

Comportamento tribologico di rivestimenti ceramici avanzati applicati mediante tecniche APS e HVOF

M. Merlin, C. Soffritti, R. Vazquez, G. L. Garagnani

Nella memoria è presentata una attività di ricerca riguardante la caratterizzazione microstrutturale e la valutazione del comportamento ad usura di quattro diverse tipologie di rivestimento, $Al_2O_3-13TiO_2$, Cr_2O_3 , $WC-Co$ e $Cr_3C_2-37WC-18Me$, che sono stati depositati su dischi in acciaio da cementazione. I primi due rivestimenti sono stati applicati mediante tecnica APS, i restanti mediante tecnica HVOF. Le prove di usura sono state effettuate utilizzando un tribometro DUCOM in configurazione pin-on-disk, secondo normativa ASTM G99-05, con pin costituito da un agglomerato di allumina. Le prove sono state eseguite in condizioni variabili di umidità relativa, mantenendo costanti tutti i rimanenti parametri quali carico applicato, durata della prova, velocità di rotazione e temperatura. L'analisi delle superfici usurate mediante tecniche di microscopia ottica ed elettronica ha evidenziato l'instaurarsi di differenti meccanismi di danneggiamento, a conferma dell'importanza dell'umidità in relazione alla diversa natura del rivestimento.

Parole chiave:

tribologia, metallografia, rivestimenti

INTRODUZIONE

I materiali ceramici e i cermet sono oramai ampiamente utilizzati a livello industriale in applicazioni che richiedono elevata resistenza ad attrito ed usura, grazie alla loro elevata durezza, buona inerzia chimica, resistenza all'ossidazione ad alte temperature e per le loro proprietà di barriera termica [1]. Tuttavia, i costi elevati di produzione e la fragilità limitano l'applicazione dei ceramici massivi; per questo motivo tali tipologie di materiali sono più frequentemente impiegati sotto forma di rivestimenti, che vengono applicati su materiali meno costosi, tra cui gli acciai. Tali tipi di rivestimento si incontrano ad esempio nella produzione di stampi per estrusione a caldo, cilindri essiccatore per cartiere, cuscinetti a rotolamento e valvole [2-7].

Rispetto alle tecniche tradizionali di rivestimento, la spruzzatura termica è spesso considerata una valida alternativa per la realizzazione di riporti resistenti ad usura. Infatti, molti materiali, inclusi ceramici e cermet, possono essere depositati su vari substrati al fine di ottenere rivestimenti caratterizzati da elevata durezza, senza alterare termicamente il materiale sottostante; il vantaggio è notevole in tutti i casi in cui è necessario rispettare in maniera stringente tolleranze di progetto e rivestire componenti sottili o materiali suscettibili ad alterazione termica (es. Al e Mg). In generale, per la formazione del rivestimento si utilizzano particelle di polvere di dimensione variabile, anche nanometrica, che vengono fuse all'interno di una torcia, espulse a temperatura e velocità variabili e proiettate sotto forma di goccioline sul substrato da rivestire. Rispetto ai materiali massivi, la presenza di porosità, inclusioni di ossidi e di eventuali particelle non fuse o altre fasi che si possono formare durante la deposizione, può ridurre le prestazioni tribologiche del rivestimento. Inoltre,

la bassa adesione rivestimento-substrato che caratterizza i riporti ottenuti mediante spruzzatura termica ne limita molto le applicazioni tecnologiche. Per tali motivi negli ultimi anni un'intensa attività di ricerca è stata finalizzata alla valutazione dell'influenza di tali tipiche difettosità sulle prestazioni e sulla qualità di tali tipologie di rivestimenti.

Le tecniche di spruzzatura termica più utilizzate sono la APS (Air Plasma Spray) e l'HVOF (High Velocity Oxygen Fuel), in quanto consentono di ottenere rivestimenti antiusura di elevata qualità. L'HVOF è stata sviluppata per superare i limiti della spruzzatura al plasma. È noto che tale tecnologia, se impiegata per la produzione di rivestimenti in cermet, risulta più performante rispetto all'APS, in quanto la più elevata velocità di spruzzatura e la più bassa temperatura di fiamma consentono di realizzare rivestimenti con bassa porosità, limitata ossidazione delle particelle fuse e modesta decomposizione e/o dissoluzione dei carburi [8-11]. Tuttavia, l'HVOF possiede alcuni limiti legati principalmente al costo e alle difficoltà di preparazione delle polveri di partenza e alla scarsa disponibilità di torce commerciali utilizzabili per la deposizione sul substrato. L'APS è ancora la tecnica più utilizzata per la realizzazione di rivestimenti ceramici quali ad esempio Al_2O_3 e Cr_2O_3 ; tali riporti termici sono più porosi e fragili rispetto ai cermet spruzzati con l'HVOF a causa soprattutto della minore velocità di impatto delle particelle [12-15]. Nonostante ciò, i rivestimenti APS presentano durezza molto elevate e scarsa suscettibilità in molti ambienti corrosivi e la possibilità di sopportare le alte temperature.

Una valutazione precisa dei meccanismi di usura che si manifestano nei rivestimenti realizzati mediante tecniche APS e/o HVOF può consentire un loro corretto utilizzo in svariate applicazioni, anche laddove le condizioni ambientali di umidità rappresentano un fattore critico per il corretto funzionamento del sistema tribologico [2,3]. In particolare, i riporti in materiale ceramico o cermet vengono attualmente impiegati come protezione termica per rivestire componenti di turbine a gas per ap-

Mattia Merlin, Chiara Soffritti,
Reyna Vazquez, Gian Luca Garagnani
Dipartimento di Ingegneria, Università degli Studi di Ferrara,
via Saragat 1, 44122 Ferrara, Italy

| C | S | Mn | P | Si | Cr | Ni | Mo | Cu | V | Fe |
|------|-------|------|-------|------|------|------|------|-------|-------|------|
| 0.22 | 0.033 | 0.88 | 0.021 | 0.30 | 0.84 | 0.87 | 0.06 | 0.202 | 0.022 | bal. |

TAB. 1 Composizione chimica del disco in acciaio (wt.%).

Chemical composition (wt.%) of the steel substrate.

plicazioni civili, militari, marine ed industriali; essi vengono depositati sulle parti “calde” della turbina quali liner, ugelli e palettature dei primi stadi, permettendo di innalzare le temperature di fuoco e, conseguentemente, l’efficienza dell’intera macchina. Le proprietà richieste a tali rivestimenti sono: elevata resistenza a corrosione, ad ossidazione e ad erosione, buona stabilità interfacciale e adesione al substrato metallico, nonché elevate proprietà meccaniche ed aerodinamiche [16].

Le prestazioni delle macchine turbogas degradano all’aumentare della temperatura dell’aria proveniente dall’ambiente esterno. In presenza di elevate temperature, l’efficienza della turbina a gas è strettamente correlata all’uso di specifici sistemi di raffreddamento dell’aria in ingresso, ad esempio mediante l’iniezione controllata di goccioline di acqua, sotto forma di nebbia, attraverso i condotti di ammissione d’aria (il processo è noto come *wet compression* o “compressione umida”). La quantità di acqua iniettata nel condotto di aspirazione del compressore, a distanza ravvicinata dalla bocca di presa, può giungere fino al 2% circa della portata in massa di aria processata dal compressore. Questa è una quantità notevole e ben superiore alla quantità sufficiente a che abbia luogo la saturazione alle condizioni ambientali esterne. La rapida evaporazione delle goccioline di acqua favorisce la riduzione della temperatura in ingresso al compressore e l’incremento dell’umidità dell’aria aspirata dal motore. La riduzione di temperatura si traduce in un aumento delle prestazioni della turbina, mentre la più elevata umidità ambientale ne incrementa la potenza riducendone, tuttavia, l’efficienza [17]. Tale tecnologia rappresenta, quindi, uno dei metodi più efficaci di recupero delle prestazioni perdute in quanto consente di ottenere, con notevole rapidità, una quota significativa di potenza aggiuntiva (15-20% della potenza nominale) e può pertanto rappresentare un utile strumento per la gestione ed il controllo della rete elettrica. In generale, i benefici legati all’impiego della compressione umida riguardano principalmente l’aumento della potenza utile della turbina, il miglioramento del consumo termico specifico dell’impianto e la riduzione dei livelli di NO_x prodotti dal sistema di combustione. Sebbene tali fattori la rendano molto attraente dal punto di vista tecnologico, numerosi autori hanno dimostrato come l’introduzione di acqua nei primi stadi del compressore sia la causa principale dell’intensa usura per erosione a carico della palettatura [18-20]. E’ stato in effetti dimostrato che il danneggiamento risulta strettamente correlato alla dimensione, dispersione e velocità delle goccioline iniettate [21]. L’uso della compressione umida comporta inoltre tutta una serie di problematiche legate all’effetto di un’eccessiva umidità presente all’interno delle linee di drenaggio del compressore e all’utilizzo di acqua demineralizzata all’interno dei condotti di ammissione. In relazione a tale applicazione e alla deposizione di rivestimenti ceramici e cermet sulle palettature dei primi stadi del compressore, nell’attività di ricerca presentata in questa memoria sono state investigate quattro tipologie di riporti, applicate su di un substrato in acciaio da cementazione; in particolare, sono stati presi in considerazione i rivestimenti Al₂O₃-13TiO₂ e Cr₂O₃, applicati con la tecnica APS e WC-12Co e Cr₃C₂-37WC-18Me, applicati mediante tecnica HVOF. L’obiettivo principale del lavoro è stato la valutazione della loro resistenza ad usura in condizioni di carico pari a 50 N e di due differenti valori di umidità relativa (20% e 70%). E’ stato osservato che quest’ultimo parametro può influenzare in maniera sensibile il comportamento tribologico del sistema.

MATERIALI E METODI

Quattro diverse tipologie di rivestimento, Al₂O₃-13TiO₂ (polvere: FST C-335.23, -45+15 μm), Cr₂O₃ (polvere: AMPERIT® 707.001, -45+22.5 μm), WC-12Co (polvere: WOKA 3102, -45+15 μm) e Cr₃C₂-37WC-18Me (polvere: WOKA 7505, -38+10 μm) sono state depositate su dischi in acciaio da cementazione. La composizione chimica dell’acciaio è stata valutata mediante Spettroscopia ad Emissione Ottica (OES) ed è riportata in Tabella 1. I primi due rivestimenti sono stati applicati mediante tecnica APS, i restanti mediante tecnica HVOF. Tra il substrato in acciaio e i rivestimenti in Al₂O₃-13TiO₂ e Cr₂O₃ è stato applicato un bond-coat del tipo Ni-20Cr allo scopo di migliorare l’adesione substrato-rivestimento. Tutti i riporti ceramici e cermet sono stati realizzati all’interno di un’azienda specializzata nel settore delle applicazioni industriali per il rivestimento delle superfici metalliche; i parametri di spruzzatura sono pertanto confidenziali.

I dischi rivestiti sono stati preventivamente caratterizzati mediante prove di durezza Vickers, utilizzando un microduremetro Microhardness Tester FM Future-Tech con carico pari a 300 gf e, mediante rugosimetro Handysurf E35_A ZEISS-TSK, sono stati valutati i valori di R_a ed R_z. Inoltre, un disco per ciascun tipo di riporto è stato sezionato trasversalmente al fine di analizzare la microstruttura al microscopio ottico metallografico LEICA MEF4M, dotato di software di analisi d’immagine Archive4Images v3.20b; misure di porosità sono state effettuate mediante software Image-Pro Plus v6.0.

La valutazione del comportamento ad usura dei rivestimenti è stata condotta mediante tribometro MULTI-SPECIMEN TESTER TR-705 della DUCOM INSTRUMENTS in configurazione pin-on-disk ed in accordo con normativa ASTM G99-05 “Standard test method for wear testing with a pin-on-disk apparatus”. Lo strumento consente di monitorare il carico applicato (5÷1000 N), la velocità di rotazione (20÷1400 rpm), la temperatura iniziale di prova ($\leq 200^{\circ}\text{C}$), l’umidità relativa (0÷100%), la durata della prova e l’usura di sistema; un apposito software permette la visualizzazione e/o di effettuare il calcolo di tutte le grandezze di interesse. Con lo scopo di verificare la ripetibilità dei risultati, sono stati investigati 10 dischi per ogni tipologia di rivestimento, aventi diametro pari a Ø 80 mm e uno spessore di 6 mm; come controparte è stato utilizzato un pin in allumina. Le prove sono state condotte scegliendo una velocità di rotazione costante di 100 rpm, un tempo di prova pari a 1 h, un carico normale applicato di 50 N e due valori dell’umidità relativa all’interno della camera ambientale del 20% e del 70%. Tutti i campioni, al fine di evitare contaminazioni, sono stati puliti prima della prova mediante ultrasuoni.

Al termine delle prove, il calcolo del tasso di usura è stata effettuato mediante valutazione del volume asportato; quest’ultimo parametro è stato calcolato attraverso la misura, effettuata tramite profilometro Optacom VC-10, dell’area trasversale della traccia di usura, ottenuta come media di quattro misurazioni. Per la caratterizzazione e la valutazione dei meccanismi di usura, in relazione alle condizioni di prova, sono state utilizzate tecniche di microscopia ottica (OM) e di microscopia elettronica a scansione (SEM).

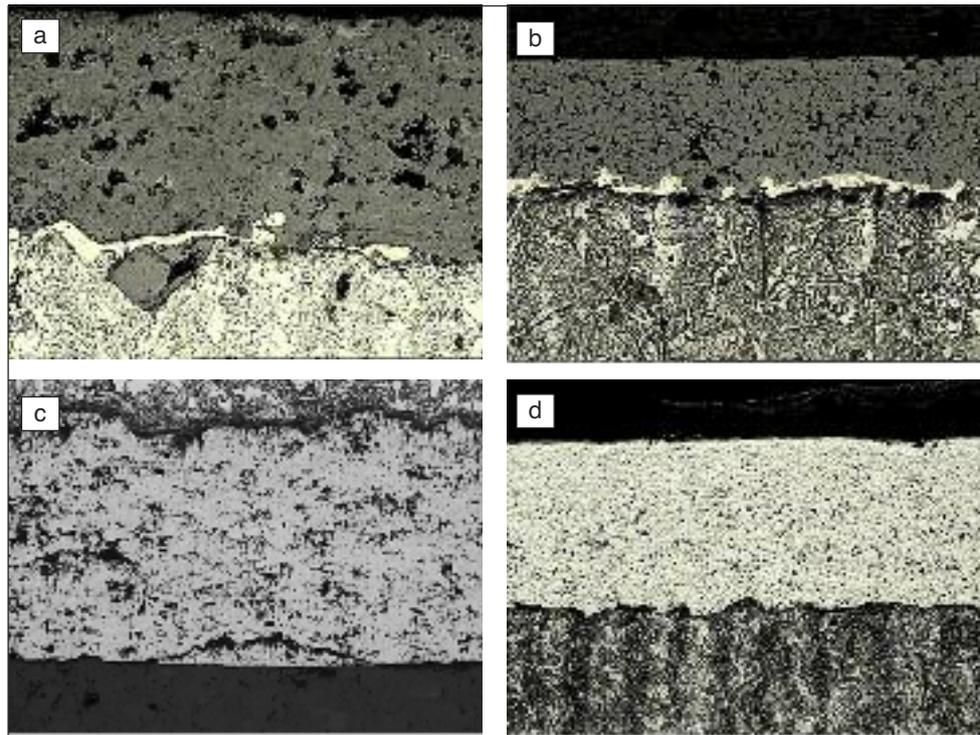
RISULTATI E DISCUSSIONE

Caratterizzazione microstrutturale e proprietà

In Figura 1 sono riportate le micrografie al microscopio ottico metallografico rappresentative della microstruttura dei quattro rivestimenti. Il riporto in Al₂O₃-13TiO₂ presenta una microstruttura

FIG. 1
Micrografie dei rivestimenti studiati: (a) $Al_2O_3-13TiO_2$, (b) Cr_2O_3 , (c) WC-12Co, (d) $Cr_3C_2-37WC-18Me$.

Optical micrographs of the examined coatings:
(a) $Al_2O_3-13TiO_2$, (b) Cr_2O_3 ,
(c) WC-12Co,
(d) $Cr_3C_2-37WC-18Me$.



tipicamente lamellare caratterizzata da una buona distribuzione di lamelle di titanio in una matrice di allumina. Si nota la presenza di una probabile particella di sabbia rimasta intrappolata tra substrato e bond-coat a seguito del processo di sabbiatura, che spesso viene eseguito prima di effettuare il rivestimento allo scopo di migliorare le condizioni di adesione (vd. Figura 1 a)). Anche nel caso del rivestimento in Cr_2O_3 la microstruttura appare di tipo lamellare (vd. Figura 1 b)). Ulteriori osservazioni, a più elevati ingrandimenti, hanno permesso di mettere in evidenza una microstruttura omogenea caratterizzata da numerose cricche inter-lamellari e pori uniformemente distribuiti. Nei rivestimenti in WC-12Co e $Cr_3C_2-37WC-18Me$ (vd. Figura 1 c) e 1 d), rispettivamente) la microstruttura è costituita da carburi dispersi all'interno di una matrice metallica; ad alti ingrandimenti i carburi appaiono distribuiti in maniera disomogenea e di dimensioni fortemente variabili, generalmente nell'intervallo 1÷10 μm . Inoltre, per il rivestimento in WC-12Co si evidenziano microcricche che rendono intercomunicanti le porosità. Le proprietà di ciascun rivestimento sono state valutate tramite prove di durezza superficiale e misure di rugosità. Inoltre, è stato determinato anche il livello di porosità mediante software di analisi di immagine. I valori medi di tutte le proprietà, con le relative deviazioni standard, sono riportati in Tabella 2.

Comportamento tribologico

L'esecuzione delle prove tribologiche, in configurazione pin-on-disk, ha consentito di valutare l'effetto dell'umidità relativa sul-

l'usura dei rivestimenti oggetto di studio. In Figura 2 si presentano i valori medi del coefficiente di attrito con le relative barre d'errore, calcolati al termine delle prove condotte in condizioni variabili di umidità.

Per i rivestimenti in Cr_2O_3 e $Cr_3C_2-37WC-18Me$ si nota un decremento del coefficiente d'attrito all'aumentare della percentuale di umidità. In entrambi i casi questo comportamento può essere attribuito alla lubrificazione limite dovuta all'adsorbi-

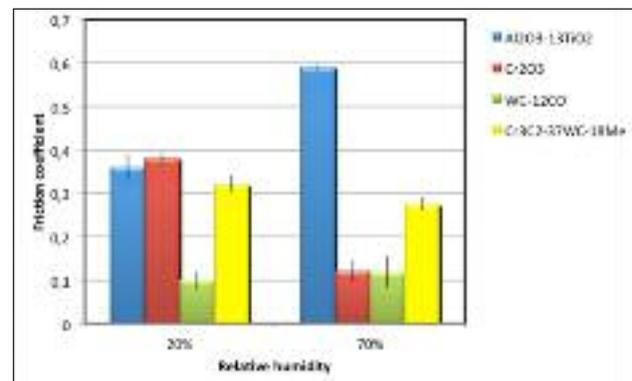


FIG. 2 **Coefficienti di attrito dei rivestimenti utilizzati al variare dell'umidità relativa.**

Friction coefficients of the coatings under different conditions of relative humidity.

| Rivestimento | Spessore [μm] | Durezza HV _{0.3} | R _a [μm] | R _z [μm] | Porosità [%] |
|---------------------|----------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|--------------|
| $Al_2O_3-13TiO_2$ | 200 | 778 ± 53 | 0.25 ± 0.01 | 2.66 ± 0.23 | 13.7 |
| Cr_2O_3 | 110 | 1188 ± 45 | 0.15 ± 0.02 | 1.78 ± 0.19 | 10.8 |
| WC-12Co | 150 | 1076 ± 186 | 0.35 ± 0.04 | 2.65 ± 0.27 | 14.7 |
| $Cr_3C_2-37WC-18Me$ | 300 | 1181 ± 260 | 0.41 ± 0.03 | 2.93 ± 0.21 | 9.2 |
| Pin in Al_2O_3 | — | 1500÷1650 | — | — | — |

TAB. 2 **Spessore, proprietà meccaniche, rugosità e porosità dei materiali utilizzati.**

Thickness, mechanical properties, roughness and porosity of the materials.

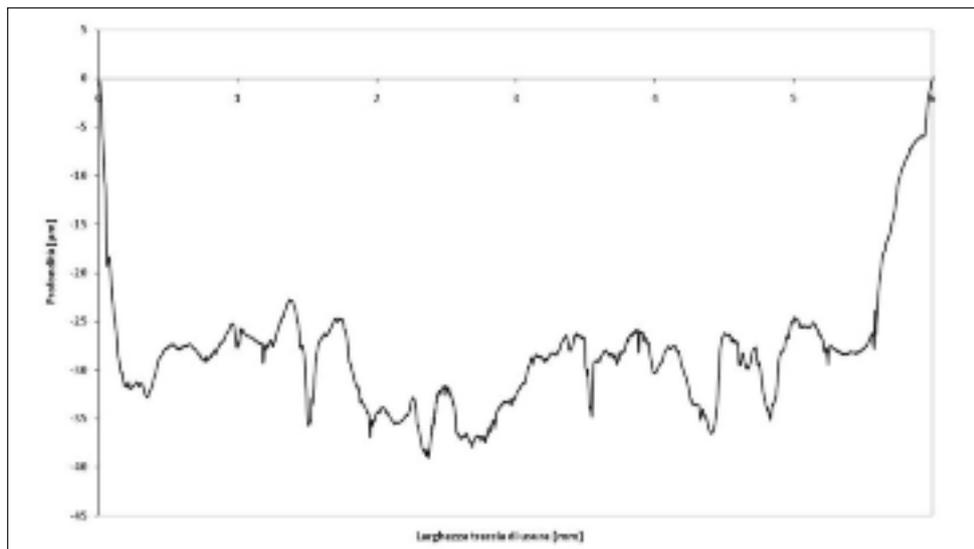


FIG. 3
Profilo di usura relativo al rivestimento in $Al_2O_3-13TiO_2$ con umidità relativa del 70%.

Wear scar profile of the $Al_2O_3-13TiO_2$ coating after a wear test carried out under an applied normal load of 50 N and a relative humidity of 70%.

mento fisico delle molecole d'acqua sulla superficie del rivestimento; il "lubrificante" si interpone tra le asperità a contatto, riducendone di conseguenza l'attrito [22]. Il rivestimento in Cr_2O_3 si dimostra quello maggiormente sensibile a tale adsorbimento, che ne migliora le prestazioni tribologiche. Il rivestimento in $Cr_3C_2-37WC-18Me$ presenta barre d'errore estremamente contenute per entrambe le condizioni di umidità; pertanto, l'incremento dell'umidità relativa sembra portare effettivamente ad una lieve diminuzione del coefficiente d'attrito.

I valori ottenuti nel caso del WC-12Co sono del tutto confrontabili, con un leggero incremento del coefficiente di attrito all'aumentare della percentuale di umidità. Ciò potrebbe essere dovuto alla compresenza di due fenomeni contrapposti; a bassa umidità relativa la formazione di un tribofilm protettivo agisce da lubrificante solido riducendo notevolmente il coefficiente d'attrito, mentre con l'incremento dell'umidità relativa tale tribofilm tende ad essere meno adeso al rivestimento e il meccanismo dominante, ma meno efficace, è l'adsorbimento di particelle d'acqua [8,23]. Tuttavia, la maggiore dispersione dei dati ottenuta nel caso di umidità relativa pari al 70% non consente di affermare quale dei due fenomeni sia predominante sull'altro.

Il rivestimento in $Al_2O_3-13TiO_2$ presenta una tendenza opposta rispetto agli altri rivestimenti, infatti si nota chiaramente un aumento consistente del coefficiente d'attrito con l'incremento dell'umidità relativa. La minore durezza di tale riporto (vd. Tabella 2), unitamente alla presenza di fasi vetrose, tende ad infragilire il materiale; inoltre, non si manifesta la tendenza alla formazione di un tribofilm sufficientemente coerente e protettivo, che si traduce in un maggiore coefficiente di attrito e pertanto in un maggiore tasso d'usura (vd. Figura 4) [7].

In Figura 3 è riportato, a titolo di esempio, un profilo di usura determinato mediante profilometro su di un campione rivestito in $Al_2O_3-13TiO_2$ dopo prova di usura effettuata con umidità relativa del 70%. Mediante la misurazione di tali profili, in particolare quattro su ciascun disco e per ogni tipologia di riporto, è stato possibile ricavare un volume approssimato di usura.

I valori ottenuti dal calcolo del volume asportato espresso in mm^3 , divisi per il prodotto fra il carico applicato in N e la distanza di strisciamento in m, sono stati utilizzati per il calcolo del tasso d'usura. I risultati, come media di tutte le rilevazioni e dei calcoli effettuati, sono diagrammati in Figura 4. Dal grafico si osserva che i rivestimenti ottenuti mediante HVOF mostrano una eccellente resistenza ad usura, tipica dei cermet a base di carburi, mantenendo il tasso di usura in un range di valori con ordine di

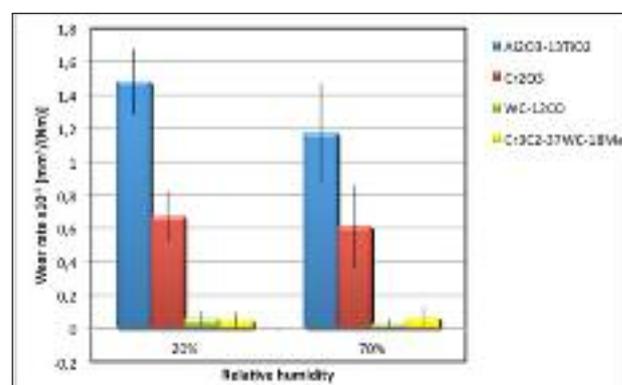


FIG. 4 **Tassi di usura dei riporti utilizzati al variare dell'umidità relativa.**

Wear rates of the coatings under different conditions of relative humidity.

grandezza $10^{-6} mm^3/(Nm)$. Inoltre, i valori delle deviazioni standard non consentono di apprezzare un significativo miglioramento delle prestazioni tribologiche all'aumentare dell'umidità relativa.

I rivestimenti realizzati mediante tecnica APS presentano, al contrario, usure molto più elevate, con i valori massimi che competono al riporto in $Al_2O_3-13TiO_2$ con umidità relativa del 20%.

Caratterizzazione microstrutturale delle tracce di usura

In Figura 5 vengono mostrate due immagini al microscopio elettronico a scansione (SEM) della superficie di usura del rivestimento in $Al_2O_3-13TiO_2$, per i due diversi valori di umidità relativa del 20% e del 70%. La superficie evidenzia zone lisce che risultano caratterizzate, in particolare in condizioni di umidità pari al 70%, dalla presenza di piccoli detriti generati dalla rimozione di un film di idrossido di alluminio prodotto dalla reazione tribochimica tra particelle d'acqua e il rivestimento. Il tribofilm è in genere più tenero rispetto al rivestimento e risulta pertanto in grado di contribuire alla riduzione del danneggiamento dovuto ad usura, limitando la formazione di microfratture superficiali. Altre zone risultano più rugose, dove è evidente la presenza di microcricche con conseguente rimozione di frammenti sotto forma di scaglie di dimensioni micrometriche (vd. Figura 5 a)). È stato inoltre confermato che le microfratture superficiali intervengono preferenzialmente lungo i bordi delle particelle ap-

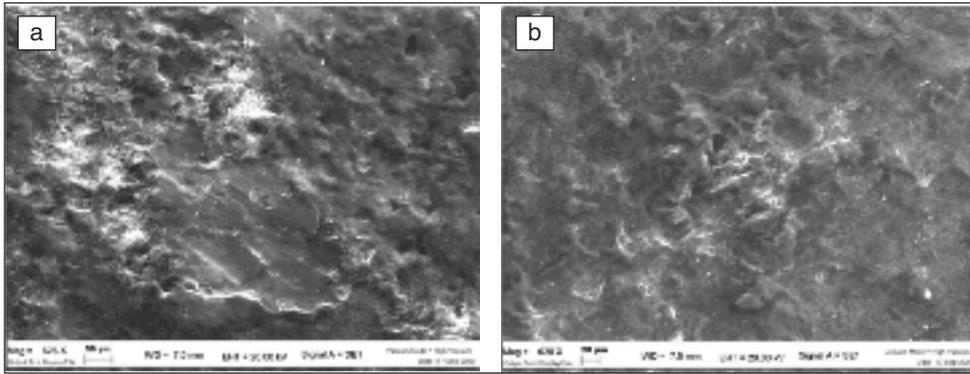


FIG. 5
Microstruttura al SEM del rivestimento in $Al_2O_3-13TiO_2$: (a) umidità 20%, (b) umidità 70%.

SEM micrographs of $Al_2O_3-13TiO_2$ worn surfaces, after the wear tests: (a) relative humidity of 20%, (b) relative humidity of 70%.

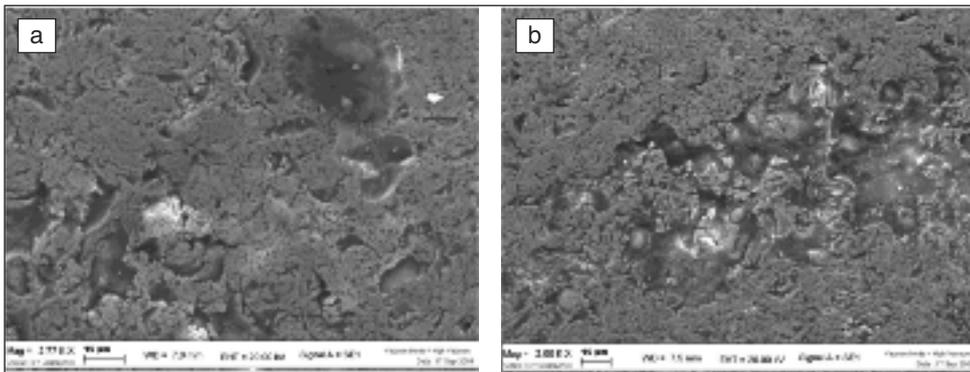


FIG. 6
Microstruttura al SEM del rivestimento in Cr_2O_3 : (a) umidità 20%, (b) umidità 70%.

SEM micrographs of Cr_2O_3 worn surfaces, after the wear tests: (a) relative humidity of 20%, (b) relative humidity of 70%.

piattite a seguito del processo di spruzzatura al plasma, dal momento che la loro resistenza agli sforzi di taglio non è di solito sufficientemente elevata [24-26].

Dall'analisi delle superfici di usura del rivestimento in Cr_2O_3 , come evidenziato in Figura 6, sono state riscontrate porosità aperte, all'interno delle quali si sono depositati piccoli frammenti di usura. Inoltre, come si evince dalla micrografia al microscopio ottico (OM) di Figura 7, una notevole quantità di cricche si sono sviluppate a partire dalle porosità aperte, in direzione perpendicolare alla superficie e secondo percorsi preferenziali legati alla presenza di macrovuoti all'interno dello strato rivestito.

In Figura 8 sono riportate due micrografie ottenute al SEM relative alla morfologia della traccia d'usura del rivestimento WC-12Co. È evidente come il meccanismo principale di usura, responsabile del basso coefficiente di attrito e del basso tasso di usura (vd. Figura 2 e Figura 3), è la formazione di film di ossidi lubrificanti quali CoO e WO_3 . Durante lo strisciamento si verifica la rimozione preferenziale della matrice di Co, che a sua volta determina un decremento della coesione e la successiva espulsione delle particelle di carburo; ciò porta alla formazione di detriti dalla cui ossidazione si genera un tribofilm protettivo [27,28]. La fragilità del film di ossido comporta, con il procedere del moto di strisciamento, la criccatura del film stesso (vd. Figura 8 a)). In particolare, ai valori più elevati di umidità relativa si osserva un tribofilm maggiormente discontinuo, a conferma del fatto che la presenza di particelle d'acqua adsorbite determina una minore adesione e consistenza del film di ossido (vd. Figura 8 b)).

Dall'analisi delle tracce di usura relative alle prove condotte sul rivestimento in $Cr_3C_2-37WC-18Me$ si è potuto osservare l'assenza di rilevanti fenomeni di usura. In Figura 9 viene mostrata una micrografia rappresentativa di un campione rivestito in $Cr_3C_2-37WC-18Me$ e sottoposto a prova di usura in condizioni di umidità relativa del 70%. La sola osservazione al microscopio elettronico dell'aspetto della traccia non consente di determinare con precisione il tipo di meccanismo d'usura, che potrebbe essere compatibile sia con la formazione di un tribofilm protettivo du-

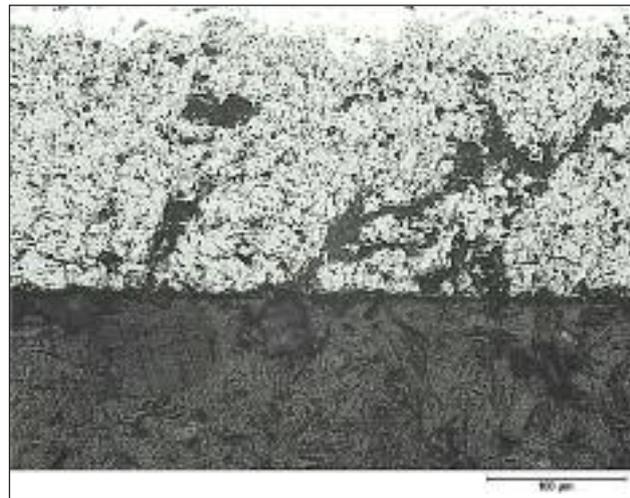


FIG. 7 **Microstruttura al OM della sezione trasversale del rivestimento in Cr_2O_3 con umidità 70%.**

Optical micrograph of Cr_2O_3 coatings' cross-section after a wear test with a relative humidity of 70%.

rante lo strisciamento sia con una semplice deformazione plastica delle asperità dovute alla notevole rugosità superficiale (vd. Tabella 2). Analisi più approfondite, mediante diffrattometria XRD, potrebbero fornire chiarezza nella corretta interpretazione della natura del danneggiamento.

CONCLUSIONI

Dalle prove di usura e dalle analisi effettuate mediante microscopia ottica ed elettronica, è risultata evidente l'importanza dell'umidità relativa sul comportamento tribologico di rivestimenti ceramici e cermet, realizzati rispettivamente mediante le due tecniche di spruzzatura termica APS e HVOF.

Tra le quattro diverse tipologie di rivestimento, $Al_2O_3-13TiO_2$,

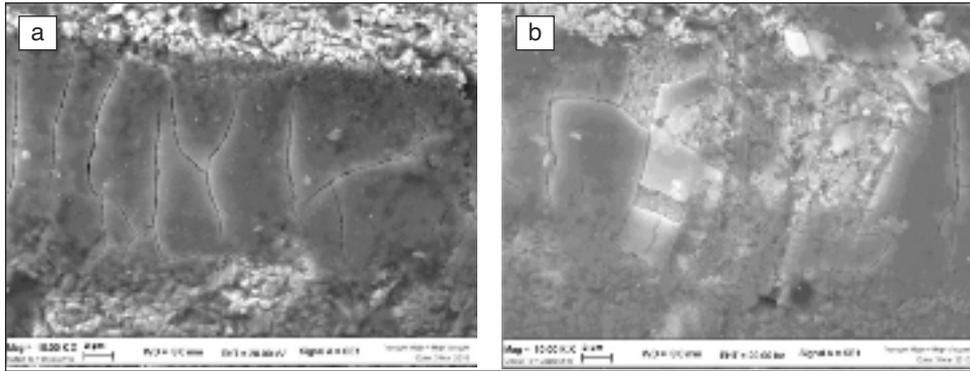


FIG. 8
Microstruttura al SEM del rivestimento in WC-12Co: (a) umidità 20%, (b) umidità 70%.

SEM micrographs of WC-12Co worn surfaces, after the wear tests: (a) relative humidity of 20%, (b) relative humidity of 70%.

Cr_2O_3 , WC-12Co e Cr_3C_2 -37WC-18Me, i ceramici hanno manifestato una maggiore sensibilità all'umidità relativa rispetto al cermet, come si evince dai risultati ottenuti sia per il coefficiente d'attrito sia per il tasso di usura. Inoltre, i risultati ottenuti dalle prove di usura hanno mostrato che, in generale, i riporti in cermet presentano una migliore resistenza ad usura rispetto ai ceramici.

Nel caso dell' Al_2O_3 -13TiO₂ l'umidità relativa influisce negativamente sulle prestazioni del rivestimento a seguito della formazione di un tribofilm scarsamente protettivo e alla generazione di microcricche superficiali con conseguente rimozione di frammenti sotto forma di scaglie anche di notevoli dimensioni. Per il rivestimento in Cr_2O_3 si è potuto rilevare la presenza di porosità aperte e di cricche che tendono a svilupparsi e propagarsi in direzione ortogonale alla superficie, rendendo interconnessi i macrovuoti interni allo strato rivestito. Nonostante ciò, il comportamento tribologico di tale rivestimento risulta essere moderatamente migliore rispetto a quello in Al_2O_3 -13TiO₂. Il riporto WC-12Co presenta una minore suscettibilità alla variazione di umidità relativa grazie alla formazione di strati di ossido protettivi, che agiscono da lubrificante solido durante lo strisciamento. Le prestazioni del rivestimento in Cr_3C_2 -37WC-18Me sono confrontabili con quelle del rivestimento in WC-12Co, tuttavia la sola morfologia della traccia d'usura non consente in questo caso di stabilire in maniera esaustiva l'influenza della variazione dell'umidità sul relativo comportamento tribologico.

RINGRAZIAMENTI

Lo studio è stato svolto nell'ambito di una collaborazione per attività di ricerca con la ditta ZOCCA Officine Meccaniche s.r.l. di Funo (Bologna).

BIBLIOGRAFIA

- 1) J.E. FERNANDEZ et al., Friction and wear behaviour of plasma-sprayed Cr_2O_3 coatings against steel in a wide range of sliding velocities and normal loads, *Tribology International* 29-4, (1996), p. 333-343
- 2) M. HARJU et al., Influence of long-term aqueous exposure on surface properties of plasma sprayed oxides Al_2O_3 , TiO_2 and their mixture Al_2O_3 -13TiO₂, *Applied Surface Science* 254, (2008), p. 7272-7279
- 3) M. HARJU et al., Influence of aqueous aging on surface properties of plasma sprayed oxide coatings, *Journal of Colloid and Interface Science* 313, (2007), p. 194-201
- 4) D.A. STEWART, P.H. SHIPWAY, D.G. McCARTNEY, Microstructural evolution in thermally sprayed WC-Co coatings: comparison between nanocomposite and conventional starting powders, *Acta Materialia* 48, (2000), p. 1593-1604
- 5) H.S. AHN, O.K. KWON, Tribological behaviour of plasma-sprayed chromium oxide coating, *Wear* 225-229, (1999), p. 814-824
- 6) V. ARONOV, T. MESYEF, Wear in ceramic/ceramic and ceramic/metal reciprocating sliding contact: Part 1, *Journal of Tribology* 108, (1986), p. 16-21

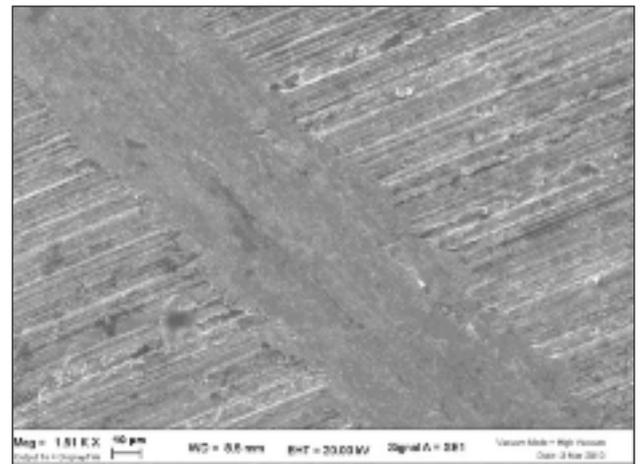


FIG. 9
Microstruttura al SEM del rivestimento in Cr_3C_2 -37WC-18Me con umidità 70%.

SEM micrograph of Cr_3C_2 -37WC-18Me coating after a wear test with a relative humidity of 70%.

- 7) G. BOLELLI et al., Wear behaviour of thermally sprayed ceramic oxide coatings, *Wear* 261, (2006), p. 1298-1315
- 8) J.M. GUILMANY et al., Role of three-body abrasion wear in the sliding wear behaviour of WC-Co coatings obtained by thermal spraying, *Surface and Coatings Technology* 140, (2001), p. 141-146
- 9) A. SCRIVANI et al., A contribution to the surface analysis and characterization of HVOF coatings for petrochemical application, *Wear* 250, (2001), p. 107-113
- 10) P.H. SHIPWAY, L. HOWELL, Microscale abrasion-corrosion behaviour of WC-Co hardmetals and HVOF sprayed coatings, *Wear* 258, (2005), p. 303-312
- 11) J. VINCENZI et al., HVOF-coatings against high-temperature erosion ($\approx 300^\circ\text{C}$) by cold fly ash in the thermoelectric power plant, *Materials & Design* 27, (2006), p. 236-242
- 12) H. HERMAN, S. SAMPATH, R. McCUNE, Thermal spray: current status and future trends, in: S. SAMPATH, R. McCUNE (Eds), *Thermal Spray Processing of Materials*, MRS Bulletin, (2000), p. 17-25
- 13) Y. LIU, T.E. FISHER, A. DENT, Comparison of HVOF and plasma-sprayed alumina/titania coatings-microstructure, mechanical properties and abrasion behaviour, *Surface and Coatings Technology* 167, (2003), p. 68-76
- 14) R.S. LIMA, B.R. MARPLE, Optimized HVOF titania coatings, *Journal of Thermal Spray Technology* 12, (2003), p. 360-369
- 15) L. BIANCHI et al., Microstructural investigation of plasma-sprayed ceramic splats, *Thin Solid Films* 299, (1997), p. 125-135
- 16) T.N. RHYS-JONES, Coatings for blade and vane applications in gas turbines, *Corrosion Science* 29-6, (1989), p. 623-646
- 17) I. ROUMELIOTIS, K. MATHIOUDAKIS, Evaluation of water injection effect on compressor and engine performance and operability, *Applied Energy* 87, (2010), p. 1207-1216
- 18) P.E. SANJEEV JOLLY, Wet compression - a powerful means of en-

- hancing combustion turbine capacity, Presented at the Power - Gen International, Orlando, Florida, December 10-12, (2002), p. 1-11
- 19) P.E. SANJEEV JOLLY, Performance enhancement of GT 24 with wet compression, Presented at the Power - Gen International, Las Vegas, NV, December 9-11, (2003), p. 1-12
- 20) M. CHAKER, C.B. MEHER-HOMJI, Inlet fogging of gas turbine engines: climatic analysis of gas turbine evaporative cooling potential of international locations, Proceedings of ASME Turbo Expo, Amsterdam, Netherlands, June 3-6, (2002), p. 1-16
- 21) H. GAJJAR et al., Inlet fogging for a 655 MW combined cycle power plant - design, implementation and operating experience, Proceedings of ASME Turbo Expo, Power for Land, Sea and Air, Atlanta, Georgia USA, June 16-19, (2003), p. 1-9
- 22) J.K. LANCASTER, A review of the influence of environmental humidity and water on friction, lubrication and wear, Tribology International 23-6, (1990), p. 371-389
- 23) R.J.K. WOOD, Tribology of thermal sprayed WC-Co coatings, International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 28, (2010), p. 82-94
- 24) X. DONG et al., Tribological characteristics of α -alumina at elevated temperatures, Journal of the American Ceramic Society 74, (1991), p. 1036-1044
- 25) W. TIAN et al., Sliding wear and electrochemical corrosion behaviour of plasma sprayed nanocomposite Al_2O_3 -13TiO₂ coatings, Materials Chemistry and Physics 118, (2009), p. 37-45
- 26) B. NORMAND et al., Tribological properties of plasma sprayed alumina-titania coatings: role and control of the microstructure, Surface and Coatings Technology 123, (2000), p. 278-287
- 27) M. MAGNANI et al., Influence of HVOF parameters on the corrosion and wear resistance of WC-Co coatings sprayed on AA7050 T7, Surface & Coatings Technology 202, (2008), p. 4746-4757
- 28) P.H. SHIPWAY et al., Sliding wear behaviour of conventional and nanostructured HVOF sprayed WC-Co coatings, Wear 259, (2005), p. 820-827

Abstract

Friction and wear behaviour of APS and HVOF advanced ceramic coatings

Keywords: tribology, metallography, coatings

Ceramic and cermet coatings are widely used in many industrial applications due to their friction and wear resistance, high hardness, chemical stability, oxidation-resistance at high temperatures and thermal barrier properties. In particular, it is a generally accepted practise to coat high temperature components in civil and military aero, marine and industrial gas turbines. The coatings can be deposited on the high temperature components such as liner, nozzles, first stage turbine blades and vanes in order to increase the firing temperature and subsequently the efficiency of the turbine. A variety of coatings and coating processes are available for protecting components in gas turbine engines operating in a variety of conditions. With reference to coated turbine blades and vanes the philosophy is that the base component material is developed to possess optimised mechanical properties whilst the coating is selected to achieve maximum protection from the service environment. Accordingly, the properties required by a surface coating system for blade and vane applications are high corrosion, oxidation and erosion resistance, good interfacial adhesion to the metallic substrate, as well as high mechanical and aerodynamic properties.

In this paper is reported a research activity carried out in order to evaluate the tribological behaviour of four types of advanced ceramic coatings, Al_2O_3 -13TiO₂, Cr₂O₃, WC-12Co and Cr₃C₂-37WC-18Me, deposited onto cemented steel plates. The ceramic coatings are applied by plasma-spraying (APS), while the cermet coatings are deposited by HVOF-spraying technique. Pin-on-disk wear tests are performed by means of a DUCOM tribometer in accordance with ASTM G99-05 standard, using alumina pins as counterpart material. The tests are carried out under different conditions of relative humidity (20% and 70%); other test parameters, such as normal load, test duration, sliding speed and temperature, are maintained constant. Optical Microscope (OM) and Scanning Electron Microscope (SEM) observations of the worn surfaces show the interaction of different wear mechanisms, confirming the importance of relative humidity in relation to the nature of the coatings employed. In particular, the ceramic coatings (Al_2O_3 -13TiO₂ and Cr₂O₃) are more sensitive to moisture than the cermet coatings (WC-12Co and Cr₃C₂-37WC-18Me), as highlighted by both the friction coefficient and wear rate results. Moreover, comparing the behaviour of the investigated coatings, the cermets present the best wear resistance. The SEM observations of the Al_2O_3 -13TiO₂ worn surface show a non-protective tribolayer and the generation of surface microcracks with the consequent removal of wear debris in the form of flakes. The Cr₂O₃ worn surface appears smoother without evidence of significant wear and the pores remain open in the flattened surface. Many cracks are also propagated in the same direction as the applied normal load. WC-12Co coating is less sensitive to moisture due to the formation of oxide layers acting as a solid lubricant. Finally, the morphology of Cr₃C₂-37WC-18Me does not clarify the influence of relative humidity on the tribological behaviour of this coating. In this case, further analyses by X-ray diffraction (XRD) could provide other information about the involved wear mechanisms.