale confermano la presenza come unica fase di FeAl (JCPDS #33-0020) (**Figura 26**).

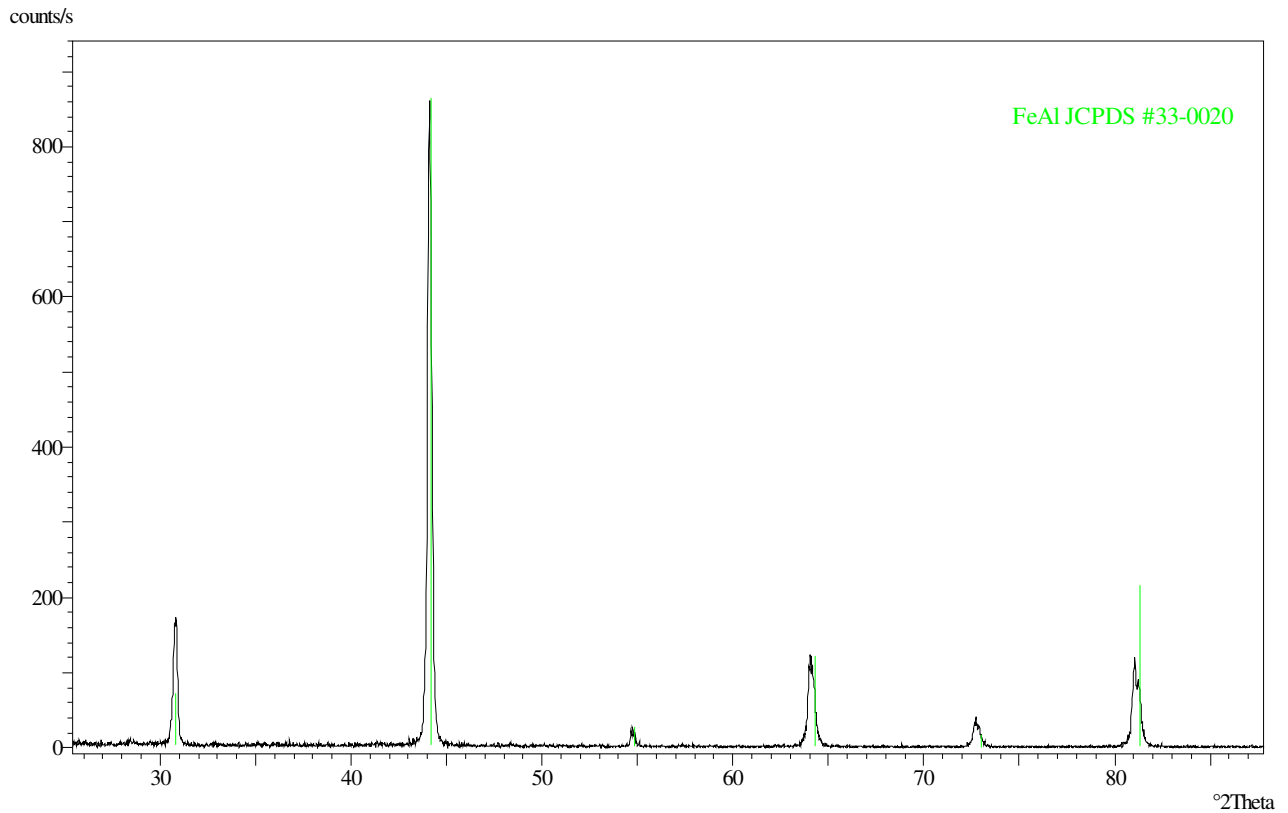


Figura 26. Pattern di diffrazione XRD della sorgente FeAl.

La dimensione media dei cristalliti risulta pari a 77.9 nm e i parametri reticolari, calcolati con il software *X'Pert Plus* (algoritmo *TREOR*), $a=b=c= 2.9046(4) \text{ \AA}$, comparabili a quelli riportati dalla scheda JCPDS #33-0020 (i.e. $a=b=c= 2.895 \text{ \AA}$).

Nelle **Figure 27-28** sono riportate, rispettivamente, le micrografie SEM e analisi EDS del target di FeAl. Tale sorgente presenta una superficie molto disomogenea e rugosa, caratterizzata dalla presenza di Fe e Al, come atteso e dimostrato dallo spettro EDS acquisito (**Figura 28**).

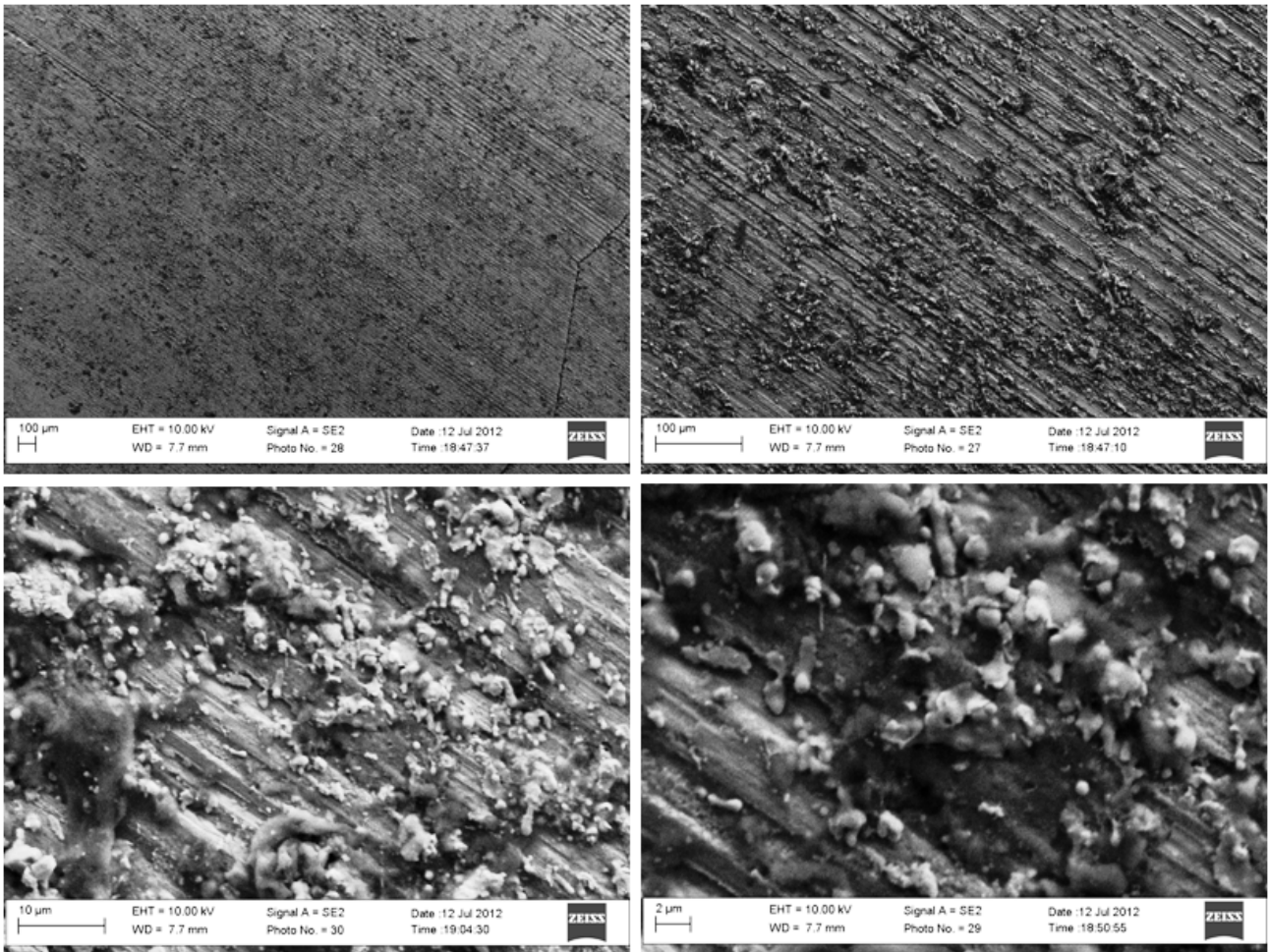


Figura 27. Micrografie SEM della superficie della sorgente FeAl.

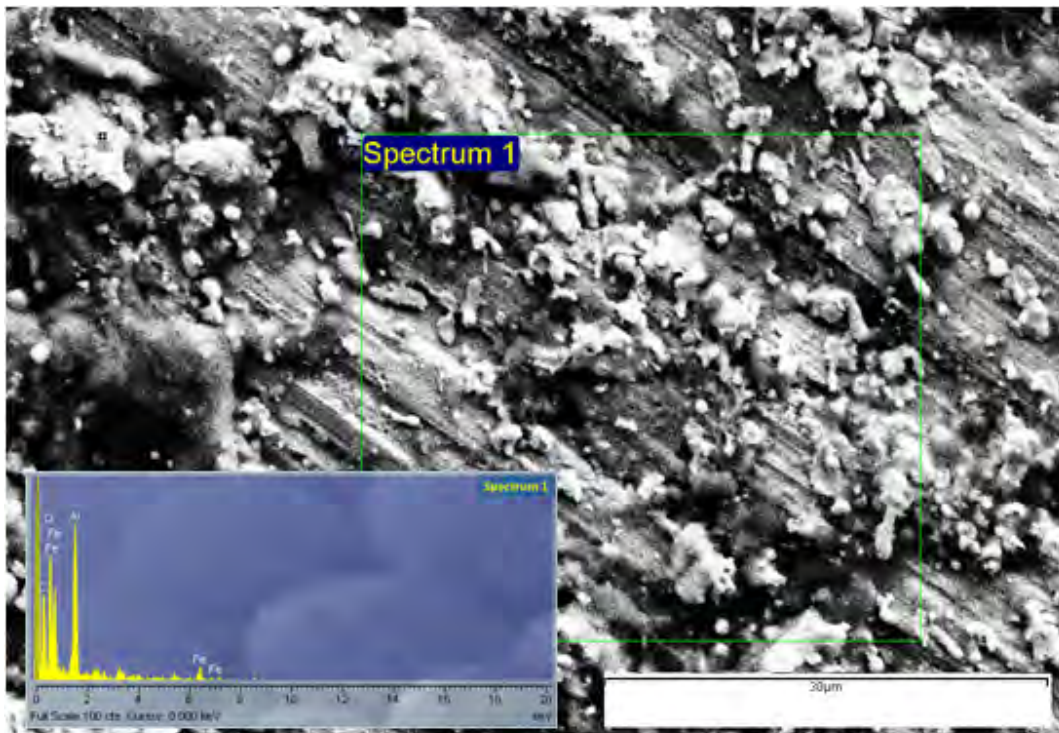


Figura 28. Micrografia SEM e spettro EDS della superficie della sorgente FeAl.

5.2 Analisi XRD dei rivestimenti

Nelle **Figure 29 a-b** sono confrontati gli spettri XRD acquisiti sui rivestimenti di FeAl depositati sui diversi substrati (i.e. P91, 304, 316 e 441). In tutti i casi si osservano i picchi di diffrazione caratteristici della fase cristallina FeAl (JCPDS #33-0020). In particolare il film presenta come orientazione preferenziale $\langle 110 \rangle$, rispettando le intensità relative riportate nel *pattern* standard di diffrazione del FeAl, in accordo con quanto osservato da altri Autori [43].

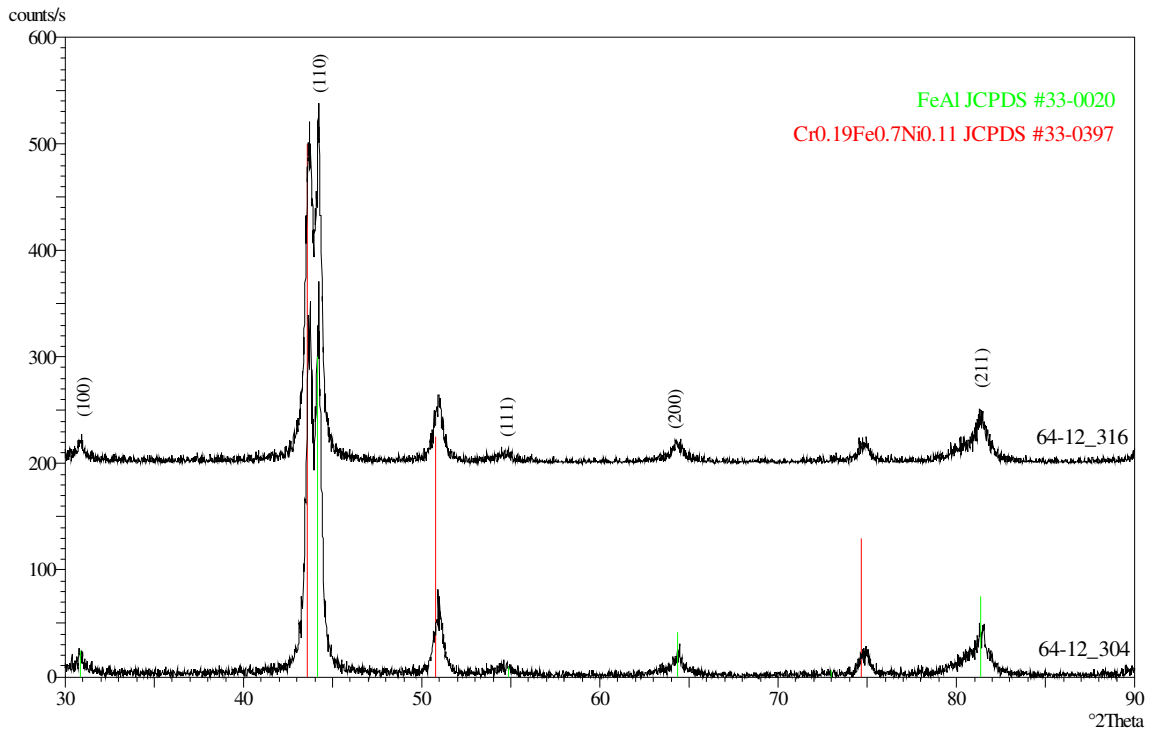


Figura 29a. Pattern di diffrazione acquisiti sui rivestimenti FeAl (i.e. 64/12) depositati sui substrati austenitici (i.e. 304 e 316) (modalità ϑ - 2ϑ).

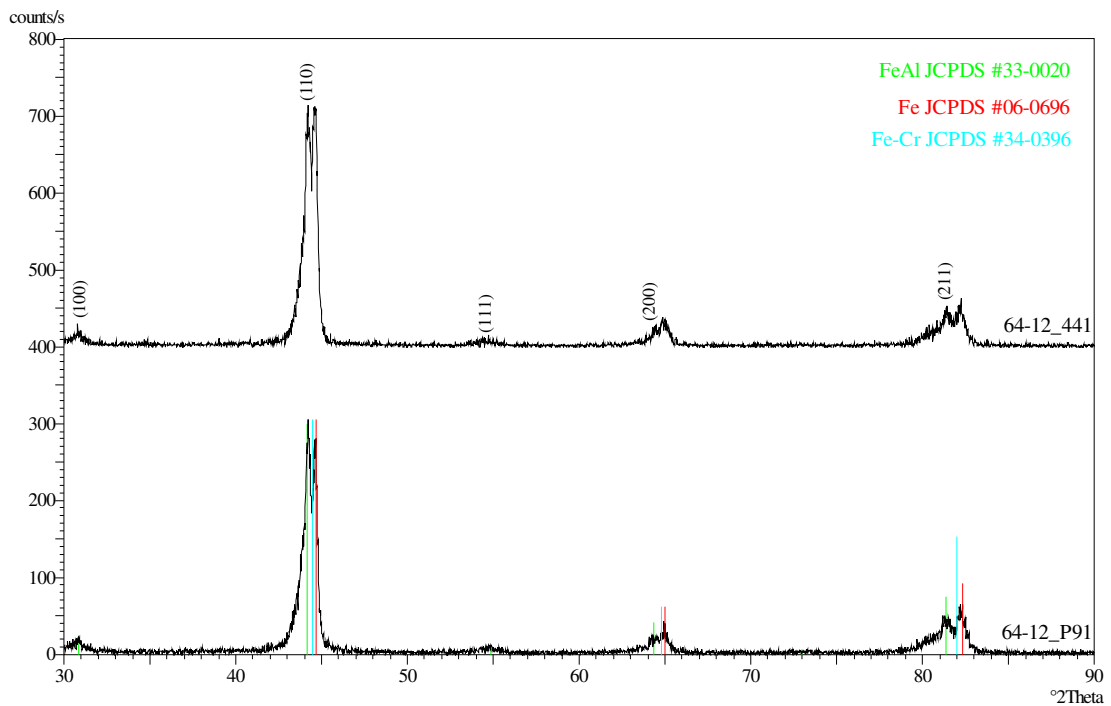


Figura 29b. Pattern di diffrazione acquisiti sui rivestimenti FeAl (i.e. 64/12) depositati sui substrati ferritici (i.e. P91 e 441) (modalità ϑ - 2ϑ).

Come nel caso dei rivestimenti TiN, è evidente il contributo del substrato sottostante: si osservano i picchi tipici della fase austenite (JCPDS #33-0397) nel caso dei substrati 304 e 316 (**Figura 29a**) e ferritici (JCPDS # 06-0696) nel caso di substrati P91 e 441 (**Figura 29b**).

Sono state anche effettuate misure XRD in angolo radente al fine di evidenziare il contributo del solo rivestimento. Gli spettri XRD acquisiti in modalità angolo radente hanno confermato la presenza di solo FeAl nel rivestimento (**Figura 30**).

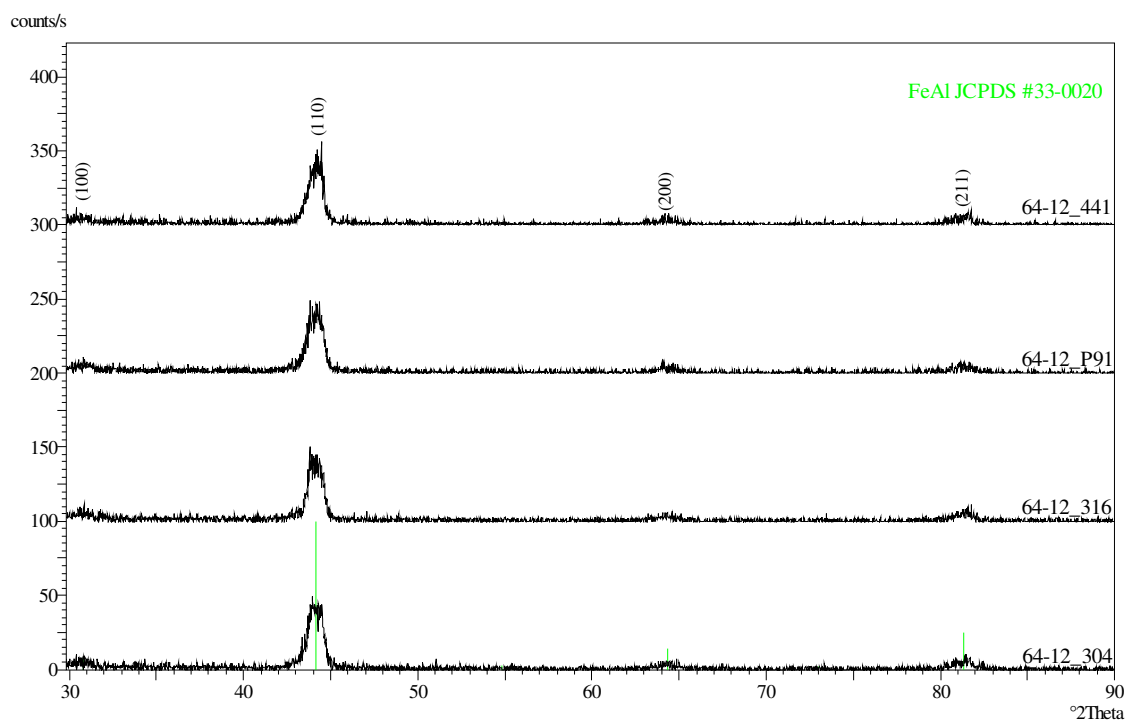


Figura 30. Pattern XRD dei rivestimenti FeAl (i.e. 64/12) depositati sui quattro substrati (modalità angolo radente).

La dimensione media dei cristalliti è stata stimata, applicando l'equazione di Scherrer-Debye agli spettri XRD acquisiti mediante angolo radente e considerando la larghezza a mezza altezza (FMWH) del picco di crescita preferenziale (110). Tali dati sono riportati nella **Tabella 3** e risultano compresi tra 11 e 19 nm.

Tabella 3. Dimensione media dei cristalliti dei rivestimenti FeAl.

Nomenclatura	Rivestimento	Substrato	Dimensione media dei cristalliti (nm)
64/12	FeAl	4301	19.3
	FeAl	4404	17.6
	FeAl	4509	15.0
	FeAl	P91	11.4
4301 = 304 4509 = 441 4404 = 316			

5.3 Indagini Microstrutturali (FEG-SEM) e chimiche (EDX) dei rivestimenti

Nelle **Figure 31-34** sono riportate le micrografie SEM a diversi ingrandimenti (i.e. 100x, 500x, 5kx e 20kx) dei rivestimenti FeAl depositati sui quattro substrati (i.e. P91, 304, 316, 441) e gli spettri EDS acquisiti.

I *coating* depositati sui diversi substrati mostrano superfici molto simili, tutte caratterizzate dalla presenza di agglomerati di *droplets*, attribuibili alla bassa temperatura di deposizione utilizzata, come evidenziato da Yamaki-Irisawa *et al.* [43]. Come è evidente, la presenza dei *droplets* non consentono l'ottenimento di un rivestimento compatto ed omogeneo sul campione.

Gli spettri EDS acquisiti mostrano la sola presenza di Fe e Al in tenori pari a circa il 53/47 in %at, comparabili a quelli stechiometrici attesi.

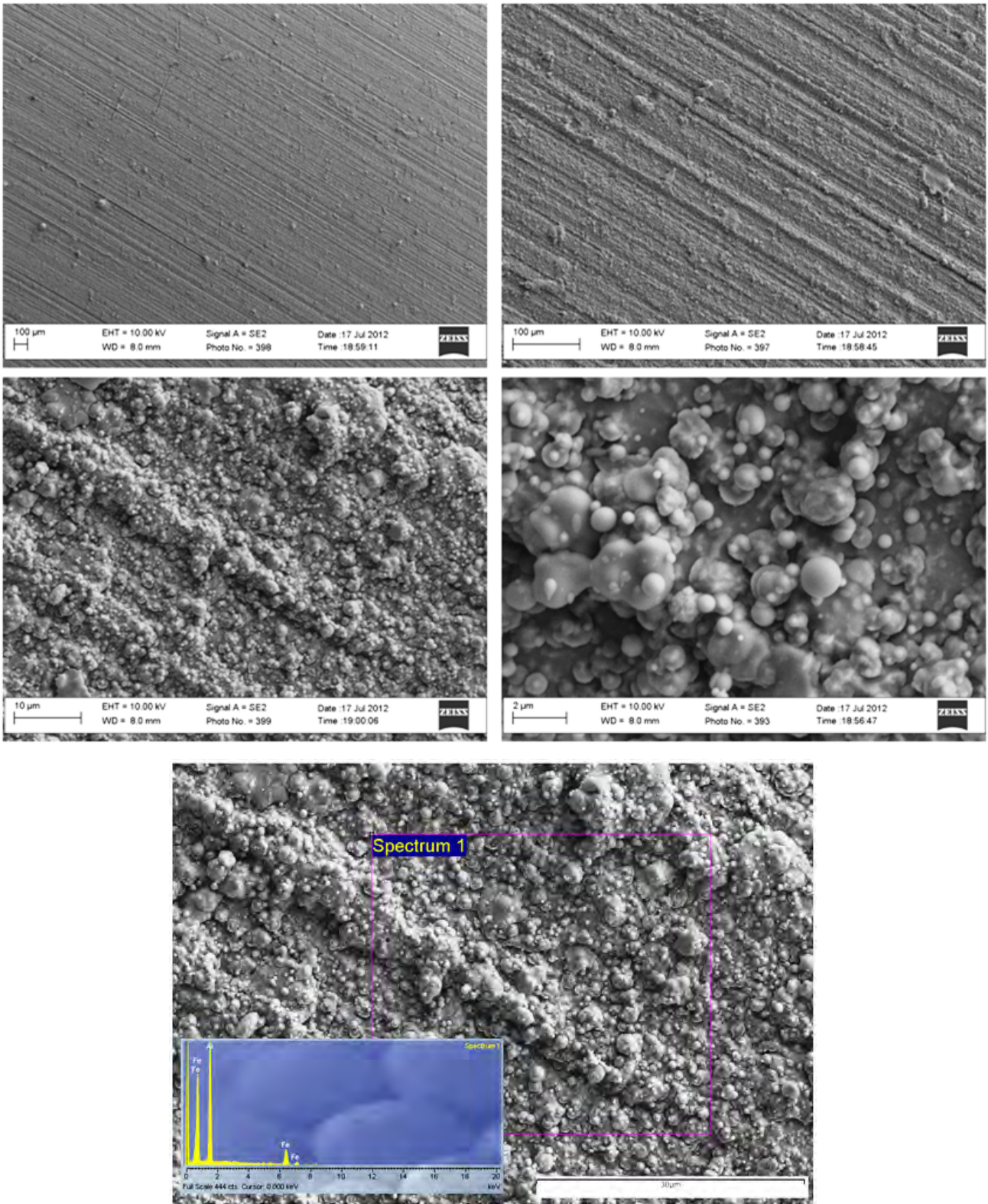


Figura 31. Micrografie SEM e spettro EDS del *coating* di FeAl (i.e. 64/12) su P91.

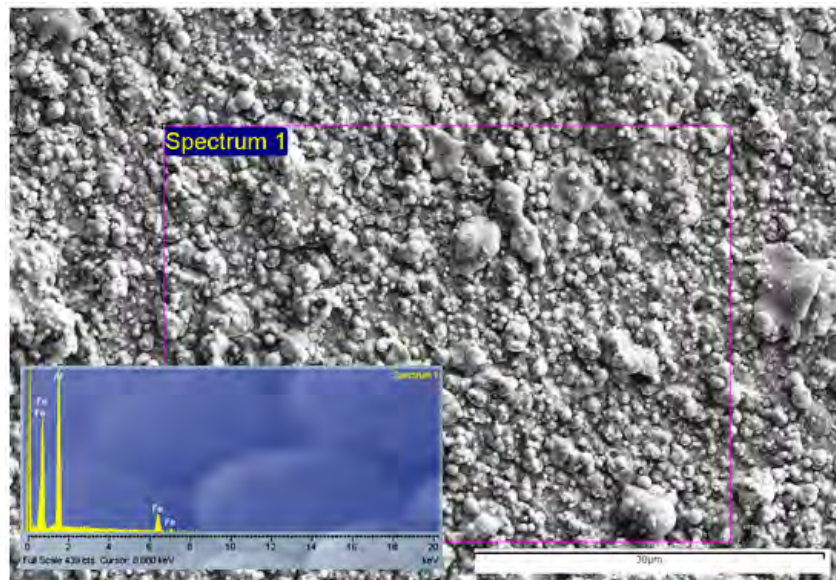
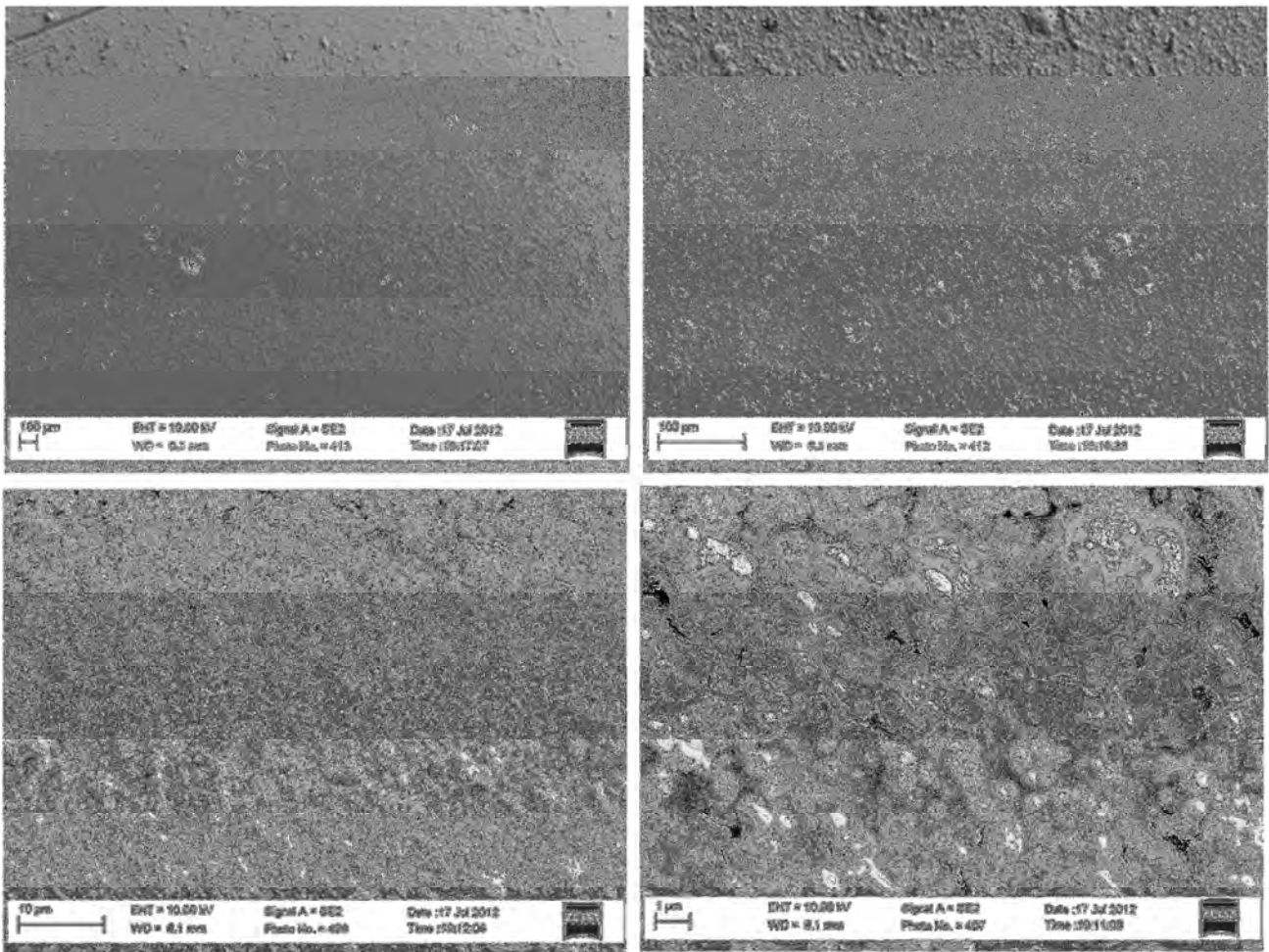


Figura 32. Micrografie SEM e spettro EDS del *coating* di FeAl (i.e. 64/12) su 304.

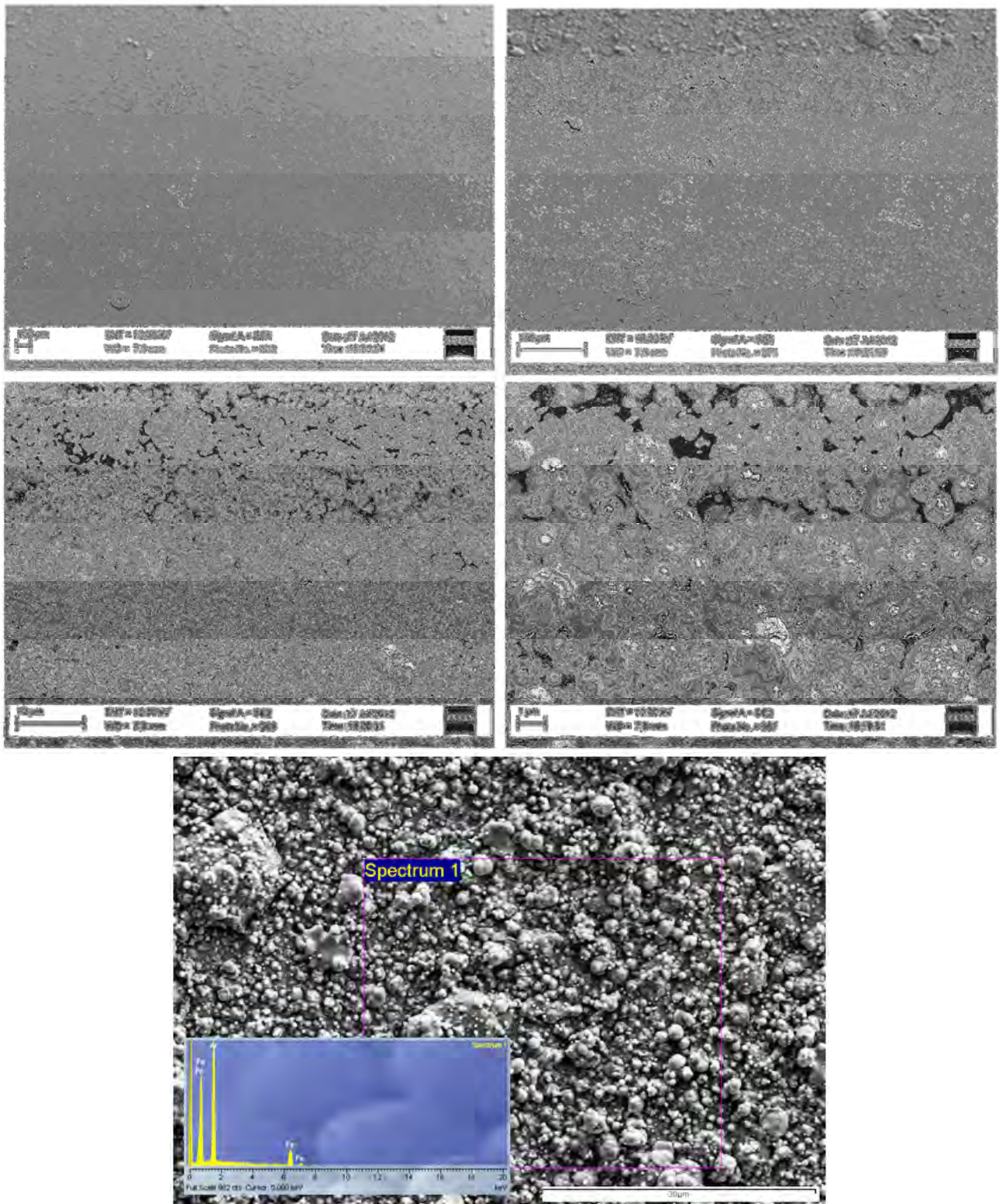


Figura 33. Micrografie SEM e spettro EDS del coating di FeAl (i.e. 64/12) su 316.

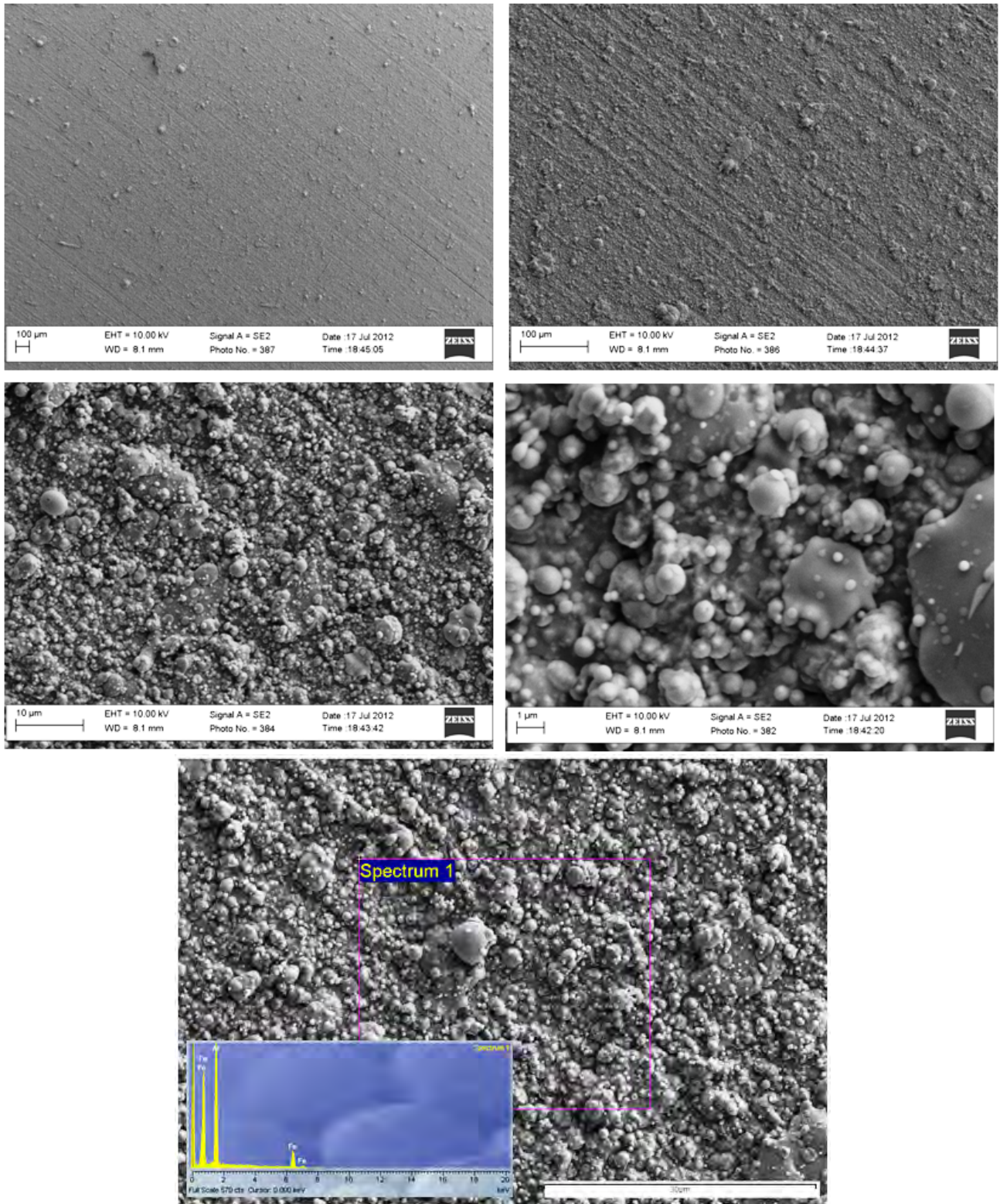


Figura 34. Micrografie SEM e spettro EDS del coating di FeAl (i.e. 64/12) su 441.

Sono state, inoltre, osservate al SEM le *cross-section* dei campioni FeAl 64/12 depositati sui substrati P91 e 316, a titolo di esempio di supporto ferritico (i.e. P91) e austenitico (i.e. 316), rispettivamente (Figure 35-36).

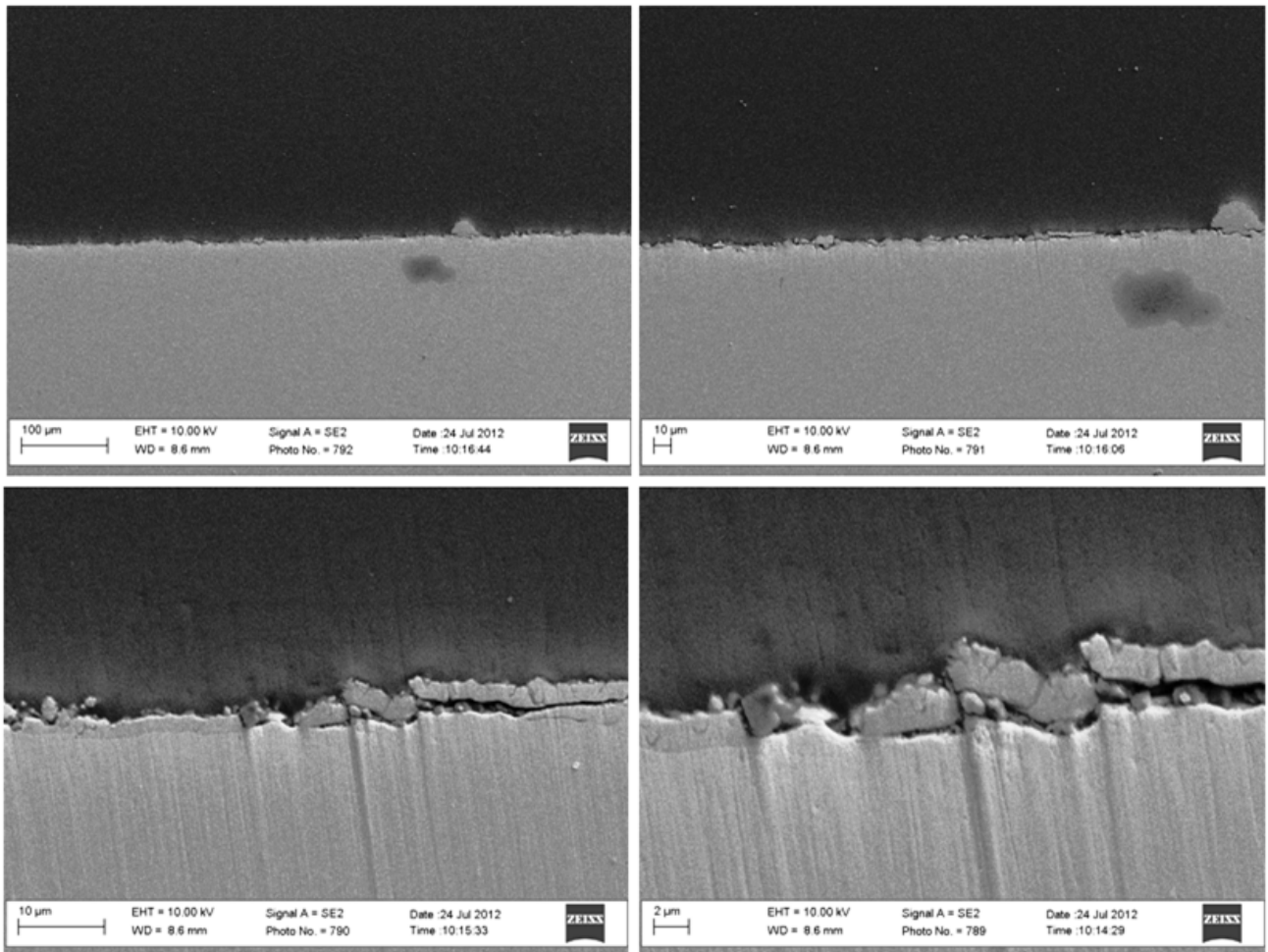


Figura 35. Micrografie SEM della *cross section* del provino 64/12 su P91.

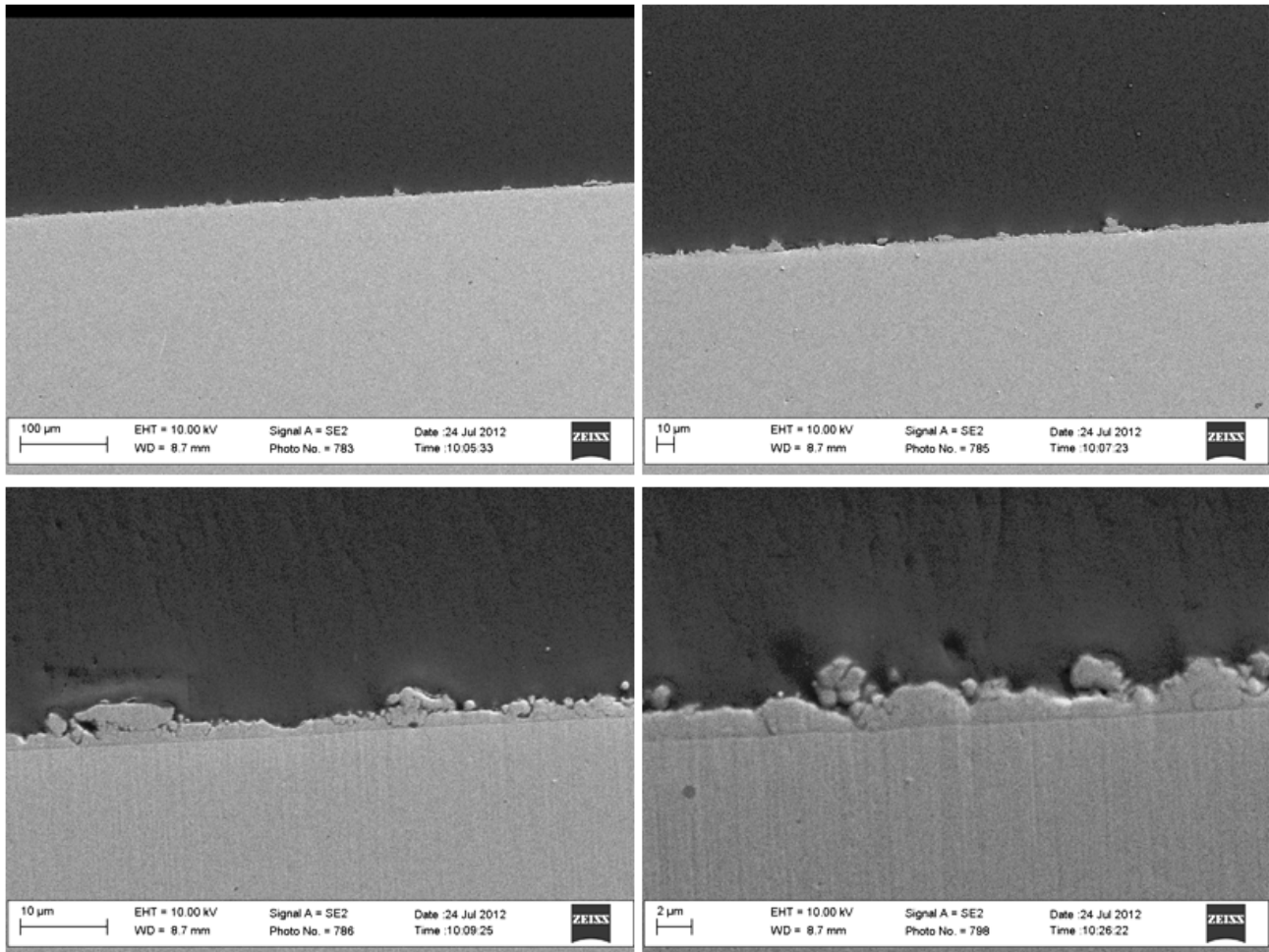


Figura 36. Micrografie SEM della *cross section* del provino 64/12 su 316.

Le immagini mostrano rivestimenti di spessore contenuto ($\sim 2 \mu\text{m}$), variabile e morfologicamente discontinuo, in quanto formato nella zona inferiore dall'adesione di *splats* di lamelle fuse e nella zona più esterna da aggregati di particelle sferiche e/o semisferiche.

5.4 Prove di adesione dei rivestimenti mediante flessione a tre punti

Prove di adesione dei rivestimenti prodotti sono state eseguite mediante test di flessione a tre punti, effettuati sui *coating* depositati sul substrato 316, essendo atteso un comportamento comparabile nei casi restanti. Dall'osservazione SEM delle sezioni dei provini in corrispondenza della mezzeria, acquisite dopo la prova di flessione (**Figure 37-38**), si osserva che i rivestimenti si mantengono integri fino ad un'inflexione massima di 1.5mm.

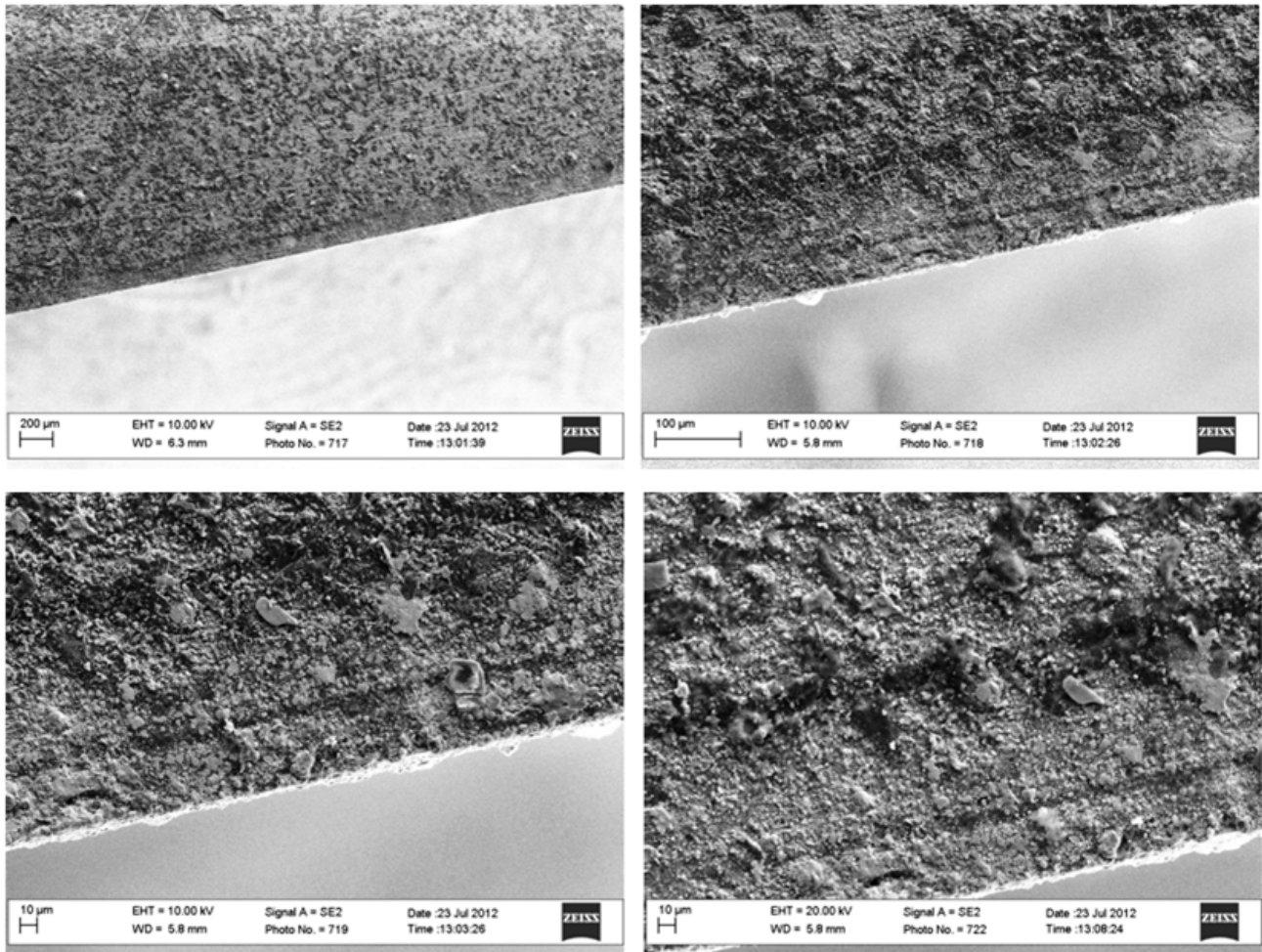


Figura 37. Micrografie SEM del rivestimento 64/12 (i.e. FeAl) sul substrato 316 dopo prova di flessione, freccia massima 1.5 mm.

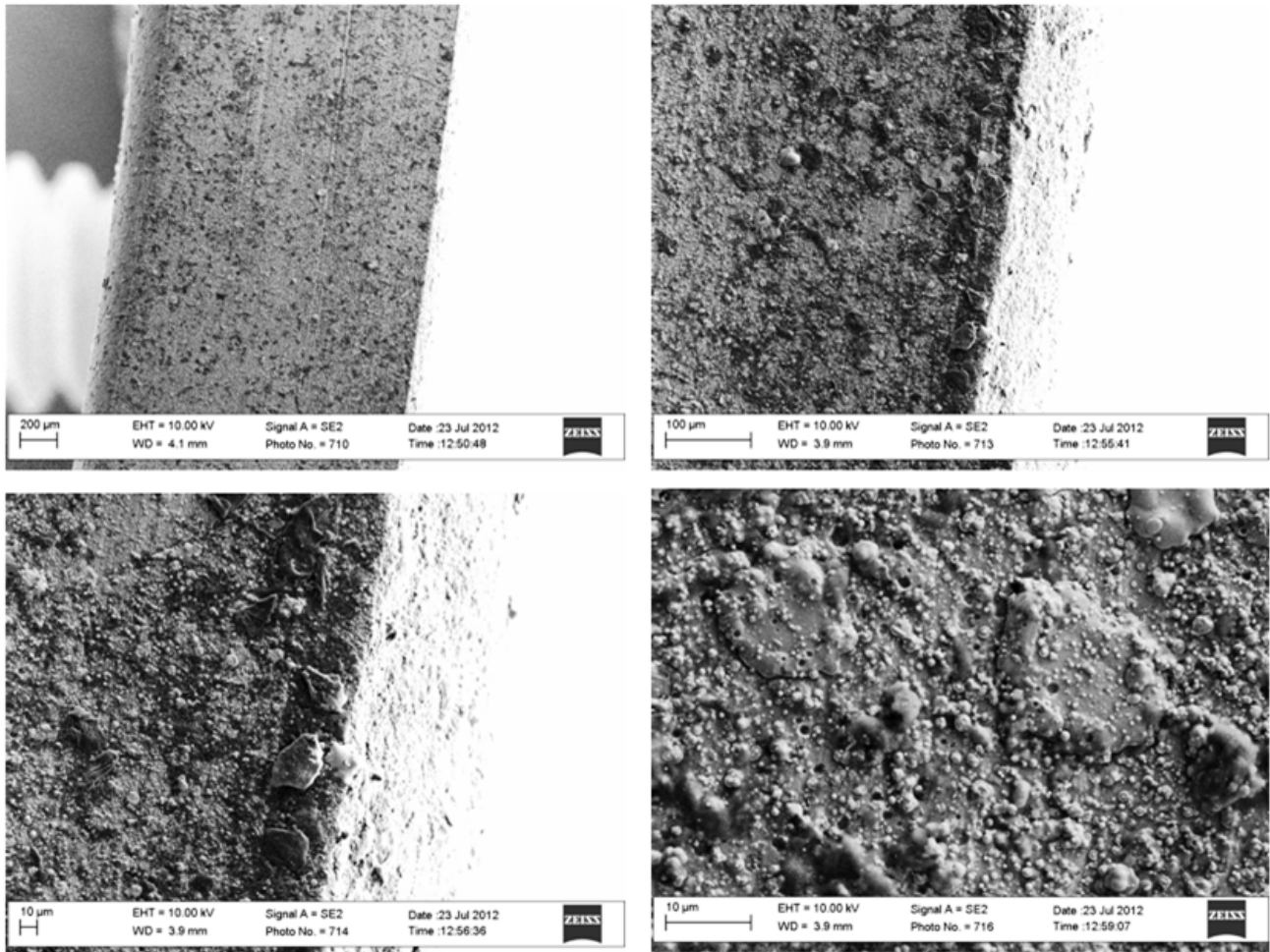


Figura 38. Micrografie SEM del rivestimento 64/12 (i.e. FeAl) sul substrato 316 dopo prova di flessione, freccia massima 2.0 mm.

Tuttavia rispetto ai rivestimenti a base TiN, più compatti e spessi, in questo caso la resistenza complessiva a flessione del *coating* risulta migliore, probabilmente a causa della disomogeneità dei *droplets* che, essendo intrinsecamente scarsamente adesi fra di loro, consentono un migliore arrangemento delle deformazioni sotto carico.

6. Rivestimenti PVD di FeCrAl

6.1 Caratterizzazione della sorgente

La sorgente FeCrAl utilizzata per le deposizioni PVD è stata prodotta da CSM e, quindi, sottoposta a caratterizzazioni, quali analisi termica, diffrazione a raggi X, osservazione SEM e microanalisi EDS, volte a investigarne il comportamento termico, le fasi cristalline presenti, a microstruttura e la composizione chimica.

Il comportamento termico è stato valutato mediante analisi termica in aria nel range 20- 1600 °C: si osserva un leggero aumento in peso, ad indicare l'inizio della formazione della scaglia di allumina, come evidente dalla curva termogravimetrica riportata in **Figura 39**.

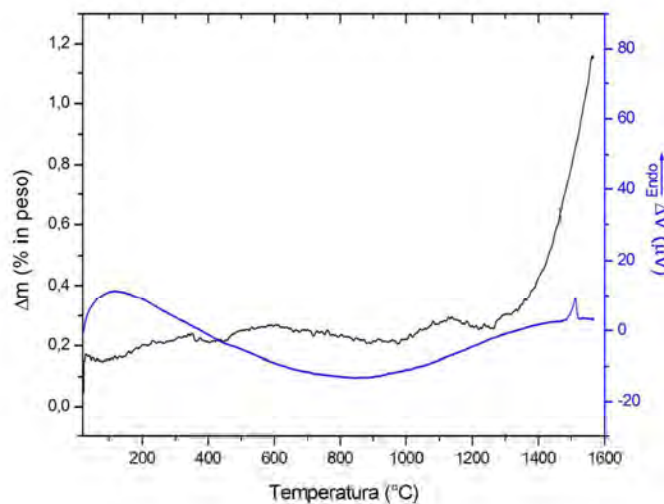


Figura 39. Curve TG-DTA della sorgente FeCrAl.

La formazione dell'allumina è confermata da misure di diffrazione a raggi X acquisite sul target dopo analisi termica (temperatura di picco 1600 °C), che ne hanno registrato i picchi caratteristici (Al_2O_3 , JCPDS #46-1212) (**Figura 40**).

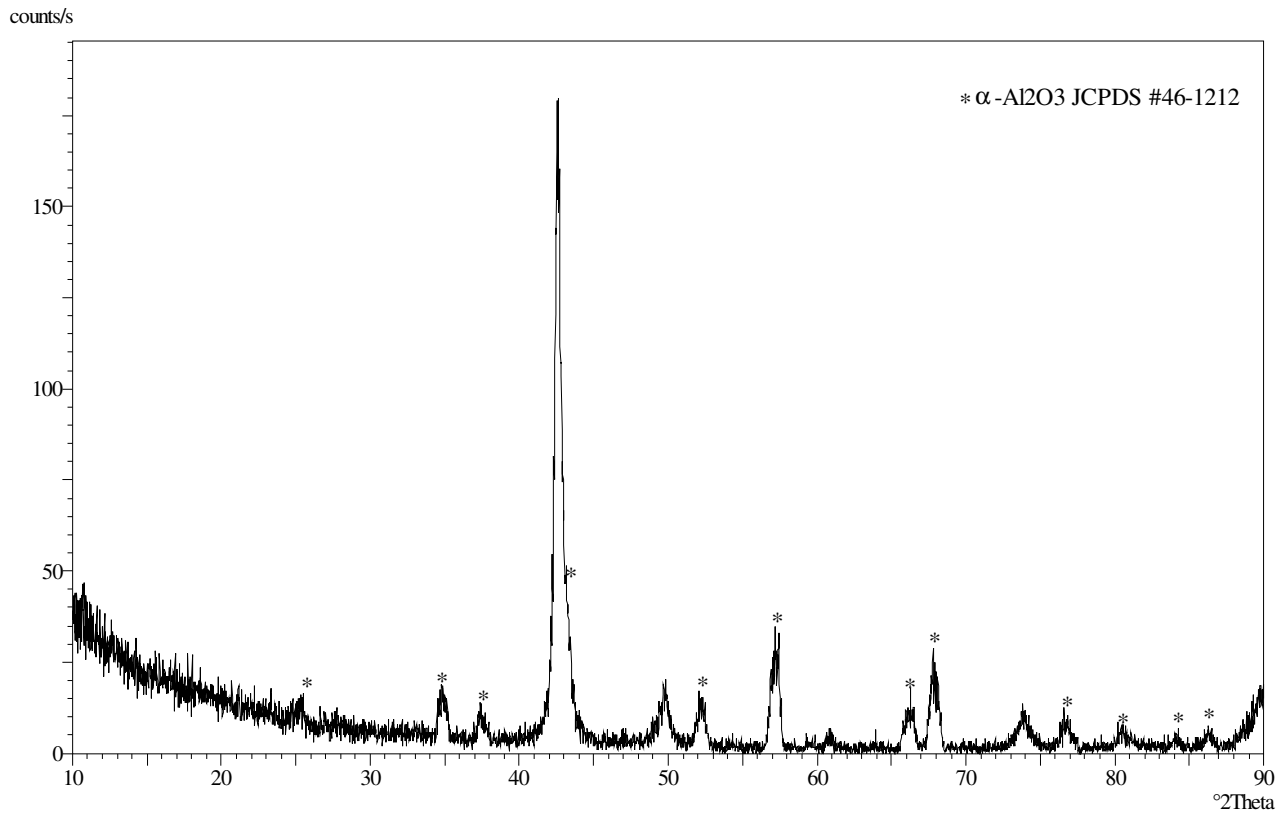


Figura 40. Pattern XRD del targe FeCrAl sottoposto a analisi termica fino a 1600 °C.

Misure di diffrazione XRD effettuate sul target tal quale confermano la presenza come unica fase di FeCr (JCPDS #34-0396) (**Figura 41**), caratterizzata da dimensione media dei cristalliti pari a circa 56 nm, in accordo con i dati di Letteratura [44].

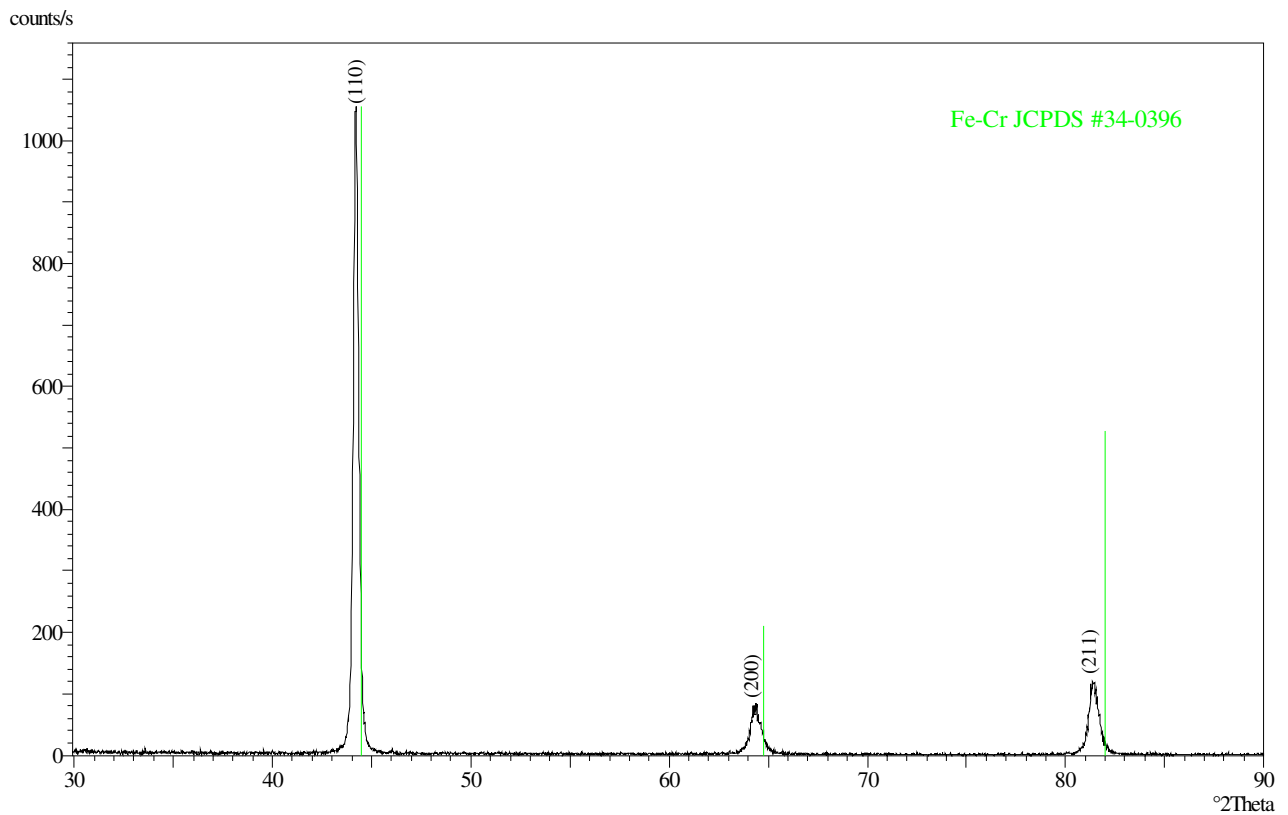


Figura 41. Pattern di diffrazione XRD della sorgente FeCrAl.

Rispetto alla sorgente FeAl (**Figure 26-27**), il target FeCrAl mostra una superficie molto più omogenea, come evidente dalle micrografie SEM mostrate in **Figura 42**. Sono stati identificati come unici elementi presenti mediante microanalisi EDS Fe, Al e Cr, come atteso (**Figura 43**).

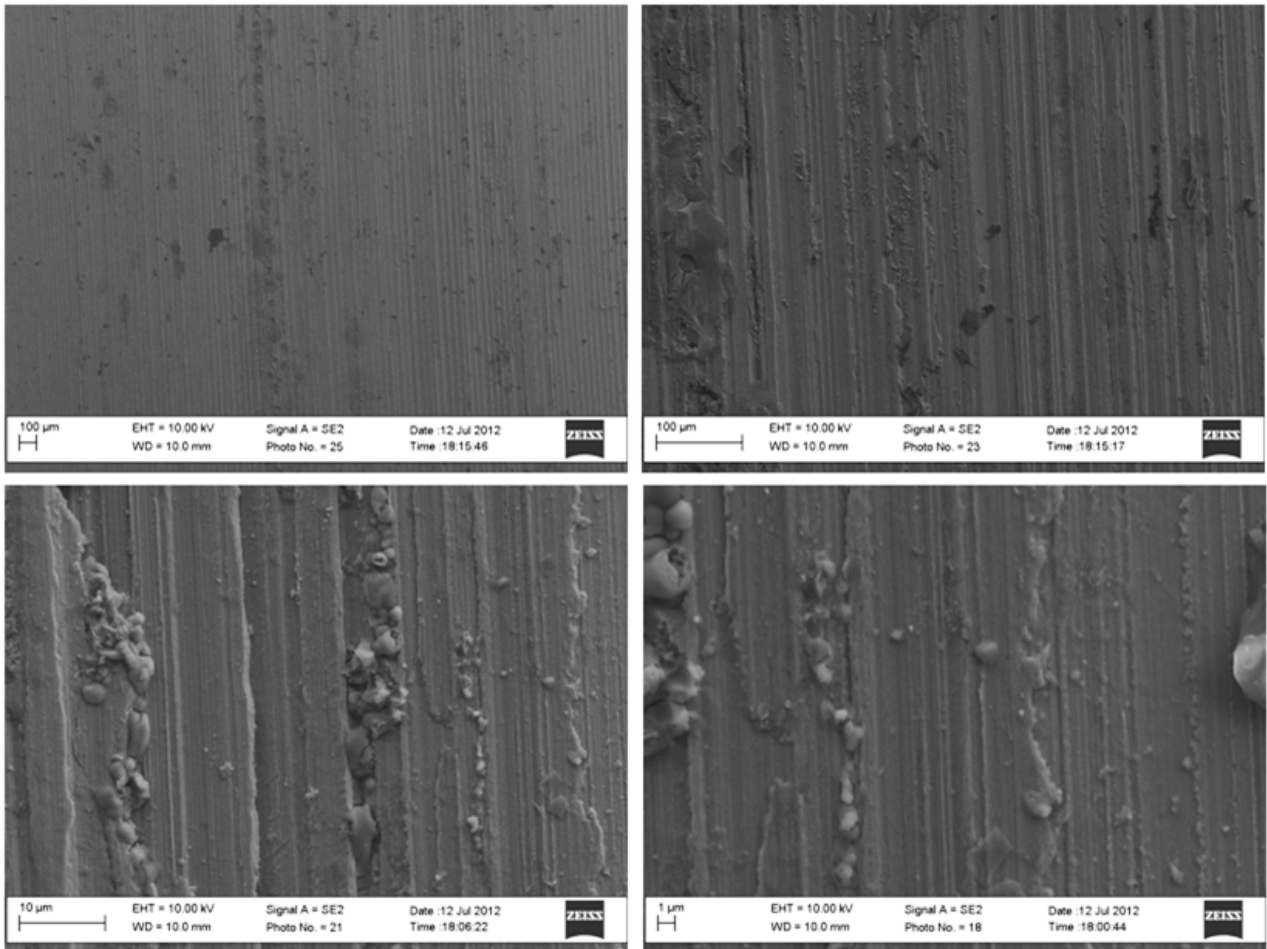


Figura 42. Micrografie SEM della superficie della sorgente FeCrAl.

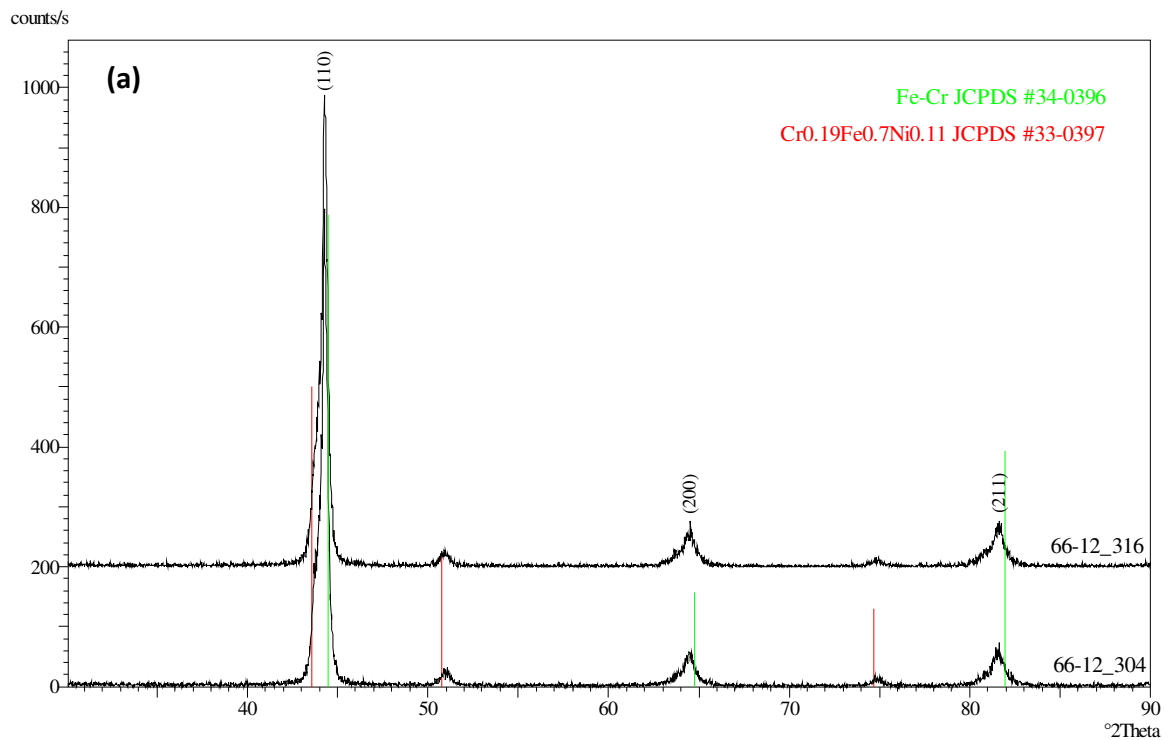


Figura 43. Micrografia SEM e spettro EDS della superficie della sorgente FeCrAl.

6.2 Analisi XRD dei rivestimenti

Nelle **Figure 44a-b** sono confrontati gli spettri XRD acquisiti sui rivestimenti di FeCrAl depositati sui diversi substrati (i.e. P91, 304, 316 e 441). In tutti i casi si osservano i picchi di diffrazione caratteristici della fase cristallina FeCr (JCPDS #34-0396), identificata nel pattern di diffrazione del target usato (**Figura 41**), mostrando come direzione preferenziale di crescita $\langle 110 \rangle$, rispettando le intensità relative riportate nella card JCPDS corrispondente.

Analogamente ai rivestimenti TiN e di FeAl, si osservano picchi tipici dei substrati sottostanti, quali fase austenite (JCPDS #33-0397) nel caso dei 304 e 316 (**Figura 44a**) e ferritici (JCPDS # 06-0696) nel caso dei P91 e 441 (**Figura 44b**).



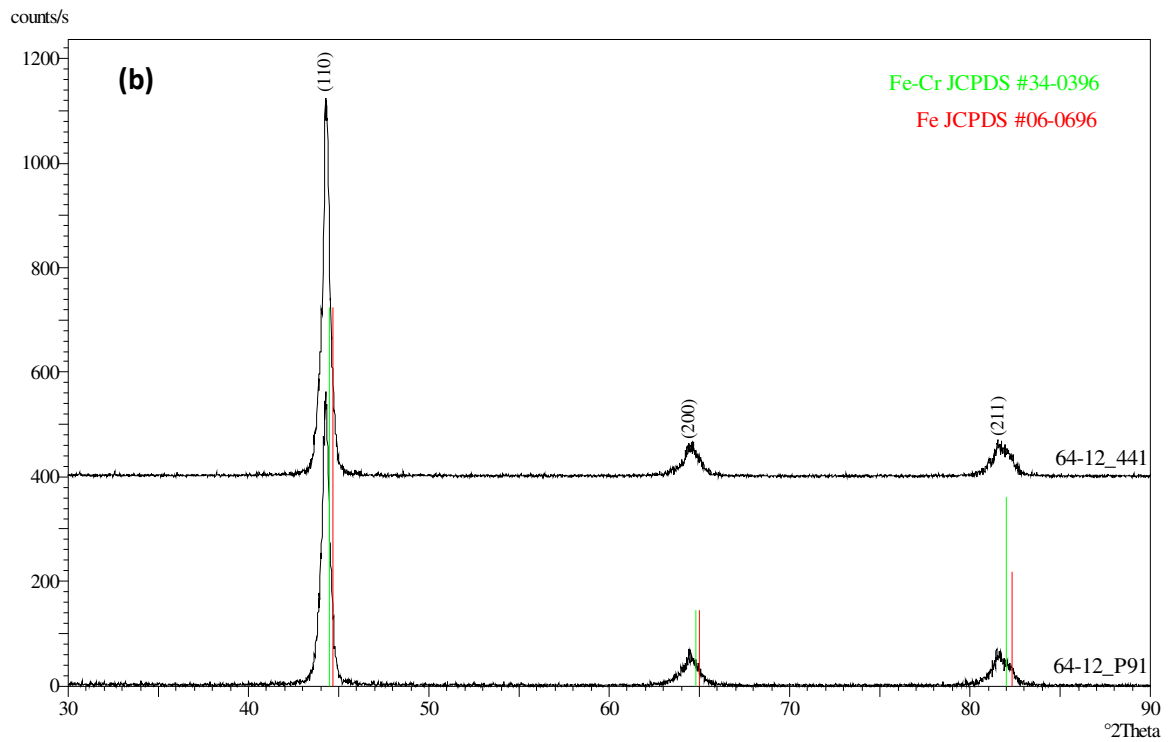


Figura 44. Pattern di diffrazione acquisiti sui rivestimenti 66/12 depositati sui substrati austenitici (i.e. 304 e 316) (a) e ferritici (i.e. P91 e 441) (b) (modalità θ - 2θ).

Spettri XRD acquisiti in angolo radente rivelano solo i picchi di diffrazione caratteristici del rivestimento (Figura 45).

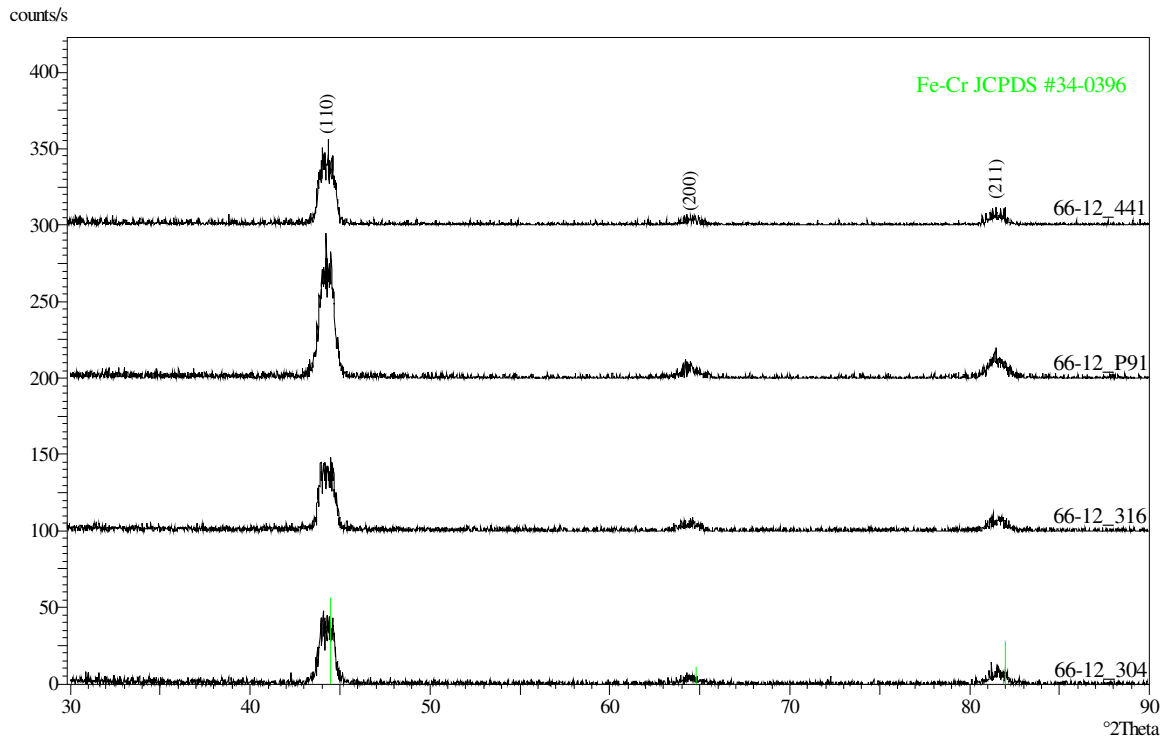


Figura 45. Pattern XRD dei rivestimenti FeCrAl depositati sui quattro substrati (modalità angolo radente).

Applicando l'equazione di Scherrer-Debye, considerando la larghezza a mezza altezza (FMWH) del picco di crescita preferenziale (110) degli spettri XRD acquisiti mediante angolo radente sono state stimate le dimensione medie dei cristalliti, che risultano pari a 15-21 nm (**Tabella 4**), paragonabili ai valori ottenuti per i rivestimenti TiN (**Tabella 2**) e FeAl (**Tabella 3**).

Tabella 4. Dimensione media dei cristalliti dei rivestimenti FeCrAl.

Nomenclatura	Rivestimento	Substrato	Dimensione media dei cristalliti (nm)
66/12	FeCrAl	4301	15.4
	FeCrAl	4404	17.6
	FeCrAl	4509	18.1
	FeCrAl	P91	18.2
4301 = 304			
4509 = 441			
4404 = 316			

6.3 Indagini Microstrutturali (FEG-SEM) e chimiche (EDX) dei rivestimenti

Nelle **Figure 46-49** sono riportate le micrografie SEM a diversi ingrandimenti (i.e. 100x, 500x, 5kx e 20kx) dei rivestimenti FeCrAl (i.e. 66/12) sui quattro substrati (i.e. P91, 304, 316, 441).

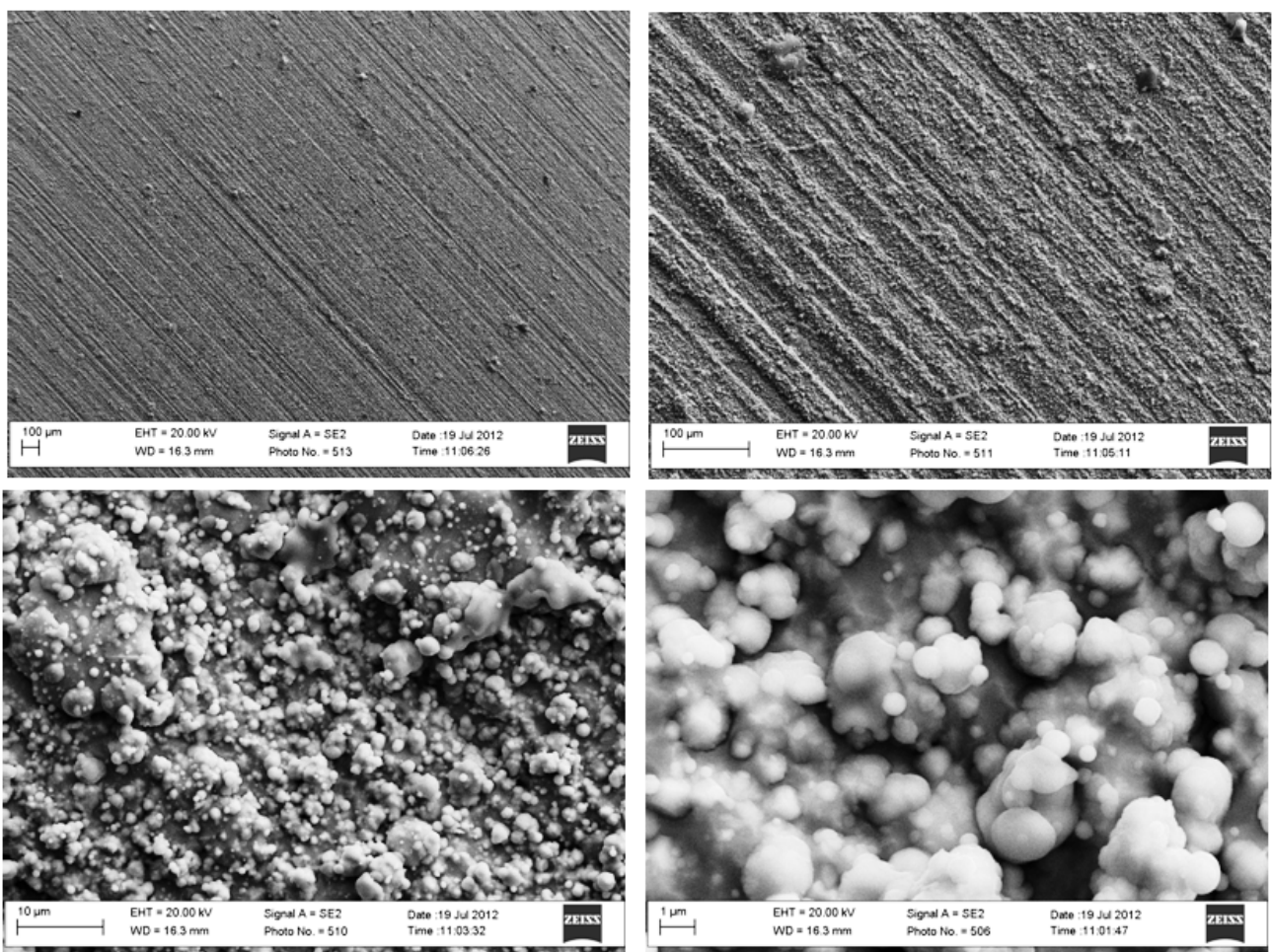


Figura 46. Micrografie SEM del *coating* di FeCrAl 66/12 su P91.

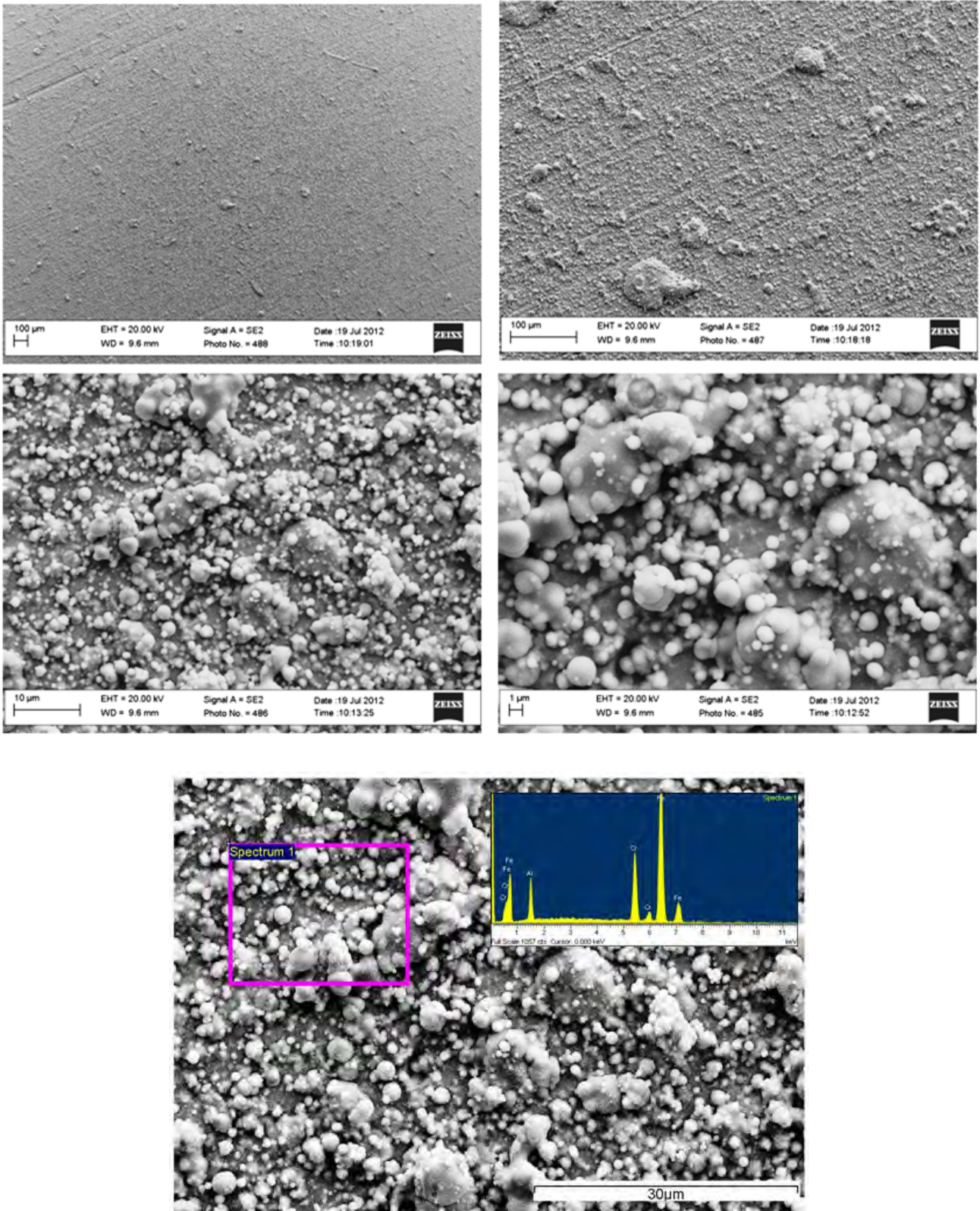


Figura 47. Micrografie SEM e analisi EDS del coating di FeCrAl 66/12 su 304.

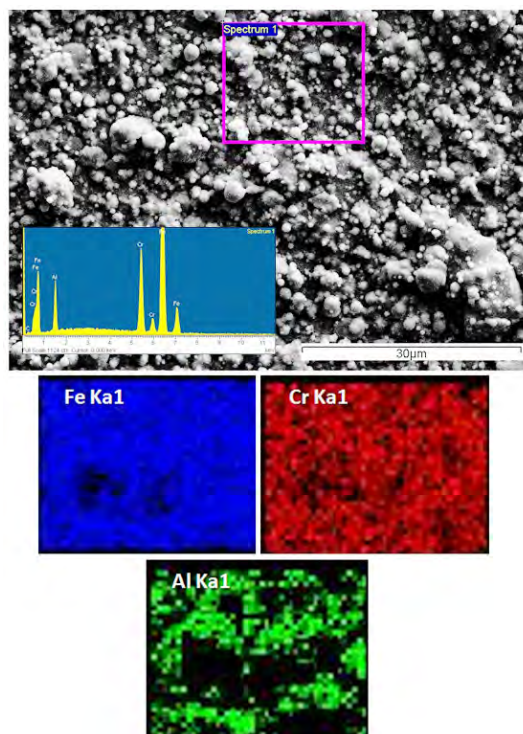
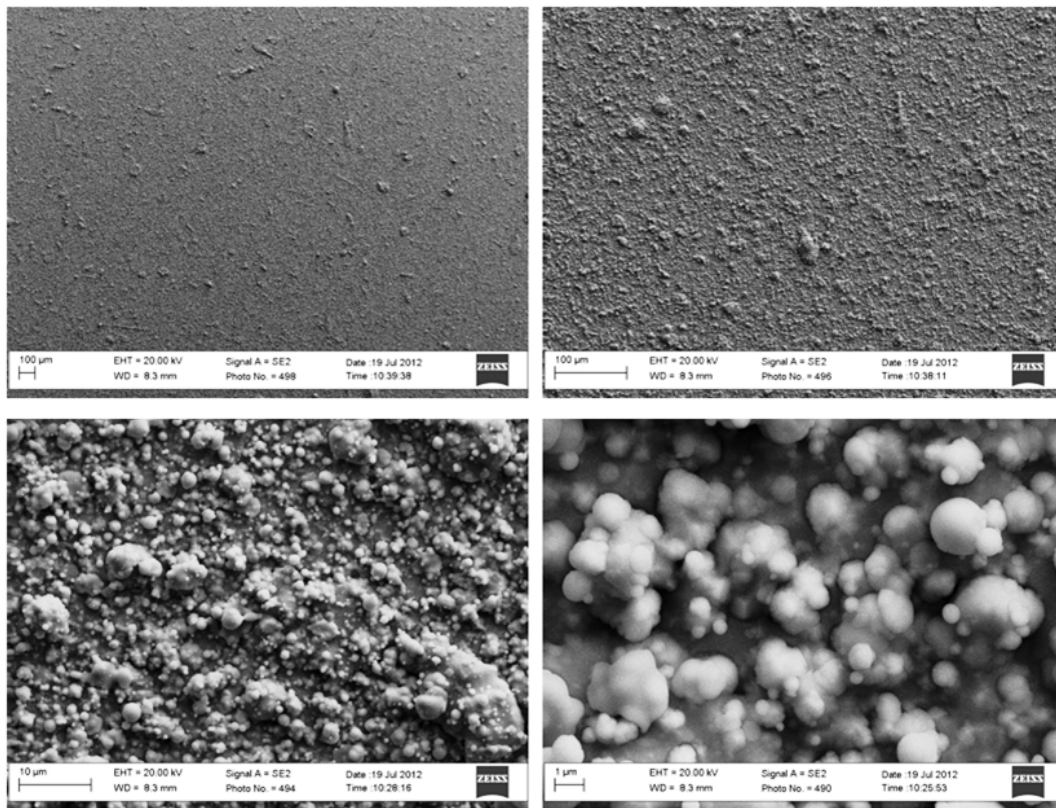


Figura 48. Micrografie SEM e analisi EDS del *coating* di FeCrAl 66/12 su 316.

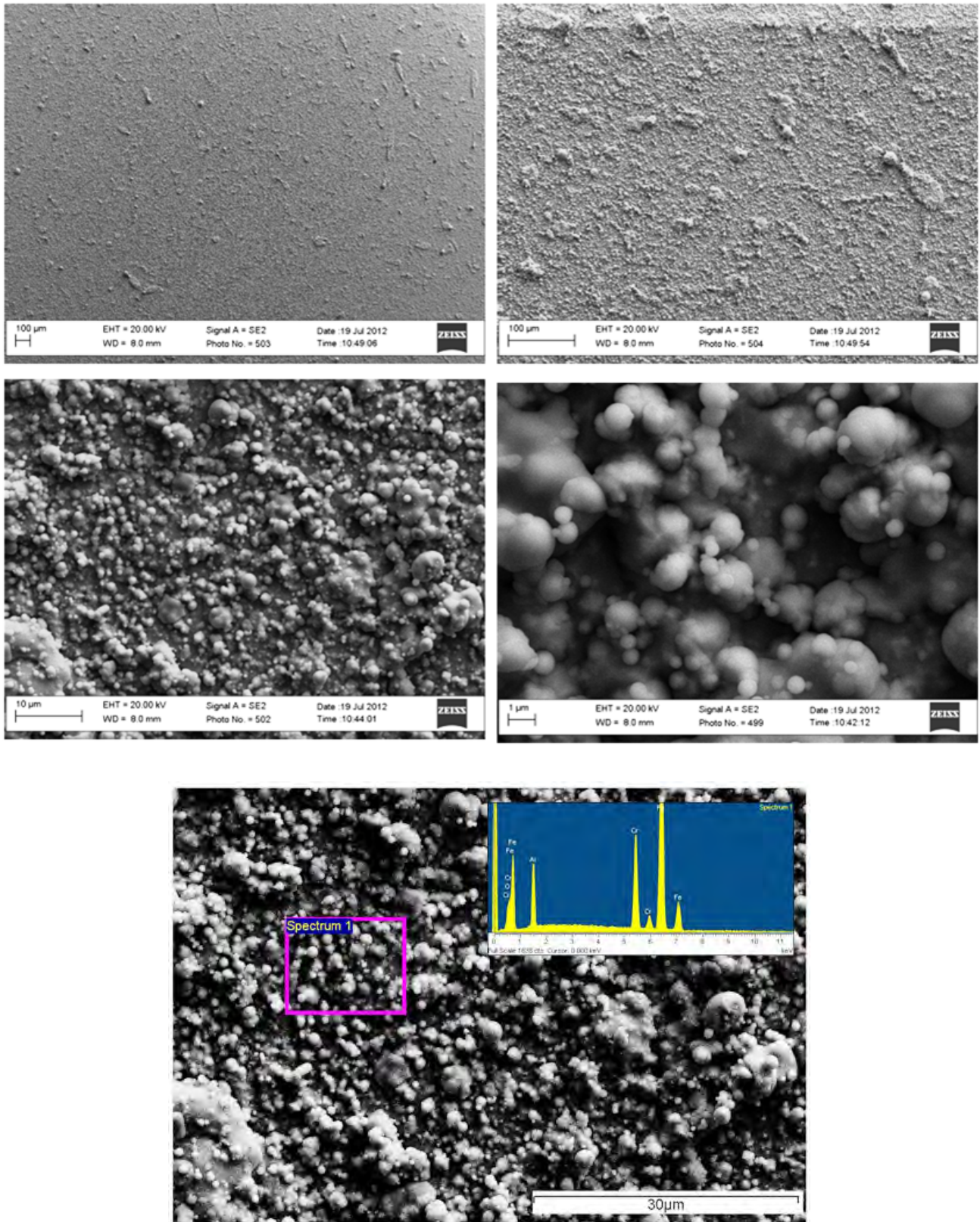


Figura 49. Micrografie SEM e analisi EDS del *coating* di FeCrAl 66/12 su 441.

Come nel caso dei rivestimenti FeAl, anche i rivestimenti FeCrAl appaiono molto rugosi e caratterizzati dalla presenza di macrogocce (**Figure 46-49**). L'analisi EDS conferma la presenza di Fe, Al e Cr e, è stato verificata la distribuzione di tali elementi all'interno dl coating mediante acquisizione di mappe, a dimostrare la maggiore presenza di Fe e Cr rispetto all'alluminio (**Figura 48**).

Sono state osservate al SEM le *cross-section* dei campioni FeCrAl 66/12 depositati sui substrati P91 e 316 (**Figure 49-50**).

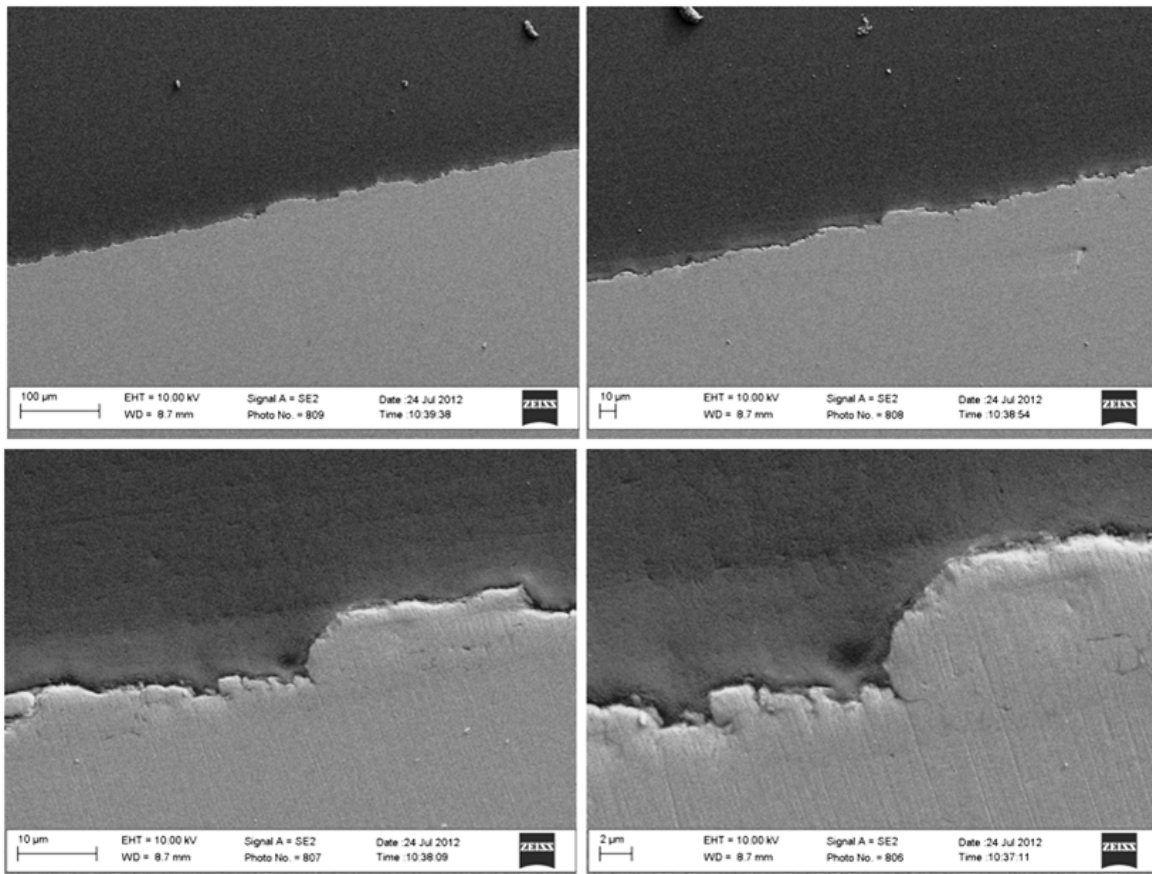


Figura 49. Micrografie SEM della *cross section* del provino 66/12 su P91.

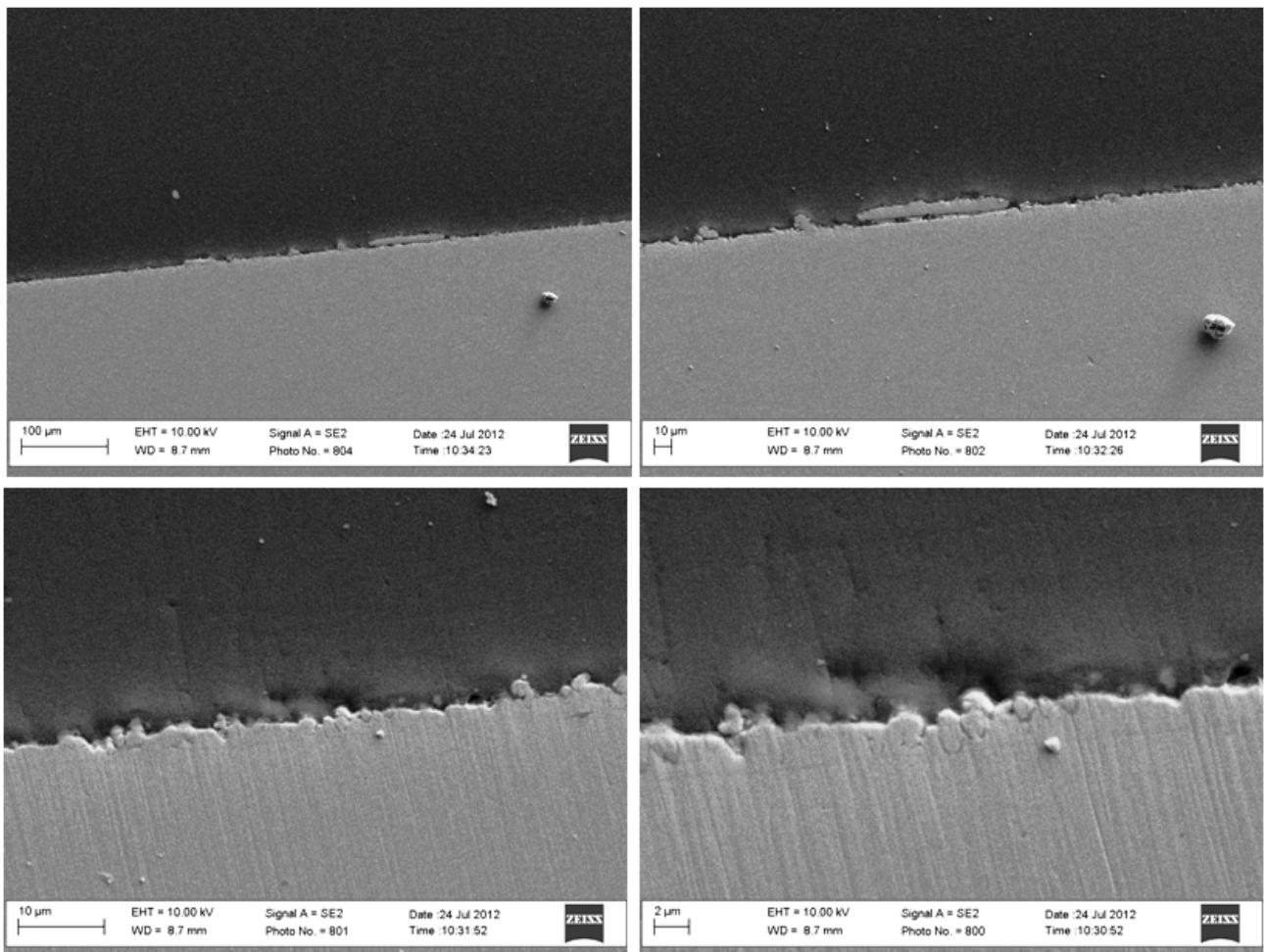


Figura 50. Micrografie SEM della *cross section* del provino 66/12 su 316.

Tale investigazione non ha consentito di fornire con precisione un valore relativo allo spessore del rivestimento, stimato pari a circa 2 µm, essendo evidente la presenza di danni a carico dello stesso, dovuti alla notevole fragilità e scarsa adesione del rivestimento al substrato, come evidente dalle micrografie SEM delle superfici. Tali danneggiamenti sono, molto probabilmente, non attribuibili alla fase di preparazione metallografica del campione, ma alle caratteristiche intrinseche del *coating* stesso che ne comportano delaminazione e frammentazione.

6.4 Prove di adesione dei rivestimenti mediante flessione a tre punti

Nelle **Figure 51-52** sono riportate le micrografie SEM delle sezioni dei provini 316 e P91, rivestiti con FeCrAl, sottoposti a prova di *bending* a tre punti, osservate al SEM in corrispondenza della mezzeria. Si osserva incipiente danneggiamento nei campioni sottoposti a 2mm di freccia, in maniera + evidente rispetto al caso dei rivestimenti FeAl.

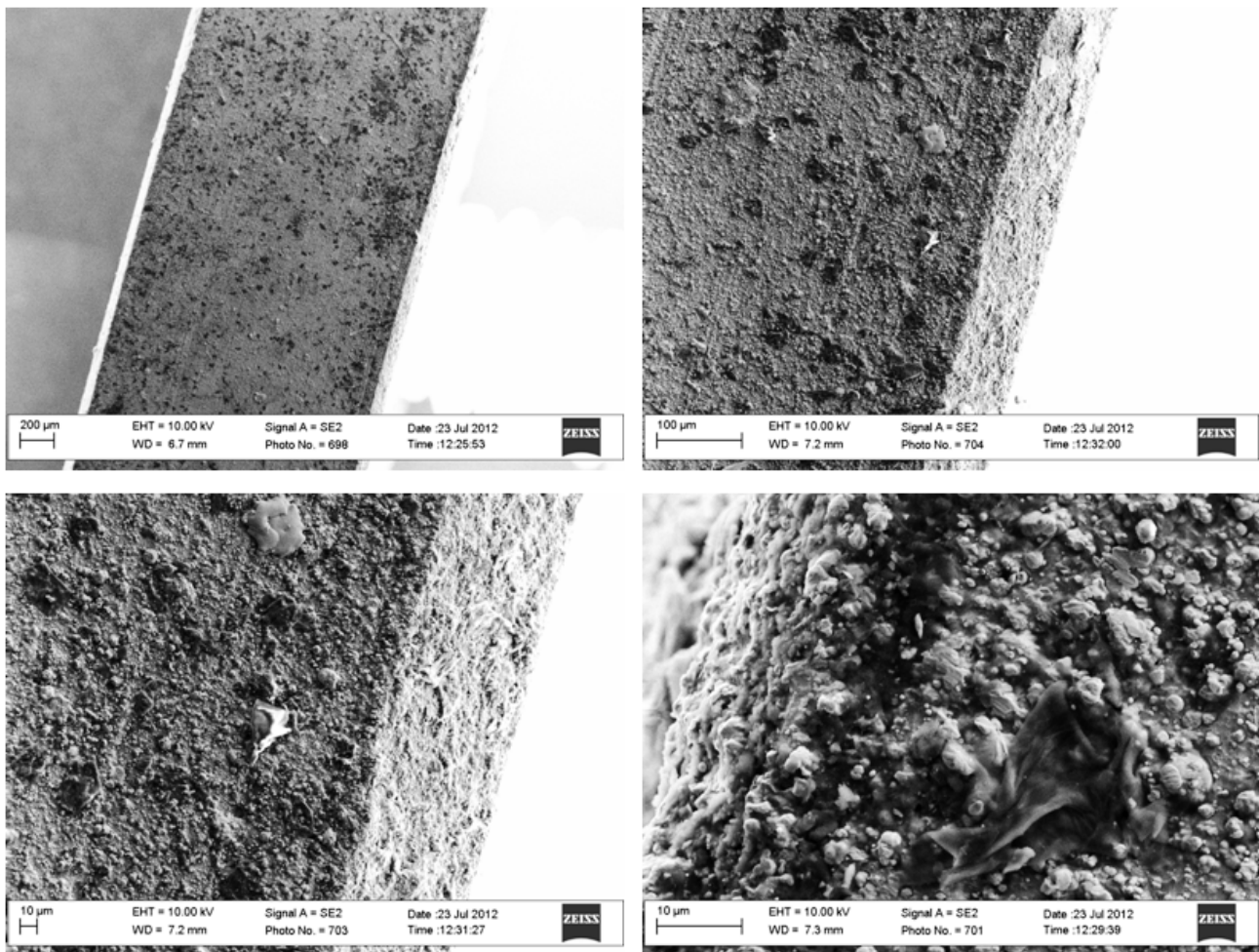


Figura 51. Micrografie SEM del rivestimento 66/12 (i.e. FeCrAl) sul substrato 316 dopo prova di flessione, freccia massima 1.5 mm.

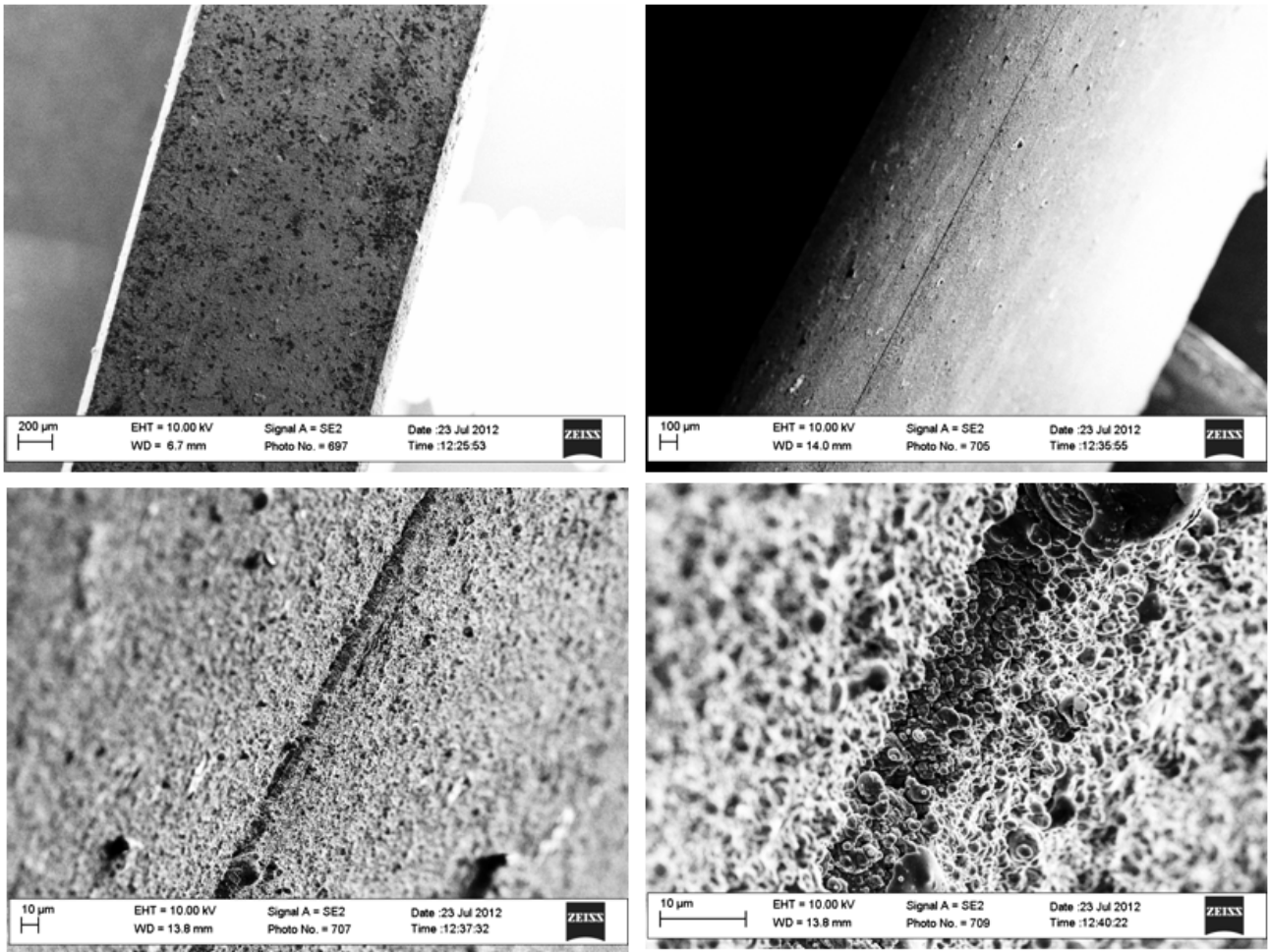


Figura 52. Micrografie SEM del rivestimento 66/12 (i.e. FeCrAl) sul substrato 316 dopo prova di flessione, freccia massima 2.0 mm.

Conclusioni

Sulla base dei risultati collezionati, è possibile concludere che:

- la deposizione di rivestimenti TiN è confermata sia da misure XRD sia da microanalisi EDS. I *coating* prodotti risultano omogenei e uniformi, caratterizzati dalla presenza di circoscritte difettosità, quali *droplets* e *pin-holes*. Le indagini effettuate hanno evidenziato che i rivestimenti depositati sui diversi supporti presentano medesima morfologia, microstruttura, composizione, indipendentemente dal substrato. Prove di flessione a tre punti hanno rilevato la capacità di preservare un buono stato di integrità strutturale, indipendentemente dal substrato e dallo spessore di partenza del rivestimento, fino ad un'inflessione massima di 1.5mm.
- film monofasici di FeAl e FeCrAl sono stati depositati sui quattro substrati, come dimostrato da misure di diffrazione a raggi X e microanalisi EDS. Sono stati osservati, in tutti i casi, film rugosi e ricchi di *droplets*. L'utilizzo di una bassa temperatura di deposizione, volta a soddisfare le iniziali richieste del committente, mediante arc-PVD potrebbe avere comportato una formazione di aggregati di macrogocce invece che di una crescita di un film continuo e omogeneo. Le sezioni dei provini sottoposti a prova di flessione a tre punti, osservate al SEM in corrispondenza della mezzeria (ovvero della zona sottoposta a freccia massima), mostrano danneggiamento esteso lungo l'intero perimetro con presenza di frammenti sparsi e incipiente distacco del rivestimento nella zona dell'estradosso del provino, ovvero quella sottoposta a trazione.

L'analisi dei risultati ottenuti e di dati di Letteratura suggeriscono di focalizzare l'attività sperimentale futura principalmente sull'ottimizzazione delle condizioni di deposizione al fine di ottenere rivestimenti più omogenei e di incrementarne l'adesione al substrato.

Riferimenti

- [1] L. Cinotti, C. Fazio, J. Knebel, S. Monti, H. Ait Abderrahim, C. Smith, K. Suh, LFR “lead fast reactor”, in: Proceedings of the FISA 2006, Luxembourg, 13–16 March, 2006.
- [2] H. Glasbrenner, F. Groschel, Journal of Nuclear Materials 356 (2006) 213–221.
- [3] W.E. Berry, Corrosion in Nuclear Applications, Wiley, New York, 1971, p. 308.
- [4] J.-B. Vogt, A. Verleene, I. Serre, A. Legris, J. Nucl. Mater. 335 (2004) 222.
- [5] T. Auger, G. Lorang, S. Gue´rin, J.-L. Pastol, D. Gorse, J. Nucl. Mater. 335 (2004) 227.
- [6] G. Nicaise, A. Legris, J.B. Vogt, J. Foct, J. Nucl. Mater. 296 (2001) 256.
- [7] D. Kalkhof, M. Grosse, J. Nucl. Mater. 318 (2003) 143.
- [8] M.G. Nicholas, C.F. Old, J. Mater. Sci. 14 (1979) 1.
- [9] C.F. Old, J. Nucl. Mater. 92 (1980) 2.
- [10] V. Engelko, G. Mueller, A. Rusanov, V. Markov, K. Tkachenko, A. Weisenburger, A. Kashtanov, A. Chikiryaka, A. Jianu, Surface modification/alloying using intense pulsed electron beam as a tool for improving the corrosion resistance of steels exposed to heavy liquid metals Journal of Nuclear Materials 415 (2011) 270–275.
- [11] J. Zhang, N. Li, Review of the studies on fundamental issues in LBE corrosion, Journal of Nuclear Materials 373 (2008) 351–377
- [12] L. Soler, F.J. Martin, F. Hernandez, D. Gomez-Briceno, J. Nucl. Mater. 335 (2004) 174.
- [13] L. Martinelli, T. Dufrenov, K. Jaakou, A. Rosanov, F. Balbaud-Celerier, J. Nucl. Mater. 376 (2008) 282.
- [14] G. Mueller, A. Weisenburger, A. Heinzl, Vacuum 77 (2005) 469–474.
- [15] G. Müller, A. Heinzl, J. Konys, G. Schumacher, A. Weisenburger, F. Zimmermann, V. Engelko, A. Rusanov, V. Markov, Results of steel corrosion tests in flowing liquid Pb/Bi at 420–600°C after 2000 h, J. Nucl. Mater. 301 (2002) 40–46.
- [16] G. Müller, G. Schumacher, F. Zimmermann, Investigation on oxygen controlled liquid lead corrosion of surface treated steels, J. Nucl. Mater. 278 (2000) 85–95.
- [17] J. Lim, H.O. Nam, I.S. Hwang, J.H. Kim, A study of early corrosion behaviours of FeCrAl alloys in liquid lead-bismuth eutectic environments, J. Nucl. Mater. 407 (2010) 205–210.
- [18] A. Weisenburger, A. Heinzl, G. Müller, H. Muscher, A. Rousanov, T91 cladding tubes with and without modified FeCrAlY coatings exposed in LBE at different flow, stress and temperature conditions, J. Nucl. Mater. 376 (2008) 274–281.
- [19] P. Hosemann, H.T. Thau, A.L. Johnson, S.A. Maloy, N. Li, Corrosion of ODS steels in lead bismuth eutectic, J. Nucl. Mater. 373 (2008) 246–253.
- [20] S. Takaya, T. Furukawa, M. Inoue, T. Fujisawa, T. Okuda, F. Abe, S. Ohnuki, A. Kimura, Corrosion resistance of Al-alloying high Cr-ODS steels in stagnant lead-bismuth, J. Nucl. Mater. 398 (2010) 132–138.
- [21] J. Zhang, A review of steel corrosion by liquid lead and lead–bismuth, Corros. Sci. 51 (2009) 1207–1227.
- [22] A. Weisenburger, C. Schroer, A. Jianu, A. Heinzl, J. Konys, H. Steiner, G. Müller, C. Fazio, A. Gessi, S. Babayan, A. Kobzova, L. Martinelli, K. Ginestar, F. Baldaud- Celerier, F.J. Martin-Munoz, L. Soler Crespo, Long-term corrosion on T91 and AISI1 316L steel in flowing lead alloy and corrosion protection barrier development: experiments and models, J. Nucl. Mater. 415 (2011) 260–269.

- [23] R. Fetzer, A. Weisenburger, A. Jianu, G. Müller, *Corrosion Science* 55 (2012) 213–218
- [24] I. Proriol Serre, I. Diop, N. David, M. Vilasi, J.-B. Vogt, Mechanical behavior of coated T91 steel in contact with lead–bismuth liquid alloy at 300 °C, *Surface & Coatings Technology* 205 (2011) 4521–4527.
- [25] I. Serre, J.-B. Vogt, *Nucl. Eng. Des.* 237 (2007) 677.
- [26] Y. Kurata, M. Futakawa, S. Saito, *J. Nucl. Mater.* 335 (2004) 501.
- [27] A. Heinzl, M. Kondo, M. Takahashi, Corrosion of steels with surface treatment and Al-alloying by GESA exposed in lead–bismuth, *Journal of Nuclear Materials* 350 (2006) 264–270.
- [28] Y. Dai, V. Boutellier, D. Gavillet, H. Glasbrenner, A. Weisenburger, W. Wagner, FeCrAlY and TiN coatings on T91 steel after irradiation with 72 MeV protons in flowing LBE, *J. Nucl. Mater.* in press doi:10.1016/j.jnucmat.2011.11.006
- [29] Handbook on Lead-bismuth Eutectic Alloy and Lead Properties, Materials Compatibility, Thermal-hydraulics and Technologies, ISBN 978-92-64-99002-9, OECD 2007, p 386.
- [30] Handra, Application and economic feasibility of functionally graded composite for lead bismuth service, Massachusetts Institute of Technology (2008) p 12-13.
- [31] Takahashi M., Kondo M., 2005. Corrosion resistance of high Cr steels and ceramic material in lead-bismuth flow, Proceedings of GLOBAL, Paper No. 425, Tsukuba Japan.
- [32] A. K. Rivai, M. Takahashi, Compatibility of surface-coated steels, refractory metals and ceramics to high temperature lead-bismuth eutectic, *Progress in Nuclear Energy* 50 (2008) 560-566.
- [33] W. Wong, H. McMurdie, B. Paretzkin, C. Hubbard, A. Dragoo, Standard X-ray diffraction powder patterns of sixteen ceramic phases, *Powder Diffr.* 2 (1987) 191–202.
- [34] Shiqin Xiao, Cristian P. Lungua, Osamu Takai, Comparison of TiN deposition by rf magnetron sputtering and electron beam sustained arc ion plating, *Thin Solid Films* 334 (1998): 173-177
- [35] Yan Wang, Derek O. Northwood, An investigation into TiN-coated 316L stainless steel as a bipolar plate material for PEM fuel cells, *Journal of Power Sources* 165 (2007): 293–298.
- [36] C. Hsu, M. Chen, K. Lai, *Mater. Sci. Eng. A* 421 (2006): 182–190.
- [37] H.C. Barshilia, M.S. Prakash, A. Poojari, K.S. Rajam, *Thin Solid Films* 460 (2004): 133–142.
- [38] M. Tului, A. Bellucci, S. Bellini, A. Albolino, G. Migliozi; *Thin Solid Films* 520 (2012): 4041–4045.
- [39] F.C. Nascimento, C.E. Foerster, S.L. Rutz da Silva, C.M. Lepienski, C.J. de Mesquita Siqueira, C. Alves Jr, A Comparative Study of Mechanical and Tribological Properties of AISI-304 and AISI-316 Submitted to Glow Discharge Nitriding, *Materials Research* 12[2] (2009): 173-180.
- [40] Li Yajiang, Wang Juan, Zhou Bing, Feng Tao, XRD and TEM analysis of microstructure in the welding zone of 9Cr–1Mo–V–Nb heat-resisting steel *Bull. Mater. Sci.* 25[3] (2002): 213–217.
- [41] Cyster L.A., Grant D.M., Parker K.G., Parker T.L., The effect of surface chemistry and structure of titanium nitride (TiN) films on primary hippocampal cells, *Biomolecular Engineering* 19 (2002): 171-175.
- [42] Tatsuya Matsue, Takao Hanabusa, Yasukazu Ikeuchi, Dependence to processing conditions of structure in TiN films deposited by arc ion plating, *Vacuum* 74 (2004): 647–651.
- [43] Eriko Yamaki-Irisawa, Shunichi Numata, Minoru Takahashi, Corrosion behavior of heat-treated FeAl coated steel in lead-bismuth eutectic under loading, *Progress in Nuclear Energy* 53 (2011): 1066-1072.
- [44] ZHAO Fu-Zhen, ZENG Peng-Hui, JI Sheng-Fu, YANG Xiao, LI Cheng-Yue, Catalytic Combustion of Toluene over $Cu_xCo_{1-x}/Al_2O_3/FeCrAl$ Monolithic Catalyst, *Acta Phys. Chim. Sin.* 26[12] (2010): 3285-3290.