

Analisi del processo di “pack chromising” su superleghe di Ni per turbine a gas

F. Bozza, G. Bolelli, L. Lusvarghi, C. Siligardi, C. Giolli, A. Giorgetti, A. Scrivani

I rivestimenti diffusivi sono utilizzati per la realizzazione di strati protettivi necessari a migliorare la resistenza di componenti soggetti a fenomeni degradativi ad alta temperatura, come ossidazione e corrosione a caldo (es.: componenti per impianti turbogas, bruciatori, etc.). In particolare, l'arricchimento in cromo della superficie di leghe metalliche, ad esempio attraverso processi tipo “pack-cementation”, garantisce una buona protezione dalla corrosione a caldo di tipo II. Tuttavia, in letteratura, non esistono studi sistematici ed approfonditi sui meccanismi di formazione e sull'effetto dei parametri di processo sulla microstruttura di questi rivestimenti.

Lo scopo del presente lavoro, pertanto, è stato lo studio dell'effetto della composizione della miscela di polveri (pack-mix) e della durata del trattamento termico (12 e 24 h) sulla microstruttura e sullo spessore dei rivestimenti ottenuti utilizzando il processo di pack-chromizing. Come substrato è stata impiegata la superlega Inconel 738, mentre il pack-mix utilizzato è composto da polvere di cromo (10 e 25 wt.%), NH_4Cl (1, 2 e 5 wt.%) e Al_2O_3 (bal.) come inerte.

Inoltre, il campione con il rivestimento più promettente è stato sottoposto ad un successivo trattamento di pack-aluminizing, per ottenere uno strato superficiale arricchito sia in Cr, sia Al, adeguato a conferire simultaneamente resistenza a corrosione a caldo a 700 – 900 °C e ad ossidazione a temperature intorno ai 1000 °C.

Le caratteristiche strutturali e microstrutturali dei riporti ottenuti sono state studiate tramite microscopia elettronica a scansione (SEM) e diffrazione di raggi X. Le analisi eseguite hanno evidenziato che la durata del trattamento termico favorisce i fenomeni interd diffusivi delle specie chimiche più mobili, Cr e Ni, portando ad un generale aumento di spessore dei rivestimenti. La quantità di polvere di cromo nel pack mix influenza la concentrazione di questo elemento all'interno dei coating solamente se la composizione del pack-mix prevede anche una quantità di attivatore sufficiente a garantirne un trasporto ottimale sulla superficie e successivamente all'interno del componente. La presenza di particelle ricche di alluminio e ossigeno nello strato diffusivo dimostra che durante il ciclo termico avvengono anche reazioni secondarie che interessano l'inerte, portando allo sviluppo di ossigeno che reagisce con alcuni elementi del substrato.

Parole chiave: superleghe, rivestimenti, microscopia elettronica, energia

INTRODUZIONE

I moderni sistemi turbogas operano in condizioni severe, causate principalmente da stress meccanici, resi ancora più critici dalle elevate temperature di esercizio e dalla presenza di inquinanti, che possono portare a fenomeni di ossidazione e di corrosione a caldo [1,2].

Per proteggere i componenti impiegati (realizzati utilizzando superleghe a base nichel e tecniche di produzione che portano all'ottenimento di strutture cristalline orientate direzionalmente o a cristallo singolo [3]), lo stato dell'arte prevede l'utilizzo di una barriera termica multistrato, formata da un layer ceramico esterno e da un rivestimen-

to metallico più interno. Lo scopo del coating ceramico, solitamente costituito da zirconia stabilizzata con yttria, YSZ, depositata tramite Air Plasma Spray (APS), è quello di isolare termicamente il componente e proteggerlo dalle elevate temperature di esercizio, mentre il coating metallico, chiamato “bond coat” (composto da Co, Ni Cr Al e Y), protegge il materiale da ossidazione e corrosione a caldo [4-6]. Negli stadi più freddi della turbina a gas il rivestimento ceramico isolante non è più necessario, pertanto la protezione dei componenti può essere ottenuta mediante l'utilizzo del solo rivestimento metallico, depositato solitamente tramite High Velocity Oxygen-Fuel (HVOF), o attraverso l'impiego di un rivestimento diffusivo, ottenuto tramite Chemical Vapor Deposition (CVD) o pack-cementation. Tali tecniche portano alla formazione di un layer superficiale contenente un'elevata quantità elementi che, durante la vita d'uso del componente, sono in grado di promuovere la formazione di uno strato di ossido protettivo [7-9]. I rivestimenti più utilizzati sono quelli a base di alluminio, in grado di garantire una buona protezione del componente dall'ossidazione. Cromo e silicio invece incre-

F. Bozza, G. Bolelli, L. Lusvarghi, C. Siligardi
Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia,
Facoltà di Ingegneria “Enzo Ferrari”, Modena

A. Scrivani
Turbocoating S.p.a., Rubbiano di Solignano

C. Giolli, A. Giorgetti
precedentemente in Turbocoating S.p.a.,
Rubbiano di Solignano

mentano la resistenza alla corrosione a caldo [10,11].

Il processo di pack-cementation è una tecnica versatile ed economica, che consiste nel posizionare il substrato da rivestire a contatto con una miscela di polveri (pack-mix), sottoponendo successivamente l'intero sistema ad un ciclo termico. Il pack-mix è costituito da una fonte dell'elemento formatore di scaglia (Al, Cr o Si), da un attivatore (generalmente un alogenuro) e da un filler inerte (allumina), impiegato per prevenire fenomeni di agglomerazione o sinterizzazione [12].

Durante il trattamento termico, che solitamente avviene in atmosfera inerte o riducente, l'attivatore salino reagisce con il formatore di scaglia, formando una fase vapore in grado di trasportare l'elemento selezionato sulla superficie del componente da rivestire, dove, in seguito a reazioni chimiche, avverrà la diffusione di questi atomi all'interno del substrato stesso, portando alla formazione del coating protettivo [13].

Il presente lavoro ha come oggetto lo studio dei meccanismi di formazione che regolano la crescita di coating in cui l'elemento formatore di scaglia è il cromo. Tale elemento infatti è in grado di conferire una buona resistenza alla corrosione a caldo di tipo II. Tale fenomeno degradativo avviene a temperature prossime a 700°C ed è causato dall'azione di sali fusi, come ad esempio Na_2SO_4 , la cui formazione deriva spesso dalla presenza di inquinanti nei gas che vengono fatti espandere all'interno della turbina [10]. La fase principale che compone questi rivestimenti dipende da vari parametri, come ad esempio la composizione del pack-mix, la temperatura e la durata del trattamento termico. Studi precedentemente condotti hanno infatti dimostrato l'influenza di tali parametri sulla quantità di cromo che può diffondere all'interno del substrato, sulle fasi cristalline e sullo spessore di tali rivestimenti [14,15].

In particolare, se la quantità di fase vapore che si forma è elevata, il layer più esterno di questi rivestimenti sarà principalmente costituito da fase $\alpha\text{-Cr}$, mentre, se la concentrazione di tale fase è minore, il coating sarà formato da fase $\alpha\text{-Cr}$ dispersa in una matrice di fase $\gamma\text{-Ni}$ o da fase $\gamma\text{-Ni}$ ricca di Cr.

A differenza della fase $\alpha\text{-Cr}$, la fase cristallina $\gamma\text{-Ni}$ è più duttile ed esibisce una migliore adesione al substrato, pertanto risulta essere la più indicata per la protezione del componente dai fenomeni corrosivi ad elevate temperature [12].

Il processo di pack-cementation non è una tecnica innovativa, tuttavia in letteratura sono assenti studi accurati relativi al pack-chromizing. Scopo del presente lavoro pertanto è quello di realizzare uno studio sistematico sui meccanismi di formazione e sugli effetti di differenti parametri di processo (durata del trattamento termico e composizione del pack-mix) sulla microstruttura e sullo spessore di questi rivestimenti diffusivi.

I rivestimenti aventi le caratteristiche migliori saranno inoltre sottoposti ad un successivo trattamento di pack-aluminizing, per realizzare e caratterizzare coating contenenti alluminio e cromo, in grado di conferire una migliore resistenza ad ossidazione e corrosione a caldo dei componenti [16,17].

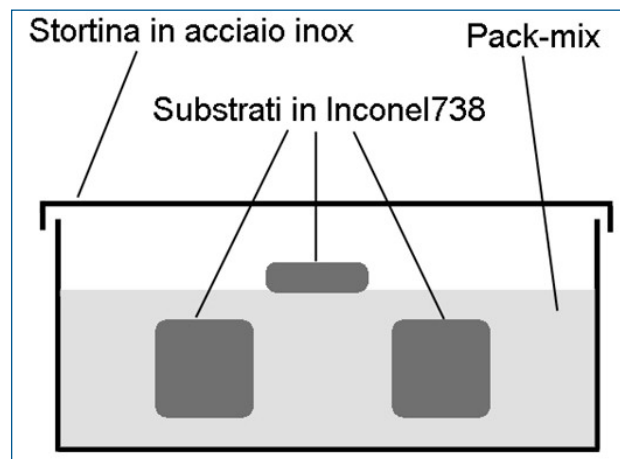


Fig. 1 - Rappresentazione schematizzata della stortina contenente i substrati di Inconel 738 e il pack-mix.

Fig. 1 - Schematic representation of the position of the Inconel substrates inside the metal retort.

PROCEDURA SPERIMENTALE

Il materiale costituente i substrati utilizzati nel presente lavoro è Inconel 738, una superlega a base nichel normalmente impiegata per la realizzazione di componenti rotorici e statorici per turbine a gas.

Il materiale è stato tagliato per ottenere campioni delle dimensioni di circa 15x15x3 mm, che sono poi stati lucidati con carte al carburo di silicio (400-1000 mesh) e puliti in acetone.

Per valutare l'effetto dei principali parametri di processo sulla microstruttura, sullo spessore e sulla quantità di cromo presente nei rivestimenti, sono stati eseguiti diversi trattamenti di pack-chromizing, variando di volta in volta le condizioni operative (tab. 1).

Per comprendere al meglio l'effetto dei componenti del pack-mix, sono state preparate diverse miscele di polveri utilizzando differenti percentuali di attivatore (NH_4Cl), fonte di cromo (polvere di Cr) e inerte (corindone, dimensione media 325 mesh).

Circa 100 g del pack-mix ottenuto sono stati poi inseriti all'interno di una stortina realizzata in acciaio inox e preventivamente sottoposta a cicli di pack-chromizing, assieme a tre substrati di Inconel 738. Due di questi sono stati completamente immersi nella miscela, mentre il terzo è stato appoggiato con solo il lato inferiore sulla polvere, al fine di eseguire un processo di tipo above-the-pack (Fig. 1). La stortina è stata inserita all'interno di un forno tubolare Nabertherm RS 80/300/13, dotato di camera in allumina a tenuta di vuoto. Tutti i trattamenti termici sono stati eseguiti in atmosfera inerte. Prima dell'inizio di ciascun ciclo termico, la camera tubolare è stata prima evacuata con pompa rotativa fino a una pressione di 10^{-2} mbar e poi sottoposta ad un flusso continuo di Ar (200 mL/h) in leggera sovrappressione rispetto all'ambiente, per evitare qualsiasi rientro di aria.

Ogni ciclo di pack-chromizing è composto da una fase di riscaldamento alla velocità di 5 °C/min, da uno step di

Nome del campione	Composizione pack-mix			Durata del trattamento termico (h)
	Cr (wt.%)	NH ₄ Cl (wt.%)	Al ₂ O ₃ (wt.%)	
C10A1t0	10	1	Bal.	0*
C10A1t12	10	1	Bal.	12
C10A1t12-HT	10	1	Bal.	12 + 2,5**
C10A2t12	10	2	Bal.	12
C10A2t12-HT	10	2	Bal.	12 + 2,5**
C10A1t24	10	1	Bal.	24
C10A2t24	10	2	Bal.	24
C25A1t24	25	1	Bal.	24
C25A2t24	25	2	Bal.	24
C25A5t12	25	5	Bal.	12
C25A5t24	25	5	Bal.	24
C10A2t24+Al	10	2	Bal.	24 + Pack-Al 2.5 h

mantenimento alla temperatura di 1100 °C per il tempo desiderato, seguito infine da un raffreddamento naturale fino alla temperatura ambiente. Per valutare le variazioni microstrutturali e la percentuale di cromo presente nei rivestimenti, sono stati compiuti differenti trattamenti termici variando la durata della fase di mantenimento (12 e 24 ore). Un campione per ciascun set di parametri è stato successivamente sottoposto ad un ulteriore processo di diffusione invuoto, ad una temperatura di 1100 °C circa, della durata di 2.5 ore. Tale trattamento viene solitamente eseguito, al termine di tutti i cicli tecnologici effettuati sui componenti in superlega (deposizione di rivestimenti, saldatura di inserti per raffreddamento, ecc.), per ripristinarne le caratteristiche microstrutturali ottimali, ma è particolarmente rilevante anche per i coating diffusivi, poiché può portare alla trasformazione delle eventuali fasi metastabili presenti in fasi stabili, grazie a fenomeni d'interdiffusione.

La tabella 1 riporta la descrizione e le sigle utilizzate per contraddistinguere tutti i campioni preparati.

Per completare lo studio è stato inoltre preparato e caratterizzato un rivestimento protettivo contenente sia cromo, sia alluminio, attraverso un processo di deposizione in due step distinti: dopo il trattamento di pack-chromizing, il campione C10A2t24 è stato sottoposto ad un trattamento di pack-aluminizing (1040 °C, 2.5 h), utilizzando un pack mix composto da CoAl (10 wt. %), AlF₃ (0.3 wt.%) e Al₂O₃ (bal.)

Alla fine del processo, ogni campione è stato tagliato in due parti: una parte è stata inglobata in resina per caratterizzarne la sezione trasversale, mentre la porzione rimanente è stata utilizzata per le analisi della superficie del coating. La lappatura dei campioni inglobati in resina è stata effettuata con carte abrasive al SiC ed è stata seguita da una lucidatura finale eseguita utilizzando panni con sospensioni diamantate di granulometria 3 e 0,5 µm.

I rivestimenti sono stati analizzati tramite diffrazione a raggi X (XRD: X'Pert Pro, PANALytical, Almelo, NL), utilizzando radiazione Cu-Kα emessa a 40kV e 40mA e raccolta in un contatore gas-proporzionale attraverso un cristallo monocromatore, e tramite microscopia elettronica a scansio-

Tab. 1 – Composizione dei pack-mix utilizzati e parametri di processo impiegati.

(*): riscaldamento fino a 1100 °C seguito da raffreddamento immediato.

(**): trattamento termico di diffusione in vuoto.

Tab. 1 – Pack-mix compositions and pack-chromizing parameters.

(*): only heating and cooling steps, no isothermal stage.

(**): vacuumheat treatment.

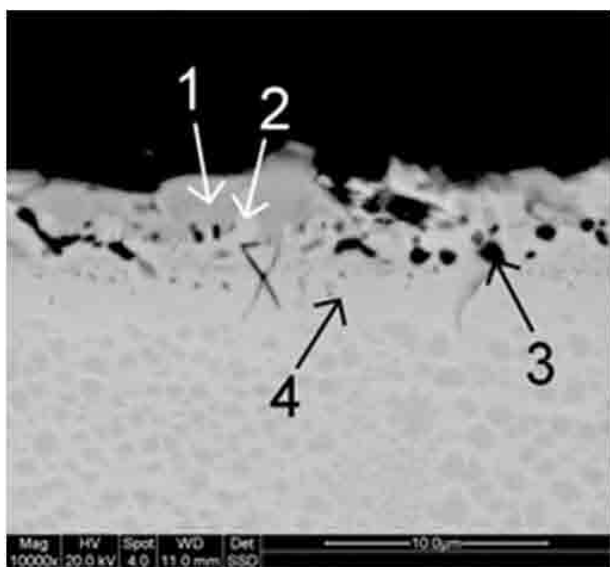
ne (SEM: Quanta 200, FEI, Eindhoven, NL) equipaggiata con spettroscopia EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy: INCA, Oxford Instruments Analytical, Abingdon, UK).

RISULTATI E DISCUSSIONE

Effetto del transitorio termico

L'analisi SEM eseguita sul campione C10A1t0 (sottoposto alle sole fasi del transitorio termico) ha permesso di valutare le trasformazioni e i meccanismi diffusivi che hanno interessato il rivestimento durante le fasi del transitorio termico del ciclo di pack-chromizing. La Figura 2 mostra infatti che l'attivatore è in grado di reagire con la fonte di cromo presente nel pack-mix a temperature inferiori ai 1100 °C. Di conseguenza, il trasporto di questo elemento e la sua diffusione all'interno del substrato di Inconel738 iniziano prima della fase di mantenimento. Questo porta alla formazione di un layer esterno molto sottile, composto da una quantità di cromo molto elevata. Le particelle indicate dalla freccia sono ricche di allumina, formatesi a seguito di reazioni secondarie avvenute nel pack-mix, che hanno portato alla formazione e alla diffusione di atomi di ossigeno nella zona superficiale del componente trattato, dove è avvenuta la reazione con l'alluminio della superlega, a causa dell'elevata tendenza di questo elemento a formare ossidi [18].

La formazione ed il trasporto degli atomi di cromo in fase vapore, iniziata a temperature inferiori ai 1100 °C, prosegue per tutta la durata del trattamento termico (12 ore) portando all'ottenimento di un coating spesso 40 micron e composto da 3 zone: un layer esterno omogeneo, una fascia di particelle ricche di allumina e una regione più interna, ricca di carburi e nitruri di cromo e titanio (Fig. 3a). Quest'ultima zona si forma poiché la diffusione di Cr e il simultaneo richiamo di Ni verso lo strato più esterno causano un abbassamento del limite di solubilità degli altri elementi di lega, determinando la comparsa di precipitati. Il carbonio è presente nella composizione chimica della superlega, mentre l'azoto proviene dall'attivatore salino utilizzato, e, grazie alla sua elevata mobilità, riesce a diffondere verso l'interno e a



	Spec. 1	Spec. 2	Spec. 3	Spec. 4
Element	At.%	At.%	At.%	At.%
Cr K	86.15	49.73	11.34	29.18
Ni K	8.77	41.01	10.85	37.56
Al K	/	/	25.85	0.89
O K	/	/	49.61	/
Other el.	5.08	9.26	2.35	32.38

Fig. 2 – Immagine SEM e risultati dell’analisi EDS relativi al rivestimento C10A1t0.

Fig. 2 – Sample C10A1t0 and EDS analysis results showing the at. % of the coating main elements.

reagire formando questi precipitati.

A differenza del campione C10A1t0, la percentuale di cromo presente nella zona esterna del coating sottoposto al ciclo termico di 12 ore è minore (35 at. %). Ciò è dovuto all’innescarsi di fenomeni interd diffusivi durante la fase isoterma, che portano alla diffusione del nichel verso l’esterno e del cromo verso l’interno (Fig. 3b), come già evidenziato anche dalla comparsa dello strato di precipitati precedentemente discusso.

Il diffrattogramma riportato in figura 4 indica che la struttura cristallina predominante nel layer esterno è una soluzione solida con struttura c.f.c. di tipo γ -Ni, che costituisce la matrice del coating. Il carburo di cromo (Cr₂₃C₆), presente negli strati più interni del rivestimento, si è invece formato a causa dell’elevata concentrazione di Cr in questa zona e della sua elevata affinità per il C.

Il trattamento di diffusione in vuoto, eseguito ad una temperatura prossima a quella di pack-chromizing per una durata di 2.5 ore, non porta a variazioni strutturali e microstrutturali significative, poiché la durata relativamente breve di tale ciclo termico e l’assenza di un’atmosfera ricca di cromo non causano l’innescio di fenomeni significativi. Tuttavia, i meccanismi di interd diffusione, che coinvolgono soprattutto il movimento del nichel dalle regioni sottostanti, portano ad una parziale risolubilizzazione dei carburi e nitruri presenti nella regione più interna del rivestimento (Fig. 3c), a causa dell’aumento della solubilità di cromo e titanio nella matrice arricchita di nichel.

Lo spessore del coating rimane pressoché invariato.

EFFETTO DEL CONTENUTO DI ATTIVATORE

L’aumento del contenuto di attivatore all’interno del pack-mix (dal 1 al 2 wt.%) porta ad un incremento della fase vapore che si genera durante il trattamento termico. La quantità di cromo in grado di diffondere all’interno del

componente, di conseguenza, è maggiore, come dimostrato dal grafico relativo al profilo di concentrazione relativo a questo rivestimento (Fig. 3f). Questo porta alla formazione di zone ricche di cromo nel layer più esterno e all’intrappolamento di particelle di inerte in prossimità della superficie, fenomeno dovuto al movimento del fronte di reazione verso l’esterno, a cause dell’elevato afflusso di cromo che si deposita sulla superficie del componente (Fig. 5a).

Al di sotto di questo layer si trova la regione ricca di particelle contenenti allumina. A differenza delle inclusioni dello strato più esterno, appartenenti all’inerte presente nella composizione del pack-mix, la formazione di queste particelle è dovuta alla presenza di ossigeno sviluppatosi durante il trattamento termico: tali particelle sono infatti visibili anche nel campione ottenuto mediante tecnica above the pack, non a diretto contatto con la miscela di polveri (Fig. 5b).

La microstruttura e le fasi cristalline che caratterizzano le zone più interne invece non mostrano variazioni significative rispetto al coating C10A1t12. Anche lo spessore è molto simile al campione precedentemente analizzato.

Anche in questo caso il trattamento termico in vuoto favorisce la diffusione verso l’esterno del nichel, che porta ad una diminuzione della percentuale di Cr nel layer più esterno con conseguente aumento della fase γ -Ni, come visibile dal grafico relativo alla percentuale degli elementi in funzione della distanza dalla superficie del coating (Fig. 3h).

I movimenti interd diffusivi causano anche una parziale risolubilizzazione delle fasi secondarie presenti nei layer più interni del coating: le particelle ricche di allumina diventano più regolari e i precipitati assumono una morfologia aciculare (Fig. 3g).

EFFETTO DELLA DURATA DEL TRATTAMENTO TERMICO

L’incremento della durata del trattamento termico da 12 a 24 ore, in caso di utilizzo di pack-mix contenente l’1 %

di attivatore, porta ad un aumento dei fenomeni interdiffusivi, in particolare della diffusione del nichel verso l'esterno. Lo spessore del coating C10A1t24 risulta minore di quello relativo al campione C10A1t12 (fig. 6a), poiché il movimento verso l'esterno del nichel, reso più rilevante dalla maggiore durata del ciclo termico, ha portato ad una parziale risolubilizzazione dei carburi e nitruri di cromo e titanio. Le fasi cristalline sono le stesse riscontrate nei coating analizzati in precedenza: una matrice γ -Ni ricca in Cr che costituisce lo strato più esterno, Cr₂₃C₆ e allumina negli strati sottostanti (Fig. 7). Con pack-mix contenenti il 2 % in peso di attivatore, l'incremento della durata del trattamento termico permette anche al cromo, ora presente in percentuale maggiore sulla superficie del rivestimento a causa del contenuto più elevato di NH₄Cl, di diffondere verso l'interno. Questo fenomeno causa l'aumento dello spessore del coating.

I movimenti interdiffusivi analizzati in precedenza portano inoltre ad un abbassamento della concentrazione del formatore di scaglia nel layer più esterno, a favore di un aumento della quantità di nichel, come visibile in figura 6d.

L'analisi XRD della superficie di questo rivestimento mostra la presenza di fase γ -Ni e Al₂O₃. A causa del maggior spessore dello strato esterno, non è rilevabile in questo caso alcun segnale di diffrazione proveniente dallo strato dei precipitati.

EFFETTO DELLA QUANTITÀ DI CROMO NEL PACK-MIX

L'incremento della quantità di polvere di cromo (25 % in peso) all'interno di un pack-mix contenente il 2% di attivatore porta ad un aumento dell'afflusso di cromo in prossimità della superficie del componente, causando un innalzamento della concentrazione del formatore di scaglia in questa regione (fig. 8). Il fronte di reazione di questo layer si muove verso l'esterno, come confermato dalla presenza di particelle del pack-mix intrappolate in prossimità della superficie (fig. 8b).

Le caratterizzazioni eseguite sui coating ottenuti partendo da pack-mix contenenti il 25% in peso di cromo, percentuali variabili di attivatore (2 e 5% in peso) e durata del trattamento termico di 12 e 24 ore hanno permesso di comprendere nel dettaglio l'effetto combinato di questi parametri. L'impiego di una quantità maggiore di

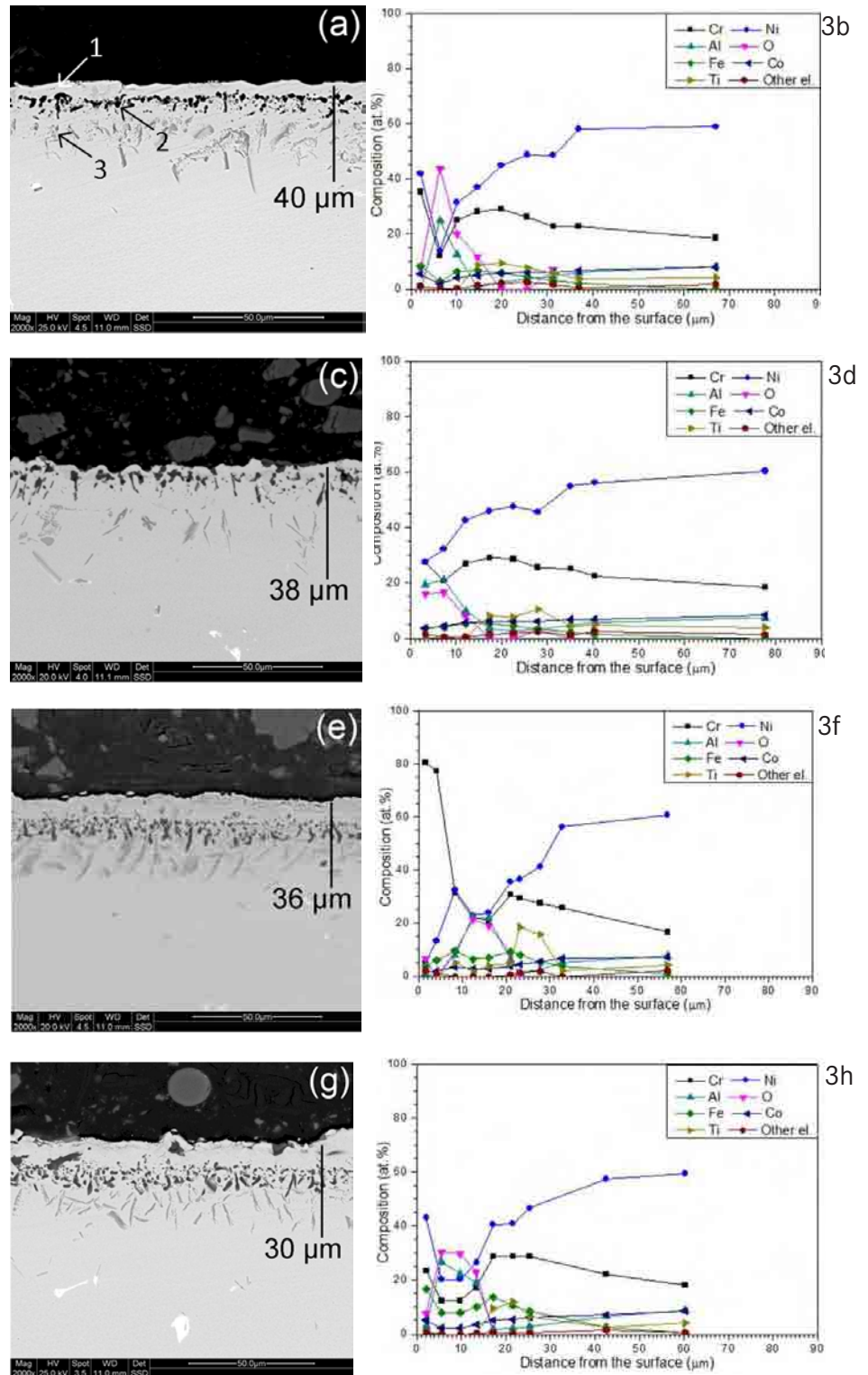


Fig. 3 - Immagini SEM e profili di concentrazione degli elementi che compongono i rivestimenti (at. %):

(a,b) C10A1t12; (c,d) C10A1t12-HT; (e,f) C10A2t12; (g,h) C10A2t12-HT.

Le frecce di figura (a) si riferiscono al layer esterno (1); alla fascia di particelle ricche di allumina (2); alla zona di carburi e nitruri (3).

Fig. 3 - SEM pictures and concentration profiles of the coating elements (at. %):

(a,b) C10A1t12; (c,d) C10A1t12-HT; (e,f) C10A2t12; (g,h) C10A2t12-HT.

The arrows in the panel (a) show the external layer (1); the alumina rich region (2); the carbides and nitrides layer (3).

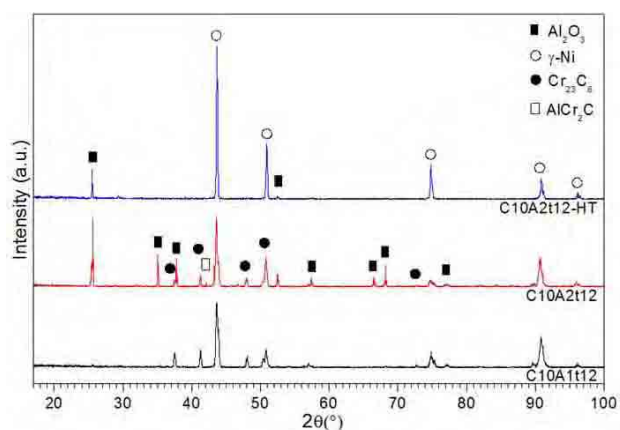


Fig. 4 – Risultati dell’analisi XRD.

Fig. 4 – XRD patterns.

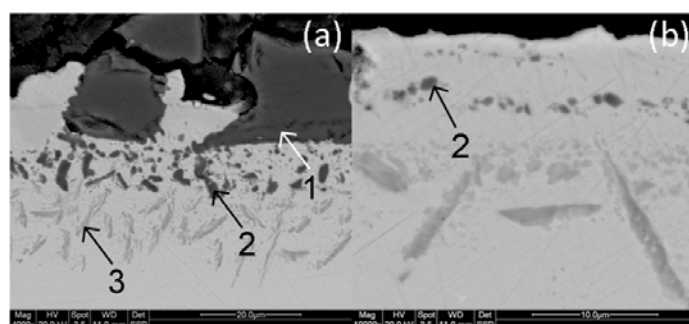


Fig. 5 – Immagine SEM del rivestimento C10A2t12 (a): (1) particelle di inerte intrappolate nel coating; (2) zone ricche di Al₂O₃; (3) nitruri e carburi di Cr e Ti. La fig. (b) mostra le zone ricche di allumina nel coating C10A2t12 ottenuto con la tecnica above the pack.

Fig. 5 – SEM picture of the sample C10A2t12 (a): (1) inert particle embedded in the outer layer of the coating; (2) alumina-rich zones; (3) Ti and Cr carbides and nitrides. Figure (b) shows the sample C10A2t12 coated by using the above the pack process.

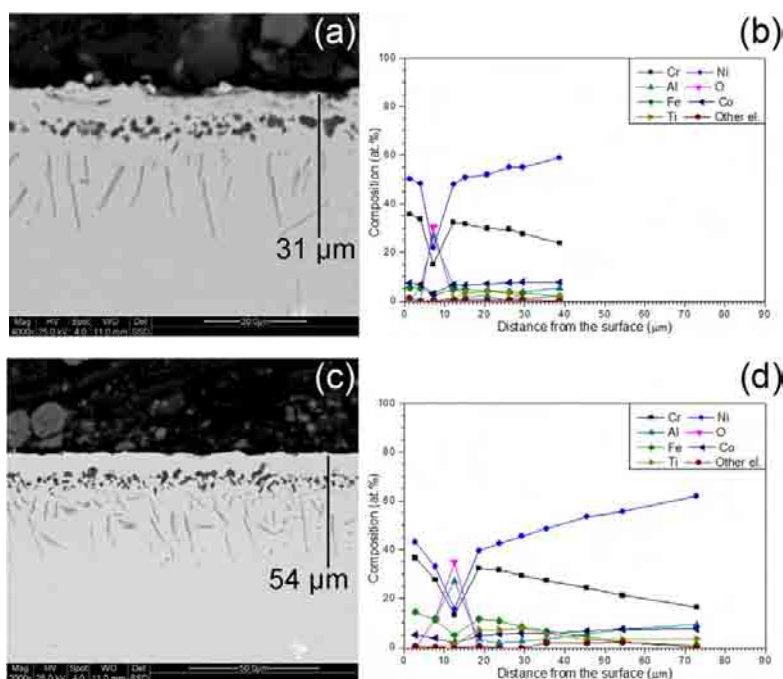


Fig. 6 – Immagini SEM e profili di concentrazione degli elementi che compongono i rivestimenti (at.%): (a,b) C10A1t24; (c,d) C10A2t24.

Fig. 6 – SEM pictures and concentration profiles of the coating elements (at. %): (a,b) C10A1t24; (c,d) C10A2t24.

attivatore (5% in peso), unitamente alla disponibilità di un’elevata quantità di Cr, porta ad un incremento della pressione parziale della fase vapore, amplificando pertanto il trasporto dell’elemento metallico sulla superficie del componente. La velocità di deposizione del Cr sulla superficie, almeno nelle prime fasi del processo, supera pertanto la velocità con cui il Ni diffonde dagli strati sottostanti; pertanto, dopo 12 h di trattamento, lo strato superficiale risulta costituito non da una soluzione solida con struttura γ -Ni ma dalla fase α -Cr (Fig. 11). Dopo 24 h di trattamento, i fenomeni di interdifferenza del Cr verso l’interno del componente e del Ni verso la superficie ripristinano la fase

γ -Ni nello strato più esterno del rivestimento. L’elevato gradiente di concentrazione del cromo nella zona esterna del coating causa un’alta velocità di diffusione, rispetto ai campioni analizzati in precedenza, portando quindi ad un aumento dello spessore dei rivestimenti. Gli spessori dei coating C25A5t12 e C25A5t24 misurano infatti, rispettivamente, 57 e 94 μ m (Fig. 10).

PACK-CHROMIZING E PACK-ALUMINIZING

L’immagine SEM relativa al campione C10A2t24+Al evidenzia sia il marcato aumento di spessore del rivestimento al termine del processo di pack-aluminizing, sia un cambiamento nella microstruttura del coating, dovuto all’ingresso di un’elevata quantità di alluminio a seguito del nuovo trattamento (Fig. 11a, b). L’aumento di spessore interessa sia il layer superficiale, con probabile movimento del fronte di reazione verso l’esterno, sia quello più interno. Lo sviluppo di quest’ultima regione è avvenuto a seguito della diffusione dell’alluminio verso l’interno e del nichel verso l’esterno, come testimoniato dalla presenza dello strato di interdifferenza [19]. La regione formata da particelle ricche di alluminio e ossigeno è presente anche al termine del nuovo processo diffusivo, così come mostrato dalla micrografia e confermato dal profilo di concentrazione del rivestimento (Fig. 11a,b). La zona ricca di carburi e nitruri di Cr e Ti mostra una morfologia completamente nuova, comprendente precipitati a base di Ti, W e Cr, poiché l’alluminio, a causa della sua maggior mobilità rispetto al Cr, ha potuto diffondere in quantità anche attraverso questa regione.

CONCLUSIONI

Scopo del presente lavoro è stato lo studio dei meccanismi di formazione di rivestimenti diffusivi ottenuti mediante pack-chromizing. Sono stati pertanto prodotti e caratterizzati coating ottenuti variando la formulazione del

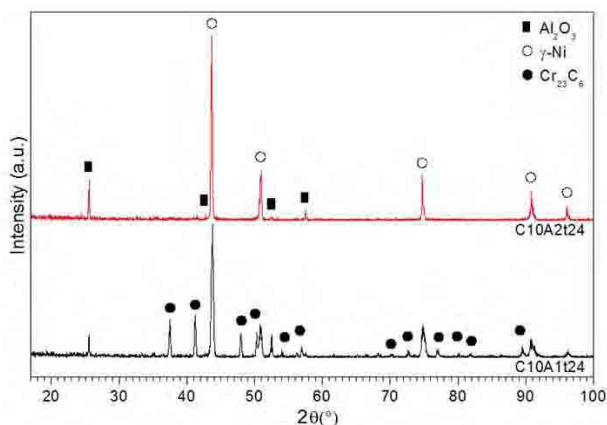


Fig. 7 – Risultati dell’analisi XRD.
Fig. 7 – XRD patterns.

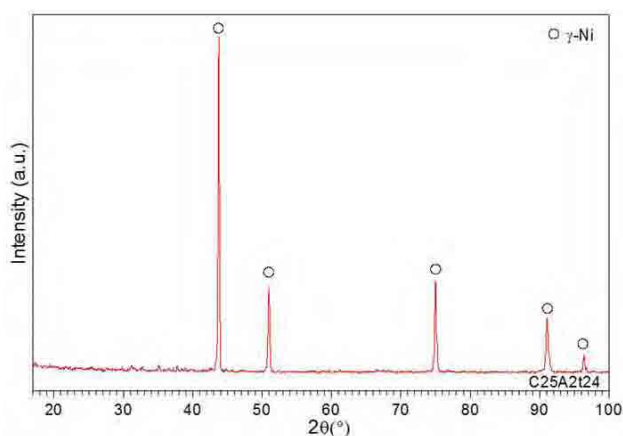


Fig. 9 – Risultati dell’analisi XRD eseguita sul rivestimento C25A2t24.
Fig. 9 – XRD pattern of the coating C25A2t24.

pack-mix e la durata del trattamento termico, per poter comprendere nel dettaglio l’effetto di tali parametri sulla microstruttura e sullo spessore di questi rivestimenti. In particolare, è possibile affermare che l’aumento del contenuto della fonte di cromo nel pack-mix influenza la concentrazione di tale elemento all’interno del rivestimento e lo spessore del coating solamente se la formulazione del pack-mix contiene una quantità di attivatore sufficiente a garantirne il trasporto in fase vapore in maniera efficace. L’incremento della fonte di cromo in pack-mix contenenti il 2 % in peso di attivatore non porta a variazione di spessore dei coating; in questo caso la percentuale di NH_4Cl influenza solamente la quantità di Cr nel layer più esterno. L’utilizzo di una quantità di attivatore maggiore (5 % in peso) è invece in grado di portare all’ottenimento di una maggiore quantità di fase vapore contenente cromo, permettendo un trasporto più efficace di questo elemento sulla superficie, agevolando di conseguenza i fenomeni diffusivi responsabili del marcato aumento di spessore del rivestimento e della formazione di fase $\alpha\text{-Cr}$.

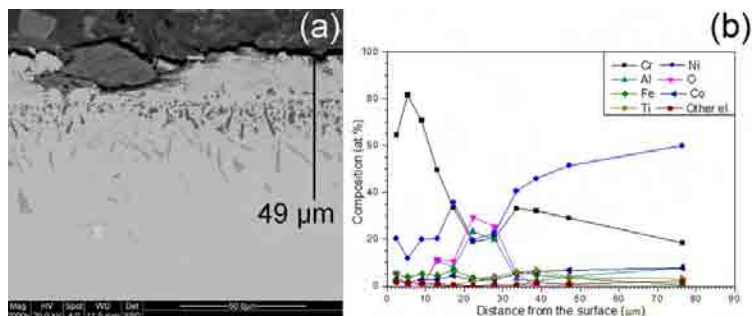


Fig. 8 – Immagini SEM (a) e profili di concentrazione degli elementi (b) che compongono il rivestimento C25A2t24 (at. %).

Fig. 8 – SEM pictures (a) and concentration profile (b) of the coating C25A2t24 (at. %).

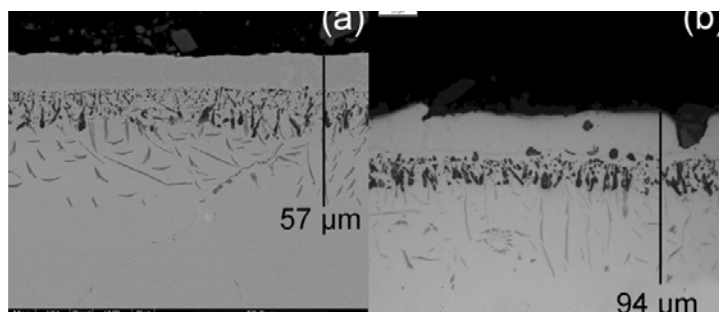


Fig. 10 – Immagine SEM dei rivestimenti C25A5t12 (a) e C25A5t24 (b).

Fig. 10 – SEM picture of the coatings C25A5t12 (a) and C25A5t24 (b).

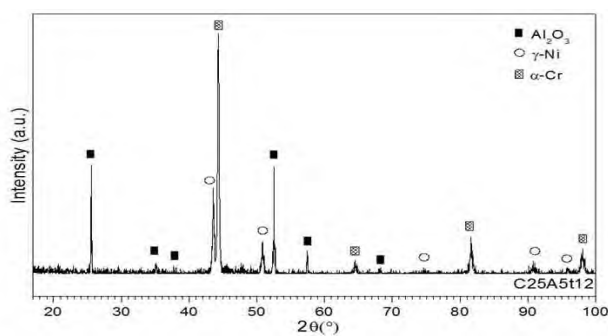


Fig. 11 – Risultati dell’analisi XRD eseguita sul rivestimento C25A5t12.

Fig. 11 – XRD pattern of the coating C25A5t12.

La durata del trattamento termico influenza i movimenti diffusivi delle specie chimiche che compongono il coating, in particolare di cromo e nichel, gli elementi dotati di maggiore mobilità e presenti in maggiori quantità. In generale, un aumento della durata del trattamento porta ad un aumento dello spessore complessivo e all’ottenimento di una microstruttura più omogenea. In alcuni casi, l’incremento della diffusione verso l’esterno del nichel, favorita dalla maggiore durata del ciclo termico e dall’eventuale compo-

Nome campione	Q.tà di Cr nel pack-mix (wt. %)	NH4Cl nel pack-mix (wt.%)	Durata trattamento termico (h)	Cr nel layer esterno del coating (at. %)	Spessore coating (um)
C10A1t12	10	1	12	35	40
C10A2t12	10	2	12	75	36
C10A1t24	10	1	24	35	31
C10A2t24	10	2	24	35	54
C25A2t24	25	2	24	75	49
C25A5t12	25	5	12	65	57

Tab. 2 – Composizione dei pack-mix utilizzati, percentuale di cromo nel layer esterno e spessore dei rivestimenti ottenuti.

Table 2 – Pack-mix compositions, Cr amount in the outer layer and thickness of pack-chromized coatings.

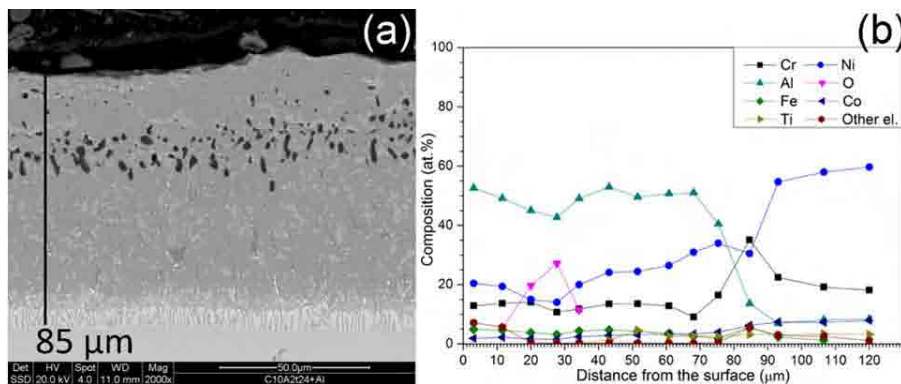


Fig. 12 – (a) immagine SEM e (b) profilo di concentrazione degli elementi che compongono il rivestimento C10A2t24 al termine del processo di pack-aluminizing (at.%).

Fig. 12 – (a) SEM pictures and (b) concentration profile of the coating elements (at. %) related to the sample C10A2t24 after the pack-aluminizing process.

sizione del pack-mix (basse quantità di cromo e attivatore), porta ad una diminuzione della percentuale di cromo nel layer più esterno e ad una leggera diminuzione dello spessore dei rivestimenti, a causa di una parziale risolvibilità dei carburi e nitruri presenti nello strato dei precipitati nella nuova matrice ricca di nichel.

BIBLIOGRAFIA

- Meetham, G. W., "Requirements for and factors affecting high temperature capability", *Materials and Design*, 9(5), 1988, pp. 244-252.
- Stroosnijder, M. F., R. Mevrel, and M. J. Bennett, "The interaction of surface engineering and high temperature corrosion protection", *Materials at High Temperatures*, 12(1), 1994, pp. 53-66.
- Donachie, Matthew J., Jr., and Stephen J. Donachie, "Superalloys: A Technical Guide, 2nd ed.", ASM, 2002.
- B. Goswami, A.K. Ray, S.K. Sahay, "Thermal Barrier Coating System for Gas Turbine Application – A Review", *High Temperature Materials And Processes*, Vol. 23 (2), 2004, pp. 73-92.
- Mevrel, R., "State of the art on high-temperature corrosion-resistant coatings", *Materials Science and Engineering*, A120, 1989, pp. 13-24.
- R.A. Mahesh, R. Jayaganthan, S. Prakash, "Evaluation of hot corrosion behaviour of HVOF sprayed NiCrAl coating on superalloys at 900°C", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 111, 2008, pp. 524-533.
- Duret C., Pichoir R., "Protective Coatings for High Temperature Materials: Chemical Vapour Deposition and Pack-Cementation Processes", *Coatings for High Temperature Applications*, Ed. E. Lang, Applied Science Publishers, 1983, pp. 33-78.
- Siegle L. L., "Thermodynamics and Kinetics of Pack Cementation Processes", *Surface Engineering*, Applied Science Publishers London, 1984, pp. 345-369.
- Rajendran R., "Gas turbine coatings - an overview", *Engineering Failure Analysis*, Vol. 26, 2012, pp. 355-369.
- S. Bose, *High Temperature Coatings*, Elsevier Science & Technology Books, 2007.
- Goward G. W., Cannon L.W., "Pack Cementation Coatings for Superalloys: a Review of History, Theory and Practice", *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, Vol. 110, 1988, pp. 150-154.
- Nicholls J.R., Long K.A., Simms N.J., "Diffusion Coatings", *Metallic and Inorganic Coatings*, 2010, pp. 2532-2555.
- Walsh P. N., "Chemical Aspects of Pack-Cementation", *The Electrochemical Society*, 1973, pp. 147-168.
- Mazille H. M. J., "Chemical vapour deposition of chromium onto nickel", *Thin Solid Films*, Vol. 65, 1980, pp. 67-74.
- Gailard-Allemand B., Vilasi M., Belmonte T., "Passivation of Nickel-Base Superalloy Inconel 690 by Pack-Cementation Chromium Coatings", *Material Science Forum* Vols. 369-372, 2001, pp. 735-742.
- Rastegari S., Arabi H., Eslami A., "A study on the microstructural changes of Cr-modified alumide coatings on a nickel-base superalloy during hot corrosion", *Canadian Metallurgical Quarterly* Vol. 47, 2008, pp. 223-232.
- Da Costa W., Gleeson B., Young D.J., "Codeposited Chromium-Aluminide Coatings: II Kinetics and Morphology of Coating Growth", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 141, 1994, pp. 1464-1471.
- Brill-Edwards H. W., Method for coating heat resistant alloys, United States Patent 3801353, 1974.
- Goward G. W., Boone D. H., Mechanisms of Formation of Diffusion Aluminide Coatings on Nickel-Base Superalloys, *Oxidation of Metals* Vol. 3, 1971, pp. 475-495.

Analysis of pack chromizing of Nickel superalloys for gas turbines

Keywords: diffusion coatings, pack chromizing, superalloy, microstructure, gas turbine

The pack-cementation process is a widespread technique used to obtain protective coatings formed by diffusion mechanisms. The protection of the base component is achieved by the enrichment of the outer layer with scale formers, such as Al, Cr and Si which react with the substrate material to form new phases and intermetallics. During the working life these chemical species react with the pollutant elements to form stable oxides and compounds, increasing the oxidation and hot corrosion resistance of gas-turbine components. The component is embedded inside a mixture of powder and then exposed at high temperature. The pack-mix is based on a scale former source, an activator (usually halide salts) and an inert filler (Al_2O_3). The pack-cementation process consists of a heating step, an isothermal stage and a cooling step.

During the thermal treatment the activator reacts with the metal source, forming a vapor phase that transports the metal source to the surface of the component, where chemical reactions lead to the inward diffusion of the selected element into the substrate, forming new phases and intermetallics.

The present investigation deals with the study of formation mechanisms of diffusion coatings using chromium as scale former, in order to obtain hot corrosion resistant coating, for gas turbine applications. According to the pertinent literature aluminide coatings provide the protection of the component against oxidation, whereas chromium rich coating are more suitable against hot corrosion type II, that usually occurs at about 700°C due to pollutant agents

The main phases of these coatings depend on many parameters, such as temperature, duration of the isothermal stage and pack-mix composition. However a systematic investigation about the effect of the main process parameters on the formation mechanisms is not available in the pertinent literature.

Therefore this work aims to realize an accurate investigation that leads to a better comprehension of the influence of time and pack-mix composition on the microstructure and thickness of these coatings.

A Ni-base superalloy, Inconel 738, was used as substrate material in this work. The samples (approx. size $15 \times 15 \times 3 \text{mm}$) were polished with a 1000 SiC paper and the cleaned in acetone.

In order to investigate the effect of the pack-mix composition on the final microstructure and on the coating thickness different formulations were selected, varying the amount of the chromium source, based on pure Cr powder (10, 25 wt.%) and the activator (NH_4Cl , 1, 2 and 5 wt.%). Before each pack-chromizing cycle two samples were embedded inside a steel retort with the chosen pack-mix.

Three different isothermal stage were used to evaluate the effect of the thermal cycle duration on the diffusion phenomena: 0, 12 and 24 hours at 1100°C . A summary of the process parameters and the pack-mix formulations is listed in tab. 1.

At the end of the pack-chromizing one sample for each deposition condition was heat treated in vacuum to evaluate the effect of the interdiffusion phenomena that occur during the vacuum cycle.

The surface of the specimens were characterized by X-Ray diffraction (XRD), the cross-section of the coatings were embedded in an epoxy resin and analyzed by Scanning Electron Microscope (SEM) and Energy-Dispersion X-Ray Spectroscopy (EDS).

The analysis on the coating C10A1t0 shows that the diffusion mechanism takes place even before the selected process temperature (1100°C), leading to the formation of a thin Cr-rich layer (fig. 2). The dark region is based on Al_2O_3 rich particles, formed due to secondary reactions occurred between the salt activator and the inert filler that caused the oxidation of the aluminum originally present in the Inconel 738 composition.

The comparison between the coating C10A1t0 and C10A1t12 reveals that during the isothermal stage the Cr atoms diffused inward and Ni outward. The coating is based on 3 different layer: a Cr-rich outer region, an alumina rich zone and an inner layer, mostly formed by Cr and Ti nitrides and carbides dispersed in a -Ni matrix.

The XRD analysis (fig. 4) revealed that the external region is based on a Cr-rich -Ni matrix formed mainly due to the Cr inward diffusion. The Ti, Cr carbides and nitrides were formed due to the precipitation of these two elements caused by the depletion of Ni and their reaction with carbon and nitrogen. The former is an alloy element, the latter comes from the activator (NH_4Cl).

Increasing the amount of activator (from 1 wt.% to 2 wt.%) within the pack-mix made the transport of Cr to the sample surface easier: the concentration of this element in the outer layer is higher (fig. 3) whereas the microstructure and the coating thickness remain almost the same.

The duration of the isothermal stage (from 12 to 24 h) affected the interdiffusion movements of Cr and Ni, bringing to a decrease of the Cr content in the outer layer, due to an improvement of the Ni outward diffusion (fig. 6).

Increasing the Cr content from 10 to 25 wt.% made the Cr diffusion in the outer layer more relevant. Despite this it was found that the amount of activator (2 wt.%) was not enough to provide a good transport of Cr inside the coatings. Therefore, compared to the previous samples, no important changes in thickness were observed (fig. 8).

To obtain thicker coatings a higher amount of activator is required (5 wt.%), in order to transport the Cr atoms not only to the substrate surface, but also inside the component (fig. 10).

In order to realize a coating with a good resistance against both oxidation and hot corrosion a Cr,Al-rich diffusion coating was prepared, with a 2 step pack-chromizing and pack-aluminizing process. The coating C10A2t24 was embedded inside a pack-mix based on CoAl as aluminum source, AlF_3 as activator and alumina as inert filler and then heat treated for 2.5 hours. Compared to the pack-chromized coating, the new resulting coating show a higher thickness, due to the inward diffusion of the new element. The microstructure is also different: SEM investigation shows the presence of an interdiffusion layer, that demonstrates also the outward diffusion of Ni (Fig. 12).