



Microstructure and mechanical characterization of HVOF CoCrAlTa base coatings with different reinforcements

Caratterizzazione meccanica e microstrutturale di rivestimenti HVOF a base CoCrAlTa con differenti rinforzi

E. Cerri, P. Leo

Dipartimento di Ingegneria dell'Innovazione, Università del Salento, via per Arnesano, 60131, Lecce (Italy)

G.P. Zanon

AVIO, Via I Maggio, 56, 10040 Rivalta di Torino (TO), Italy

ABSTRACT. 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 different reinforced CoCrTaAlY coatings that have been thermally sprayed on CMSX-4 superalloy specimens by HVOF. The reinforcements were aluminum oxide, a mixture of Y, Zr and Al-oxide or TaC. 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 surface 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 aluminum oxide was 5 μm thick after 96 h and higher than 12 μm after 500h. Microstructure characterization was performed by light microscopy and SEM.

SOMMARIO. In questo lavoro sono stati esaminati rivestimenti realizzati per HVOF, sottoposti a ossidazione a 1100°C per un tempo max di 504 ore allo scopo di ripristinare rivestimenti danneggiati in esercizio. Le polveri dei rivestimenti hanno la componente metallica simile, ma un differente rinforzo ceramico (allumina, zirconia-titanio-yttria, carburo di tantalio in forma e percentuali differenti). Lo spessore del rivestimento residuo può variare nel tempo, ma non può essere considerato prettamente un effetto dell'ossidazione, in quanto sono stati utilizzati campioni diversi. I meccanismi di ossidazione operanti nelle serie esaminate possono differire e dipendere dal tipo di rinforzo ceramico. La durezza decresce in modo significativo in prossimità della superficie ossidata per i riporti contenenti ossidi; il rivestimento contenente allumina assume valori paragonabili al materiale base.

KEYWORDS. CoCrTaAl; Coating; HVOF; Oxidation.

INTRODUZIONE

I rivestimenti del tipo MCrAlX [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 ad alta temperatura, 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 ($<1 \mu\text{m}$) e di precipitati intermetallici e 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 comparare rivestimenti aventi componente metallica simile ma differente rinforzo ceramico (allumina, zirconia-titania-yttria, carburo di tantalio) dopo esposizione a 1100°C .

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 $53\pm 20 \mu\text{m}$) con l'aggiunta delle seguenti tipologie di polveri: tipo A (90% CoCrTaAlY + 10% ZrO_2 18% TiO_2 10% Y_2O_3); tipo B (80% CoCrTaAlY + 20%TaC) e tipo C (90% (CoCrTaAlY+ 10% Al_2O_3) + 10% Al_2O_3). 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 Tab. 1.

	Ni	Co	Cr	Al	W	Ta	Ti	Re	C	Mo	Y	Si	Hf	Comp. ceramico
CSMX-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%

Tabella1: Composizione chimica della superlega di nichel CMSX-4 e della polvere a base Co

Table 1: Chemical composition of CMSX-4 superalloy and Co-type powder.

Lo spessore medio dei rivestimenti, ottenuto attraverso una serie di passate successive del sistema di deposizione, è di circa $125 \mu\text{m}$. 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. 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 $1 \mu\text{m}$. La microstruttura è stata osservata senza attacco chimico al microscopio ottico ed elettronico a scansione - SEM corredato da microanalisi. Misure di microdurezza Vickers sono state condotte sul rivestimento e all'interfaccia matrice - rivestimento con un carico di 300 g per 15 s.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Le micrografie del campione A che ha subito il solo trattamento di diffusione (Fig.1) mostrano un rivestimento molto uniforme nello spessore, con un'ottima adesione al substrato. Non si evidenziano infatti cavità o fessurazioni all'interfaccia (Fig.1a). Lo spessore del rivestimento è di $185\pm 10 \mu\text{m}$. Il campione A rivestito con polveri a base di CoCrTaAlY e ossidi 10% Zr_2O_3 18% TiO_2 10% Y_2O_3 , mostra un rivestimento compatto con buona adesione al substrato. Nel rivestimento sono presenti zone in cui si trovano aggregati di ossidi di Zr, ossidi di Y e ossidi di Ti come risulta dalle mappe EDS. L'alluminio è disperso nel rivestimento e forma particelle di Al_2O_3 (Fig.1b). Le zone grigio chiaro sono a base CoCrTaAl; le zone che appaiono grigio scuro (Fig. 1b in basso a destra) sono ricche di particelle a base Zr e O (Zr_2O_3), Ti, Y (quindi TiO_2 e Y_2O_3) oltre ad Al (Al_2O_3) Cr e Co che sono presenti nella composizione del rivestimento. Le particelle bianche contengono Ta e Si (Fig. 1c).

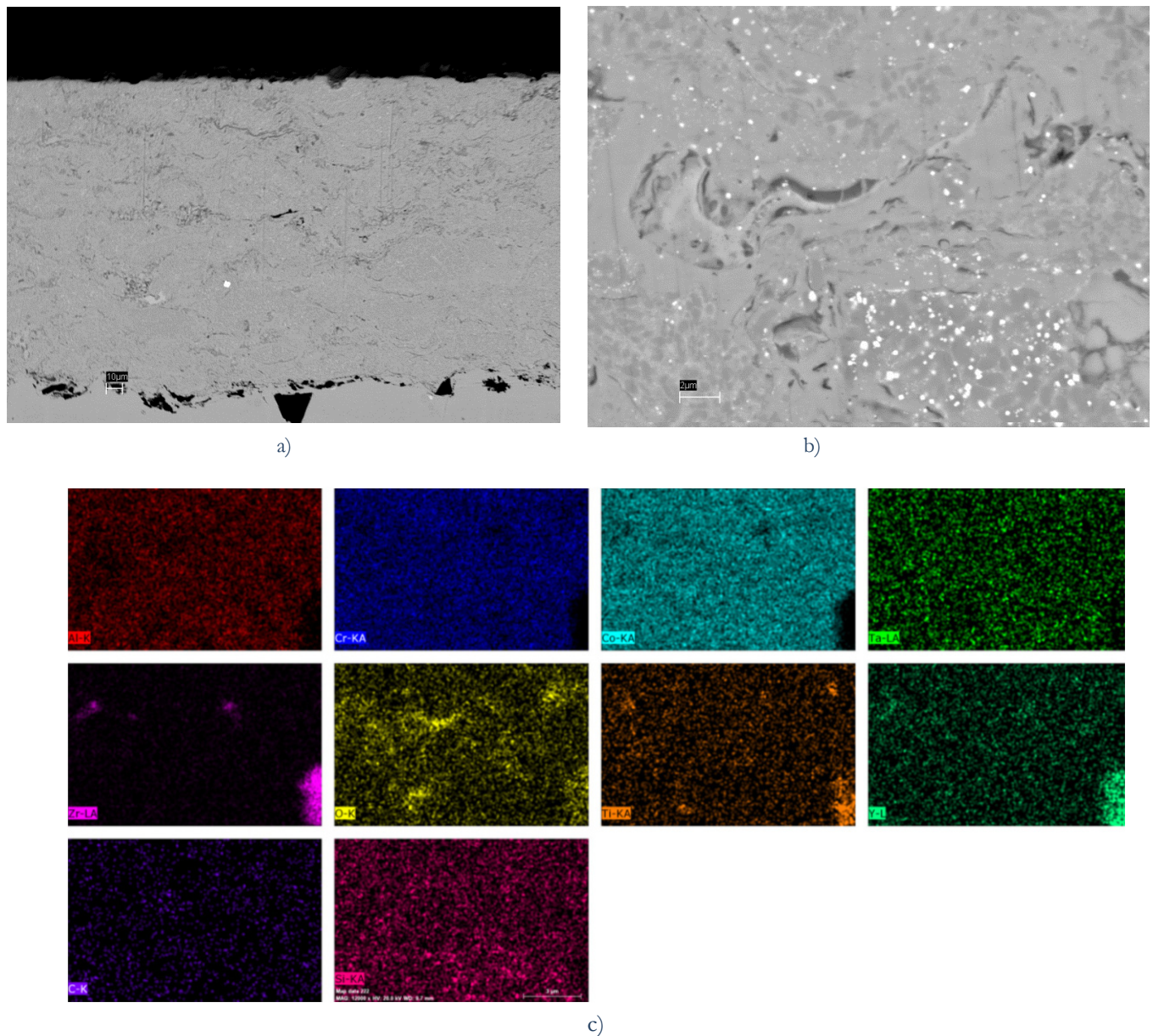


Figura 1: rivestimento tipo A prima dell'ossidazione: a) SEM intera sezione, b) ossidi e c) mappa EDS.
 Figure 1: Type A coating before long term oxidation: a) SEM micrograph, b) oxide particles and c) EDS map.

Il campione A continua a mostrare una buona adesione anche dopo ossidazione a media temperatura (Fig.2a). Elementi quali Ti, Zr, Y tendono a essere presenti sino in superficie per legarsi con l'ossigeno. All'interfaccia l'ossido presente è fondamentalmente Al_2O_3 , mentre il Ti, lo Zr e l'Y rimangono concentrati nel rivestimento. A maggiori ingrandimenti si notano le fasi a base CoCr (grigio chiaro e grigio scuro), particelle bianche (con Ta) e addensamenti filiformi (nero-grigio) che corrispondono agli ossidi.

La Fig. 3a mostra la microstruttura del riporto nella sezione trasversale del campione A. Il rivestimento presenta uno spessore medio di circa 135 μm e un'estensione della zona diffusa all'interno del materiale base di circa 35 μm . La Fig. 3b mostra il profilo di microdurezza HV partendo dalla superficie del rivestimento fino ad una profondità all'interno del materiale base >200 μm . Il valore medio della microdurezza all'interno del rivestimento è di 615 HV dopo 96h di ossidazione ad alta temperatura. Si precisa che la 'linea di interfaccia' è considerata la linea di separazione tra rivestimento e zona di interdiffusione. Questo valore tende a diminuire nel tempo fino a raggiungere 500-520HV.

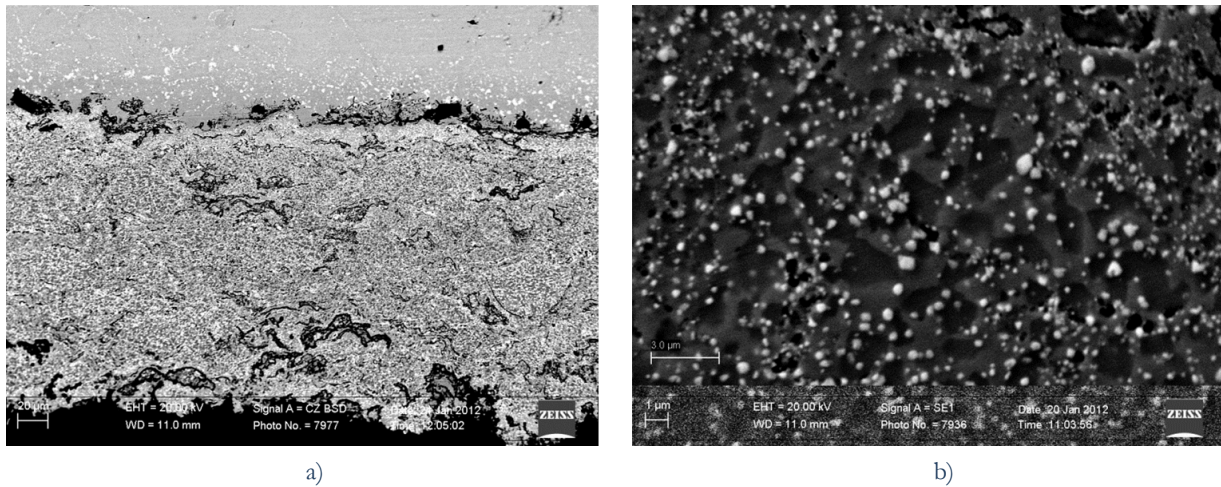


Figura 2: rivestimento tipo A dopo ossidazione a media temperatura.
 Figure 2: Type A coating after exposure at medium temperature in air.

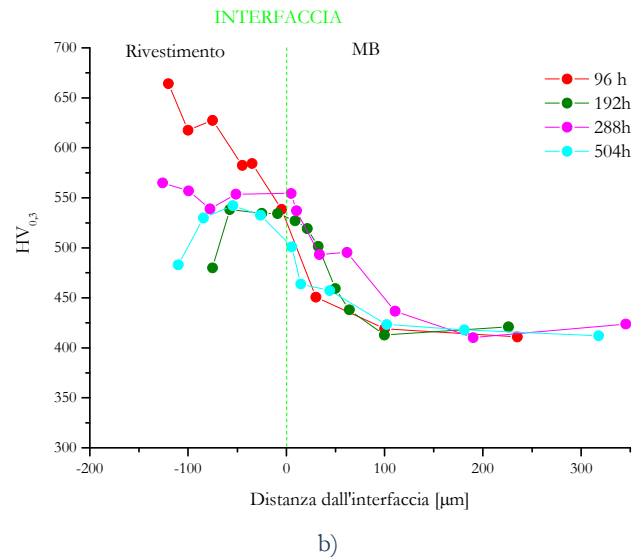
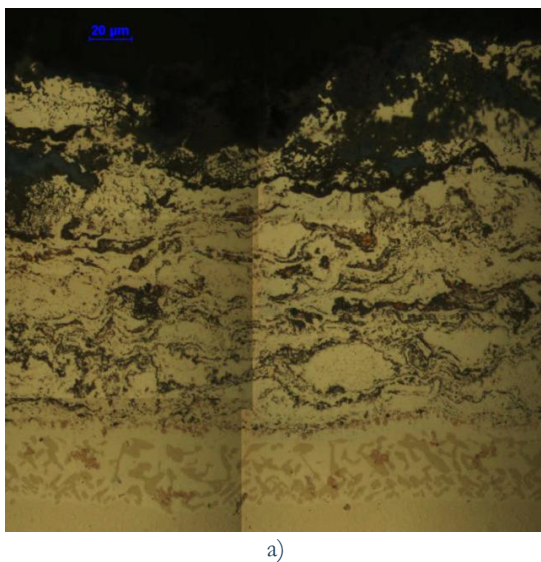


Figura 3: rivestimento tipo A dopo a) ossidazione a 1100°C-504h e b) profili di HV in funzione del tempo a 1100°C.

Figure 3: a) light microscopy of Type A coating after 504h at 1100°C and b) microhardness profiles at 1100°C for different times.

La Fig. 4a confronta i profili di micro-durezza $HV_{0,3}$ dei differenti campioni esaminati tenendo conto dello spessore differente di ogni tipologia di rivestimento. La serie che mantiene valori di HV superiori agli altri rivestimenti è la serie A, anche se in prossimità della superficie del rivestimento si ha una caduta nei valori di microdurezza da 550 HV a 470 HV. Le serie di tipo B e C risultano di poco inferiori nella microdurezza al centro del rivestimento rispetto alla serie A. Lo spessore del rivestimento può variare nel tempo, ma non può essere considerato prettamente un effetto dell'ossidazione, in quanto i campioni ossidati, se pur della stessa serie, erano fisicamente diversi. I meccanismi di ossidazione che si instaurano nelle serie prese in esame possono essere differenti e dipendere soprattutto dal tipo di rinforzo ceramico. Nei casi in cui i rinforzi siano ossidi (tipo A), si assiste a un significativo decremento della durezza in prossimità della superficie. Il rivestimento di tipo A mostra una stabilità nella durezza attorno ai 550HV da 200 h fino al tempo max indagato. La zona prossima alla superficie decade però a 470-480 HV (Fig. 4b). Il rivestimento della serie B mostra una progressiva evoluzione nel profilo di durezza verso valori inferiori all'aumentare del tempo di ossidazione, fino a 520 HV dopo 504 h. Anche in questo caso si nota un leggero decremento in prossimità della zona più superficiale (Fig. 4c). Il rivestimento della serie C (fig. 4d) risulta abbastanza stabile in termini di microdurezza fino a 196 h di ossidazione (comparabile alla serie B); si ha comunque una diminuzione di HV nella zona più superficiale (Fig. 4a) dopo 504 h.

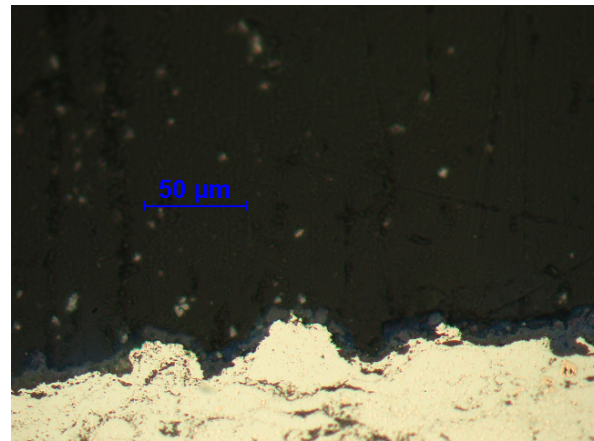
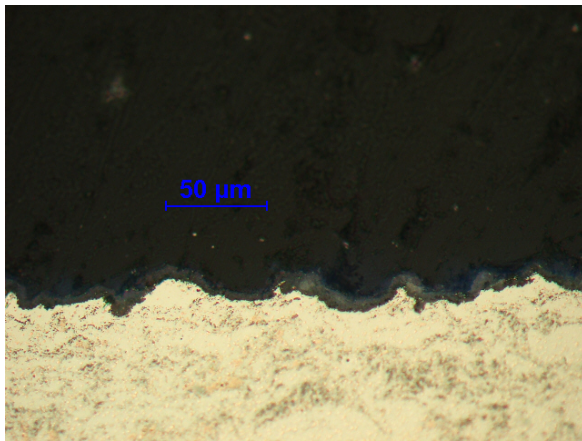
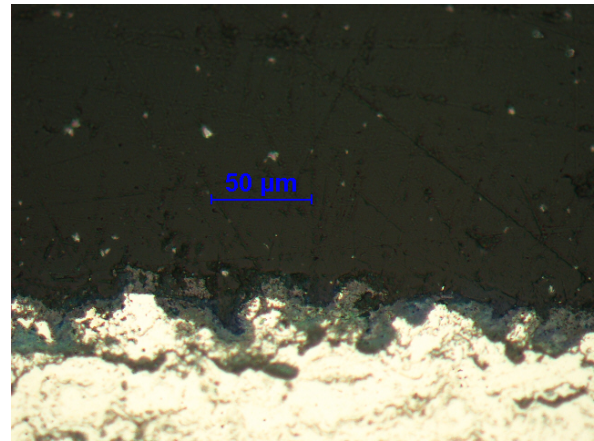
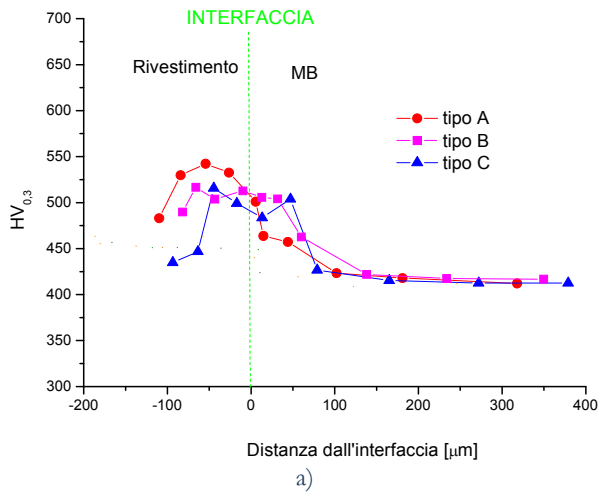


Figura 4: esposizione a 1100°C-504h: a) misure di microdurezza HV in funzione della distanza dall'interfaccia; b) micrografie ottiche del rivestimento di tipo A, c) tipo B e d) tipo C.

Figure 4: a) microhardness of three coatings and light microscopies of b) type A, c) type B and d) type C coating.

CONCLUSIONI

Sono stati esaminati rivestimenti a base CoCrAlYTa con differenti rinforzi ceramici (allumina, zirconia-titania-yttria e carburo di tantalio in forma e percentuali differenti) realizzati per HVOF e sottoposti a ossidazione a 1100°C. I meccanismi di ossidazione operanti nelle serie esaminate possono differire e dipendere dal tipo di rinforzo ceramico. La durezza decresce in modo significativo in prossimità della superficie ossidata per tutti i riporti esaminati, ed in particolare per quelli contenenti ossidi; il rivestimento contenente allumina assume valori paragonabili al materiale base in prossimità della superficie.

RINGRAZIAMENTI

Lo studio è stato svolto nell'ambito di una collaborazione per attività di ricerca con Avio Spa.



BIBLIOGRAFIA

- [1] J.A. Sprague, J.L. Cocking, A.K. Koul, *Advances in high temperature structural materials and protective coatings*, Ottawa, National Research Council of Canada (1994).
- [2] M. Rosso, *Manuale di Trattamenti e Finiture, Tecniche Nuove ed.*, 4 (2003).
- [3] G. Irons, V. Zanchuk, In: *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*, Elsevier, 5 (2006).
- [5] M. Li, P.D. Christofides, *Journal of Thermal Spray Technology*, 18 (2009) 753.
- [6] J.C. Tan, L. Looney, M.S.J. Hashmi, *Journal of Materials Processing Technology*, 92-93 (1999) 203.
- [7] F.C. Campbell, *Manufacturing Technology for Aerospace Structural Materials*, Elsevier Ltd, (2006) 221.
- [8] U. Hemmersmeier, M. Feller-Kniepmeier, *Materials Science and Engineering A*, 248 (1998) 87.
- [9] W. Brandl, G. Marginean, D. Maghet, D. Utu, *Surface & Coatings Technology*, 188-189 (2004) 20.
- [10] P. Richer, M. Yandouzi, L. Beauvais, B. Jodo, *Surface & Coatings Technology*, 204 (2010) 3962.
- [11] N. Mu, J. Liu, J.W. Byeon, Y.H. Sohn, Y.L. Nava, *Surface & Coatings Technology*, 188-189 (2004) 27.
- [12] D. Seo, K. Ogawa, Y. Suzuki, K. Ichimura, T. Shoji, S. Murata, *Applied Surface Science*, 255 (2008) 2581.
- [13] P. Puetz, X. Huang, R.S. Lima, Q. Yang, L. Zhao, *Surface & Coatings Technology*, 205 (2010) 647.
- [14] L. Huang, X.F. Sun, H.R. Guan, Z.Q. Hu, *Surface & Coatings Technology*, 201 (2006) 1421.
- [15] T. Yu, Q. Deng, G. Dong, J. Yang, *Applied Surface Science*, 257 (2011) 5098.