

## MATERIALI COMPOSITI

# Riporti HVOF per il miglioramento della resistenza a erosione di componenti destinati a impianti trattamento acque

D. Ugues, M. Actis Grande, M. Rosso

**I** miglioramenti ottenuti nella tecnologia di deposizione per high velocity oxy-fuel (HVOF) negli ultimi decenni hanno permesso di produrre rivestimenti con caratteristiche microstrutturali superiori, in termini di resistenza alla corrosione e all'usura. I rivestimenti HVOF a base di cermet e materiali metallici risultano particolarmente efficaci contro erosione e corrosione e rappresentano, pertanto, delle buone alternative all'uso di materiali massivi di elevato costo. Il presente lavoro è stato incentrato sulla possibilità di impiego, in componenti per impianti di trattamento acque, di rivestimenti spruzzati tramite tecnica HVOF al fine di migliorare la resistenza a usura del sistema. A questo scopo, dei rivestimenti di Inconel 625, Inconel 625+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Stellite 6, acciaio inossidabile AISI 316 e WC-Co sono stati applicati su substrati di acciaio e ghisa, con forma geometrica differente. I campioni così ottenuti sono stati sottoposti a sperimentazione in una specifica apparecchiatura per idroerosione, che simula le condizioni di lavoro di usura erosiva umida. Il comportamento a usura è stato valutato in termini di progressione della perdita di peso in funzione della durata della prova. Tramite questo stesso test, è stata inoltre valutata l'influenza della finitura superficiale dei rivestimenti sulle prestazioni a usura del componente. Per questa seconda fase della sperimentazione sono stati utilizzati campioni di acciaio inossidabile AISI 304 non rivestito e condizionato con diversi gradi di finitura superficiale (parametro di riferimento Ra).

Sulla sezione trasversale sono state infine condotte delle analisi morfologiche tramite microscopia ottica ed elettronica al fine di studiare le caratteristiche degli strati. Inoltre, è stata misurata anche la resistenza di adesione dei rivestimenti sui substrati, tramite la prova di trazione sul sistema rivestito.

**Parole chiave:** materiali compositi, rivestimenti, tribologia

## INTRODUZIONE

Le prestazioni di un componente sono fortemente influenzate dallo stato degli strati superficiali. Qualunque componente in esercizio è infatti soggetto a numerose deformazioni, principalmente di tipo meccanico, a shock termici e ad aggressioni chimiche e quasi tutte queste sollecitazioni si concentrano nelle regioni superficiali. L'ingegneria delle superfici rappresenta pertanto una tecnologia chiave, che permette di prolungare la vita di esercizio dei prodotti, riducendo contemporaneamente i costi e preservando gli aspetti ambientali (in termini di smaltimento dei componenti esausti e loro eventuali malfunzionamenti) [1].

In particolare, i processi di thermal spray [2-4] hanno assunto un ruolo importante nell'ambito dell'ingegneria delle superfici e dei processi di formatura near net shape. Essi producono infatti una protezione efficace della superficie dai danneggiamenti dovuti a usura, corrosione e fenomeni ossidativi, mantenendo un efficiente rapporto costi/benefici. Con queste tecniche si possono depositare numerosi rivestimenti protettivi, visto che non esistono di principio limitazioni ai materiali che si possono spruzzare.

Queste tecniche trovano applicazione in un ampio spettro di settori industriali con l'obiettivo di migliorare le proprietà su pezzi nuovi o di ricondizionare quelli usurati. I vantaggi che si possono ricavare dalla selezione di un opportuno si-

stema rivestimento-substrato sono: ridotti costi di produzione (grazie all'accresciuta affidabilità), possibilità di riparazioni locali di parti danneggiate, variazioni minime del progetto originale (che non prevedesse i rivestimenti), risparmi di energia e di risorse e protezione ambientale.

Anche se ottenere un materiale che resista a tutti i tipi di usura rappresenta un'attrattiva molto forte, le complesse condizioni che si presentano nelle singole applicazioni, unite alle ragioni economiche, hanno spinto allo sviluppo industriale di un vasto numero di polveri per thermal spray [5]. La maggior parte delle polveri metalliche sono classificate secondo la composizione chimica, che ovviamente determina in larga misura le proprietà del riporto.

Fra le numerose tecnologie di riporto thermal spray, il processo HVOF ha guadagnato sempre maggior interesse grazie alle buone qualità microstrutturali che si possono ottenere con tale tecnica.

L'elevata velocità di spruzzatura rappresenta la principale caratteristica del processo e permette una deposizione con alta produttività e limitata porosità dello strato depositato (grazie alla violenza degli impatti delle particelle, che si compattano pertanto efficacemente durante la costruzione del riporto).

Il presente lavoro è stato incentrato sulla valutazione della resistenza a "idroerosione" di rivestimenti spruzzati tramite tecnica HVOF specifici per componenti impiegati negli impianti di trattamento acque. A questo scopo è stato utilizzato uno specifico apparato per idroerosione, che è stato progettato e sviluppato appositamente, basandosi su alcune precedenti esperienze [6, 7]. La fondamentale peculiarità di questo test risiede nel tentativo di ricreare le condizioni di lavoro tipiche di componenti quali, ad esempio, le pompe e le valvole.

D. Ugues, M. Actis Grande, M. Rosso  
Politecnico di Torino, sede di Alessandria, CS<sup>2</sup>M<sup>2</sup>

Memoria presentata alla giornata di studio "La salute comincia dal rubinetto",  
Brescia 13 maggio 2003

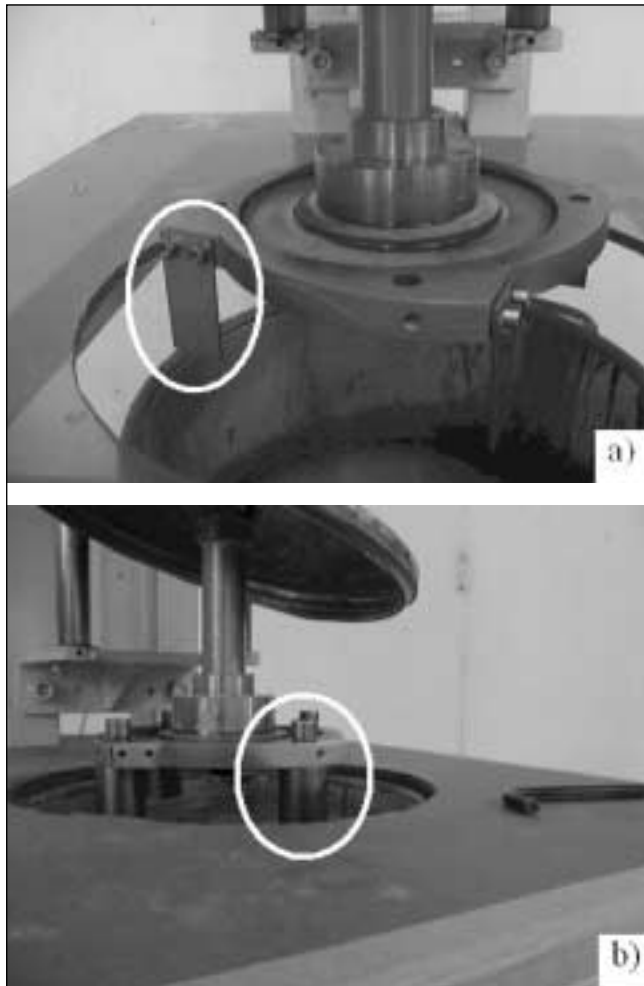


Fig. 1 – Vista dell'apparato di idroerosione con campioni a) piatti e b) cilindrici montati.

Fig. 1 – View of the hydroerosion test rig with a) blade and b) cylindrical specimens.

#### APPARATO SPERIMENTALE

In questo lavoro sperimentale sono stati impiegati sia campioni di forma piatto in AISI 304 sia campioni di forma cilindrica in ghisa grigia, con dimensioni rispettivamente di 50 mm x 25 mm x 2 mm e lunghi 40 mm con diametro 30 mm. Alcuni campioni sono stati rivestiti tramite tecnica HVOF con riporti basati su diversi sistemi: i campioni piatti sono stati rivestiti con Inconel 625, Inconel 625 + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Stellite 6; mentre i cilindri con Stellite 6, acciaio inossidabile AISI 316 e WC-Co. I rivestimenti sono stati applicati su entrambi i lati dei piatti e sul fianco e sulla testa dei cilindri. Il riporto composito di Inconel e Allumina è stato ottenuto spruzzando polveri di Inconel rivestite con uno strato di Allumina depositato con tecniche di tipo wash coating. Questa soluzione tecnologica presentava il duplice obiettivo di proteggere le polveri metalliche dall'ossidazione durante la fase di spruzzatura e produrre un rivestimento composito (con una percentuale volumica di allumina pari al 10%).

L'apparato sperimentale per idroerosione è stato interamente progettato e sviluppato all'interno del Centro di Studio e Sviluppo per la Metallurgia e i Materiali per l'ingegneria (CS<sup>2</sup>M<sup>2</sup>) presso la sede di Alessandria del Politecnico di Torino. È costituito da un rotore, da un albero movimentato da motore elettrico, un pannello di controllo e da un contenitore in acciaio inossidabile al cui interno si posiziona la sospensione erosiva (Figura 1).

I campioni da utilizzare su questo macchinario possono essere di tipo piatto (figura 1a) oppure di tipo cilindrico (figu-

ra 1b); nella stessa campagna di prova si possono montare fino a quattro campioni contemporaneamente. Per lo svolgimento della prova l'albero è messo in rotazione in modo alternato (il numero di giri al minuto e la frequenza di inversione sono parametri controllati).

I parametri della prova sono fissati in modo che all'interno della sospensione si mantenga sempre un regime turbolento così da evitare che sulla superficie del campione si instauri un flusso laminare, che stabilizzerebbe le condizioni di usura.

Il progredire delle condizioni di usura è valutato tramite registrazione delle perdite di peso in corrispondenza di intervalli stabiliti di tempo.

La completa procedura sperimentale seguita per l'esecuzione del test di erosione è riassumibile come segue:

- Mezzo abrasivo: polvere di corindone 200 Mesh- numero di Miller 1058; composizione mista 50% in peso di acqua e 50% in peso di particelle abrasive;
- Velocità di rotazione: 750 giri al minuto;
- Durata ciclo pari a 10 secondi: 4,5 s in ciascuna direzione di rotazione, 1 s per invertire il moto;
- Pesata dei campioni: ogni 4 h.

In ogni prova è stato inserito un campione non rivestito (un cilindro di ghisa grigia oppure un piatto di acciaio inossidabile AISI 304) come riferimento. La perdita di peso è stata misurata con una bilancia elettronica con una precisione massima di 10<sup>-1</sup> mg. Un nuovo lotto di polvere abrasiva è stato inserito all'inizio di ogni prova.

Le indagini sul campione sono state poi completate con misure di microdurezza, osservazione morfologica sia con microscopia ottica sia con microscopia elettronica, e, infine, con analisi EDS.

Per valutare la qualità dell'accoppiamento substrato rivestimento sono state eseguite anche delle prove di strappo, condotte in accordo con le procedure della norma ASTM C633 [8]. Per tale prova a partire dai piatti per idroerosione sono stati ricavati dei campioni quadrati di 20x20 mm; questi sono stati incollati agli afferraggi di trazione tramite una colla polimerica della Sulzer, specifica per la prova di adesione dei riporti thermal spray. La solidificazione della colla è stata perfezionata all'interno di un "castello di allineamento" che ha assicurato la coassialità dei cilindri di afferraggio al fine di sopprimere qualunque componente di taglio e garantire la pura trazione. A questo punto è stata eseguita una prova di trazione tesa a produrre la separazione del rivestimento dal substrato.

#### RISULTATI SPERIMENTALI

I dati di resistenza a idroerosione dei piatti rivestiti sono riportati nel grafico in figura 2. La prova di idroerosione su questi campioni è stata condotta per 40 ore. Durante lo svolgimento, è stato sempre osservato un andamento regolare dell'incremento di perdite di peso all'aumentare delle ore di prova: dopo uno stadio iniziale di transitorio, il comportamento a usura dei diversi materiali ha infatti mostrato un andamento lineare in funzione della durata della prova. Il campione di riferimento utilizzato in questa prova, per offrire un riscontro ai dati rilevati sui campioni rivestiti, era costituito da acciaio inossidabile AISI 304. La prova sui piatti è stata la prima eseguita e nel suo svolgimento si era inizialmente trascurato l'effetto della rugosità superficiale dei campioni. Pertanto, il campione di AISI 304 utilizzato inizialmente (dati riportati semplicemente come AISI 304 nel grafico di figura 2) presentava finitura superficiale elevata (R<sub>a</sub> circa 0,2 μm), mentre i campioni rivestiti erano stati lasciati non rettificati, nello stato dopo spruzzatura. Come sarà discusso nel seguito, lo stato di finitura superficiale è risultato invece determinante per le prestazioni di resistenza a idroerosione.

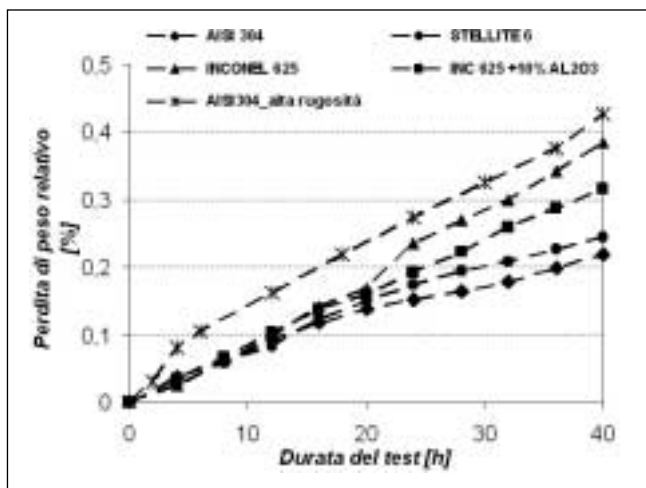


Fig. 2 – Resistenza all'idroerosione dei campioni piatti rivestiti con Stellite 6, Inconel 625 e Inconel 625 + 10 % vol.  $Al_2O_3$ ; campioni piatti non rivestiti in AISI 304, con maggiore e minore finitura superficiale, sono stati utilizzati quali riferimento.

Fig. 2 – Hydroerosion resistance of the blade specimens coated with Stellite 6, Inconel 625 and Inconel 625 + 10 % vol.  $Al_2O_3$ ; the reference specimens were uncoated AISI 304 blade test coupons with different finishing conditions.

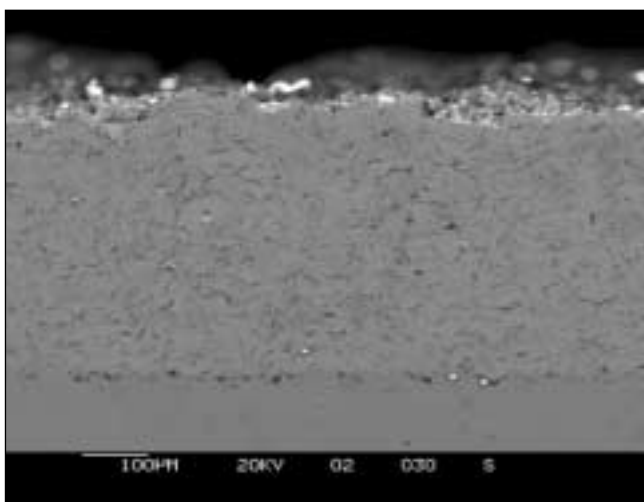


Fig. 3 – Sezione trasversale del riporto composito in Inconel 625+10% vol. Allumina; osservazione al SEM (BSE).

Fig. 3 – SEM observation transverse section of the composite coatings based on the Inconel 625 + 10 % vol.  $Al_2O_3$  system (BSE).

Il campione di riferimento con finitura superficiale elevata ha infatti mostrato un comportamento addirittura superiore a quello dei campioni rivestiti. La prova è stata pertanto ripetuta analizzando il comportamento di un campione di riferimento con rugosità simile a quella dei campioni rivestiti (dati riportati come AISI 304<sub>alta rugosità</sub> nel grafico di figura 2), in modo da poter efficacemente confrontare i soli materiali, limitando le influenze degli altri parametri. In questo caso il comportamento a usura del riferimento è risultato chiaramente inferiore a quello dei rivestiti.

Fra i campioni rivestiti, quello che ha offerto il miglior comportamento è stato quello rivestito con Stellite 6. Il riporto basato sul sistema Inconel 625 addizionato con il 10% in volume di allumina, pur avendo offerto un miglioramento rispetto al semplice Inconel, non è stato in grado di offrire la migliore resistenza all'idroerosione. Questo risultato non completamente soddisfacente deve probabilmente essere imputato alla presenza di fase ceramica nelle regioni comprese fra una lamella e l'altra, che può determinare una de-

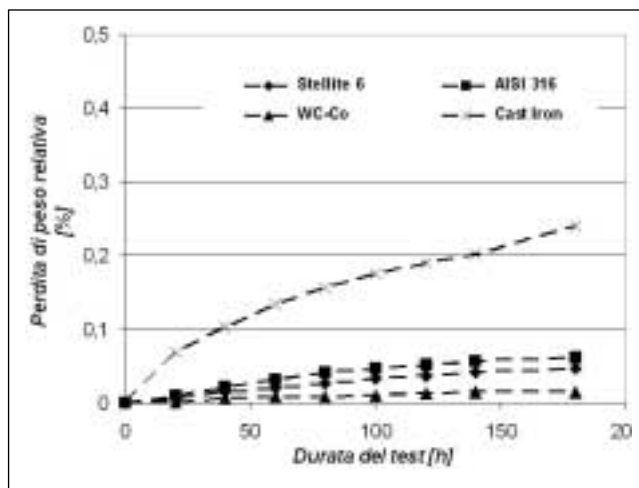


Fig. 4 – Resistenza all'idroerosione dei campioni cilindrici in ghisa grigia rivestiti con Stellite 6, AISI 316, WC-Co; cilindri non rivestiti in ghisa grigia sono stati utilizzati quali riferimento.

Fig. 4: Hydroerosion resistance of cast iron cylindrical specimens coated with Stellite 6, AISI 316, WC-Co; reference specimens were uncoated cast iron cylinders.

coesione interlamellare a causa della frattura della fase allumina, più fragile. La figura 3 mostra la morfologia di uno di questi strati compositi, costituito appunto da lamelle alternate di Inconel e Allumina. Tale riporto è stato ottenuto a partire da polveri speciali costituite da un granulo di Inconel 625 rivestito con un guscio di allumina. Come detto, tale artificio è stato pensato sia per proteggere le polveri metalliche da ossidazione sia per generare uno strato composito intrinsecamente omogeneo. Il primo dei due obiettivi è stato efficacemente ottenuto (riduzione delle particelle osside incluse negli strati). Per quanto riguarda la creazione di uno strato composito, si è effettivamente ottenuto uno strato di Inconel 625 con particelle di allumina uniformemente disperse. Tuttavia, tali particelle hanno mostrato una forte tendenza all'agglomerazione creando di conseguenza delle grosse lamelle che sono risultate produrre un effetto di infragilimento dello strato stesso.

Per quanto riguarda i campioni cilindrici, il substrato era costituito da ghisa grigia. Questo materiale è frequentemente impiegato dai fabbricanti di pompe e di altri componenti per trattamento acque e pertanto ha costituito un interessante riferimento su cui valutare l'efficacia dei rivestimenti proposti. I risultati della prova di idroerosione su questa tipologia di campioni sono riportati in figura 4. In seguito a quanto osservato nella prova sui campioni piatti, quelli cilindrici di riferimento sono stati lavorati meccanicamente per aumentarne il grado di rugosità. Pur rimanendo la finitura superficiale di questo campione nettamente più alta in confronto con quella dei campioni rivestiti, le differenze nella resistenza a idroerosione sono risultate in questo caso evidenti.

La configurazione cilindrica dei campioni appare chiaramente meno severa e critica rispetto a quella piatta, che, a causa della presenza degli spigoli, porta ad avere consumi di materiale maggiori.

Anche nel caso dei campioni cilindrici, dopo una fase iniziale di transitorio, le curve dei differenti materiali hanno assunto un andamento lineare. E' evidente dalle curve di figura 4 che il rivestimento di WC-Co risulta quello più interessante in termini di resistenza all'idroerosione. Le prestazioni degli altri due rivestimenti sono infatti inferiori, anche se con una migliore resistenza di quello a base stellite rispetto a quello base acciaio inossidabile. In ogni caso, i tre sistemi rivestiti studiati in termini di resistenza all'idroerosione so-

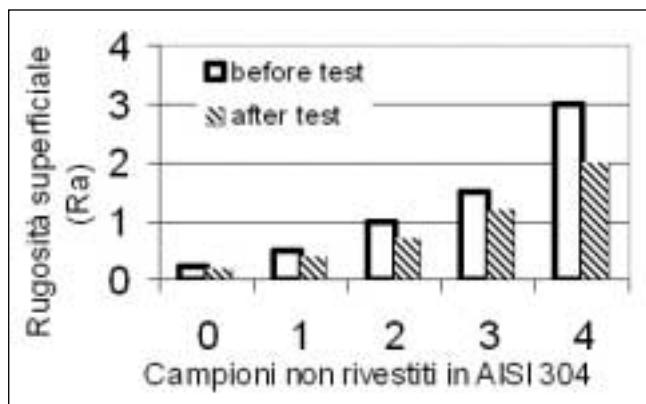


Fig. 5 – Valori di rugosità superficiale dei campioni piatti in AISI 304 utilizzati per studiare l'effetto della rugosità superficiale sulla resistenza a idroerosione.

Fig. 5 – Surface roughness levels of the reference uncoated AISI 304 blade specimens used to analyse the influence of surface roughness on the erosion resistance.

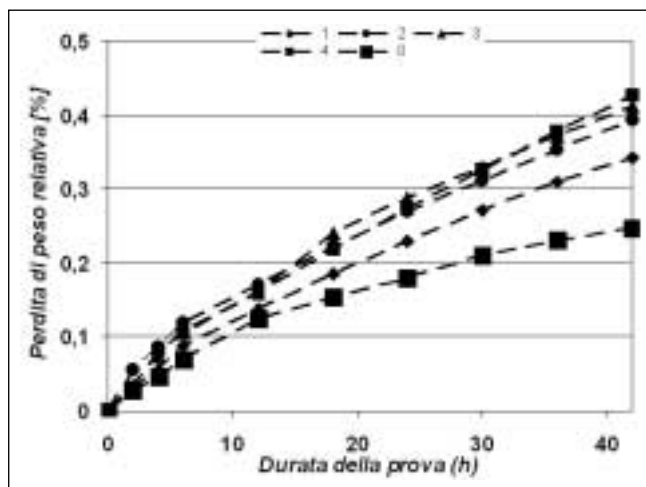


Fig. 6 – Influenza della rugosità superficiale sulla resistenza a idroerosione di campioni piatti in AISI 304.

Fig. 6 – Influence of the surface roughness on the erosion resistance of the AISI 304 blade specimens.

no risultati nettamente migliori rispetto al campione massivo in ghisa grigia.

Come detto in precedenza, lo stato della superficie dei campioni sottoposti a idroerosione è risultato influenzare nettamente l'andamento della prova. Allo scopo di dimostrare chiaramente l'influenza della rugosità superficiale sono state pertanto eseguite delle prove supplementari su alcuni campioni piatti in AISI 304, lavorati superficialmente in modo da condizionarli con crescenti livelli di rugosità. I risultati di questa analisi aggiuntiva sono presentati nelle figure 5 e 6. Durante la prova si è verificato un effetto di levigazione della superficie, con relativa diminuzione della rugosità superficiale (figura 5). Questo effetto risulta più marcato all'aumentare della rugosità della superficie di partenza. Inoltre, la rugosità bassa favorisce la resistenza a usura della superficie (figura 6): più alta è la rugosità di partenza e minore è la resistenza a usura.

Le valutazioni svolte sui campioni rivestiti sono state concluse con le analisi metallografiche e di microdurezza. Nelle prime non si è registrato nulla di significativo: si è semplicemente potuto osservare la notevole compattezza degli strati dovuta alla limitata porosità, tipica degli strati depositi per HVOF. Sui campioni rivestiti con Inconel 625+10% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> l'aumento di microdurezza (misurata sulla sezione trasversale in gradi Vickers), dovuta all'aggiunta di allumina non è

apparso significativo. Infine, i risultati registrati nella prova di strappo sono stati i seguenti: Stellite 6 = 65±5 MPa, Inconel 625 = 58±5 MPa, Inconel 625 + 10% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 69±5 MPa. La forza di adesione del sistema composito, migliorata rispetto al semplice Inconel, deve essere imputata alla ridotta formazione di ossidi all'interfaccia substrato-riporto, ottenuta durante il processo di deposizione grazie alla protezione offerta dal guscio di allumina. Tutti i rivestimenti applicati hanno comunque esibito eccellenti prestazioni, grazie al basso livello di porosità e all'intensa forza di coesione interlamellare.

CONCLUSIONI

Al fine di studiare le proprietà e le prestazioni di riporti depositati tramite tecnica HVOF è stato progettato e sviluppato un apparato di prova per idroerosione, che potesse simulare le condizioni di esercizio dei componenti dedicati a impianti di trattamento di acque industriali.

I risultati della prova di idroerosione mostrano che i parametri che controllano questo meccanismo di danneggiamento sono: la rugosità superficiale, il livello di adesione interlamellare e la capacità di assorbire l'energia fornita dagli impatti delle particelle abrasive in sospensione.

I riporti che esibiscono durezza più elevata (WC-Co e Stellite 6) hanno offerto il miglior comportamento anche a livello di resistenza all'idroerosione.

Il riporto composito Inconel 625 +10% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> non ha permesso di ottenere particolari vantaggi, ma il suo comportamento è risultato sostanzialmente simile a quello del semplice Inconel 625, anche se con una adesione con il substrato migliorata. La spiegazione del mancato rafforzamento di questo rivestimento risiede probabilmente nel fatto che il rinforzante ceramico si agglomera rendendo non omogenea la propria distribuzione e localizzandosi preferenzialmente nelle zone interlamellari, dove crea un pericoloso invito alla formazione di cricche.

Infine, l'adesione dei rivestimenti ai substrati è risultata soddisfacente visto che la sollecitazione media di cedimento all'interfaccia rivestimento/substrato registrata nel test ASTM C633 è stata superiore a 58 MPa per tutti i materiali.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

1. D.G. Rickerby, M. Matthews, Advanced Surface Coatings, Handbook of Surface Engineering, McGraw-Hill, New York (1991), pp. 1-13.
2. R.C. Tucker, Thermal spray coatings, Vol. 18, ASM Handbook, ASM International, 1993, pp. 497-509.
3. J. Koutsky, High velocity Oxy-fuel spraying, 1998 PM World Congress Thermal Spraying Forming.
4. B. Normand, Q. Liao, Corrosion resistance of thermal spray Inconel 690 coatings, 15th International Thermal Spray Conference 1988, Nice.
5. M. Rosso, G. Scavino, A. Bennani, G. Melotti, Proc. 1995 European Conf. on advanced PM Materials, ed. European Powder Metallurgy Ass., 1995, vol. 1, pp. 419-426.
6. F. Wischonowski, M. Pohl, E. Söhnchen, Proc. Of the 3rd European Congress on Stainless Steel, Chia Laguna Sardinia, Italy, 6/9 June 1999, III Vol., pp. 427-432.
7. G.L. Garagnani, E. Bombonato, L. Ceschini, V. Mozza, G. Magnani, Proc. of Euromat 99 Congress, 27-30 September 1999 Munich (Germany).
8. Standard ASTM C633, Standard Test Method for Cohesive Strength of Flame – Sprayed Coatings.

A B S T R A C T

**HVOF HARD COATINGS FOR THE ENHANCEMENT OF EROSION RESISTANCE OF COMPONENTS TO BE APPLIED IN WATER TREATMENT IMPLANTS**

**KEY WORDS:** HVOF coatings, composite coatings, hydroerosion resistance, surface roughness

*The aim of this work was to evaluate the hydro-erosion resistance of HVOF thermal sprayed coatings suitable to coat parts to be applied in the water treatment equipments and implants. Several coating materials such as Inconel 625, Inconel 625+10%vol. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Stellite 6, AISI 316 stainless steel and WC-Co were applied on steel or cast iron substrates with different geometries. The derived specimens were tested in a special slurry abrasion/hydro-erosion test rig, that simulates the operating conditions of wet erosive wear. The behaviour of different coatings was evaluated in terms of weight losses vs test duration.*

*Through this test, the influence of coatings surface roughness on the performances in the slurry hydro-erosion test was also evaluated. For this part of the research, reference AISI 304 uncoated samples, roughened with different Ra values, were used.*

*Finally, on the transverse section of the samples morphological analyses were performed through optical and SEM microscopies, so as to study the layers characteristics.*

*Furthermore, the adhesion strength of the coatings-substrate interface was assessed through the tensile method.*

*The Stellite 6 and WC-Co systems had shown the best performances in the hydroerosion test. The composite coating improved the simple Inconel system, but didn't overcome the best performing systems. In this composite coatings a reduction of oxide formation and an homogeneous structure were achieved. However, large alumina agglomerates formed in the layer structures and might be detrimental in terms of the coating toughness.*