

# Studio sul comportamento all'ossidazione ad alta temperatura di rivestimenti di CoCrTaAlY + 10% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositati con tecnologia HVOF su superlega di Nichel

E. Cerri, S. Maci, P. Leo, G. Zanon, M.R. Petrachi

*I componenti in superlega di motori aeronautici che operano a temperature elevate, vengono spesso rivestiti per prevenire ossidazione e usura del substrato. Tipici rivestimenti utilizzati sono del tipo MCrAlY, dove per (M) si intendono cobalto, nichel e/o ferro. Tali leghe vengono solitamente prodotte con polveri atomizzate e frequentemente applicate con il processo HVOF (High Velocity Oxygen Fuel), una delle tecniche thermal spray più interessanti dal punto di vista applicativo.*

*Il presente lavoro si focalizza su rivestimenti di CoCrTaAlY rinforzati con 10% (in peso) di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositati tramite HVOF su dischetti di superlega di nichel single crystal CMSX-4 ed esposti a trattamento termico.*

*A 1100 °C risultano attivati i processi di interdifferusione tra gli elementi del riporto e del materiale base che favoriscono una omogeneizzazione microstrutturale, come dimostrato da un conseguente appiattimento dei profili di microdurezza nei campioni rispetto a quelli non trattati termicamente. In particolare, l'esposizione ad alta temperatura per 500 h comporta una diminuzione della durezza media del rivestimento del 25%. Per contro, l'ossidazione favorisce la benefica migrazione dell'alluminio verso la superficie esterna del riporto, determinando l'accrescimento di una scaglia esterna, aderente e protettiva, costituita fondamentalmente da allumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).*

**Keywords:** superleghe, ossidazione, microscopia elettronica, impieghi alta/bassa temperatura

## INTRODUZIONE

I rivestimenti del tipo MCrAlY [1-3] realizzati con la tecnologia HVOF [2, 4-6] o altre tecniche di spruzzatura termica, sono sottoposti a trattamenti post-deposizione per migliorarne le caratteristiche meccaniche [2]. Il normale trattamento termico di diffusione delle polveri di MCrAlY, specifico per componenti di motori aeronautici, viene eseguito tra 1050 e 1100 °C per tempi da 2 a 4 ore, solitamente sotto vuoto. Il trattamento induce una microstruttura a grano fine ed uniforme nel rivestimento e una zona di inter-diffusione tra il rivestimento ed il substrato che migliora l'adesione del rivestimento al substrato stesso [3]. Tuttavia, il processo di diffusione determina un abbassamento notevole della durezza del riporto. Per tale motivo,

si esegue un secondo trattamento in aria, sempre a temperatura elevata. Esso determina la formazione di un sottile strato di ossido superficiale (< 1 μm) e di ossidi all'interno del rivestimento, con un risultante aumento della durezza. Infine un trattamento d'invecchiamento induce una distribuzione ottimale dei precipitati, rafforzando il materiale base. Lo scopo principale del lavoro è di studiare l'evoluzione microstrutturale del rivestimento in funzione del tempo di ossidazione, con cicli multipli di 24 h a 1100 °C, fino a circa 500 h.

## MATERIALI E METODI

Le deposizioni sono state condotte con un sistema HP/HVOF (High Pressure HVOF) utilizzando una miscela meccanica di polvere metallica di CoCrTaAlY ottenuta per atomizzazione da gas (powders size 53±20 μm) con aggiunta del 10% in volume di polvere ceramica di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ottenuta per fusione e frantumazione (powders size 22±5 μm). Le prove di deposizione sono state condotte su provini di CMSX-4 [7-9] con geometria cilindrica di 25,4 mm di diametro e 10 mm di altezza. La composizione chimica della superlega CMSX-4 e della polvere utilizzata sono indicate in Tabella 1.

**E. Cerri, S. Maci, P. Leo**

*Dip. Ingegneria dell'Innovazione, Università del Salento 73100 Lecce - Italy*

**G. Zanon, M.R. Petrachi**

*AVIOGROUP Torino - Italy*

	Ni	Co	Cr	Al	W	Ta	Ti	Re	C	Mo	Y	Si	Hf	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
CMSX-4	Bal.	9.5	6.5	5.6	6.0	6.5	1	3	-	0.6	-	-	0.1	-
rivestimento	-	Bal.	21	11	-	8	-	-	1	-	0.6	0.6	-	+10% (30% vol)

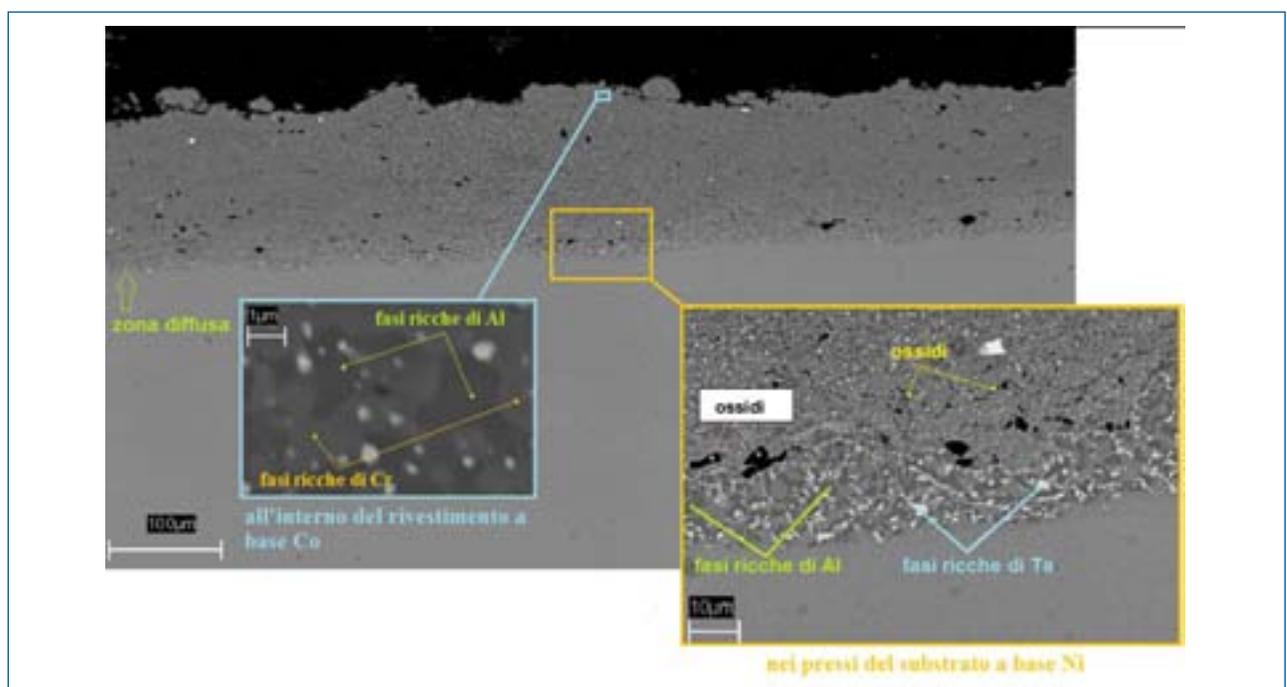
**Tab.1** Composizione chimica della superlega di nichel CMSX-4 e della polvere utilizzata a base Co

Table 1. Chemical composition of CMSX-4 superalloy and CoCrAlY powder.

Lo spessore medio dei rivestimenti, ottenuto attraverso una serie di passate successive del sistema di deposizione, è di circa 125 µm. Tutti i riporti sono stati realizzati da Avio Spa e pertanto, i parametri di spruzzatura restano confidenziali. Dopo la deposizione, i rivestimenti sono stati trattati termicamente a 1080°C per 4h sotto vuoto, poi a 900°C per 4h in aria ed invecchiati a 870°C per 16h. Per studiare il grado di ossidazione, i campioni sono stati poi esposti a 1100°C (in aria) per un totale di 96, 192, 288 e 504 h (cicli di 24h). I provini sono stati tagliati perpendicolarmente alla base e le superfici ottenute levigate con carte abrasive al SiC e lucidate con pasta diamantata da 1 µm. La microstruttura è stata osservata senza attacco chimico al microscopio ottico ed elettronico a scansione - SEM corredato da microanalisi. La diffrazione a raggi X è stata condotta sul materiale base e sul rivestimento non ossidato per l'identificazione delle fasi presenti (tubo Cu<sub>α</sub>, passo 0.05° per 15s). Misure di microdurezza Vickers sono state condotte all'interfaccia matrice -rivestimento con un carico di 300 g per 15 s.

**RISULTATI E DISCUSSIONE**

La microstruttura del rivestimento non ancora sottoposto ai trattamenti di ossidazione è illustrata in fig. 1. Il rivestimento presenta una struttura molto compatta con uno spessore medio di ca. 120 µm. Non sono state rilevate cricche, ma sono presenti ossidi anche vicino all'interfaccia. Inoltre, è presente la zona di interdifferusione di circa 25 µm che è la conseguenza dei cicli termici ad alta temperatura (diffusione a 1080 °C per 4h, riscaldamento a 900 °C per 4h, invecchiamento a 870 °C per 16h) effettuati dopo la deposizione del riporto HVOF; in questa zona si trovano, quindi, precipitati grossolani rispetto alle zone più superficiali del rivestimento. Si notano due fasi differenti, una più estesa (colore grigio scuro al SEM) che la microanalisi ha mostrato essere ricca di Al (γ' (Ni,Co)<sub>3</sub>Al nel materiale base ed, in misura minore, β-CoAl nel rivestimento). L'altra fase (di colore bianco al SEM) ha una morfologia sia nodulare che aghiforme ed è ricca di Ta (precipitati di carburo di tantalio con tracce di Si). Questi carburi e la fase β-CoAl



**Fig. 1.** Micrografie SEM del rivestimento prima delle prove di ossidazione: interfaccia riporto-materiale base (a dx) e zona in prossimità della superficie (a sx).

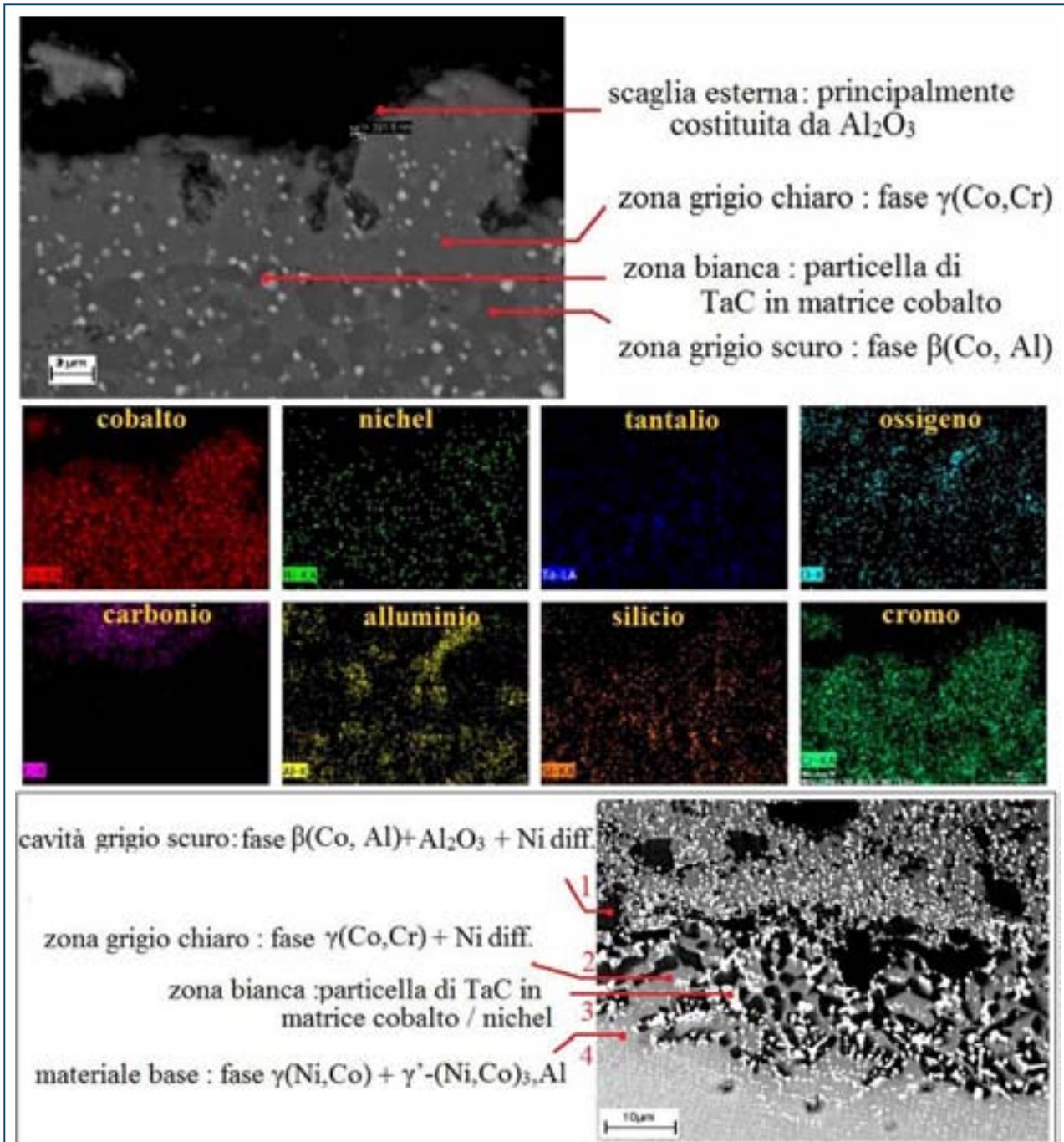
Fig. 1. SEM micrographs of the coating before oxidation.

sono presenti con dimensioni minori anche nella restante parte del rivestimento.

La diffrattometria a raggi X e la microanalisi EDS (fig. 2) hanno confermato e/o identificato una matrice duttile di  $\gamma$ -Co arricchita di Cr contenente una fase fragile  $\beta$ -CoAl e la presenza di carburi di cromo e tantalio e ossidi ( $\text{CoCrO}_4$ , TaO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ecc.) dispersi all'interno della matrice metallica [9,10]. Inoltre sono state individuate le fasi del materiale base  $\gamma$ -Ni e  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al [11].

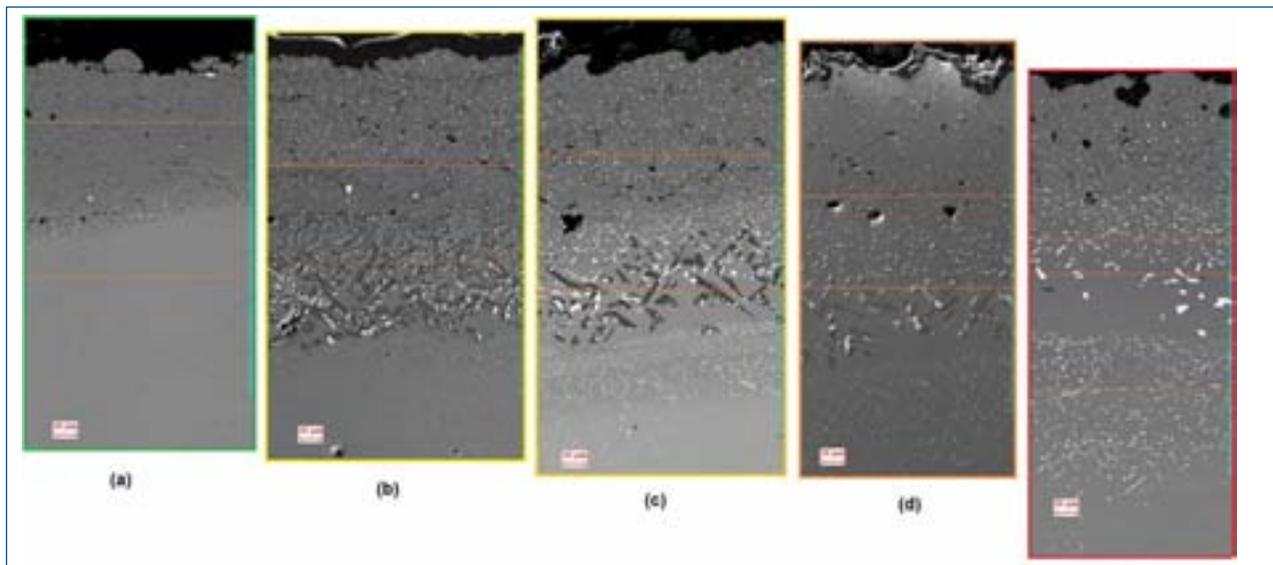
L'evoluzione microstrutturale dei campioni in funzione della durata del trattamento di ossidazione è evidenziata in

fig. 3. Si nota un aumento della quantità di ossidi con il tempo di ossidazione. Inoltre, la zona diffusa aumenta di spessore con il primo run di ossidazione a 96 h per poi dissolversi parzialmente per tempi più lunghi di esposizione. In fig. 3 si può notare un comportamento opposto delle fasi  $\gamma'$ -(Ni,Co)<sub>3</sub>Al e TaC presenti della zona diffusa: si ha una progressiva dissoluzione delle fasi ricche di Al ed un contemporaneo accrescimento delle particelle di Ta. La dissoluzione delle fasi contenente Al (CoAl) è da mettere in relazione con la migrazione di Al verso la superficie o comunque verso il rivestimento, con il conseguente accre-



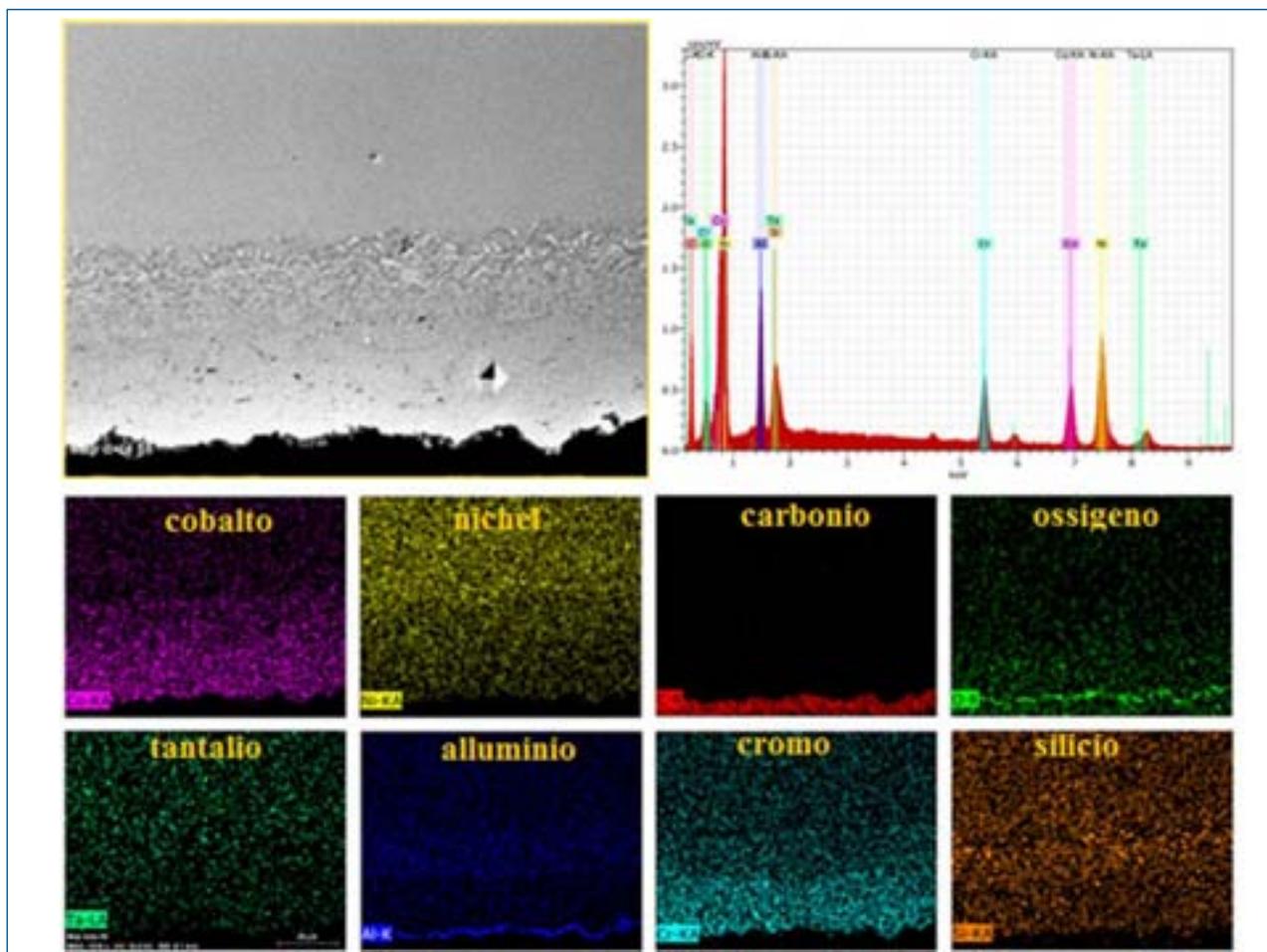
**Fig. 2. Fasi presenti nel rivestimento prima delle prove di ossidazione: in zona superficiale (in alto) e in prossimità dell'interfaccia con il materiale base (in basso).**

*Fig. 2. Particles in the coating before oxidation: near the surface (upper side) and close to the interface (lower side).*



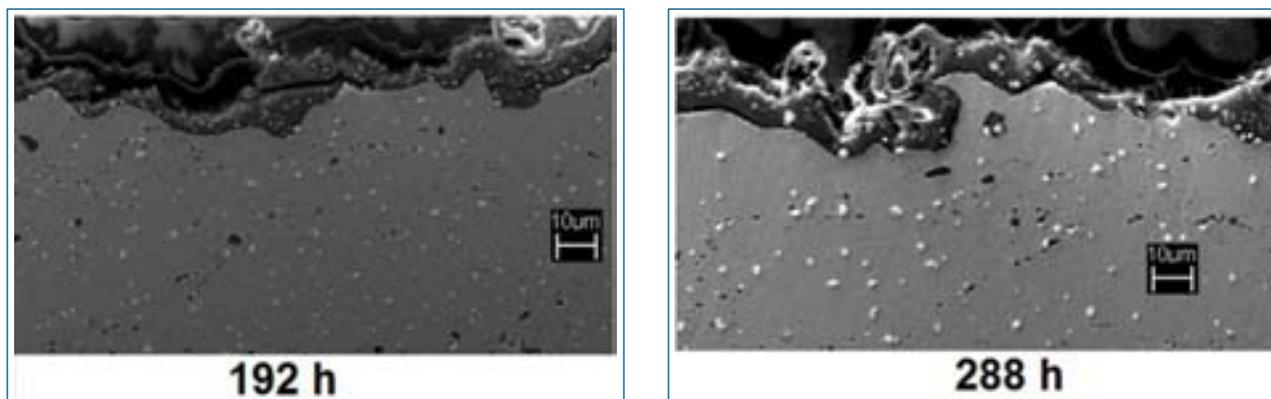
**Fig. 3** Micrografie SEM del rivestimento: (a) prima dell'ossidazione; dopo ossidazione a 1100°C per (b) 96 h, (c) 192h, (d) 288 h, (e) 504 h.

Fig. 3. Microstructure evolution in the coating: a) before oxidation; after exposure at 1100°C for b) 96h, c) 192h, d) 288h and e) 504h.

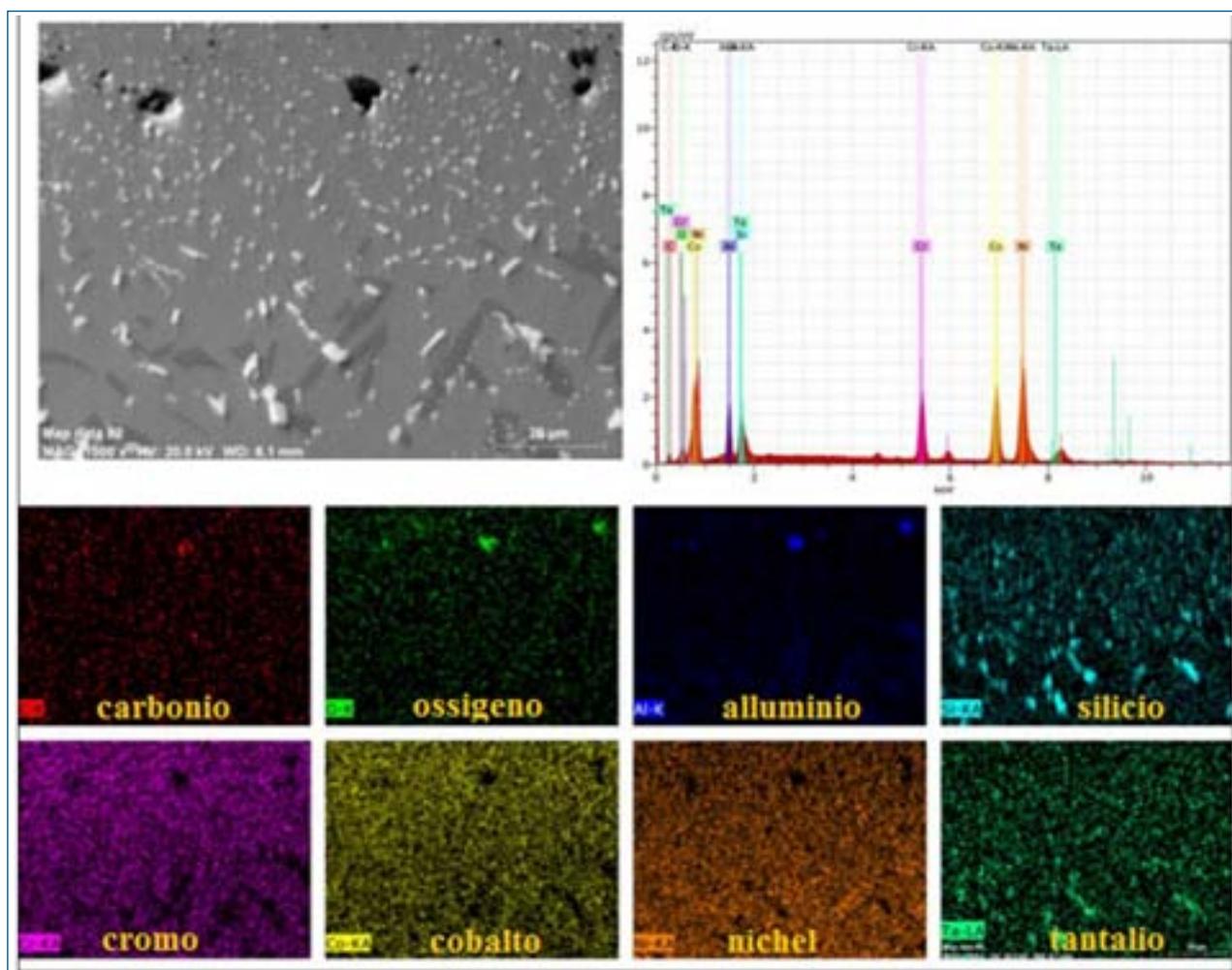


**Fig. 4.** Campione dopo trattamento di ossidazione a 1100°C per 96h. Mappe EDS di distribuzione degli elementi.

Fig. 4. SEM micrograph after exposure at 1100°C for 96h and EDS elemental maps.



**Fig. 5. Spessore dello strato di ossido dopo esposizione a 1100°C per a) 192h e b) 288 h.**  
*Fig. 5. Oxide thickness after exposure at 1100°C for a) 192 and b) 288h.*



**Fig. 6. Mappe EDS di distribuzione degli elementi nella zona riporto-materiale base dopo ossidazione a 1100°C per 288 h.**

*Fig. 6. EDS elemental maps in the interdiffusion area after exposure at 1100°C for 288h.*

scimento di ossidi e la formazione di vuoti (diametro equiv. > 7 µm) principalmente nella zona interna del rivestimento (in tale zona si ha una maggiore presenza iniziale di fasi ricche di Al [11].

La Fig. 3 illustra l'evoluzione microstrutturale del rivestimento con il trattamento di ossidazione ciclica. Il rivestimento esposto a 1100°C per 96 h (fig. 3b) mostra un'evidente estensione della zona di diffusione all'interno del materiale base (fino a circa 100 µm), rispetto al campione non ossidato (fig. 3a) e il coarsening delle fasi presenti. Si nota anche un'agglomerazione/aumento degli ossidi all'interno del rivestimento. Nella Fig. 4 sono mostrate le mappe di distribuzione degli elementi per il campione esposto a 1100°C per 96h; a questa temperatura sono attivi i processi di interdifferusione tra il riporto e il materiale base e, quindi gli elementi risultano distribuiti più uniformemente, ad eccezione dell'O e dell'Al che tendono a formare lo strato esterno protettivo di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; inoltre, l'Al è ancora presente nella fase β-CoAl [10-14] nella zona di transizione tra rivestimento e substrato. Il Ni diffonde dal substrato verso il rivestimento fino alla superficie; il Si è presente all'interfaccia tra il riporto e il substrato; il Ta è l'unico elemento a conservare la dispersione iniziale all'interno del rivestimento e del materiale base (maggiore stabilità).

Dopo altri cicli di ossidazione (192 e 288 h), lo spessore dello strato di ossido esterno è aumentato (Fig. 5) tanto da raggiungere una dimensione media, rispettivamente di circa 8 e 10 µm.

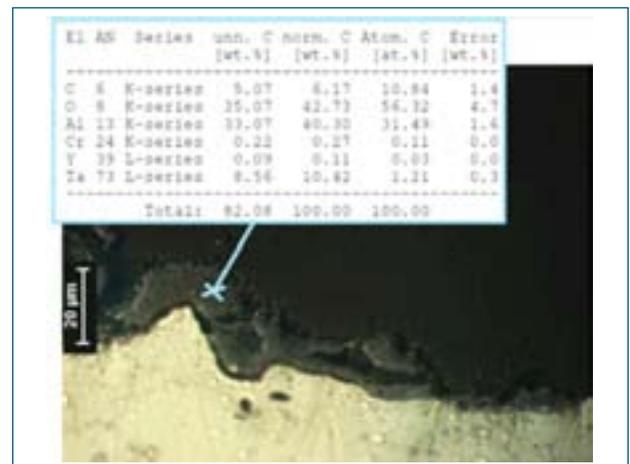
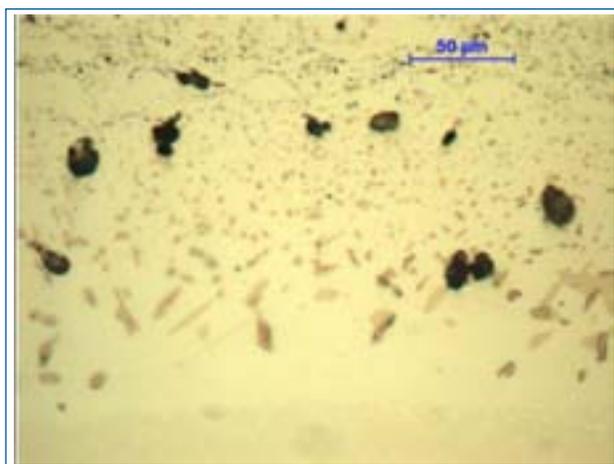
In particolare, dopo 288 h le mappe EDS (fig. 6) realizzate in prossimità dell'interfaccia confermano la presenza di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> connessa al meccanismo di migrazione dell'Al ad alta temperatura.

Si nota, inoltre, un ingrossamento delle particelle bianche contenenti Ta e Si. Quindi, per lunghi tempi di ossidazione il Si tende ad unirsi al Ta portando alla formazione del composto TaSi<sub>2</sub>, a discapito del TaC [15]. Data la limitata quantità di Si contenuta nella polvere iniziale, le prestazioni del riporto non dovrebbero essere compromesse.

Per lunghi tempi di ossidazione (504 h) si nota l'accrescimento delle particelle di ossido all'interno del rivestimento, a causa della parziale dissoluzione del network delle fasi di γ'-(Ni,Co)<sub>3</sub>Al ed in parte β-CoAl) presenti nella zona diffusa (molto evidenti per bassi tempi di ossidazione) (fig. 7). Le fasi ricche di Ta si sono estese ed agglomerate ma non si sono dissolte. L'esaurimento (dissoluzione) della fase β-CoAl porta ad un incremento di Al in soluzione solida che può diffondere per incrementare lo spessore dell'ossido esterno fino a 12 µm.

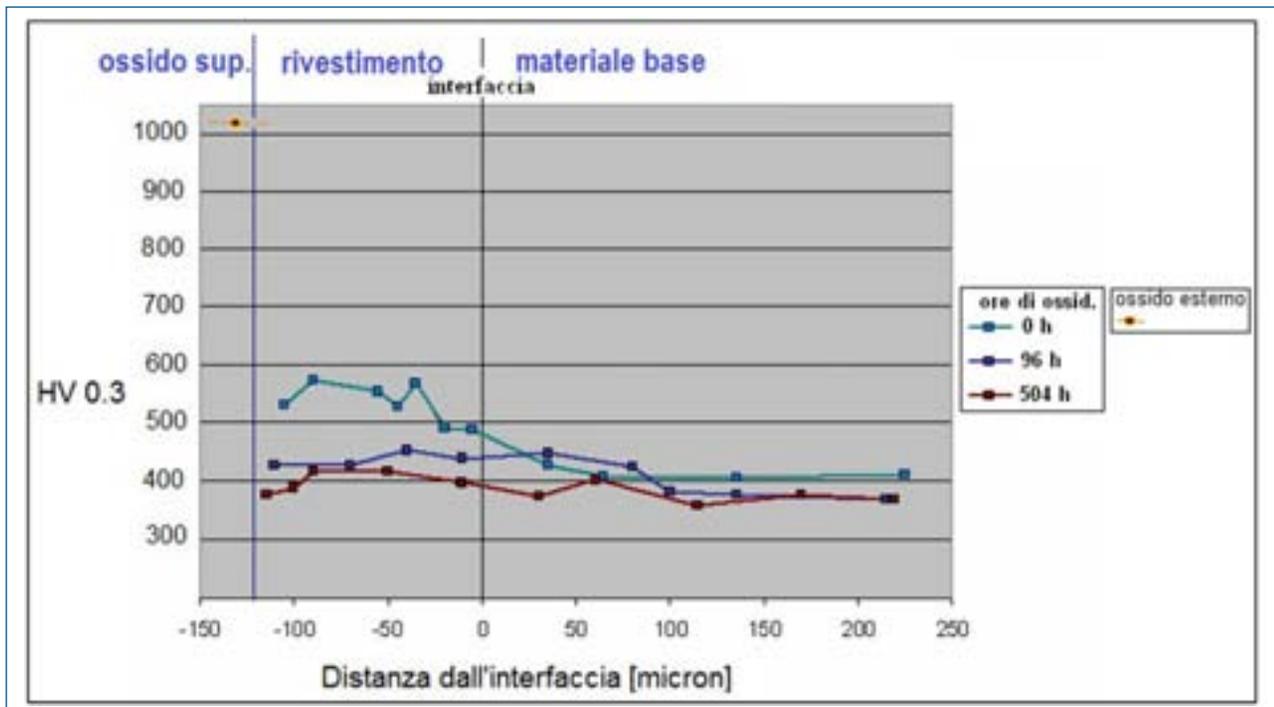
Tale strato è costituito da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e da TaC, come mostrato in Fig.7, e da tracce di altri elementi come Y e Cr. L'Al è generalmente aggiunto in tali rivestimenti proprio per formare la scaglia esterna protettiva di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> che migliora la resistenza all'ossidazione del materiale, mentre il Cr aumenta la resistenza alla corrosione a caldo. L'ittrio è aggiunto per migliorare la stabilità della scaglia esterna di allumina. Durante il trattamento di ossidazione, si formano altri ossidi, anche se in quantitativi minori (NiO, CoO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e ossidi spinello del tipo NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e di (Cr,Al)TaO<sub>4</sub>), che sono tuttavia, non protettivi come Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e AlYO<sub>3</sub>. È stato comunemente osservato in letteratura che gli ossidi a spinello si formano per primi durante l'esposizione iniziale alle alte temperature, seguiti poi dalla formazione di Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [9, 13]. Il carburo di tantalio migliora il comportamento all'usura del rivestimento poiché è molto duro, refrattario e la sua presenza probabilmente abbassa il coefficiente di frizione dell'ossido esterno di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La Fig. 8 mostra i profili di microdurezza HV<sub>0,3</sub> per i campioni analizzati, partendo dalla superficie del rivestimento fino al materiale base. I campioni dopo ossidazione presentano un profilo di microdurezza abbastanza appiattito a causa dell'interdiffusione degli elementi tra il rivestimento ed il substrato che tende a omogeneizzare la microstruttura. Dopo 504 h di ossidazione, la durezza media del riporto HVOF diminuisce di circa il 25%, rispetto ai relativi campioni non ossidati.



**Fig. 7. Micrografie ottiche del rivestimento dopo ossidazione a 1100°C per 504 h: a) transizione tra rivestimento e matrice e b) strato di ossido.**

*Fig. 7. Light microscopy after exposure at 1100°C for 504h: a) interdiffusion zone and b) surface oxide.*



**Fig. 8. Profili di microdurezza dei campioni prima della prova di ossidazione, dopo ossidazione a 1100°C per 96h e 504 h.**

*Fig. 8. Microhardness values before oxidation and after exposure at 1100°C for 96 and 504h.*

## CONCLUSIONI

Sulla base delle analisi realizzate, risulta che i riporti sono costituiti da una matrice duttile di  $\gamma$ -Co arricchita di Cr contenente un'alta frazione di fase fragile  $\beta$ -CoAl, da carburi di cromo e di tantalio e ossidi dispersi all'interno della matrice metallica. Oltre all' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , durante l'ossidazione a 1100°C si formano, in misura minore, NiO, CoO,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , e ossidi a spinello del tipo  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  e di  $(\text{Cr,Al})\text{TaO}_4$ , che non sono protettivi come  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{AlYO}_3$ . In particolare si notano delle cavità con residui di allumina a testimonianza di un processo di diffusione che coinvolge principalmente Al nella zona diffusa.

I riporti, prima dell'ossidazione finale, mostrano un ossido molto sottile (<500nm) e non continuo. L'esposizione a 1100°C determina, già dopo 96 h, la formazione di una scaglia esterna di ossido > 5  $\mu\text{m}$ . Lo spessore aumenta con la permanenza alle alte temperature, fino a > 12  $\mu\text{m}$  dopo 504 h. Tale strato, che è protettivo contro l'ossidazione del rivestimento sottostante, è costituito principalmente da allumina, ma sono presenti anche particelle di TaC e tracce di elementi come Y e Cr. L'elevata temperatura del trattamento di ossidazione attiva i processi di interdifferusione che coinvolgono anche altri elementi del riporto e del materiale base. Questo determina un'omogeneizzazione microstrutturale del campione con un conseguente decadimento delle proprietà del rivestimento, come confermato da un appiattimento dei profili di microdurezza dei campioni. In particolare, dopo circa 500 h di ossidazione ad alta temperatura, si è osservata una diminuzione della durezza media del rivestimento intorno al 25%, risultando di poco superiore a quella del materiale base.

## RINGRAZIAMENTI

Lo studio è stato svolto nell'ambito di una collaborazione per attività di ricerca con Avio Spa e l'Università del Salento.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] SPRAGUE JA, COCKING JL., 'M-Cr-Al-X coatings for superalloys', in: Koul AK et al. eds. Advances in high temperature structural materials and protective coatings. Ottawa, National Research Council of Canada (1994).
- [2] M. ROSSO, 'La deposizione di film spessi con processi thermal spray', in Manuale di Trattamenti e Finiture (2003), Cap. 4.
- [3] G. IRONS and V. ZANCHUK, 'Comparison of MCrAlY Coatings Sprayed by HVOF and Low Pressure Processes', Proceedings of the 1993 National Thermal Spray Conference, Anaheim, CA (1993).
- [4] R. ASTHANA, A. KUMAR, N.B. DAHOTRE, Materials Processing and Manufacturing Science, - Coatings and Surface Engineering (2006), Elsevier, Cap. 5.
- [5] M. LI, P.D. CHRISTOFIDES, Modeling and Control of High-Velocity Oxygen-Fuel (HVOF) Thermal Spray: A Tutorial Review (2009).
- [6] J.C. TAN, L. LOONEY, M.S.J. HASHMI, 'Component repair using HVOF thermal spraying', Journal of Materials Processing Technology 92-93 (1999).
- [7] F.C. CAMPBELL, Manufacturing Technology for Aerospace Structural Materials (2006) Elsevier Ltd, p. 221-272.
- [8] U. HEMMERSMEIER, M. FELLER-KNIEPMEIER, 'Element distribution in the macro- and microstructure of nickel

base superalloy CMSX-4', *Materials Science and Engineering A248* (1998)

[9] W. BRANDL, G. MARGINEAN, D. MAGHET, D. UTU, 'Effects of specimen treatment and surface preparation on the isothermal oxidation behaviour of the HVOF-sprayed MCrAlY coatings', *Surface & Coatings Technology* 188-189 (2004)

[10] P. RICHER, M. YANDOUZI, L. BEAUVAIS, B. JODOIN, 'Oxidation behaviour of CoNiCrAlY bond coats produced by plasma, HVOF and cold gas dynamic spraying', *Surface & Coatings Technology* 204 (2010).

[11] N. MU, J. LIU, J.W. BYEON, Y.H. SOHN, Y.L. NAVA, 'Long-term oxidation and phase transformations in aluminized CMSX-4 superalloys', *Surface & Coatings Technology* 188-189 (2004).

[12] D. SEO, K. OGAWA, Y. SUZUKI, K. ICHIMURA, T. SHOJI,

S. MURATA, 'Comparative study on oxidation behavior of selected MCrAlY coatings by elemental concentration profile analysis', *Applied Surface Science* 255 (2008).

[13] P. PUETZ, X. HUANG, R.S. LIMA, Q. YANG, L. ZHAO, 'Characterization of transient oxide formation on CoNiCrAlY after heat treatment in vacuum and air', *Surface & Coatings Technology* 205 (2010).

[14] L. HUANG, X.F. SUN, H.R. GUAN, Z.Q. HU, 'Improvement of the oxidation resistance of NiCrAlY coatings by the addition of rhenium', *Surface & Coatings Technology* 201 (2006).

[15] T. YU, Q. DENG, G. DONG, J. YANG, 'Effects of Ta on microstructure and microhardness of Ni based laser clad coating', *Applied Surface Science* 257 (2011).

## HIGH TEMPERATURE OXIDATION BEHAVIOUR OF CoCrTaAlY+10%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> COATINGS PRODUCED BY HVOF

**Keywords:** superalloys, oxidation, electron microscopy, high temperature exposure

High temperature oxidation causes degradation of materials in aircraft engines. Typical coatings like MCrAlY (where M is Co, Ni or Fe) are used to prevent or retard oxidation. High Velocity Oxygen Fuel (HVOF) is a thermal spray technique used in this field.

This work aims to characterize a reinforced CoCrTaAlY (+10% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) coating that has been thermally sprayed on CMSX-4 superalloy discs by HVOF. The samples were exposed at 1100°C for long times (100-500 h) in air to develop oxidation. Interdiffusion processes were activated at high temperatures and microhardness values decreased as a function of time and distance from the surface. After 500h oxidation, hardness values in the coating were comparable to that in the matrix, with a 25% reduction compared to the pre-oxidized condition. At the same time, a strong aluminum oxide developed on the surface to protect the coating; the oxide was 5 µm thick after 96 h and higher than 12 µm after 500h. microstructure characterization was performed by light microscopy and SEM.