

Comportamento ad alta temperatura di rivestimenti NiCrAlY prodotti mediante tecnica Laser Cladding

C. Giolli, K. Partes, F. Borgioli, A. Scrivani, A. Giorgetti, T. Seefeld, F. Vollertsen, C. Giordano

La tecnica Laser Cladding è un metodo alternativo alla spruzzatura termica per la produzione di rivestimenti resistenti alle alte temperature con una porosità molto bassa o addirittura nulla.

Il presente studio ha riguardato il comportamento ad ossidazione di rivestimenti NiCrAlY ottenuti mediante Laser Cladding su substrati di Hastelloy X. Il comportamento ad ossidazione dei campioni rivestiti è stato valutato mediante prove in forno a circolazione d'aria alla temperatura di 1100°C con durate fino a 450 ore. I rivestimenti sono stati analizzati, prima e dopo le prove di ossidazione, mediante tecniche di microscopia ottica ed elettronica, microanalisi e diffrazione di raggi X. Dopo la deposizione il rivestimento ha mostrato una struttura dendritica con grani colonnari e porosità pressoché nulla. Dopo le prove di ossidazione l'analisi microscopica ha mostrato la presenza di due distinti strati di ossidi, uno più esterno costituito prevalentemente da ossidi di tipo spinello e uno strato più interno, continuo, costituito principalmente da allumina. I risultati ottenuti suggeriscono che il rivestimento di NiCrAlY preparato per Laser Cladding è in grado di formare, ad alte temperature ed in atmosfera ossidativa, uno strato continuo di allumina che può proteggere il substrato dall'ossidazione.

PAROLE CHIAVE:

superleghe, ossidazione, rivestimenti

INTRODUZIONE

Le barriere termiche, che sono comunemente usate nei motori a turbina, consistono generalmente in uno strato più interno (*bond-coat*) di MCrAlY (dove M è Ni, Co o una combinazione dei due in funzione del tipo di ambiente di lavoro che la superlega che costituisce il substrato deve affrontare) e di un rivestimento ceramico più esterno (*top coat*) e solitamente sono applicate mediante tecniche di spruzzatura termica. Quando le barriere termiche si trovano ad operare ad alte temperature, necessarie per aumentare l'efficienza complessiva delle turbine, si trovano soggette a fenomeni di ossidazione del bond coat all'interfaccia con il top coat.

La composizione delle leghe MCrAlY dipende dall'applicazione in cui si troveranno a lavorare. I rivestimenti a base cobalto forniscono una maggiore resistenza alla corrosione; il cromo fornisce resistenza alla corrosione a caldo, ma il suo contenuto è limitato dalla formazione di fasi intermetalliche. L'alluminio, il cui contenuto è tipicamente attorno al 5-15 % in peso, è il principale responsabile della resistenza all'ossidazione del rivestimento. Infatti, in condizioni di ossidazione ad alta temperatura, l'alluminio tende a diffondere verso l'interfaccia con il top coat e a formare uno strato di ossido continuo (TGO, *thermally grown oxide*), costituito da allumina, che tende a rallentare il processo di ossidazione. Per questo motivo il tempo di vita del rivestimento è spesso misurato in termini di consumo di alluminio [1]. I processi di deposizione mediante plasma in aria (*Air Plasma Spray*, APS) [2], plasma in vuoto (*Vacuum Plasma Spray*, VPS o *Low Pressure Plasma Spray*, LPPS) [3] e la *High Velocity Oxygen Fuel* (HVOF) [4] sono generalmente usati come processi di deposizione dei rivestimenti MCrAlY. Utilizzando tecniche di spruzzatura termica è possibile produrre rivestimenti con porosità da media a bassa in funzione dei parametri di processo utilizzati [5]. Le porosità in combinazione con i bordi di grano permettono la diffusione dell'ossigeno attraverso il rivestimento e diminuiscono la resistenza all'ossidazione ad alta temperatura [6,7]. La tecnica di deposizione Laser Cladding consente invece di produrre rivestimenti aventi un'elevata densità e con una porosità pressoché nulla [8]. Questo processo può essere utilizzato per rivestire componenti di piccole dimensioni o di geometria complessa, grazie all'elevata risoluzione spaziale ottenibile con il fascio laser, per produrre strati funzionali per nuovi componenti o per ricondizionare quelli di componenti usati [8]. Controllando il gradiente di temperatura è possibile inoltre ottenere una crescita epitass-

Carlo Giolli, Andrea Scrivani

Turbocoating SpA, Rubbiano di Solignano, Parma, Italy
Consorzio Interuniversitario Nazionale per la Scienza e Tecnologia dei Materiali (INSTM), via Benedetto Varchi 59, 50132 Firenze, Italy

Andrea Giorgetti

Turbocoating SpA, Rubbiano di Solignano, Parma, Italy

Knut Partes, Thomas Seefeld, Frank Vollertsen

BIAS Bremer Institut für angewandte Strahltechnik GmbH,
Klagenfurter Str. 2, D-28359 Bremen, Germany

Francesca Borgioli

Dipartimento di Ingegneria Civile, Università di Firenze,
via S. Marta 3, 50139 Firenze, Italy
Consorzio Interuniversitario Nazionale per la Scienza e Tecnologia dei Materiali (INSTM), via Benedetto Varchi 59, 50132 Firenze, Italy

Cristiana Giordano

CEME - Area di Ricerca C.N.R.
Via Madonna del Piano 50019 Sesto Fiorentino - Firenze

siale [9]. Il processo Laser Cladding può dunque essere competitivo, in certe applicazioni, rispetto alla spruzzatura termica. Lo scopo della presente ricerca è stato quello di studiare il comportamento all'ossidazione ad alta temperatura di rivestimenti di NiCrAlY ottenuti mediante Laser Cladding per valutare l'influenza di questo processo di deposizione sulla resistenza del rivestimento all'ossidazione ad alta temperatura.

PROCEDURA SPERIMENTALE

Materiali

Substrati rettangolari (25x25 mm; spessore: 10 mm) di Hastelloy X sono stati rivestiti con polveri NiCrAlY mediante tecnica Laser Cladding. E' stata utilizzata una polvere commerciale di AMDRY 963 (Ni 25Cr 6Al 0.4Y), ottenuta per atomizzazione in gas e con una distribuzione granulometrica compresa nell'intervallo -75+45 μm . Una micrografia rappresentativa della polvere utilizzata è mostrata in Fig. 1. L'analisi diffrattometrica ha mostrato che essa consiste essenzialmente di una soluzione solida di $\gamma\text{-Ni}$ (c.f.c.) (Fig. 2).

Laser Cladding

Il rivestimento è stato prodotto utilizzando un laser a stato solido Nd:Yag Trumpf HL 4006D avente una potenza massima d'uscita di 4 kW. La polvere è stata applicata con un alimentatore pneumatico in combinazione con un ugello coassiale che consentiva di focalizzare il flusso di polvere nella zona fusa. La potenza del laser era di 800 W, la velocità di scansione 0.72 m/min e il tasso di alimentazione della polvere era di 15 g/min. La distanza di disassamento utilizzata per ottenere il più costante *clad height* possibile e un'omogenea diluizione dell'interfaccia MCrAlY/Lega Base è stata di 0.7 mm.

Prove di ossidazione ad alta temperatura

Le prove di ossidazione isoterma sono state effettuate in un forno tubolare a 1100°C per 5, 50, 110 e 450 ore. La temperatura è stata controllata da una termocoppia posta al centro del forno. Nel forno la pressione dell'ossigeno è stata mantenuta stabile mediante un flusso costante di aria (2 l/h). I campioni sono stati messi contemporaneamente nel forno non appena è stata raggiunta la temperatura di prova e in seguito estratti ai tempi prefissati e raffreddati in aria fino alla temperatura ambiente.

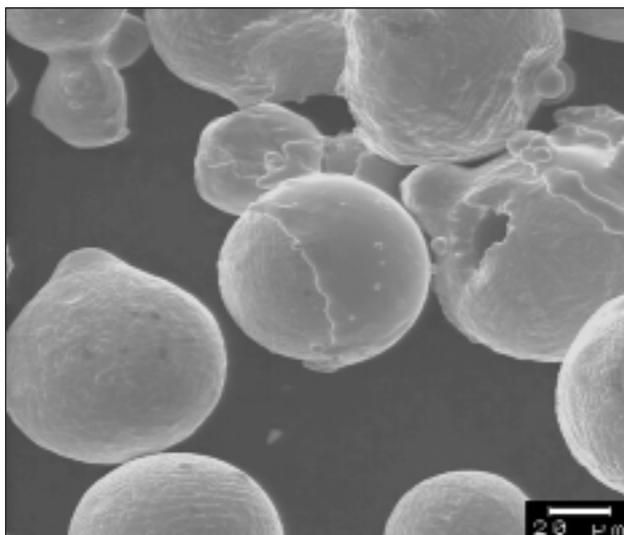


FIG. 1 Micrografia in Elettroni Secondari (SE) della polvere di NiCrAlY.

SE micrographies of NiCrAlY powder.

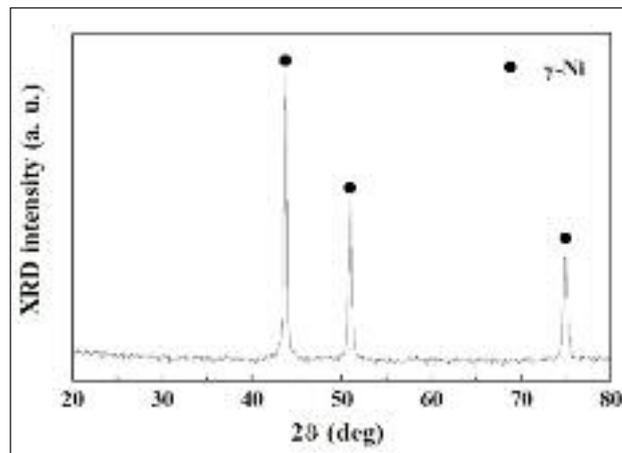


FIG. 2 Picchi di diffrazione della polvere di NiCrAlY. X-ray diffraction pattern of NiCrAlY powder.

Microanalysis results (in Wt%)	Relative error
100-20	5%
20-5	10%
5-1	20%
1-0.1	50% (up to 100%)

TAB. 1 Errore relativo del sistema di analisi EDAX.

Appraisal of the relative error of the EDAX system in microanalysis results.

Tecniche di caratterizzazione

La microstruttura del rivestimento è stata analizzata mediante tecniche di microscopia ottica e elettronica a scansione con microanalisi. E' stato utilizzato un microscopio elettronico DSM 940 ZEISS dotato di microsonda con detector a dispersione di energia EDS con software EDAX® e la valutazione della concentrazione degli elementi presenti è stata eseguita in modo semi-quantitativo utilizzando l'algoritmo di correzione ZAF; l'errore relativo sulla concentrazione degli elementi, così come indicato dal costruttore, è riportato in Tabella 1. La morfologia del riporto è stata evidenziata mediante attacco chimico con una soluzione di MoO3 [9,10]. Le fasi presenti nel rivestimento sono state determinate mediante diffrattometria di raggi X utilizzando un diffrattometro Philips PW1050/37 in configurazione Bragg-Brentano (sorgente: $\text{CuK}\alpha$, generata a 40 kV e 25 mA). I diffrattogrammi sono stati analizzati mediante un programma di fitting che utilizza il metodo Rietveld [11].

RISULTATI E DISCUSSIONE

Caratteristiche dei rivestimenti tal quali

Come mostrato in Fig. 3, i rivestimenti hanno una struttura dendritica colonnare, in accordo con quanto osservato anche da altri autori [9,10]. Non sono presenti difetti rilevanti, come cricche e discontinuità all'interfaccia tra il rivestimento e il substrato, né zone con porosità osservabili o particelle non fuse, come invece si può osservare nei rivestimenti ottenuti per spruzzatura termica [5,8]. Lo spessore medio dei rivestimenti risulta essere circa 780 μm . L'analisi diffrattometrica ha mostrato che il rivestimento è costituito essenzialmente da una soluzione solida di $\gamma\text{-Ni}$ (c.f.c.); sono presenti anche piccole quantità di $\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$ (cubica) (Fig. 4 (a)). Le fasi intermetalliche nichel-alluminio $\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$ e $\beta\text{-NiAl}$ non sono state rilevate nello spessore esplorato dai raggi X, in accordo con l'analisi microstrutturale. La microanalisi ha eviden-

FIG. 3

Immagine al microscopio ottico del rivestimento di NiCrAlY depositato su HASTELLOY X mediante tecnica Laser Cladding tal quale: Zona esterna (a) e zona interna (b) della sezione metallografica.

Optical micrographs of the NiCrAlY coating on HASTELLOY X as-coated by Laser Cladding: Top (a) and bottom (b) of the cross section.

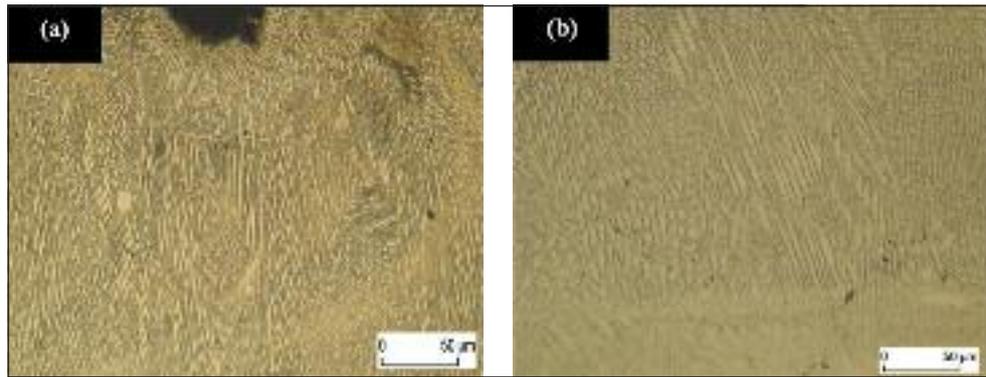


FIG. 4

Picchi di diffrazione del rivestimento di NiCrAlY prima (a) e dopo i test di ossidazione per 5 (b), 50 (c), 110 (d) e 450 (e) ore.

X-ray diffraction patterns of NiCrAlY coated samples before (a) and after oxidation of 5 (b), 50 (c), 110 (d), 450 (e) hours.

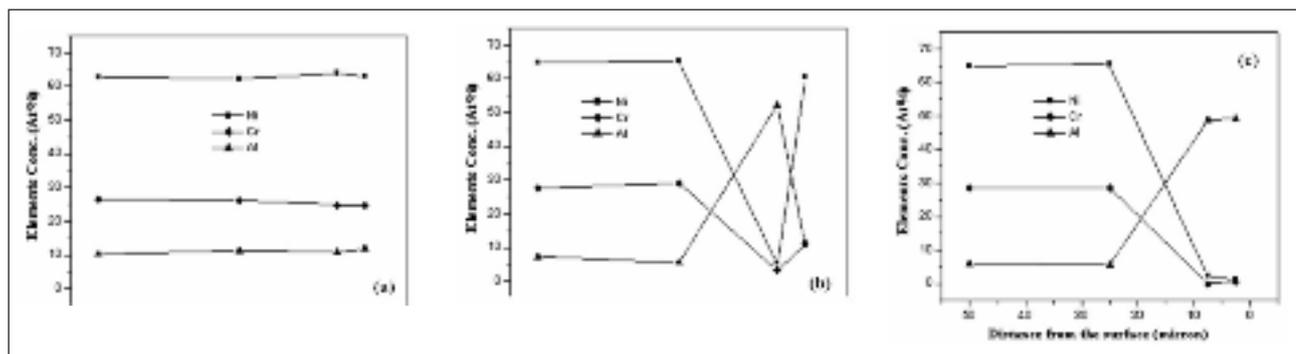
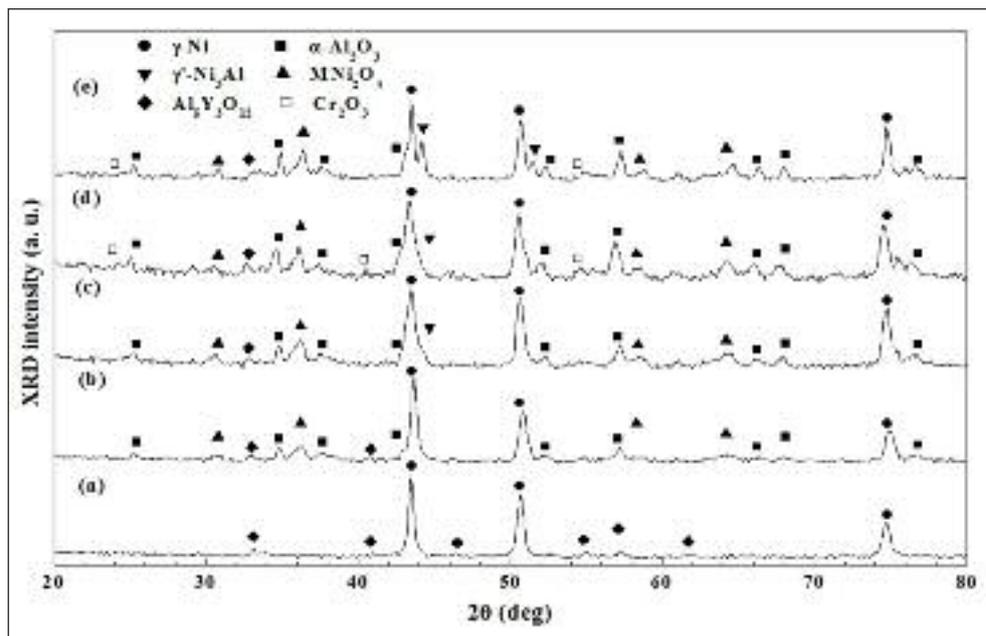


FIG. 5 Concentrazione di Ni, Cr e Al come funzione della profondità di analisi per i primi 50 m del rivestimento di NiCrAlY prima (a) and dopo 50 (b) e 450 (c) ore di ossidazione. I risultati completi sono riassunti in Tabella 2.

Ni, Cr and Al content as a function of depth for the first 50 m of NiCrAlY coating before (a) and after 50 (b) and 450 (c) hours of oxidation as obtained by EDAX depth profiling chemical analysis. The complete results about aluminum content variation are summarized in Table 3.

ziato come la concentrazione di alluminio in superficie sia più elevata di quella del rivestimento interno e delle polveri utilizzate (Fig. 5, Tabella 3). I risultati dell'analisi diffrattometrica e della microanalisi suggeriscono che durante il processo di Laser Cladding si abbia un fenomeno di ossidazione localizzato in prossimità della superficie dei rivestimenti; ciò è supportato anche dal fatto che nel rivestimento metallico non è rilevata la presenza di ossidi in forma di filamenti (*oxide stringers*).

Caratteristiche dei rivestimenti dopo 5 ore di ossidazione

La micrografia SEM della superficie di un campione dopo 5 ore di ossidazione è presentata in Fig. 6 (a). Sulla superficie sono evidenti grani cristallini molto piccoli, formati durante la permanenza in forno; rispetto al rivestimento tal quale, si osserva un aumento del contenuto di alluminio e una diminuzione di quello di nichel (Fig. 7, Tabella 2). L'analisi diffrattometrica ha mostrato la presenza di ossido di alluminio α -Al₂O₃ (allumina; romboedrica)

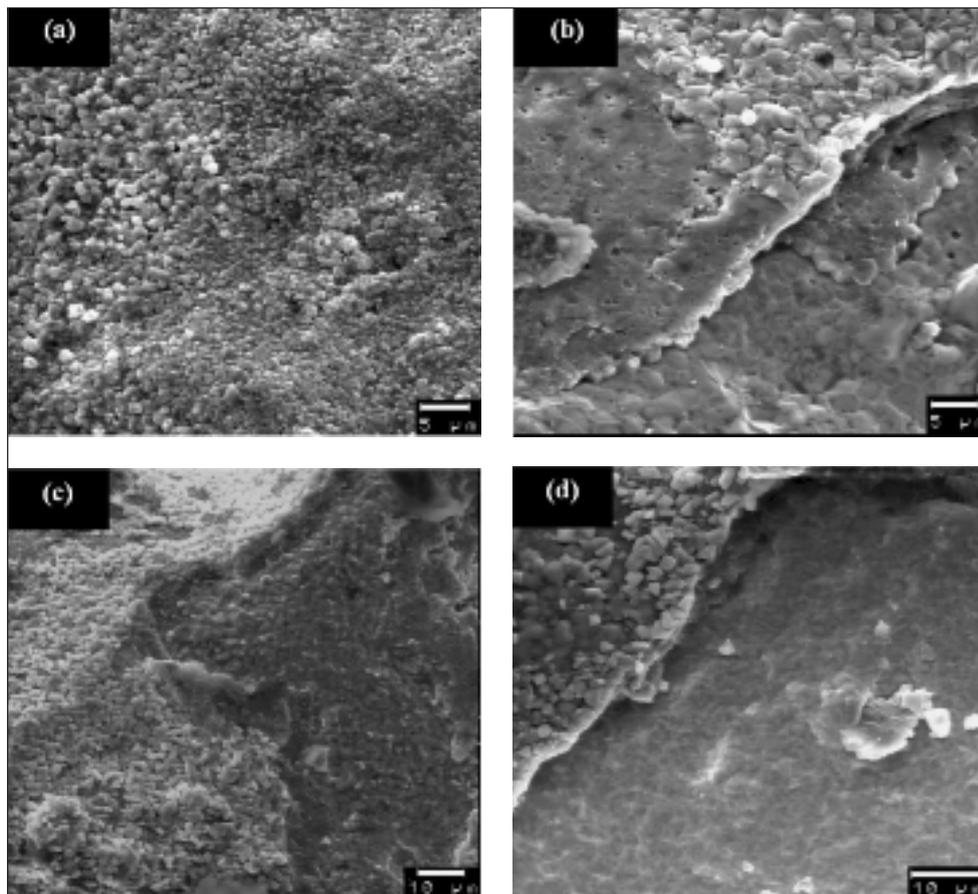


FIG. 6
Micrografie in Elettroni Secondari (SE) della superficie del ricoprimento di NiCrAlY dopo 5 (a), 50 (b), 110 (c) e 450 (d) ore a 1100°C.

SE micrographs of the surface of NiCrAlY coating after 5 (a), 50 (b), 110 (c) and 450 (d) hours at 1100°C.

e di ossidi misti con struttura tipo spinello, NiM_2O_4 ($M=Cr, Al$) (cubica), oltre a quella di $\gamma-Ni$ and $Al_5Y_3O_{12}$. L'analisi microscopica e la microanalisi effettuate sulla sezione hanno evidenziato come la scaglia di ossidi sia costituita da due strati distinti (Fig. 8 (a)): uno strato più esterno, a contenuto di alluminio minore, in cui si può ipotizzare che siano presenti ossidi tipo spinello, e uno strato continuo, più interno, a concentrazione di alluminio mag-

Sample type	Ni (At%)	Cr (At%)	Al (At%)	Y (At%)
as-coated	52.6	25.1	21.0	1.3
oxidised for 5 h	24.5	25.4	48.1	1.9
oxidised for 50 h	35.7	24.1	39.4	0.8
oxidised for 110 h	20.6	23.5	53.6	2.2
oxidised for 450 h	31.7	22.1	45.0	1.1

TAB. 2 *Analisi chimica EDAX della superficie del rivestimento in NiCrAlY prima e dopo i test di ossidazione isoterma a 1100°C.*

EDAX chemical analysis of the surface of NiCrAlY coatings before and after oxidation tests (oxidation temperature: 1100 °C).

Depth (μm)	Al (At%) as-coated	Al (At%) 5 hours	Al (At%) 50 hours	Al (At%) 110 hours	Al (At%) 450 hours
2.5	11.9	18.5	11.5	11.7	49.1
7.5	10.8	48.6	52.1	51.9	48.7
25	11.3	5.6	5.6	5.8	5.6
50	10.3	7.3	7.3	7	6

TAB. 3
Analisi chimica EDAX del rivestimento NiCrAlY in sezione metallografica prima e dopo i test di ossidazione isoterma a 1100°C.

EDAX chemical analysis of the section of NiCrAlY coatings before and after oxidation tests (oxidation temperature: 1100 °C).

giore, costituito essenzialmente da ossido di alluminio. Si può ipotizzare che lo strato di ossidi di tipo spinello si formi nei primi stadi dell'ossidazione, quando appare anche lo strato di allumina, come osservato anche da altri autori [5]. La crescita successiva di questo strato è ostacolata dalla crescita dello strato di allumina, finché la provvista di alluminio fornito dal rivestimento è superiore al valore critico per la formazione di spinelli.

Al di sotto dello strato di ossido, a causa della formazione della scaglia di allumina, la concentrazione di alluminio tende a diminuire rispetto a quella dei campioni non ossidati: a 50 μm dalla superficie del campione il contenuto di alluminio diminuisce da circa 11 a 7 % atomico (Tabella 3).

Caratteristiche dei rivestimenti dopo 50 e 110 ore di ossidazione

Dopo 50 e 110 ore di ossidazione a 1100 °C la dimensione dei cristalli di ossido presenti in superficie tende ad aumentare (Fig. 6 (b) and (c)). A causa di fenomeni di delaminazione dello strato di ossido più esterno si rende evidente lo strato più interno, ricco in allumina, che risulta essere costituito da grani molto piccoli. Il contenuto di alluminio della superficie risulta inferiore rispetto a quanto misurato a 5 ore, mentre la concentrazione di nichel aumenta, per diminuire poi nelle 60 ore seguenti. Questo

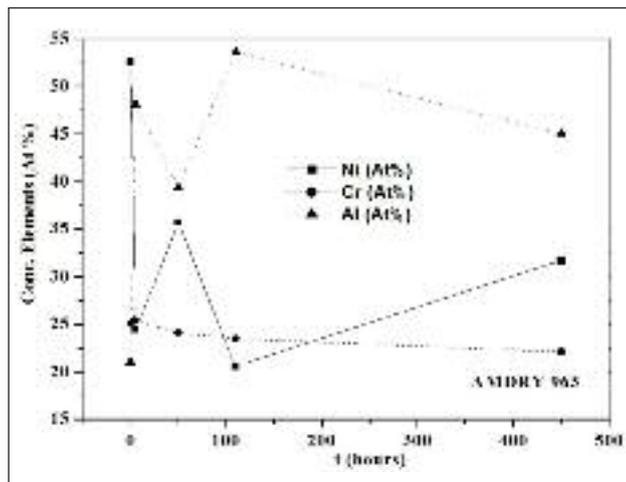


FIG. 7 *Contenuto di Ni, Cr e Al misurato sulla superficie del rivestimento in NiCrAlY prima e dopo i test di ossidazione mediante microsonda EDS. I risultati completi sono riassunti in Tabella 2.*

Ni, Cr and Al content of the surface of NiCrAlY coatings before and after oxidation tests obtained by EDAX chemical analysis. The complete results are summarized in Table 2.

fatto può essere dovuto alla formazione dello strato ricco di allumina unita alla delaminazione dello strato più esterno di ossido. Secondo l'analisi diffrattometrica (Fig. 4 (c-d)) la scaglia consiste di allumina e di ossidi di tipo spinello; soltanto quando i campioni sono ossidati per 110 ore è possibile rilevare anche piccole quantità di ossido di cromo, Cr_2O_3 (romboedrica). La quantità relativa di allumina e ossidi di tipo spinello, come valutata dall'analisi diffrattometrica, cambia in funzione del tempo di ossidazione: la quantità di allumina non cambia in modo significativo fino a 50 ore di ossidazione e poi tende ad aumentare, mentre la quantità di ossidi di tipo spinello è massima dopo 50 ore e poi tende a diminuire. È possibile osservare anche piccole quantità della fase intermetallica $\gamma\text{-Ni}_3\text{Al}$ (c.f.c.), che probabilmente precipita nella matrice durante il trattamento di ossidazione quando i campioni sono ossidati per più di 50 ore. L'analisi microscopica della sezione dei campioni ha mostrato che lo spessore della scaglia di ossido aumenta all'aumentare del tempo di ossidazione e che permane la struttura costituita da due strati distinti. La concentrazione degli elementi rimane costante tra le 50 e 110 ore di ossidazione, con una concentrazione

di alluminio nei primi 50 μm di rivestimento che, tenuto conto dell'errore sperimentale, si mantiene pressoché costante e pari a circa il 6 % atomico (Tabella 3).

Caratteristiche dei rivestimenti dopo 450 ore di ossidazione

All'aumentare del tempo di ossidazione si osserva una delaminazione sempre più estesa dello strato più esterno di ossido (Fig. 6 (d)). La scaglia di ossido consiste essenzialmente di allumina e di ossidi di tipo spinello; inoltre sono state rilevate anche piccole quantità di Cr_2O_3 . L'analisi diffrattometrica ha mostrato anche la presenza di $\gamma\text{-Ni}_3\text{Al}$ (c.f.c.), la cui quantità risulta maggiore rispetto a quanto trovato a tempi di ossidazione inferiori. Secondo quanto ottenuto con la microanalisi, il contenuto di nichel aumenta in prossimità della superficie, mentre il contenuto di alluminio tende a diminuire (Fig. 7 e Tabella 2).

Nei primi 50 μm del riporto non ossidato la concentrazione media di alluminio non è diminuita in modo significativo, rispetto a quanto rilevato precedentemente, ma ha sempre un valore prossimo al 6 % atomico. Si può ipotizzare che questo fatto sia dovuto all'elevata densità del rivestimento ottenuto per Laser Cladding, che consente di formare uno strato di allumina protettivo che sembra in grado di rallentare la diffusione dell'ossigeno verso il substrato.

CONCLUSIONI

Sono stati realizzati rivestimenti metallici di NiCrAlY mediante processo di deposizione Laser Cladding su substrati di Hastelloy X ed è stato studiato il loro comportamento a ossidazione isoterma a 1100 °C per durate comprese tra 5 e 450 ore.

Il rivestimento, avente una struttura dendritica con grani colonnari e privo di difetti rilevanti, è costituito da una soluzione solida di $\gamma\text{-Ni}$ e da piccole quantità di $\text{Al}_2\text{Y}_3\text{O}_{12}$, formatosi in superficie presumibilmente durante il processo di deposizione. Dopo 5 ore di ossidazione si ha la formazione di una scaglia di ossido, costituita da uno strato più esterno in cui sono presenti ossidi misti di tipo spinello e uno strato più interno in cui è presente allumina. Tra le 5 e le 450 ore di ossidazione si osserva la crescita dello strato di allumina, mentre il contenuto di alluminio diminuisce dall'11% iniziale a circa il 6% atomico, nella regione adiacente allo strato di ossido. Fino a 450 ore di ossidazione il sistema è in grado di formare uno strato di allumina che è capace di proteggere il substrato dalla diffusione dell'ossigeno. I risultati ottenuti suggeriscono che il processo di deposizione mediante Laser Cladding può essere considerato come una valida alternativa a quello di spruzzatura termica per la produzione di rivestimenti NiCrAlY resistenti alle alte temperature in atmosfera ossidante.

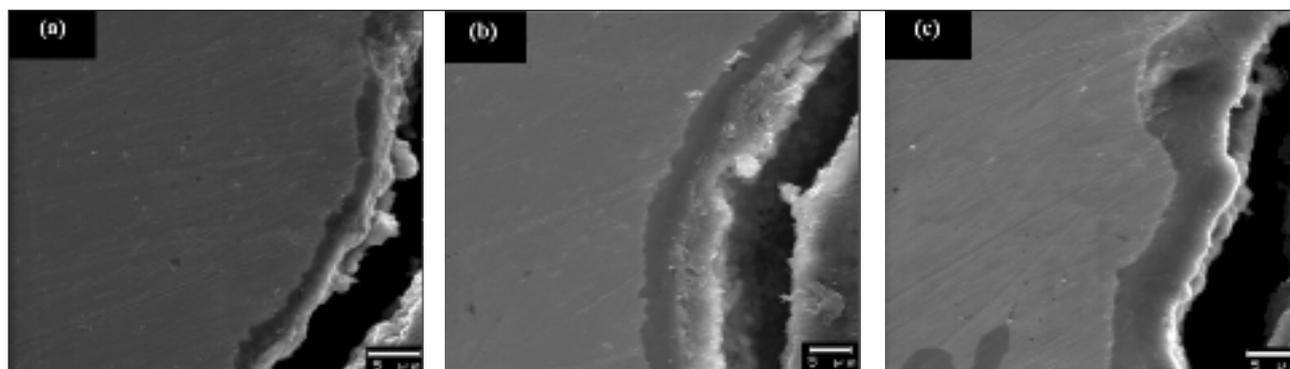


FIG. 8 *Micrografie in Elettroni Secondari (SE) della sezione metallografica del ricoprimento di NiCrAlY dopo 5 (a), 50 (c) e 450 (d) ore a 1100°C.*

SE micrographs of the cross sections of NiCrAlY coatings after 5 (a), 110 (b) and 450 (c) hours at 1100 °C.

RINGRAZIAMENTI

Si ringrazia Dietmar Koch del Keramische Werkstoffe und Bauteile (Universitat Bremen) per l'uso del forno ad alta temperatura.

BIBLIOGRAFIA

- [1] R. Sivakumar, B.L. Mordike, Surf. Coat. Technol. 37 (1989) 139.
- [2] United States Patent 5817371.
- [3] W. Brandl, H.J. Grabke, D. Toma, J. Krüger, Surf. Coat. Technol. 86 (1996) 41.
- [4] L. Ajdelsztajn, J.A. Picas, G.E. Kim, F.L. Bastian, J. Schoenung, V. Provengano, Mater. Sci. Eng., A 338 (2002) 33.
- [5] J.R. Davis, Handbook of Thermal Spray Technology, ASM International, 2004.
- [6] Chester T. Sims, Norman S. Stoloff, William C. Hagel, Superalloys II, Wiley, 1987.
- [7] Hanshin Choi, Byoungyun Yoon, Hyungjun Kim, Changhee Lee, Surf. Coat. Technol. 150 (2002) 297.
- [8] F. Vollertsen, K. Partes, J. Meijer, "State of the Art of Laser Hardening and Cladding" Proceeding of WLT Conference: Lasers in Manufacturing, 2005, p. S. 281.
- [9] C. Bezençon, A. Schnell, W. Kurz, Scr. Mater. 49 (2003) 705.
- [10] M. Gäumann, C. Bezençon, P. Canalis, W. Kurz, Scr. Mater. 49 (2001) 1051.
- [11] L. Lutterotti, R. Ceccato, R. Dal Maschio, E. Pagani, Mat. Sci. Forum 278-281 (1998) 87.

Abstract**High temperature behavior of NiCrAlY coatings made by laser cladding**

Keywords: high temperature oxidation, NiCrAlY, laser cladding

The oxidation behaviour of NiCrAlY coatings made by laser cladding on Hastelloy X is presented in this study. Laser cladding is an alternative method to thermal spraying for the production of bond coats. Comparable dense layers with approximately zero porosity should improve the oxidation behaviour. The oxidation behaviour of the coated specimens was assessed by air furnace oxidation tests at 1100 °C for up to 450 h. The coatings were analysed by means of light and electron microscopy techniques, microprobe analysis and X-ray diffraction analysis. The analysis was performed before and after the oxidation tests. The as-clad coating had a columnar dendritic structure and it did not show the presence of the relevant defects. After the oxidation tests an oxide scale was present which consisted of two distinct layers. The layers consisted of an outer layer of mixed spinel-type oxides and an inner continuous layer, in which alumina was present. The obtained results suggested that up to 450 h the system was able to form a continuous alumina layer that could protect the substrate from oxygen diffusion.