Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Distrib.	Pag.	di
	ADPFISS - LP2 - 059	L	1	71

Titolo

Sviluppo di ricoperture pack cementation a base di Al-Fe per la protezione di materiali strutturali operanti in sistemi nucleari refrigerati a piombo

Ente emittente **CSM**

PAGINA DI GUARDIA

Descrittori

Tipologia del documento: **Rapporto Tecnico**

Collocazione contrattuale: Accordo di programma ENEA-MSE su sicurezza nucleare e reattori di IV generazione

Argomenti trattati: Tecnologie dei Materiali
Caratterizzazione dei Materiali
Generation IV reactors

Sommario

I trattamenti di alluminizzazione rientrano nella famiglia dei rivestimenti di diffusione (diffusion coating). I diffusion coating consistono di un arricchimento superficiale del materiale del substrato con elementi in grado di formare una scaglia protettiva di ossido, ovvero di Al, di Cr e di Si o di loro combinazioni, con profondità da 10 micron fino a 100 micron. Nel processo diffusivo, tali elementi si combinano con i costituenti della lega del substrato a formare intermetallici contenenti livelli significativi degli elementi formatori della scaglia protettiva. I diffusion coating possono essere prodotti con diversi processi, il processo di pack cementation, la tecnologia slurry, il processo CVD (chemical vapour deposition). La microstruttura, l'attività di Al, Cr o Si nel rivestimento, lo spessore del rivestimento dipendono sia dalla composizione della lega di cui è costituito il substrato, che dai parametri del processo di diffusione. I processi diffusivi permettono di rivestire componenti di forma complessa. Poiché richiedono l'esposizione ad alte temperature, trattamenti termici post deposizione potrebbero essere necessari per ripristinare le proprietà originarie del substrato, quali la resistenza a creep ed a fatica.

Note

Rapporto emesso da CSM.

Autori:
A. Bellucci (CSM)

Copia n. **In carico a:**

2			NOME			
			FIRMA			
1			NOME			
			FIRMA			
0	EMISSIONE	19/09/2014	NOME	Massimo Angiolini	NA	Mariano Tarantino
			FIRMA			
REV.	DESCRIZIONE	DATA		CONVALIDA	VISTO	APPROVAZIONE

CSM
Centro Sviluppo Materiali

materials, technology & innovation

Sviluppo di ricoperture pack cementation a base Al-Fe per la protezione di materiali strutturali operanti in sistemi nucleari refrigerati a piombo

Trattamenti di alluminizzazione

A. Bellucci

Roma, Settembre 2014

Committente	ENEA
Progetto n°	Inserisci Testo
Rapporto n°	17299 R

Rapporto Finale

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

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

CSM
Centro Sviluppo Materiali

Sommario

I – Descrizione dell'attività

I.1 - Introduzione ai trattamenti di alluminizzazione pag.2
I.2 - L'attività sperimentale pag.3
I.2.1 – L'impianto di diffusion coating CSM *pag.5*
I.2.2 - Le caratterizzazioni presso CSM *pag.5*

II – Trattamento di alluminizzazione dell'acciaio 15-15TiSS20%CW pag.6

II. 1 – Caratterizzazione dei provini 15 – 15 Ti 20% CW prima del trattamento di alluminizzazione pag.7
II. 2 – Caratterizzazione dei provini 15 – 15 Ti 20% CW dopo il trattamento di alluminizzazione pag.10
II.2.1 - Analisi SEM – EDS *pag.11*
II.2.2 - Analisi XRD *pag.39*
II.2.3 – Misura grano e HV *pag.41*

III - Trattamento di alluminizzazione dell'acciaio 9%Cr (T91) pag.46

III. 1 – Caratterizzazione dei provini 9%Cr prima del trattamento di alluminizzazione pag. 46
III. 2 – Caratterizzazione dei provini 9%Cr dopo il trattamento di alluminizzazione pag. 47
III.2.1 - Analisi SEM – EDS *pag. 48*
III.2.2 - Analisi XRD *pag. 65*
III.2.3 – Misura grano e HV *pag. 67*

IV – Conclusioni pag. 69

I – Descrizione dell'attività

I.1 - Introduzione ai trattamenti di alluminizzazione

I trattamenti di alluminizzazione rientrano nella famiglia dei rivestimenti di diffusione (*diffusion coating*). I diffusion coating consistono di un arricchimento superficiale del materiale del substrato con elementi in grado di formare una scaglia protettiva di ossido, ovvero di Al, di Cr e di Si o di loro combinazioni, con profondità da 10 micron fino a 100 micron. Nel processo diffusivo, tali elementi si combinano con i costituenti della lega del substrato a formare intermetallici contenenti livelli significativi degli elementi formatori della scaglia protettiva.

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

- generazione dei vapori contenenti Al, Cr o Si
- trasporto dei vapori alla superficie del componente da rivestire
- reazione dei vapori con la lega del substrato e processo di diffusione all'interno del substrato

La microstruttura, l'attività di Al, Cr o Si nel rivestimento, lo spessore del rivestimento dipendono sia dalla composizione della lega di cui è costituito il substrato, che dai parametri del processo di diffusione. I processi diffusivi permettono di rivestire componenti di forma complessa. Poiché richiedono l'esposizione ad alte temperature, trattamenti termici post deposizione potrebbero essere necessari per ripristinare le proprietà originarie del substrato, quali la resistenza a creep ed a fatica. Poiché i trattamenti di diffusione sono generalmente eseguiti a temperature inferiori ai 1000 °C, possono essere eseguiti in fornaci tradizionali, senza richiedere quindi grossi investimenti di capitale.

Nel processo *pack cementation*, la superficie dei componenti da trattare viene prima pulita per rimuovere ossidi e contaminanti. Le aree del componente da proteggere dal processo di deposizione vengono opportunamente mascherate. I componenti vengono quindi inseriti in una miscela (*pack*) posta all'interno di un reattore, sigillato o semisigillato, costituita dalla sorgente di Al, Cr o Si, da un sale attivatore, che per reazione con la sorgente genera vapori di Al, Cr o Si, da un eventuale riempitivo inerte (*filler*). Il reattore viene quindi posto all'interno di una fornace e riscaldato in atmosfera inerte. Nella variante *above the pack*, i componenti da rivestire sono posizionati sopra la miscela all'interno di un reattore. I vapori generati all'interno del *pack* raggiungono sia le superfici esterne che quelle interne dei componenti da rivestire, riuscendo a rivestire anche i passaggi interni. .Il vantaggio di questa metodologia di processo, nota anche come *gas phase process*, è inoltre l'assenza di intrappolamento di particelle del pack. Nel processo *slurry*, la deposizione degli elementi formatori del film protettivo di ossido avviene attraverso la deposizione di una *slurry* e successivo trattamento termico di diffusione.

Nel processo CVD, i vapori vengono prodotti in un reattore esterno attraverso la reazione fra gas alogenuri e la lega contente Al, Cr o Si. I componenti da rivestire sono alloggiati in un reattore distinto, dove vengono convogliati i gas generati.

I.2 - L'attività sperimentale

L'attività sperimentale richiesta a CSM ha avuto come oggetto il trattamento di alluminizzazione di substrati in acciaio forniti da ENEA. Gli acciai selezionati da ENEA sono stati:

- 15 – 15 Ti SS 20% CW
- 9%Cr (T91)

L'attività richiedeva lo studio della fattibilità del trattamento di alluminizzazione di entrambi i substrati selezionati, con relativa messa a punto dei parametri di processo e la selezione del substrato più idoneo, con relativa ottimizzazione dei parametri di processo.

La tecnologia di alluminizzazione adottata è stata il processo *above the pack.* Quale lega sorgente di Al è stata selezionata una lega AlCo. Nell'attività di messa a punto e di ottimizzazione dei parametri di processo sono stati variati:

- durata e temperatura del processo di alluminizzazione
- composizione e quantità del sale attivatore (cloruri e fluoruri)
- trattamenti post alluminizzazione per il ripristino delle proprietà microstrutturali del rivestimento

Nella preparazione della superficie dei componenti da rivestire, sono stati variati i parametri del processo di sabbiatura.

La *Figura 1* mostra un esempio dell'aspetto dei provini (substrato: 15 – 15 Ti) prima e dopo trattamenti di sabbiatura superficiale eseguiti a diversi valori di pressione.

Figura 1 – Aspetto della superficie dei provini (esempio substrato: 15 – 15 Ti) prima e dopo trattamenti di sabbiatura a diversa pressione.

Dopo la pulizia ed il trattamento di sabbiatura superficiale, i provini vengono fotografati e pesati. Sono quindi collocati all'interno del reattore di alluminizzazione in posizioni che rendano riconoscibile la natura di ciascun campione. Al termine del trattamento i provini vengono nuovamente fotografati e pesati, al fine di avere una prima valutazione dell'esito del processo di alluminizzazione in termini di uniformità del rivestimento e di quantità di Al catturata dal substrato. Una seconda fase di caratterizzazione più dettagliata consiste in:

- misura del grano
- misura della durezza
- analisi SEM/EDS
- analisi XRD

Tali analisi sono state condotte al CSM e sono di seguito descritte.

I.2.1 – L'impianto di diffusion coating CSM

L'impianto di *diffusion coating* operativo presso CSM è un impianto pensato per l'esecuzione di trattamenti *pack cementation* nella modalità *above the pack*. Esso opera in flusso di gas inerte (Ar).

La miscela (*pack*), costituita dalla lega di Al e dal sale attivatore, è posta all'interno di un cestello (*retort*), sotto la griglia porta campioni. I campioni da trattare sono collocati sopra la griglia del cestello (*above the pack*) che, una volta chiuso (modalità semi *sealed*) viene posto all'interno del forno. Questo è dotato di termocoppie che misurano e controllano la temperatura del processo. Il flusso di gas è misurato e controllato attraverso un sistema di trasduttori. La *Figura 2* mostra il cestello porta campioni (sopra) ed il forno (sotto).

I.2.2 - Le caratterizzazioni presso CSM

Al fine di permettere la messa a punto dei trattamenti di alluminizzazione dei due acciai forniti da ENEA, presso CSM sono state condotte delle caratterizzazioni pre e post trattamento per definire la microstruttura del substrato e del rivestimento. In particolare:

- analisi SEM – EDS
- analisi XRD
- analisi grano e durezza

L'analisi SEM – EDS è stata eseguita sui campioni alluminizzati dopo opportuna preparativa metallografica della sezione dei provini. La preparativa metallografica dei provini viene eseguita secondo la norma ASTM E3 – 11. L'analisi SEM – EDS secondo la procedura UNI 3137 – 65.

L'analisi XRD è stata eseguita sui campioni pre e post trattamento di alluminizzazione con configurazione Bragg – Brentano e sorgente Co, al fine di minimizzare l'effetto della fluorescenza del substrato in acciaio.

L'analisi della dimensione del grano del substrato pre e post trattamento di alluminizzazione è stata eseguita sui campioni preparati metallograficamente (ASTM E3 – 11) e sottoposti ad opportuno attacco chimico per evidenziare il grano del substrato attraverso analisi al microscopio ottico, secondo le norme ASTM 407, ASTM E112, UNI 3137 – 65, ASTM E384.

Sono state infine eseguite misure di durezza HV, sia nel centro del substrato che di profilo in prossimità della superfice alluminizzata (ASTM E – 384).

Dall'analisi SEM – EDS e XRD vengono identificati la microstruttura, la composizione chimica (semiquantitativa) e le fasi del rivestimento. La misura del grano e della durezza del substrato permette di verificare che la microstruttura del substrato non sia stata danneggiata dal trattamento di alluminizzazione. Questo infatti espone i componenti ad alta temperatura e può rendere necessaria l'adozione di opportuni trattamenti termici post alluminizzazione per il ripristino della microstruttura del substrato.

Figura 2 – Impianto diffusion coating presso CSM (sotto) e dettaglio retort (sopra)

II - Trattamento di alluminizzazione dell'acciaio 15 – 15 Ti SS 20% CW

La lamina di 15 – 15 Ti SS 20% CW acquisita da ENEA si presentava di aspetto disuniforme, presumibilmente per effetto del trattamento di laminazione a freddo subito dall'acciaio (20% CW). Nel taglio della lamina per la preparazione dei provini da sottoporre a trattamento di alluminizzazione si sono distinte due direzioni di taglio, perpendicolare e longitudinale alla direzione di laminazione. Le due famiglie di campioni così prodotte sono state denominate A e B. La Figura 3 e la Figura 4 mostrano l'aspetto della lamina di 15 – 15 Ti SS 20% CW secondo le due direzioni A e B.

Nella procedura di taglio per la preparazione dei campioni A e B sono state prime rimosse le parti irregolari presenti nella lamina acquisita, quindi si è proceduto al taglio di campioni rettangolari regolari di spessore 3 mm. La rugosità richiesta è stata RA 3,4.

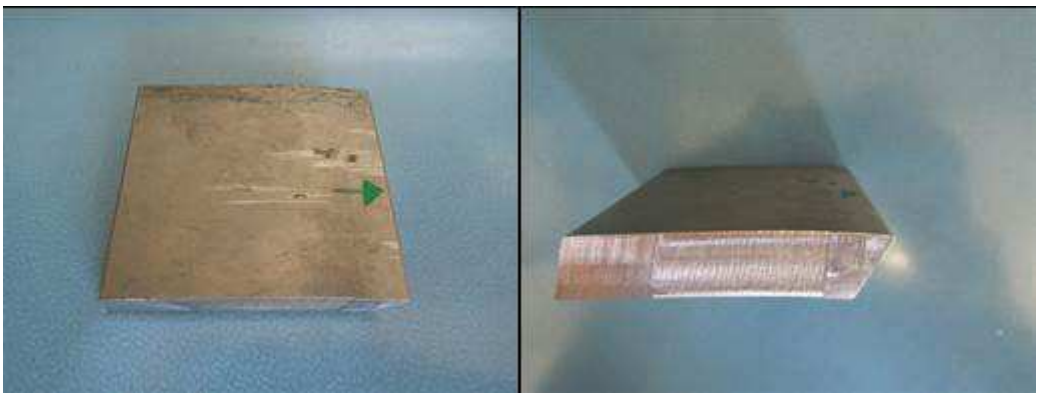


Figure 3 – provini A

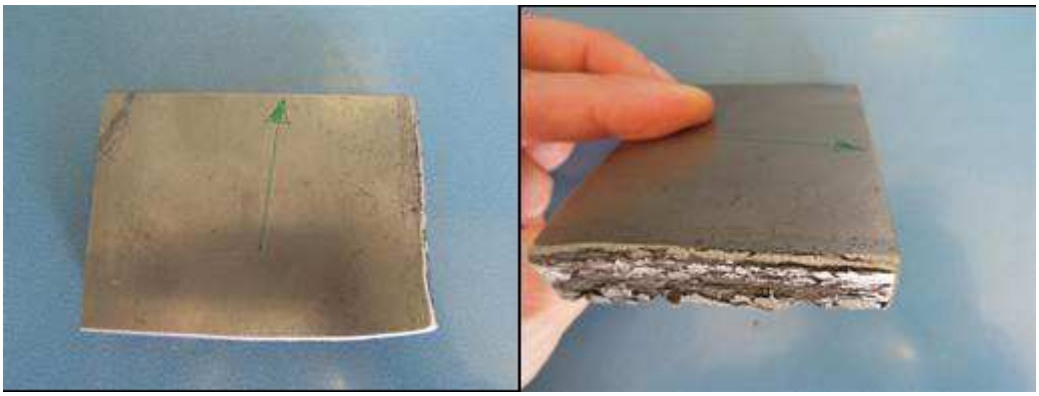


Figure 4 – Provini B

Prima di procedere alla messa a punto dei parametri del processo di alluminizzazione, i provini in 15 – 15 Ti SS 20% CW delle due famiglie A e B sono stati sottoposti ad analisi XRD, analisi della misura del grano e della durezza del substrato.

II. 1 – Caratterizzazione dei provini 15 – 15 Ti 20% CW prima del trattamento di alluminizzazione

La Figura 5 riporta immagini acquisite al MO relative all'analisi del grano del substrato 15 – 15 Ti 20% CW per i provini di tipo A. Nella figura 5 è evidenziata la presenza nel substrato di zone ricristallizzate accanto a zone non ricristallizzate. Il dettaglio di queste due regioni è riportate nelle immagini 5a e 5b (parte superiore della figura 5).

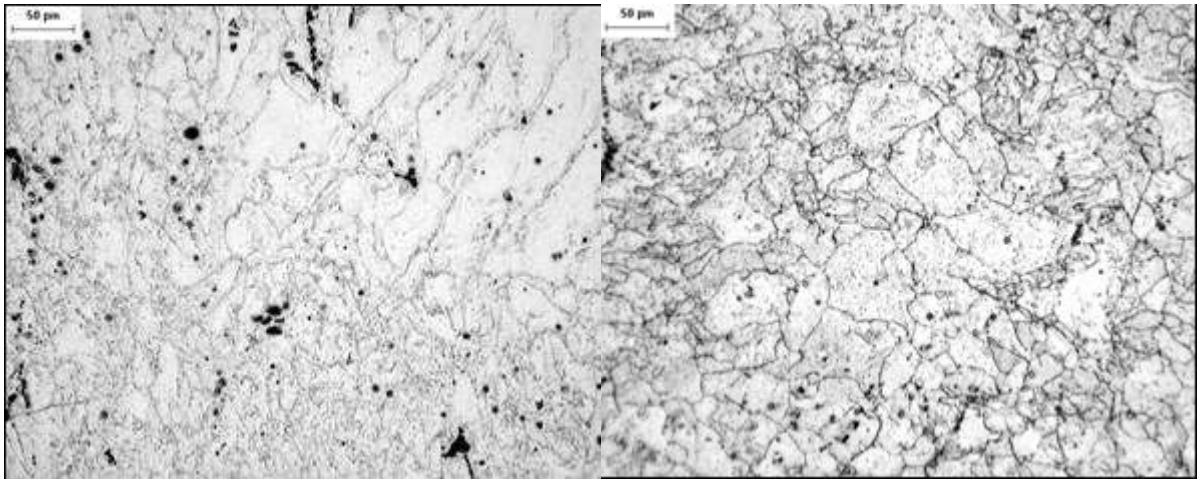


Figura 5a (sinistra) e 5b(destra) – Provino A _ 20X1

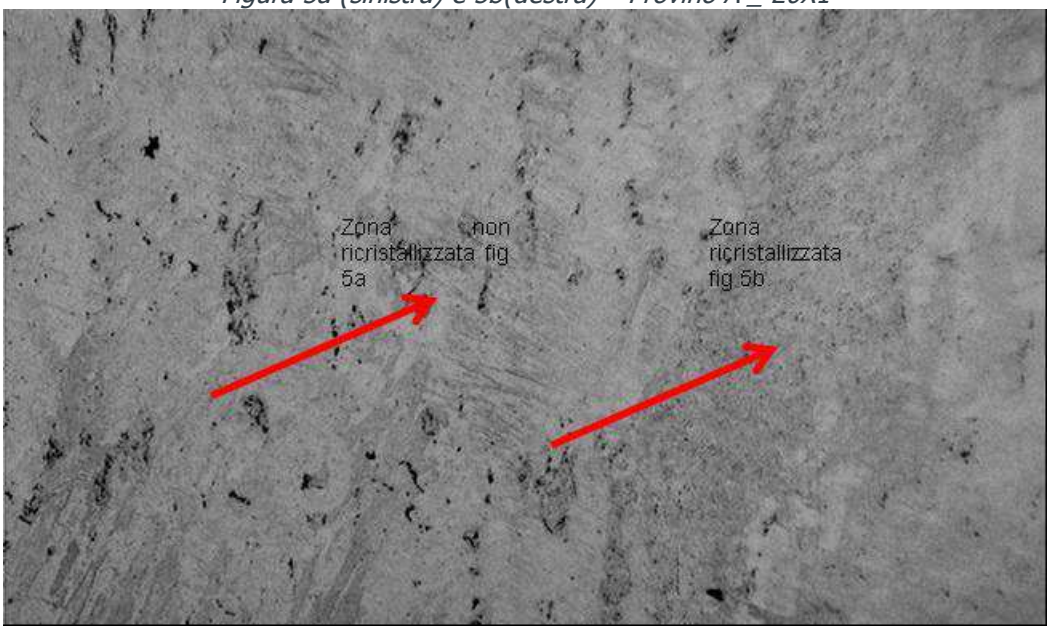


Figura 5 – Analisi grano provino A _ 5X0.8: immagi MO

La Figura 6 mostra la stessa analisi eseguita per i provini 15 – 15 Ti 20% CW di tipo B. Anche in questo caso sono state evidenziate nel substrato zone ricristallizzate accanto a zone non ricristallizzate. Il dettaglio di queste due regioni è riportate nelle immagini 6a e 6b (parte alta della Figura 6).

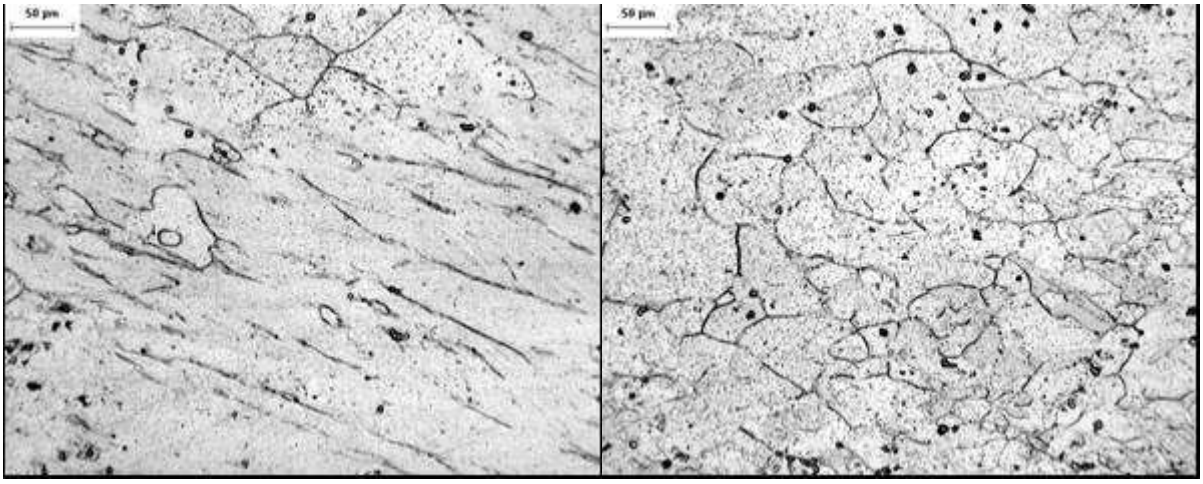


Figura 6a (sinistra) e 6b(destra) – Provino B _ 20X1

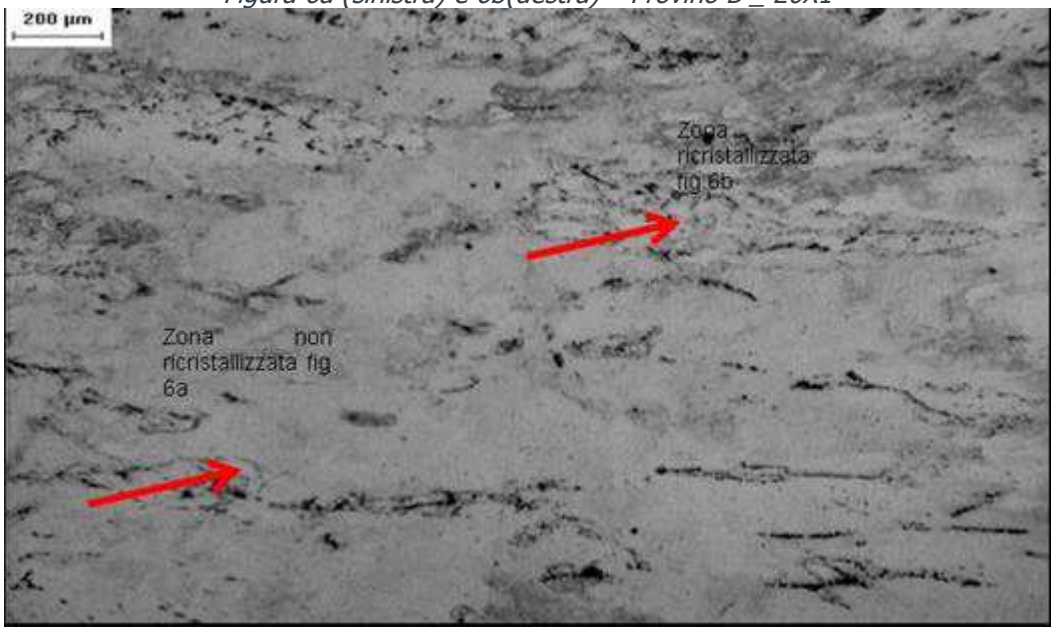


Figura 6 – Analisi grano provino B _ 5X0.8: immagini MO

La Figura 7 e la Figura 8 riportano i difrattogrammi relativi rispettivamente ai campioni A e B, acquisiti per evidenziare le differenze di profilo picco relative alle due tipologie di campioni. Nelle Figure è indicata la fase identificata per entrambe le tipologie di substrato, riportata sia come composizione che come numero di scheda corrispondente nel database.

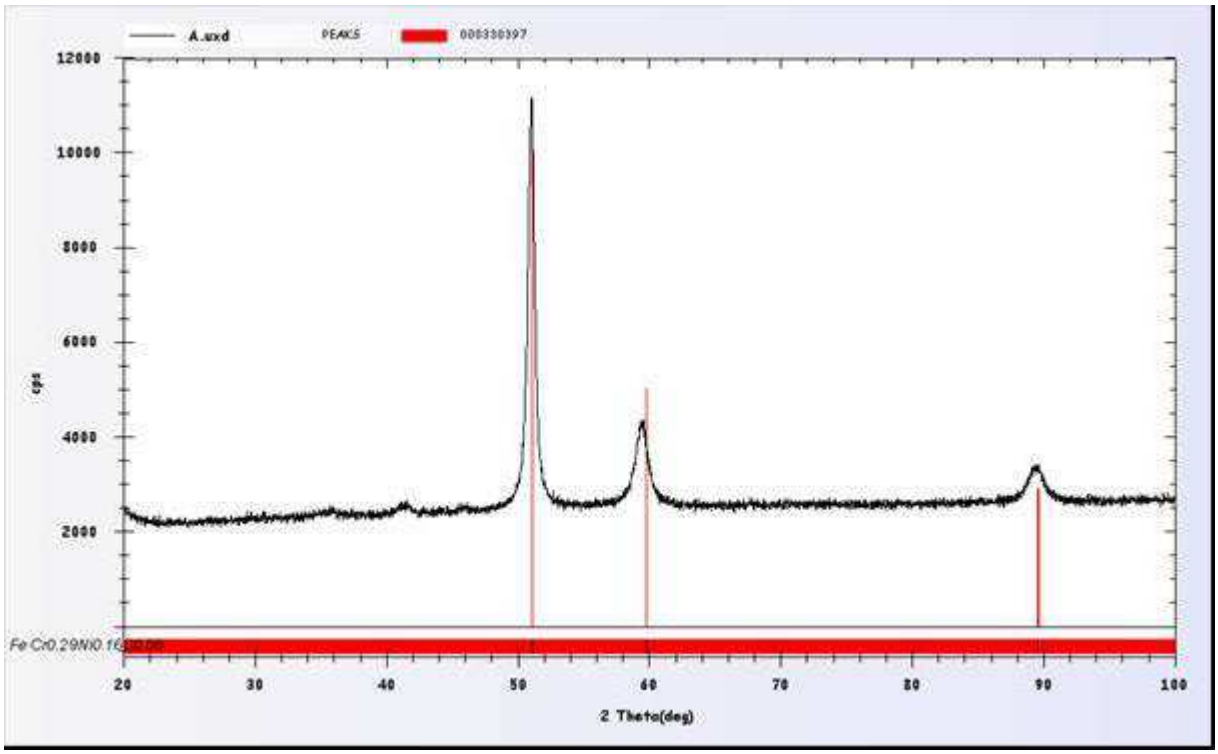


Figura 7 – Analisi XRD campione A

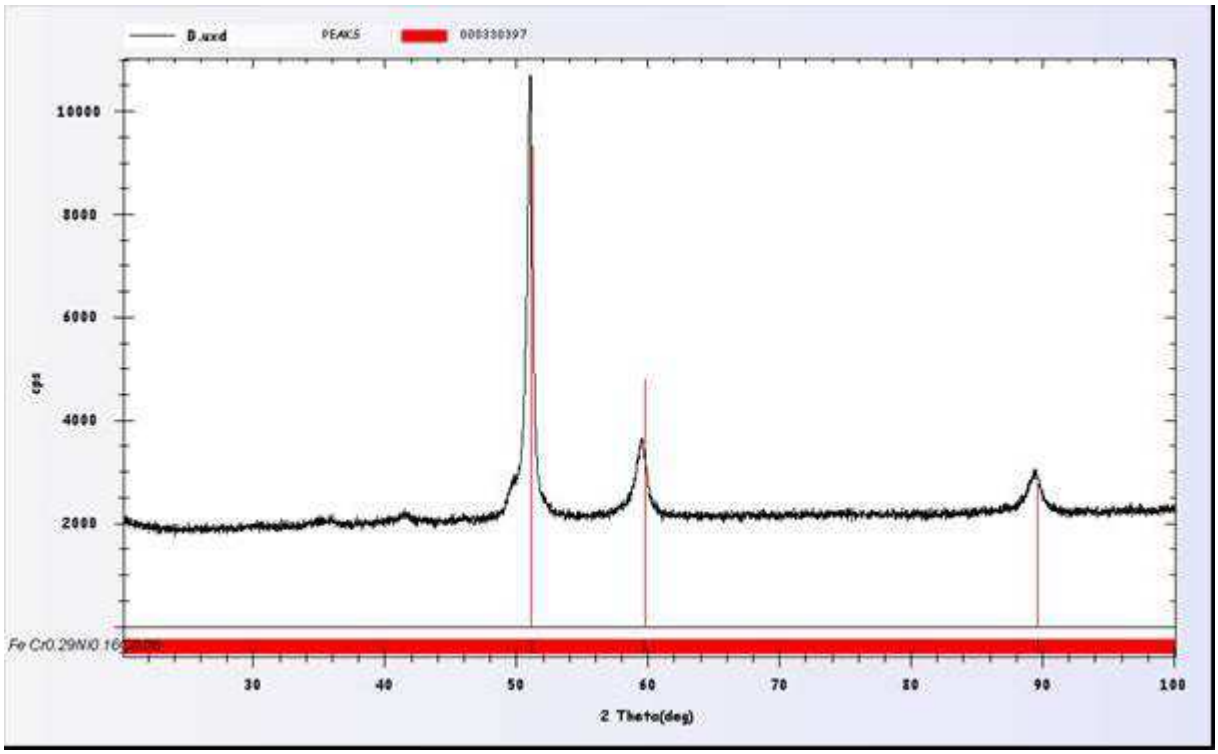


Figura 8 – Analisi XRD campione B

Il valore di durezza dell'acciaio è riportato nel paragrafo II.2.3, in comparazione con i dati relativi ai campioni sottoposti a trattamento di alluminizzazione

II. 2 – Caratterizzazione dei provini 15 – 15 Ti 20% CW dopo il trattamento di alluminizzazione

La campagna di alluminizzazione del substrato 15 – 15 Ti 20% CW ha permesso di definire i parametri di processo che consentono di ottenerne l'arricchimento superficiale in Al. La Figura 9 mostra il confronto dell'aspetto dei provini prima e dopo il trattamento di alluminizzazione.

La figura 10 mostra l'effetto dei parametri del processo di alluminizzazione sulla quantità di Al catturata dai campioni, espressa come incremento percentuale in peso. In particolare, essa si riferisce alla possibilità di controllare l'arricchimento in Al attraverso la variazione della durata del processo di diffusione (processo 1 e processo 2) e della composizione chimica del sale attivatore (processo 3). Sono riportati i valori medi misurati per l'incremento percentuale in peso per entrambe le tipologie di provini trattati.

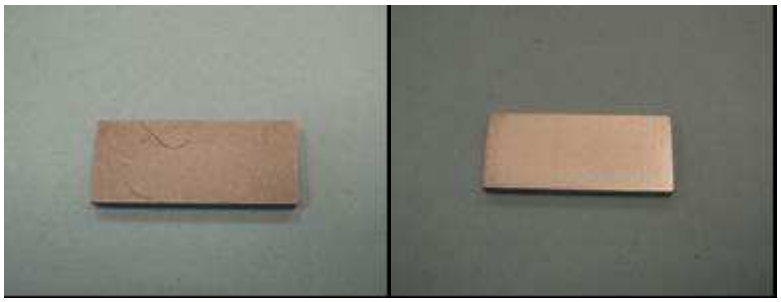


Figura 9 – Aspetto dei provini prima (sinistra) e dopo (destra) il trattamento di alluminizzazione

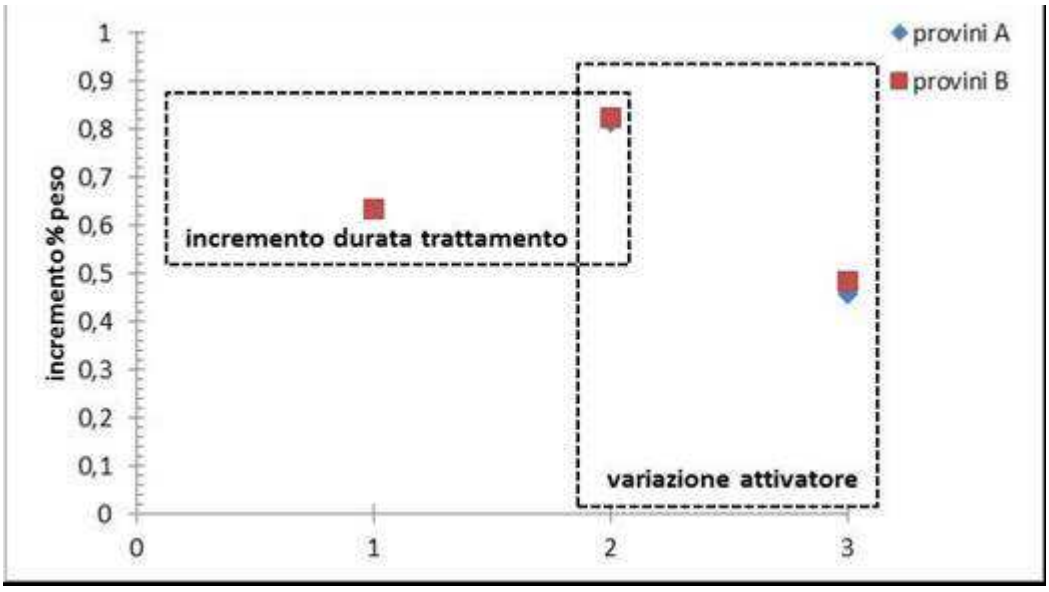


Figura 10 – Effetto della variazione dei parametri di processo sull'arricchimento in Al dei campioni

II.2.1 - Analisi SEM - EDS

L'analisi SEM – EDS sotto riportata si riferisce al confronto dei risultati dei processi di alluminizzazione 1 e 2 mostrati in Figura 10, ovvero campioni trattati con medesima quantità dello stesso sale attivatore, ma raddoppiando la durata del processo.

Le Figure 11 – 23 mostrano l'analisi SEM – EDS della sezione metallografica di un provino trattato secondo i parametri del processo 1, le Figure 24 – 36 mostrano i risultati della stessa tipologia di analisi riferita alla sezione metallografica di un provino trattato secondo i parametri del processo 2.

L'analisi SEM è stata eseguita nelle due modalità elettroni secondari e retrodiffusi, con ingrandimenti da 100X a 15000X.

Le immagini a basso ingrandimento verificano l'uniformità dell'arricchimento in Al lungo la superfice. Le immagini acquisite a più alti valori di ingrandimento verificano la struttura dello strato alluminizzato. Questo è infatti tipicamente costituito da due strati: uno strato esterno, denominato in genere *outer layer*, più ricco in Al ed uno strato interno, denominato *inner layer* o *interdiffusion layer*, più povero in Al e tipicamente ricco di precipitati e fasi secondarie, generati da processi di interdiffusione. L'analisi EDS è stata acquisita per determinare sia la composizione dell'*outer* che dell'*inner layer*, dei precipitati e delle fasi secondarie. Nelle Figure sottostanti sono riportati sia gli spettri dell'analisi EDS, a mostrare i diversi elementi identificati nei vari punti attraverso la sezione dello strato alluminizzato, che le tabelle con i risultati dell'analisi chimica semiquantitativa.

I risultati dell'analisi SEM – EDS indicano che:

- lo strato alluminizzato presenta uno spessore di circa 100 micron
- nel processo 1 si ottiene un arricchimento in Al nell'*outer layer* pari a circa 30 wt% mentre nel caso del processo 2 questo aumenta a circa 33 wt%
- l'*inner layer* risulta costituito da precipitati e fasi secondarie, in particolare precipitati di AlN e fase NiAl;
- occasionalmente è stato possibile identificare precipitati di ossido di Al e particelle intrappolate nell'*outer layer* di fluoruro di Al, originate dal sale attivatore

Al maggiore incremento in Al dell'*outer layer* si associa una maggiore fragilità di questo.

Analisi SEM – EDS processo 1

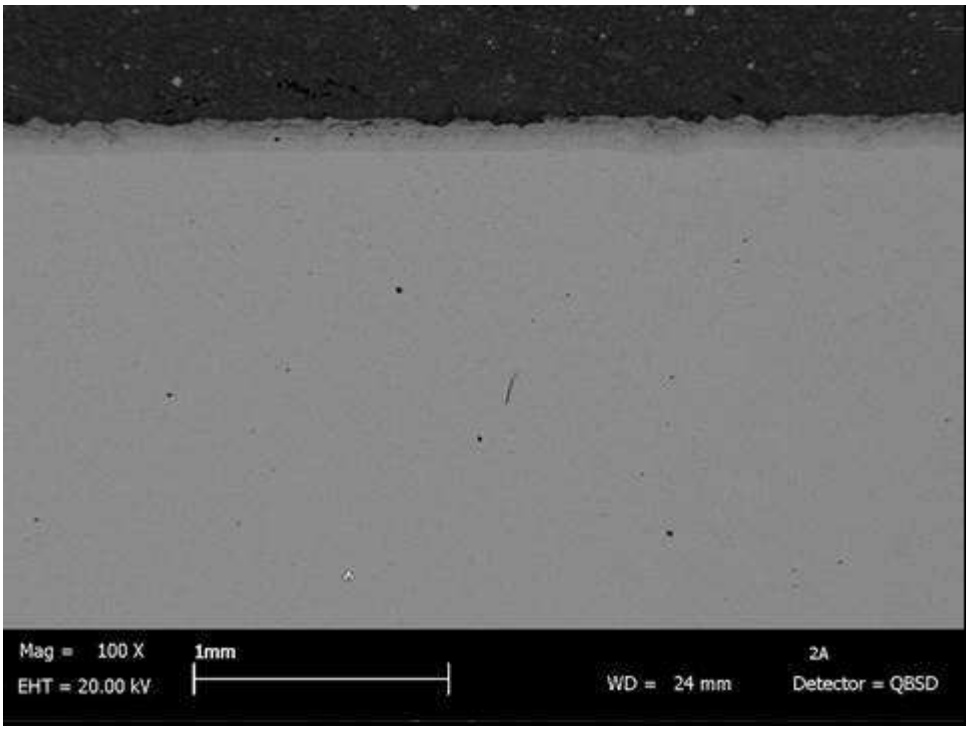


Figura 11 – Campione 2A_100X (processo 1)

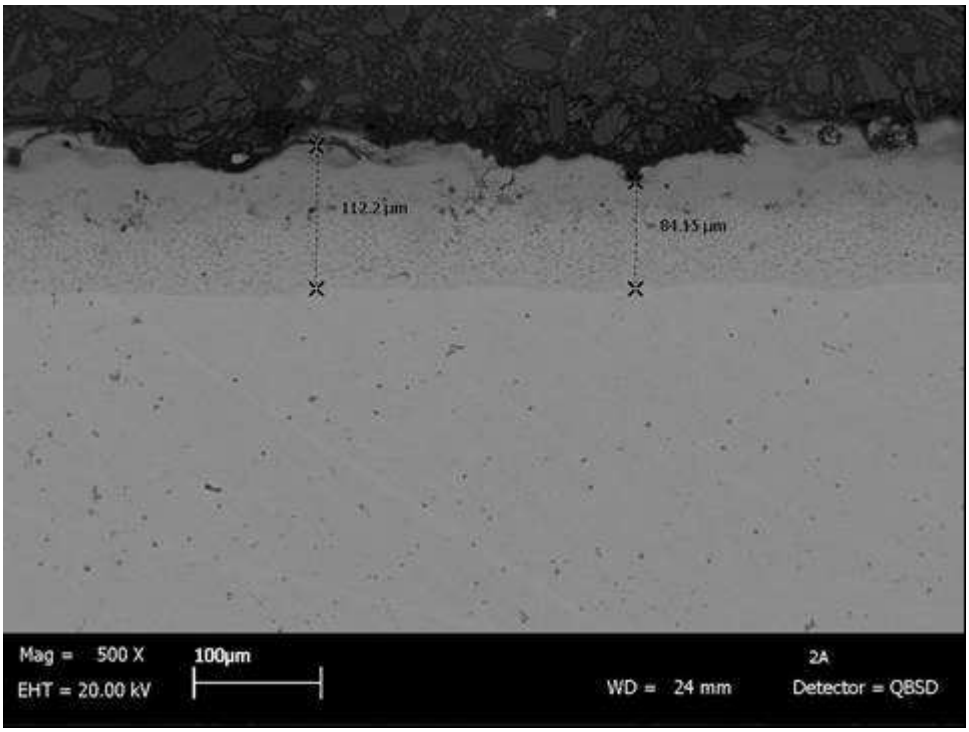


Figura 12 – Campione 2A_500X (processo 1)

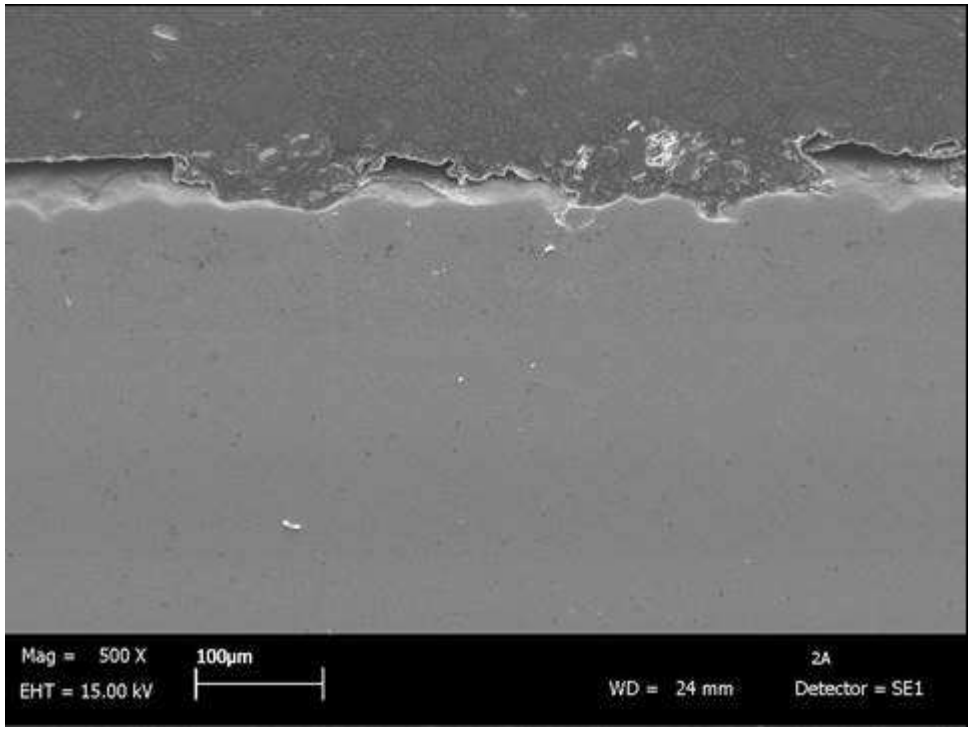


Figura 13 – Campione2A_500X (processo 1)

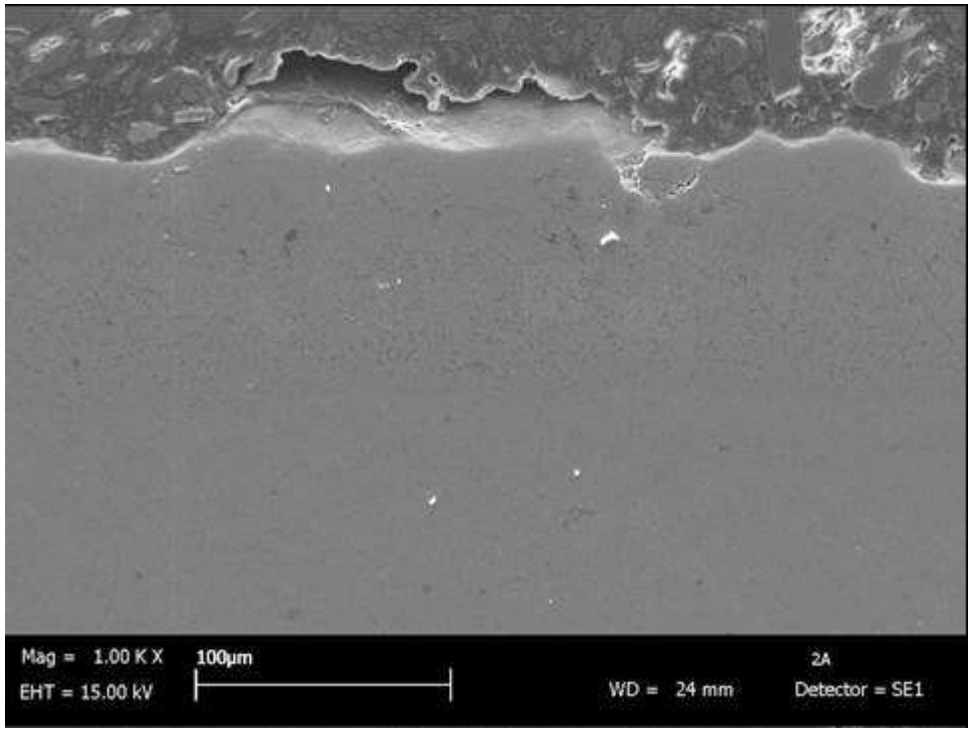


Figura 14 – Campione 2A_1000X (processo 1)

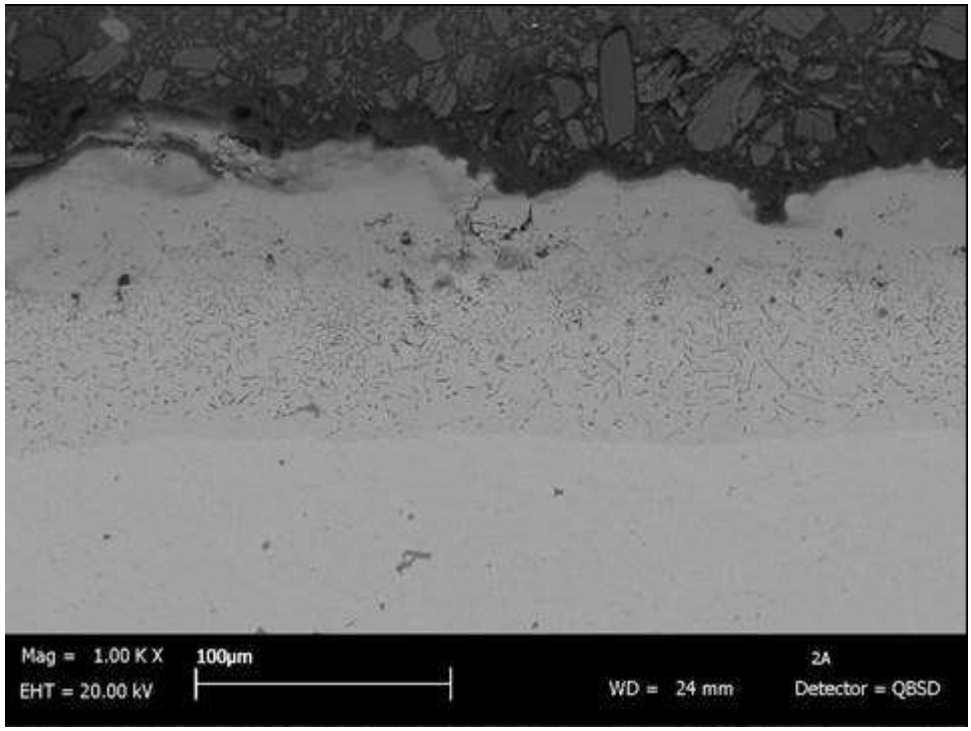


Figura 15 - Campione 2A_1000X (processo 1)

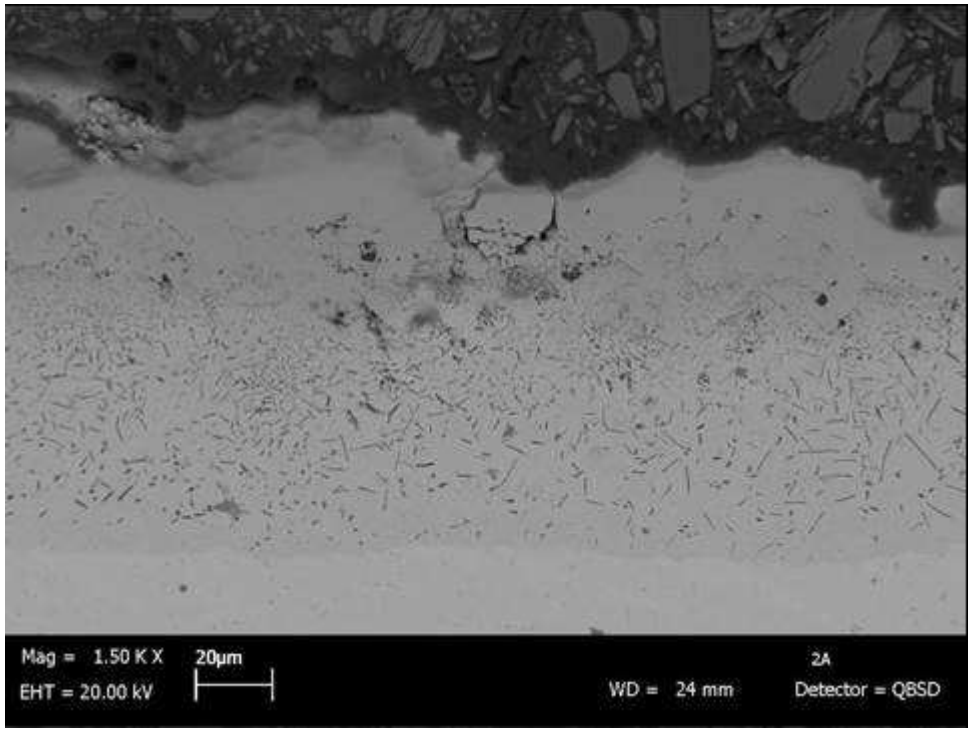
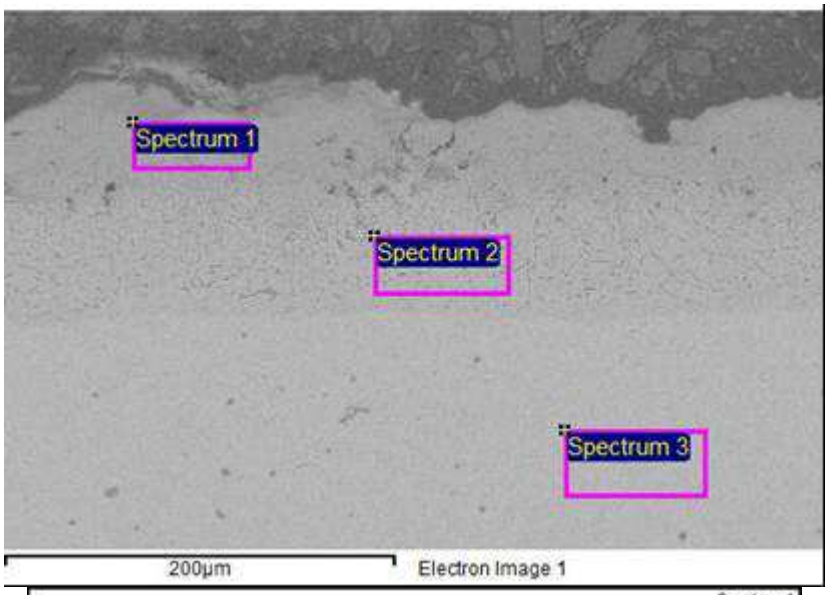
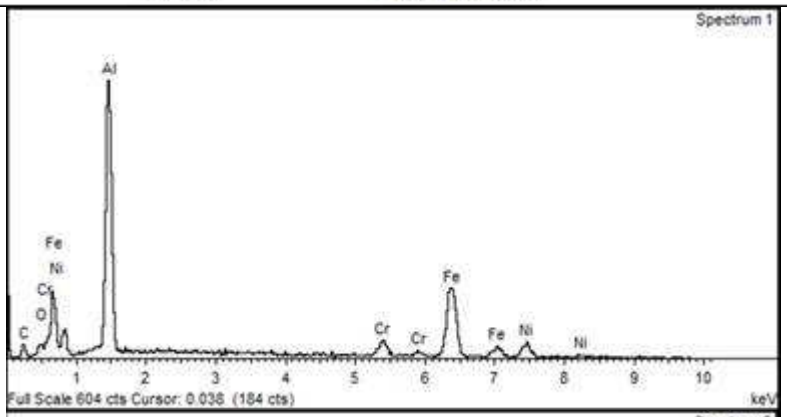
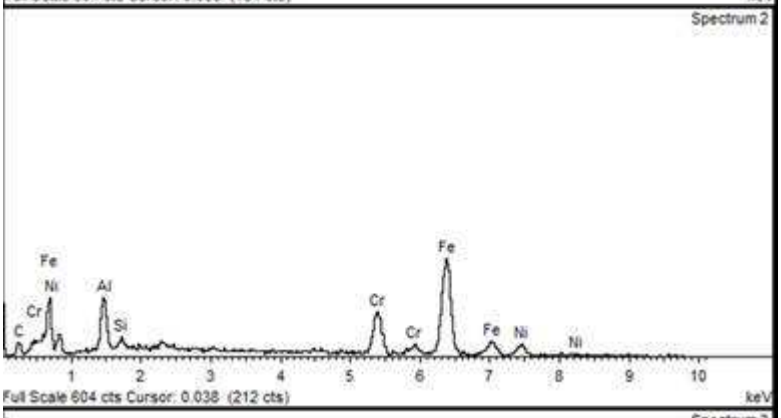
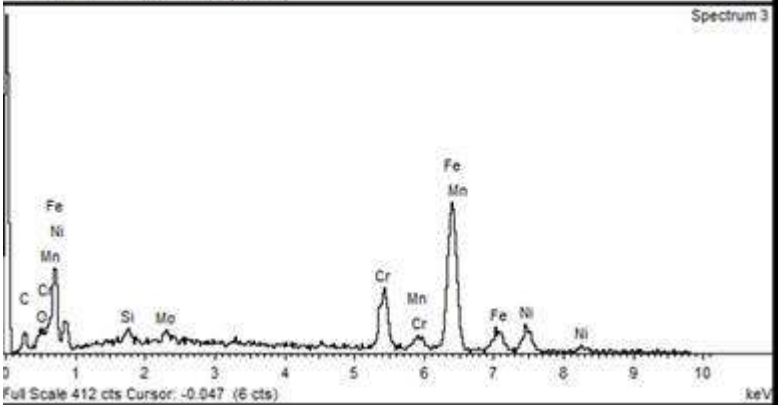


Figura 16 – Campione 2A_1500X (processo 1)


Spectrum 1
Spectrum 2
Spectrum 3
200µm
Electron Image 1

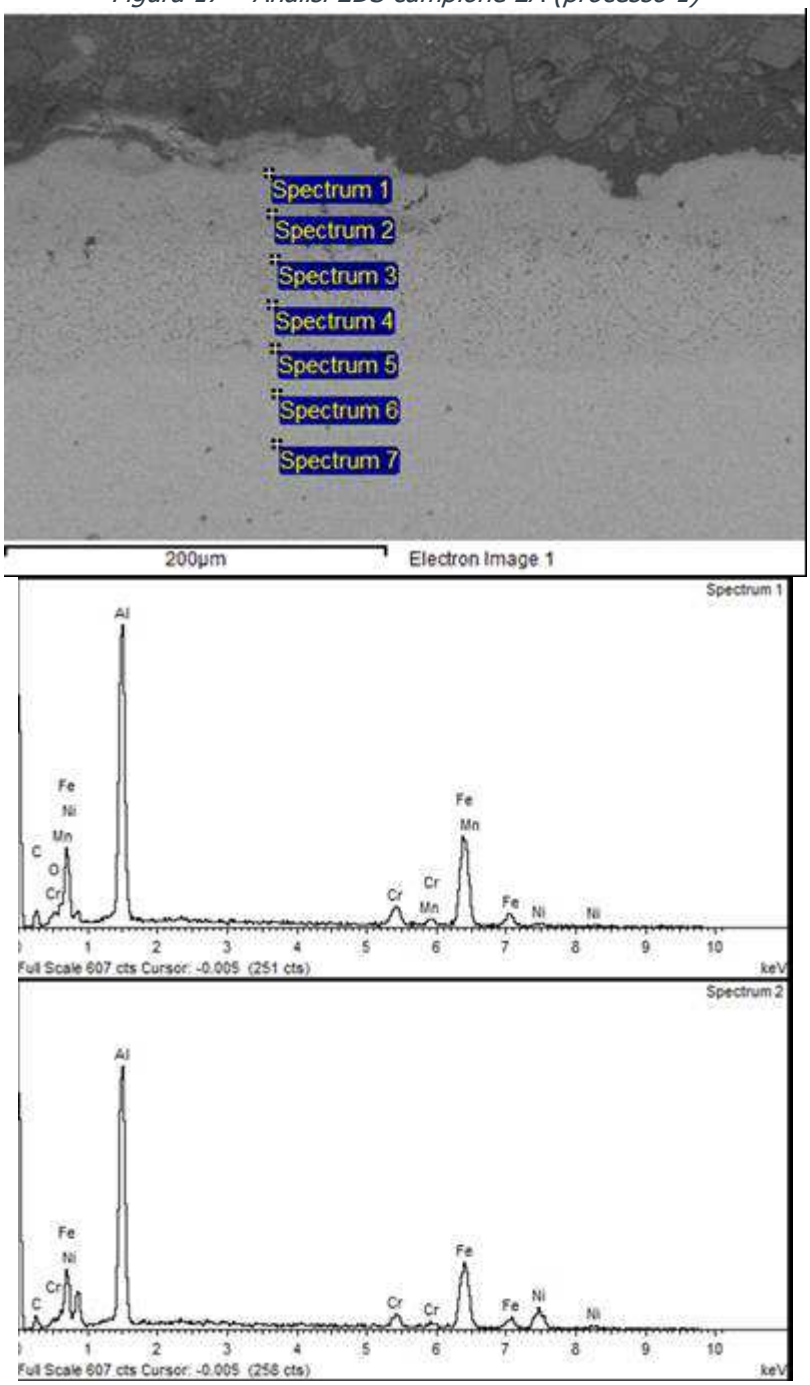

Spectrum 1
Al
Fe
Ni
Cr
O
C
Cr
Cr
Fe
Fe
Ni
Ni
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Full Scale 604 cts Cursor: 0.038 (184 cts)
keV

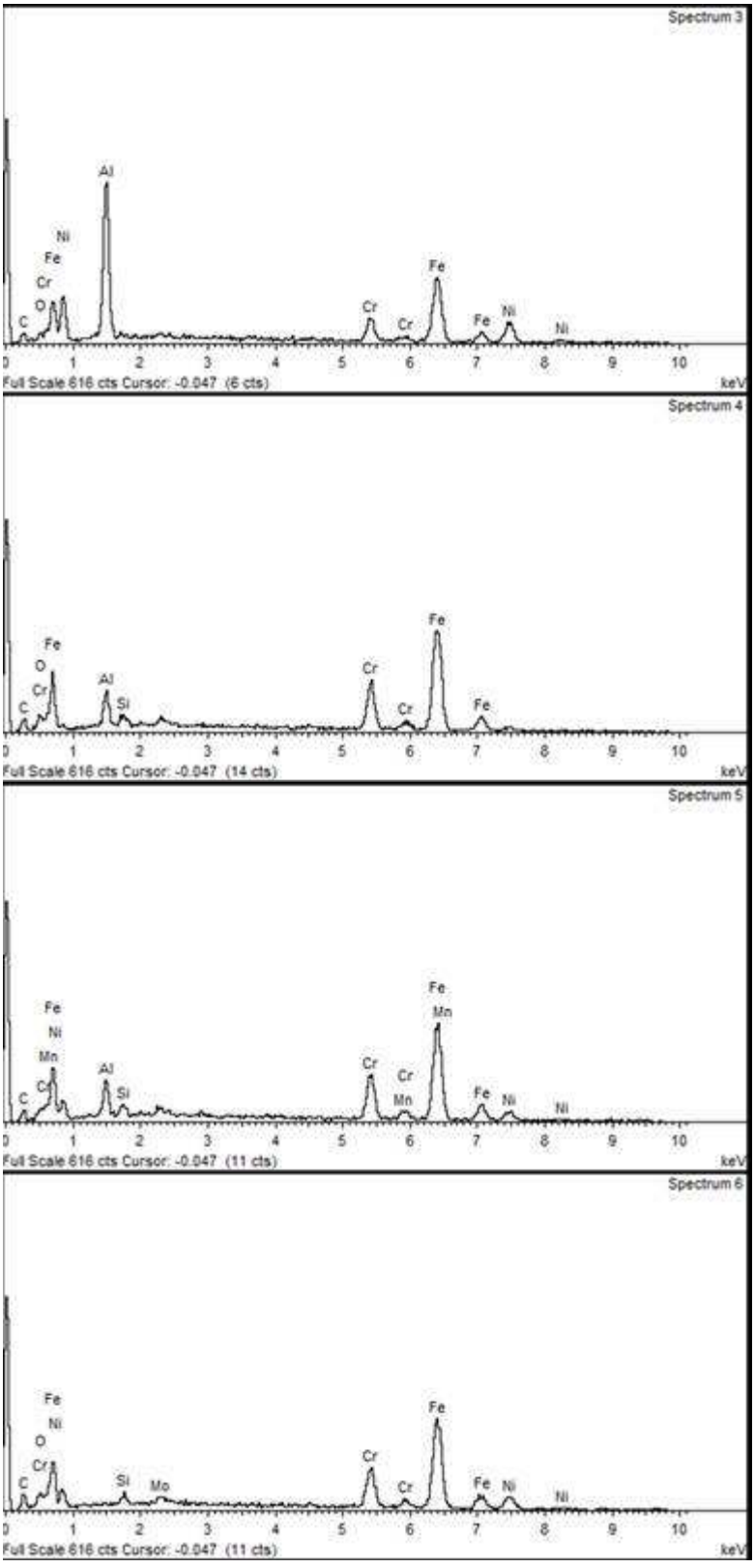

Spectrum 2
Fe
Ni
Al
Cr
C
Si
Cr
Cr
Fe
Fe
Ni
Ni
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Full Scale 604 cts Cursor: 0.038 (212 cts)
keV

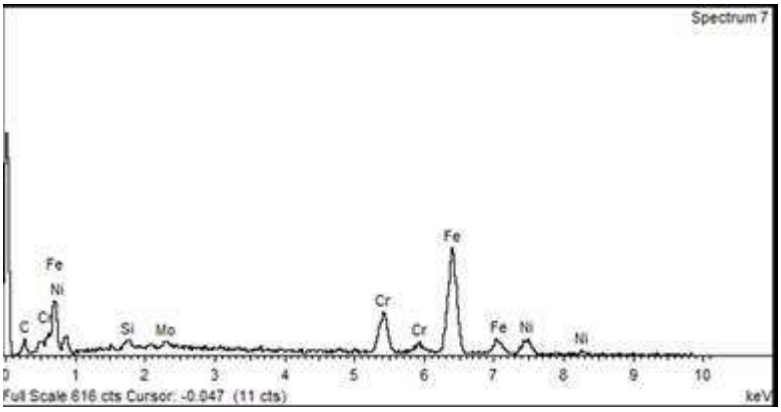

Spectrum 3
Fe
Mn
Fe
Ni
Mn
C
Cr
O
Si
Mo
Cr
Mn
Cr
Fe
Fe
Ni
Ni
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Full Scale 412 cts Cursor: -0.047 (6 cts)
keV

Spectrum	In stats.	O	Al	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo	Total
Spectrum 1	Yes	2.39	29.70		5.73		47.21	14.97		100.00
Spectrum 2	Yes		6.57	1.22	16.24		64.65	11.33		100.00
Spectrum 3	Yes	1.71		0.90	14.00	1.94	63.68	15.53	2.24	100.00
Max.		2.39	29.70	1.22	16.24	1.94	64.65	15.53	2.24	
Min.		1.71	6.57	0.90	5.73	1.94	47.21	11.33	2.24	

Figura 17 – Analisi EDS campione 2A (processo 1)




Spectrum 3
Al
Ni
Fe
Cr
O
C
Cr
Cr
Fe
Fe
Ni
Ni
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Full Scale 616 cts Cursor: -0.047 (6 cts)
keV
Spectrum 4
Fe
O
Cr
C
Al
Si
Cr
Cr
Fe
Fe
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Full Scale 616 cts Cursor: -0.047 (14 cts)
keV
Spectrum 5
Fe
Ni
Mn
C
Al
Si
Cr
Cr
Mn
Fe
Mn
Fe
Ni
Ni
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Full Scale 616 cts Cursor: -0.047 (11 cts)
keV
Spectrum 6
Fe
Ni
O
Cr
C
Si
Mo
Cr
Cr
Fe
Fe
Ni
Ni
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Full Scale 616 cts Cursor: -0.047 (11 cts)
keV



Spectrum	In stats.	O	Al	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo	Total
Spectrum 1	Yes	1.61	30.88		6.62	1.97	55.39	3.53		100.00
Spectrum 2	Yes		30.61		4.93		43.70	20.75		100.00
Spectrum 3	Yes	1.50	20.54		9.43		44.47	24.06		100.00
Spectrum 4	Yes	2.23	4.15	1.17	18.01		74.44			100.00
Spectrum 5	Yes		4.41	1.30	16.73	2.08	64.59	10.89		100.00
Spectrum 6	Yes	2.16		1.02	16.25		63.81	14.38	2.38	100.00
Spectrum 7	Yes			0.87	15.19		65.82	15.85	2.27	100.00
Max.		2.23	30.88	1.30	18.01	2.08	74.44	24.06	2.38	
Min.		1.50	4.15	0.87	4.93	1.97	43.70	3.53	2.27	

Figura 18 – Analisi SEM – EDS campione 2A (processo 1)

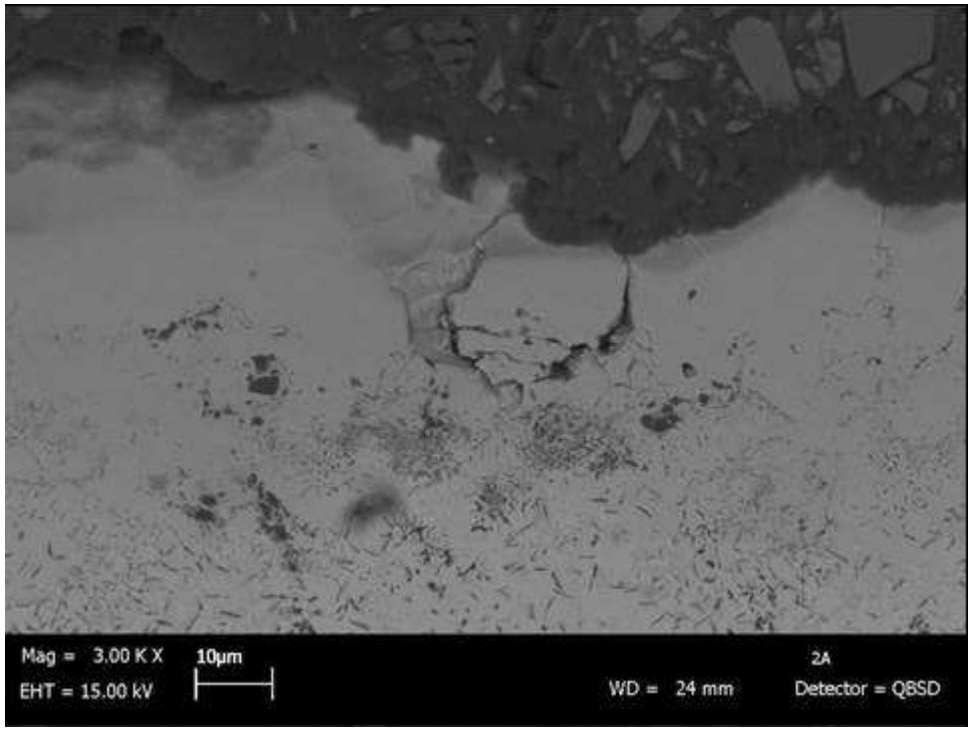
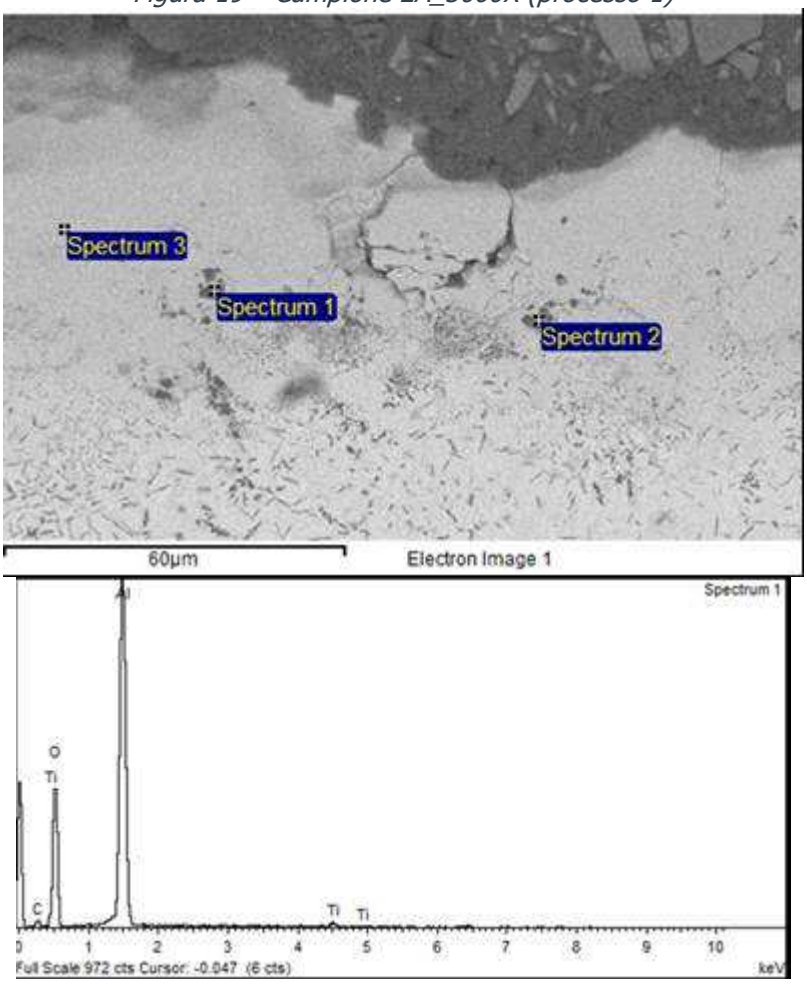
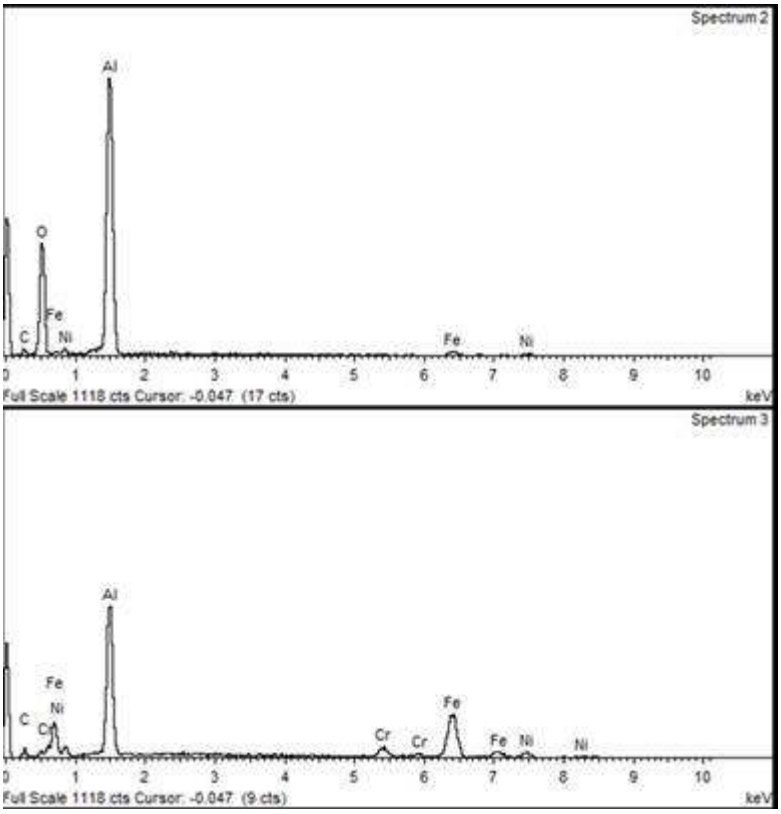


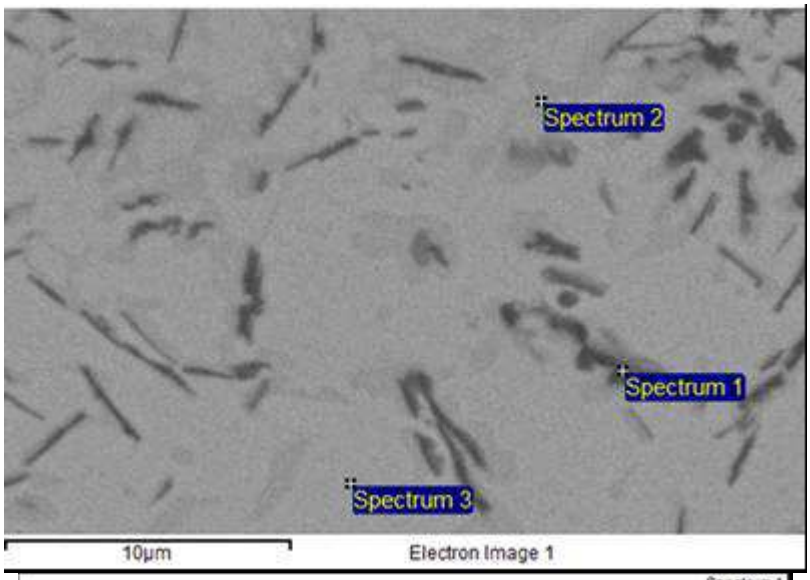
Figura 19 – Campione 2A_3000X (processo 1)

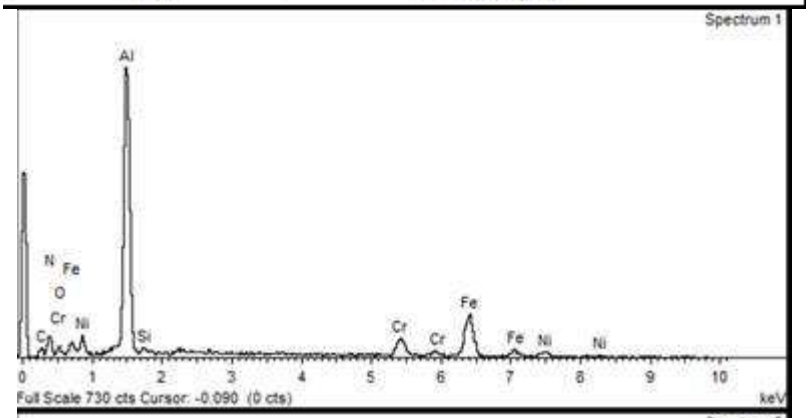


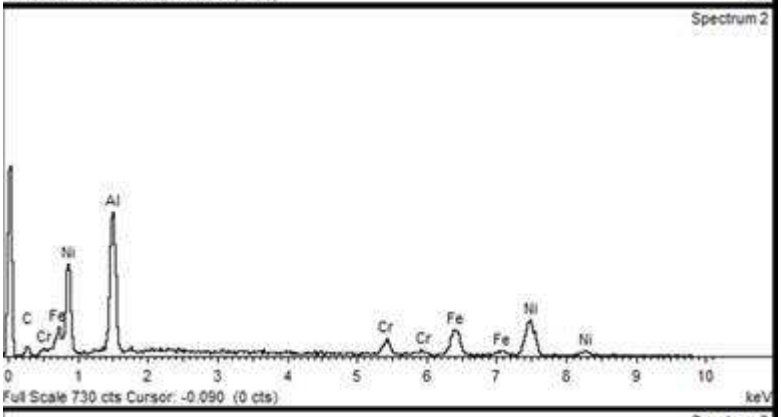


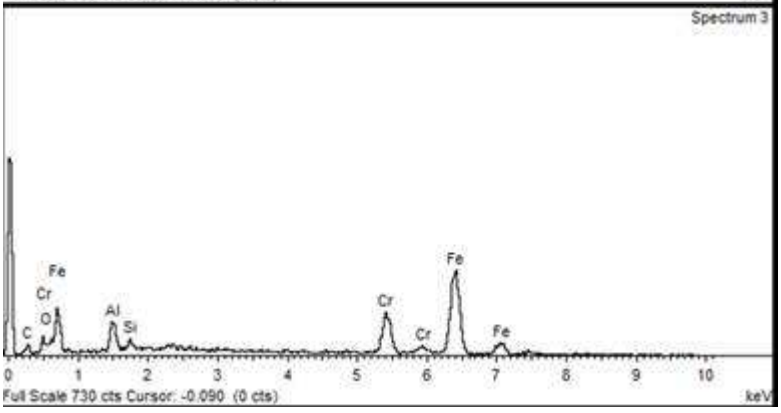
Spectrum	In stats.	O	Al	Ti	Cr	Fe	Ni	Total
Spectrum 1	Yes	50.14	47.98	1.88				100.00
Spectrum 2	Yes	44.12	46.88			5.06	3.95	100.00
Spectrum 3	Yes		31.20		6.82	52.26	9.72	100.00
Max.		50.14	47.98	1.88	6.82	52.26	9.72	
Min.		44.12	31.20	1.88	6.82	5.06	3.95	

Figura 20 - Analisi EDS Campione 2A (processo 1)


Spectrum 2
Spectrum 1
Spectrum 3
10µm
Electron Image 1


Spectrum 1
Al
N
Fe
O
Cr
Ni
C
Si
Cr
Cr
Fe
Fe
Ni
Ni
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Full Scale 730 cts Cursor: -0.090 (0 cts)
keV


Spectrum 2
Al
Ni
C
Fe
Cr
Cr
Cr
Fe
Fe
Ni
Ni
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Full Scale 730 cts Cursor: -0.090 (0 cts)
keV


Spectrum 3
Fe
Cr
O
C
Al
Si
Cr
Cr
Fe
Fe
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Full Scale 730 cts Cursor: -0.090 (0 cts)
keV

Spectrum	In stats.	N	O	Al	Si	Cr	Fe	Ni	Total
Spectrum 1	Yes	14.52	3.61	33.95	0.60	8.73	32.54	6.04	100.00
Spectrum 2	Yes			22.93		7.14	19.98	49.94	100.00
Spectrum 3	Yes		1.73	4.64	1.24	18.80	73.59		100.00
Max.		14.52	3.61	33.95	1.24	18.80	73.59	49.94	
Min.		14.52	1.73	4.64	0.60	7.14	19.98	6.04	

Figura 21 – Analisi EDS campione 2A (processo 1)

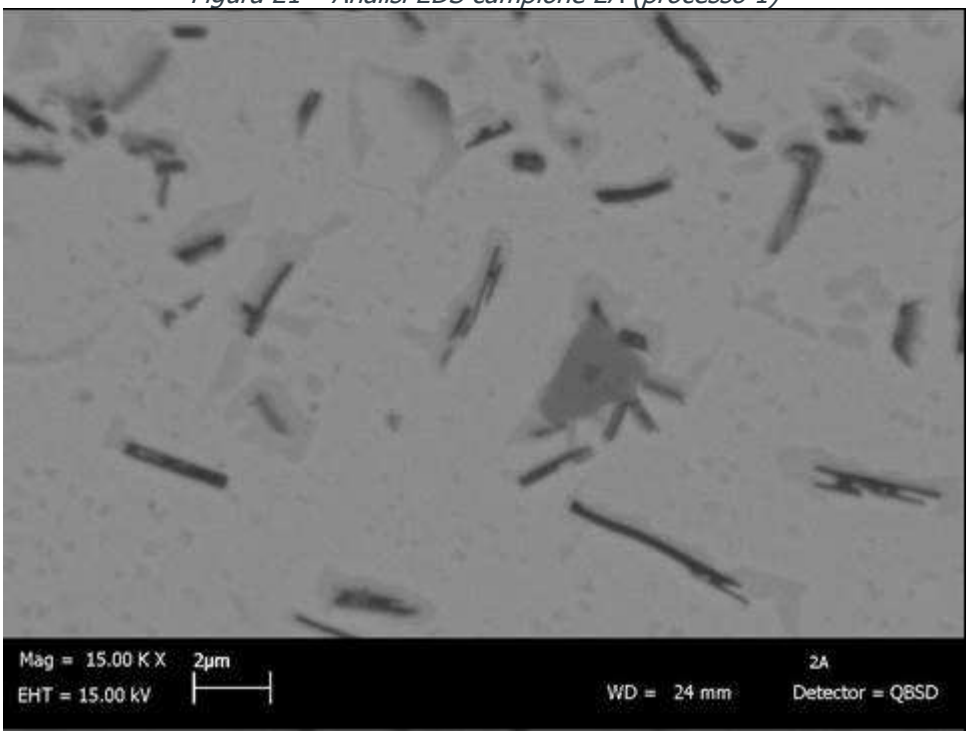
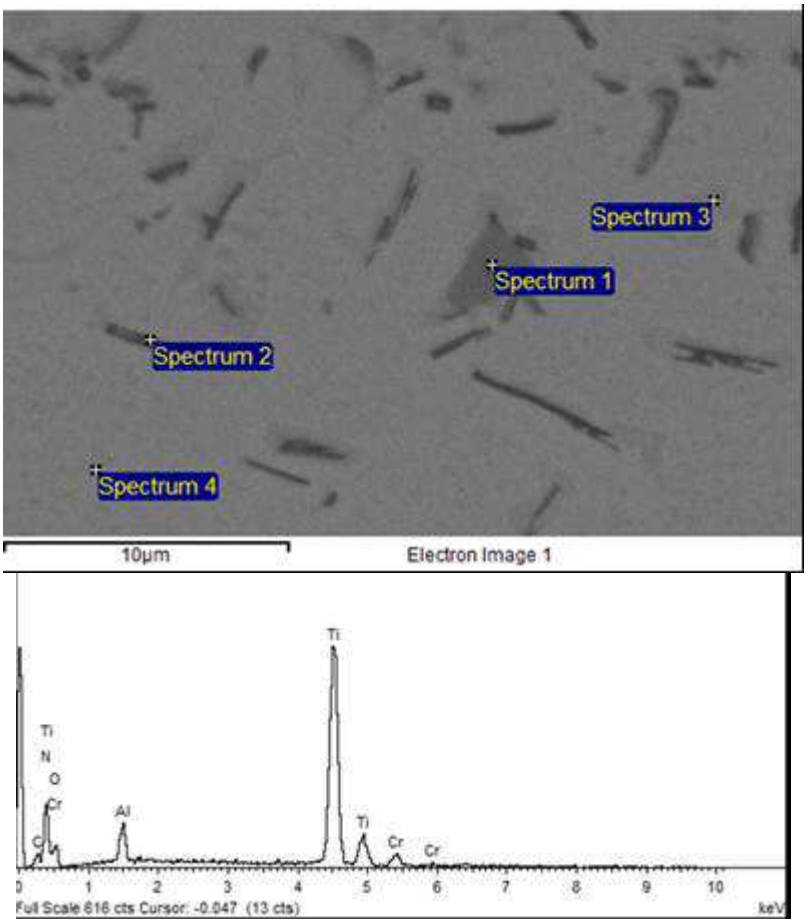
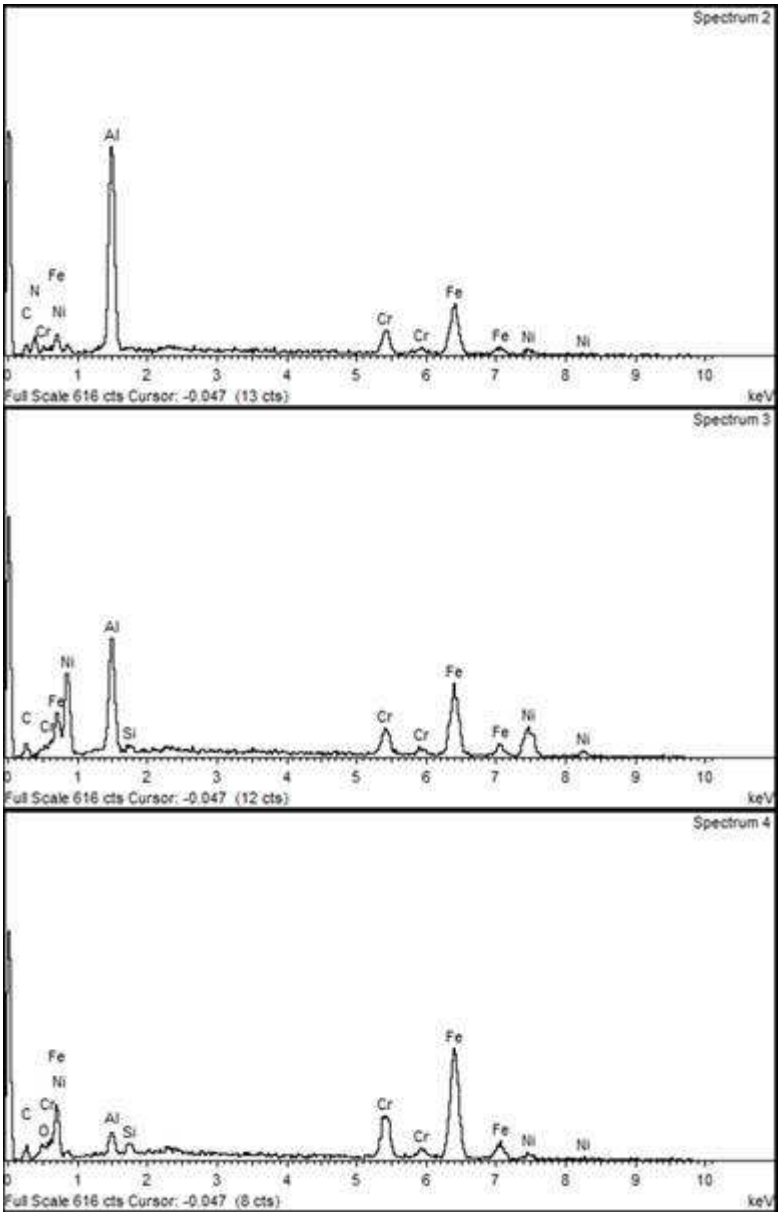


Figura 22 – Analisi SEM campione 2A - 15000X


Spectrum 3
Spectrum 1
Spectrum 2
Spectrum 4
10µm
Electron Image 1
Ti
Ti
N
O
Cr
Cr
Al
Ti
Cr
Cr
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
Full Scale 616 cts Cursor: -0.047 (13 cts)
keV



Spectrum	In stats.	O	Al	Si	S	Cr	Fe	Ni	Total
Spectrum 1	Yes		23.08			3.11	20.01	53.81	100.00
Spectrum 2	Yes	1.41	4.74	1.32		20.34	68.73	3.46	100.00
Spectrum 3	Yes		21.44			2.91	20.13	55.52	100.00
Spectrum 4	Yes	1.43	3.82	1.10	0.72	22.25	70.67		100.00
Max.		1.43	23.08	1.32	0.72	22.25	70.67	55.52	
Min.		1.41	3.82	1.10	0.72	2.91	20.01	3.46	

Figura 23 – Analisi EDS campione 2A (processo 1)

Analisi SEM – EDS campione 5A

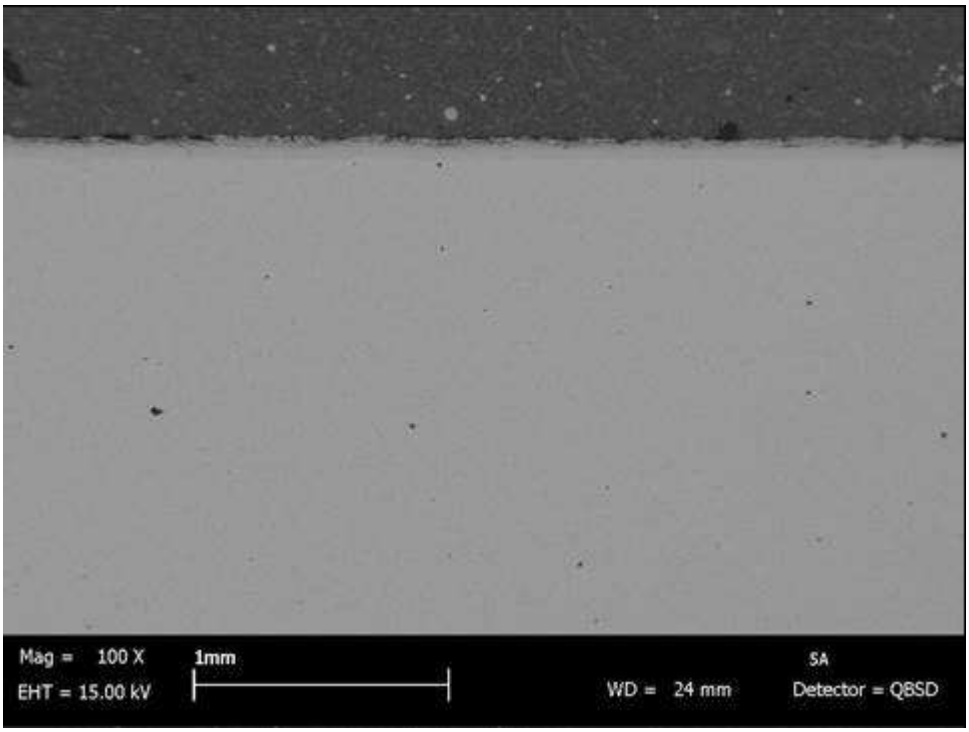


Figura 24 – Analisi SEM campione 5A - 100X (processo 2)

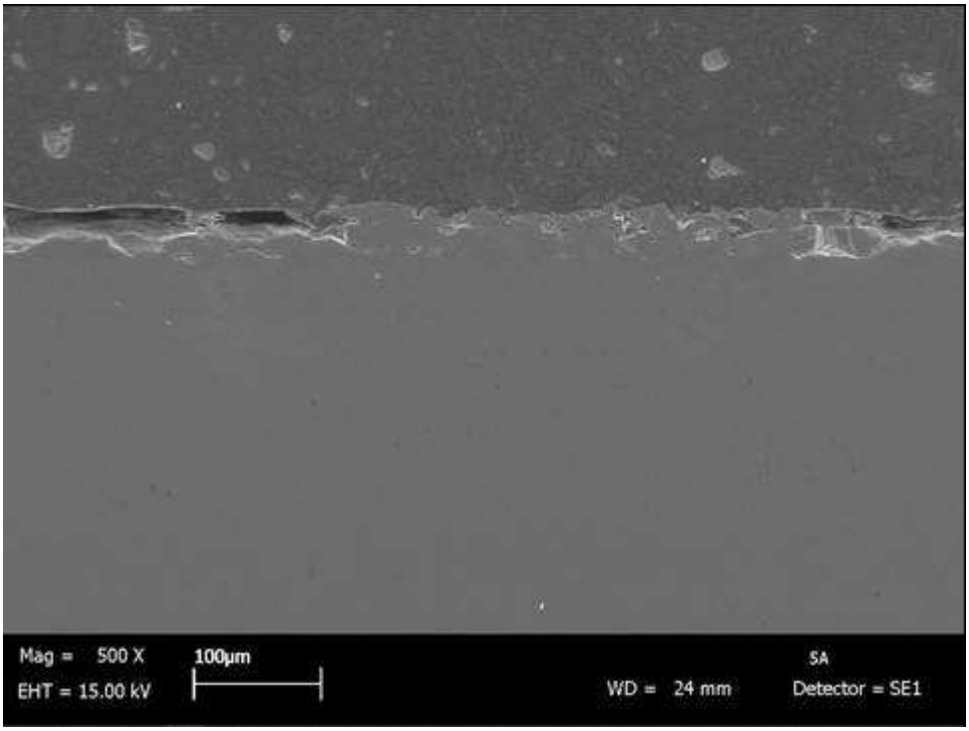


Figura 25 – Analisi SEM campione 5A - 500X (processo 2)

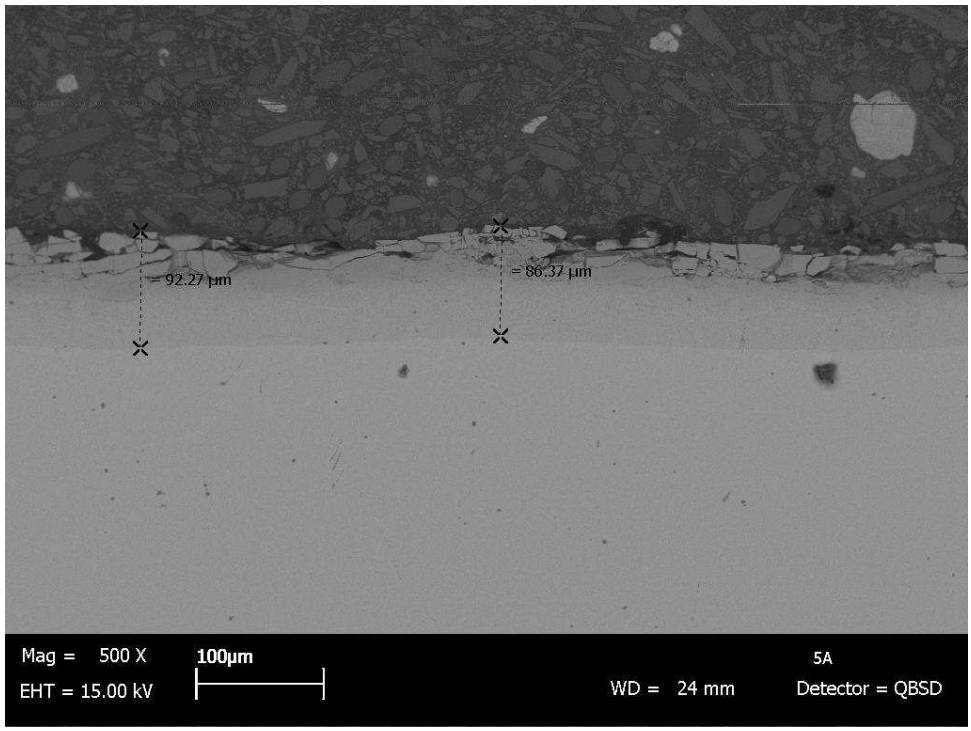
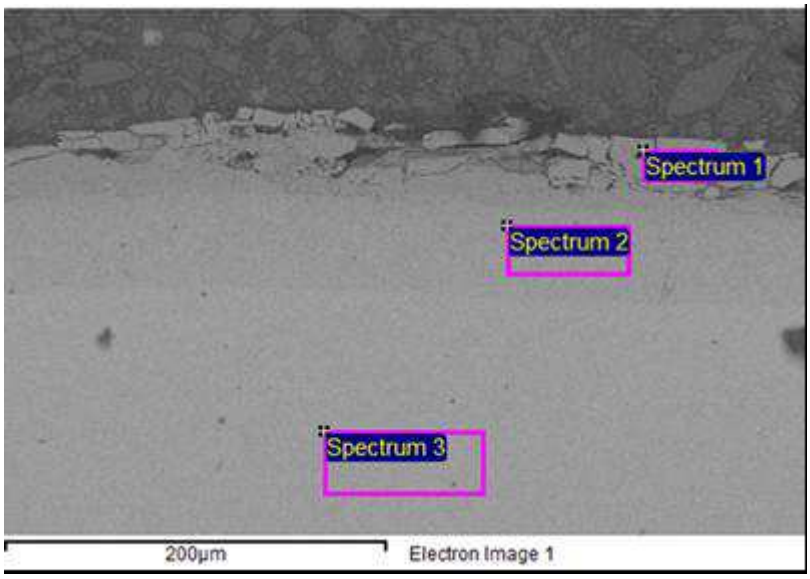
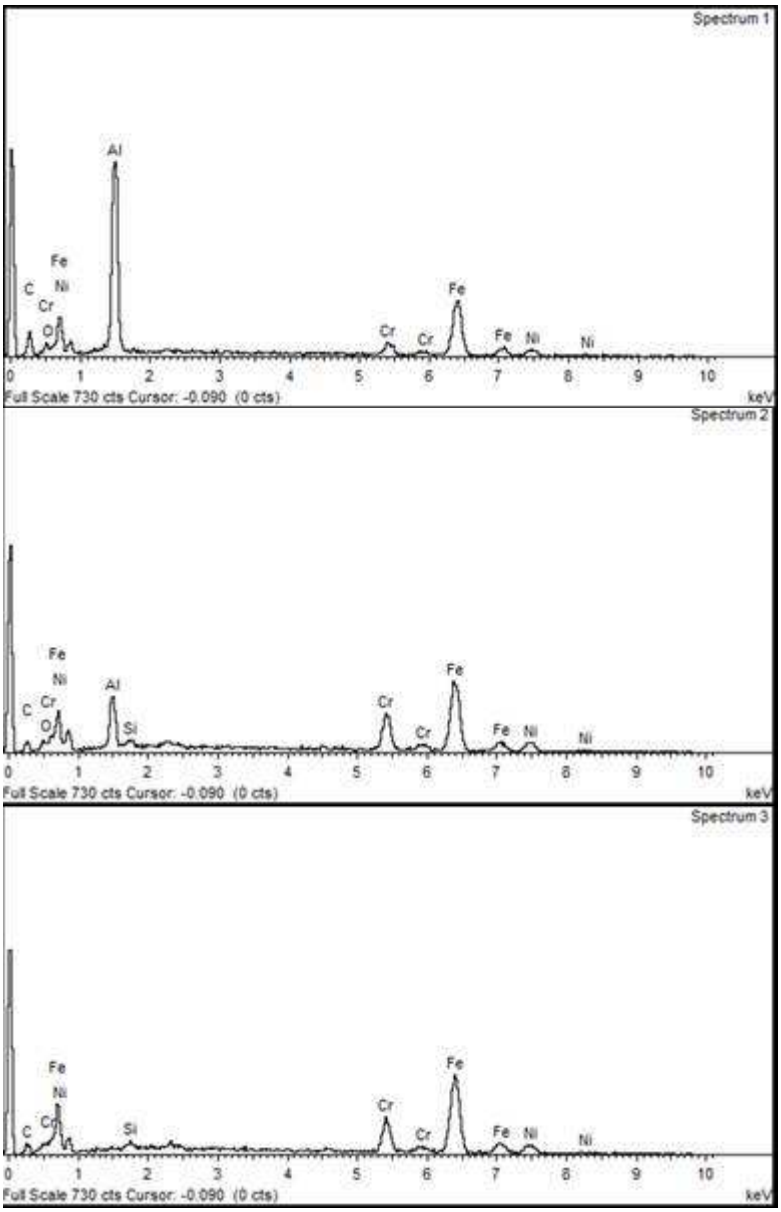


Figura 26 – Analisi SEM campione 5A - 500X





Spectrum	In stats.	O	Al	Si	Cr	Fe	Ni	Total
Spectrum 1	Yes	2.82	30.48		5.48	52.02	9.20	100.00
Spectrum 2	Yes	1.36	8.24	0.89	16.70	60.18	12.64	100.00
Spectrum 3	Yes			0.94	15.90	69.65	13.51	100.00
Max.		2.82	30.48	0.94	16.70	69.65	13.51	
Min.		1.36	8.24	0.89	5.48	52.02	9.20	

Figura 27 – Analisi EDS campione 5A (processo 2)

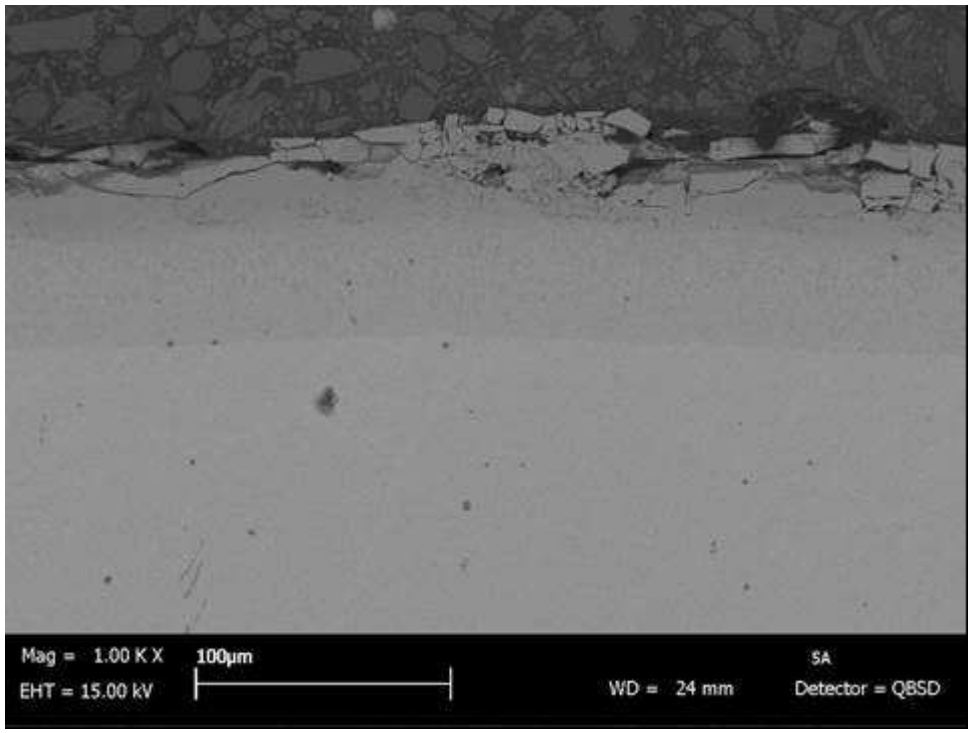


Figura 28 – Analisi SEM campione 5A – 1000X

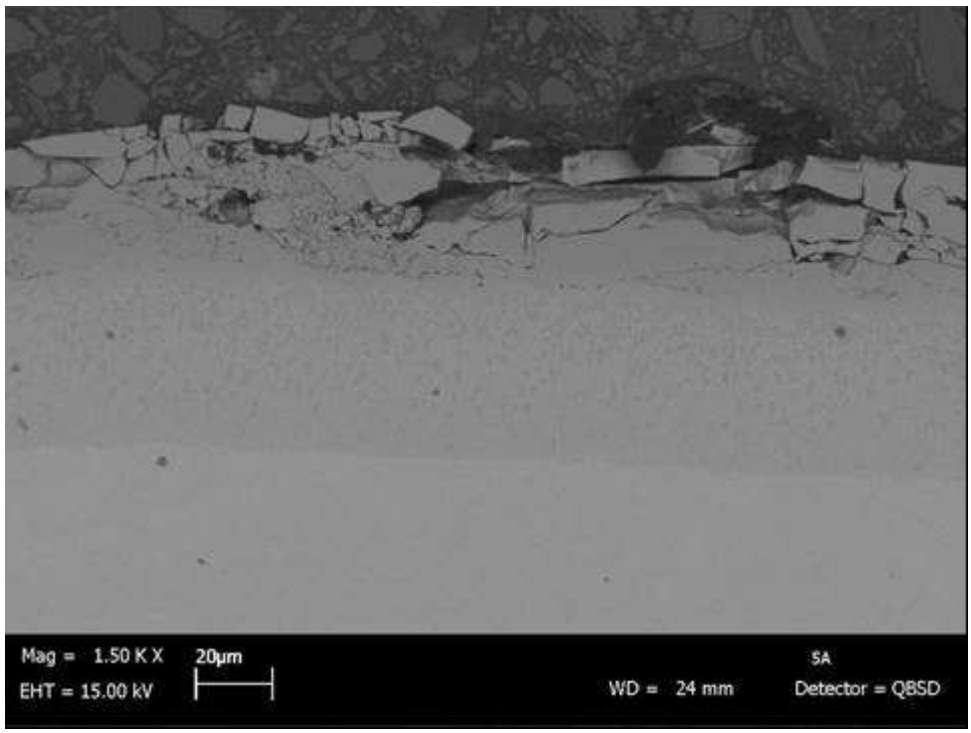
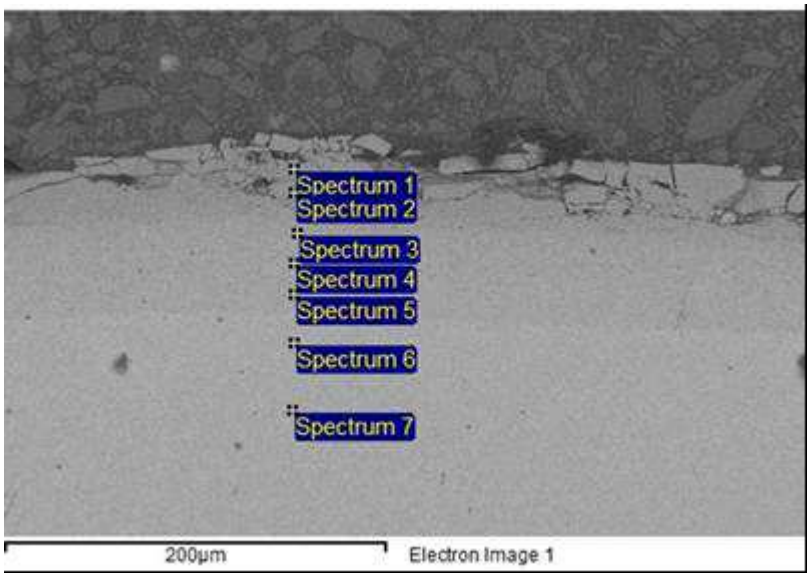
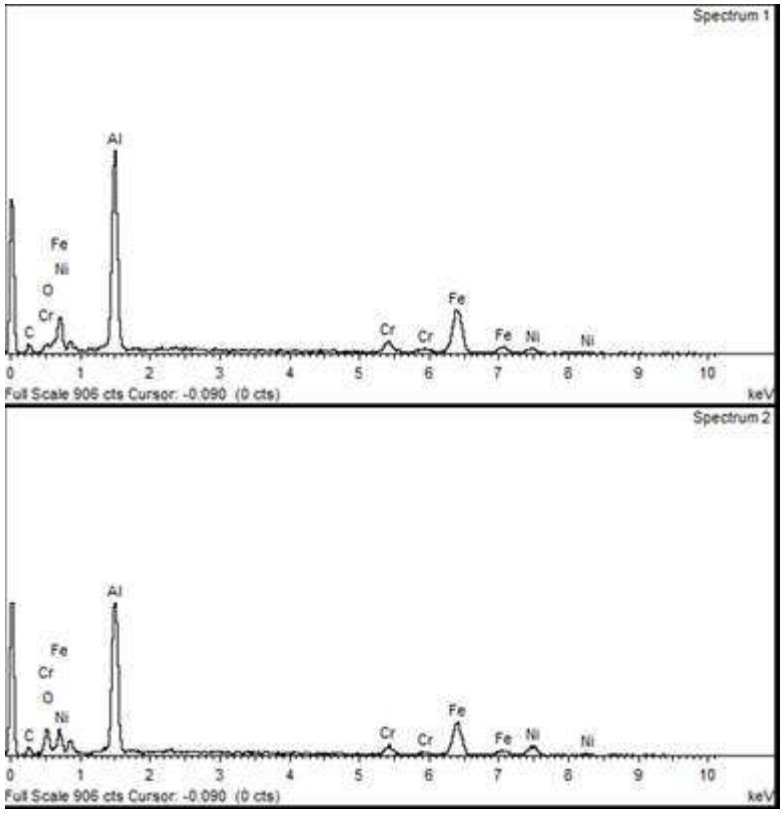
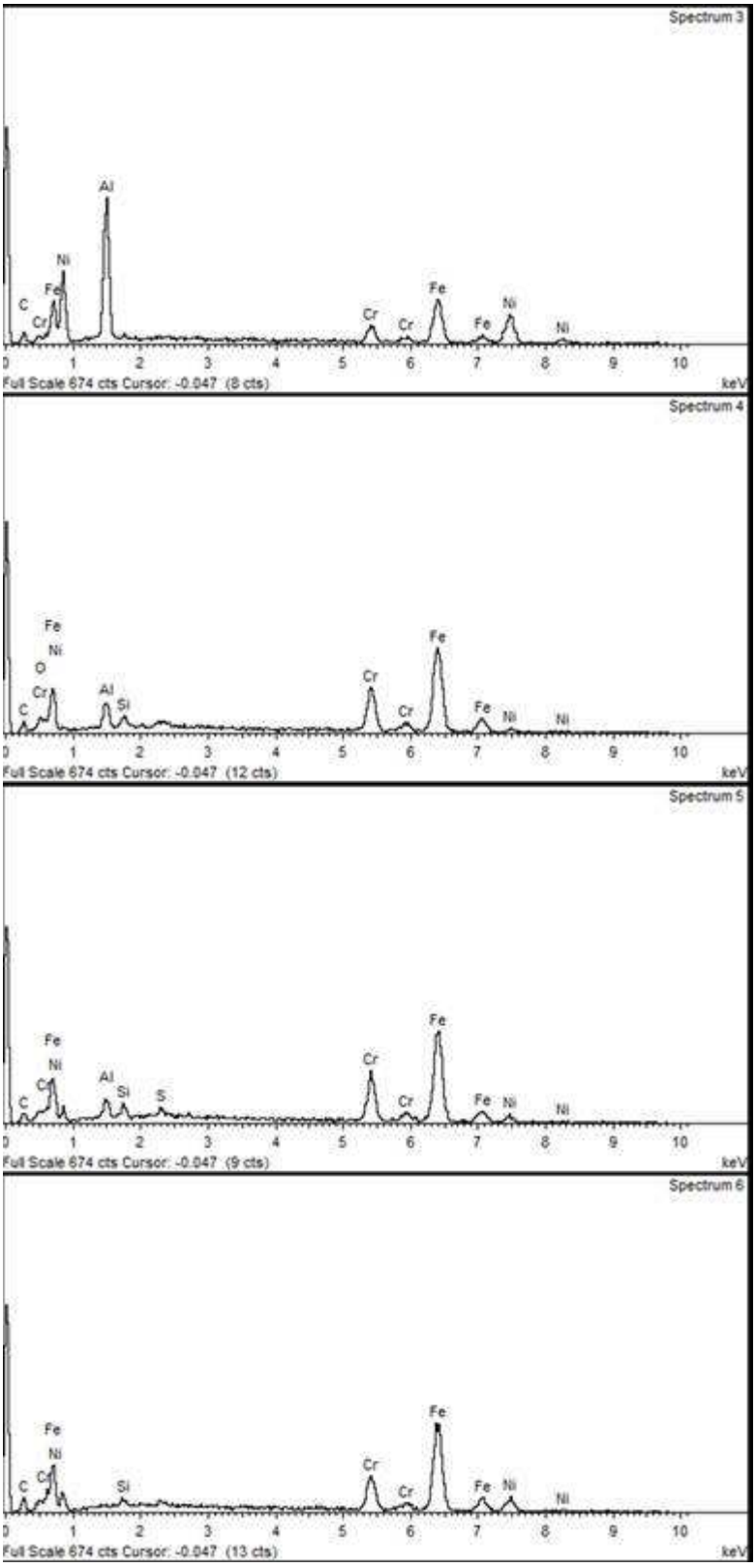
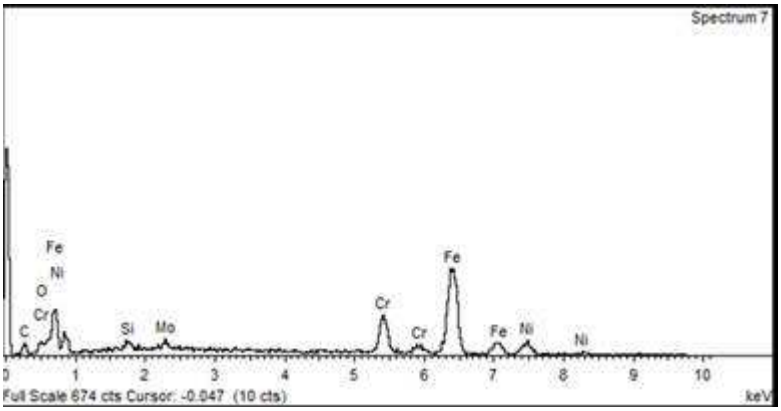


Figura 29 – Analisi SEM campione 5A – 1500X (processo 2)


Spectrum 1
Spectrum 2
Spectrum 3
Spectrum 4
Spectrum 5
Spectrum 6
Spectrum 7
200µm
Electron Image 1


Spectrum 1
Al
Fe
Ni
O
Cr
C
Cr
Cr
Fe
Fe
Ni
Ni
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Full Scale 906 cts Cursor: -0.090 (0 cts)
keV
Spectrum 2
Al
Fe
Cr
O
Ni
C
Cr
Cr
Fe
Fe
Ni
Ni
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Full Scale 906 cts Cursor: -0.090 (0 cts)
keV


Spectrum 3
Al
Ni
Fe
C
Cr
Cr
Fe
Ni
Fe
Ni
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Full Scale 674 cts Cursor: -0.047 (8 cts)
keV
Spectrum 4
Fe
Ni
O
Cr
C
Al
Si
Cr
Fe
Cr
Fe
Ni
Ni
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Full Scale 674 cts Cursor: -0.047 (12 cts)
keV
Spectrum 5
Fe
Ni
Cr
C
Al
Si
S
Cr
Fe
Cr
Fe
Ni
Ni
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Full Scale 674 cts Cursor: -0.047 (9 cts)
keV
Spectrum 6
Fe
Ni
Cr
C
Si
Cr
Fe
Cr
Fe
Ni
Ni
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Full Scale 674 cts Cursor: -0.047 (13 cts)
keV



Spectrum	In stats.	O	Al	Si	S	Cr	Fe	Ni	Mo	Total
Spectrum 1	Yes	2.43	33.69			6.71	48.77	8.40		100.00
Spectrum 2	Yes	9.20	31.22			5.43	37.97	16.18		100.00
Spectrum 3	Yes		21.44			7.86	33.30	37.40		100.00
Spectrum 4	Yes	2.10	4.15	1.19		20.15	68.94	3.47		100.00
Spectrum 5	Yes		2.77	1.84	0.67	18.72	68.95	7.05		100.00
Spectrum 6	Yes			0.91		14.78	68.22	16.09		100.00
Spectrum 7	Yes	1.72		1.13		15.61	65.21	13.93	2.41	100.00
Max.		9.20	33.69	1.84	0.67	20.15	68.95	37.40	2.41	
Min.		1.72	2.77	0.91	0.67	5.43	33.30	3.47	2.41	

Figura 30 – Analisi EDS campione 5A (processo 2)

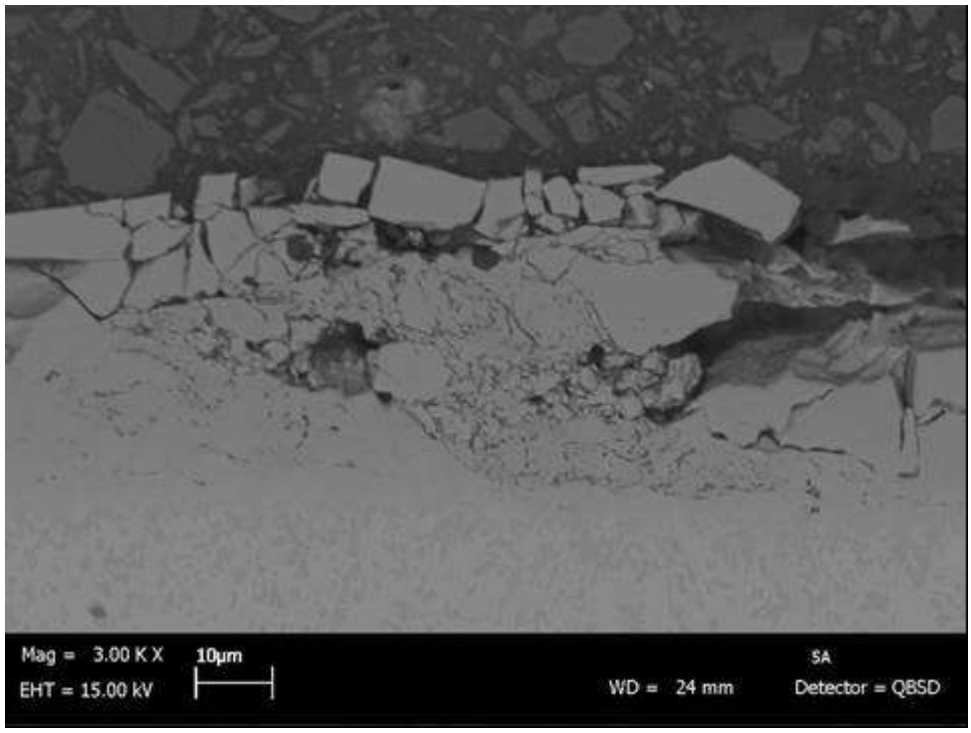
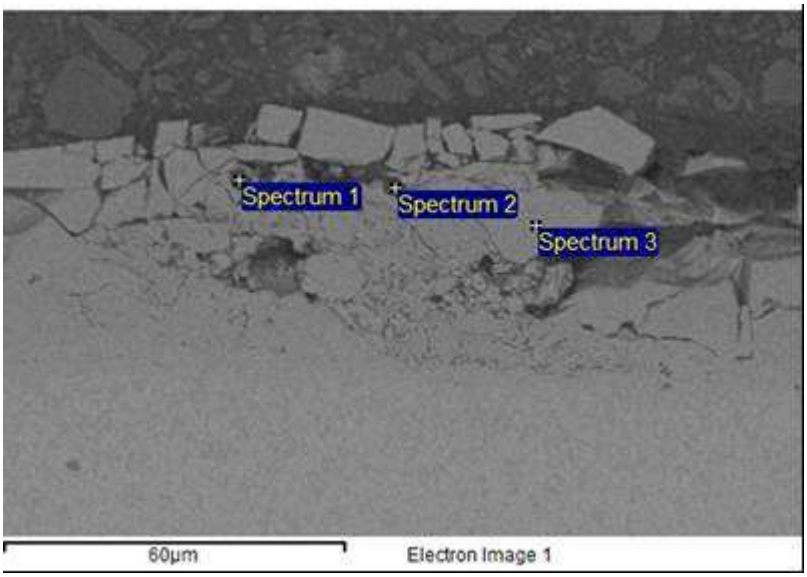
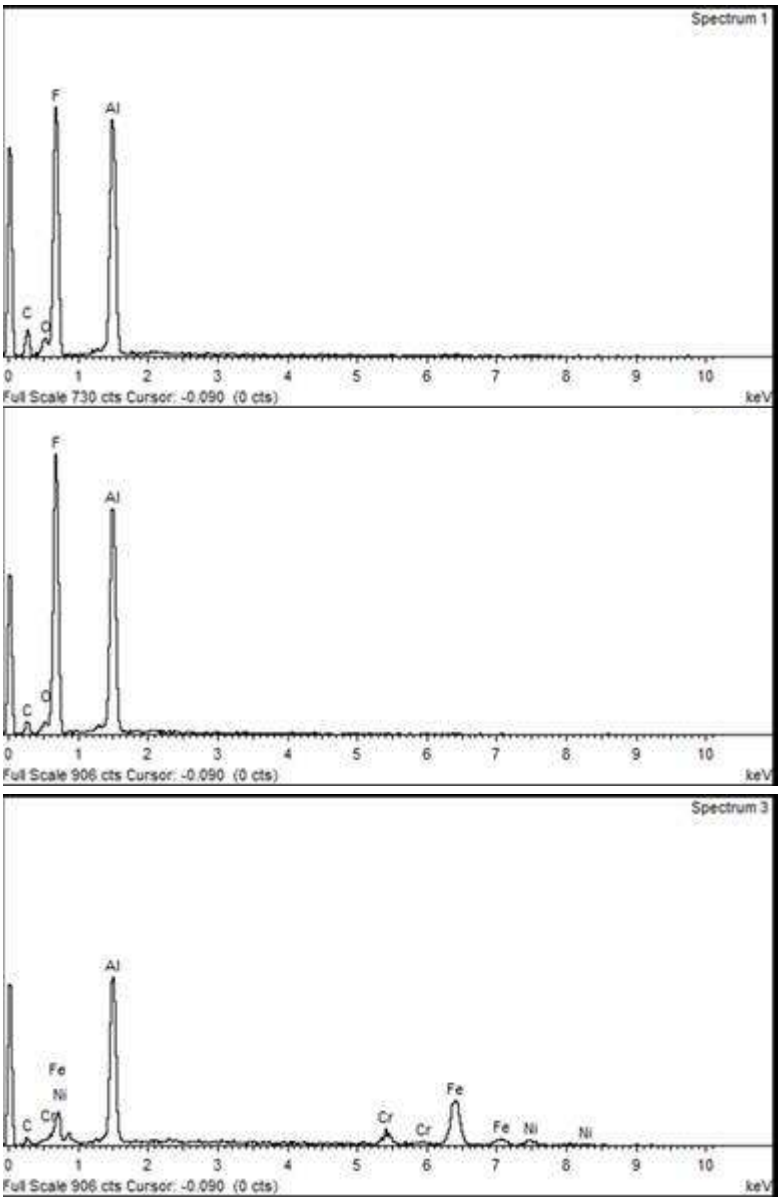


Figura 31 - Analisi SEM campione 5A – 3000X (processo 2)




Spectrum 1
F
Al
C
O
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Full Scale 730 cts Cursor: -0.090 (0 cts)
keV
F
Al
C
O
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Full Scale 906 cts Cursor: -0.090 (0 cts)
keV
Spectrum 3
Al
Fe
Ni
Cr
C
Cr
Cr
Fe
Fe
Ni
Ni
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Full Scale 906 cts Cursor: -0.090 (0 cts)
keV

Spectrum	In stats.	O	F	Al	Cr	Fe	Ni	Total
Spectrum 1	Yes	3.73	62.18	34.08				100.00
Spectrum 2	Yes	2.04	64.48	33.47				100.00
Spectrum 3	Yes			32.34	7.31	52.16	8.18	100.00
Max.		3.73	64.48	34.08	7.31	52.16	8.18	
Min.		2.04	62.18	32.34	7.31	52.16	8.18	

Figura 32 – Analisi EDS campione 5A (processo 2)

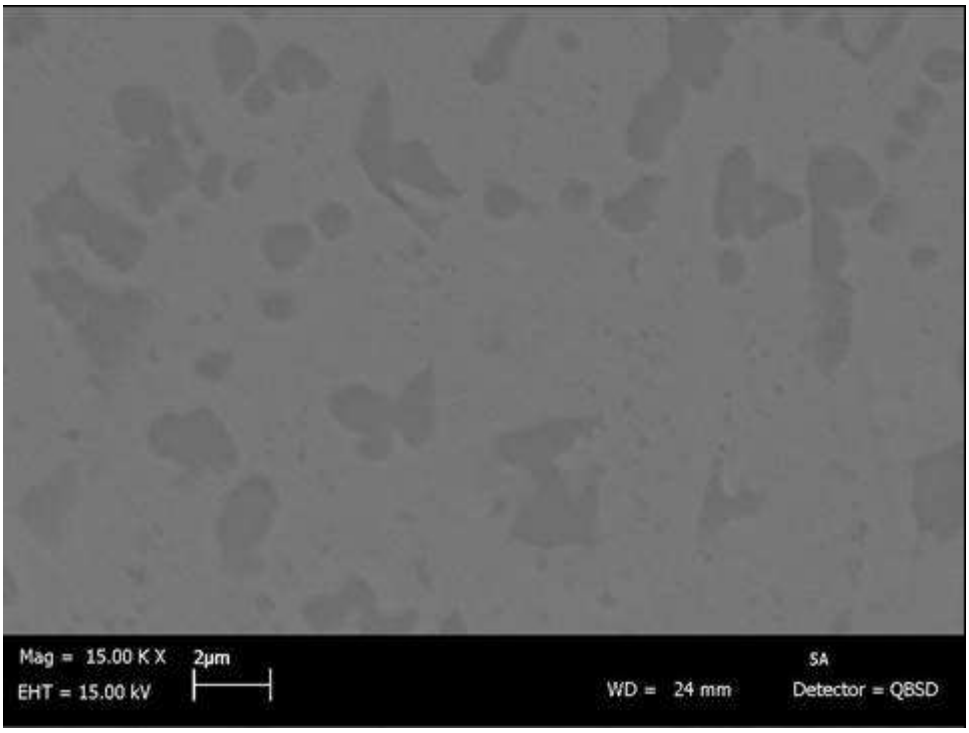
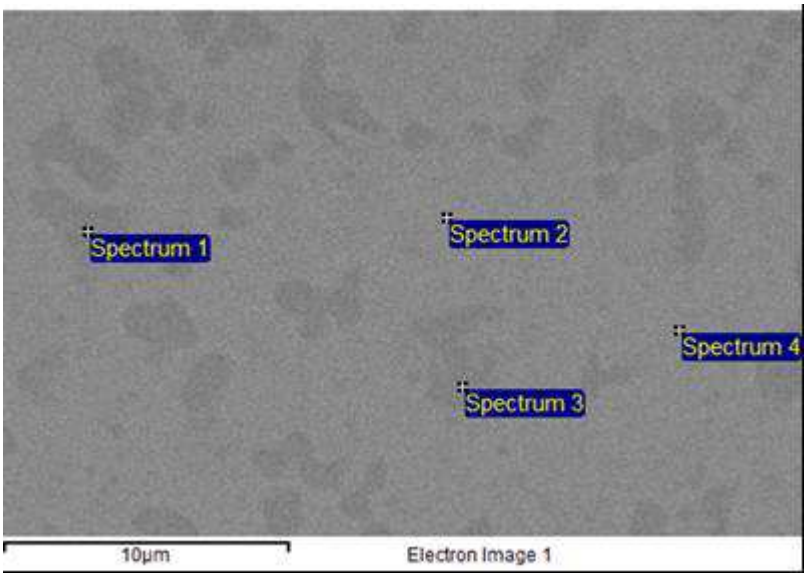
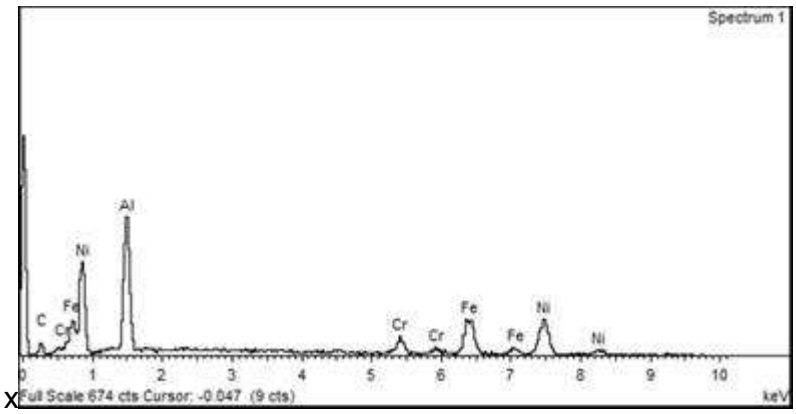
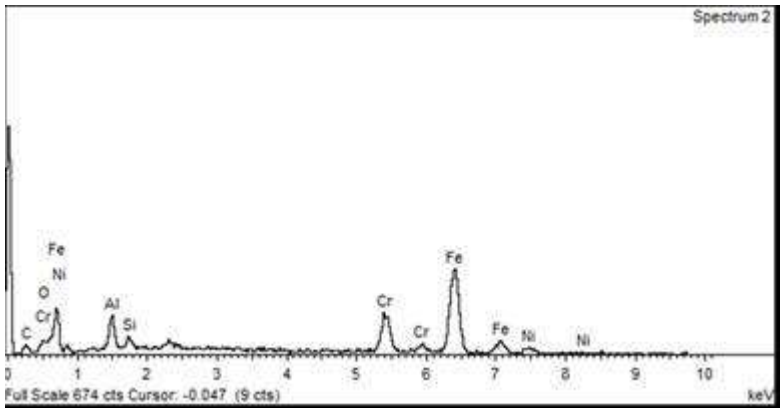


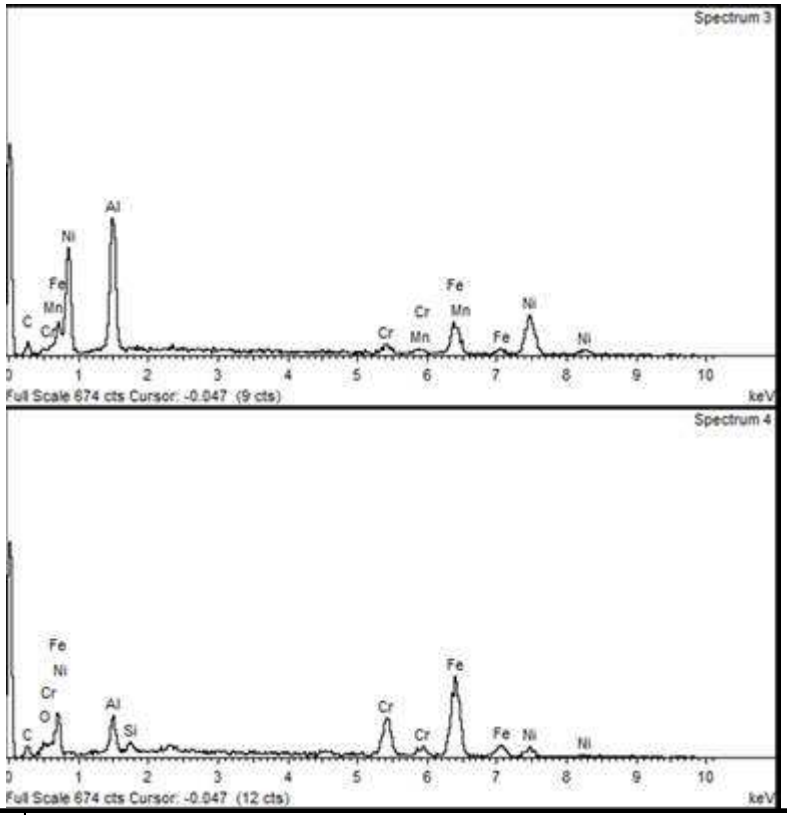
Figura 33 – Analisi SEM campione 5A – 15000X (processo 2)


Spectrum 1
Spectrum 2
Spectrum 4
Spectrum 3
10µm
Electron Image 1


Spectrum 1
Al
Ni
C
Fe
Cr
Cr
Fe
Ni
Fe
Ni
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Full Scale 674 cts Cursor: -0.047 (9 cts)
keV

X


Spectrum 2
Fe
Ni
O
Cr
C
Al
Si
Cr
Cr
Fe
Fe
Ni
Ni
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Full Scale 674 cts Cursor: -0.047 (9 cts)
keV



Spectrum	In stats.	O	Al	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Total
Spectrum 1	Yes		21.38		5.73		26.61	46.28	100.00
Spectrum 2	Yes	1.77	4.91	1.40	17.93		67.18	6.80	100.00
Spectrum 3	Yes		21.16		3.63	2.05	21.65	51.51	100.00
Spectrum 4	Yes	1.41	5.33	1.45	17.89		63.75	10.19	100.00
Max.		1.77	21.38	1.45	17.93	2.05	67.18	51.51	
Min.		1.41	4.91	1.40	3.63	2.05	21.65	6.80	

Figura 34 – Analisi EDS campione 5A (processo 2)

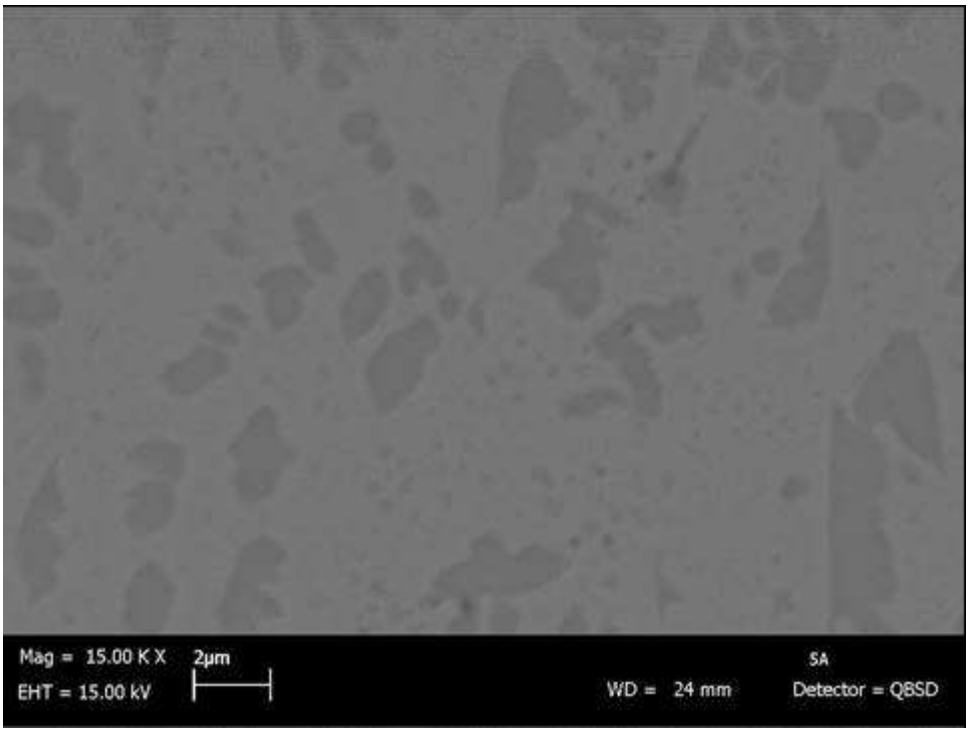
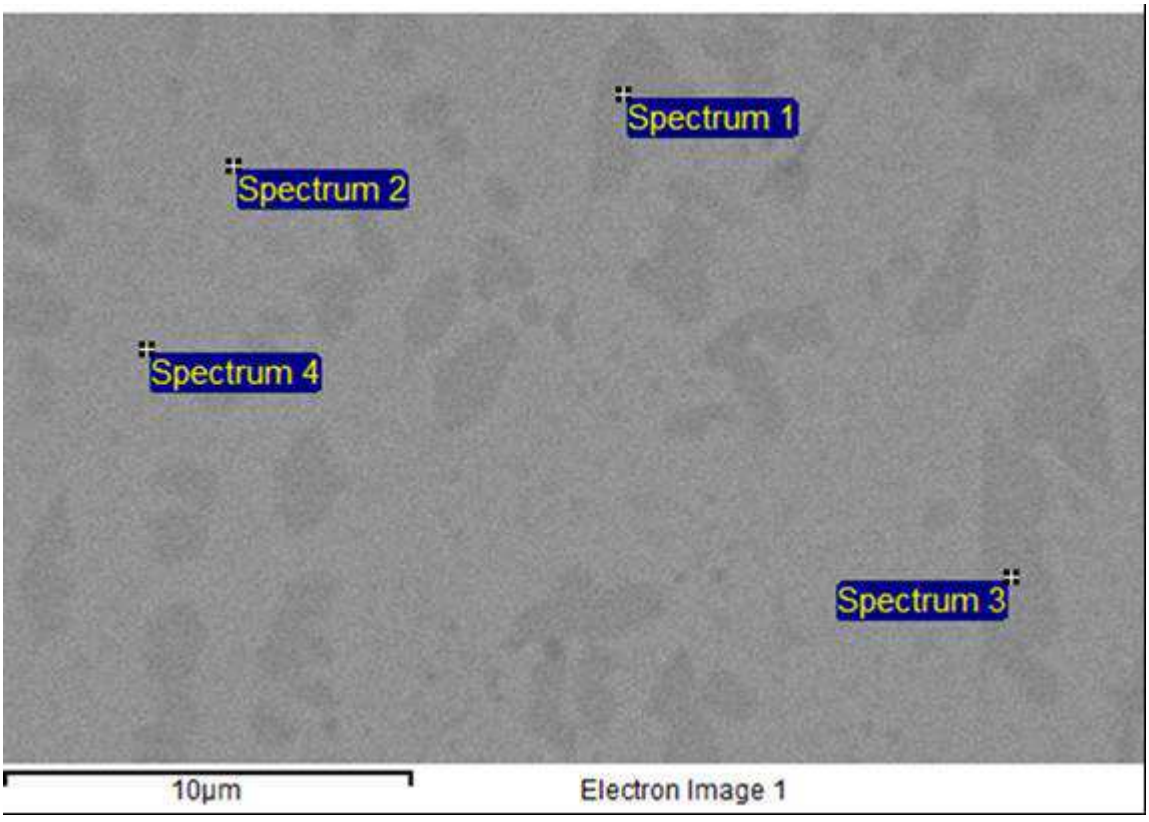
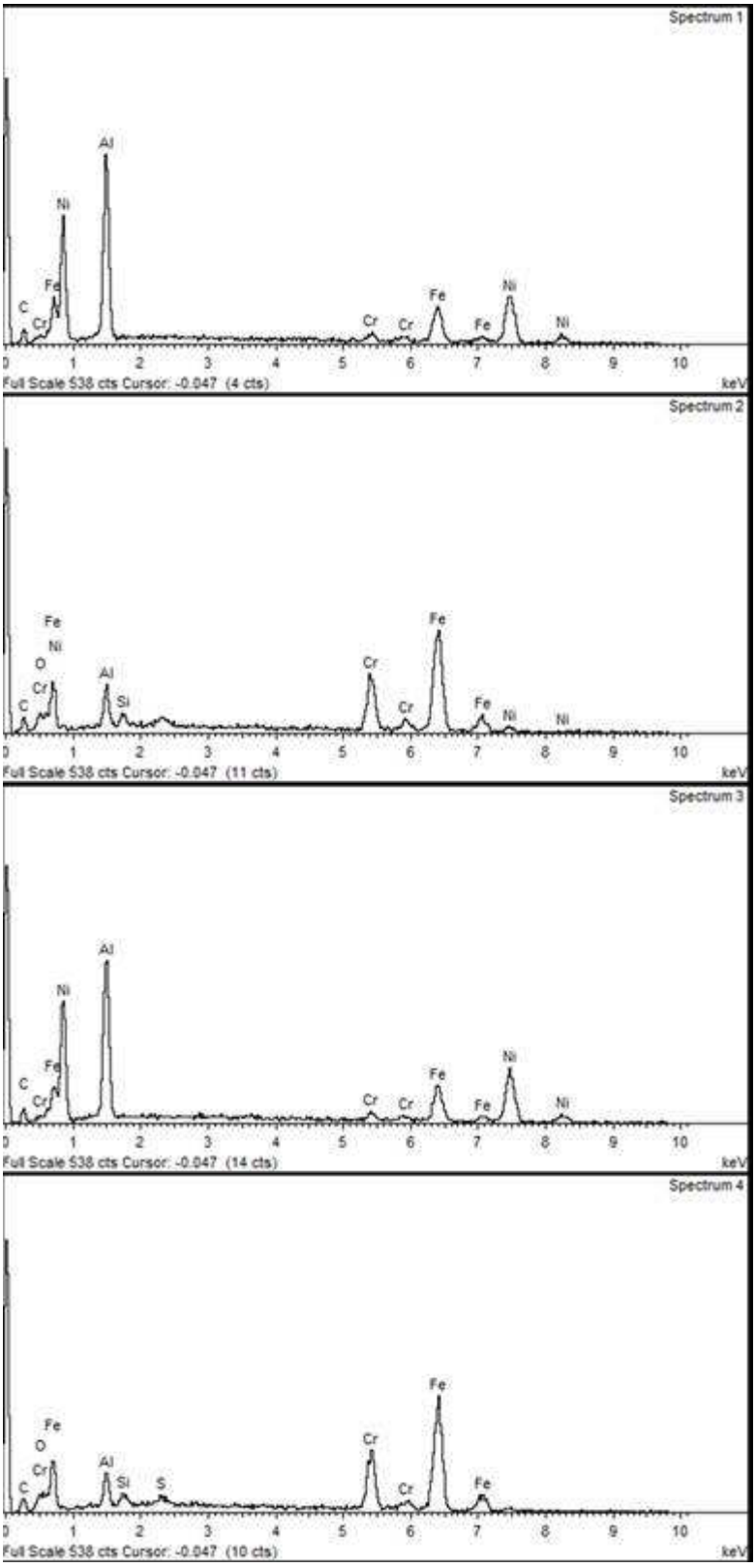


Figura 35– Analisi SEM campione 5A – 15000X (processo 2)




Spectrum 1
Al
Ni
Fe
C
Cr
Cr
Fe
Fe
Ni
Ni
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Full Scale 538 cts Cursor: -0.047 (4 cts)
keV
Spectrum 2
Fe
Ni
O
Cr
C
Al
Si
Cr
Fe
Cr
Fe
Ni
Ni
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Full Scale 538 cts Cursor: -0.047 (11 cts)
keV
Spectrum 3
Al
Ni
Fe
C
Cr
Cr
Fe
Fe
Ni
Ni
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Full Scale 538 cts Cursor: -0.047 (14 cts)
keV
Spectrum 4
Fe
Fe
O
Cr
Al
C
Si
S
Cr
Cr
Fe
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Full Scale 538 cts Cursor: -0.047 (10 cts)
keV

Spectrum	In stats.	O	Al	Si	S	Cr	Fe	Ni	Total
Spectrum 1	Yes		23.08			3.11	20.01	53.81	100.00
Spectrum 2	Yes	1.41	4.74	1.32		20.34	68.73	3.46	100.00
Spectrum 3	Yes		21.44			2.91	20.13	55.52	100.00
Spectrum 4	Yes	1.43	3.82	1.10	0.72	22.25	70.67		100.00
Max.		1.43	23.08	1.32	0.72	22.25	70.67	55.52	
Min.		1.41	3.82	1.10	0.72	2.91	20.01	3.46	

Figura 36 – Analisi EDS campione 5A (processo 2)

II.2.2 - Analisi XRD

Dopo trattamento di alluminizzazione i campioni sono stati sottoposti ad analisi XRD (theta/2theta). Le Figure 37 – 40 si riferiscono ai provini A e B dopo trattamento secondo i parametri dei processi 1 e 2. Sono evidenti i picchi di AlF3 prodotti dal sale attivatore utilizzato nel processo di alluminizzazione (NH4F). A seguito dell'arricchimento in Al compare la fase AlFe e la fase NiAl, in accordo con l'analisi SEM – EDS. Non appaiono differenze fra le due famiglie di provini A e B. La Figura 41 si riferisce al trattamento di alluminizzazione secondo il processo 3, dove il sale attivatore impiegato è NH4Cl. Scompaiono i picchi di AlF3 e le fasi formate dal trattamento di alluminizzazione appaiono uguali a quanto riscontrato per i processi 1 e 2. L'analisi XRD è stata eseguita per i soli provini della famiglia A, non avendo riscontrato differenze fra A e B nei diffrattogrammi precedenti.

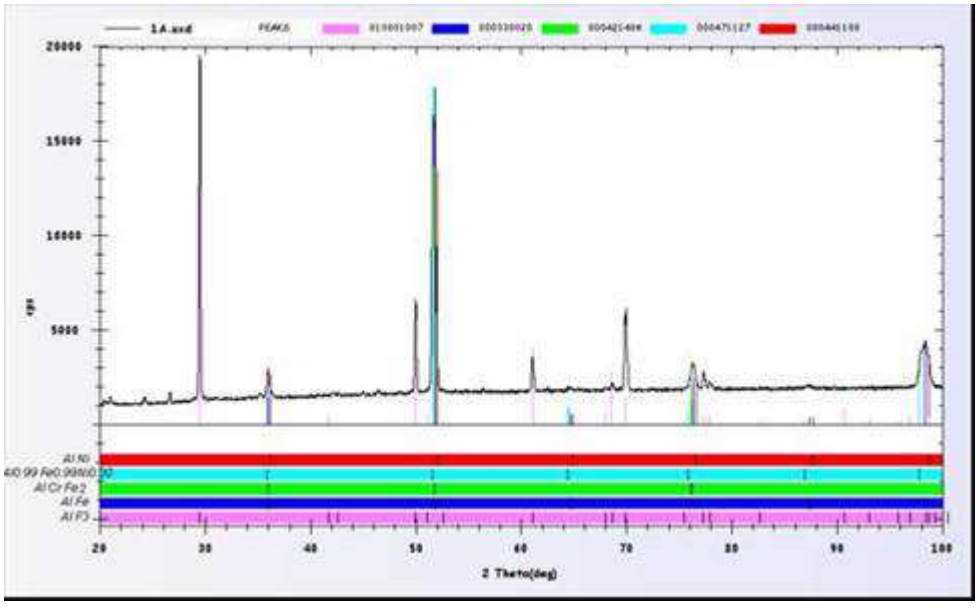


Figura 37 – Analisi XRD campione 1A (processo 1)

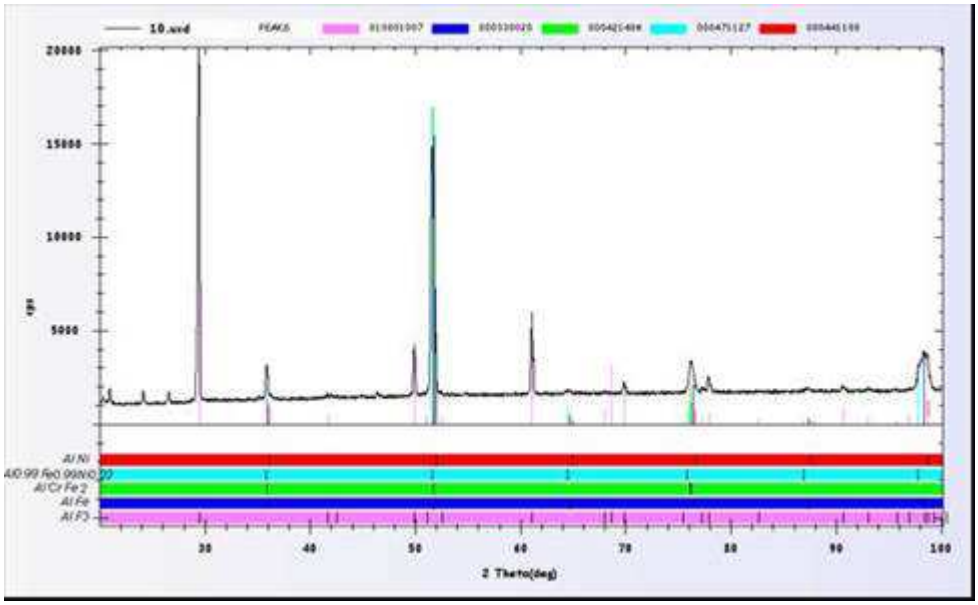


Figura 38 – Analisi XRD campione 1B (processo 1)

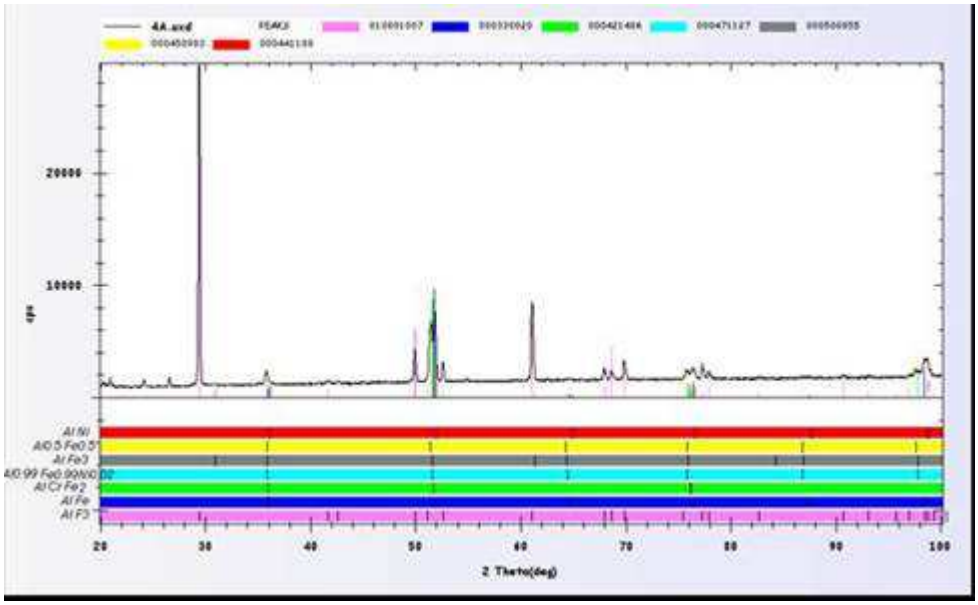


Figura 39 – Analisi XRD campione 4A (processo 2)

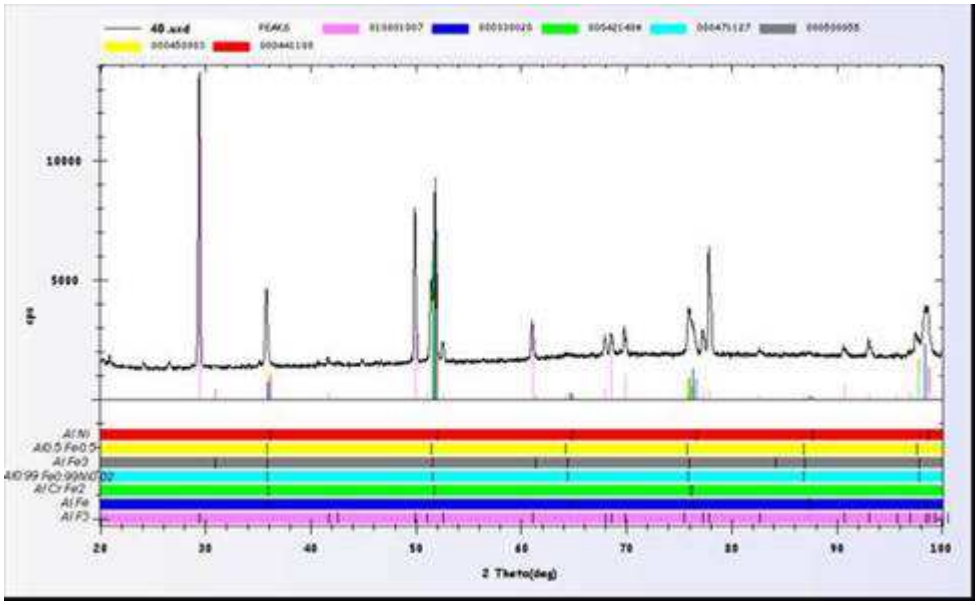


Figura 40 – Analisi XRD campione 4B (processo 2)

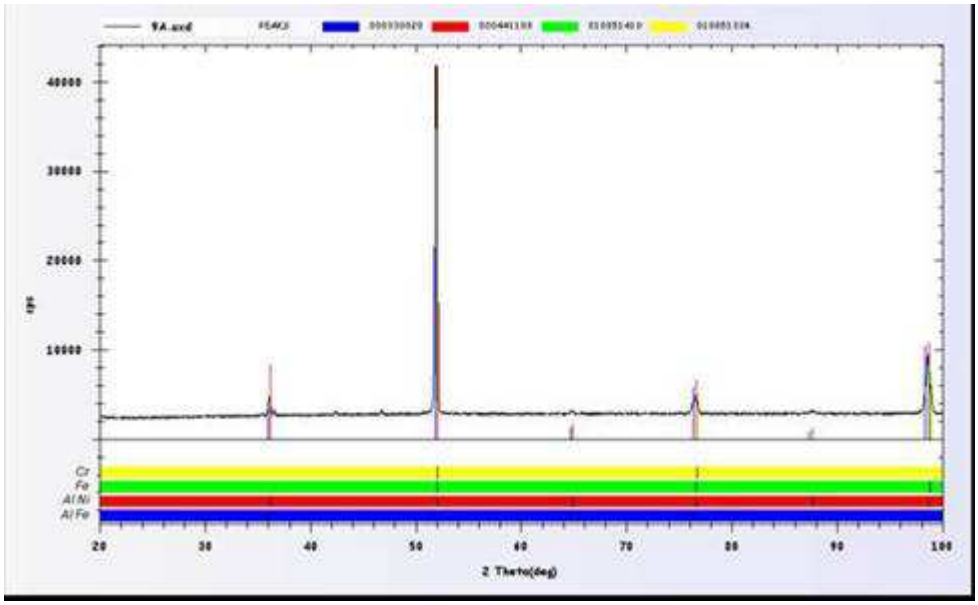


Figura 41– Analisi XRD campione 9A (processo 3)

II.2.3 – Misura grano e HV

Le Figure 42 – 45 mostrano la stessa analisi eseguita per i provini 15 – 15 Ti 20% CW A e B prima del trattamento di alluminizzazione Anche in questo caso sono state evidenziate nel substrato zone ricristallizzate accanto a zone non ricristallizzate.

La Figura 42 si riferisce ad un provino della famiglia A dopo il processo 1. Sono evidenti regioni cristallizzate accanto a regioni non cristallizzate. Il dettaglio è mostrato nelle immagini 42a e 42b. La Figura 43 mostra la medesima analisi eseguita per un provini di tipo B dopo il processo 1. Anche in questo caso sono evidenti regioni cristallizzate accanto a regioni non cristallizzate. Il dettaglio è mostrato nelle immagini 43a e 43b.

Le Figure 44 e 45 mostrano la medesima analisi eseguita dopo il processo 2. Le immagini indicano i medesimi risultati.

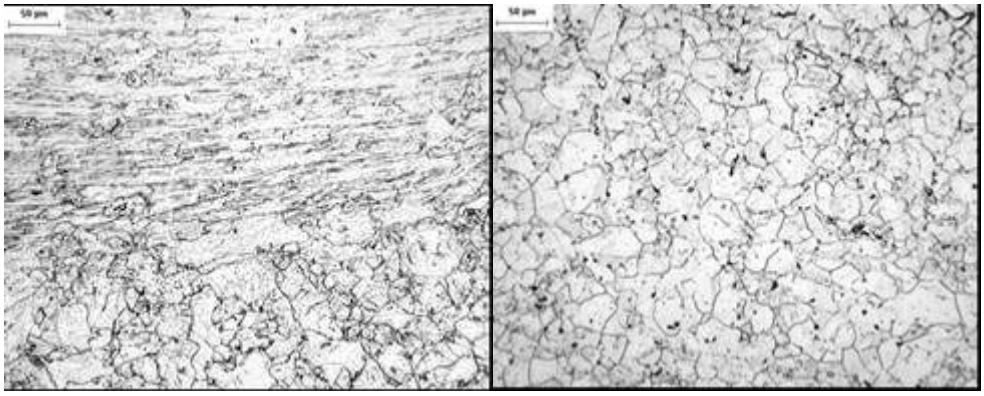


Figura 42a (sinistra) e 42b(destra) – Provino 2A _ 20X1

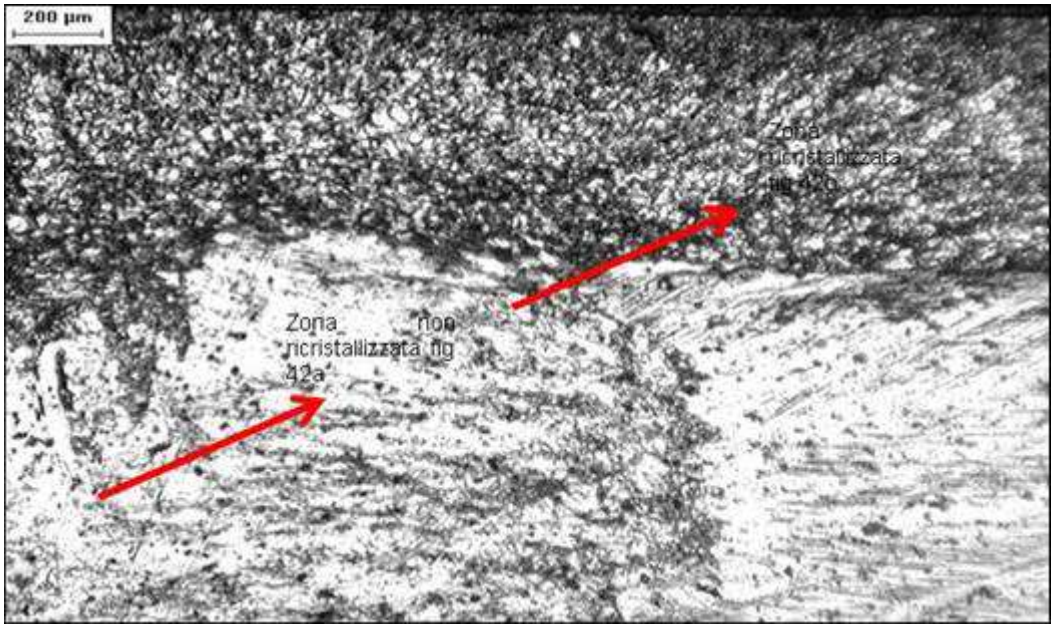


Figura 42 – Analisi grano provino 2A (processo 1) immagini MO 5X08

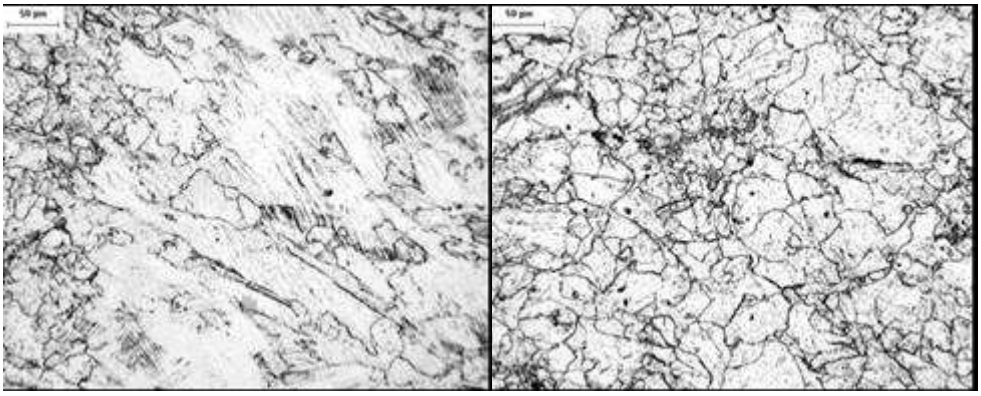


Figura 43a (sinistra) e 43b(destra) – Provino 2B_ 20X1

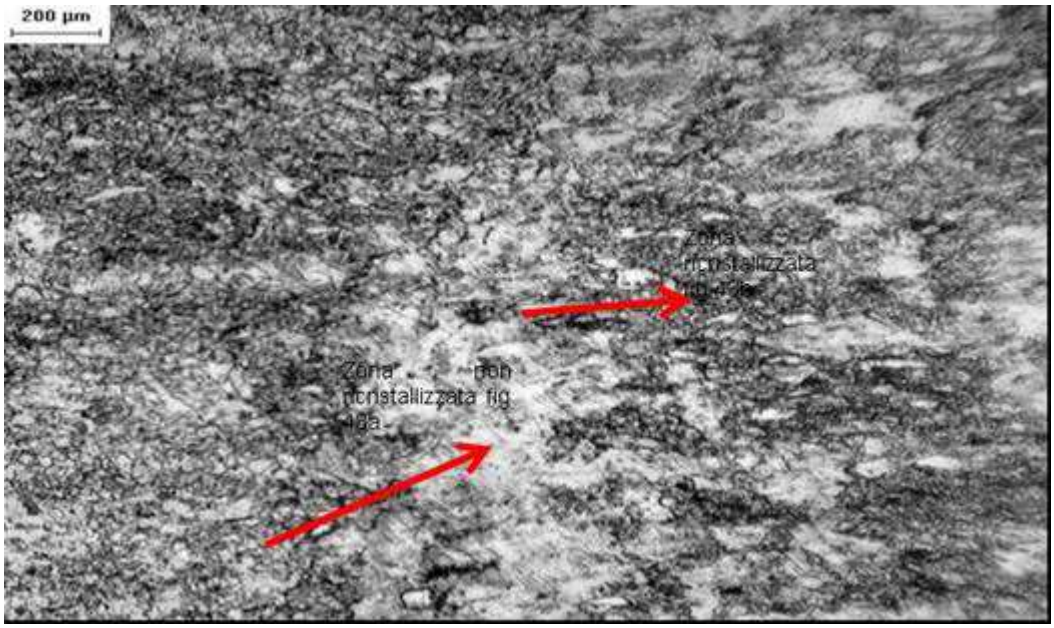


Figura 43 – Analisi grano provino 2B(processo 1) immagini MO 5X08

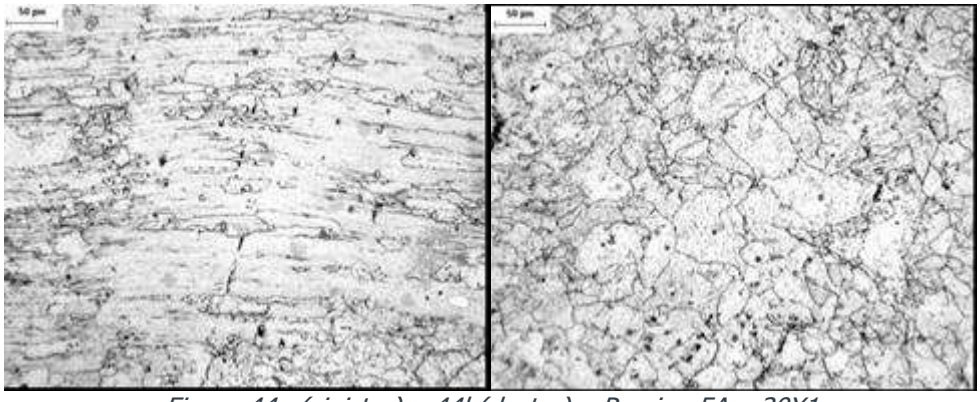


Figura 44a (sinistra) e 44b(destra) – Provino 5A _ 20X1

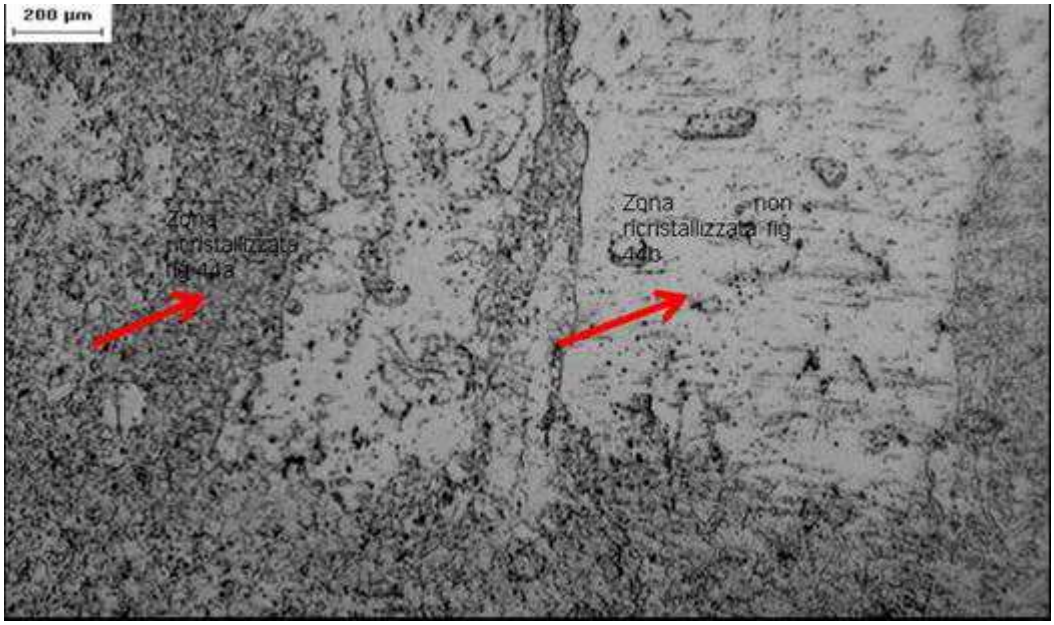


Figura 44 – Analisi grano provino 5A(processo 2) immagini MO 5X08

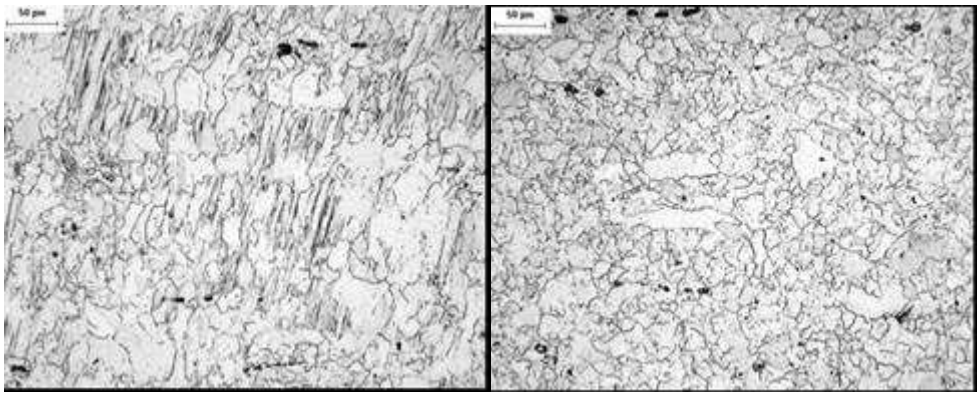


Figura 45a (sinistra) e 45b(destra) – Provino 5A _ 20X1

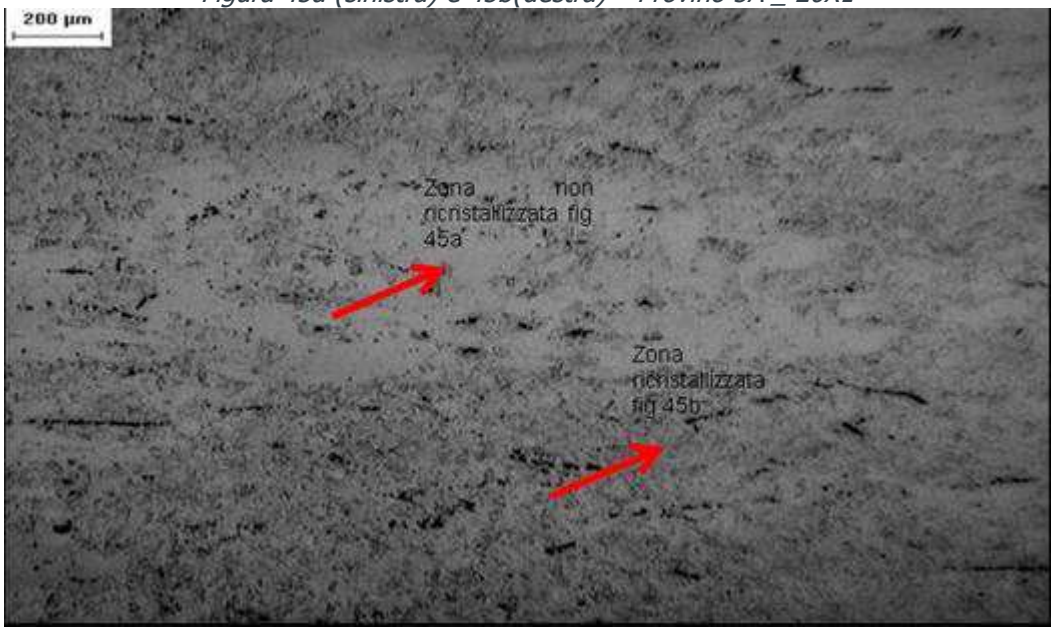
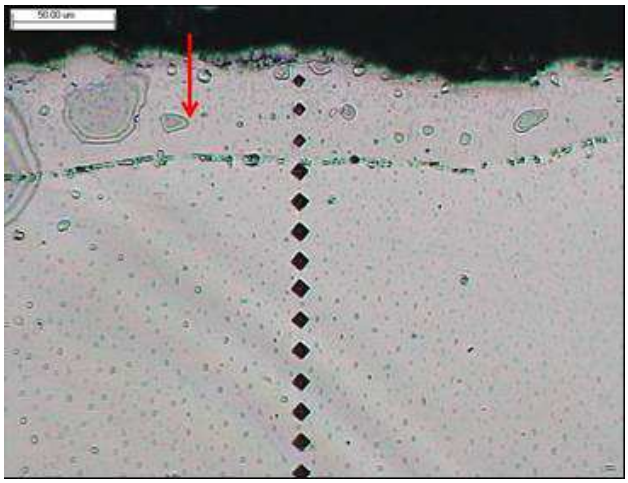


Figura 45 – Analisi grano provino 5B(processo 2) immagini MO 5X08

La Figura 46 mostra il confronto fra le misure di durezza HV(10gr) fra i campioni A e B prima del trattamento di alluminizzazine e dopo: 2A e 2B (processo 1); 5A e 5B (processo 2). Le misure sono state acquisite lungo il profilo della sezione. Nel caso dei campioni alluminizzati, le prime tre misure si riferiscono allo strato alluminizzato, che risulta mediamente più duro rispetto al substrato. Nel caso del substrato le misure acquisite a HV10gr risultano molto variabili a causa delle piccole differenze nella microstruttura. Per avere valori confrontabili, sono state acqusite misure di HV a carico 10 Kg nel centro dei provini. I risultati sono mostrati nella Tabella 1. I trattamenti di alluminizzazione portano ad una diminuzione della durezza, maggiore all'aumentare della durata del processo.



	AHv10Gr	BHv10Gr	2AHv10Gr	2BHv10Gr	5Bhv10gr	5Ahv10gr	
1	-	-	464	349	453	476	riv
2	-	-	476	365	441	365	riv
3	-	-	410	373	420	441	riv
4	373	294	313	277	261	271	
5	349	341	326	251	233	246	
6	282	326	306	242	213	251	
7	373	319	306	282	229	242	
8	306	313	288	266	233	266	
9	356	319	313	313	261	294	
10	313	349	288	288	242	261	
11	391	341	306	282	256	261	
12	373	365	356	294	229	266	
13	326	341	306	300	217	256	
14	356	382	306	277	233	246	
15	341	341	313	294	225	261	
16	400	326	334	294	229	246	
17	420	326	349	266	229	256	
18	441	349	300	282	230	246	
19	356	334	242	271	213	271	
20	391	326	265	277	221	277	
21	356	334					
22	373	349					
23	410	313					

Figura 46 – Confronto misure HV(10gr) fra i campioni A e B prima del trattamento di alluminizzazine e dopo: 2A e 2B (processo 1); 5A e 5B (processo 2)

B_Hv10kg
290
272
2B_Hv10kg
188
182
5B_Hv10kg
157
152

Tabella 1 – Misure HV 10Kg per un provini di tipo B tal quale e dopo trattamento di alluminizzazione: processo 1 (2B) e processo 2 (5B)

III - Trattamento di alluminizzazione dell'acciaio 9%Cr (T91)

La lamina di 9%Cr acquisita da ENEA si presentava di aspetto uniforme. Nel taglio della lamina per la preparazione dei provini da sottoporre a trattamento di alluminizzazione non è stato quindi necessario distinguere le direzioni di taglio. La procedura per la preparazione dei provini è stata la stessa adottata nel caso dell'acciaio 15 – 15 Ti 20% CW, ovvero sono state prime rimosse le parti irregolari presenti nella lamina acquisita, quindi si è proceduto al taglio di campioni rettangolari regolari di spessore 3 mm. La rugosità richiesta è stata RA 3,4.

Prima di procedere alla messa a punto dei parametri del processo di alluminizzazione, i provini in 15 – 15 Ti SS 20% CW delle due famiglie A e B sono stati sottoposti ad analisi XRD, analisi della misura del grano e della durezza del substrato.

III. 1 – Caratterizzazione dei provini 9%Cr prima del trattamento di alluminizzazione

La Figura 47 riporta immagini acquisite al MO relative all'analisi del grano del substrato 9%Cr.

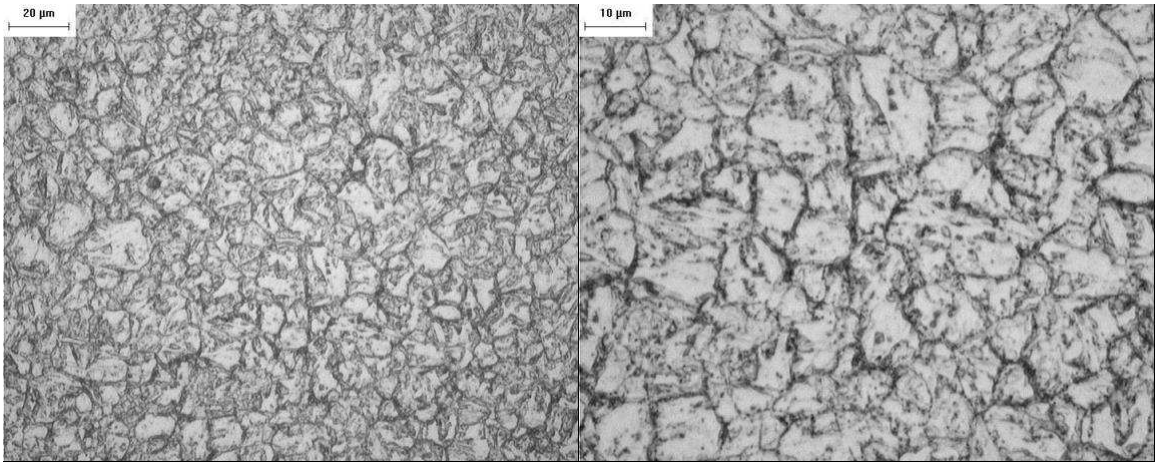


Figura 47 - Analisi grano 9%Cr immagi MO 500X (sinistra) e 1000X (destra)

Il valore di durezza dell'acciaio è riportato nel paragrafo III.2.3, in comparazione con i dati relativi ai campioni sottoposti a trattamento di alluminizzazione

III 2 – Caratterizzazione dei provini 9%Cr dopo il trattamento di alluminizzazione

La campagna di alluminizzazione del substrato 9%Cr ha permesso di definire i parametri di processo che consentono di ottenerne l'arricchimento superficiale in Al. La Figura 48 mostra il confronto dell'aspetto dei provini prima e dopo il trattamento di alluminizzazione.

La figura 49 mostra l'effetto dei parametri del processo di alluminizzazione sulla quantità di Al catturata dai campioni, espressa come incremento percentuale in peso. In particolare, essa si riferisce alla possibilità di controllare l'arricchimento in Al attraverso la variazione della quantità di sale attivatore utilizzato. Nel trattamento di alluminizzzazione del 9%Cr è stato adottato quale sale attivatore il cloruro di ammonio, sulla base dei risultati della precedente campagna di alluminizzazione eseguita per il substrato 15 – 15 Ti 20%CW. Sono riportati i valori medi misurati per l'incremento percentuale in peso.

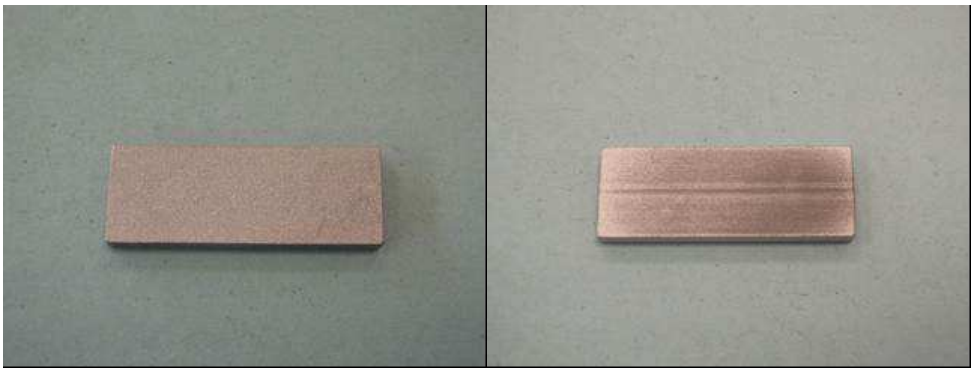


Figura 48 – Aspetto dei provini prima (sinistra) e dopo (destra) il trattamento di alluminizzazione

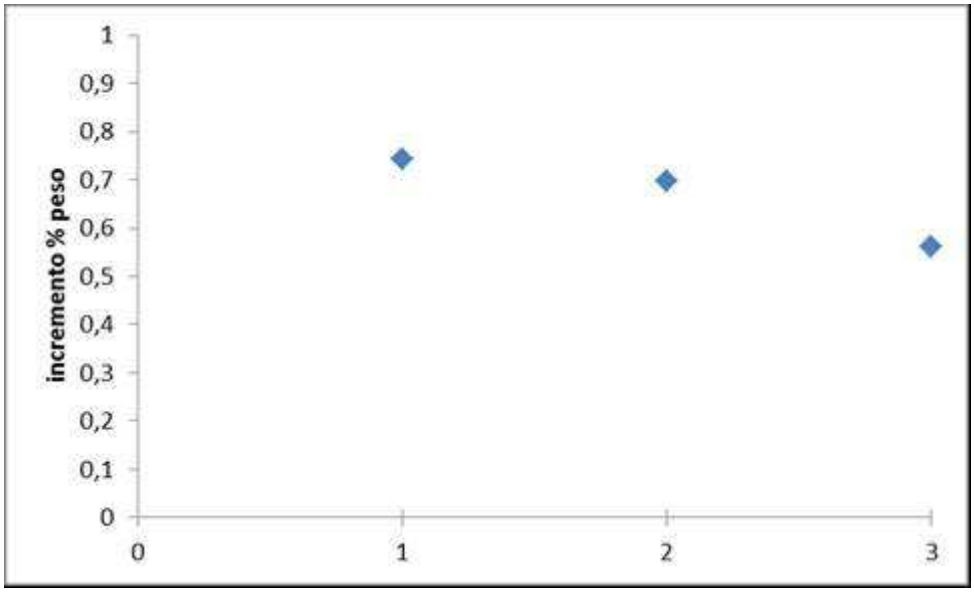


Figura 49– Effetto della variazione dei parametri di processo sull'arricchimento in Al dei campioni

III.2.1 - Analisi SEM - EDS

L'analisi SEM – EDS sotto riportata si riferisce al processo di alluminizzazione 2.

Le Figure 50 – 58 mostrano l'analisi SEM – EDS della sezione metallografica di un provino trattato secondo i parametri del processo 2. L'analisi SEM è stata eseguita nelle due modalità: elettroni secondari e retrodiffusi, con ingrandimenti da 100X a 3000X. La Figura 58 mostra i risultati delle mappe EDS relative agli elementi principali costituenti il rivestimento.

Analogamente alla procedura seguita per l'analisi dei campioni 15 – 15 Ti 20%W dopo trattamento di alluminizzazione, le immagini a basso ingrandimento verificano l'uniformità dell'arricchimento in Al lungo la superfice e le immagini acquisite a più alti valori di ingrandimento verificano la struttura dello strato alluminizzato. Anche in questo caso è stato possibile identificare la tipica struttura a due strati prodotta dal processo di alluminizzazione, ovvero lo strato esterno, *outer layer*, più ricco in Al e lo strato interno, *inner layer* o *interdiffusion layer*, più povero in Al e ricco di precipitati e fasi secondarie, generati da processi di interdiffusione. L'analisi EDS è stata acquisita per determinare sia la composizione dell'*outer* che dell'*inner layer*, che dei precipitati e delle secondarie. Nelle Figure sottostanti sono riportati sia gli spettri dell'analisi EDS, a mostrare i diversi elementi identificati nei vari punti attraverso la sezione dello strato alluminizzato, che le tabelle con i risultati dell'analisi chimica semiquantitativa.

I risultati dell'analisi SEM – EDS indicano che:

- lo strato alluminizzato presenta uno spessore di circa 100 micron
- nel processo 2 si ottiene un arricchimento in Al nell'*outer layer* pari a circa 10 wt%, dello stesso ordine di grandezza di quanto ottenuto utilizzando il medesimo sale attivatore impiegato nel trattamento del 15 – 15 Ti 20%CW
- nell'*inner layer* risultano presenti precipitati di AlN

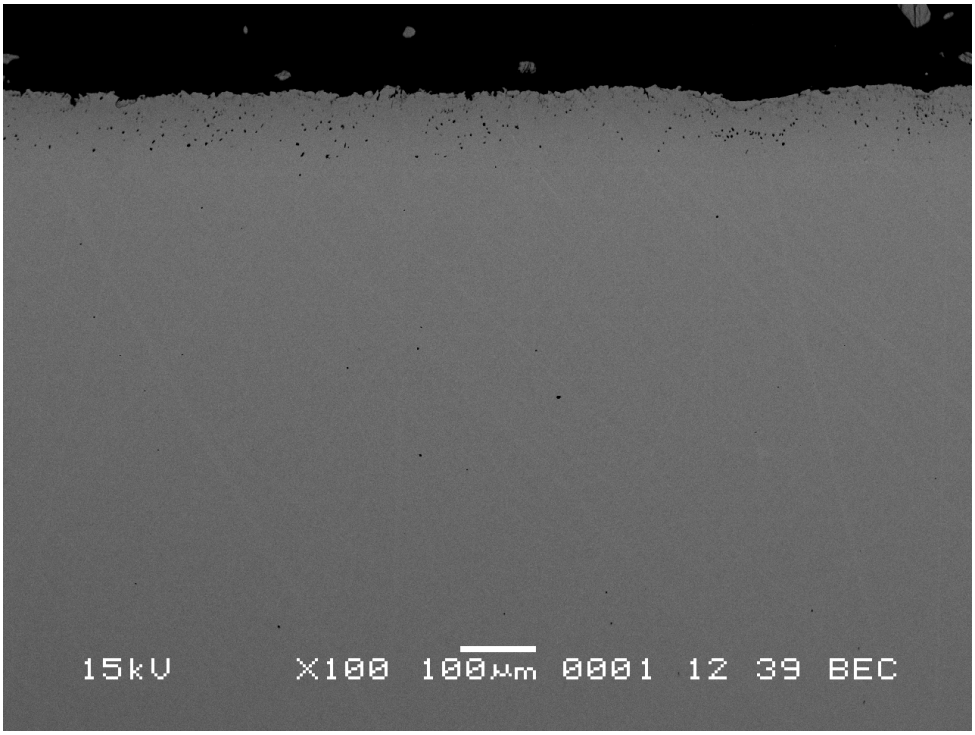


Figura 50 – Analisi SEM campione 9P (processo 2) 100X superficie superiore

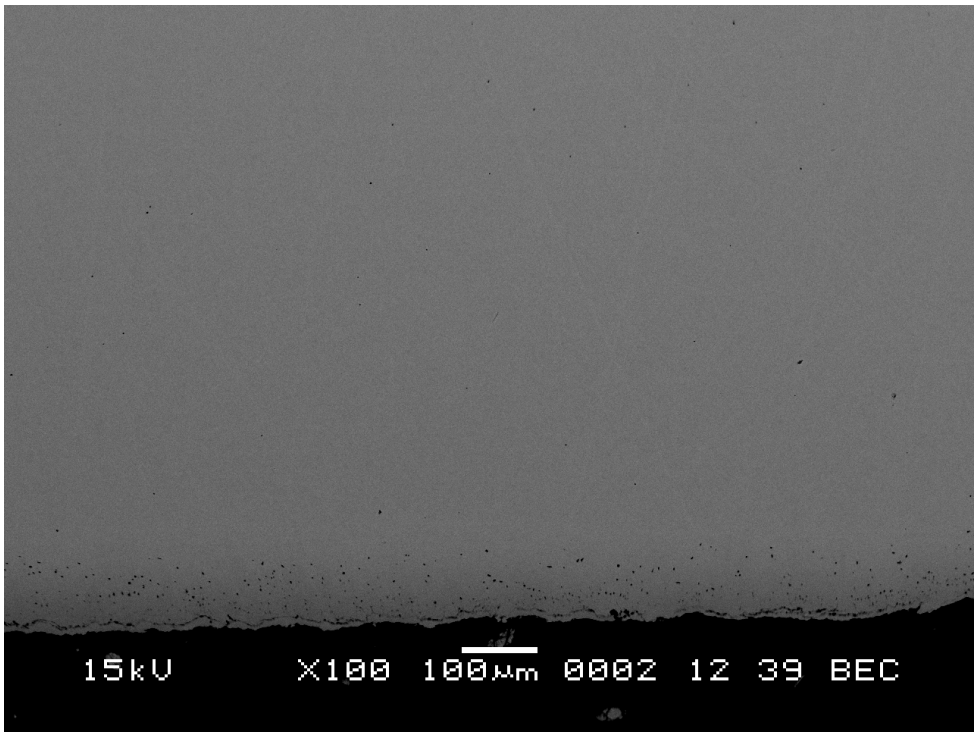


Figura 51 - Analisi SEM campione 9P (processo 2) 100X superficie inferiore

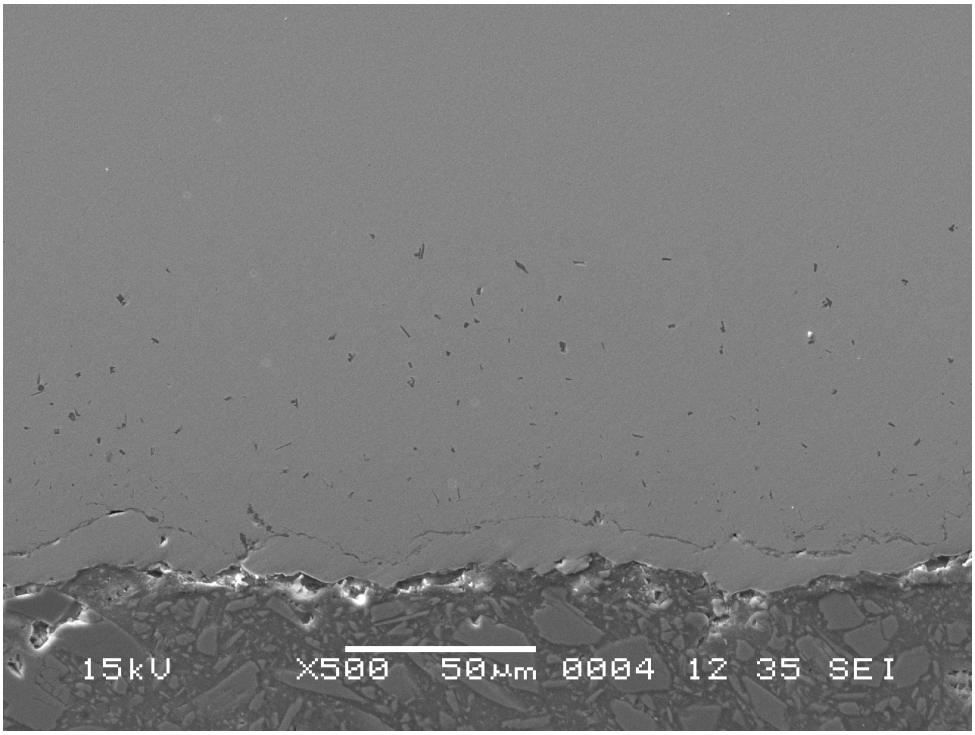


Figura 52 Analisi SEM campione 9P (processo 2) 100X superficie inferiore

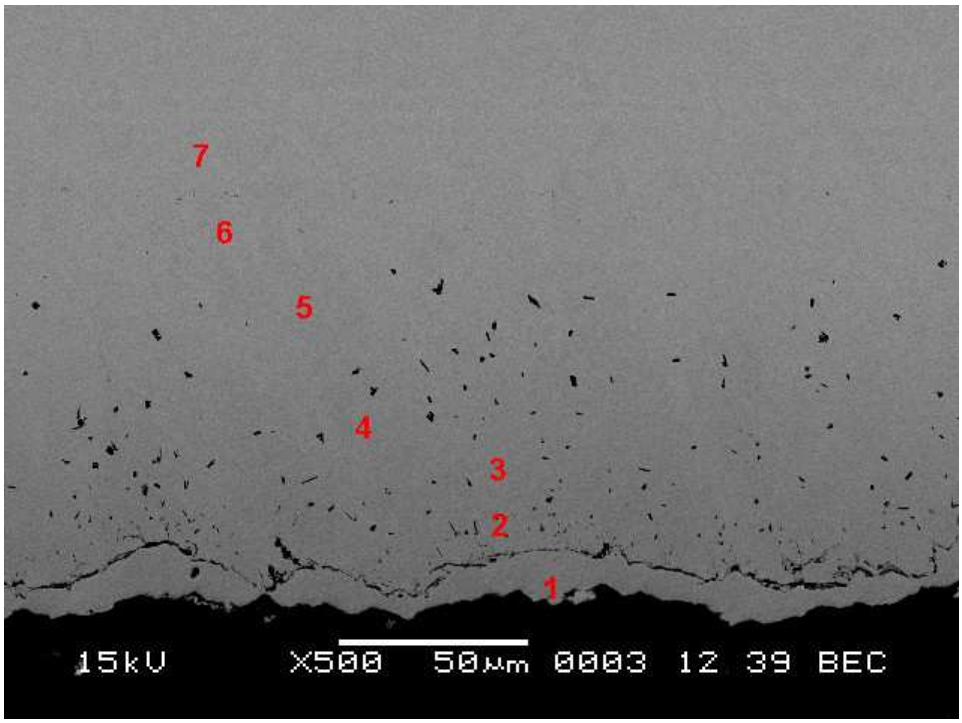
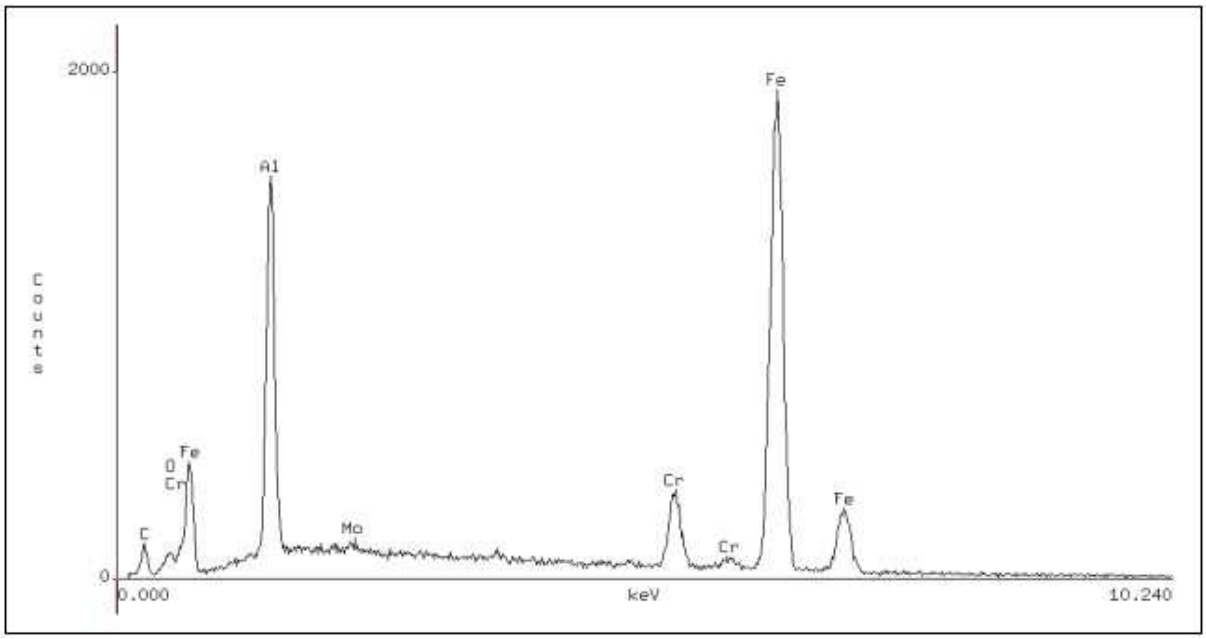
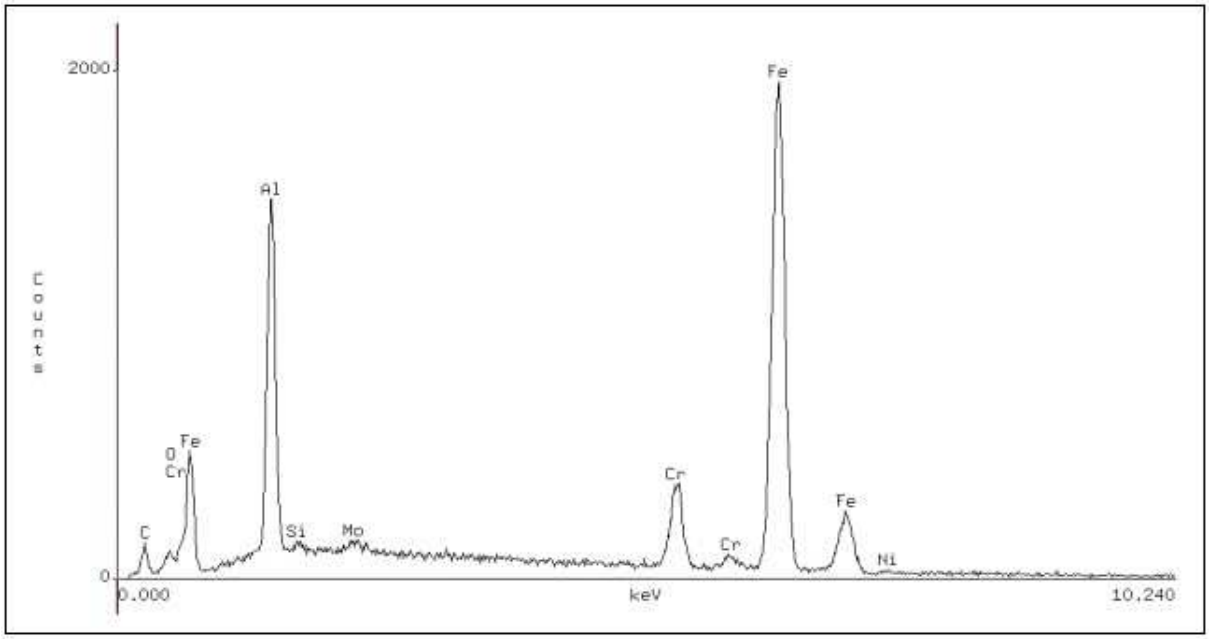


Figura 53 – Analisi SEM – EDS campione 9P (processo 2) 500X



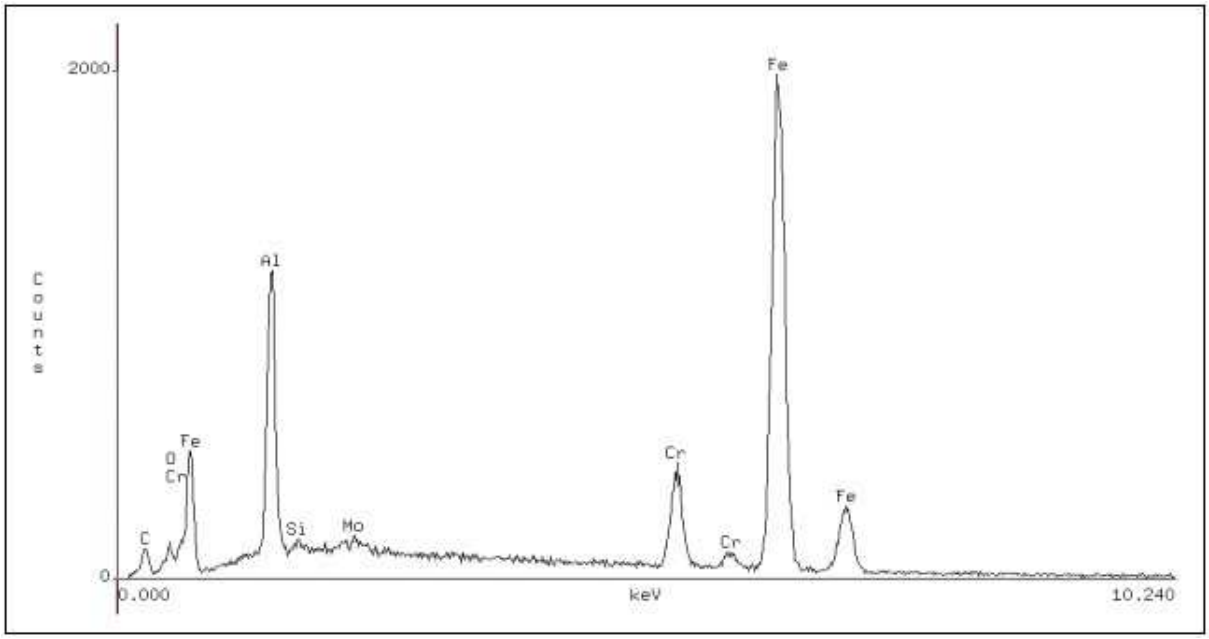
Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % Err. (3-Sigma)
N -K	0.000	1.97	0.0	0.0	+/- 0.0
O -K	0.009	1.54	4.3	1.4	+/- 0.3
Al-K	0.061	1.79	19.7	11.0	+/- 0.3
Mo-L	0.003	1.28	0.2	0.4	+/- 0.4
Cr-K	0.080	0.87	6.4	6.9	+/- 0.4
Fe-K	0.784	1.02	69.4	80.3	+/- 2.4
Total			100.0	100.0	

Analisi EDS rif.1 Figura 53



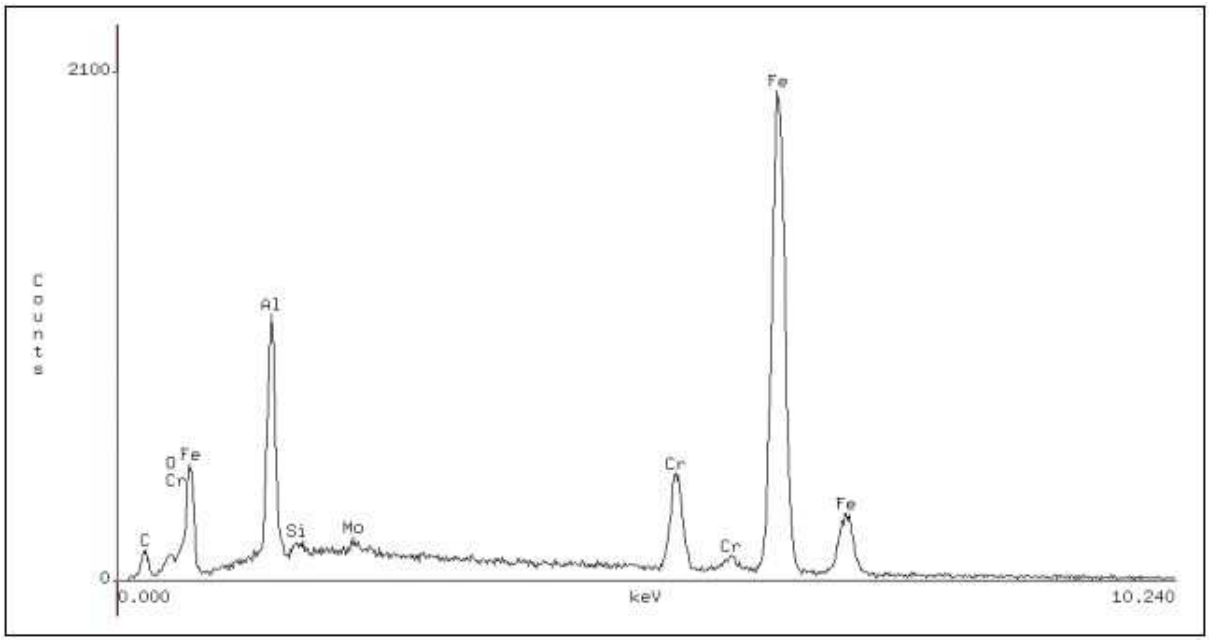
Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % Err. (3-Sigma)
N -K	0.000	1.97	0.0	0.0	+/- 0.0
O -K	0.008	1.54	3.9	1.3	+/- 0.3
Al-K	0.058	1.79	18.7	10.3	+/- 0.3
Mo-L	0.005	1.28	0.3	0.6	+/- 0.4
Cr-K	0.087	0.87	7.1	7.6	+/- 0.4
Fe-K	0.782	1.02	69.7	80.0	+/- 2.4
Si-K	0.001	1.53	0.4	0.2	+/- 0.1
Total			100.0	100.0	

Analisi EDS rif.2 Figura 53



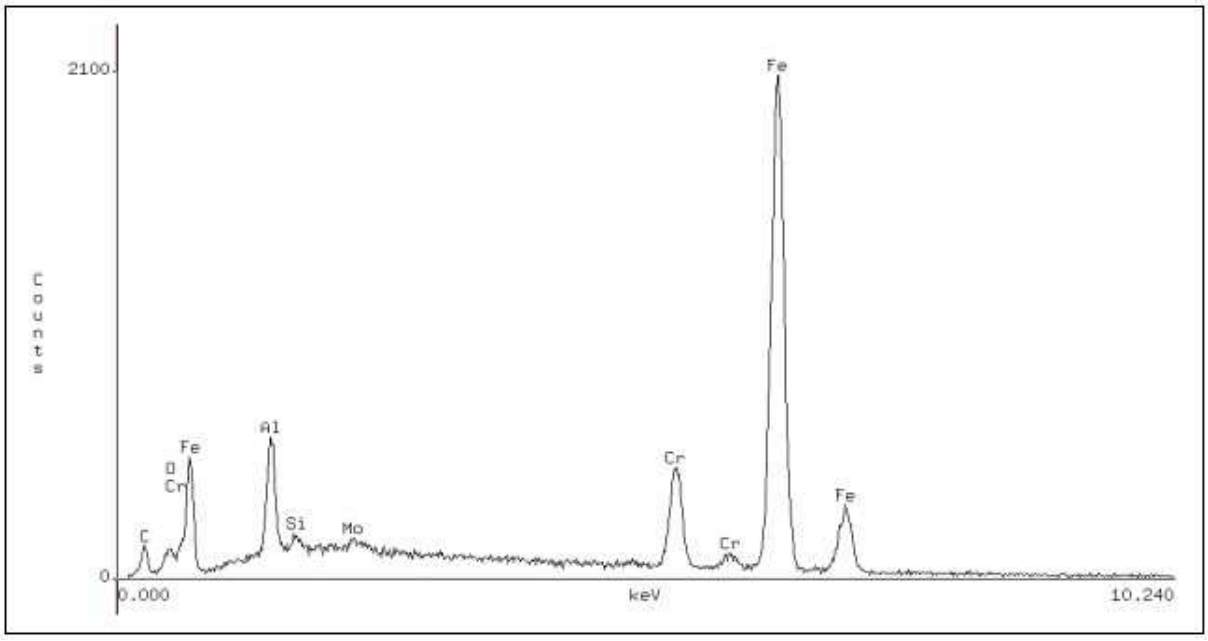
Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % Err. (3-Sigma)
N -K	0.000	1.93	0.0	0.0	+/- 0.0
O -K	0.010	1.51	4.7	1.5	+/- 0.3
Al-K	0.045	1.80	15.0	8.2	+/- 0.3
Mo-L	0.003	1.27	0.2	0.4	+/- 0.4
Cr-K	0.099	0.87	8.2	8.6	+/- 0.5
Fe-K	0.793	1.02	71.6	81.1	+/- 2.3
Si-K	0.001	1.52	0.4	0.2	+/- 0.1
Total			100.0	100.0	

Analisi EDS rif.3 Figura 53



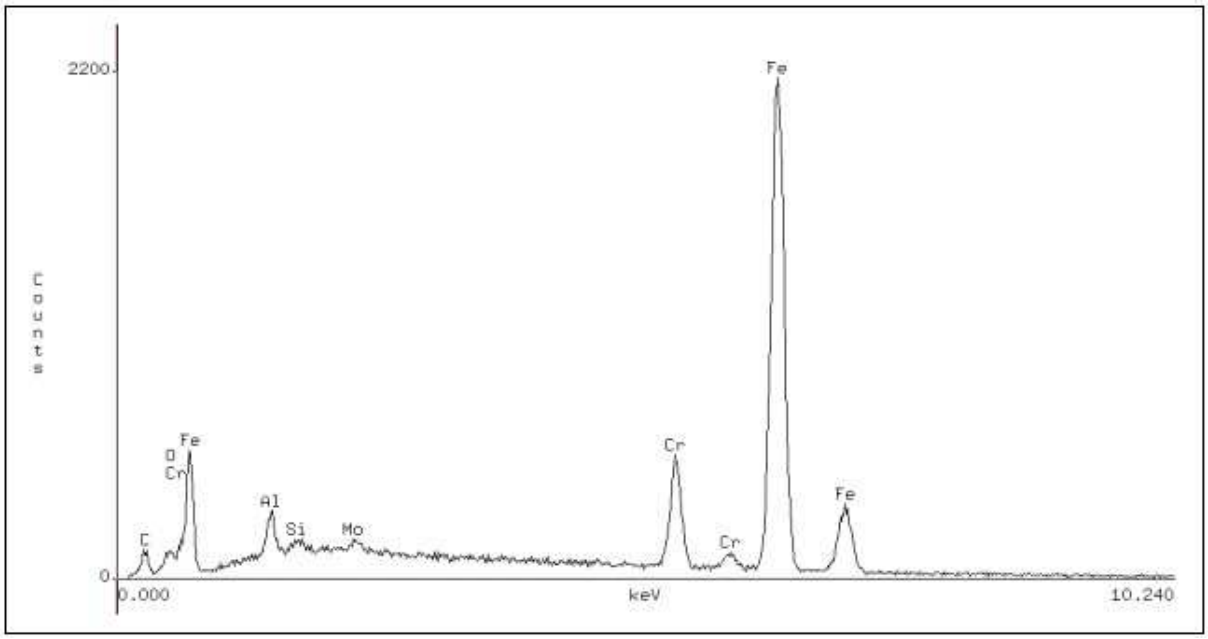
Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % Err. (3-Sigma)
N -K	0.000	1.92	0.0	0.0	+/- 0.0
O -K	0.009	1.50	4.3	1.4	+/- 0.3
Al-K	0.038	1.81	12.8	6.9	+/- 0.3
Mo-L	0.005	1.27	0.3	0.6	+/- 0.4
Cr-K	0.104	0.87	8.7	9.0	+/- 0.5
Fe-K	0.802	1.02	73.4	81.8	+/- 2.3
Si-K	0.002	1.51	0.5	0.3	+/- 0.1
Total			100.0	100.0	

Analisi EDS rif.4 Figura 53



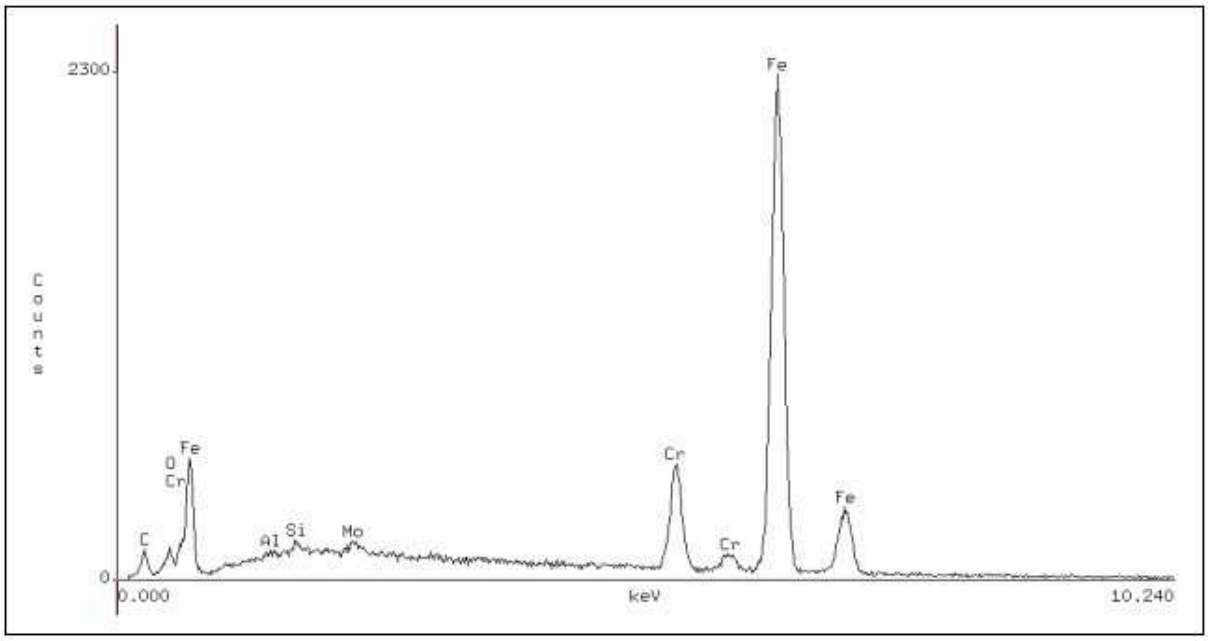
Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % Err. (3-Sigma)
N -K	0.000	1.89	0.0	0.0	+/- 0.0
O -K	0.010	1.47	4.9	1.5	+/- 0.3
Al-K	0.019	1.84	6.5	3.4	+/- 0.3
Mo-L	0.005	1.26	0.4	0.7	+/- 0.4
Cr-K	0.111	0.86	9.5	9.5	+/- 0.5
Fe-K	0.831	1.02	78.2	84.6	+/- 2.4
Si-K	0.002	1.49	0.6	0.3	+/- 0.1
Total			100.0	100.0	

Analisi EDS rif.5 Figura 53



Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % Err. (3-Sigma)
N -K	0.000	1.87	0.0	0.0	+/- 0.0
O -K	0.010	1.46	5.0	1.5	+/- 0.3
Al-K	0.006	1.85	2.3	1.2	+/- 0.1
Mo-L	0.006	1.25	0.4	0.7	+/- 0.4
Cr-K	0.110	0.85	9.5	9.4	+/- 0.7
Fe-K	0.856	1.01	82.0	86.8	+/- 2.4
Si-K	0.003	1.48	0.7	0.4	+/- 0.2
Total			100.0	100.0	

Analisi EDS rif.6 Figura 53



Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % Err. (3-Sigma)
N -K	0.000	1.86	0.0	0.0	+/- 0.0
O -K	0.010	1.45	4.6	1.4	+/- 0.3
Al-K	0.001	1.86	0.2	0.1	+/- 0.1
Mo-L	0.008	1.25	0.5	1.0	+/- 0.4
Cr-K	0.121	0.85	10.6	10.3	+/- 0.7
Fe-K	0.859	1.01	83.5	87.0	+/- 2.4
Si-K	0.002	1.47	0.4	0.2	+/- 0.1
Total			100.0	100.0	

Analisi EDS rif.7 Figura 53

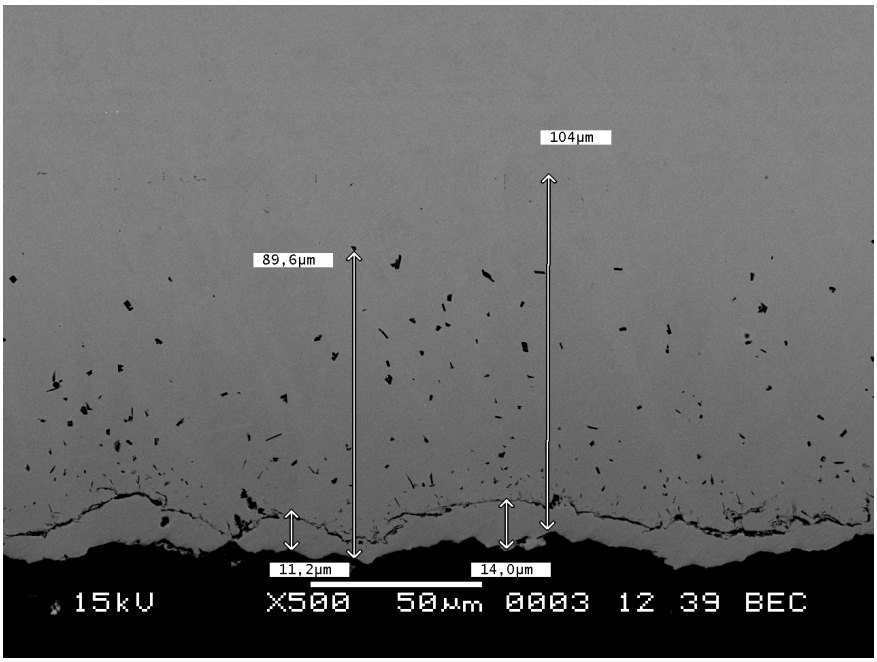


Figura 54 – Analisi SEM campione 9P (processo 2) 500X

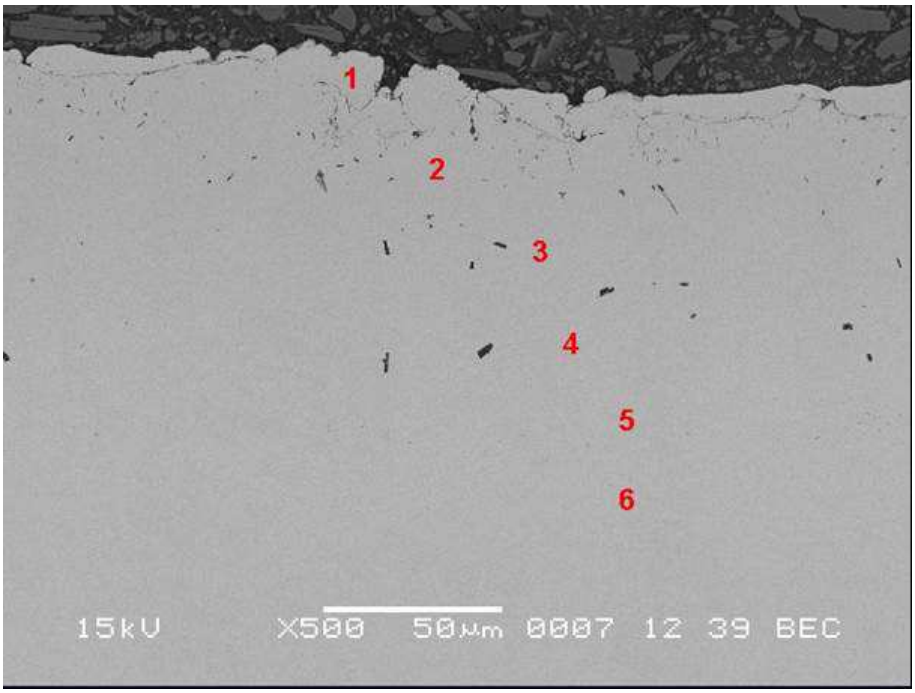
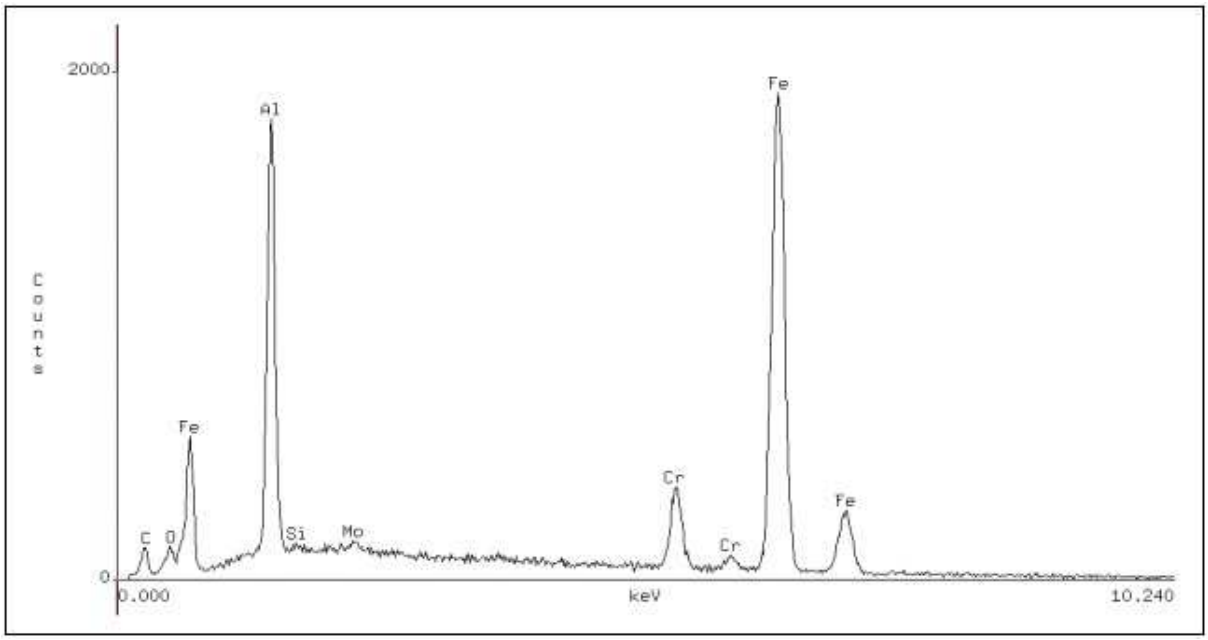
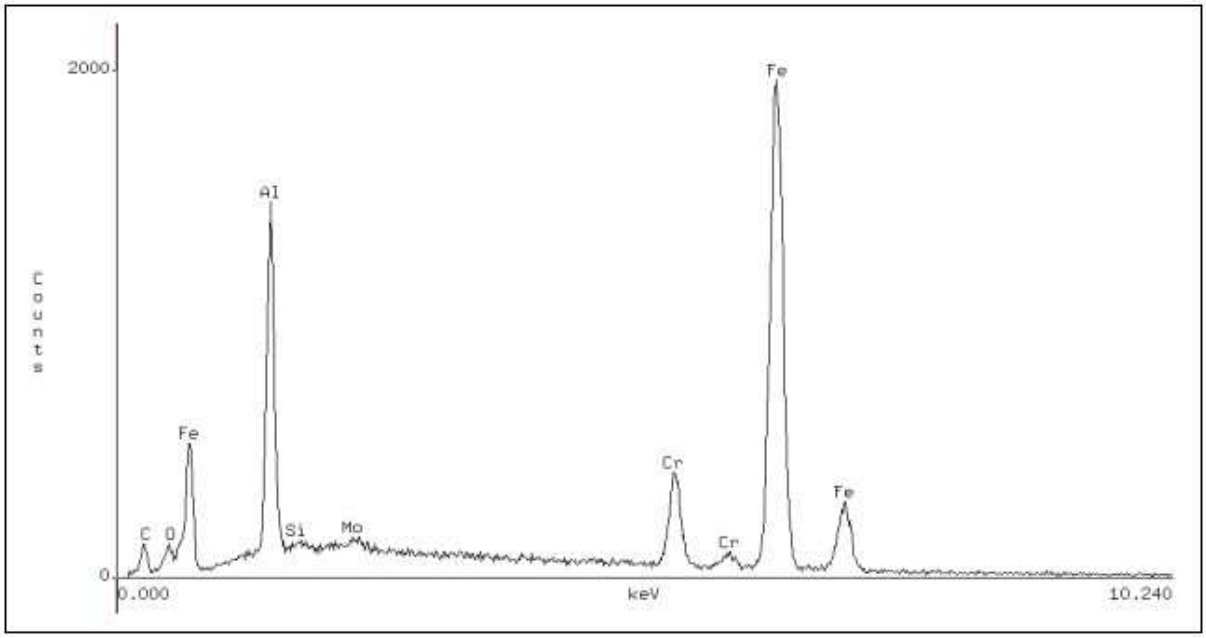


Figura 55 – Analisi SEM - EDS campione 9P (processo 2) 500X



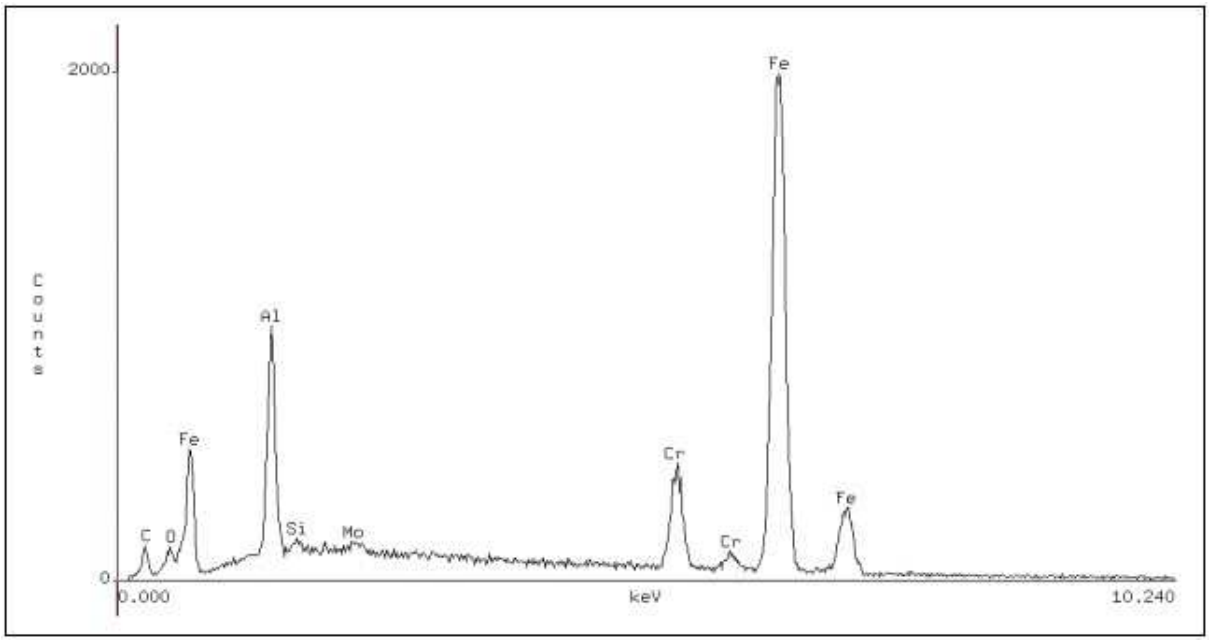
Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % Err. (3-Sigma)
N -K	0.000	1.99	0.0	0.0	+/- 0.0
O -K	0.010	1.56	4.8	1.6	+/- 0.3
Al-K	0.067	1.78	20.9	11.8	+/- 0.4
Mo-L	0.005	1.28	0.3	0.7	+/- 0.4
Cr-K	0.081	0.87	6.5	7.0	+/- 0.7
Fe-K	0.768	1.03	67.2	78.7	+/- 2.3
Si-K	0.001	1.53	0.2	0.1	+/- 0.1
Total			100.0	100.0	

Analisi EDS rif.1 Figura 55



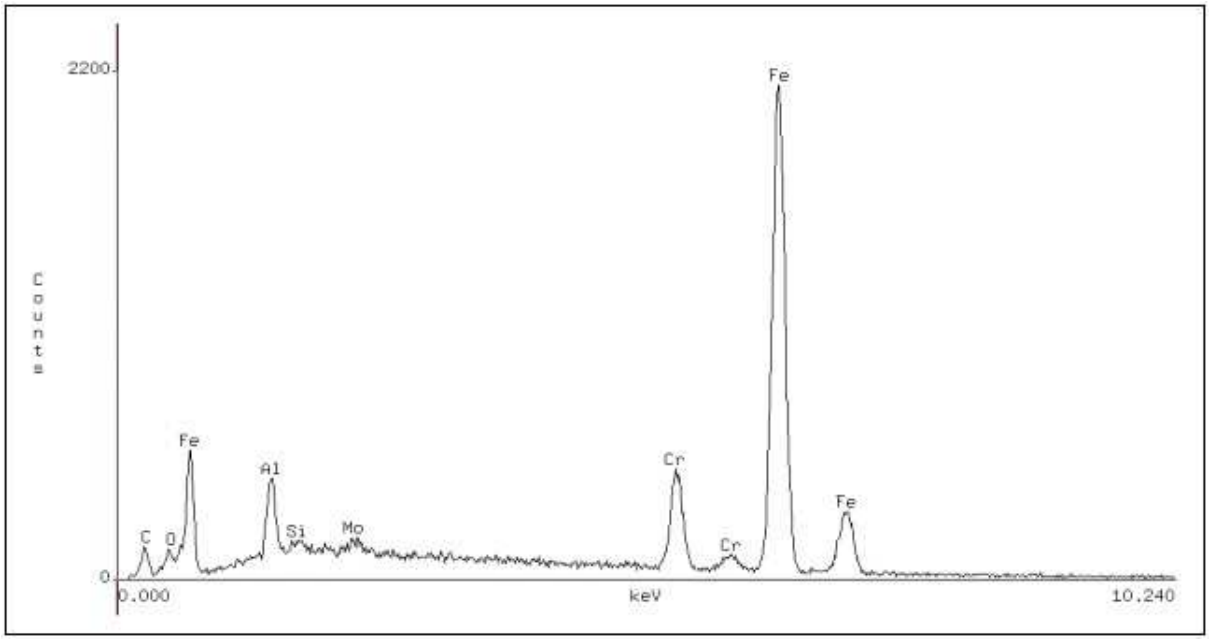
Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % Err. (3-Sigma)
N -K	0.000	1.95	0.0	0.0	+/- 0.0
O -K	0.010	1.52	4.7	1.5	+/- 0.3
Al-K	0.051	1.80	16.6	9.1	+/- 0.3
Mo-L	0.004	1.28	0.3	0.6	+/- 0.4
Cr-K	0.096	0.87	7.8	8.3	+/- 0.4
Fe-K	0.785	1.02	70.4	80.3	+/- 2.3
Si-K	0.001	1.52	0.2	0.1	+/- 0.1
Total			100.0	100.0	

Analisi EDS rif.2 Figura 55



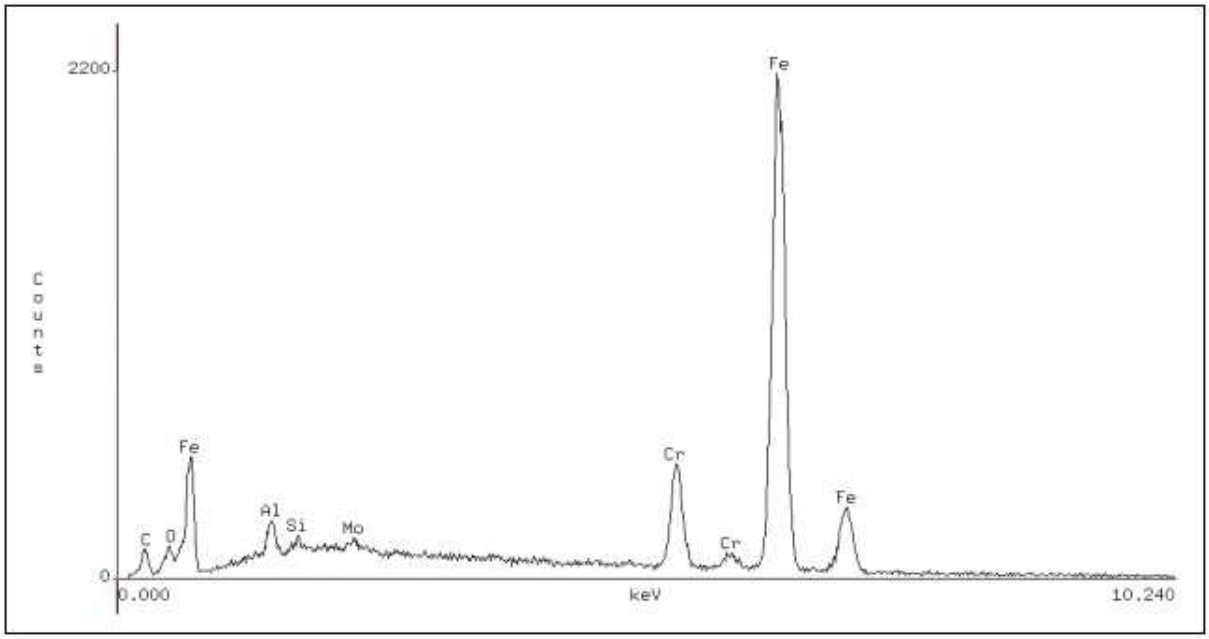
Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % Err. (3-Sigma)
N -K	0.000	1.92	0.0	0.0	+/- 0.0
O -K	0.010	1.50	4.7	1.5	+/- 0.3
Al-K	0.033	1.82	11.2	6.0	+/- 0.3
Mo-L	0.005	1.27	0.3	0.7	+/- 0.4
Cr-K	0.101	0.86	8.5	8.7	+/- 0.5
Fe-K	0.813	1.02	74.9	82.9	+/- 2.4
Si-K	0.002	1.50	0.4	0.2	+/- 0.1
Total			100.0	100.0	

Analisi EDS rif.3 Figura 55



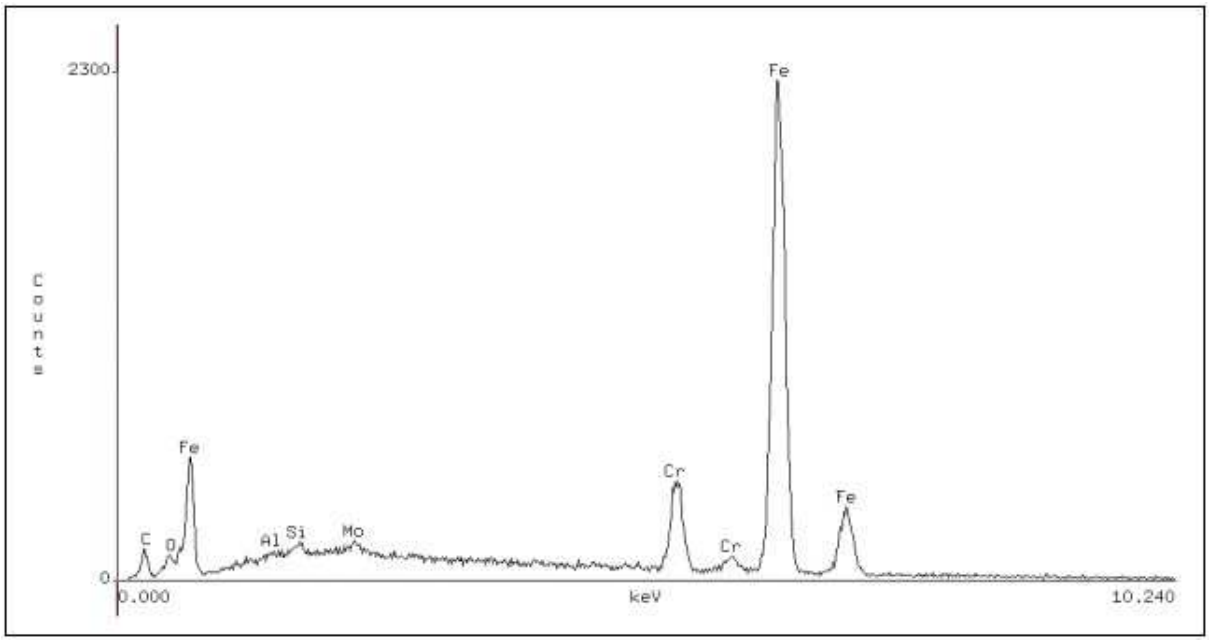
Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % Err. (3-Sigma)
N -K	0.000	1.90	0.0	0.0	+/- 0.0
O -K	0.010	1.48	4.7	1.5	+/- 0.3
Al-K	0.013	1.84	4.8	2.5	+/- 0.3
Mo-L	0.010	1.25	0.7	1.2	+/- 0.5
Cr-K	0.114	0.86	9.8	9.8	+/- 0.7
Fe-K	0.834	1.02	79.3	84.7	+/- 2.3
Si-K	0.003	1.48	0.8	0.4	+/- 0.2
Total			100.0	100.0	

Analisi EDS rif.4 Figura 55



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

Analisi EDS rif.5 Figura 55



Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % Err. (3-Sigma)
N -K	0.000	1.86	0.0	0.0	+/- 0.0
O -K	0.009	1.45	4.4	1.3	+/- 0.3
Al-K	0.001	1.86	0.2	0.1	+/- 0.1
Mo-L	0.006	1.25	0.4	0.8	+/- 0.4
Cr-K	0.110	0.85	9.6	9.3	+/- 0.7
Fe-K	0.871	1.01	84.6	88.1	+/- 2.4
Si-K	0.003	1.47	0.7	0.4	+/- 0.2
Total			100.0	100.0	

Analisi EDS rif.6 Figura 55

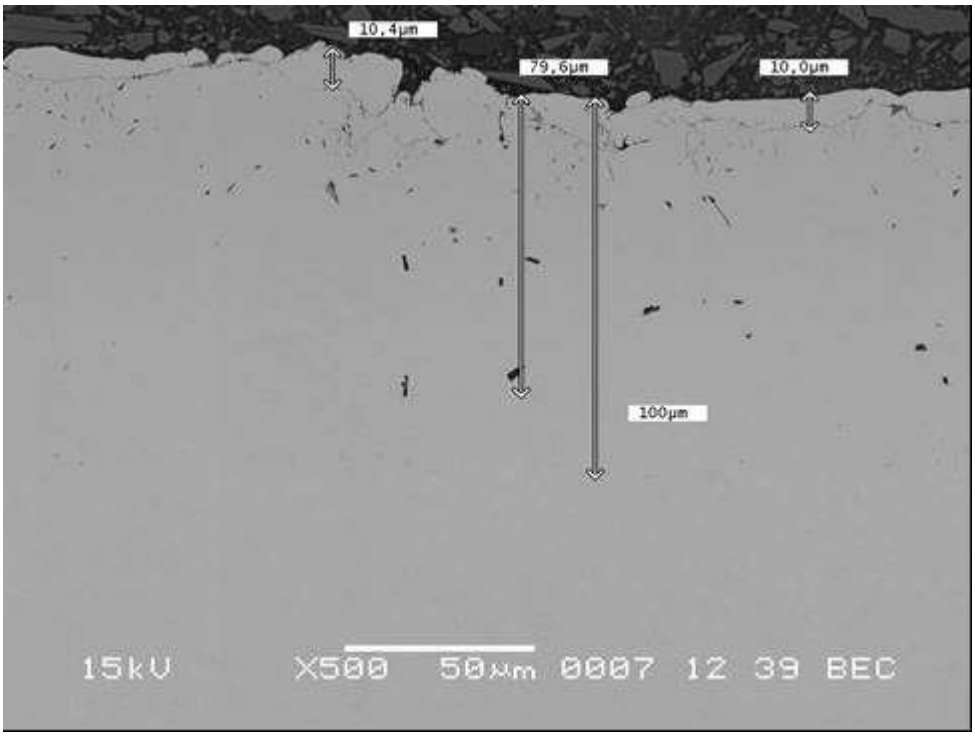


Figura 56 – Analisi SEM campione 9P (processo 2) 500X

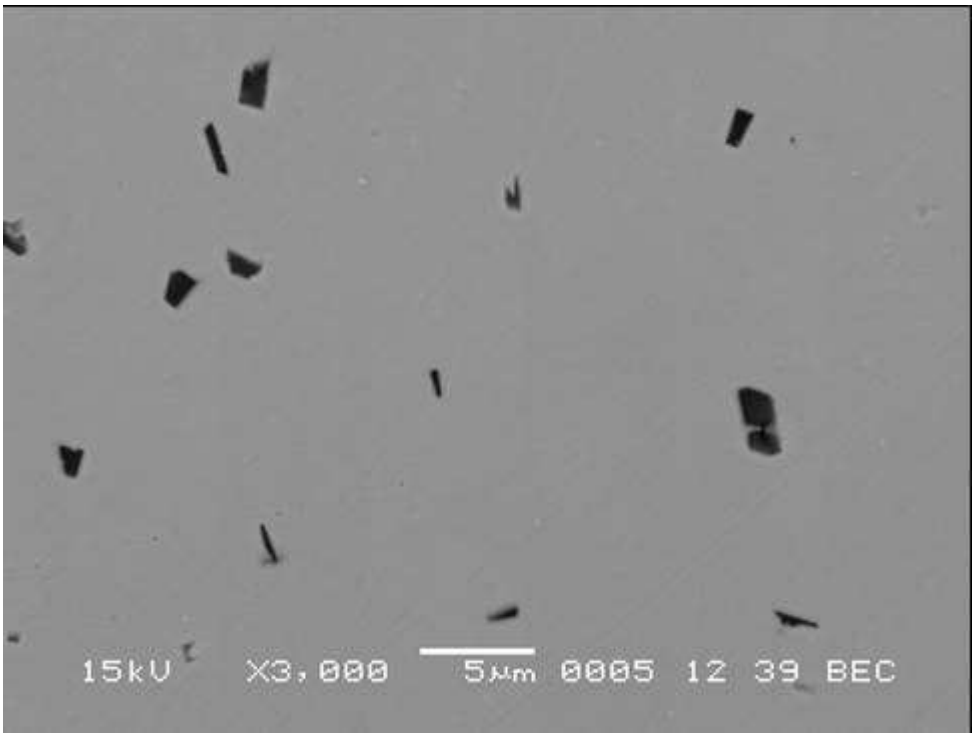
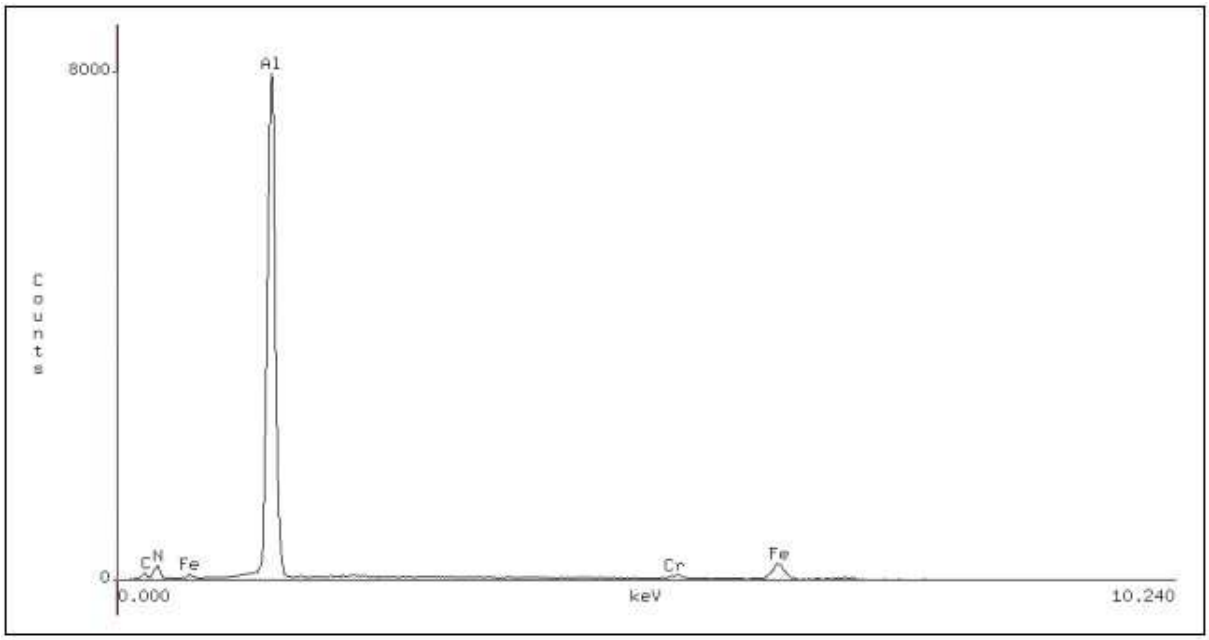
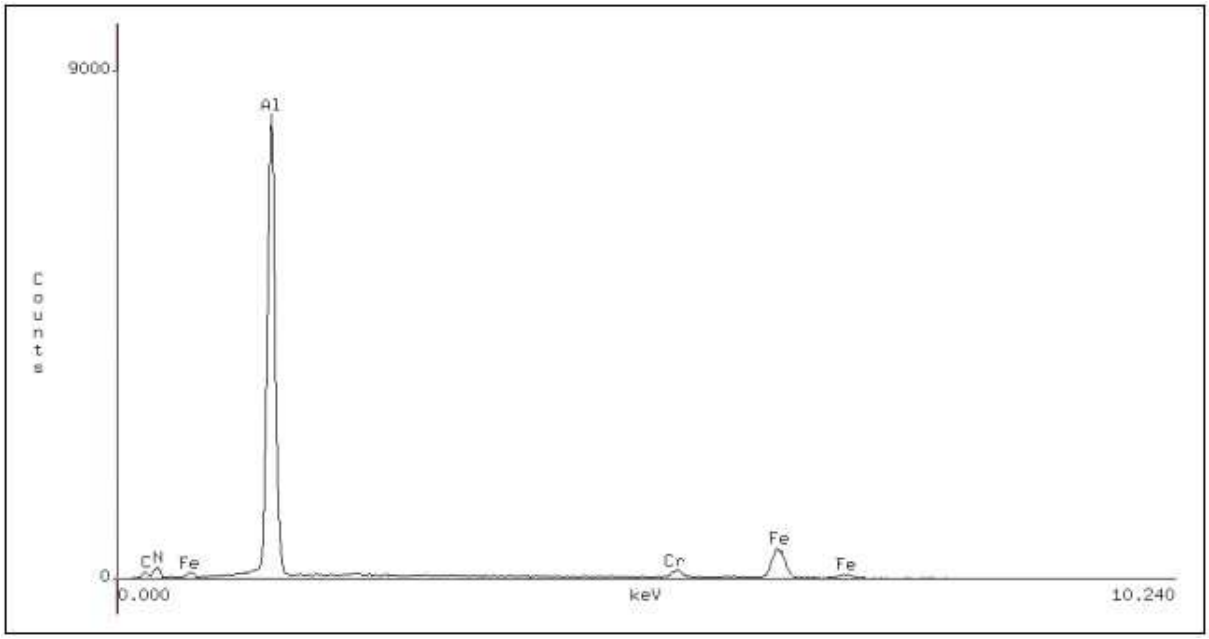


Figura 57 – Analisi EDS campione 9P (processo 2) 3000X



Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % Err. (3-Sigma)
N -K	0.000	1.97	0.0	0.0	+/- 0.0
O -K	0.009	1.54	4.3	1.4	+/- 0.3
Al-K	0.061	1.79	19.7	11.0	+/- 0.3
Mo-L	0.003	1.28	0.2	0.4	+/- 0.4
Cr-K	0.080	0.87	6.4	6.9	+/- 0.4
Fe-K	0.784	1.02	69.4	80.3	+/- 2.4
Total			100.0	100.0	

Analisi matrice fra i precipitati Figura 57



Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % Err. (3-Sigma)
N -K	0.048	2.98	28.4	14.3	+/- 2.6
O -K	0.003	2.77	1.7	1.0	+/- 0.8
Al-K	0.375	1.37	53.3	51.6	+/- 0.8
Mo-L	0.005	1.42	0.2	0.7	+/- 0.4
Cr-K	0.037	1.04	2.1	3.8	+/- 0.4
Fe-K	0.260	1.10	14.3	28.6	+/- 1.8
Si-K	0.000	1.74	0.0	0.0	+/- 0.0
Total			100.0	100.0	

Analisi precipitati Figura 57

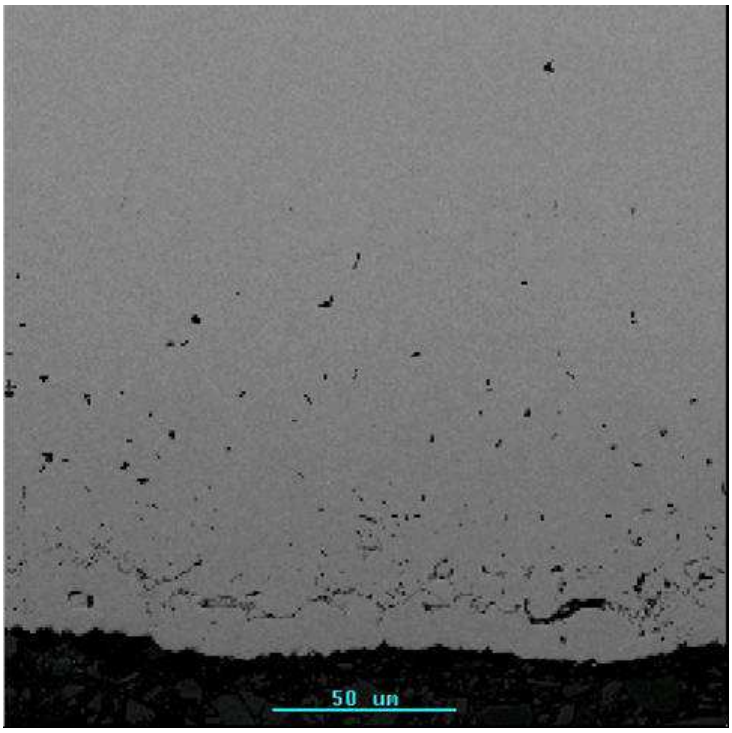


Figura 58 – Mappe EDS campione 9P

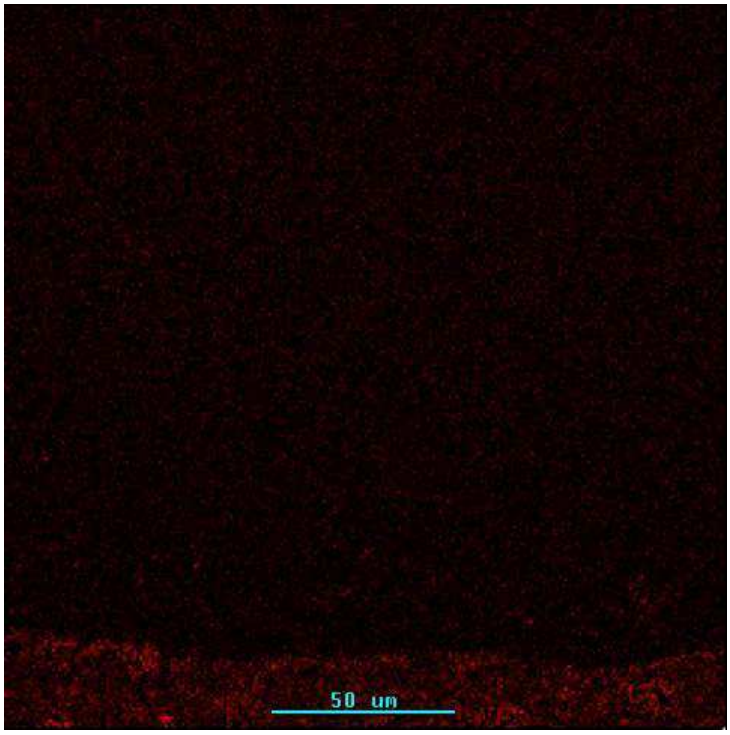


Figura 58A- Mappa O campione 9P

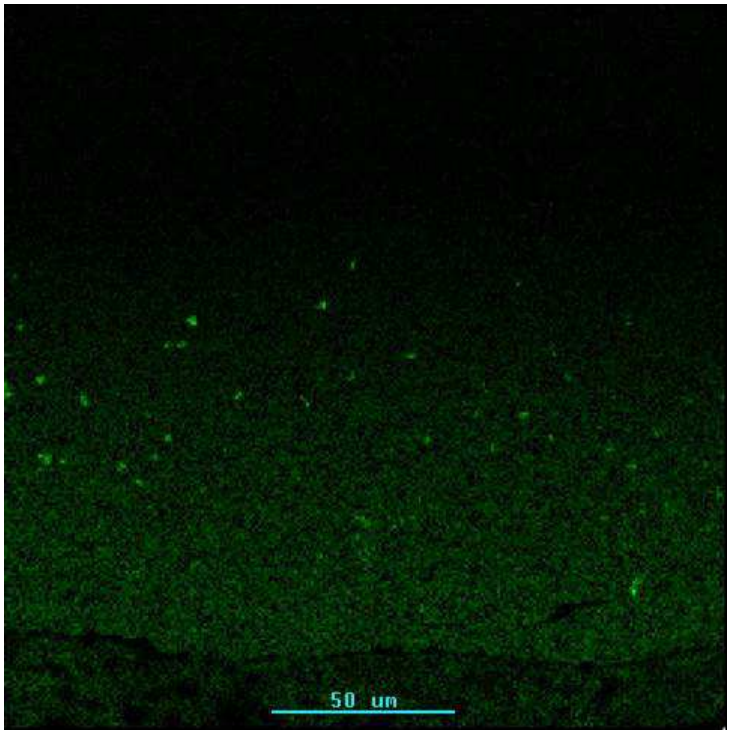


Figura 58B- Mappa Al campione 9P

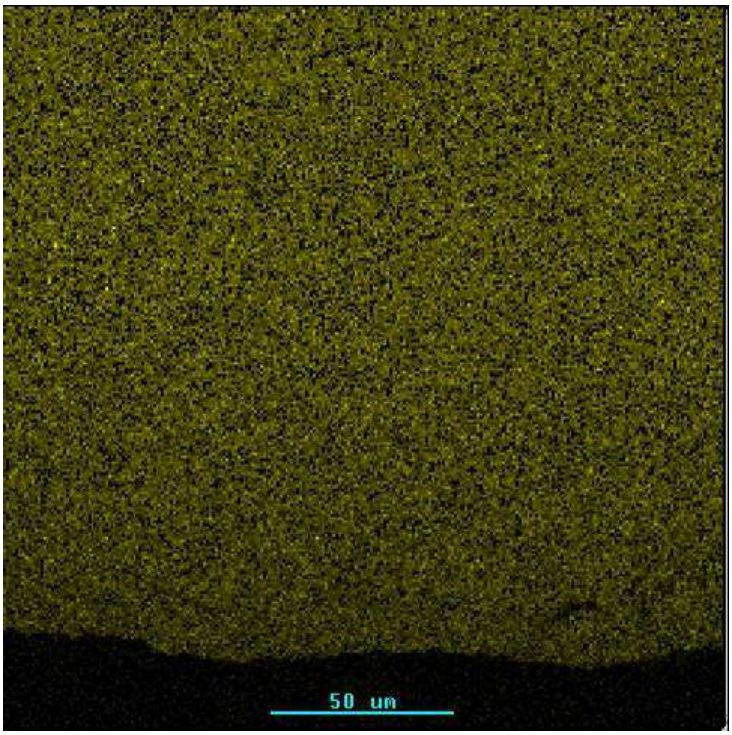


Figura 58C- Mappa Cr campione 9P

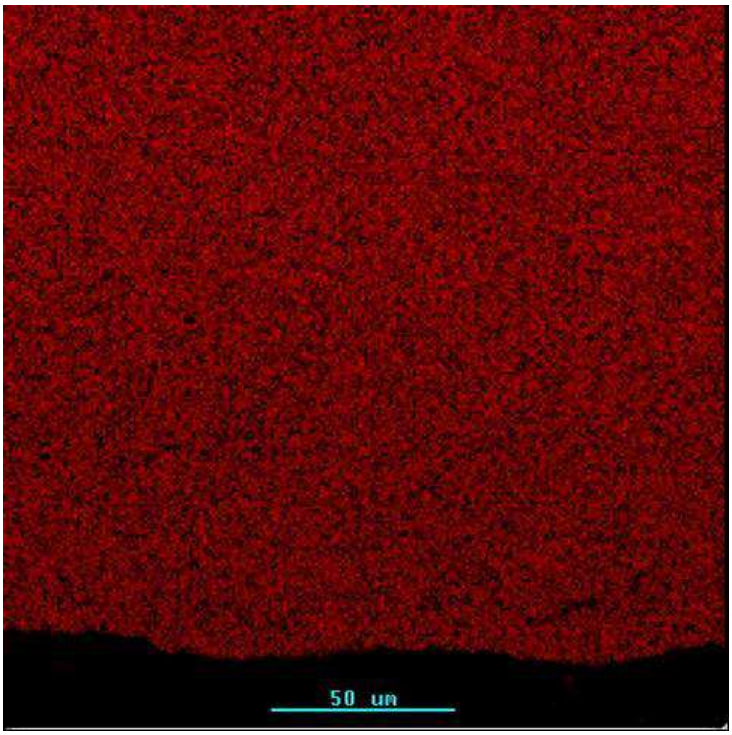


Figura 58D- Mappa Fe campione 9P

III.2.2 - Analisi XRD

La Figura 59 mostra il diffrattogramma relativa al trattamento di alluminizzazione secondo i parametri del processo 2. Analogamente a quanto riscontrato nei trattamenti di alluminizzazione eseguiti per il substrato 15 – 15 Ti 20%CW, anche in questo caso la fase principale formata dall'arricchimento in Al è la fase AlFe. Non risultano invece qui presenti fasi secondarie.

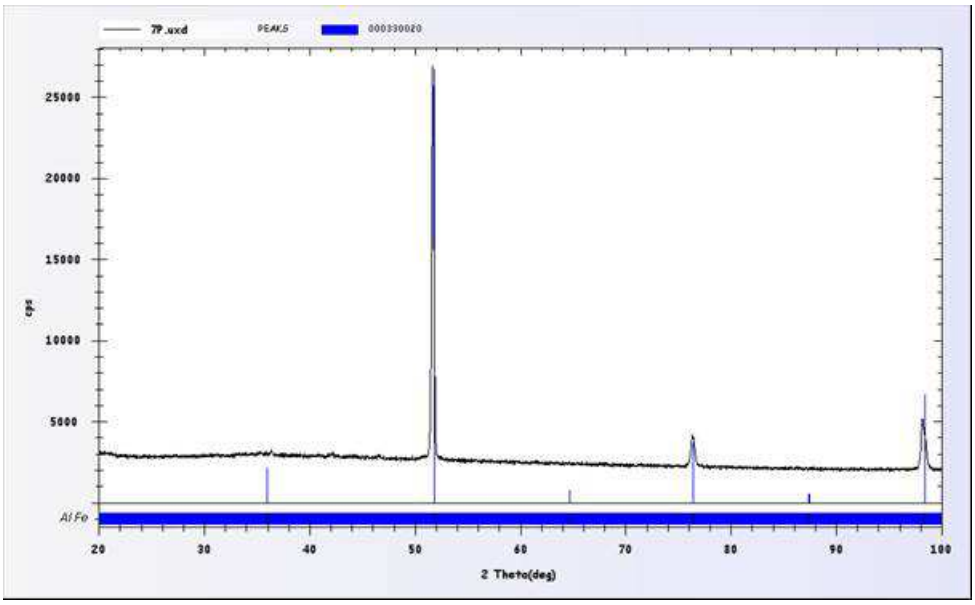


Figura 59 – Analisi XRD campione 8P (processo 2)

III.2.3 – Misura grano e HV

La Figura 60 riporta immagini acquisite al MO relative all'analisi del grano del substrato 9%Cr dopo trattamento di alluminizzazione secondo i parametri del processo 2. La struttura appare non modificata dal trattamento di alluminizzazione.. Tale osservazione è confermata dal confronto fra la misura del grano prima (Tabella 2) e dopo (Tabella 3) il trattamento di alluminizzaizone. Anche i dati di durezza misurati nel cuore del substrato indicano che la microstruttura dell'acciaio sia rimasta non alterata del trattamento di alluminizzazione. La tabella 4 mostra i valori di HV10Kg prima e dopo trattamento.

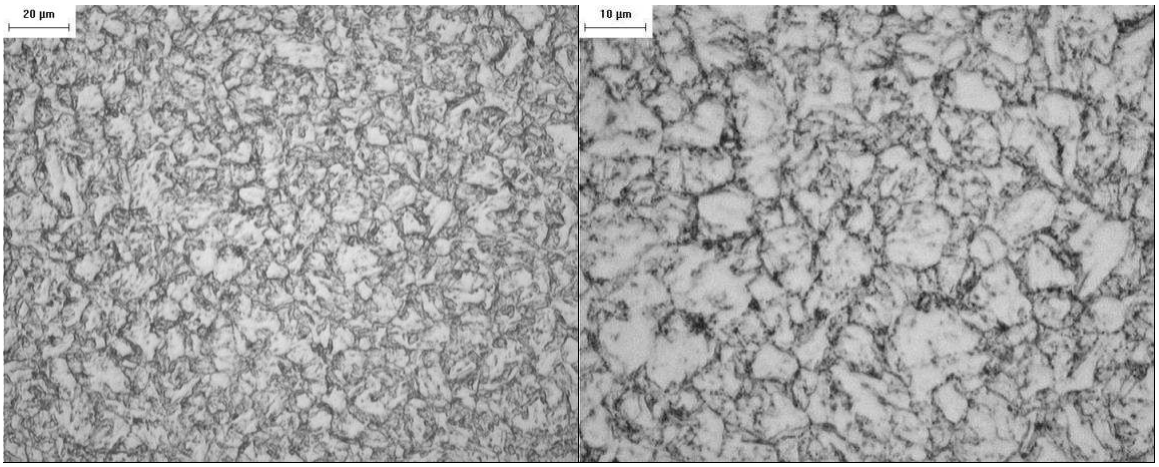


Figura 60 – Analisi grano 9%Cr dopo trattamento di alluminizzazione (processo 2) immagini MO 500X (sinistra) e 1000X (destra)

Analysis Statistics	ASTM Grain Size: 'G'	ASTM Grain Size: 'G'	ASTM Grain Size
Minimum	10.6	Field 1	11.0
Maximum	11.4	Field 2	10.6
Mean	11.0	Field 3	11.0
Std. Dev.	0.3	Field 4	11.2
		Field 5	11.4
Field Statistics		Field 6	11.2
Total Line Length	4620.6	Field 7	10.7
Number of Intercepts	645	Field 8	11.2
Mean InterceptLength	7.2	Field 9	10.8
Total Number of Lines	40	Field 10	10.7
Confidence Interval	0.5	Accum.	11.0
Relative Accuracy	6.7		

Tabella 2 – Analisi grano substrato 9%Cr

Analysis Statistics	ASTM Grain Size: 'G'	ASTM Grain Size: 'G'	ASTM Grain Size
Minimum	10.7	Field 1	11.5
Maximum	11.5	Field 2	11.2
Mean	11.0	Field 3	11.0
Std. Dev.	0.2	Field 4	10.8
		Field 5	11.0
Field Statistics		Field 6	10.7
Total Line Length	4620.6	Field 7	10.9
Number of Intercepts	666	Field 8	10.8
Mean InterceptLength	6.9	Field 9	11.0
Total Number of Lines	40	Field 10	11.3
Confidence Interval	0.4	Accum.	11.05
Relative Accuracy	6.0		

Tabella 3 – Analisi grano substrato 9%Cr dopo trattamento di alluminizzazione (processo 2)

pre trattamento	post trattamento
215	219
219	220
216	219

Tabella 4 – Misure HV10Kg acciaio 9%Cr prima (sinistra) e dopo (destra) trattamento di alluminizzzazione

IV – Conclusioni

Le attività di alluminizzazione eseguite da CSM hanno riguardato due diverse tipologie di acciaio, selezionate da ENEA: il substrato 15 – 15 Ti 20%CW ed il substrato 9%Cr (T91). CSM ha eseguito la messa a punto dei trattamenti di alluminizzazione e la necessaria caratterizzazione a supporto dell'attività (SEM - EDS, XRD, misura grano, misura durezza).

In entrambi i casi è stato possibile ottenere l'arricchimento in Al del substrato, ottenendo la tipica struttura attesa per i *diffusion coating*, con presenza di un *outer layer* più ricco in Al accanto ad un *inner layer* più povero in Al e ricco di precipitati.

I risultati dimostrano che sia possibile controllare il contenuto di Al dell'*outer layer* attraverso la variazione dei parametri di processo, ovvero

- composizione e percentuale del sale attivatore nel *pack*
- durata del trattamento di *diffusion coating*

A seguito del trattamento di alluminizzazione si forma in entrambi i substrati trattati la fase AlFe. A seconda della composizione del substrato appaiono precipitati e fasi secondarie di diversa composizione. A maggiore arricchimento in Al dell'*outer layer*, si riscontra una sua maggiore fragilità.

Per verificare che il trattamento di alluminizzazione non deteriori la microstruttura del substrato, a causa dell'esposizione ad alta temperatura durante il processo di *diffusion coating*, sono state eseguite analisi del grano e della durezza dell'acciaio prima e dopo il trattamento.

Nel caso dell'acciaio 15 – 15 Ti 20%CW, l'analisi del grano ha mostrato la presenza di regioni cristallizzate accanto a regioni non ricristallizzate sia prima che dopo i processi di diffusione di Al in misura paragonabile. Questo non ha consentito di valutare con chiarezza l'effetto del trattamento di alluminizzazione sulla microstruttura dell'acciaio. Le misure di durezza indicano una diminuzione dopo il trattamento di alluminizzazione, maggiore nel processo di più lunga durata. Sebbene quindi i risultati indichino che sia possibile alluminizzare tale substrato, l'ottimizzazione del processo con eventuale adozione di trattamenti termici post alluminizzazione per ripristinarne la microstruttura richiederebbe la conoscenza di maggiori dettagli della storia termica dell'acciaio. Si è quindi deciso di focalizzare l'attività di ottimizzazione del processo di alluminizzazione per il substrato 9%Cr.

Per l'acciaio 9%Cr si è quindi messo a punto il trattamento di alluminizzazione con trattamento termico post *diffusion coating*, ottenendo stessa dimensione del grano e stessa durezza prima e dopo l'arricchimento in Al. E' stato scelto quale sale attivatore il NH4Cl, evitando la formazione indesiderata di precipitati di AlF3 ed eccessiva fragilità *dell'outer layer*.

Il trattamento di alluminzzazione ottimizzato per il substrato 9%Cr ne determina un arricchimento in Al nell'*outer layer* pari a circa 10wt%. La capacità protettiva è stata verificata attraverso test di ossidazione isoterma in aria eseguiti alla temperatura di esercizio dei campioni. I risultati sono oggetto di un Report dedicato.

CSM
Centro Sviluppo Materiali
materials, technology & innovation

DICHIARAZIONE DI PROTEZIONE

Il contenuto del presente documento ha natura confidenziale e di informazione ed esperienza tutelata ai sensi degli artt. 98-99 del Codice della proprietà industriale (D. Lgs. n. 30 del 10.02.2005).
La conoscibilità e la conoscenza di quanto contenuto nel presente documento é riservata al suo destinatario ufficiale, così come individuato da Centro Sviluppo Materiali (C.S.M.) S.p.a. e riportato sulla copertina del presente documento.
L'uso del contenuto nel presente documento é riservato al suo destinatario individuato da C.S.M. S.p.a. e comunque deve intendersi espressamente limitato a quanto previsto nel contratto stipulato da C.S.M. S.p.a. con il destinatario stesso.

STATEMENT ON DATA PROTECTION

The contents of this document are confidential as information and know-how protected in accordance with articles 98-99 of the Code of industrial property (Legislative Decree no. 30 of 10.02.2005).
The disclosure and the knowledge of the contents of this document is restricted to its official addressee as identified by Centro Sviluppo Materiali (C.S.M.) S.p.a. and written on the cover of this document.
The use of the contents of this document is restricted to its addressee as identified by C.S.M. S.p.a. and it must be considered in any case limited to the extent set forth in the agreement signed by C.S.M. S.p.a. and the same addressee.

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