

Ossidazione e corrosione salina a caldo di palette di turbina in leghe a base nichel protette con trattamento superficiale di alluminizzazione

C. Badini, P. Fino

Tre tipi di palette rotoriche di turbina (realizzate con le leghe a base nichel Renè77, Renè80 e CMSX-4) sono state sottoposte a trattamento superficiale di alluminizzazione. Si è valutata la capacità protettiva del coating superficiale mediante prove di ossidazione e corrosione ad alta temperatura. Le prove di resistenza all'ossidazione sono state condotte in aria a 1050°C per 500 e 1000 ore, il test di corrosione è stato effettuato a 950°C utilizzando una miscela di sali fusi (cloruro e solfato di sodio). Le modificazioni microstrutturali subite da strati protettivi e matrice metallica delle palette sono state definite, mediante analisi XRD e SEM-EDS, in termini di morfologia, fasi costituenti e profili di concentrazione degli elementi chimici presenti. Solamente la parte più esterna del coating è stata interessata dai trattamenti di ossidazione, che hanno comportato la formazione di un sottile strato passivante di allumina e la trasformazione della fase β (intermetallico del tipo NiAl) nella fase γ' . Durante le prove di ossidazione le modificazioni più rilevanti sono state causate dalla prolungata esposizione termica ed hanno riguardato la microstruttura della matrice delle palette di turbina. All'interno di quest'ultima (con struttura $\gamma + \gamma'$) si sono riscontrati ingrossamento del grano di γ e precipitazione intergranulare di composti ad elevato contenuto di cromo e metalli pesanti (nelle leghe policristalline), nonché crescita e coalescenza dei precipitati γ' in ogni caso. Gli strati alluminizzati hanno presentato scarsa resistenza alla corrosione salina ad alta temperatura. Nelle condizioni di prova adottate, l'attacco dei sali si è esteso anche alla matrice sottostante lo strato superficiale delle palette prodotte con leghe policristalline, mentre nel caso di palette in lega "single crystal" CMSX-4 sono stati ottenuti migliori risultati.

Parole chiave: superleghe, trattamenti superficiali, corrosione, ossidazione

INTRODUZIONE

Nel corso dell'ultimo mezzo secolo l'evoluzione dei materiali utilizzati in aeronautica ed in particolare dei materiali strutturali per la costruzione dei componenti più sollecitati dei motori è stata di rilevanza primaria. In tal senso hanno rivestito particolare importanza tutti quei materiali che potevano contemporaneamente garantire elevate resistenze termomeccaniche e stabilità chimica anche a temperature molto elevate, quali le leghe a base nichel. Alle palette di turbina, prodotte con tecniche di fonderia utilizzando superleghe a base di nichel, sono state progressivamente richieste sempre migliori prestazioni in termini di resistenza a creep e fatica, resistenza all'ossidazione ed alla corrosione a temperature elevate. Il miglioramento di queste caratteristiche è stato conseguito sia adottando nuove tecnologie di fonderia, in grado di garantire la solidificazione direzionale (ovvero l'allineamento dei bordi di grano in una direzione) oppure l'ottenimento di leghe monocristalline (ovvero l'assenza di bordi di grano), sia agendo sulla composizione chimica delle leghe. La resistenza al creep delle superleghe a base di nichel dipende principalmente dalla frazione volumetrica di intermetallico γ' . La fase γ' è una fase

del tipo Ni₃Al che precipita in modo coerente nella matrice cubica a facce centrate del nichel. In realtà l'alluminio può essere sostituito nella fase γ' da elementi come Ti e Nb, che inoltre la rafforzano per soluzione solida. Quindi la quantità di γ' dipende dalla composizione complessiva della lega e non solamente dal contenuto di alluminio. Anche altri elementi metallici (come Co, Ta e Mo) in relazione a particolari formulazioni della lega possono contribuire ad aumentare la quantità di questa fase. I metalli pesanti entrano in soluzione solida anche nel reticolo cristallino del nichel distorcendolo e rafforzandolo (a tal fine sono particolarmente efficaci Ti, W e Mo). In generale la struttura delle leghe di nichel utilizzate è del tipo $\gamma + \gamma'$, anche se varia di volta in volta la composizione delle due fasi (in ragione del modo in cui si ripartiscono tra di esse gli elementi leganti) e la loro proporzione relativa [1,2]. Nelle leghe sviluppate più recentemente sono stati aggiunti anche elementi non comuni quali l'afnio, l'ittrio ed il renio [3-8]. In particolare, la presenza di renio rallenta i fenomeni di ingrossamento dei cristalli di γ' ad alta temperatura, evitando un progressivo decadimento in esercizio della resistenza al creep della lega [4,5]. Cromo ed alluminio esplicano anche una ben nota azione protettiva nei confronti dell'ossidazione, ciò nonostante il contenuto di questi elementi nelle superleghe non è sufficiente ad evitare l'ossidazione alle elevate temperature raggiunte in esercizio delle palette delle turbine aeronautiche. Per tale motivo le palette sono sovente rivestite con barriere termiche [9] oppure con opportuni coa-

C. Badini, P. Fino
Politecnico di Torino, Dip. di Scienza dei Materiali e Ingegneria Chimica, Torino (Italy)

tings antiossidanti. Tra questi ultimi i "diffusion coatings" sono ottenuti mediante trattamenti termochimici di arricchimento superficiale di cromo o di alluminio, seguiti da un successivo trattamento di diffusione, condotto allo scopo di migliorare l'aggancio dello strato superficiale [10].

I "diffusion coatings" a base di alluminio possono subire in esercizio degradazione secondo tre meccanismi: redistribuzione degli elementi chimici in seguito a fenomeni diffusivi, ossidazione e corrosione ad opera di sali fusi. L'efficacia dell'abbinamento tra differenti tipi di coatings e superleghe è stata oggetto di numerose ricerche, alcune delle quali riguardanti le leghe esaminate in questo lavoro. Il danneggiamento dello strato di alluminizzazione (depositato su leghe CMSX-4 e Renè80) in seguito ad ossidazione a 1038-1100°C ed a corrosione a 900°C ad opera di sale marino sintetico o di solfato di sodio è stato studiato principalmente in termini di variazioni di morfologia, spessore del coating e peso [11-13].

E' stata dedicata particolare attenzione ai benefici che possono derivare dal drogaggio dello strato protettivo con cromo e altri elementi reattivi [13] oppure dalla deposizione di uno strato intermedio di platino [12].

Secondo alcuni autori [13] la presenza di cromo induce la formazione di uno strato di ossidi misti del tipo (Al,Cr)₂O₃ che rallenta la successiva ossidazione e migliora la resistenza all'attacco salino.

Inoltre, è stato osservato [12] che un film di platino depositato sotto lo strato di alluminizzazione ha anche la funzione di evitare la formazione di precipitati del tipo "topologically close packed", che tendono a formarsi già durante il trattamento di alluminizzazione.

L'esame di palette di turbina in lega CMSX-4 dopo oltre 25.000 ore di servizio ha confermato le buone prestazioni di un doppio coating di Pt a Al [14].

Nel presente lavoro è stato confrontato il comportamento di uno strato di alluminizzazione depositato su tre differenti superleghe. A tale scopo sono state utilizzate tecniche microanalitiche e di diffrazione di raggi X.

Materiali

E' stato studiato il comportamento all'ossidazione a caldo ed alla corrosione ad opera di sali fusi di tre tipi di palette per turbina protette superficialmente mediante un trattamento di alluminizzazione (fornite da FIAT Avio S.p.A.). I componenti esaminati sono stati prodotti utilizzando differenti superleghe da fonderia a base nichel: Renè 77, Renè 80 (entrambe leghe policristalline) e CMSX-4 (lega single crystal). Le composizioni percentuali in peso delle leghe ed il loro comportamento a trazione a varie temperature sono confrontati rispettivamente in tabella 1 e 2. La lega Renè 80 presenta, rispetto alla Renè 77, l'aggiunta di tungsteno ed afnio ed un maggior contenuto di titanio a scapito della percentuale di cobalto. Il maggior contenuto di metalli pesanti (W+Hf) comporta un rafforzamento per soluzione solida della fase γ , mentre il maggior contenuto di titanio determina sia la presenza di una maggiore quantità di fase γ' sia il rafforzamento di questa fase per soluzione solida. Tali differenze composizionali e microstrutturali si risolvono in migliori resistenze a caldo ed al creep della lega Renè 80.

La lega CMSX4 è una superlega single crystal di seconda generazione che negli ultimi anni ha preso piede in applicazioni per aviogetti militari. Il minor contenuto di cromo rispetto alle Renè 77 ed 80 è compensato da maggiori percentuali di alluminio e tantalio (che accrescono la frazione volumetrica di γ') e dalla presenza di renio (che limita i fenomeni di accrescimento dei grani di γ' in seguito all'esposizione prolungata a temperature elevate). Il contenuto di renio (intorno al 3 % in peso) e l'elevata frazione di γ' rendono questa lega particolarmente resistente al creep, e quindi adatta a lavorare a temperature prossime a 1000°C sotto sforzi meccanici considerevoli, come richiesto alle palette di turbina ad alte prestazioni.

Le palette di turbina, ottenute per colata, dopo essere state rifinite per levigatura e sabbatura, sono state sottoposte ad un trattamento termico di solubilizzazione al fine di unifor-

Tabella 1 - Composizione elementare delle superleghe (% in peso)

Elemento	Ni	Co	Cr	Mo	W	Al	Ti	Hf	C	B	Zr	Ta	Re
Renè 77 Wt %	58	15	14.6	4.2	-	4.3	3.3	-	0.07	0.016	0.04	-	-
Renè 80 Wt %	60	9.5	14	4.0	4.0	3.0	5.0	0.8	0.17	0.015	0.03	-	-
CMSX4 Wt %	61.7	9	6.5	0.6	6.0	5.6	1.0	0.1	-	-	-	6.5	3

Table 1-Superalloy chemical composition (Wt %).

Tabella 2 - Proprietà meccaniche a varie temperature delle superleghe esaminate [16].

Temperatura °C	Resistenza a trazione MPa	Snervamento MPa	Allungamento %	Creep Rottura a 1050°C
Renè 77				
21	1020	795	7	
540	1010	730	11	
650	1050	715	12	
760	940	530	...	
Renè 80				
21	1030	855	5.2	
540	1030	730	7	s=67 MPa
650	1030	725	8	t= 400 ore
760	995	715	9.5	
870	705	530	12.0	
CMSX4				
760	1050	910	7.0	s=133 MPa
850	1050	1020	9.5	t= 796 ore
1000	820	900	4.0	

Table 2-Mechanical features of superalloys under investigation [16].

mare la composizione e minimizzare la segregazione interdendritica. Tale trattamento è un'operazione assai complessa per le leghe single crystal mentre comporta cicli termici più semplici per le leghe policristalline.

Il trattamento di solubilizzazione della lega CMSX4 è articolato in numerosi stadi (tabella 3) e prevede un tempo complessivo di circa 18 ore.

Per ciò che riguarda le leghe Renè 80 e la Renè 77 il trattamento è stato condotto con le seguenti modalità: permanenza a 1150°C per tre ore, raffreddamento fino a 980°C e mantenimento a tale temperatura per 1 ora. Dal momento che le palette sono destinate ad un successivo trattamento superficiale non sono stati condotti i consueti ulteriori trattamenti di precipitazione ed invecchiamento; d'altra parte le temperature ed i tempi adottati per le previste operazioni di arricchimento superficiale in alluminio e di diffusione sono tali da garantire anche la precipitazione della fase γ' .

I componenti sono stati sottoposti ad un processo di alluminizzazione del tipo "Above Pack" secondo le modalità espresse in dettaglio nel seguito.

In un forno a camera a piatti sovrapposti, preriscaldato e stabilizzato alla temperatura di 700°C, è stata caricata una storta contenente i vassoi grigliati, recanti sulle griglie i componenti ed al di sotto di queste la miscela reattiva composta da: alluminio fluoruro granulare (1%), cristalli aghiformi di alluminio (4%), ossido di alluminio in granuli (95%). Dopo degasaggio e lavaggi ripetuti con argon si è lentamente incrementata la temperatura fino a 960°C. Il trattamento è stato condotto per due ore a questa temperatura in flusso di argon. I componenti, dopo lento raffreddamento in atmosfera inerte, sono stati sottoposti ad un successivo trattamento rivolto a consentire la diffusione dell'alluminio dalla superficie verso il cuore delle palette di turbina. Il trattamento di diffusione è stato condotto a 1080°C per quattro ore in atmosfera di argon alla pressione di 0,4 mbar.

Prove di ossidazione e corrosione

Campioni di tutte e tre le categorie di palette alluminizzate sono stati ossidati a caldo allo scopo di studiare la capacità protettiva del coating.

Le palette sono state mantenute per 500 e 1000 ore in aria calma ad una temperatura di 1050°C. Una miscela di polveri di Na₂SO₄ e NaCl (rapporto in peso 3:1) è stata depositata su analoghi campioni, che sono stati quindi mantenuti in aria calma a 950°C per 24 ore. La miscela di sali fonde alla temperatura di trattamento bagnando la superficie delle palette di turbina, d'altra parte, a causa della forma geometrica del componente i sali fusi non ricoprono in modo continuo la superficie, pertanto durante il test i campioni sono sottoposti sia all'azione aggressiva dei sali sia all'azione ossidante dell'atmosfera gassosa. Dopo estrazione dal forno di trattamento i campioni sono stati lavati con acqua, allo scopo di allontanare i sali depositati sulla superficie, prima di essere esaminati.

Le caratteristiche microstrutturali delle palette sottoposte ai suddetti trattamenti di ossidazione in aria e di corrosione in ambiente salino sono state confrontate con quelle delle palette di turbina alluminizzate.

A tale scopo i materiali sono stati sezionati ed esaminati con microscopio metallografico e microscopio elettronico a scansione (SEM - Philips 515) dotato di analizzatore di raggi X a dispersione di energia (EDS-PV 9900).

L'identificazione delle fasi presenti è stata condotta mediante diffrazione di raggi X (diffrattometro Philips equipaggiato

con un goniometro PW3020 ed anticatodo di rame). L'analisi diffrattometrica è stata ripetuta dopo l'asportazione di spessori misurati dello strato superficiale.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Caratterizzazione microstrutturale dei componenti dopo trattamento di alluminizzazione

La struttura metallografica delle sezioni lucidate delle palette di turbina è stata posta in evidenza con attacchi chimici: il reattivo di Kallin è stato impiegato per osservare lo strato superficiale di alluminizzazione e i bordi di grano nella matrice, mentre per valutare morfologia e frazione di fase γ' è stato condotto un attacco acido (HCl-HNO₃-glicerolo 40:30:10 in volume).

Il trattamento di alluminizzazione e diffusione comporta la crescita di uno strato superficiale dello spessore di circa 70-80 μ m (figura 1).

In ogni caso lo strato superficiale appare strutturato, essendo costituito da una parte più esterna di aspetto omogeneo e da una zona chiaramente polifasica (talvolta contenente cristalli di forma allungata) a contatto con la matrice.

La matrice delle palette di turbina è costituita dalle fasi γ e γ' ; la quantità di γ' cresce progressivamente passando dalla lega Renè 77 alla Renè 80 ed alla CMSX4 (fig.2).

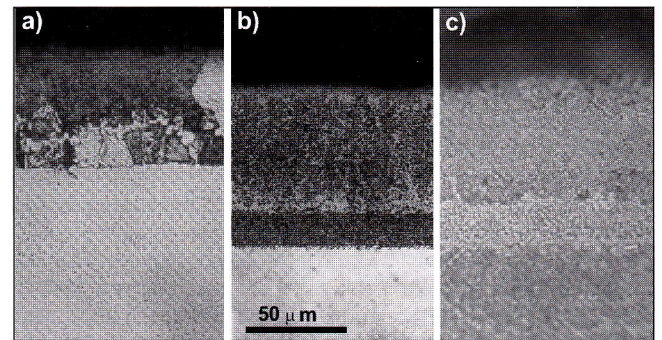


Fig.1 a) Sezione della paletta in lega Renè 77 dopo trattamento di alluminizzazione. b, c) Sezioni di palette in lega CMSX-4: b = dopo trattamento di alluminizzazione; c = dopo ossidazione in aria a 1050°C per 1000 ore.

Fig.1 a) Cross section of turbine blade made of Renè 77 alloy after aluminizing. b, c) Cross section of turbine blade made of CMSX-4 alloy: b = after aluminizing; c = after oxidation treatment carried out in air at 1050°C for 1000 h.

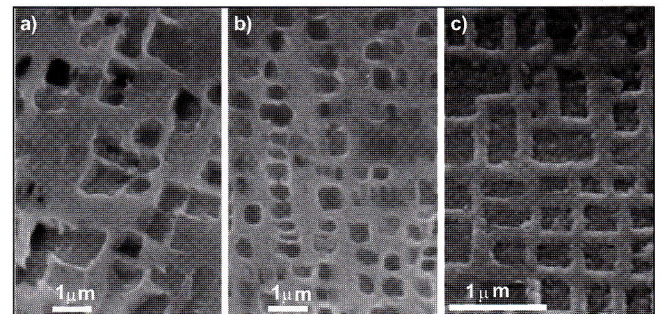


Fig.2 Intermetallico γ' in matrice γ : a = lega Renè 77; b = lega Renè 80; c = lega CMSX-4.

Fig.2 Intermetallic γ' precipitated in γ matrix: a = Renè 77 alloy; b = Renè 80 alloy; c = CMSX-4 alloy.

Tabella 3 -Trattamento di solubilizzazione della lega CMSX-4

Table 3-Solution treatment of CMSX-4

Temperatura [°C]	1277	1288	1296	1304	1313	1316	1318	1312
Tempo [h]	2	3	3	2	2	2	2	2

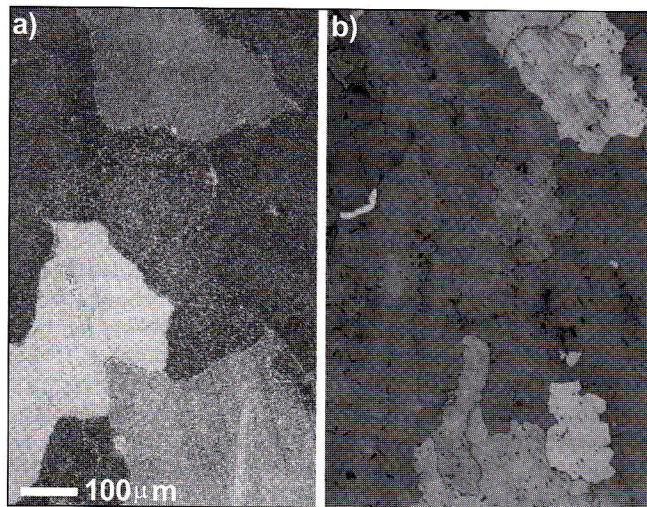


Fig.3 Grani di fase γ contenenti precipitati coerenti di γ' : a= lega Renè 77; b= lega Renè 80.

Fig.3 Crystal grains of γ phase containing γ' precipitates: a= Renè 77 alloy; b= Renè 80 alloy.

La lega Renè 77 contiene precipitati γ' di maggiore dimensione rispetto alla Renè80, nonostante queste due leghe abbiano subito i simili trattamenti termici.

I campioni realizzati con le leghe Renè 77 ed 80 presentano grani cristallini di fase γ (all'interno dei quali precipita l'intermetallico γ') di dimensioni sovente superiori a 100mm (fig. 3).

Gli spettri XRD della superficie dei tre tipi di palette (dopo trattamento di alluminizzazione e diffusione) hanno evidenziato nello strato più esterno dei coatings la presenza principalmente della fase β (NiAl). Man mano che si procede con l'abrasione dello strato alluminizzato risulta sempre più evidente la contemporanea presenza di altre fasi meno ricche di alluminio. In particolare, nel caso della palette prodotta in Renè 77 la superficie è costituita unicamente da fase β , mentre procedendo verso l'interno compare anche la soluzione solida ordinata Ni_3Al -fase γ' (fig. 4a,b e c). La composizione dello strato superficiale è coerente con il trattamento di alluminizzazione, che consiste nell'arricchimento in alluminio della superficie della lega (a 960°C) e nella successiva diffusione (a 1080°C) dello stesso elemento negli strati immediatamente sottostanti. Inoltre, il trattamento di diffusione, per le sue modalità in termini di tempi e temperature, corrisponde per la matrice ad un trattamento termico di invecchiamento, che normalmente ha la funzione di incrementare la frazione di fase γ' . Secondo il diagramma di stato Ni-Al, con l'aumentare della percentuale di alluminio in condizioni di equilibrio dovrebbero formarsi gli intermetallici Al_3Ni_2 (fase δ) e AlNi (fase β). All'atto pratico durante l'alluminizzazione la fase γ reagisce con l'alluminio per dare inizialmente la fase γ' . Successivamente, quest'ultima e la γ preesistente nella matrice, reagiscono con altro Al per produrre le fasi β e δ .

La formazione di fase δ è stata osservata e documentata in bibliografia [2] al termine del primo stadio dell'alluminizzazione, ma è stato anche osservato che la stessa si decompone rapidamente durante il processo di diffusione. È opportuno

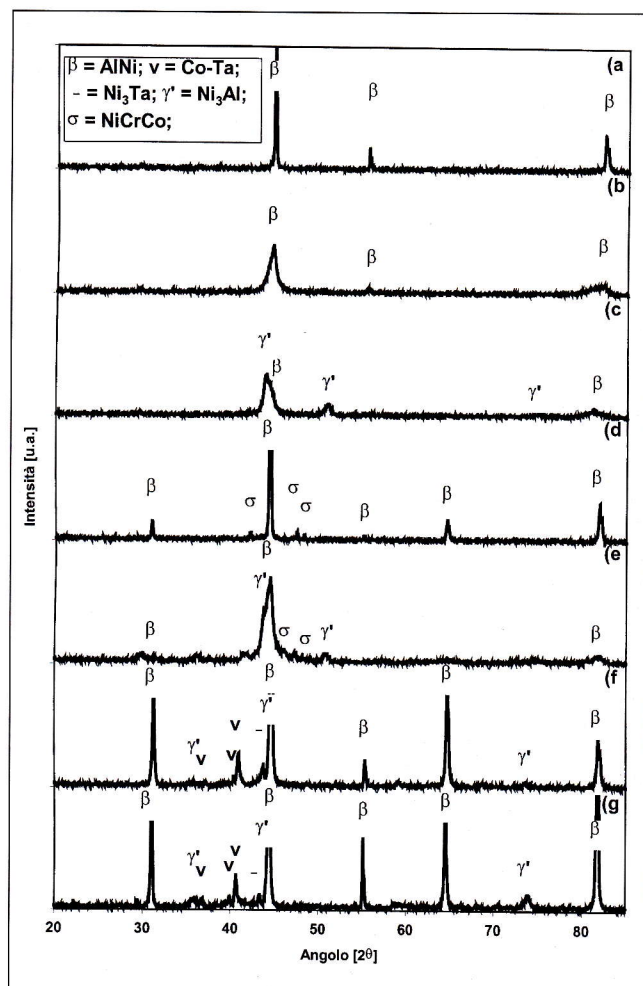


Fig.4 a,b,c) Spettri XRD dello strato di alluminizzazione realizzato sulla lega Renè 77: a= superficie della palette; b= dopo asportazione di 30 mm circa di strato superficiale; c= dopo asportazione di 50 mm di strato. d,e,f,g) Spettri XRD dello strato alluminizzato ottenuto su superleghe: d= superficie della palette in lega Renè80; e= strato alluminizzato su lega Renè 80 dopo asportazione di 50 mm circa di strato; f= superficie della palette in lega CMSX-4; g= strato alluminizzato su lega CMSX-4 dopo asportazione di circa 50 μm di strato.

Fig.4 a,b,c) XRD patterns of surface layer grown on Renè 77 alloy: a = turbine blade surface; b = after removal of about 30 mm of surface layer; c = after removal of about 50 mm of surface layer. d,e,f,g) XRD patterns of surface layers grown on different alloys: d = surface of turbine blade made of Renè80 alloy; e = surface layer grown on Renè 80 alloy after removal of part of the scale (about 50 mm thick); f = surface layer grown on CMSX-4 alloy; g = surface layer grown on CMSX-4 alloy after removal of part of the scale (about 50 μm thick).

sottolineare che la fase β non corrisponde in generale alla formula NiAl ma, essendo quest'ultimo un composto non stechiometrico, il rapporto Ni : Al varia nell'intorno del valore di 1 : 1. Anche la posizione dei picchi nello spettro di diffrazione si modifica con la composizione della fase β come indicato in tabella 4. L'esame degli spettri di diffrazione ottenuti suggerisce la presenza di fase β a maggior contenu-

	$\text{Al}_{0.84}\text{Ni}_{1.16}$ Angolo [2 θ]	$\text{Al}_{0.9}\text{Ni}_{1.1}$ Angolo [2 θ]	$\text{Al}_{0.96}\text{Ni}_{1.04}$ Angolo [2 θ]	AlNi Angolo [2 θ]	$\text{Al}_{1.1}\text{Ni}_{0.9}$ Angolo [2 θ]
--	--	--	--	---------------------------------------	--

(100) l = 12	31.16	31.1	31.09	30.98	31.2
(110) l = 100	44.64	44.55	44.47	44.38	44.72
(200) l = 14	64.96	64.82	64.69	64.54	65.08
(211) l = 25	82.25	82.04	81.9	81.68	82.41

Tabella 4 - Spostamento dei picchi di diffrazione in funzione della composizione di NiAl

Table 4-Effect of NiAl composition on the position of diffraction peaks

to di alluminio ($Al_{1,1}Ni_{0,9}$) in superficie e a minore contenuto (AlNi) nella parte interna del coating.

Nella parte mediana dello strato superficiale realizzato sul componente in lega Renè 80 si osserva la presenza sia di γ' che del precipitato $(Cr,Mo)_x(Ni,Co)_y$ fase σ (fig.4d,e).

La formazione di quest'ultima fase (simile alla fase s del sistema binario Fe-Cr) è favorita dalla presenza di elementi quali Cr, Mo e W ed è stata riscontrata nelle superleghe a base nichel generalmente dopo trattamenti termici prolungati a temperature comprese tra 730 e 930°C. Il trattamento di alluminizzazione e diffusione a cui sono stati sottoposti i componenti in esame è stato condotto a temperature leggermente più elevate rispetto a questo intervallo. D'altra parte, il contenuto complessivo di Cr+Mo+W è particolarmente elevato nel caso della Renè 80, e significativamente maggiore rispetto a quello delle leghe Renè 77 e CMSX-4, nelle quali non è stata riscontrata la precipitazione di fase σ . Inoltre, durante il processo di alluminizzazione, in conseguenza della formazione di β e γ' , la fase γ si impoverisce di Ni, quindi in essa si concentrano Cr, Mo e W (per altro maggiormente solubili in quest'ultima che non in γ'). In tali condizioni diventa possibile la precipitazione di cristalli di fase σ all'interno dello strato superficiale.

Nella fase γ , per lo stesso motivo, si concentra il carbonio, tale fenomeno potrebbe dare origine, in presenza di cromo ed altri elementi metallici, alla precipitazione di carburi del tipo $M_{23}C_6$ e M_7C_3 . Ciò nonostante, la formazione di carburi non è stata riscontrata nei materiali esaminati, neanche nel caso della lega Renè 80 che presenta il maggior contenuto di carbonio (0,17 % in peso).

Per quanto riguarda le palette prodotte in CMSX-4 l'analisi diffrattometrica di raggi X condotta sullo strato superficiale del materiale (fig.4f) rivela, oltre alla presenza dei picchi caratteristici delle fasi β e γ' , anche deboli segnali attribuibili a Ni_3Ta e ad una fase Co-Ta (International Center Diffraction Data, cards n. 18-893 e 38-737). Con ogni probabilità il Ta presente nella lega madre, non essendo solubile nella fase β , ha tendenza a retrodiffondere, concentrandosi in alcune zone dove si combina sotto forma di composti intermetallici.

Dopo abrasione dello strato superficiale è risultato evidente un aumento della concentrazione della fase γ' e di tutte le fasi contenenti Ta ed una corrispondente diminuzione della quantità di fase β (fig.4g). L'assenza di fase σ e carburi è coerente con la composizione chimica della lega.

Analisi puntuali SEM-EDS, condotte sullo strato di alluminizzazione a distanze progressivamente crescenti dalla superficie, hanno confermato i risultati delle analisi di diffrazione di raggi X. I profili di concentrazione ottenuti per gli elementi presenti nello strato superficiale dei componenti in lega Renè 77 e Renè 80 sono del tutto simili (fig. 5).

Nella parte esterna dello strato superficiale si osserva un notevole aumento della concentrazione di alluminio, che raggiunge valori compresi tra 30 e 40% atomico, ed una corrispondente diminuzione delle percentuali di nichel ed altri elementi leganti. Gli elementi metallici Cr, Mo, W e Ti si concentrano nella parte più interna dello strato, ove, contemporaneamente, si assiste ad una riduzione della concentrazione di alluminio e nichel.

I profili di concentrazione ottenuti per lo strato superficiale realizzato sulle palette in lega CMSX-4 evidenziano una ancor più elevata percentuale di alluminio in superficie (pari al 50% circa); la concentrazione di questo elemento diminuisce con la distanza dalla superficie mentre un andamento opposto è presentato dal profilo del nichel (fig.6).

In figura 7 sono riportati i profili di concentrazione degli altri elementi leganti contenuti nella CMSX-4. Nella parte più interna dello strato superficiale (a 60-80 μ m dalla superficie) si osserva un accumulo di Cr, W, Ti, Ta e Re, inoltre le concentrazioni di elementi pesanti Re, W e Ta raggiungono valori particolarmente elevati nella matrice adiacente lo

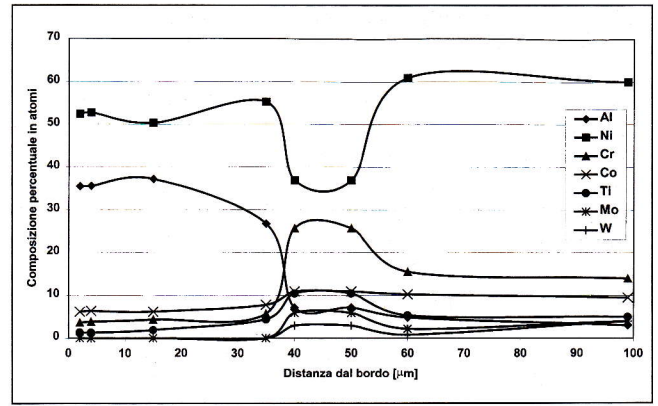


Fig.5 Profili di concentrazione degli elementi nello strato alluminizzato realizzato su palette in lega Renè 80 (percentuali riferite al totale di elementi metallici).

Fig.5 Concentration profiles of alloying elements present in the surface layer of the blade made of Renè 80 alloy (atomic percentages calculated with respect to the metallic elements only).

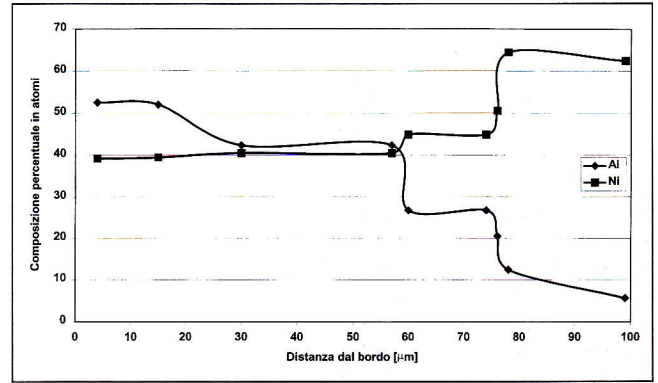


Fig.6 Profili di concentrazione di Al e Ni nello strato alluminizzato realizzato su palette in lega CMSX-4 (percentuali riferite al totale di elementi metallici).

Fig.6 Concentration profiles of Al and Ni present in the surface layer of the blade made of CMSX-4 alloy (atomic percentages calculated with respect to the metallic elements only).

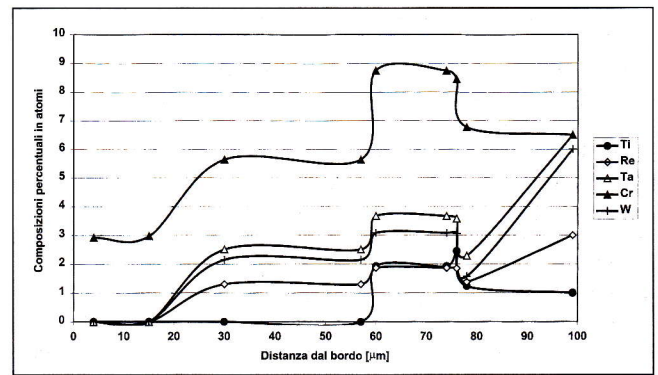


Fig.7 Profili di concentrazione di Cr, Ti, Re, Ta e W nello strato alluminizzato ottenuto su palette in lega CMSX-4 (percentuali riferite al totale di elementi metallici).

Fig.7 Concentration profiles of Cr, Ti, Re, Ta and W in the surface layer of the blade made of CMSX-4 alloy (atomic percentages calculated with respect to the metallic elements only).

strato superficiale (a 100 μ m circa di profondità). L'accumulo di renio (che presenta solubilità del 2% at. in AlNi e solubilità nulla in Ni_3Al [15]) all'interfaccia con lo strato superficiale probabilmente ostacola la diffusione dell'alluminio dal cuore della palette verso l'esterno nel corso dei processi ossidativi [8]. In tal modo le superleghe single crystal conte-

nenti questo elemento riescono a conservare le loro caratteristiche meccaniche più a lungo durante la messa in opera, ovvero nel corso di esposizione ad alta temperatura in ambiente ossidante.

Prove di ossidazione a caldo

I trattamenti di ossidazione condotti in aria per 500 e 1000 ore non hanno avuto influenza significativa né sulla morfologia né sullo spessore dello strato alluminizzato realizzato sulla superficie delle tre leghe esaminate (fig. 1b, c).

Talvolta, soprattutto a seguito di trattamenti prolungati, è stato osservato un infragilimento della parte più esterna del coating. Tale fenomeno è attribuibile alla formazione di uno strato di allumina, che nel corso delle operazioni di lucidatura facilmente si sfoglia dagli strati sottostanti.

La lunga permanenza a 1050 °C causa l'ingrossamento del grano della fase γ dei componenti prodotti con le leghe Renè 77 ed 80 e fenomeni di crescita e di coalescenza dell'intermetallico γ' (fig. 8).

Inoltre, nelle palette di turbina in lega Renè 77 e Renè 80, dopo il trattamento di ossidazione, è stata osservata la formazione di precipitati in corrispondenza dei bordi di grano nelle zone immediatamente adiacenti allo strato superficiale (fig.9). L'analisi SEM-EDS di questi precipitati ha evidenziato la presenza di numerosi elementi metallici: Cr, Ni, Co, Ti, W e Mo. In particolare, essi presentano una concentrazione di cromo (ed in misura minore di titanio, tungsteno e molibdeno) sensibilmente più elevata di quella media caratteristica della lega. Pertanto, questi precipitati ricchi di metalli pesanti molto probabilmente sono fasi intermetalliche "topologically close packed" del tipo σ o μ [(Co,Ni)₇(Mo,W,Cr)₆], di cui è ben noto l'effetto negativo sulle caratteristiche meccaniche delle superleghe. La precipitazione intergranulare di composti infragilenti può essere correlata alla retrodiffusione dei metalli di transizione che, essendo scarsamente solubili nelle fasi β e γ' , costituenti lo strato alluminizzato, e nell'allumina che si forma durante il trattamento ossidativo, si concentrano inizialmente nella parte più interna dello strato e diffondono verso il cuore della palette di turbina durante successivi trattamenti condotti ad alta temperatura.

Le analisi diffrattometriche di raggi X, effettuate sulla superficie dei campioni ossidati e ripetute dopo asportazione progressiva di porzioni dello strato superficiale, dimostrano che solo la parte più esterna del suddetto strato è interessata dal processo di ossidazione ad alta temperatura. Infatti, dopo asportazione della parte più esterna del coating, gli spettri XRD evidenziano le fasi già individuate dopo il trattamento di alluminizzazione: β e γ' per la lega Renè 77; β , γ' e σ per la Renè80; β , γ' e fasi ricche di tantalio per la CMSX-4. Al contrario, la parte più esterna dello strato superficiale subisce significative variazioni in termini di fasi presenti (fig.10).

E' sempre evidente, dopo 1000 ore di trattamento (ma non dopo 500 ore solamente) la formazione di quantità più o meno rilevanti di allumina, il che comporta una variazione della proporzione tra nichel ed alluminio nelle fasi preesistenti. La fase β scompare totalmente (caso della lega CMSX-4) o parzialmente (Renè 77 ed 80) e modifica la sua composizione: la posizione dei suoi picchi di diffrazione suggerisce che questa fase assume la composizione limite $Al_{0,84}Ni_{1,16}$. Nel caso delle leghe Renè 80 e CMSX-4 la sottrazione di alluminio alle fasi intermetalliche (conseguente alla formazione di allumina) causa la comparsa di quantità rilevanti di γ' sulla superficie del campione.

I profili di concentrazione degli elementi attraverso lo strato superficiale subiscono solo piccole variazioni in seguito ai trattamenti di ossidazione. Si riscontra un ulteriore incremento di concentrazione dell'alluminio sulla superficie (ovvero in corrispondenza dei primi 4-5 μm del coating): la for-

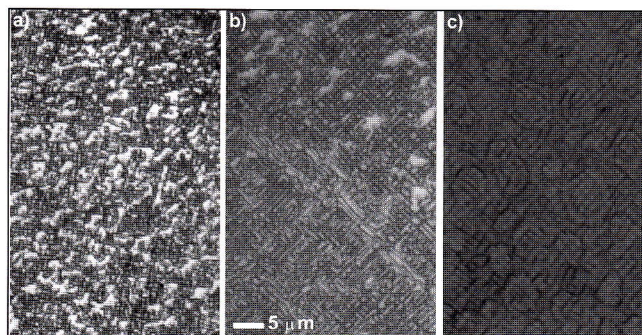


Fig.8 Dimensioni e morfologia dei cristalli di γ' nella lega CMSX-4: a= dopo trattamento di alluminizzazione della palette di turbina; b= dopo ossidazione in aria a 1050°C per 500 ore; c= dopo ossidazione in aria a 1050°C per 1000 ore.

Fig.8 Size and morphology of γ' crystals precipitated in CMSX-4 alloy: a= after aluminizing of turbine blade; b= after oxidation in air at 1050°C for 500h.; c= after oxidation in air at 1050°C for 1000h.

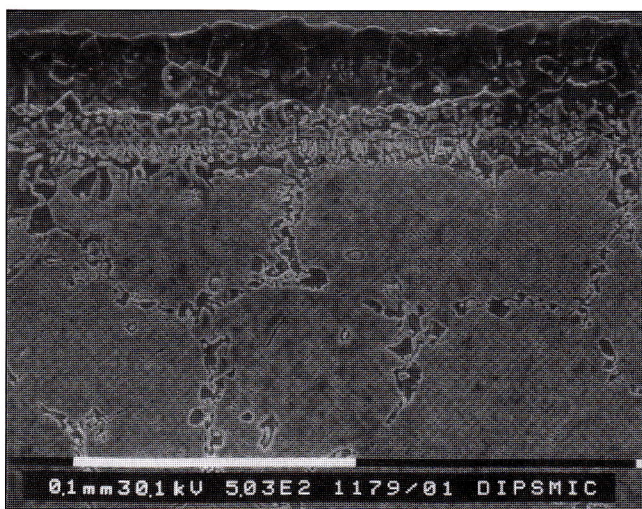


Fig.9 Lega Renè 80 dopo 1000 ore a 1050°C: precipitati ricchi di Cr, Ti, W e Mo ai bordi di grano in prossimità dello strato alluminizzato.

Fig.9 Renè 80 alloy after oxidation at 1050°C (1000h.): segregation at the matrix grain boundaries of precipitates containing Cr, Ti, W and Mo.

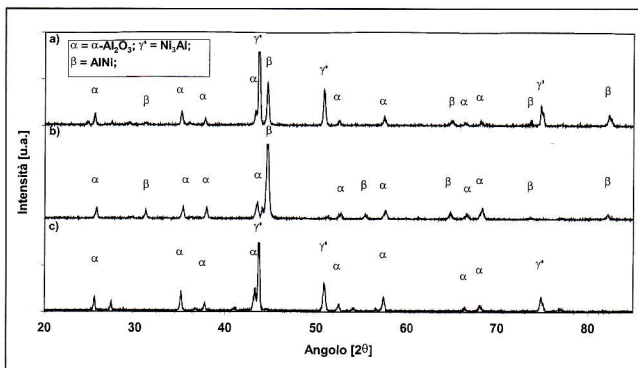


Fig.10 Spettri XRD della superficie di palette alluminizzate dopo trattamento di ossidazione a 1050°C per 1000 ore: a= Renè 80; b= Renè 77; c= CMSX-4.

Fig.10 XRD patterns of the surface of aluminized blades after oxidation treatment (1000h. at 1050°C): a= Renè 80; b= Renè 77; c= CMSX-4.

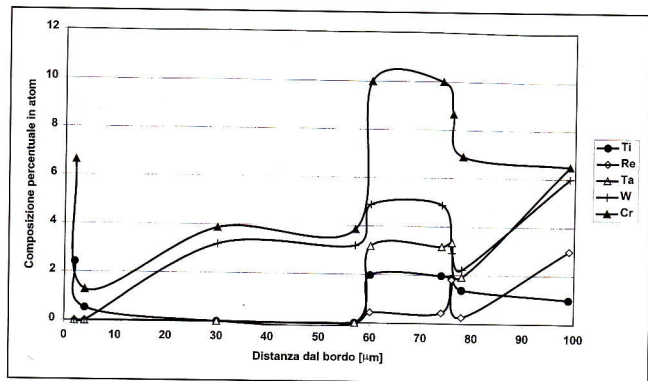


Fig.11 Profili di concentrazione di Cr, Ti, Re, Ta e W nello strato alluminizzato della paletta in lega CMSX-4 dopo trattamento di ossidazione a 1050°C per 1000 ore.

Fig.11 Concentration profiles of Cr, Ti, Re, Ta e W after oxidation (1000h. at 1050°C) of CMSX-4 turbine blade.

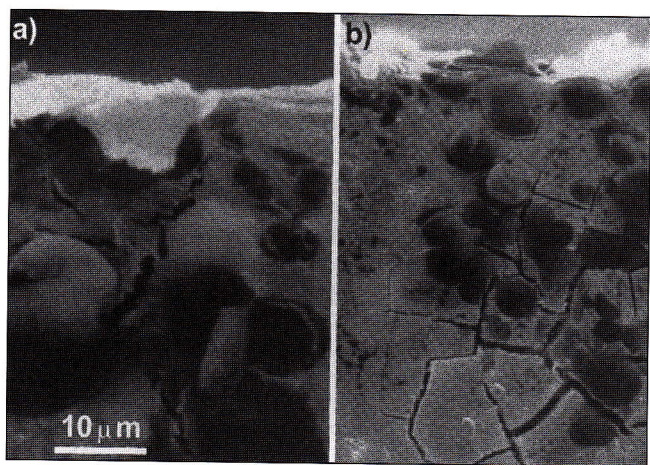


Fig.12 Prodotti di reazione e cricche negli strati superficiali dopo reazione con sali fusi a 950°C: a= coating di lega Renè 80; b= coating di lega CMSX-4.

Fig.12 Reaction products and cracks formed inside the surface layers due to the attack of molten salts at 950°C: a= coating of Renè 80 alloy; b= coating of CMSX-4 alloy.

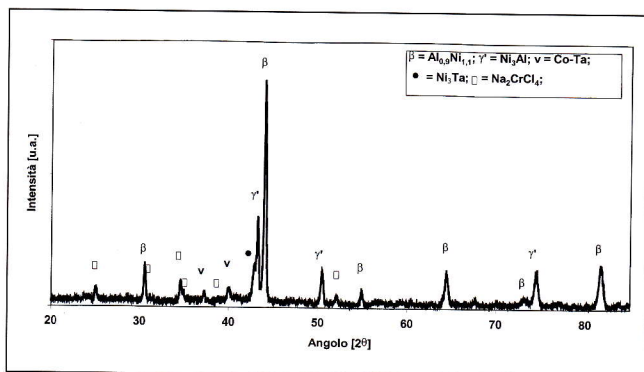


Fig.13 Spettro XRD della superficie delle palette alluminizzate in lega CMSX-4 dopo attacco con sali fusi a 950°C.

Fig.13 XRD pattern of CMSX-4 blade surface after reaction with molten salts at 950°C.

mazione di allumina richiama questo elemento verso la superficie.

Invece i profili di concentrazione relativi agli altri elementi appaiono invariati o poco modificati rispetto a quelli osservati sulle palette immediatamente dopo alluminizzazione. Per altro si accentua il fenomeno di retrodiffusione dei metalli pesanti.

Dopo il trattamento di ossidazione essi sono quasi totalmente assenti all'interno dei primi 50µm dello strato, con la sola eccezione di Cr e Ti che presentano una certa solubilità nel sottile strato superficiale di ossido (fig.11).

Si può pertanto concludere che i fenomeni di ossidazione interessano unicamente la superficie del materiale e comportano, dal punto di vista pratico, solamente il rischio di limitati fenomeni di sfogliatura superficiale. Quindi lo strato protettivo arricchito di alluminio protegge efficacemente il cuore dei componenti dall'ossidazione.

La permanenza prolungata a 1050°C causa però significative modificazioni microstrutturali del cuore del materiale. In ogni caso si osservano fenomeni di ingrossamento e coalescenza dei precipitati di intermetallico γ', inoltre, nel caso delle sole leghe policristalline, si riscontrano anche ingrossamento del grano della fase γ e precipitazione intergranulare.

I fenomeni sopra descritti possono peggiorare, anche in modo significativo, la resistenza alla frattura per creep delle superleghe, mentre l'ingrossamento del grano potrebbe migliorare la resistenza al creep, pur infragilendo il materiale.

Prove di resistenza alla corrosione in ambiente salino

Le condizioni di prova utilizzate appaiono particolarmente severe poiché la superficie delle palette è fortemente intaccata dai sali fusi dopo sole 24 ore di permanenza a 950°C. Si osserva inoltre che l'attacco avviene in modo non omogeneo, alternandosi sulla superficie delle palette aree fortemente danneggiate ed altre solo debolmente alterate. L'esame delle sezioni dei campioni conferma l'esistenza di un meccanismo localizzato di corrosione (fig.12). All'interno dello strato alluminizzato, ottenuto su ciascuna delle leghe studiate, si osservano zone di forma globulare fortemente alterate circondate dal coating in apparenza scarsamente modificato. Infine si riscontrano cricche estese in ogni parte dello strato, che, costituendo vie preferenziali per la penetrazione dei sali, giustificano l'irregolarità con cui si verifica l'attacco (fig.12).

L'analisi SEM-EDS effettuata in vari punti dello strato superficiale conferma la disomogeneità del medesimo in termini di composizione chimica. Infatti, nelle zone maggiormente alterate del coating sono state riscontrate elevate concentrazioni di cloro (fino al 30% in peso), mentre questo elemento è assente o quasi completamente assente in altre parti dello strato superficiale. L'analisi di diffrazione di raggi X della superficie delle palette (indipendentemente dalla composizione della lega utilizzata per la fabbricazione del componente) evidenzia la formazione in seguito ai test di corrosione di un cloruro misto di sodio e cromo (fig.13). Pertanto, quest'ultimo elemento sembra essere particolarmente reattivo nei confronti dei cloruri; inoltre, la sua distribuzione non omogenea all'interno dello strato alluminizzato è coerente con la presenza di zone di reazione disposte a macchie di leopardo e sovente posizionate nella parte più interna del coating.

L'esame microscopico e microanalitico dei campioni al di sotto dello strato di alluminizzazione pone in evidenza una significativa differenza di comportamento tra le leghe policristalline e la lega CMSX-4. Infatti, nel primo caso si osservano ampie zone alterate che si estendono al di sotto dello strato superficiale mentre la lega single-crystal presenta un'interfaccia continua e ben definita tra strato alluminizzato e substrato metallico (fig.14).

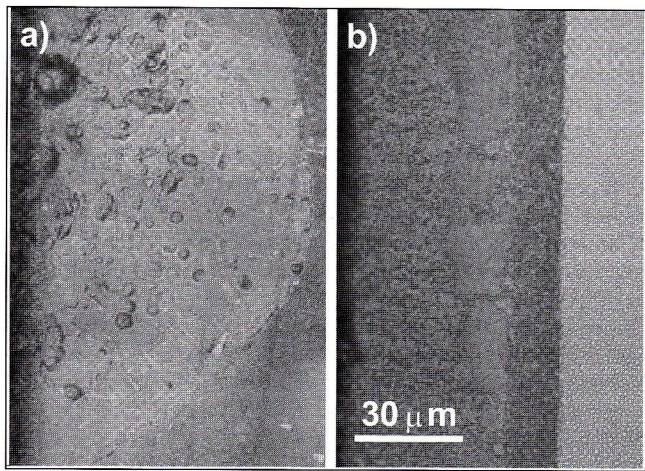


Fig.14 Effetto dell'attacco con sali fusi su strato alluminizzato e matrice di: a= palette in lega Renè 80; b= palette in lega CMSX-4.

Fig.14 Detrimental effect of molten salts attack on surface layer and bulk of: a= Renè 80 blades; b= CMSX-4 blades.

CONCLUSIONI

Mediante trattamento di alluminizzazione "Above Pack" e di diffusione è stato realizzato un coating protettivo su palette di turbina prodotte con superleghe a base nichel Renè 77 e 80 (policristalline) e CMSX-4 (monocristallina).

Lo strato superficiale, spesso 70-80µm, è costituito principalmente dalle fasi β (nella parte esterna) e γ'. Altre fasi minoritarie possono formarsi nella parte più interna del coating in presenza di concentrazioni sufficientemente elevate di alcuni elementi leganti: fase σ, Ni₃Ta e Co-Ta. I metalli di transizione Cr, Mo, W, Ta, Ti e Re retrodiffondono verso il cuore del materiale durante il processo di alluminizzazione, concentrandosi nella parte più interna del coating o all'interfaccia tra strato superficiale e matrice (Re e Ta).

Lo strato alluminizzato offre un'eccellente protezione dall'ossidazione, poiché trattamenti prolungati in aria a 1050°C alterano unicamente la parte più esterna del coating. Sulla superficie delle palette si forma un sottile strato (4-5µm) di allumina mentre la fase β si impoverisce di alluminio trasformandosi progressivamente in γ'.

Mentre il processo ossidativo interessa solo la superficie del materiale, la prolungata esposizione a temperatura elevata causa significative modificazioni microstrutturali del cuore del componente: crescita del grano della fase γ e precipitazione intergranulare di fasi ricche di cromo (solo nel caso delle leghe policristalline), crescita e coalescenza dei grani di γ'.

Gli strati superficiali ottenuti mediante alluminizzazione sono scarsamente resistenti all'attacco di miscele di sali fusi (cloruro e solfato di sodio).

Dopo poche ore a 950°C il coating appare danneggiato per la formazione di cricche e di zone di reazione, disposte in modo casuale e contenenti elevate percentuali di cloro e cromo.

Nel caso delle leghe policristalline Renè 77 e Renè 80 l'attacco si manifesta localmente anche nella lega sottostante allo strato protettivo, mentre la matrice delle palette in lega CMSX-4 non subisce danneggiamenti, probabilmente sia per l'assenza di bordi di grano sia per il ridotto contenuto di cromo e la presenza di renio, che ostacola i processi diffusivi.

RINGRAZIAMENTI

Gli autori desiderano ringraziare il Dr. G. Zanon e la Dr.ssa F. Taricco di Fiat Avio per aver fornito i materiali e per l'utile discussione.

Bibliografia

1. C. R. Brooks, "Heat Treatment, Structure and Properties of Nonferrous Alloys", Pub. by ASM, Metals Park, Ohio (USA), 1982, pp.139-227.
2. M. Durand-Charre, "The Microstructure of Superalloys", Pub. by Overseas Publishers Association, Amsterdam B.V., 1997.
3. M. Gell., D.N. Duhl, D.K Gupta., K.D. Sheffer, "Advanced superalloy airfoils", Journal of metals, July (1987), 11-15.
4. R. C. Pennefather, "The microstructure, mechanical properties and coatibility of diffusion brazed CMSX-4 single crystal", International Gas Turbine and Aeroengine Congress & Exhibition, Birmingham (UK), June 10-13, (1996), paper ASME 96-GT-467, 18pp.
5. R. W. Broomfield, M. C. Thomas, K. Harris, "Development and turbine engine performance of three advanced rhenium containing superalloys for single crystal and directionally solidified blades and vanes", International Gas Turbine and Aeroengine Congress & Exhibition, Orlando (USA), June 2-5, (1997), paper ASME 97-GT-117, 15pp..
6. R. W. Broomfield, M. C. Thomas, K. Harris "Development and turbine engine performance of advanced rhenium containing superalloys for single crystal and directionally solidified airfoils", in "Rhenium and Rhenium alloys", Ed. B. D. Bryskin, The Mineral, Metals & Materials Society, (1997).
7. G. L. Erickson., "New third generation single crystal casting superalloy", JOM, 47, (1995), 36-45.
8. M. D. Fitzpatrick, G. L. Erickson, G. DeBoer, "Design of a high efficiency industrial turbine blade utilizing third generation single crystal alloy CMSX-10", Gas Turbine & Aeroengine Congress & Exhibition, Orlando (USA), June 2-5, (1997), paper ASME 87-GT-429, 9pp..
9. T. Khan, P. Caron, "Development of a new single crystal superalloy for industrial gas turbine blades", Proc. of Conference on High Temperature Materials for Power Engineering, Sept. 24-27 1990, Pub. by Kluwer Academic Publishers Group, Dordrecht, The Netherland, (1990), p. 1261.
10. E. S. Bartlett, "Oxidation protective coatings for superalloy and refractory metals", Metals Handbook ninth edition, pub. by ASM (1992), Vol. 5, p. 375-380.
11. P.S. Korinko, M.J. Barber, M. Thomas, "Coating characterization and evaluation of directional solidified CM186LC and single crystal CMSX-4", International Gas Turbine and Aerospace Congress & Exhibition, Birmingham (UK), June 10-13, (1966), paper ASME 96-GT-426, 8pp.
12. Z. Mutazim, J. Kimmel and W. Brentnall, "Effect of alloy composition on the performance of diffusion aluminate coatings", International Gas Turbine and Aerospace Congress & Exhibition, Stockholm (Sweden), June 2-5, (1998) paper ASME 98-GT-401, 6pp.
13. R. Bianco, A. Rapp, J.L. Smialek, "Chromium and reactive element modified aluminate diffusion coating on superalloys: environmental testing", J. Electrochem. Soc., 140, (1993), 1191-1203.
14. W.D. Brentnall, J.M. Aurrecoechea, C.M. Rimliger, K. Harris, G.L. Eriksson and J.B. Wahl, "Extensive industrial gas turbine experience with second generation single crystal alloy turbine blades", International Gas Turbine and Aerospace Congress & Exhibition, Orlando (USA), June 2-5, (1997), paper ASME 97-GT-427, 7pp.
15. L.A. Cornish, M.J. Witcomb, "A metallographic study of the Al-Ni-Re phase diagram", J. Of Alloys and Compounds, 291 (1999), 145-166.
16. Properties of superalloy, Metals Handbook ninth edition, pub. by ASM (1990), Vol. 2.

SUITABILITY OF ALUMINIZING FOR PROTECTION OF NICHEL SUPERALLOYS TURBINE BLADES IN OXIDATIVE AND CORROSIVE ENVIRONMENTS

Three kinds of turbine blades (made by casting Renè 77, Renè 80 and CMSX-4 nickel based alloys) were submitted to an above pack aluminizing treatment. The suitability of this surface coating for preventing high temperature oxidation and hot salt corrosion was investigated. Oxidation tests were performed in air at 1050°C for 500 and 1000 h; salt corrosion at 950°C was studied by using a NaCl+Na₂SO₄ mixture. The microstructure of aluminized blades before and after these tests was compared by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and electron probe microanalysis. The composition of both coating and metal substrate was assessed in terms of phases present and concentration profiles of chemical elements. The oxidation treatments merely changed the structure of the more external part of the aluminide diffusion coating: a thin alumina layer (4-5µm thick) formed and the consequent aluminium depletion in the β (Al-Ni type) phase resulted in the formation of the intermetallic γ (Ni₃Al type). As oxidation treatments involved long-term exposition at high temperature the metal substrates underwent variations in microstructure too.

Grain growth of γ matrix and grain boundaries segregation of precipitates with a high content of Cr, Ti, W and Mo were observed to occur in Renè 77 and Renè 80 alloys. Coarsening and coalescence of γ were always observed. The aluminide diffusion coating suffered of strong degradation due to hot salt corrosion: reaction zones randomly placed and cracks were observed in all the parts of surface layers after the treatment with molten salts. Moreover, detrimental reactions affected the metal substrate too in the case of Renè 77 and Renè 80 alloys, while the CMSX-4 blade matrix was not damaged.

Experimental

The chemical composition and the main mechanical properties of the alloys used for blade processing are compared in tables 1 and 2, respectively. Renè80 alloy, contrary to Renè 77 alloy, contains W and Hf and shows an enhanced percent of Ti. CMSX-4 is a single-crystal alloy with a rather low chromium percentage, but containing 3 and 6.5 wt. % of rhenium, and tantalum respectively. Rhenium is considered suitable for improving the blade creep behaviour during service at high temperatures. This element has been found to retard the γ particle coarsening by hindering aluminium diffusion [2, 8].

Turbine blades were submitted to homogenizing treatments. The solution treatment conditions adopted for CMSX-4 are scheduled in table 3; Renè 80 and Renè 77 blades were kept at 1150°C for 3h, then cooled at 980°C and held at this temperature for 1h. The three kinds of blades were submitted to above pack aluminizing in the following conditions: insertion of blades and solid reagents (aluminium fluoride 1%-aluminium needles 4%-aluminium oxide 95%) in the treatment oven at 700°C, degassing and washing with argon, holding for 2h at 960°C. A subsequent diffusion treatment was carried out under argon (0.4mbar) at 1080°C for 8h. Some turbine blades were held at 1050°C in calm air for 500 or 1000 h.

A sodium sulphate and sodium chloride mixture (3:1 weight ratio) were deposited on the surface of other specimens, which were then held at 950°C for 24 h.

The blade microstructure was investigated by XRD (Philips PW3021, Cu K_α radiation) and SEM-EDS (Philips 515-EDS PV9900).

Results and discussion

Aluminized blade microstructure

A surface layer 70-80µm thick grew on the surface of Renè 77, Renè 80 and CMSX-4 blades after pack aluminizing and diffusion (fig. 1). The substrate microstructure is shown in figures 2 and 3. All the blades under investigation had a γ+γ' matrix, with different volume fractions of γ' (higher in the case of CMSX-4 with respect to Renè 80 and 77). Renè 77 and Renè 80 alloys showed rather coarse γ crystals (frequently greater than 100µm) while CMSX-4 is a single crystal alloy. XRD analysis, carried out on the Renè 77 blade surface and repeated after progressive removal of part of the surface coating, showed that the aluminide diffusion layer contains β phase (NiAl type) in the more external part and a mixture of β and γ' (Ni₃Al type) near the metal substrate (fig.4a,b,c). The intermetallic Al₃Ni₂ was not detected; actually, it has been reported [2] that this phase may form during aluminizing but undergoes decomposition during diffusion treatment. It was observed that the position in the XRD patterns of peaks belonging to β phase changes with the distance from the blade surface, which means that its chemical composition changes too (tab.3). The aluminium content of β decreased moving towards the scale-substrate interface. Similar coatings (containing β+γ') grew on the surface of Renè 80 and CMSX-4 blades also. However, the (Cr,Mo)_x(Ni,Co)_y-σ phase was detected in the coating obtained on the Renè 80 surface, due to the higher content of Cr, Mo and W in this alloy (fig.4 patterns d and e). The presence of tantalum in the CMSX-4 alloy resulted in the formation of Ni₃Ta and Co-Ta phases inside the surface coating (fig.4 pattern f).

The curves of elemental concentration versus depth obtained by SEM-EDS analyses strengthened the XRD results. The aluminium concentration within the surface coatings progressively decreases with the distance from the surface, while the nickel concentration changes in the opposite way (fig. 5 and 6). The transition metals were almost completely absent in the more external part of surface layers (mainly made of β phase), but accumulated inside the coating near the interface with the metal substrate. This behaviour is shown in fig. 5 for Cr, Mo, W and Ti contained in Renè alloys and in fig. 7 for the metals present in CMSX-4 alloy (Cr, W, Ti, Ta and Re). A very high concentration of rhenium was observed just below the coating of the CMSX-4 blade; very likely this accumulation of rhenium is suitable for slowing down aluminium diffusion towards the blade surface during high temperature oxidation treatments [8].

Oxidation tests

Long-period (500 or 1000 hours) oxidation treatments at 1050°C did not appreciably affect either the morphology or the thickness of the aluminide coatings (fig.1b,c). However, these treatments resulted in some changes of sample surface composition. The long-term exposure at high temperature had two harmful effects on the substrate microstructure: coarsening and coalescence of γ' precipitates (fig.8) and precipitation at the grain boundaries (in the case of Renè 77 and Renè 80 only) of phases with a high content of heavy metals (fig.9). SEM-EDS analysis showed that these last precipitates were very rich in Cr, Ni, Co, Ti, W and Mo, which is consistent with the formation of the so-called "topologically close packed" intermetallics σ or μ.

XRD showed that during oxidation an alumina layer 4-5µm thick formed on the blade surfaces, which caused the contemporaneous aluminium depletion in β phase and its progressive transformation to γ' (fig.10). Contrary, XRD allows to assess that the composition of the internal part of the coatings

was unchanged after oxidation treatments. This part of the surface layer contained the following phases: β and γ' (in the case of Renè 77 coating); β , γ' and σ (for Renè 80 coating); β , γ' and tantalum-rich phases (for CMSX-4 coating). In the same manner, only little variations were observed in concentration curves after oxidation: aluminium percent increases where alumina film forms, back diffusion of heavy metals towards the coating-matrix interface further goes on (fig. 11). Also Cr and Ti participate in the formation of the surface thin oxide film. Conclusively, aluminide diffusion coatings are effective for preventing oxidation of all the kinds of turbine blades under investigation. Oxidation treatments chiefly result in the formation of a thin alumina surface film (which is prone to exfoliation); however, holding at high temperature causes detrimental changes in matrix microstructure like grain growth and grain boundary precipitation.

Hot salt corrosion test

Severe corrosion of the aluminide diffusion coating happened already after 24h during the treatment with molten salts carried out at 950°C. The chemical etching happened in a not homogeneous way, causing the formation of several reaction zones randomly placed in each part of the coating (fig.12). In addition, several cracks grew inside the surface layers. SEM-EDS analyses showed that the reaction zones contained high percents of chromium and chlorine; Na_2CrCl_4 was identified as a reaction product by XRD (fig.13). In the case of CMSX-4 blades only the surface coating underwent corrosion, while in Renè 77 and Renè 80 blades also the matrices were damaged during this test. The different corrosion behaviour of turbine blades processed by using different nickel alloys may be tentatively related with their chemical composition. For instance, high chromium percentages seem favour corrosion, because this element widely takes part in the reaction with sodium chloride, while accumulation of rhenium just below the surface coating could improve corrosion resistance by hindering diffusion phenomena.

Conclusions

Aluminide coatings 70-80µm thick were obtained by pack aluminizing and diffusion on the surface of three kinds of turbine blades (made of Renè 77, Renè 80 and CMSX-4 alloys, respectively).

These coatings mainly contained $\beta+\gamma'$, the volume fraction of γ' increasing with the distance from the blade surface. Alloying elements (different from Ni and Co) during this surface treatments underwent back diffusion towards the metal substrate. For this reason the formation of σ phase (containing high percentages of Cr, Mo and Ti) or of Ni_3Ta and Co-Ta precipitates was observed in the more internal part of the coatings, respectively grown on Renè 80 or CMSX-4 substrates. Furthermore, high concentration of Ta and Re were detected in the metal matrix of CMSX-4 blade, just below the interface with the surface coating.

All the surface coatings were highly effective for preventing oxidation in air at 1050°C. Oxidation treatments, carried out for periods up to 1000 hours, only resulted in the formation of a thin (4-5µm) alumina layer on the blade surface; the simultaneous aluminium depletion in the part of the coatings close to the surface caused the transformation of β phase to γ' .

As oxidation treatments involved long-period exposure at 1050°C, some detrimental phenomena were observed at the blade core: coarsening and coalescence of γ' grains and segregation at the grain boundaries (in the case of Renè 77 and 80 only) of precipitates containing Ni, Cr, Mo and W. Salt corrosion at 950°C strongly changed the coating microstructure. Cracks and reaction zones, showing a high content of Cr and Cl, formed in all the parts of the surface layers.

The compound Na_2CrCl_4 was identified as a reaction product.

The salt corrosion affected only the surface coating of CMSX-4 blades, while also the metal substrate suffered of salt etching in the case of Renè 77 and Renè 80 blades.