



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

FACOLTÀ DI INGEGNERIA CIVILE ED INDUSTRIALE

DOTTORATO DI RICERCA IN INGEGNERIA DEI MATERIALI E DELLE
MATERIE PRIME (XXV CICLO)

*RIVESTIMENTI TERMOSPRUZZATI PER BARRIERE
TERMICHE DI NUOVA CONCEZIONE*

TUTOR

PROF. TEODORO VALENTE

DOTTORANDO

FRANCESCO MARRA

ANNO ACCADEMICO 2011-2012

A papà...

Introduzione	5
Barriere termiche per impieghi aerospaziali.....	8
1.1 Sistemi di propulsione aeronautica	8
1.2 Il rientro in atmosfera.....	17
1.3 L'approccio multistrato per i rivestimenti TBC.....	26
La termospruzzatura	33
2.1 I rivestimenti	35
2.2 Tecniche di termospruzzatura	44
I rivestimenti – layer antiossidante.....	60
3.1 ZrB_2 -SiC-MoSi ₂	60
3.2 Rivestimenti UHTC ZrB_2 -SiC ad alto tenore di SiC	86
Bibliografia.....	111
I rivestimenti – layer di isolamento termico	113
4.1 Zirconia parzialmente stabilizzata Ittria (YSZ).....	113
4.2 Zirconati di La e Ce.....	148
Bibliografia.....	209
I rivestimenti – <i>bond coat</i>.....	210
5.1 Molibdeno termospruzzato	210
5.2 Il sistema Mo-Si-B	226
Bibliografia.....	258
Modelli numerici di TBC per veicoli da rientro spaziale	260
6.1 Proprietà dei materiali	260
6.2 Descrizione del problema agli elementi finiti	283
6.3 Definizione del modello FEM.....	286

6.4	Analisi dei risultati numerici	295
Modelli numerici di TBC per palette di turbina aeronautiche		331
7.1	Modelli geometrici delle TBC	331
7.2	Analisi dei risultati numerici	341
Conclusioni		392

Introduzione

La realizzazione di rivestimenti realizzati mediante la tecnologia della termospruzzatura plasma è ormai una tecnica consolidata nell'ambito della protezione dagli ambienti aggressivi.

In ambito aeronautico ed aerospaziale questa protezione è declinata soprattutto come protezione dalle alte e altissime temperature (fino a 2000 °C), in associazione con tutta una serie di fenomeni sinergici di corrosione, ossidazione, erosione da cui devono essere protetti i componenti rivestiti, come le palette di turbina.

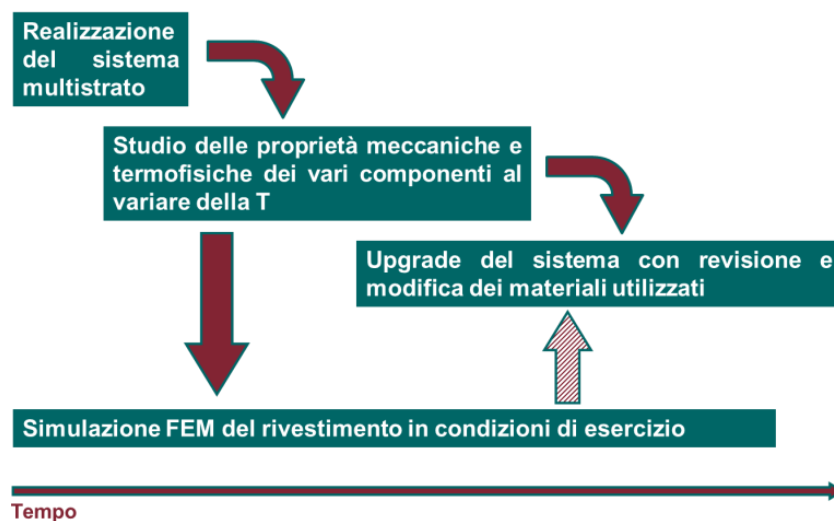
Negli ultimi tempi, i sistemi ceramici o metallo-ceramici che rappresentano lo stato dell'arte in questa tipologia di applicazioni, sembrano essere vicini al limite dello sviluppo: la richiesta di sempre maggiori prestazioni, per esempio in termini di massime temperature di esercizio raggiungibili, mette a dura prova i migliori TPS (*Thermal Protection System*) disponibili.

Il Laboratorio di Ingegneria dei Materiali e delle Superfici (LIMS), ha ormai negli anni accumulato un consistente know-how su questi temi, in termini di progettazione, sviluppo produzione e caratterizzazione di barriere termiche realizzate via *Plasma Spray*.

Nel progetto di Dottorato presentato è stata ideata e presentata una innovativa configurazione multistrato di TPS di questo tipo, potenzialmente idonea sia ad un'applicazione in ambito propulsivo (rivestimento di palettature di turbine, camere di combustione, ugelli), sia come protezione termica per veicoli da rientro riutilizzabili, della classe dello Space Shuttle, ormai in pensione.

L'articolazione concettuale del lavoro è riassunta nello schema seguente:

- i. dapprima una fase preliminare volta a verificare la realizzabilità del sistema ideato;
- ii. quindi una estesa campagna di produzione e caratterizzazione dei materiali componenti del sistema per valutarne le proprietà, specie al variare della temperatura;
- iii. il database dei materiali così realizzato viene utilizzato per una campagna di simulazione numerica necessaria da un lato a ottimizzare la struttura del sistema, dall'altro a valutarne le prestazioni in condizioni simili a quelle di esercizio;
- iv. gli output delle fasi ii e iii vengono usati per individuare, produrre e testare materiali più performanti rispetto a quelli della fase ii;
- v. viene prodotto il sistema aggiornato, realizzato con il patrimonio di conoscenze teoriche, sperimentali e simulative delle fasi precedenti.



Il presente elaborato è così strutturato:

- Nel primo capitolo vengono introdotte sommariamente le due applicazioni cui fanno riferimento le TPS di nostro interesse, viene inoltre introdotto il sistema multistrato ideato.

- Nel secondo capitolo si presenta una breve panoramica delle tecniche di termospruzzatura e si trattano i rivestimenti realizzati con questa tecnologia, con una particolare attenzione alle peculiarità di questo tipo di materiali.
- Il terzo, quarto e quinto capitolo entrano nel vivo della fase sperimentale, ognuno di essi è dedicato ad uno dei tre componenti funzionali del sistema proposto ed è diviso in due parti: nella prima parte viene prodotto e caratterizzato il materiale “standard”, rappresentativo dello stato dell’arte; nella seconda parte si introduce un materiale innovativo possibile candidato a sostituirlo e si conduce una più o meno estesa campagna sperimentale per valutarne le caratteristiche.
- Il sesto e il settimo capitolo sono dedicati alla patrimonializzazione del database costruito nei capitoli precedenti e alla conduzione delle simulazioni numeriche.

Capitolo 1

Barriere termiche per impieghi aerospaziali

Il settore aeronautico e spaziale nella sua globalità è uno dei comparti industriali più “affamati” di nuovi materiali e tecnologie. L’esigenza di sempre maggiori prestazioni, coniugata con la necessità di fare fronte a vincoli sempre più stringenti in termini di costi, peso, inquinamento, sicurezza e quant’altro, genera una continua spinta a trovare soluzioni innovative e più performanti per le applicazioni più disparate.

Questo è ancora più vero nell’ambito dello sviluppo di materiali innovativi che ha nel settore aeronautico e aerospaziale uno dei più esigenti fruitori.

Nell’ambito dei materiali per la protezione termica, due sono sostanzialmente le applicazioni più importanti: da un lato i sistemi propulsivi aeronautici, essenzialmente turbogetti, un’applicazione ormai matura e diffusa che impone però sempre maggiori vincoli progettuali e di costo; dall’altra parte si pongono i sistemi di protezione per i veicoli da rientro spaziale, in cui il costo non è certamente (ancora) un vincolo sostanziale, ma che richiedono una affidabilità e una accuratezza di progettazione che non contempla il minimo errore, pena il verificarsi delle sciagure che tutti ricordano.

1.1 Sistemi di propulsione aeronautica

Uno dei principali parametri per la scelta dei materiali nel settore aeronautico ed aerospaziale è senza dubbio la leggerezza, che diventa il fattore discriminante quando si siano raggiunte le specifiche di resistenza..

A bordo dei primi velivoli, la altissima percentuale di leghe leggere era connessa alle basse temperature medie di esercizio dei motori alternativi ed alle relativamente modeste velocità di crociera. Con l’introduzione e lo sviluppo di propulsori a reazione, le temperature interne sono progressivamente aumentate così come le velocità, con una inevitabile espansione

dell'ambiente operativo. Per le parti termicamente sollecitate, alle leghe leggere sono subentrate le leghe in titanio, quindi le superleghe nickel-cobalto, più adatte alle alte temperature ma nello stesso tempo più pesanti. Inoltre l'ambiente operativo incide non poco su durata ed efficienza delle leghe attuali: ai problemi termici e meccanici sono strettamente legati quelli di corrosione/erosione; basti pensare infatti ai prodotti di combustione che transitano attraverso gli stadi di turbina e nell'ugello. La Figura 1.1 mostra un turboreattore, si riconoscono i 17 stadi assiali del compressore, la camera di combustione, la turbina a tre stadi, il post-bruciatore, e l'ugello di spinta a sezione variabile per adattarsi alle diverse condizioni di efflusso del gas.

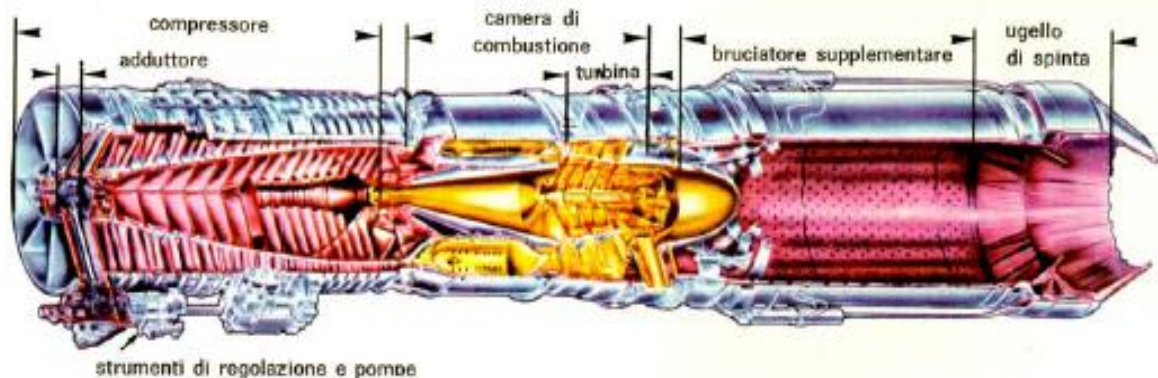


Figura 1.1 Spaccato di un moderno turboreattore per impieghi aeronautici

La temperatura del gas all'entrata della turbina rappresenta uno dei parametri più importanti nella determinazione della potenza specifica, del peso specifico e dell'efficienza di un motore. Durante gli ultimi 20 anni la temperatura del gas in ingresso è passata dai 1200-1300 K ai 1700-1800 K (Figura 1.2).

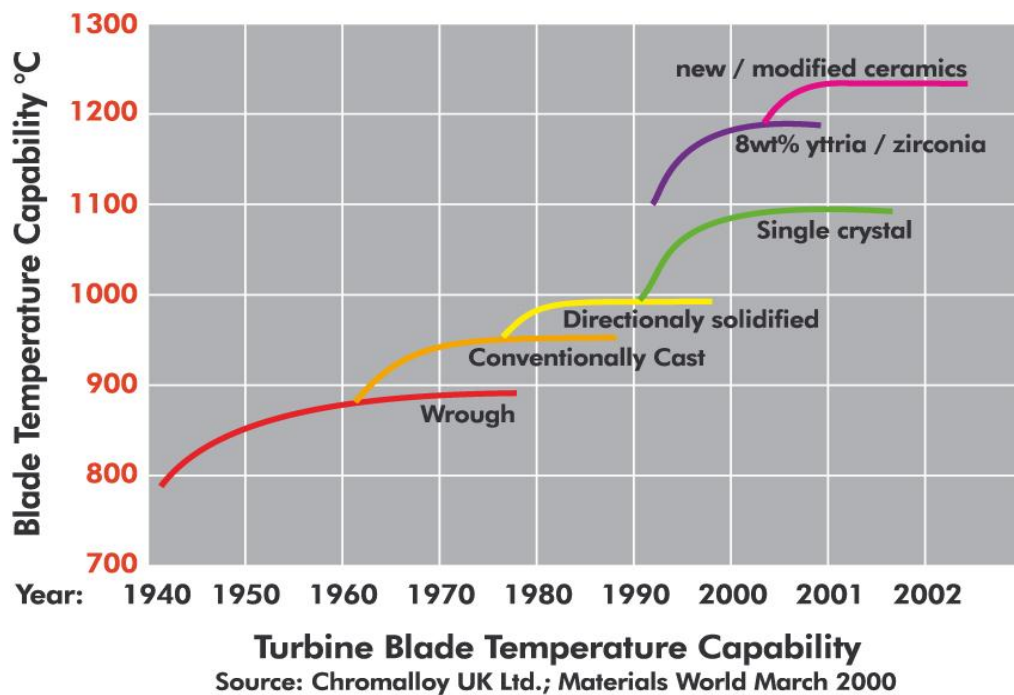


Figura 1.2 Andamento della temperatura dei gas all'ingresso in turbina

Grazie alla disponibilità di materiali adatti a sopportare le crescenti temperature di ingresso dei gas in turbina, i motori aeronautici hanno quadruplicato (dalla prima turbina Henkel del 1939) il loro rapporto spinta/peso con un consumo specifico praticamente dimezzato.

Il grafico qualitativo di Figura 1.3, permette di capire come, attualmente, l'aumento o il semplice mantenimento di alte temperature è possibile non tanto attraverso l'introduzione di nuove leghe, quanto attraverso l'impiego di rivestimenti protettivi tra la lega da proteggere e l'ambiente esterno. In particolare il grafico si riferisce all'impiego di barriere termiche ceramiche all'interno di turbine e combustori, ma è generalizzabile anche all'ambito delle protezioni esterne dei velivoli.

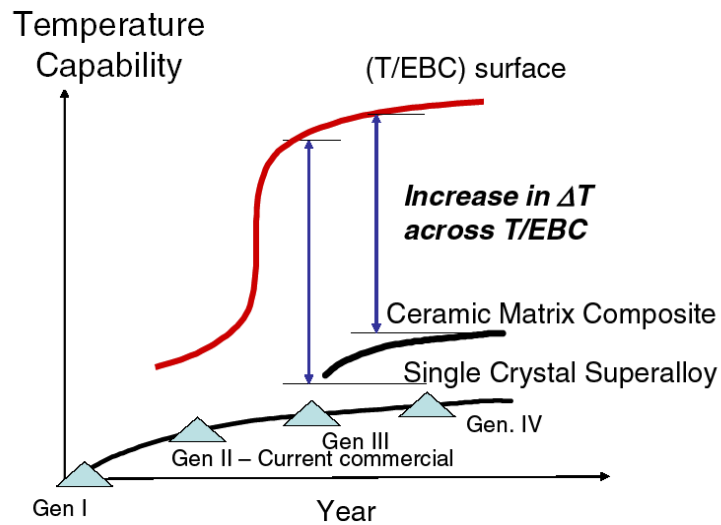


Figura 1.3 Aumento delle prestazioni con l'adozione di barriere termiche ceramiche (T/EBC)

Problemi termici per l'apparato propulsivo e stato dell'arte per le TBC

L'efficienza termica di una turbina a gas dipende strettamente dalla temperatura di esercizio. Dall'efficienza termica di Carnot, espressa attraverso l'equazione

$$\eta_{th} = 1 - \frac{T_a}{T_p} \quad (1.1)$$

dove:

T_a = temperatura dell'ambiente esterno,

T_p = temperatura del processo,

si deduce facilmente che ogni possibile suo incremento passa attraverso un aumento della temperatura di combustione. Le superleghe tuttavia presentano limiti invalicabili di resistenza alle alte temperature, con dei valori massimi raggiungibili prima del decadimento delle proprietà meccaniche, che si aggirano intorno a 1100 °C.

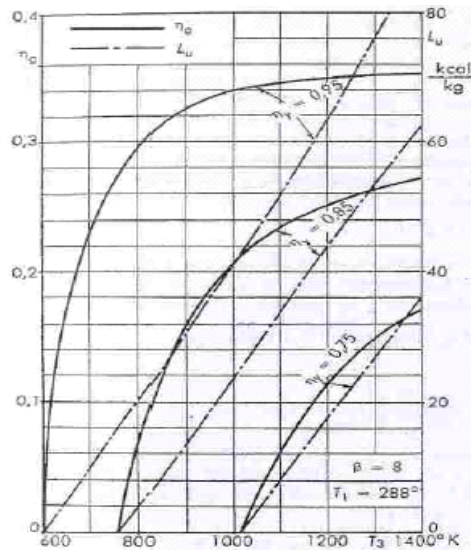


Figura 1.4 Rendimenti dell'impianto in funzione della temperatura di ingresso in turbina

La camera di combustione, il *liner*, i *flame holder* ed i primi stadi di turbina (statorici e rotorici) sono le parti termicamente più sollecitate. Difatti, l'impiego di superleghe specifiche per le alte temperature si concentra in queste zone (Figura 1.5).

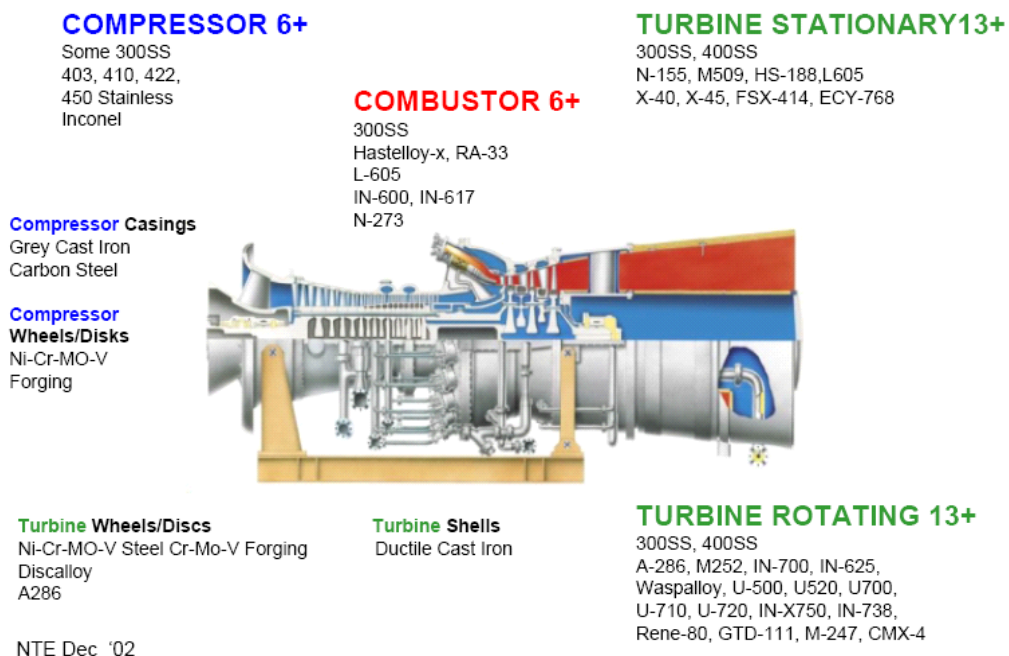


Figura 1.5 Leghe per turbina aeronautica

Al fine di contenere il divario tra le temperature tipiche del *core* della fiamma e quelle di lavoro dei materiali in uso, si è costretti ad allontanarsi dal rapporto di miscela stechiometrico rimanendo in eccesso di ossidante con temperature adiabatiche di fiamma nettamente inferiori. Ciò comporta ovviamente un netto peggioramento delle prestazioni del sistema propulsivo.

Per consentire in qualche modo l'operatività del motore a temperature il più possibile sostenute, salvaguardando la vita dei componenti, si cerca nel progetto del sistema di abbassare la temperatura di esercizio del componente (es. paletta di turbina), per perseguire questo scopo si adoperano due modalità diverse:

Progettazione e installazione di sistemi di raffreddamento integrati (sistemi di fori di ventilazione nel *liner*, doppie camere, canalizzazioni di raffreddamento nelle palette);

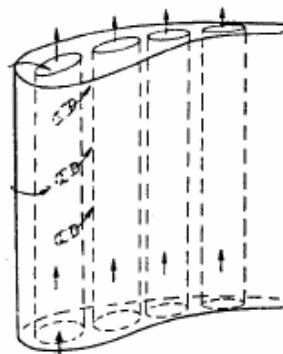


Figura 1.6 Sistema di canali interni di raffreddamento

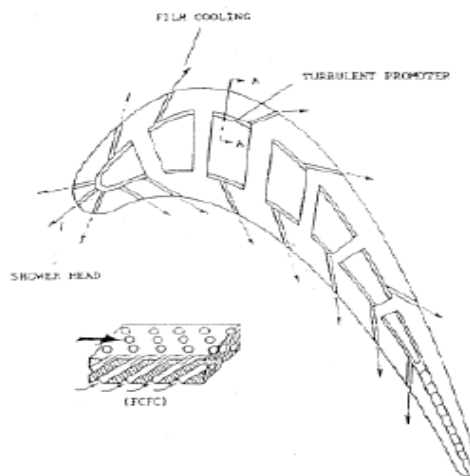


Figura 1.7 Raffreddamento per *film* cooling



Figura 1.8 Esempio di paletta rivestita

Ricoprimento dei componenti in questione con strati di barriera termica (TBC *Thermal Barrier Coatings*).

La differenza sostanziale tra le due filosofie progettuali sta nel fatto che i sistemi di raffreddamento cercano di incrementare il flusso termico uscente dal sistema, senza influire sostanzialmente su quello entrante, mentre le barriere termiche puntano ad ostacolare il flusso entrante, in tal modo il substrato “vede” un ambiente meno aggressivo (in questo filone si inseriscono anche i sistemi, come il *film cooling*, che cercano di creare un strato di fluido freddo sulla superficie del componente per confinare i gas caldi non a diretto contatto con le superfici).

Ognuna di queste tecniche presenta vantaggi e svantaggi che portano alla scelta di utilizzarle singolarmente o in congiunzione, così da sfruttare i vantaggi di ciascuna:

Tecnologia	Raffreddamento attivo	Barriera termica
Pro	<ul style="list-style-type: none"> • Non ha praticamente influenza sul peso; • permette regolazioni a seconda delle necessità operative; • ha una vita utile pari a quella del componente. 	<ul style="list-style-type: none"> • Costi ridotti; • possibilità di progettarela indipendentemente dal componente (entro certi limiti...); • possibilità di sostituzione senza sostituire tutto il componente; • capacità di protezione anche contro ambienti aggressivi.

Contro	<ul style="list-style-type: none"> • Comporta uno spillamento dal compressore con conseguente riduzione del rendimento; • necessita di una progettazione strettamente integrata a quella del componente; • non può operare in condizioni molto diverse da quelle per cui è progettato; • richiede sistemi supplementari (condotti, sistema di controllo, ecc.) 	<ul style="list-style-type: none"> • Aumento di peso, maggiori forze centrifughe; • sensibilità agli ambienti erosivi; • rischi connessi a eventuali distacchi catastrofici e improvvisi di parte del rivestimento.
---------------	--	--

Tabella 1.1 Confronto tra sistemi di protezione termica

In mancanza di leghe innovative, con temperature di fusione ancora più elevate, l'esigenza dello sviluppo ulteriore delle barriere termiche nasce dalla necessità di ristabilire una soddisfacente efficienza termica, attraverso un innalzamento della T_p , prolungando contemporaneamente la vita dei componenti e minimizzando le perdite connesse col sistema di raffreddamento. Sperimentalmente si è constatato che una barriera termica spessa 125 μm permette di abbassare di circa 190 °C la temperatura di parete del lato metallico, consentendo una diminuzione della portata di aria di raffreddamento del 50%. È chiaro che una combustione più efficiente è anche vantaggiosa in termini di risparmio di carburante che per l'esempio sopra, può raggiungere il 12 %. La vita dei componenti è a sua volta incrementata, non solo per la riduzione dei carichi termici, ma anche per la protezione offerta dai rivestimenti contro ossidazione, corrosione ed erosione.

La struttura di una classica barriera termica per motori aeronautici si compone di due strati di diversa composizione, come dalla Figura 1.9

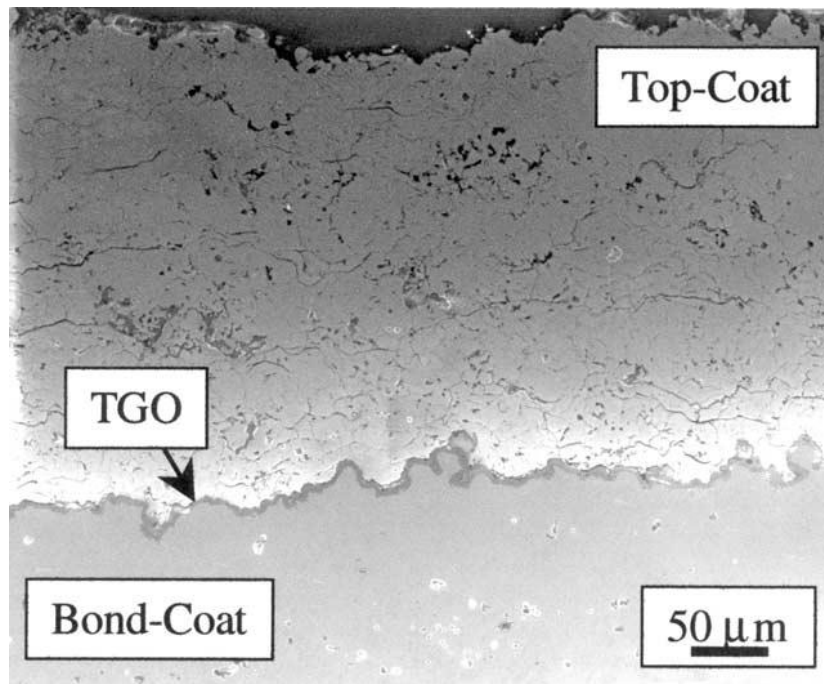


Figura 1.9 *Bond-coat* (NiCoCrAlY) e *top-coat* (YSZ) di una barriera termica

Perché una barriera termica svolga con successo il proprio lavoro, deve aderire perfettamente al componente metallico; l'insorgere di sforzi interni può tuttavia criccare il rivestimento lasciando scoperto il substrato. Uno dei principali motivi dell'esistenza di sforzi interni, oltre allo stato tensionale residuo causato dai processi di termodeposizione, quali ad esempio il *plasma spray*, è la non ottimale compatibilità tra i coefficienti di espansione termica dei due materiali. Il *bond-coat*, frapponendosi tra le due superfici ed avendo un coefficiente di espansione termica intermedio, consente di limitare gli sforzi all'interfaccia, ma non solo: concorre enormemente ad una migliore adesione top-coat-substrato e costituisce un'importante barriera contro l'ossidazione. Non ha il compito di garantire protezione termica, che spetta principalmente allo strato esterno.

1.2 Il rientro in atmosfera

Una delle fasi più critiche in una missione spaziale orbitale o interplanetaria è rappresentata dal rientro in atmosfera: durante il rientro, le strutture del velivolo sono sottoposte a elevatissimi flussi termici a causa della grande quantità di energia cinetica e potenziale da dissipare per permettere l'atterraggio del velivolo. Per molto tempo sono state usate navette progettate per rientro balistico, cioè sottoposte, durante il rientro, solo alla forza peso e alla resistenza dell'aria, e anche dopo l'introduzione dello Space Shuttle, caratterizzato invece da un rientro "portato", si fa ancora uso delle navette russe Sojuz, a carattere balistico (Figura 1.10). In questo capitolo si analizzano le problematiche legate ai 2 tipi di rientro, con particolare attenzione al rientro portato, verso il quale si sta spostando tutta la ricerca nell'industria aerospaziale.

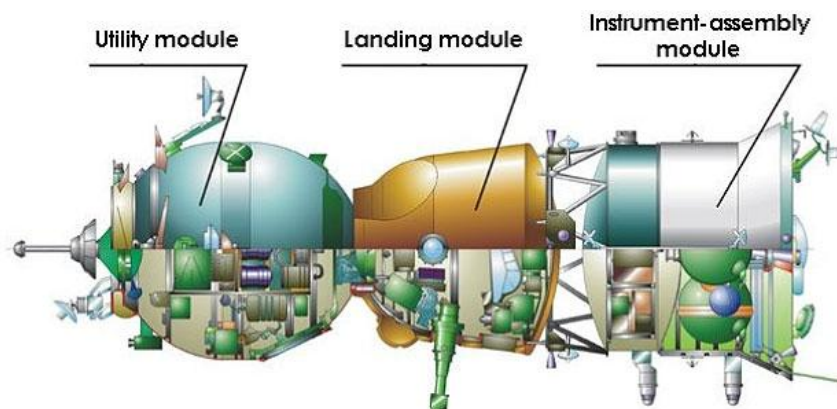


Figura 1.10 Navetta russa Sojuz

Il Rientro Portato

In un rientro in atmosfera di tipo balistico, il corpo (cioè la navetta) è soggetto solo alla forza peso e alla resistenza dell'aria: ne consegue che la traiettoria di rientro deve essere stabilita a monte, ed essa è percorsa generalmente in un tempo di circa 3 minuti. In soli 3 minuti il corpo deve dissipare completamente, sotto forma di calore, tutta l'energia cinetica e potenziale che lo caratterizza nella fase immediatamente precedente al rientro, e ciò porta a elevatissimi flussi termici che interessano la sua superficie. Per garantire l'incolumità dei passeggeri è necessario smaltire i flussi termici evitando il riscaldamento eccessivo della navetta, e ciò è realizzabile

tramite l'uso di schermi ablativi, cioè protezioni termiche fatte con materiali che "consumano" energia mediante trasformazioni di fase endotermiche, come fusione, evaporazione, decomposizione. Ovvio che in questo caso la navetta subisce un degrado tale da renderla inutilizzabile per altre missioni.

Un'altra possibilità è rappresentata dal rientro "portato", che include anche la manovra della navetta, la quale non "precipita" ma segue una traiettoria arbitraria anche molto più lunga della semplice traiettoria balistica, per cui è possibile smaltire tutta l'energia del velivolo in un tempo più lungo. Ciò porta a minori flussi termici, un degrado inferiore e quindi la possibilità di riutilizzo del velivolo, con grande vantaggio nell'economia della missione. Tuttavia gli attuali mezzi per missioni spaziali a rientro portato, cioè gli Space Shuttle, sono stati progettati in passato considerando un certo "compromesso aerodinamico", che si è visto tecnologicamente necessario ma ha condotto a un sacrificio nella manovrabilità e nella flessibilità d'uso. Tale compromesso è costituito dall'adottare per i profili del *nose* (cioè della punta) e dei bordi d'attacco delle ali del velivolo una configurazione tozza, detta "*blunt*". L'uso della configurazione *blunt* è stato necessario considerando il fatto che il rientro del velivolo avviene a velocità ipersonica, cioè a velocità superiore di 5 volte la velocità del suono, e in queste condizioni di fronte al *nose* e ai bordi d'attacco delle ali si genera un'onda d'urto (Figura 1.11). L'onda d'urto è una superficie di discontinuità attraverso la quale variano repentinamente i parametri dinamici e termodinamici del fluido (in questo caso l'aria che lambisce il corpo in fase di rientro), in particolare varia la velocità, che subisce una brusca diminuzione, con conseguente aumento della temperatura. Ora, tale onda d'urto, inclinata di un certo angolo rispetto alla direzione di spostamento dell'aria, e quindi del velivolo, vede nel suo vertice (punto di ristagno) la massima diminuzione di velocità del fluido, e quindi il massimo riscaldamento.



Figura 1.11 Onda d'urto

Bordi d'attacco e *nose* aguzzi (configurazione "sharp") sono caratterizzati da un punto di ristagno molto vicino alla superficie del corpo, e considerando temperature di ristagno tra i 4000 e i 5000 K, essi non sembrano adatti all'applicazione in casi reali per via della limitazione tecnologica legata ai materiali disponibili. Perciò si è scelta una configurazione *blunt*: un *nose* tozzo permette la generazione di un'onda d'urto staccata (Figura 1.12), con punto di ristagno a una certa distanza dalla navetta, condizione che porta a temperature di superficie inferiori.

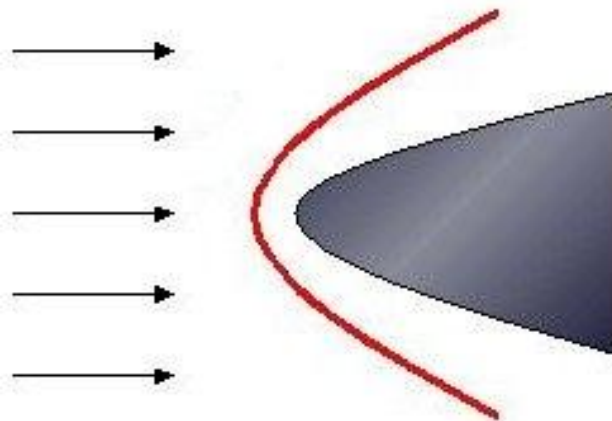


Figura 1.12 Onda d'urto staccata

Tuttavia la configurazione *blunt* provoca diversi svantaggi, e sono all'attivo molti progetti per cercare di sostituire questa configurazione con altre aerodinamicamente più convenienti, che permettano maggiore capacità di manovra e maggiore flessibilità.

Gli obiettivi da conseguire sono molti: evitare incidenti (come successo in passato) causati dalla rigidità di utilizzo del velivolo, slegare il rientro in atmosfera dalla scelta di traiettorie precise e precisi punti di rientro, migliorare le proprietà aerodinamiche per diminuire la resistenza dell'aria e abbassare i costi di missione, molto influenzati dalle fasi di partenza, nelle quali l'elevatissimo consumo di carburante è legato alla difficoltà di un velivolo a configurazione *blunt* di raggiungere la velocità di fuga per abbandonare l'atmosfera terrestre. La configurazione *sharp*, a profili aguzzi, sembra corrispondere bene a queste richieste. In questo caso l'onda d'urto è attaccata (Figura 1.13): di conseguenza la superficie è interessata da maggiori flussi termici perché il punto di ristagno è idealmente situato proprio sulla punta del profilo.

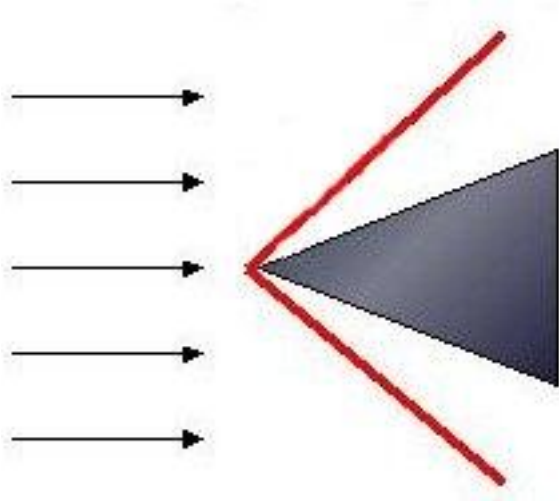


Figura 1.13 Onda d'urto attaccata

Configurazioni Aerodinamiche e Aerotermodinamica del Rientro

E' bene analizzare le differenze tra una configurazione di tipo tozzo (*blunt*) o aguzzo (*sharp*) per i profili del *nose* e dei bordi d'attacco delle ali del velivolo da rientro.

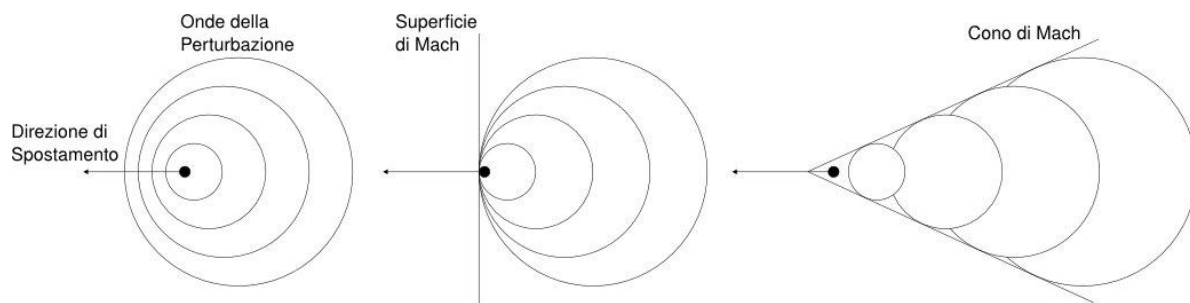


Figura 1.14 Variazione del fronte d'onda all'aumentare del numero di Mach

E' noto che un corpo in movimento immerso in un fluido genera una perturbazione di lieve entità che si propaga nel fluido con una velocità prossima alla velocità caratteristica adiabatica c_s , o velocità del suono, ricavabile dalla formula:

$$c_s = \sqrt{kRT} \quad (1.2)$$

dove k è il rapporto tra i calori specifici a pressione costante e volume costante del fluido, R è la costante universale dei gas pari a $8,314 \text{ J}/(\text{mol K})$, e T è la temperatura assoluta espressa in Kelvin. La propagazione avviene con un fronte sferico che interessa tutto lo spazio, fino allo smorzamento della perturbazione.

Tuttavia, se la velocità del corpo raggiunge la velocità del suono, le onde non riescono a diffondere nella direzione opposta alla direzione di movimento del corpo, e quindi si forma una superficie, detta "superficie di mach", oltre la quale non c'è propagazione della perturbazione. All'aumentare della velocità del corpo questa superficie evolve in un cono, il "cono di Mach", con semiangolo di apertura μ (Figura 1.14). Si definisce "numero di Mach" M il rapporto tra la velocità di spostamento di un corpo e la velocità caratteristica adiabatica. Se l'intensità della perturbazione è maggiore di quella di un'onda sonora (che, per definizione, ha un'intensità prossima a zero), il fronte della perturbazione si rafforza generando un urto obliquo, inclinato di un angolo β rispetto alla direzione del flusso non perturbato, con $\beta > \mu$. Altro parametro angolare importante è l'angolo di deflessione θ , che corrisponde al semiangolo di apertura del cono del *nose* o del diedro dei bordi d'attacco delle ali. C'è una relazione che lega gli angoli θ e β con M , chiamata appunto relazione $\theta - \beta - M$:

$$\tan(\theta) = 2 \cot(\beta) \frac{(M^2 \sin^2(\beta) - 1)}{(M^2(k + \cos^2(\beta) + 2))} \quad (1.3)$$

Dalla formula si vede che, dato un qualsiasi numero di Mach, esiste un angolo di deflessione massimo oltre il quale non esiste alcuna soluzione reale per onde attaccate: in questo caso l'onda d'urto generata è staccata dal bordo del velivolo, con i vantaggi precedentemente descritti. Alti valori dell'angolo di deflessione, che tende al valore di $45,5^\circ$ per M che tende all'infinito, sono realizzabili con una configurazione *blunt*. Tuttavia lo svantaggio della configurazione *blunt* sta nel fatto che essa provoca una resistenza aerodinamica maggiore nel fluido, e quindi un'efficienza aerodinamica minore. Si definisce efficienza aerodinamica il rapporto tra la portanza e la resistenza aerodinamica. La portanza è definita come:

$$P = \frac{(\rho c^2)}{2} C_P A_0 \quad (1.4)$$

dove ρ indica la densità dell'aria, A_0 è la superficie alare e C_P il coefficiente di portanza; la resistenza aerodinamica è definita come:

$$R = \frac{(\rho c^2)}{2} C_D A_{ref} \quad (1.5)$$

ove ρ indica la densità dell'aria, A_{ref} è la sezione trasversale di riferimento e C_D il coefficiente di resistenza (*drag coefficient*). Il valore dell'efficienza aerodinamica dipende molto dal valore del coefficiente di resistenza, che si compone di tre termini:

- il *pressure drag*, legato alla variazione di quantità di moto del fluido nella direzione di spostamento del corpo immerso (*nose*, bordo d'attacco);
- il *viscous drag*, legato alla resistenza viscosa dell'aria, quindi all'attrito tra lo strato d'aria immediatamente adiacente al corpo, fermo rispetto al corpo, e gli strati d'aria più lontani, in movimento rispetto al corpo;

– il *base drag*, legato ai vortici causati dalla differenza di pressione esistente tra ventre e dorso delle ali, differenza che genera la portanza necessaria per mantenere in volo il velivolo.

Un profilo *blunt* provoca una variazione di velocità del fluido molto maggiore rispetto a un profilo *sharp*, e ciò corrisponde a un *pressure drag* maggiore. Quindi la resistenza aerodinamica di un profilo *blunt* è maggiore, e l'efficienza aerodinamica è minore. Ciò comporta una minore manovrabilità, una maggiore spesa propulsiva e un maggiore aumento globale della temperatura del fluido (anche se in zone più distanti dal corpo). Un bordo d'attacco aguzzo, inoltre, mantiene inalterata la configurazione aerodinamica in un intervallo più ampio di angoli di attacco. In conclusione, una configurazione *sharp* presenta grandi vantaggi in termini di flessibilità e manovrabilità del mezzo, ma allo stesso tempo genera un'onda d'urto idealmente attaccata al corpo, il che comporta elevati flussi termici concentrati e, quindi, elevate temperature. La ricerca sui materiali per poter affrontare rientri in configurazione *sharp* è volta allo sviluppo di materiali che possano resistere ad elevate temperature senza giungere a condizioni ablativo, che inevitabilmente ricondurrebbero la configurazione *sharp* al caso *blunt*.

Vincoli Aerotermici

Il picco termico massimo raggiungibile in condizioni di esercizio prima di giungere a condizioni ablativo o comunque a in situazioni che porterebbero il materiale a eccessivo degrado, con svantaggi nell'economia e nella sicurezza del missione, è definito vincolo aerotermico. Per ottenere quantitativamente, anche se in modo semplificato, la temperatura raggiunta dal fluido nel punto di ristagno (dove la pressione e la temperatura sono massime e la velocità è nulla) si può usare l'equazione di conservazione dell'energia:

$$c dc + c_p dT = 0 \quad (1.6)$$

Dove c è la velocità, T la temperatura e c_p il calore specifico a pressione costante.

Tale formula, integrata, fornisce una stima della temperatura di ristagno:

$$T_R = T_0 \left(1 + \frac{(k-1)}{2} M^2 \right) \quad (1.7)$$

dove T_0 è la temperatura del fluido imperturbato, k è il rapporto tra calore specifico a pressione costante e a volume costante e M è il numero di Mach, rapporto tra la velocità del fluido e la velocità del suono. La velocità del suono è legata alla temperatura dalla relazione:

$$c_s = \sqrt{kRT} \quad (1.8)$$

dove R è la costante universale dei gas pari a 8.3144 J/(mol K) e T è la temperatura assoluta espressa in Kelvin. Volendo quindi fare una stima della temperatura raggiunta nel punto di ristagno da aria ($k = 1,4$) alla temperatura iniziale di 100K che si muove a $M = 15$, si ottiene una temperatura di ristagno pari a 4600K.

In realtà la temperatura del fluido non coincide con quella del bordo d'attacco: quest'ultimo infatti è interessato da una serie di flussi termici sia positivi che negativi. Si può ricavare la temperatura allo stato stazionario dei bordi d'attacco considerando il bilancio termico della struttura (flusso termico entrante = flusso termico uscente). I termini entranti sono legati al flusso termico generato dal riscaldamento del fluido, al netto di effetti dissociativi delle specie chimiche di cui il fluido è composto. I termini uscenti sono legati alla conduzione termica dei bordi d'attacco verso il resto della struttura e all'emissività della struttura stessa, che come è noto è funzione della temperatura. All'equilibrio, quindi, il bilancio termico si può scrivere nel modo seguente:

$$q_F = q_{\text{cond}} + \sigma \epsilon T_W^4 \quad (1.9)$$

dove q_F è il flusso di calore dall'ambiente verso il bordo d'attacco, q_{cond} è il flusso termico trasferito per conducibilità interna dal bordo d'attacco, s è la costante di Stefan-Boltzmann, pari a $5.6696 \cdot 10^{-8}$ W/(m²K⁴), ϵ è l'emissività del materiale e T_W è la temperatura del bordo d'attacco. Si nota facilmente che la temperatura effettiva del bordo d'attacco diminuisce all'aumentare della conducibilità termica del materiale, e diminuisce all'aumentare della sua emissività, per cui nella scelta del materiale bisogna tener conto di questi fattori: elevata emissività e conducibilità termica sono consigliabili per quanto riguarda i rivestimenti. Inoltre,

ovviamente, la temperatura scende al diminuire dei flussi termici dal fluido al corpo, e in realtà la determinazione di questi flussi è molto complessa e oggetto di molti studi, visto che essa è legata ad esempio ai regimi di volo, cioè quota, velocità, curva di decelerazione, e in questo senso gli approcci possono essere 2, complementari:

- lo studio sperimentale dei flussi termici in gallerie al plasma o arc-jet, nelle quali vengono simulate il più fedelmente possibile le condizioni di rientro;
- la modellizzazione con software di calcolo termofluidodinamico;

1.3 L'approccio multistrato per i rivestimenti TBC

Quando si affronta il problema di progettare e realizzare un rivestimento protettivo per ambienti aggressivi ci si scontra in maniera quasi inevitabile con il concetto che il materiale “perfetto” non esiste.

Nell'ambito dei TPS per applicazioni aeronautiche e spaziali la molteplicità delle problematiche da affrontare (protezione dalle alte temperature, dall'ossidazione, dalla corrosione a caldo, dall'erosione, necessità di garantire prestazioni di isolamento sempre maggiori) fa sì che sempre più spesso si disponga di tipologie o famiglie di materiali idonei per una funzione specifica, ma carenti per altri versi, ciò comporta il dover accettare delle limitazioni e dei compromessi connessi con la scelta dei materiali.

A volte si riesce attraverso un accurato design del sistema a sopperire in parte alle limitazioni dei materiali con soluzioni costruttive che concorrono alla soluzione del problema. Per esempio questo è ciò che avviene già nel campo delle TBC per palette di turbina, dove diversi componenti concorrono sinergicamente alla protezione del componente.

L'idea alla base di questo progetto di tesi di dottorato (e non solo) è quella di esaltare ancora di più questo concetto e cercare di riunire in un unico sistema le caratteristiche più desiderabili dei vari *coatings* attualmente disponibili per le protezioni termiche.

Il concetto è quello di affrontare il problema della protezione termica separandolo nei suoi diversi aspetti: per ognuno di essi, nei limiti del possibile, si utilizzano i materiali attualmente allo stato dell'arte per cercare ottenere da ognuno un contributo alla prestazione globale del sistema.

La scelta della termospruzzatura plasma come tecnica realizzativa del sistema è in qualche modo “naturale” poiché è la tecnologia con cui si depositano già i singoli componenti, inoltre essa consente una notevole flessibilità nella progettazione del rivestimento, consentendo di ottimizzarne la struttura e le prestazioni.

Il TPS multistrato, come mostrato in Figura 1.15 è stato progettato in funzione delle caratteristiche dei materiali utilizzati e delle funzioni che essi assolvono all'interno della barriera termica.

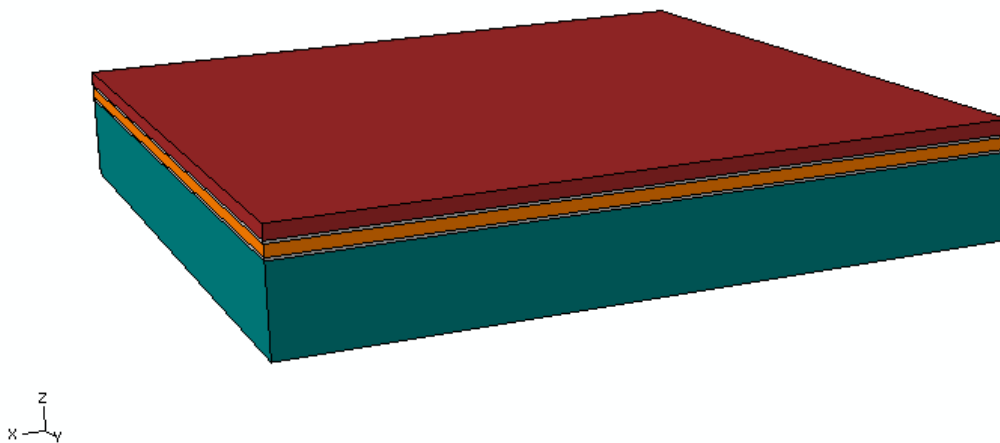


Figura 1.15 Modello multistrato

I materiali costituenti il TPS sono ceramici e metalli già utilizzati in vario modo per l'isolamento termico e la protezione dall'ossidazione.

La realizzazione del sistema in esame prevede la presenza di strati sovrapposti di diversi materiali su un substrato strutturale di superlega a base nichel: uno strato isolante di zirconia ed uno strato antiossidante costituito da diboruro di zirconio, il tutto legato da un *bond coat* metallico realizzato in molibdeno, come illustrato in Figura 1.16; l'applicazione del *bond coat* favorisce l'adesione dei vari strati fra loro e consente di ridurre la differenza fra i relativi coefficienti di espansione termica lineare così da evitare l'insorgenza di eccessivi stress interfacciali che condurrebbero alla rottura del rivestimento.

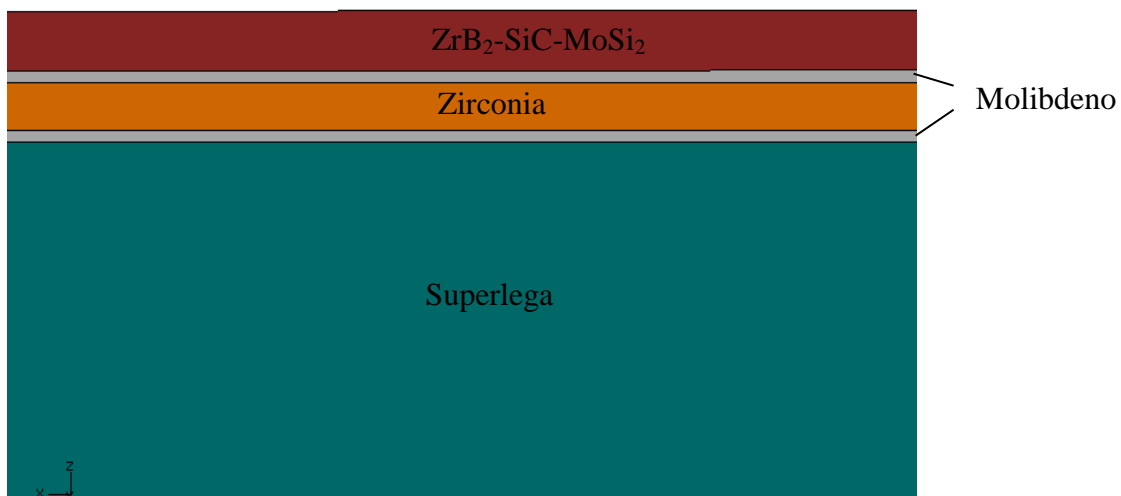


Figura 1.16 *Struttura del multistrato*

La superlega è il materiale scelto per rappresentare e costituire il componente da rivestire, si presta bene ad essere lavorata ed ha caratteristiche appropriate per l'utilizzo strutturale in ambito aerospaziale; in particolare le superleghe Single Crystal a base di nichel hanno avuto grande sviluppo negli ultimi anni per la crescente richiesta di materiali in grado di fornire ottime prestazioni in condizioni critiche alle alte temperature. Queste leghe presentano ad alta temperatura una resistenza meccanica molto elevata, se confrontata con quella delle convenzionali superleghe policristalline, ed anche una più alta temperatura di fusione che permette il raggiungimento teorico di temperature prossime ai 1300 °C senza subire danneggiamento e con la capacità di sopportare carichi significativi se comparati a quelli a bassa temperatura.

Il molibdeno, come già anticipato, è utilizzato per armonizzare gli stress tra i diversi materiali dovuti a differenti dilatazioni e presenta diverse caratteristiche interessanti: è un metallo refrattario che presenta un punto di fusione di 2610 °C ed è molto sfruttato per utilizzi ad alte temperature. Ha una grande resistenza ai fenomeni di creep e deformazione ad alte temperature, nonché il mantenimento di un'elevata resistenza meccanica. Purtroppo il molibdeno presenta il grande inconveniente della comparsa di fenomeni di ossidazione già a 600 °C dovuti alla formazione del triossido di molibdeno, estremamente volatile per temperature fino ai 900 °C. Per tale ragione, quando il metallo è esposto ad alte temperature, in

presenza di ossigeno, una rapida ossidazione lo distrugge a causa del continuo attacco e della conseguente volatilizzazione del triossido. Per proteggere il molibdeno dal fenomeno dell'ossidazione, è necessario ricoprirlo con uno strato di materiale impermeabile all'ossigeno.

Per proteggere il materiale sottostante dall'ossidazione si pone come strato più esterno il *top coat*, un materiale a base di ZrB_2 che assolve al compito di protezione antiossidante. Tale materiale fa parte del gruppo di transizione dei boruri ed è molto interessante per l'alta temperatura di fusione prossima ai 3000 °C, la grande durezza, resistenza ed elevata conducibilità termica ed elettrica. La resistenza all'ossidazione di materiali a base di ZrB_2 è nota già dagli anni '60 ed altrettanto è conosciuto l'utilizzo di SiC per aumentarne la resistenza all'ossidazione formando dei borosilicati vetrosi.

L'elemento che assolve al compito di abbattere la temperatura è la zirconia parzialmente stabilizzata con Ittria (YSZ). La YSZ presenta bassa conducibilità termica, buona resistenza a fatica ed allo shock termico. Solitamente utilizzata come protezione dei materiali metallici ad alte temperature, sopra i 900°C, viene impiegata nel campo delle palettature di turbina per abbattere le temperature di 100-300°C a seconda dello spessore del rivestimento. La zirconia purtroppo è permeabile all'ossigeno, cosa che rende necessaria l'integrazione con metodi che proteggano il materiale sottostante da ossidazione ad alta temperatura.

Come indagine preliminare di applicabilità della soluzione sono stati realizzati, presso il CSM S.p.A. due tipologie di rivestimento multistrato, al solo fine di valutare l'effettiva fattibilità della tecnica:

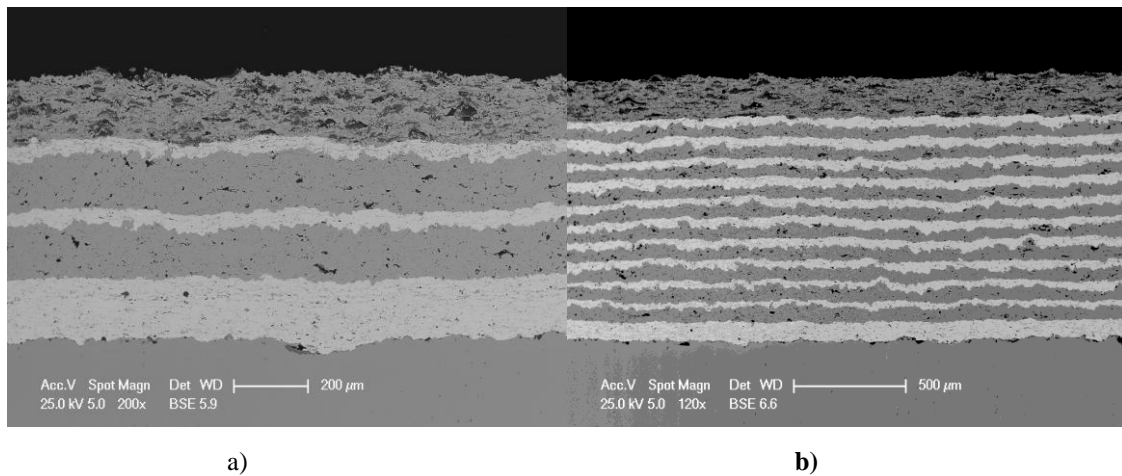


Figura 1.17 TBC multilayer preliminari

Il rivestimento in Figura 1.17 a) è composto da 2 strati di YSZ, 3 strati di Mo e 1 strato di $ZrB_2-SiC-MoSi_2$. L'altro campione, di pari spessore, è costituito dall'alternanza di 10 strati di YSZ e Mo, sormontati ancora dall'UHTC. Pur senza svolgere nessuna operazione di ottimizzazione dei parametri la qualità dei rivestimenti, in termini di coesione e continuità delle interfacce, è più che soddisfacente.

L'architettura multistrato porta con sé ulteriori potenziali benefici per le applicazioni in esame: i ceramici UHTC (come lo ZrB_2) ad esempio, dalla elevata emissività, possono contribuire in maniera consistente al flusso termico riemesso dal rivestimento per reirraggiamento; ancora gli UHTC e gli strati di *bond-coat* metallico all'interno possono determinare una sorta di anisotropia per la conducibilità termica e fungere da vie preferenziali tangenziali per la dispersione del calore, concetto molto utile nel caso di flussi molto intensi, ma concentrati (*nose* dei veicoli da rientro); La possibilità di partizionare gli strati isolanti interni in più strati sottili consente, ad esempio, di poter mitigare l'effetto di tensioni residue di deposizione che di fatto limitano lo spessore massimo ottenibile con questa tecnica.

In una classica struttura TBC a base $MCrAlY - YSZ$ (Figura 1.18) l'ossigeno penetra attraverso lo strato di zirconia più esterno del rivestimento fino ad arrivare al *bond-coat* che, fra l'altro, ha la funzione di proteggere il materiale sottostante ossidandosi per formare uno strato di $\alpha-Al_2O_3$, ossido stabile e continuo protettivo nei confronti dell'ossigeno. Viene quindi ad

aggiungersi in esercizio un ulteriore componente al sistema: la TGO (Thermally Grown Oxide).

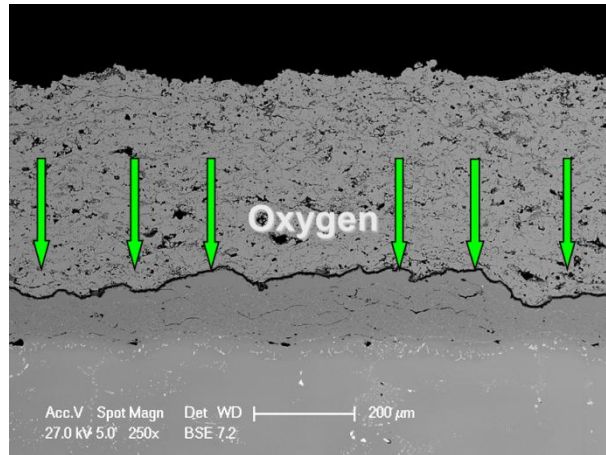


Figura 1.18 TBC standard – protezione dall’ossidazione

Purtroppo, anche se abbastanza lentamente, con l’esercizio ad alta T la TGO continua a crescere, fino a generare uno stato di stress intollerabile dal resto del materiale che si rompe. È questa la più frequente causa di rottura di barriere termiche di questo tipo, infatti molti sforzi si stanno compiendo per rallentare e ostacolare le cinetiche di accrescimento della TGO.

Nell’architettura proposta invece, il compito di ostacolare il passaggio dell’ossigeno è affidato allo strato più esterno, che sigilla così la struttura sottostante rispetto all’ossidazione, lasciando alla YSZ sottostante il compito di isolare dall’alta temperatura.

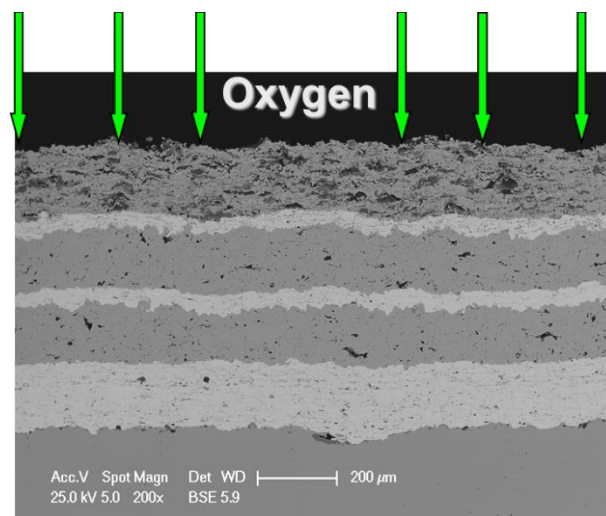


Figura 1.19 TBC multistrato – protezione dall’ossidazione

La principale criticità che invece deriva da questo tipo di architettura è il crescere del numero delle interfacce: generalmente queste sono il punto debole dei rivestimenti termospruzzati, attraverso di esse si trasmettono gli sforzi dovuti alle dilatazioni termiche differenziali, sono sempre le interfacce che garantiscono (o pregiudicano) l'adesione del rivestimento.

Al fine di minimizzare queste problematiche è auspicabile costruire un modello FEM che consenta di simulare le condizioni operative in cui viene a trovarsi il componente. Attraverso opportuni modelli numerici sarà quindi possibile ottimizzare la microstruttura del sistema in modo da esaltarne le prestazioni.

Capitolo 2

La termospruzzatura

Negli ultimi venti anni considerevoli progressi sono stati condotti nei processi di deposizione, molti nuovi materiali sono stati introdotti in svariati ambiti tecnologici, esempi tipici sono gli ossidi metallici semiconduttori nella microelettronica, nitruri e carburi di titanio negli utensili meccanici e ossidi di zirconio parzialmente stabilizzati con ittria utilizzati come barriere termiche in campo aerospaziale.

Ogni volta che si riveste un materiale con un altro sorgono due problemi principali: l'effettiva possibilità di utilizzare il materiale di rivestimento nella tecnica di deposizione, e la compatibilità tra i due materiali. Per esempio è impossibile realizzare un rivestimento ceramico per elettrodeposizione, per quanto riguarda la compatibilità se i due materiali possiedono un coefficiente di espansione termica notevolmente diverso si può arrivare a rottura del rivestimento anche con salti termici non troppo elevati.

Con il termine di termospruzzatura (*thermal spray*) sono indicate una famiglia di processi in cui metalli, ceramici, *cermet* e alcuni materiali polimerici in forma di polveri, fili o barrette sono utilizzati per alimentare una torcia o un "cannone" con cui sono scaldati fino od oltre il loro punto di fusione. In questo modo vengono formate gocce di materiale fuso che vengono accelerate in un getto gas e proiettate sulla superficie che deve essere rivestita.

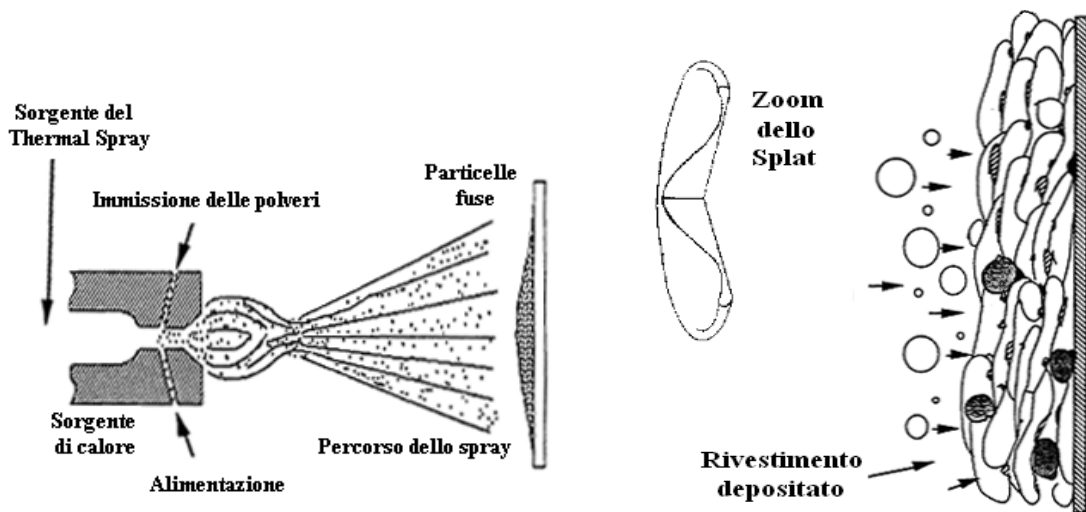


Figura 2.1 Schema del processo di termospruzzatura

Figura 2.2 Struttura lamellare

All'impatto la particella si appiattisce in una sottile lamella discoidale aderendo alla superficie sottostante (Figura 2.3), oppure fluendo tra le particelle già depositate e solidificate. Lo spessore di rivestimento è quindi generato con successivi passaggi del sistema di deposizione.

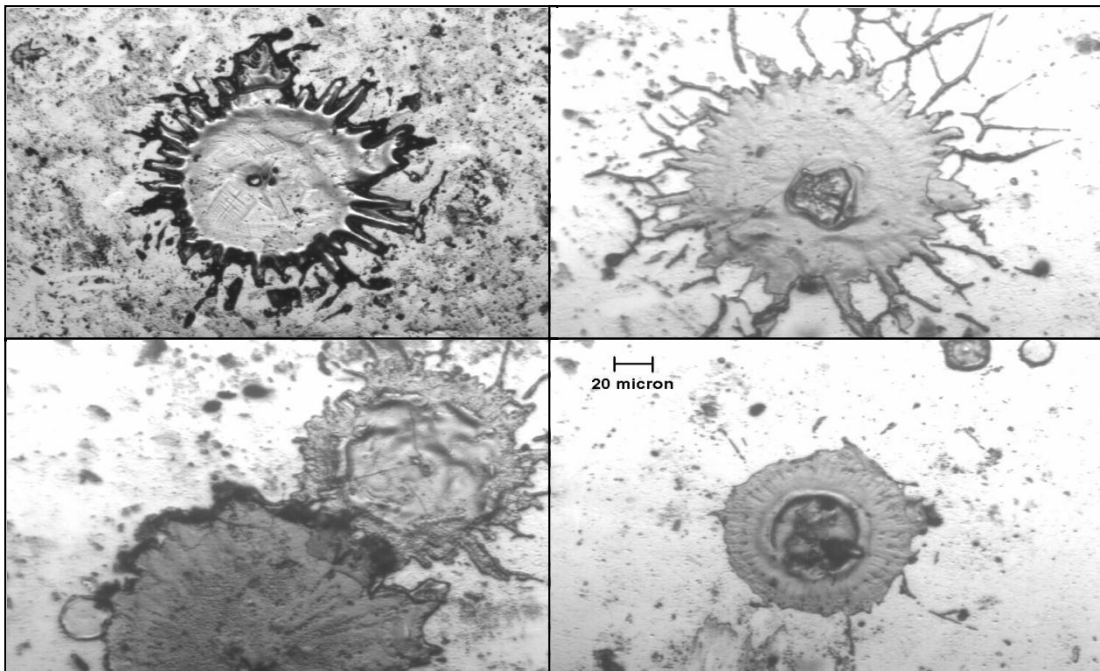


Figura 2.3 Forme caratteristiche degli *splat*

Il vantaggio maggiore dei processi di termospruzzatura è la varietà di materiali che possono essere utilizzati per realizzare un rivestimento. Almeno in teoria tutti i materiali che possiedono un punto di fusione possono essere utilizzati. Un secondo vantaggio è la possibilità di realizzare rivestimenti con materiali altofondenti, e un terzo è rappresentato dalla possibilità di poter staccare, in molti casi, il vecchio rivestimento per realizzarne uno nuovo senza cambiare le dimensioni e le proprietà della parte coinvolta.

La maggiore limitazione del sistema consiste nel fatto che il rivestimento può essere realizzato solo dove può arrivare la torcia, questo rende difficile rivestire per esempio piccole e profonde cavità dove la torcia non può essere inserita.

2.1 I rivestimenti

Tutti i processi di termospruzzatura si basano su un comune meccanismo di formazione dei rivestimenti che prevede l'impiego di una sorgente termica per ottenere la fusione delle materie prime da depositare; queste ultime vengono proiettate in forma di particelle liquide verso il substrato da rivestire dove solidificano rapidamente dando luogo a strutture lamellari interconnesse.

Al momento dell'impatto ciascuna particella dà origine ad uno splat, ovvero si appiattisce assumendo una morfologia discoidale per via del flusso di materia allo stato liquido sul materiale sottostante, sia esso il substrato o altre lamelle già solidificate. La sovrapposizione delle lamelle dà quindi luogo alla formazione del rivestimento. La velocità di raffreddamento, anche se può variare sensibilmente a seconda della temperatura del substrato, è dell'ordine dei 100 K/s: le strutture che si formano sono generalmente cristalline caratterizzate da grani molto fini (1 μm) e privi di segregazioni, ma è anche possibile il conseguimento di strutture amorfe.

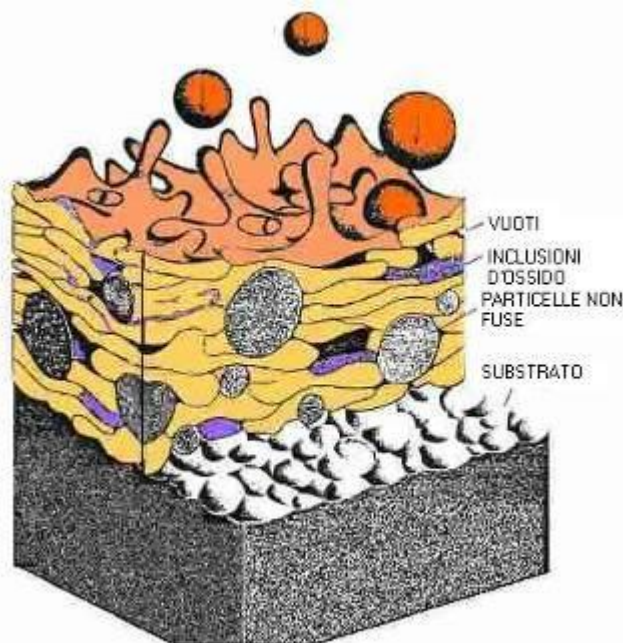


Figura 2.4 Formazione di un rivestimento

Non è semplice ottenere un grado di fusione completo delle particelle perché, oltre alle caratteristiche della sorgente termica, si deve tener conto anche delle proprietà chimico-fisiche delle materie prime impiegate, oltre che della loro morfologia.

I processi di termospruzzatura impiegano prevalentemente polveri ed i limiti imposti alle loro dimensioni derivano soprattutto dalla necessità di prevederne il comportamento una volta immesse nel getto caldo: solo uno stretto controllo granulometrico permette alle polveri di seguire traiettorie uniformi nel volo verso il substrato ed allo stesso tempo di fondere in modo ottimale.

A parità di altre condizioni, la quantità di calore scambiata dalle particelle dipende dallo sviluppo superficiale ($\propto d^2$ dove d è un parametro rappresentativo della loro dimensione) mentre quella necessaria a completare la fusione è legata alla massa ($\propto d^3$ ma dipendente anche dalla densità) e dalla capacità termica: esistono quindi limiti dimensionali precisi al di fuori dei quali le particelle non fondono affatto o evaporano completamente. Nel caso delle polveri ceramiche, che non hanno una buona conducibilità interna di calore, molto spesso accade invece che esse impattino contro il substrato conservando un nucleo non fuso, mentre la superficie è già andata incontro a parziale evaporazione.

Porosità

Una delle caratteristiche più importanti per un rivestimento è rappresentata dal suo grado di porosità in quanto ne influenza molte proprietà, fra cui quelle elettriche e la resistenza alla corrosione e all'erosione: un'elevata porosità può ridurre notevolmente il ciclo di vita di un riporto o addirittura pregiudicarne l'impiego. Soltanto in pochissimi casi essa è desiderata, ad esempio nelle barriere termiche per l'aumento della capacità isolante e per i minori stress sopportati durante i cicli termici dai rivestimenti a causa della diminuzione del modulo di Young; la porosità, inoltre, induce dei benefici in alcune applicazioni anti-usura perché i lubrificanti riescono ad impregnare il rivestimento. Tuttavia si deve tener presente che la porosità è strettamente legata alla coesione della struttura, per cui i benefici precedentemente citati possono essere conseguiti solo accettando dei compromessi sulle proprietà meccaniche del rivestimento (es. il modulo elastico).

La porosità dei rivestimenti dipende da numerosi fattori, fra i quali le caratteristiche delle polveri, il grado di fusione delle particelle al momento dell'impatto, la morfologia degli splats, l'ossidazione in fase di volo e l'angolo di incidenza del getto. La morfologia delle polveri è un fattore importante poiché i rivestimenti ottenuti a partire da grani di forma irregolare, quali quelli ottenuti per sinterizzazione o fusione e successiva macinazione, sono maggiormente porosi di quelli realizzati a partire da polveri sferiche.

Particelle non fuse o che abbiano risolidificato in volo possono rimbalzare contro il substrato o rimanere intrappolate fra gli *splat*, ai quali aderiscono male, provocando quindi con la loro presenza un aumento della porosità del rivestimento ed una sua minore coesione. Gli stessi effetti sono indotti dall'impatto di particelle non completamente fuse, che solidificano formando *splat* irregolari che non si sovrappongono in modo uniforme agli altri.

Un fattore decisivo nella formazione dei rivestimenti è la morfologia degli *splat* perché essa condiziona la loro modalità di impilaggio. Le forme principali che sono state individuate sono due:

gli splash, strutture disperse radialmente associate generalmente alla formazione di una corona radiale dovuta alla rottura dei legami interni al liquido;

i disk, meno sottili ma molto più regolari. I primi si riscontrano nelle deposizioni su substrati freddi di particelle ad elevato contenuto cinetico, i secondi invece nel caso di substrati caldi che assicurano una migliore bagnabilità al materiale di riporto. Proprio questi ultimi sono da preferirsi per il conseguimento di strutture poco porose perché garantiscono una più uniforme stratificazione delle lamelle grazie alle maggior frazione di area sovrapponibile e, fattore non trascurabile, permettono di conseguire una migliore adesione al substrato).

Adesione e coesione

Due proprietà fondamentali nella caratterizzazione dei rivestimenti sono l'adesione, che rappresenta il legame tra il substrato e il rivestimento, e la coesione, che è il legame interlamellare che si sviluppa tra gli *splat*. In entrambe interviene la bagnabilità relativa dei materiali. La bagnabilità diventa fondamentale per l'ottenimento di rivestimenti adesi e privi di tensioni residue, poiché un buon contatto fra il materiale di riporto e il substrato è decisivo sia nel processo di scambio termico che avviene durante la deposizione, sia nell'esercizio successivo del materiale. La scarsa bagnabilità è un fatto di cui si deve tener conto, ad esempio, quando si depositano polveri ceramiche su substrati metallici, ed è per questo che per migliorarla normalmente si fa ricorso alla sabbiatura del substrato che permette di ottenere una rugosità superficiale di 4-5 μm ; nel caso di materiali metallici, inoltre, si perviene ad una "attivazione" della superficie attraverso la rimozione dello strato esterno di ossido. La pulizia del substrato è importante, ed è per questo che prima della sabbiatura spesso i substrati vengono puliti tramite ultrasuoni e l'impiego di prodotti sgrassanti.

L'adesione rappresenta lo stato in cui due superfici sono tenute insieme da forze di interfaccia che possono consistere in forze di valenza e/o di aggancio meccanico. I meccanismi di adesione possono essere raggruppati in tre categorie fondamentali:

Ancoraggio di tipo meccanico (interlocking), in base al quale una particella fusa che impatta contro il substrato assume la topografia delle irregolarità presenti sulla superficie;

Ancoraggio metallurgico, per cui l'alto flusso di calore agevola una interdiffusione fra le particelle fuse e quelle del substrato, per effetto della quale si crea una zona intermedia di miscelazione;

Ancoraggio di tipo chimico-fisico, in base al quale l'adesione viene provocata dall'insorgere di legami fisici (Van der Waals) o chimici (ionici, covalenti) fra i diversi materiali

I valori teorici di adesione sono sempre superiori a quelli riscontrati nella realtà, poiché non tengono conto di fenomeni penalizzanti, come porosità, presenza di particelle non fuse, stress residui che sono inevitabili durante le deposizioni. Bisogna precisare che, nonostante le operazioni preliminari di irruvidimento della superficie, raramente si ottengono buone adesioni unicamente per via meccanica. E' invece più corretto riconoscere come i tre tipi di legame siano sempre presenti contemporaneamente, ma di volta in volta uno di essi diventa prevalente sugli altri.

L'interfaccia substrato-rivestimento

L'interfaccia tra il substrato e il rivestimento è riconducibile a tre modelli principali riportati in Figura 2.5. I parametri più importanti nella determinazione dell'interfaccia sono: la contaminazione, le interazioni chimiche, l'energia del flusso delle particelle e il comportamento delle particelle al momento dell'impatto.

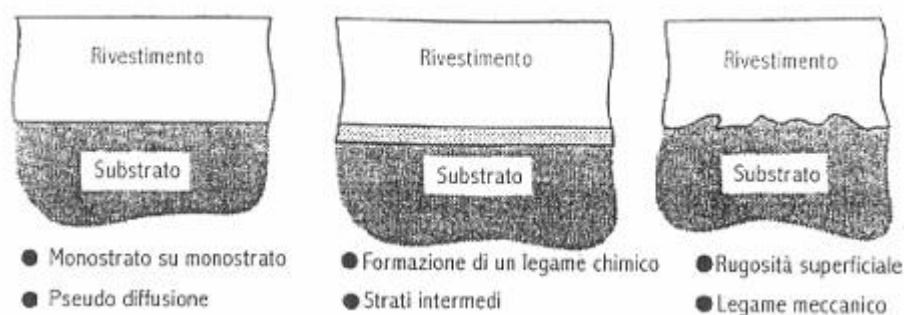


Figura 2.5 Strutture interfaciali

Quando una goccia colpisce il substrato non si aggancia immediatamente, ma migra sulla superficie cedendole energia. Negli stadi iniziali della formazione del riporto, le prime particelle si concentrano in nuclei stabiliti, che per densità e dimensioni determinano l'adesione del riporto; generalmente, una buona adesione è associata ad una nucleazione frequente e di dimensioni piccole, dovuta ad una forte interazione fra gli atomi del substrato e delle particelle che limita la mobilità di questi ultimi.

La temperatura di deposizione è un parametro importante per la determinazione della morfologia interfacciale. Se essa è bassa, è possibile l'adesione fra due monostrati di rivestimento e substrato, con cambiamenti compositivi che avvengono nell'arco di pochi angstrom: in questo modo difetti e stress residui sono confinati in un volume estremamente ridotto, ma l'adesione è spesso scarsa. L'alta temperatura favorisce invece la diffusione degli elementi e la formazione di legami chimici all'interfaccia, con conseguente generazione di un consistente strato intermedio di composizione variabile che assicura in genere una buona adesione; nel caso infatti di diffusività nettamente diverse, può insorgere una forte porosità responsabile del decadimento della resistenza interfacciale.

Tensioni residue

Le tensioni (*stress*) che insorgono nei rivestimenti durante la loro realizzazione sono un problema fondamentale per il successivo utilizzo, tali *stress* possono raggiungere valori tali da provocare la rottura meccanica del rivestimento. Si possono verificare diverse tipologie di rottura:

Frattura per tensione:



Figura 2.6 Frattura dovuta ad uno stato di tensione residua

Può accadere quando il rivestimento possiede un coefficiente di espansione termica superiore a quello del substrato, durante il raffreddamento finale a temperatura ambiente il ritiro del rivestimento è superiore a quello del substrato ponendo in tensione il rivestimento e in compressione il materiale sottostante.

Buckling

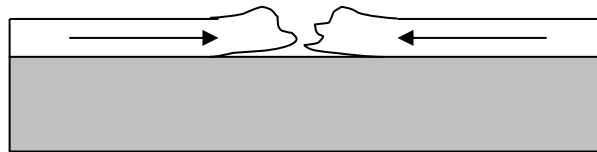


Figura 2.7 Frattura dovuta ad uno stato di compressione residuo

Può avvenire nel caso in cui il rivestimento possiede un coefficiente di espansione termica minore del substrato. In questo caso è il substrato che nel ritiro finale pone in compressione il rivestimento e se l'adesione tra i due materiali non è perfetta si può arrivare a questo tipo di rottura.

Debonding

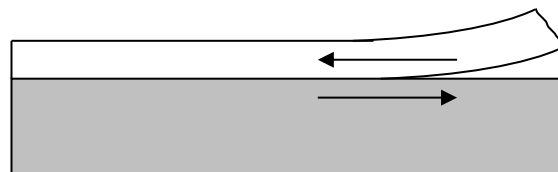


Figura 2.8 rottura dovuta al taglio

Questo tipo di rottura è tipico dei bordi, nel caso del rivestimento delle piastre il taglio è massimo ai bordi mentre lo sforzo normale è massimo al centro come mostrato in Figura 2.9, proprio il taglio è responsabile di questa tipologia di rottura.

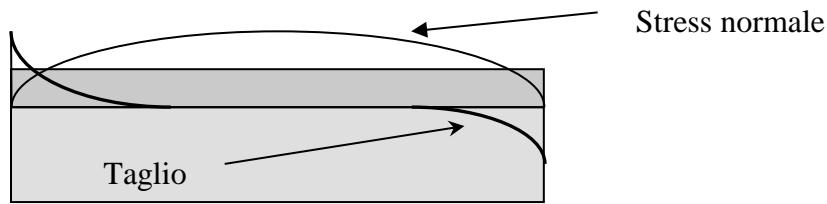


Figura 2.9 Stato tensionale di una piastra con effetti di bordo

Le cause di *stress* sono molteplici e possono essere individuate seguendo la storia termica di una particella durante la sua deposizione.

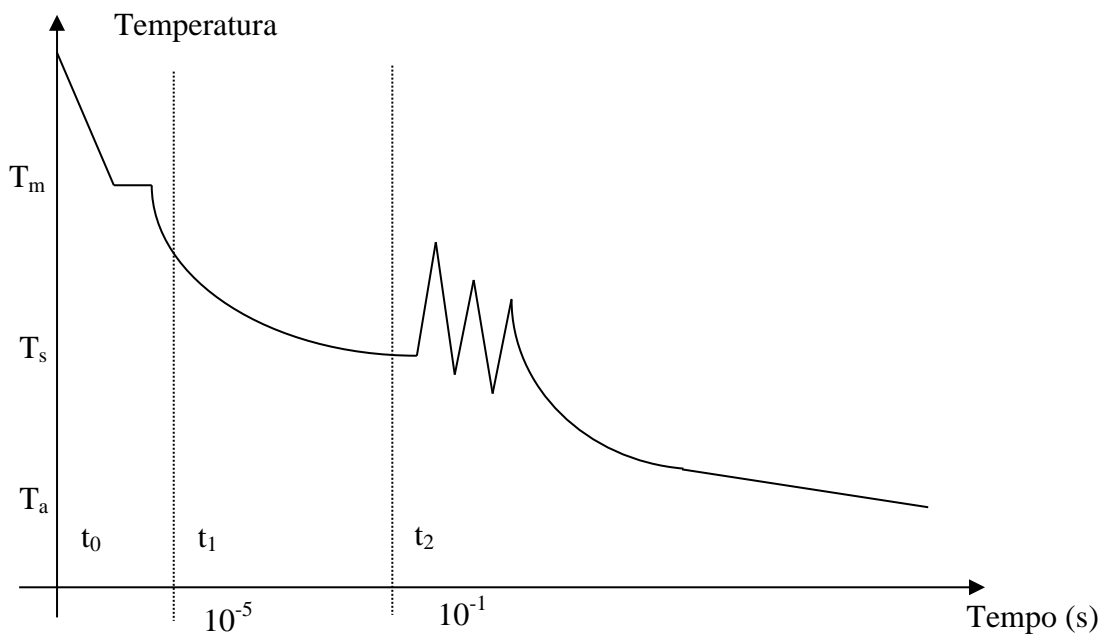


Figura 2.10 Storia termica di una particella

Nel caso in cui il rivestimento è ben eseguito, la particella arriva all'impatto con il substrato ad una temperatura superiore alla sua temperatura di fusione, subito dopo con un rapido raffreddamento (che avviene in $\sim 10^{-5}$ secondi), si porta ad una temperatura comune con il substrato e a causa dei successivi passaggi della torcia subisce conseguenti riscaldamenti che diventano di intensità minore a causa dell'aumento dello spessore del rivestimento; quindi, terminato il processo di deposizione, inizia il raffreddamento finale a temperatura ambiente.

In figura 2.10 sono stati evidenziati i tre intervalli temporali in cui è possibile suddividere la storia termica di una particella e in cui possono essere individuate le origini delle differenti tipologie di tensioni residue.

Nel primo intervallo, tra t_0 e t_1 , si sviluppano principalmente due tipi di *stress*, se la particella arriva a contatto con il substrato ad una temperatura inferiore a quella di fusione ma in un stato ‘rammollito’, a causa dell’appiattimento della particella si possono generare tensioni dovute ad una forte deformazione plastica che può arrivare allo snervamento, questo accade normalmente nella tecnica HVOF successivamente descritta.

Il rapido raffreddamento che si sviluppa negli istanti di tempo successivi all’impatto è causa del ritiro del materiale della goccia che però è vincolato dal materiale sottostante, questo provoca delle tensioni dette di deposizione (*quenching stress*).

Fissato un punto della superficie del substrato, tra t_1 e t_2 , viene depositato uno strato di rivestimento, prima che questo raggiunga una temperatura uniforme con il materiale sottostante si generano tensioni dovute a salti termici differenziati. Il rivestimento tende a raffreddarsi e il materiale del substrato più vicino all’interfaccia tende ad una temperatura superiore a quella iniziale del substrato (T_s), questi differenti salti termici provocano la dilatazione di un piccolo spessore di substrato e la contrazione dello strato appena depositato che portano quindi a dilatazioni termiche differenziali. Inoltre in questo intervallo di tempo, in alcuni casi, possono insorgere tensioni dovute a cambiamenti di fase.

Nello stesso intervallo di tempo i successivi picchi di temperatura causati dalla deposizione dei successivi strati possono essere paragonati ad un trattamento termico per gli strati già depositati, e in alcuni casi le tensioni possono subire una diminuzione tramite un meccanismo di rilassamento simile a quello che avviene durante una ricottura del materiale.

Infine durante il raffreddamento finale, se il materiale depositato e il substrato sono diversi, si presentano *stress* a causa del differente coefficiente di dilatazione termica, supponendo che il substrato e il rivestimento abbiano raggiunto una temperatura comune (T_s) alla fine della deposizione degli strati di rivestimento, si produce una deformazione pari a :

$$\Delta\varepsilon = \int_{T_a}^{T_s} (\alpha_s(T) - \alpha_r(T)) dT \quad (2.1)$$

dove con s viene indicato il substrato e con r il rivestimento. Bisogna notare che è assolutamente necessario utilizzare coefficienti di dilatazione termica dipendenti dalla temperatura se non si vuole incorrere in errori numerici rilevanti.

Esistono anche altre sorgenti di tensione come i gradienti termici o effetti non elastici come il flusso plastico, il gradiente termico in particolare produce una tensione residua solo se è di tipo non lineare o se è presente una discontinuità in termini di espansione termica, ma comunque producono valori di *stress* trascurabili se confrontati con le due principali sorgenti di tensione che sono la deposizione e la differente contrazione termica.

2.2 Tecniche di termospruzzatura

Le tecniche fino ad ora sviluppate per la termodeposizione possono racchiudersi in tre categorie:

Electric Wire-Arc;

Combustion Spraying;

Plasma Spraying.

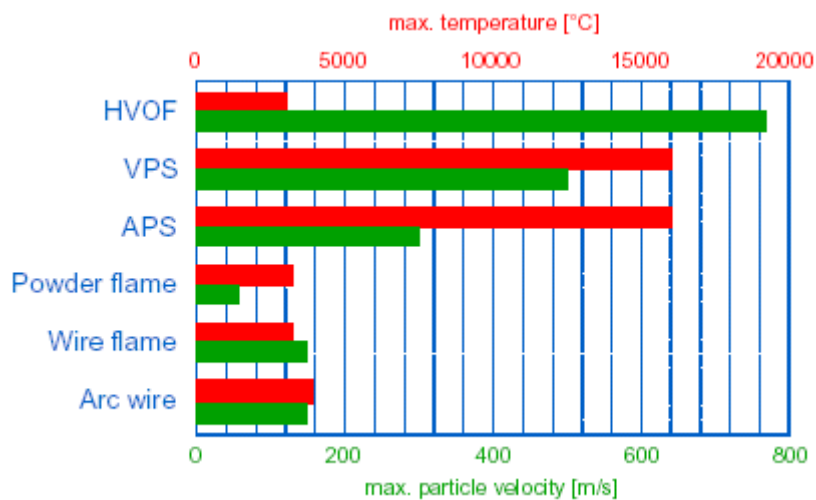


Figura 2.11 Caratteristiche dei processi di termospruzzatura

Ciascuna di esse differisce dall'altra per il diverso modo di somministrare energia alle particelle, il che consente, da un lato, di diversificare la distribuzione granulometrica delle polveri impiegate, dall'altro di conferire loro diverse velocità e temperature, contribuendo ad elevare la versatilità della tecnica.

Electric Wire-Arc

Due sono le tecniche di deposizione principali che fanno parte di questa categoria:

Electric Wire-Arc;

PTA (Plasma Transferred Arc).

Electric Wire-Arc - In Figura 2.12 si notano i componenti del sistema:

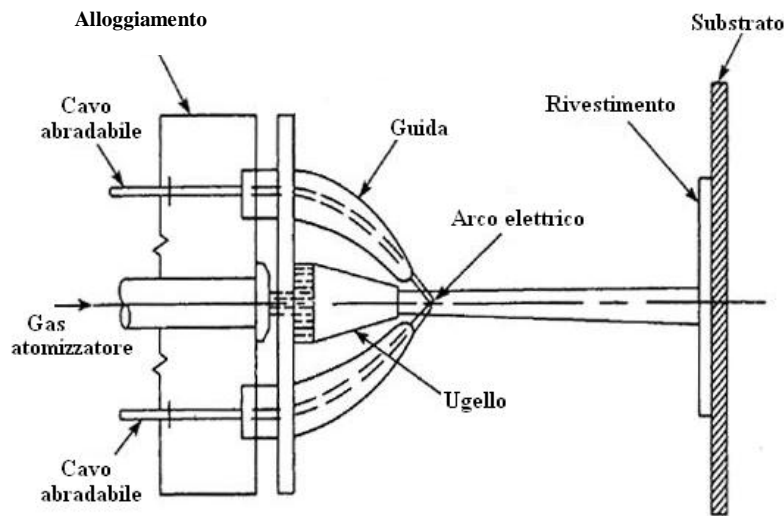


Figura 2.12 Schema *Electric Wire-Arc*

L'impianto consiste di due cavi conduttori con due loro estremità che, attraverso delle guide isolate, vengono tenute affacciate ad una distanza opportuna; le altre due opposte estremità vengono invece collegate ad un generatore di corrente continua: il circuito si chiude attraverso un arco elettrico che viene fatto scoccare tra le due punte separate. La funzione dell'arco è quella di produrre all'istante le particelle fuse da far depositare ablando i cavi; contemporaneamente dalla parte opposta al rivestimento, un gas ad alta pressione (generalmente aria compressa) fornisce la spinta necessaria all'accelerazione delle stesse. Dei rulli permettono di muovere i fili conduttori mantenendone costante la distanza proprio laddove si genera l'arco, così da ottenere un processo continuo di deposizione.

Uno schema di funzionamento del genere ha evidenti vantaggi di efficienza termica, se confrontata con quella tipica del *Combustion/Plasma Spray*: l'assenza di gas ad alta temperatura necessari per scaldare fino a fusione le polveri, consente di contenere la dissipazione di energia termica verso l'esterno ed inoltre di tenere più bassa la temperatura del substrato: si può allora depositare anche su un polimero, una fibra di vetro o sul legno. Particolare attenzione va posta nel valutare la distanza elettrodi - substrato che è minore rispetto agli altri processi: il gas ad alta velocità che trasporta le particelle, essendo a più bassa temperatura, le raffredda velocemente col pericolo che sul substrato arrivino già solidificate.

Un neo del processo è però rappresentato dall'instabilità dell'arco elettrico: il meccanismo che aziona i rulli, per quanto preciso possa essere, non riesce a mantenere sufficientemente costante la distanza delle punte che per di più possono ablarci in modo non perfettamente simmetrico. Tale fenomeno dà luogo ad una disomogeneità delle particelle fuse che in

definitiva porta ad una porosità marcata del rivestimento. Per correggere questo difetto è possibile in alcuni casi ridurre lo spessore dei fili e contemporaneamente abbassare la corrente agendo sul generatore, quindi accelerare il flusso atomizzatore.

Va inoltre considerato che i materiali spruzzabili sono esclusivamente quelli conduttori oltre che duttili: ad esempio alluminio, zinco e recentemente anche *cermet*. Per questi materiali i rendimenti di deposizione sono superiori a quelli ottenibili con gli altri processi di termospruzzatura.

Plasma Transferred Arc (PTA) – Si basa sempre sull'uso di un generatore di corrente continua per far scoccare un arco elettrico tra due elettrodi. La peculiarità sta nel fatto che uno di essi è costituito dal substrato stesso, come evidente in Figura 2.13; l'altro è invece in tungsteno. Tra gli elettrodi è immessa una miscela di gas, argon e idrogeno, che viene immediatamente trasformata in plasma ad altissima temperatura. Le polveri sono iniettate direttamente nella zona calda e dato che il plasma le fonde quasi all'istante, l'alta percentuale di particelle liquide riesce a mantenere nel rivestimento una porosità bassa con spessori elevati. C'è da osservare che la corrente che passa attraverso il substrato-anodo scalda molto il pezzo da rivestire: da una parte ciò consente di pulire a fondo la superficie col vantaggio di aumentare l'adesione del riporto tanto da non richiedere in alcuni casi la sabbiatura del pezzo; dall'altra però rischia di pregiudicare le caratteristiche stesse del metallo.

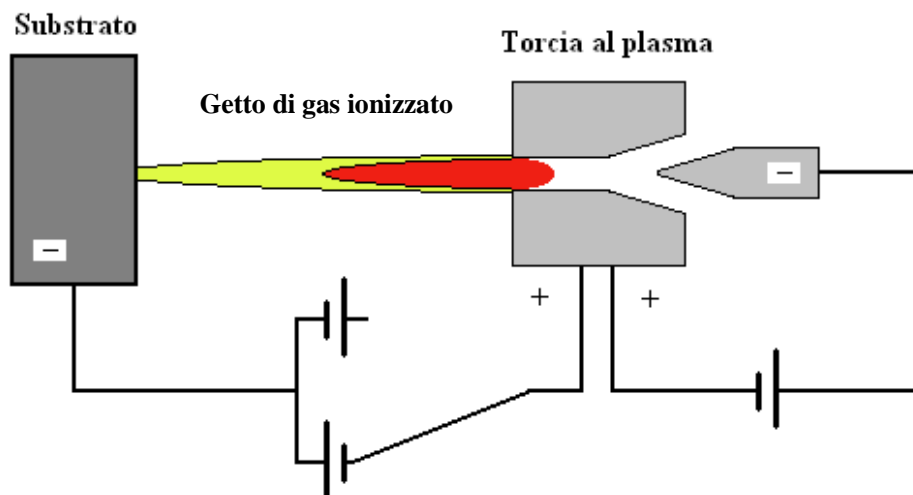


Figura 2.13 Schema della torcia PTA

Combustion Spray

Per generare i gas caldi per fondere le polveri si sfrutta la reazione di un combustibile con un ossidante. Le temperature massime raggiungibili dalla combustione sono un ordine di grandezza più piccole di quelle tipiche di un processo di *plasma spraying*; a limitarle è la temperatura adiabatica di fiamma, fissa per ogni combinazione di reagenti ad una certa pressione. Ad esempio per una miscela di idrogeno e ossigeno a 10 atm, per un rapporto di miscela molto prossimo allo stechiometrico, la temperatura di combustione è intorno a 3500°C. Nel confronto *col plasma spraying* tuttavia c'è un guadagno in termini di velocità a cui si accelerano le particelle, con regimi ampiamente al di sopra di Mach 1: c'è ancora la possibilità di ottenere rivestimenti ad alta densità.

L'evoluzione del processo di *combustion spraying* ha portato allo sviluppo di più tecniche di deposizione con diverse configurazioni per la torcia e diverse caratteristiche per i rivestimenti ottenuti:

Flame Spray;

Detonation Gun (D-Gun™);

HVOF (High Velocity Oxy-Fuel).

Flame Spray – Sfrutta la combustione di gas reagenti, principalmente acetilene con ossigeno, per generare il flusso ad alta temperatura, anche fino a 2200 °C circa. Le particelle sono immesse nella corrente esternamente. A volte il getto caldo può essere circondato da un getto d'aria che confinando la fiamma in una zona più ristretta aumenta l'intensità di combustione (*shrouded jet*). Questa può inoltre essere controllata modificando l'eccesso d'aria.

Le velocità del getto arrivano fino a circa 100 m/s, mentre le polveri possono essere trasportate fino a valori dell'ordine di 80 m/s. Anziché immettere direttamente polveri, le particelle da depositare possono formarsi a partire da fili o sbarre del materiale opportuno, introdotte nella fiamma.

I materiali generalmente depositati sono quelli che non hanno una alta temperatura di fusione: è infatti un processo che si adatta molto bene alla spruzzatura di polimeri, alluminio, zinco. Nel caso di *shrouded jet* si possono depositare anche acciai, molibdeno e in qualche caso ossidi.

La densità dei rivestimenti varia dall'85 al 95%. Nel caso dei polimeri, PVC in particolare, si osservano alte densità dei depositi ed una alta adesione del rivestimento col substrato.

Detonation Gun (D-Gun™) – Si creano getti con maggiore energia cinetica e termica confinando la fiamma in un tubo o ugello in cui vengono immesse le polveri. Non solo si raggiungono temperature maggiori per le particelle, ma anche la loro accelerazione è superiore. La particolarità della combustione è che sfrutta una candela d'accensione per accendere la miscela che quindi non brucia in maniera continua: questo genera un fronte di fiamma detonante estremamente efficace nell'accelerare le particelle. I cicli di combustione sono circa 100 al minuto con velocità delle particelle che arrivano a circa 800 m/s migliorando l'adesione rivestimento – substrato rispetto al *flame spray*; questo aspetto è favorito anche da una migliore fusione delle particelle attraverso un innalzamento del tempo di residenza, le temperature massime raggiunte sono dell'ordine di 4500 K. Il minore contenuto di ossidi nel rivestimento è imputabile invece al fatto che il tubo in cui avviene la fusione delle polveri le schermava dall'ambiente esterno.

HVOF – La combustione è confinata all'interno di una camera di combustione in cui questa viene fatta avvenire in maniera continua, in condizioni di pressione opportune. Come ossidante è usato l'ossigeno mentre i combustibili possono scegliersi tra: propilene (C_3H_6), idrogeno, propano (C_3H_8), kerosene liquido. L'accelerazione è garantita da un ugello convergente-divergente mentre le polveri sono immesse a valle, nell'ugello stesso o in un condotto a sezione costante: è questo il processo di deposizione che comporta velocità delle polveri più vicine a quelle del getto caldo. Le velocità raggiunte generano in uscita un treno d'urti che sta a testimoniare il regime supersonico del gas e che fa della HVOF il processo di termospruzzatura più rumoroso con 130 dB a 2 metri dal flusso. In Figura 2.14 è rappresentato lo schema generale per l'HVOF.

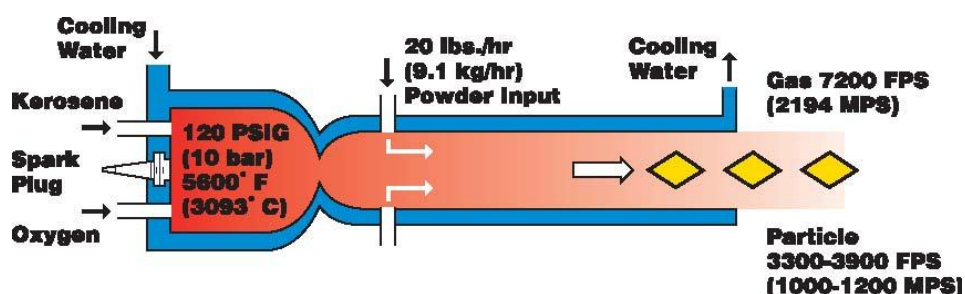


Figura 2.14 Schema generale dell'HVOF

Le tipologie dell'impianto HVOF variano a seconda che:

la miscelazione tra polveri e gas caldi della combustione avvenga in una camera apposita, con le polveri che vengono trasportate tramite *carrier gas*;

l'immissione delle polveri avvenga contemporaneamente a quella di combustibile ed ossidante direttamente in camera di combustione;

l'immissione tramite *carrier gas* delle polveri avvenga in camera di combustione ma non direttamente nella zona di combustione, dove vengono trasportate dalla corrente;

come combustibile venga usato kerosene liquido con iniezione radiale delle polveri a valle dell'ugello.

L'HVOF garantisce densità del rivestimento anche superiori al 98%, alta durezza e adesione al substrato; permette inoltre un alto rendimento di deposizione.



Figura 2.15 Torcia JP 5000 Hobart Tafa Inc.

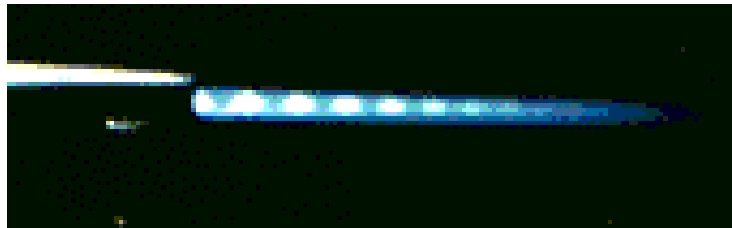


Figura 2.16 Particolare degli shock diamonds

L'impianto HVOF consiste in una camera insonorizzata in cui un braccio antropomorfo robotizzato (Figura 2.17) sostiene e muove la torcia. All'esterno c'è il pannello di controllo mediante il quale è possibile governare posizionamento della torcia, flusso dei gas e delle polveri, aspiratori dei gas esausti dalla camera.

La parte più importante è però la torcia (Figura 2.15): composta dagli iniettori del combustibile e dell'ossigeno, dalla precamera di atomizzazione e miscelazione dei reagenti, dalla camera di combustione, dall'ugello convergente – divergente più il *barrel* d'uscita (da 4, 8, 12 pollici) (Figura 2.18). L'intera torcia è raffreddata con acqua. La fiamma è generata

tramite candela di accensione posizionata in corrispondenza della pre-camera: questa è necessaria solo all'avvio, essendo la fiamma in grado di autosostenersi.

Il combustibile della JP 5000 è kerosene allo stato liquido: sebbene l'idrogeno (da usare in forma gassosa) consenta temperature adiabatiche di fiamma maggiori a parità di condizioni, lo stato liquido del kerosene permette una combustione a pressioni fino a 8 bar con evidenti vantaggi in termini di temperatura di fiamma. Inoltre tutti i costi connessi con lo stoccaggio e l'uso dell'idrogeno vengono abbattuti.



Figura 2.17 Braccio torcia JP 5000

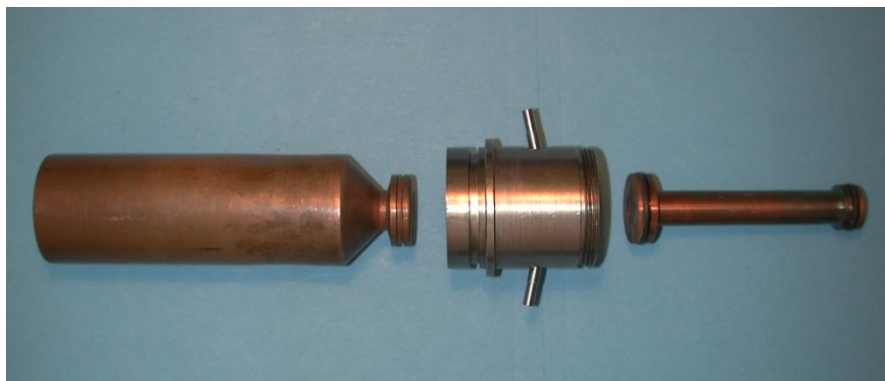


Figura 2.18 Camera di combustione, iniettori e barrel

Plasma Spray

Lo stato di plasma è raggiunto dal gas quando, attraverso l'applicazione di un campo elettrico, elettroni e ioni si muovono indipendentemente l'uno dall'altro; quando invece la fonte energetica cessa di esistere, ioni ed elettroni si ricombinano tornando allo stato iniziale di gas. Spesso si parla di “*thermal plasma*”, intendendo uno stato particolare in cui le particelle cariche possiedono un livello energetico simile: in questo caso il ruolo fondamentale è svolto dagli ioni essendo questi a massa maggiore e dunque riuscendo a trasferire una più alta percentuale di energia termica nel gas.

Le fonti per produrre plasma possono essere microonde, raggi gamma e ovviamente archi elettrici sia in corrente continua che alternata. Se si considerano le temperature che si sviluppano nel core del plasma generato dai classici archi elettrici, ci si accorge che queste possono superare i 30000 K: valori così alti permettono di fondere qualsiasi materiale abbia una fase liquida stabile e quindi anche metalli ad alta temperatura di fusione, ceramici, cermet. In realtà i valori precisi di temperatura raggiungibile dipendono strettamente dal tipo di gas utilizzato, dai suoi livelli di dissociazione, e dalle sue proprietà elettriche. Una distinzione basilare dei gas è proprio quella che porta a dividerli in monoatomici e biatomici (Figura 2.19).

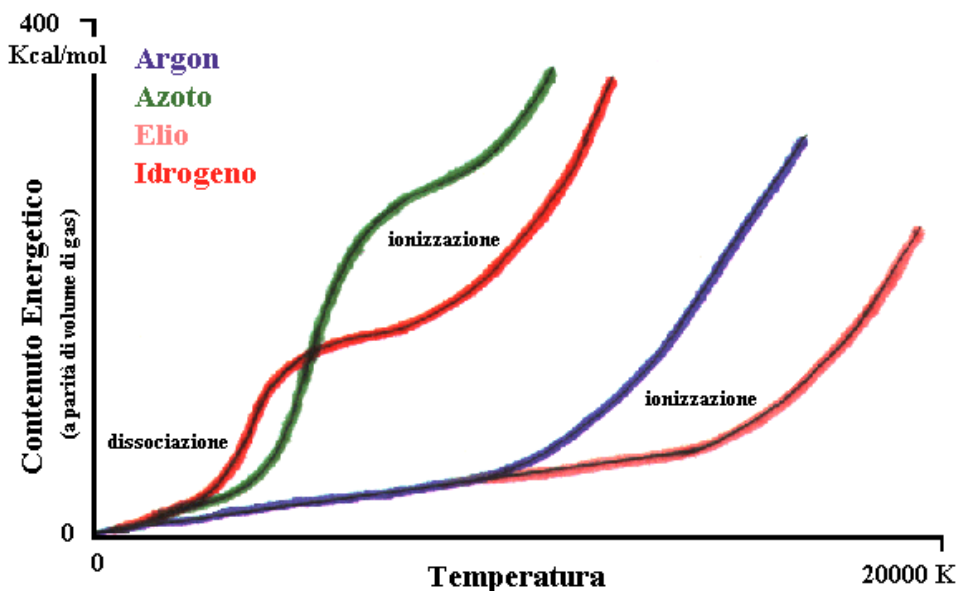


Figura 2.19 Dissociazione/ionizzazione dei gas plasmogeni

In figura sono rappresentati i gas che solitamente si usano in termospruzzatura: idrogeno ed azoto sono gas biatomici e nel grafico è evidente il doppio livello di ionizzazione che li porta prima a perdere il primo elettrone, quindi a dissociarsi completamente. Per questo tipo di gas, i livelli di entalpia sono maggiori a temperature però più basse.

Argon ed elio sono esempi di gas monoatomici, con un unico *step* di dissociazione che avviene a temperature assai più elevate rispetto ai biatomici.

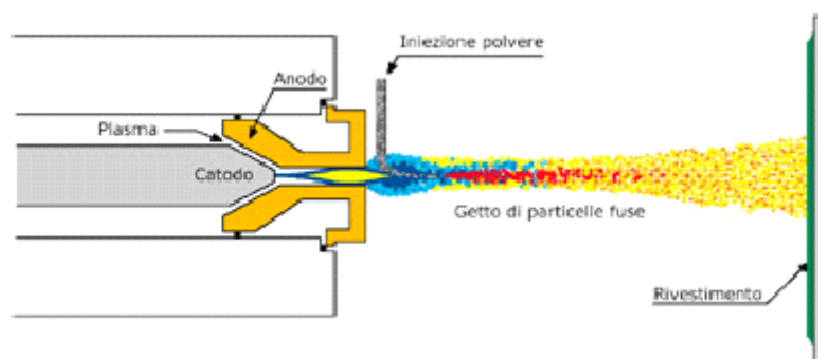
I gas plasmogeni sono scelti in base alla condizione di non reattività con gli elettrodi e, in genere, formano una miscela che contiene prevalentemente un gas primario (Ar o N₂) ed uno o più gas secondari (He e H₂) scelti in base a specifiche caratteristiche e presenti in percentuale volumetrica compresa fra il 5% ed il 25%.

Compito del gas primario è la stabilizzazione dell'arco elettrico, ed è per questo che quasi sempre si ricorre all'argon in virtù del suo basso potenziale di ionizzazione (15.7 eV), mentre l'azoto viene impiegato invece in quei processi reattivi attraverso i quali si vuole ottenere una nitrurazione delle specie chimiche depositate. I gas primari, inoltre, per la pesantezza rispetto ai secondari (39.9 e 28 g/mol di Ar e N₂ contro 2 e 4 g/mol di H₂ e He) e per il maggior tenore percentuale con cui sono presenti, controllano la portata in massa della miscela e con essa il trasferimento di quantità di moto alle polveri. I gas secondari vengono impiegati invece per modificare le caratteristiche del getto incrementandone il contenuto entalpico e la conducibilità termica; l'idrogeno, soprattutto, contribuisce ad aumentare la capacità energetica perché va incontro a dissociazione ed è quindi in grado, a parità di temperatura massima, di rilasciare una maggiore quantità di calore. Inoltre, il minore peso molecolare rispetto ai gas primari consente, a parità di flusso totale, di incrementare il contenuto di entalpia specifica.

La maggior conducibilità termica dei gas secondari (3.7 e 2.4 W/m K di H₂ e He a 10000 K contro 0.6 W/m K dell'argon) influisce sulle caratteristiche del getto già da temperature relativamente basse a causa della dissociazione dell'idrogeno (3500 K) e favorisce lo scambio termico nello strato limite che si forma intorno alla particella; allo stesso tempo i gas secondari provocano una rapida usura degli elettrodi che si ripercuote sul rendimento energetico del processo poiché, aumentando la distanza fra anodo e catodo, la tensione sostenuta dall'arco diminuisce ed il plasma subisce una caduta del contenuto energetico: per tale ragione i gas secondari vengono impiegati in percentuali limitate per non compromettere il ciclo di vita della torcia. Un'altra caratteristica importante del getto è la sua viscosità, che deve mantenersi elevata per evitare interazioni con l'ambiente circostante. In questo senso, l'impiego dell'elio permette di aumentare la viscosità della miscela, mantenendola elevata anche al di sopra dei 10000 K, grazie all'elevato potenziale di ionizzazione (24.6 eV contro 13.6 eV dell'idrogeno).

La configurazione più diffusa per la torcia al plasma utilizza un arco in corrente continua: i componenti sono raffigurati in Figura 2.20:

Figura 2.20 Schema semplificato di una torcia al plasma



Gli elettrodi sono costituiti da un catodo conico in tungsteno ed un anodo in rame concentrico con una geometria tale fungere anche da ugello per il gas; esistono due tipi di torce, la F4VB e la F4MB, impiegate rispettivamente nelle deposizioni in vuoto e nelle applicazioni a pressione uguale o superiore a quella ambiente. L'adduzione delle polveri al plasma avviene tramite appositi iniettori disposti (nel nostro caso) esternamente alla torcia. Tale configurazione, che rappresenta solo una delle possibili varianti del sistema di iniezione, garantisce la stabilità dell'arco elettrico ed impedisce che si verifichino fenomeni di occlusione della gola dell'anodo

L'intero sistema richiede un raffreddamento ad acqua date le temperature che si raggiungono. Il gas plasmogeno (o la miscela) è immessa dalla parte della base del catodo e spinto verso la zona inter-elettrodica in cui l'arco elettrico scoccato lo trasforma in plasma.

L'espansione del gas avviene tramite l'ugello che in base alle applicazioni può avere una configurazione da semplice convergente o convergente – divergente, con una espansione che può essere subsonica o supersonica (a seconda anche dei rapporti di pressione tra regione interna ed esterna).

Le polveri sono trasportate all'interno della fiamma da un "carrier" gas che solitamente coincide col gas plasmogeno primario e possono iniettarsi o nella zona del convergente oppure direttamente nella fiamma subito a valle dell'ugello: la scelta di iniettarle esternamente è volta ad evitare l'eventuale depositarsi delle particelle sulle pareti interne dell'ugello, al contrario l'iniezione interna dà l'opportunità di allungare i tempi di residenza delle polveri all'interno del getto, incrementando lo scambio termico.

Attraverso la scelta della portata del *carrier* gas, della granulometria delle polveri, della geometria di iniezione, oltre che attraverso temperatura, portata e tipo di gas plasmogeno, possono determinarsi le caratteristiche finali del *coating*. Per la granulometria delle polveri va considerato che sebbene i valori possano variare tra $10 \div 100 \mu\text{m}$, è importante avere un *range*

più ristretto durante la deposizione: infatti le particelle più piccole, che già rischiano di evaporare per le elevatissime temperature, sono così dominate dalla quantità di moto del gas da seguirne la corrente intorno al substrato anziché impattarvi. Al contrario particelle di dimensione maggiore corrono il rischio di non fondere del tutto. In generale però l'alto grado di fusione delle polveri e gli alti valori di energia cinetica della particella al momento dell'impatto, permettono di ottenere rivestimenti piuttosto densi, quindi con bassa porosità, e *splat* sottili ed allungati a formare una struttura lamellare continua e fine.

Gli ossidi sono soprattutto caratteristici di deposizioni in atmosfera non controllata mentre possono essere controllati e tenuti su valori più bassi operando in assenza di aria.

Come visto, i valori caratteristici del flusso plasma (velocità, pressione, temperatura) sono estremamente variabili, stante il gran numero di parametri a disposizione dell'operatore, per dare un ordine di grandezza si può dire che il flusso può raggiungere agevolmente temperature di 15000 K e velocità dell'ordine di 600÷800 m/s

Le tecniche messe a punto derivano dalla possibilità di gestire i numerosi parametri di deposizione:

PRESSIONE	COMPOSIZIONE DELL'ATMOSFERA		
	Inerte	Reattiva	Standard
Vacuum (p < 1 bar)	Gas Inerte (Ar)	Gas Reattivo (N ₂)	Aria
	VPS/LPPS		
Normal (p ~ 1 bar)	IPS	RPS	APS
Pressurized (p > 1 bar)	IPS	RPS	HPPS

Tabella 2.1 Nomenclatura dei processi di Plasma-Spray

APS – *Air Plasma Spray*; è stato il primo tipo di deposizione al plasma ad essere messo a punto. Non necessita di nessun apparato per il controllo dell'atmosfera e dunque ha anche costi inferiori; il suo principio di funzionamento ricalca fedelmente quello appena descritto in forma generale. Tuttavia la presenza di ossigeno nell'ambiente di deposizione contribuisce notevolmente alla produzione di ossidi che vanno a depositarsi sul substrato variandone le

proprietà. Sebbene il contenuto di ossidi può controllarsi attraverso la distanza di spruzzatura, la temperatura del getto, la dimensione delle particelle ecc, esso non può essere eliminato del tutto. Il contatto fiamma/ambiente inoltre tende ad abbassare le temperature del getto. La lunghezza della fiamma è di pochi centimetri a causa dell'azione frenante dell'aria sul dardo.

La distanza fra la torcia ed il substrato durante la deposizione varia da 12 a 16 cm. Le polveri utilizzate hanno granulometria elevata (40-90 μm) ed i rivestimenti che si ottengono hanno porosità residua intorno al 5% a causa della scarsa velocità delle particelle. Il livello di inclusione di ossidi è generalmente elevato a causa dell'atmosfera di lavoro.

La temperatura del target non supera i 350 °C per cui l'adesione con la superficie del substrato (resa rugosa mediante processi di sabbiatura) avviene prevalentemente per ancoraggio meccanico.

IPS – Inert Plasma Spray; si ricorre a gas inerte per evitare che ci siano reazioni chimiche tra le particelle durante la spruzzatura. Come *ASPS (Argon Shrouded Plasma Spray)* si scherma il flusso in uscita dalla torcia con argon, proteggendo le particelle che vanno a depositarsi dall'interazione con l'aria: i rivestimenti riescono ad avere una bassa concentrazione di ossidi. Come *IPS*: è l'intera camera in cui avviene la spruzzatura ad avere al suo interno non aria ma gas inerte, permettendo anche la deposizione a pressioni superiori (fino a 5 bar). Anche in questo caso si evita l'ossidazione delle particelle ed in più si consente la deposizione di materiali che decompongono alle basse pressioni. L'argon, inoltre, raffredda il getto di plasma meno dell'aria e lo mantiene caldo più a lungo, aumentando così il *dwell time* delle particelle.

VPS – Vacuum Plasma Spray; è un processo che avviene in atmosfera controllata come l'*IPS* ma le pressioni sono più basse di quella atmosferica: tipicamente 50÷100 mbar. L'effetto principale della bassa pressione è visibile sulla fiamma della torcia: questa acquista una lunghezza maggiore incrementando i tempi di residenza delle particelle. Inoltre le velocità si mantengono più alte che nei processi a pressione atmosferica dato che diminuisce sensibilmente la resistenza della fiamma nel mezzo: in definitiva le particelle arrivano più calde e più veloci sul substrato. Il diametro del getto risulta aumentato con l'effetto di una maggiore area depositata sebbene con una densità di energia minore (nei casi di vuoto spinto si può ricorrere a potenze anche di 120 kW per la torcia). L'assenza di atmosfera favorisce il surriscaldamento del substrato (600-900°C) e il sorgere di fenomeni diffusivi tra riporto e materiale da rivestire. L'adesione è quindi prevalentemente di tipo metallurgico. Solitamente i

rivestimenti che si ottengono sono altamente omogenei, a bassa porosità dunque alta densità e con bassissima concentrazione di ossidi.

LPPS -Low pressure plasma spray; in questo processo un forte campo magnetico in una torcia raffreddata ad acqua viene utilizzata per ionizzare i gas Ar/H₂, convertendoli in un plasma ad alta energia. Le polveri da depositare vengono iniettate nella torcia, riscaldate fino ad arrivare ad uno stato semiliquido e accelerate verso il substrato. Durante questo impatto si forma una struttura complessa fortemente legata al substrato.

RPS - Reactive Plasma Spray; questa tecnologia consente di depositare rivestimenti di composti ottenuti dalla reazione del materiale spruzzato con i gas reattivi in camera di deposizione. In tal modo è possibile ottenere riporti di composti ceramici (TiN, CrN, ecc.), altrimenti possibili solo attraverso l'impiego di tecnologie di sinterizzazione o di deposizione da fase vapore.

HPPS - High Pressure Plasma Spray; consente di operare con pressioni fino a 4 bar per favorire la fusione di particelle di grandi dimensioni (> 100 µm) a causa del maggiore scambio termico dovuto all'aumento della pressione. La potenza massima della torcia è 80 kW, il volume della camera è 7 m³, le dimensioni massime dei pezzi che possono essere rivestiti sono 500x500x500 mm.

Con l'acronimo CAPS (*Controlled Atmosphere Plasma Spray*) si indica il sistema di deposizione utilizzato per le deposizioni in oggetto in questo studio, esso include tutti i processi ad atmosfera controllata. In Figura 2.21 è la foto dell'impianto C.A.P.S. presso il C.S.M. (Centro Sviluppo Materiali) S.p.A. di Castel Romano nel quale sono stati realizzati i rivestimenti.



Figura 2.21 Impianto C.A.P.S.

L'innovativo impianto, costruito dalla svizzera Plasma Technik A.G., ora Sulzer Metco A.G., consente di operare in diverse condizioni: dall'APS a deposizioni in ambiente controllato ed a pressioni variabili, anche con la moderna tecnica di HPPS, ultima frontiera nel settore della termospruzzatura plasma.

L'impianto è dotato di camera stagna per isolare completamente l'ambiente di deposizione dall'ambiente esterno; un sistema di pompe collegate ad opportuni serbatoi consente di variare le condizioni in camera e limitare l'emissione dei gas "esausti" nell'ambiente; tre diverse unità di controllo sovrintendono al condizionamento dell'ambiente, al funzionamento della torcia vera e propria, alla movimentazione della stessa; il robot costituisce il supporto della torcia e ne consente il movimento, prodotto dalla ABB, è costituito da un braccio antropomorfo che conferisce 5 gradi di libertà alla torcia; essa può infatti traslare nelle tre direzioni e ruotare intorno a due assi ortogonali fra loro.



Figura 2.22 Braccio della Torcia al Plasma (impianto CAPS)

La tavola di supporto del substrato conferisce un ulteriore grado di libertà al sistema di movimentazione, poiché attraverso il mandrino di cui è dotata permette una rotazione del substrato sino ad una velocità massima di 600 giri/min, particolarmente utile nel rivestimento di strutture assialsimmetriche, il suo movimento può essere coordinato con quello del braccio. La portata massima della tavola è di 100 kg.

Tutto l'impianto è gestibile dalla consolle manualmente o in automatico.

Per la buona riuscita del rivestimento è fondamentale la scelta dei parametri di spruzzatura; tra i più importanti ci sono:

Portata dei gas plasmogeni: attraverso la variazione delle portate dei gas, e la scelta dei gas stessi, si può creare una miscela di diverso contenuto entalpico in base alle esigenze della spruzzatura.

Potenza dell'arco elettrico: determina la velocità di uscita del getto ed il grado di fusione delle particelle. Il limite superiore è stabilito dall'efficienza del circuito di raffreddamento che deve prevenire un danneggiamento della torcia.

Atmosfera e pressione in camera: influenzano il rendimento del processo di deposizione, variando lo scambio termico tra le particelle ed il plasma e tra la fiamma e l'ambiente, nonché la microstruttura del rivestimento.

Portata delle polveri e del loro gas vettore: un preciso volume di particelle deve essere immesso ed opportunamente fuso affinché si generi un riporto consistente. Il gas vettore deve consentire dal canto suo una traiettoria di ingresso che sia il più possibile allineata con la corrente del plasma.

Movimentazione del robot: garantisce la deposizione di uno strato regolare di rivestimento sull'intero substrato, evitando che i punti di inversione del moto della torcia generino zone con un riporto più spesso. La distanza torcia-substrato è importantissima per determinare lo stato in cui le particelle giungono sulla superficie.

Fra le metodologie sopra elencate non compare un'ultima tecnica di spruzzatura al plasma: l'UPS (*Underwater Plasma Spray*). È un metodo questo, che consente di controllare l'ambiente di deposizione, col vantaggio notevole di abbassare la rumorosità degli impianti tradizionali e di limitare drasticamente la dispersione delle polveri nell'ambiente. Sebbene l'impianto preveda una spruzzatura "sott'acqua", in realtà la fiamma è inglobata in una "bolla" di gas inerte che la separa dal liquido: altro vantaggio che ne deriva è quello di ottenere rivestimenti con bassa concentrazione di ossidi, con caratteristiche simili a quelle proprie di impianti quali l'IPS o il VPS. Una peculiarità di questa tecnica è la particolare distanza di deposizione che non supera generalmente i 3 cm, il che comporta tempi di residenza bassi. In molti casi si verifica una fusione tra substrato e rivestimento che favorisce l'adesione tra i due.

I metodi fin qui esposti hanno tutti la caratteristica comune di sfruttare un arco elettrico come fonte di energia per il plasma. Un altro metodo per generare il plasma è attraverso le radiofrequenze: il metodo di deposizione corrispondente va sotto il nome di RFPS (*Radio Frequency Plasma Spray*). Le frequenze vanno dai 400 kHz ai 4 MHz. Tale tecnica è piuttosto importante dato che permette di depositare numerosi tipi di materiali ottenendo densità ragguardevoli se confrontate con gli altri processi, giustificate dal fatto che sebbene le velocità raggiunte dalle particelle sono al più di 30 m/s, l'accelerazione progressiva è tale da garantire tempi di residenza ottimali e quindi una percentuale alta di particelle completamente fuse. Il difetto dell' RF è che i costi di produzione piuttosto elevati non permettono la produzione su larga scala.

Capitolo 3

I rivestimenti – layer antiossidante

3.1 ZrB_2 -SiC-MoSi₂

Come candidati ottimali per la realizzazione di protezioni termiche, negli ultimi anni si stanno imponendo gli U.H.T.C. (Ultra High Temperature Ceramics), una nuova classe di materiali ceramici che presenta buone proprietà meccaniche ed elevatissimo punto di fusione.

Essendo materiali ceramici, sono caratterizzati dall'aver elevata fragilità e microdurezza, una scarsa resistenza all'impatto, ma quelli con buona conducibilità termica hanno elevata resistenza allo shock termico e ai cicli termici.

Queste ultime proprietà sono fondamentali ad esempio quando si arriva in brevissimo tempo a temperature intorno ai 2000 °C (veicoli da rientro) o ai 1500 °C (motori aeronautici)

Appartengono agli U.H.T.C. diversi nitruri, carburi, siliciuri e boruri, questi ultimi di particolare importanza visto che presentano un valore elevato di conducibilità termica

I prossimi paragrafi tratteranno la descrizione dei materiali usati nella produzione dei rivestimenti.

ZrB₂: Diboruro di Zirconio

Il diboruro di zirconio, come tutti i materiali ceramici, presenta elevata fragilità e bassa tenacità a frattura. Ciò è dovuto alla natura del legame atomico covalente che caratterizza la struttura cristallina dei ceramici, quindi queste proprietà sono intrinseche del materiale e non modificabili. Tuttavia, come per tutti i materiali ceramici, le proprietà di un pezzo di ZrB_2 sono molto legate alla qualità del processo di fabbricazione, soprattutto dal punto di vista della porosità: essa incide in modo determinante, in particolare, sul modulo elastico e sul modulo di rottura, ma anche sulla resistenza all'ossidazione, perché una maggiore porosità comporta una maggiore superficie attiva all'attacco chimico, e quindi una minore resistenza.

Alligare lo ZrB_2 con altre sostanze può essere un buon sistema per migliorarne le proprietà meccaniche e chimiche [1], e possibili candidati sono il SiC e il $MoSi_2$, come si vedrà nei prossimi paragrafi.

I diboruri dei metalli di transizione presentano buona stabilità chimica, maggiore di quella dei monoboruri, ma subiscono attacco ossidativo ad alta temperatura. Tuttavia la presenza del boro garantisce una buona resistenza all'ossidazione, che si esplica in un processo ossidativo passivo, almeno per temperature non troppo elevate. Infatti l'ossido di boro o boria (B_2O_3), si forma a temperature bassissime, e fonde già a 458 °C : quindi, già a poche centinaia di gradi centigradi, B_2O_3 diventa liquido, e va a bagnare la superficie dello ZrB_2 , infiltrandosi nella porosità e ricoprendo con un film coerente tutta la superficie che altrimenti sarebbe attiva nei confronti dell'ossidazione. Proprio questo film liquido protegge dall'ossidazione lo ZrB_2 , ma quest'azione può protrarsi solo fino a temperature non troppo elevate: già a 1000 °C B_2O_3 ha una pressione di vapore talmente alta da evaporare sparire più velocemente di quanto si formi, e la sua azione protettiva scompare. E' bene notare che sotto tale temperatura la pressione di vapore dell'ossigeno all'interfaccia tra lo ZrB_2 e l'ambiente risulta essere importante perché il processo ossidativo è controllato dalla diffusione dell'ossigeno nel B_2O_3 liquido [4], con conseguente cinetica di tipo parabolico. Oltre il 1000 °C si attiva maggiormente l'ossidazione di Zr a ossido di zirconio o zirconia (ZrO_2). Tale ossido, pur essendo refrattario è caratterizzato da un ottimo comportamento ad alta temperatura [4], trasporta bene l'ossigeno (elevato coefficiente di diffusione dell'ossigeno in ZrO_2 [5]). Ciò comporta che la pressione di vapore dell'ossigeno all'interfaccia diventa molto meno significativa, anche se bisogna dire che l'attività del boro è bassa e l'elevata energia superficiale di ZrO_2 comporta che si mantenga sempre uno strato di B_2O_3 liquido su di essa, anche a elevate temperature. Comunque, oltre i 1000 °C , la cinetica di ossidazione diventa attiva e lineare con il tempo, poiché manca il film liquido di ossido protettivo.

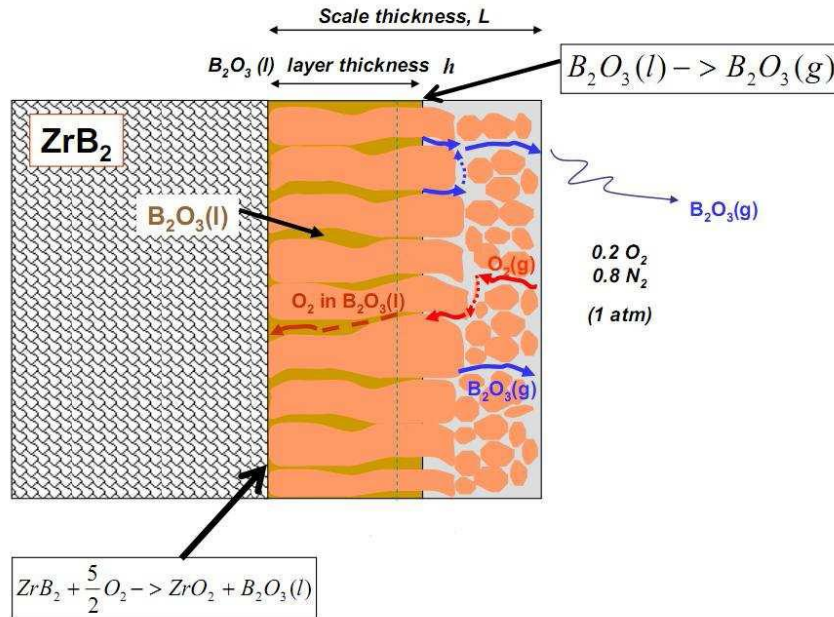


Figura 3.1 Schema del meccanismo di ossidazione di ZrB_2

Lo ZrB_2 è un eccellente candidato per le applicazioni ad altissima temperatura. Oltre alla buona resistenza all'ossidazione, seppur a temperature non troppo elevate, presenta anche un'elevata conducibilità termica (i diboruri hanno la maggiore conducibilità termica tra gli UHTC) e questo garantisce una buona resistenza allo shock termico e ai cicli termici. Inoltre l'elevata energia superficiale di ZrO_2 , che si forma come ossido compatto su ZrB_2 , garantisce che la B_2O_3 , o qualsiasi ossido protettivo liquido, non venga asportato in fase di esercizio dagli sforzi di taglio generati dalla resistenza dell'atmosfera. Tuttavia è necessario migliorare la sua resistenza all'ossidazione ad alta temperatura, e moltissimi studi hanno individuato nell'alligazione dello ZrB_2 con SiC, una possibile strategia a tale scopo, come descritto nel prossimo paragrafo

$ZrB_2 - SiC$

Un possibile materiale di rinforzo per lo ZrB_2 è il carburo di silicio (SiC). ZrB_2 e SiC sono insolubili l'uno nell'altro, perciò le particelle di SiC costituiscono una fase ben distinguibile, e tra SiC e ZrB_2 si instaura un'interfaccia perfettamente definita (Figura 3.). A volte il SiC si aggiunge non solo in forma di particelle di piccole dimensioni, paragonabili a un precipitato, ma anche in forma di fibre e *whiskers* (piccoli monocristalli fibrosi). È importante che comunque le particelle di rinforzo in SiC siano molto piccole rispetto alle dimensioni caratteristiche del pezzo prodotto, per via dell'elevato coefficiente di espansione termica (CTE)

di tale materiale, che porterebbe a elevati stress termici ad alte temperature [6], anche se a temperature molto alte in ambiente ossidante il SiC si ossida molto facilmente, fino a quasi scomparire, soprattutto per rivestimenti sottili.

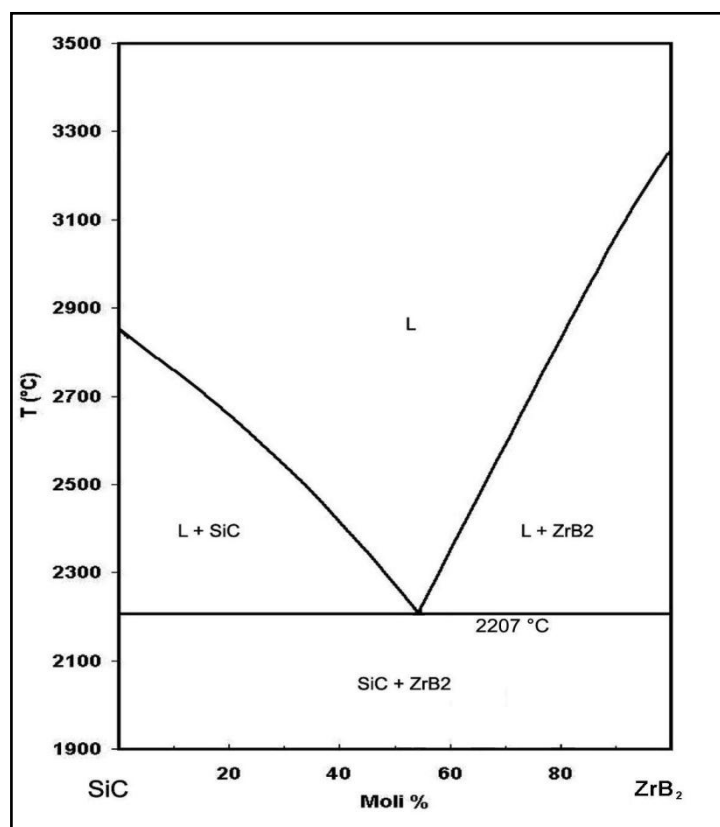


Figura 3.2 Diagramma di fase ZrB₂ – SiC

SiO₂ formato è amorfo, ma si è osservata una devetrificazione a cristobalite e quarzo della superficie all'aumentare della temperatura [7]: tale devetrificazione porterebbe a rotture superficiali dell'ossido solido, dovuti a una differente densità di massa tra SiO₂ amorfo (2.2 g/cm³) e cristobalite (2.32 g/cm³). Tuttavia, da precedenti studi [4] si è giunti alla conclusione che la limitazione più grande ad alta temperatura sia dovuta soprattutto alla fusione dell'ossido (e alla sua asportazione per sforzo di taglio) più che alla sua rottura.

SiO₂ fonde a 1725 °C, ma già a 1687 °C forma un eutettico con ZrO₂ che porta alla nascita di una nuova fase fusa (Figura 3.), con tutti i vantaggi precedentemente descritti per la presenza di ossido fuso a bassa temperatura. Sebbene tuttora non siano disponibili dati sui meccanismi di ossidazione dello ZrB₂-SiC a temperature superiori ai 1700 °C, si può ipotizzare che questa fase fusa protegga dall'ossidazione fino a oltre 2000 °C, ma il progressivo impoverimento di silice, causato dalla sua evaporazione, potrebbe ridurre la capacità protettiva dell'ossido.

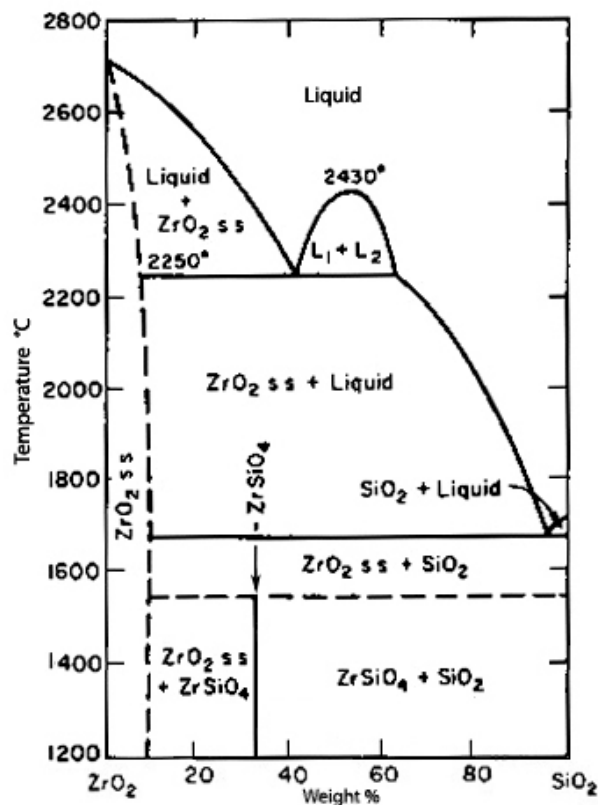


Figura 3.3 Diagramma di fase ZrO₂ – SiO₂

Dal diagramma ZrO₂ - SiO₂ si vede che c'è un secondo eutettico a 2250 °C, che potrebbe garantire una protezione ulteriore fino a temperature estremamente elevate. Può essere utile abbassare l'attività della silice, in modo da rallentare la sua evaporazione ad alta temperatura, ma si rischierebbe di diminuire il suo effetto protettivo a temperature più basse. La formazione dell'ossido protettivo deve essere sempre favorita: studi condotti a bassa pressione di vapore di ossigeno hanno mostrato un rateo di ossidazione più elevato, per via della mancata formazione di SiO₂, e della formazione invece di monossido di silicio (SiO) gassoso e non protettivo.

La reazione di ossidazione di SiC a SiO₂ porta alla formazione di CO e CO₂ gassosi: si è osservato che elevate pressioni di vapore di tali gas all'interfaccia portano a una regressione della reazione, e favoriscono la scomparsa di SiO₂ [8].

Per quanto riguarda i meccanismi di ossidazione a basse temperature (fino a circa 850 °C) la formazione della scaglia d'ossido protettiva nel sistema ZrB₂ – SiC è molto simile alla formazione dell'ossido del diboruro puro. Le cinetiche di ossidazione nei due casi sono confrontabili: sono entrambe di tipo parabolico e lo stadio lento continua ad essere la diffusione di ossigeno nell'ossido protettivo. In questo caso il film superficiale liquido di B₂O₃ gradualmente si arricchisce di ossido di silicio generando così un vetro borosilicato.

Quando invece ci troviamo a temperature superiori inizia a manifestarsi in maniera più intensa l'evaporazione di B_2O_3 pertanto l'ossido superficiale si impoverisce sempre di più di boro ed qui che si manifesta il beneficio dell'introduzione di SiC nel sistema: l'ossidazione di SiC (ossidazione passiva) comporta, oltre che la formazione di CO e di CO_2 gassosi, la formazione di silice che va a costituire il componente principale man mano che il B_2O_3 evapora. Tale ossidazione inoltre provoca un rallentamento della diffusione interna dell'ossigeno e dell'evaporazione della boria; l'ossigeno per proseguire la sua diffusione deve poter attraversare il film di differente composizione e viscosità.

Inoltre l'elevato valore dell'energia superficiale di ZrO_2 contribuisce ad ostacolare l'evaporazione di boria e a mantenere un sottile strato liquido di ossido di boro a contatto con ZrO_2 .

Anche in questo caso lo scheletro in ZrO_2 trattiene gli ossidi liquidi superficiali, e ne previene l'asportazione in fase di esercizio, come già visto riguardo a B_2O_3 . La formazione in ad alta temperatura di uno scheletro compatto di ZrO_2 refrattario circondato di ossidi liquidi sembra la più promettente per la realizzazione di rivestimenti protettivi aerospaziali.

MoSi₂

Un ulteriore incremento alla resistenza all'ossidazione ad alta temperatura di $ZrB_2 - SiC$ è dato dall'aggiunta in piccole percentuali di $MoSi_2$.

Precedenti studi [6] hanno dimostrato che il disiliciuro di molibdeno presentando scarse proprietà meccaniche ed una temperatura di fusione di $2020^\circ C$ non può essere usato puro come materiale strutturale a temperature di $2000^\circ C$ anche se presenta eccellenti proprietà nei confronti dell'ossidazione ad alta temperatura. Sotto i $1000^\circ C$ il $MoSi_2$ è estremamente fragile e ha bassissima tenacità a frattura.

A più alte temperature invece possiede una bassa resistenza meccanica, in particolare al *creep*.

Nel $MoSi_2$ inoltre è presente il fenomeno del "*pesting*". Il *pesting*, in relazione al molibdeno metallico, è un fenomeno conosciuto fin dagli anni '50 e si sono susseguiti diversi studi a riguardo e ancora oggi le condizioni che generano la sua manifestazione non sono ancora ben chiare. Un pezzo di $MoSi_2$ sottoposto per un tempo non inferiore alle 48h e ad una temperatura compresa tra i 300 e i $700^\circ C$ in atmosfera ossidante, ne esce completamente polverizzato.

Le cause sono legate alla formazione violenta e incontrollata degli ossidi di molibdeno (principalmente MoO_3) estremamente voluminosi e volatili. Tuttavia, il meccanismo con cui

questo processo nuclea e si sviluppa, nonché eventuali fattori esterni che possono accelerarlo o rallentarlo, non sono ancora del tutto noti.

A temperature di qualche centinaio di gradi centigradi la cinetica di ossidazione del Si a SiO_2 è troppo bassa per ottenere una quantità rilevante di SiO_2 che possa svolgere azione protettiva sugli atomo di Mo, anche se la sua formazione è termodinamicamente favorita rispetto a MoO_3 [8], inoltre la stessa velocità di diffusione del Si nel MoSi_2 è lenta.

Alcuni studi [2] sostengono la tesi che l'ossidazione nel MoSi_2 proceda all'interno del materiale preferenzialmente lungo cammini ad alta energia come cricche, bordi di grano e su particolari porosità: alcuni autori indicano proprio la porosità come causa scatenante del fenomeno del *pestring* anche se altri studi [6] condotti a riguardo affermano esattamente il contrario ovvero l'indipendenza del fenomeno dalla porosità del pezzo.

Il problema viene fronteggiato e prevenuto o adottando, quando possibile, velocità di riscaldamento opportune così da ridurre i tempi di permanenza nel *range* di temperatura incriminato, e/o alligando il MoSi_2 con vari altri elementi come ad esempio il Si (aumentare il tenore di Si riduce la tendenza al *pestring*).

Per temperature superiori agli $800\text{ }^\circ\text{C}$ il MoSi_2 si comporta in modo eccellente nei confronti dell'ossidazione poiché, oltre a formarsi in modo sempre più rilevante SiO_2 , viene favorita un'ulteriore reazione di ossidazione che porta alla formazione del composto Mo_5Si_3 andando così ad aumentare la disponibilità di silicio durante la fase di ossidazione.

La grande disponibilità di silicio permette la formazione di una scaglia d'ossido stabile anche ad elevate temperature. Come già detto, le scarse proprietà meccaniche e il rischio di *pestring* ne fanno un materiale inadatto per l'uso strutturale se puro, ma le eccellenti proprietà a ossidazione a alta temperatura e la bassa densità (6.3 g/cm^3) lo rendono un ottimo candidato per l'alligazione di UHTC meccanicamente più performanti come i diboruri.

Obiettivi della sperimentazione

La sperimentazione svolta ha come obiettivo la valutazione delle proprietà meccaniche ad alta temperatura dei materiali in oggetto, inoltre sono stati investigati sugli stessi materiali i fenomeni di ossidazione ad alta temperatura.

Le prove condotte riguardano prove di flessione su provini ceramici UHTC, in particolare campioni di $\text{ZrB}_2\text{-SiC-MoSi}_2$ realizzati per termospruzzatura plasma.

Per gli stessi materiali si sono effettuate anche misure del coefficiente di dilatazione termica lineare.

A valle delle prove di flessione sono stati analizzati mediante microscopia elettronica diversi campioni allo scopo di valutare le evoluzioni microstrutturali causate dall'esposizione in ambiente ossidante ad alta temperatura

La polvere utilizzata per il processo di termodeposizione è stata appositamente realizzata attraverso il processo di *spray-drying* (Figura 3.) ed ha una composizione nominale in volume pari a 60% ZrB_2 + 30% SiC + 10% $MoSi_2$

Dalle immagini ottenute SEM delle polveri in modalità BSE (Figura 3.5) e ancora di più dall'osservazione in sezione delle polveri (Figura 3.6), è possibile apprezzare la particolare metodologia di agglomerazione che conduce all'ottenimento di polveri composite: in particolare le particelle più scure e grandi in sezione sono le particelle di SiC, circondate da granuli più piccoli di ZrB_2 (più chiaro in BSE). Il $MoSi_2$, presente in minore concentrazione, è finemente disperso nelle polveri (piccole particelle molto chiare, visibili in BSE).

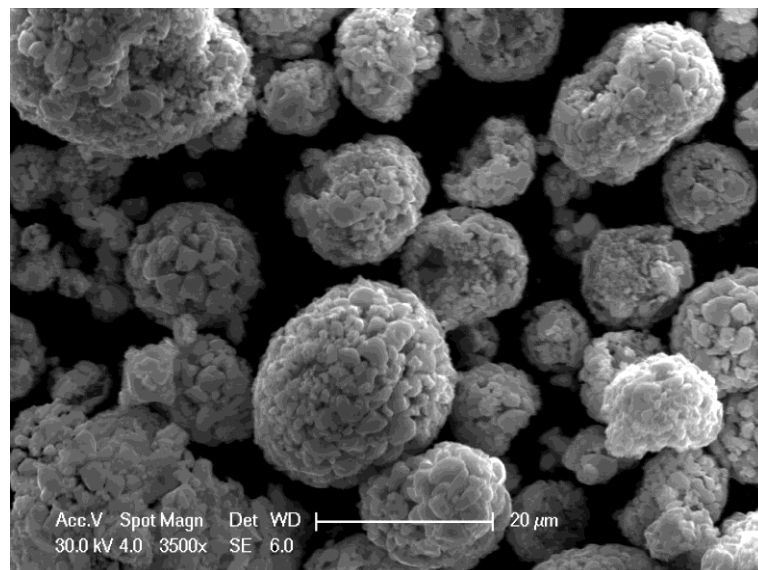


Figura 3.4 polveri ZrB_2 -SiC- $MoSi_2$.

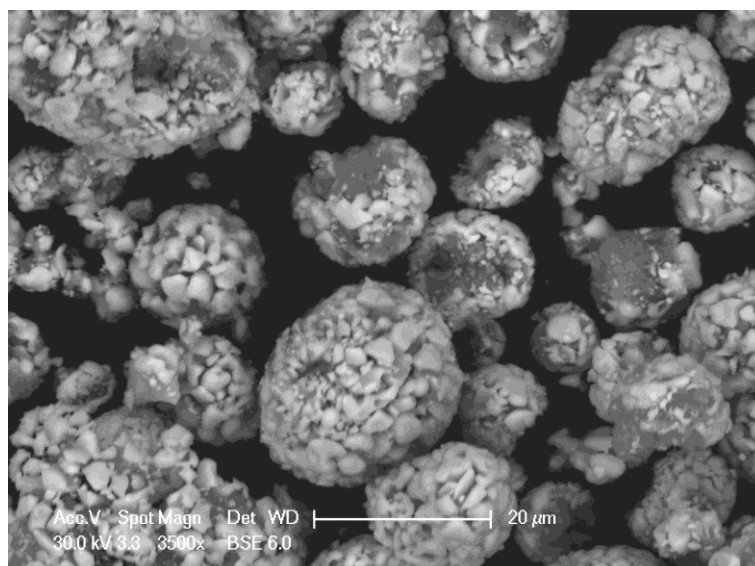


Figura 3.5 polveri $ZrB_2-SiC-MoSi_2$. (elettroni retrodiffusi)

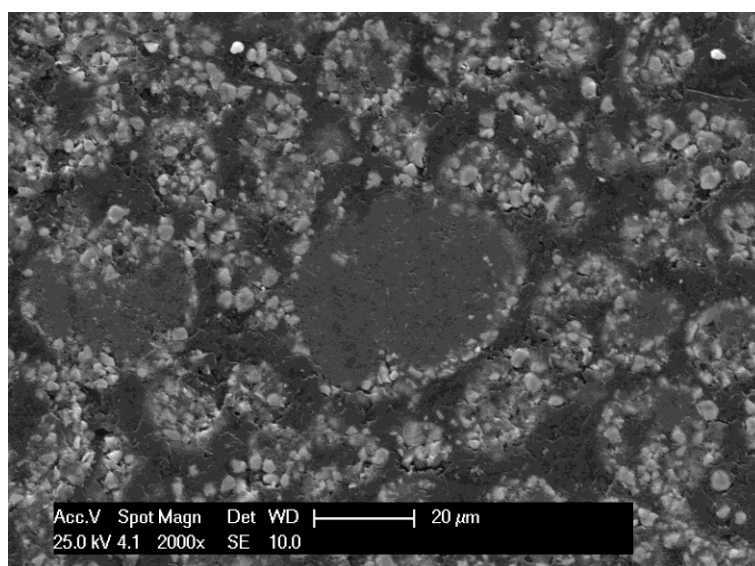


Figura 3.6 sezione delle polveri inglobate in resina

I campioni sono stati realizzati per termospruzzatura plasma utilizzando l'impianto CAPS in configurazione IPS (Tabella 3.1), ciò al fine di scongiurare eventuali fenomeni ossidativi durante la realizzazione dei rivestimenti. Sono state realizzate delle piastre di spessore totale di circa 2 mm, da cui sono stati ricavati per elettroerosione e successiva rettifica i campioni per le prove successive.

ZrB₂-SiC-MoSi₂	
Substrato	Acciaio C
Pulitura	Sabbiatura
Tipo torcia, diam. Anodo	F4MB, 6 mm
Polveri	
Composizione	ZrB ₂ -SiC- MoSi ₂
Sigla e lotto polvere alimentatore	
Parametri di preheating	
Pressione camera (mbar – gas)	1200 - Ar
Distanza dal substrato (mm)	110
Gas plasma (tipo/SLPM)	55 Ar
Gas plasma (tipo/SLPM)	13 H ₂
Corrente plasma (A)	630
Tensione plasma (V)	79
Parametri di spruzzatura	
Distanza dal substrato (mm)	115
Gas raffreddamento e pressione (bar)	Ar / 9
Gas plasma (tipo/SLPM)	55 Ar
Gas plasma (tipo/SLPM)	13 H ₂
Corrente plasma (A)	630
Tensione plasma (V)	79
Spessore finale riporto (micron)	Circa 2100

Tabella 3.1 parametri di termospruzzatura

Prove di flessione ad alta temperatura

Lo studio delle proprietà termomeccaniche, in termini di studio delle curve complete sforzo-deformazione, è stato condotto mediante prove di flessione ad alta temperatura a quattro punti.

Le temperature scelte per i test sono state 500 °C, 1000 °C e 1500 °C. Per ogni temperatura scelta sono stati testati tre campioni

Le prove sono state realizzate con una macchina Zwick-Roell modello Z 2.5, configurata per i test di flessione a quattro punti in temperatura secondo la normativa ASTM C-1211-02 [9]. La macchina è equipaggiata di una fornace verticale, in cui è alloggiato il kit di flessione.

Il forno, capace di raggiungere i 1600°C, è dotato di un sistema di raffreddamento ad acqua, mentre all'interno il refrattario è realizzato in allumina, materiale di cui sono costituite anche i tastatori del sistema di misurazione della deflessione del campione.



Figura 3.7 macchina per prova a flessione Zwick-Roell Z 2.5

Il sistema di flessione su cui alloggiare il provino è provvisto di due rulli cilindrici, mentre i due rulli superiori di spinta sono solidali alla traversa; la distanza degli appoggi inferiori è di 40 mm, quella degli appoggi superiori è di 20 mm. Tali appoggi cilindrici devono supportare il provino e consentono l'applicazione del carico; essi devono essere liberi di poter ruotare per limitare i fenomeni di attrito che porterebbero ad un errore nei risultati di prova. Sia il portacampione che i rulli non devono subire deformazioni e rimanere in campo elastico durante l'applicazione dei carichi. Allo stesso tempo non devono reagire chimicamente con i provini.

Portacampione e rulli sono realizzati in carburo di silicio, le cui caratteristiche di resistenza meccanica a caldo e all'ossidazione lo rendono il materiale più idoneo per le prove di flessione in temperatura. La formazione di uno strato di silice, infatti, serve proprio a proteggere il materiale dall'ossidazione.

Una volta alloggiato il provino sull'apposito supporto, il forno viene opportunamente programmato per portarsi alla temperatura scelta; una volta atteso il tempo necessario al raggiungimento della temperatura selezionata ed il *dwell time* per lo stabilirsi dell'equilibrio

termico, tempo che è variabile a seconda della temperatura scelta per la prova, la traversa scende sul campione ad una velocità predefinita di 0.5 mm/min e con un precarico di circa 3 N.

Ai tre tastatori in allumina che costituiscono l'estensimetro è affidato il compito di misurare l'entità della deformazione. I due tastatori esterni sono posti in corrispondenza dei rulli superiori, e sono a contatto con il campione; la deformazione viene calcolata attraverso la differenza di quota di tali tastatori rispetto a quello centrale. Il sistema, quindi, è progettato in maniera da annullare automaticamente il contributo dell'espansione termica dei tastatori.

Il provino in flessione si deforma secondo l'equazione della linea elastica:

$$\frac{d^2y}{dx^2} = \frac{M}{EI} \quad (3.1)$$

che, integrata due volte e previa imposizione delle condizioni al contorno, fornisce l'equazione della deformata.

Immaginando di dividere il provino in tre zone, ciascuna con le sue coordinate locali, si possono scrivere altrettante equazioni del momento, quella relativa alla zona centrale è:

$$y = \frac{Flx^2}{16EI} - \frac{Fl^2x}{16EI} + \frac{Fl^3}{768EI} \quad (3.2)$$

Dato che

$$\sigma_{max} = \frac{Mh}{2I} = \frac{Flh}{16I} = E\varepsilon_{max} \quad (3.3)$$

se ne ricava ε_{max} :

$$\frac{\varepsilon_{max}}{h} = \frac{Fl}{16EI} \quad (3.4)$$

e la si sostituisce alla (3.2), ottenendo così l'espressione di y in funzione di ε_{max} , cioè

$$y = \frac{\varepsilon_{max}}{h} x^2 - \frac{\varepsilon_{max}}{h} lx + \frac{\varepsilon_{max}}{h} \frac{l^2}{48} \quad (3.5)$$

da qui si ricava la freccia massima δ_{max} (cioè y_{max}) ricordando che x è pari a l/2:

$$\delta_{max} = -\frac{\varepsilon_{max}}{h} l^2 \frac{11}{48} \quad (3.6)$$

la macchina legge proprio il valore della freccia massima, da cui pertanto è possibile ricavare la misura della deformazione massima:

$$\varepsilon_{max} = -\frac{\delta_{max}}{l^2} h \frac{48}{11} \quad (3.7)$$

E' stato tuttavia necessario rielaborare opportunamente i dati in uscita dalla macchina perché il software non tiene conto degli smussi a 45° presenti sugli spigoli lunghi del provino, e calcola quindi la sezione resistente come se fosse rettangolare.

I provini sono parallelepipedi (45x4x1,5 mm) con smusso a 45° sugli spigoli lunghi:



Figura 3.8 Provino ZSM.

Di seguito è riportata la tabella con tutta la nomenclatura, le dimensioni e le temperature di prova corrispondenti dei provini:

Nome Provino	Spessore (mm)	Larghezza (mm)	Prova T (°C)
ZSM-FC # 1	1,50	4,01	500
ZSM-FC # 2	1,50	3,99	1000
ZSM-FC # 3	1,50	3,99	1000
ZSM-FC # 4	1,50	4,00	1500
ZSM-FC # 5	1,51	4,01	1000
ZSM-FC # 6	1,51	3,99	1500
ZSM-FC # 7	1,51	4,01	500
ZSM-FC # 8	1,51	4,01	1500
ZSM-FC # 9	1,52	4,00	500

Tabella 3.2 Provini per flessioni a caldo

Una volta determinato l'intervallo entro cui il comportamento del rivestimento ceramico è lineare, mediante l'analisi di regressione lineare, viene calcolato il modulo di Young.

Nelle prove condotte a 500 °C si è scelto l'intervallo tra 20 e 65 MPa per calcolare il modulo elastico, con andamento pressoché lineare; per le prove a 1000° C il tratto tra 13 e 80 MPa e per quelle a 1500 ° C da 20 a 40 Mpa.

Di seguito vengono riportati i grafici riassuntivi $\sigma - \varepsilon$ per le prove effettuate.

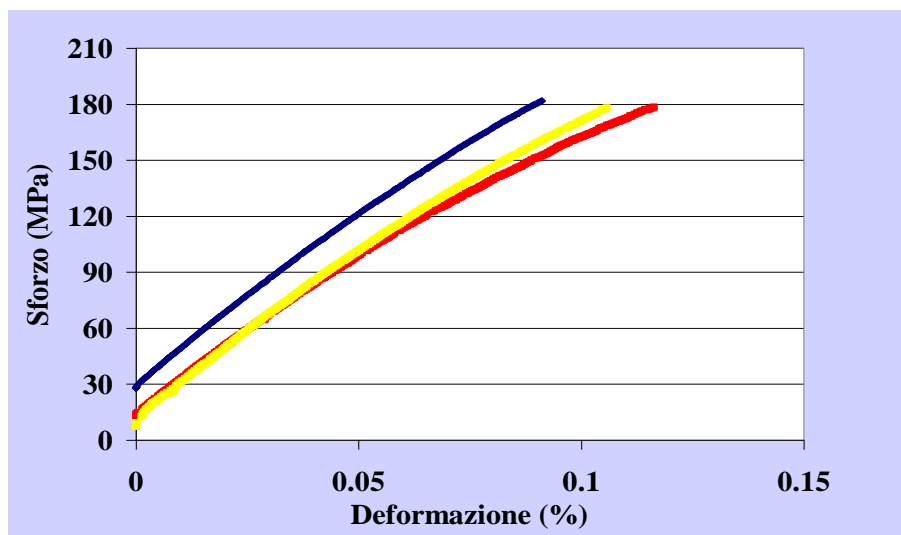


Figura 3.9 curve sforzo-deformazione a confronto per i campioni testati a 500 °C

Come si può notare gli andamenti, riferiti a 500° C, sono perfettamente confrontabili fra loro, giungendo a carichi di rottura quasi identici.

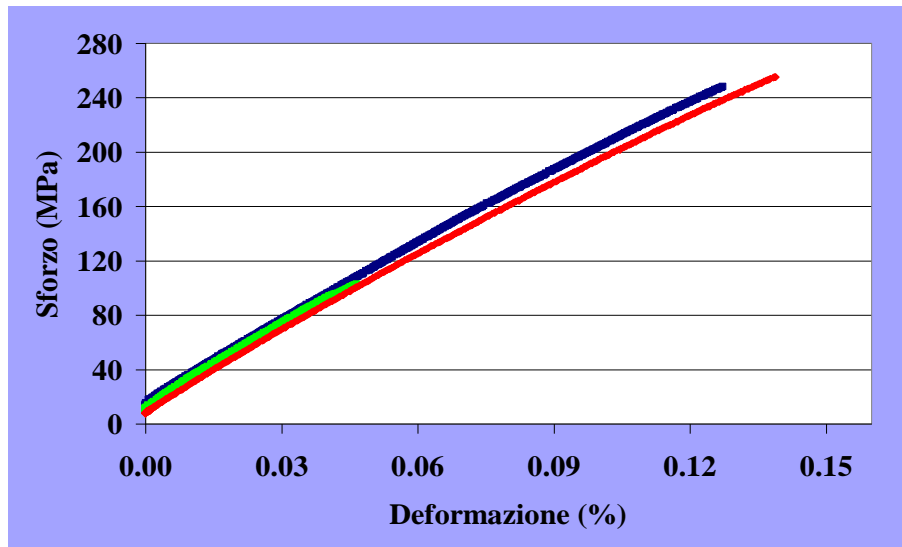


Figura 3.10 curve sforzo-deformazione a confronto per i campioni testati a 1000 °C

A 1000 °C e l'andamento è pressoché lineare fino a rottura, si nota la rottura prematura di uno dei campioni, in ogni caso gli andamenti sono assolutamente confrontabili.

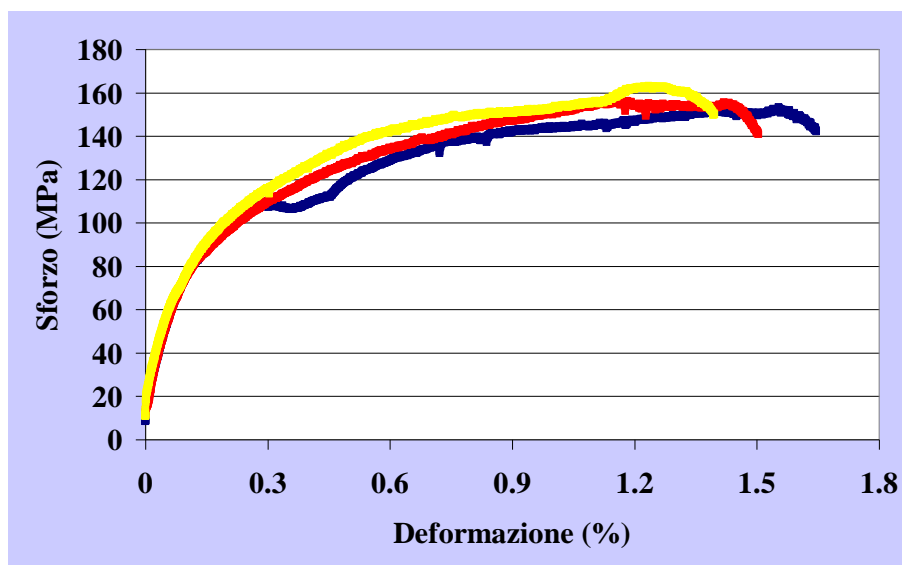


Figura 3.11 curve sforzo-deformazione a confronto per i campioni testati a 1500 °C

A 1500 °C gli andamenti si modificano moltissimo rispetto ai casi precedenti, si nota una forte componente plastica nella deformazione, che raggiunge livelli decisamente insoliti per un materiale ceramico, tanto più se realizzato per termospruzzatura.

I valori delle proprietà meccaniche ottenuti dalle prove vengono riassunti nella tabella che segue:

Provino	T di prova [°C]	E [GPa]	σ[MPa]	ε %
ZSMFC #1	500	196	182	0.09
ZSMFC #7	500	172	178	0.11
ZSMFC #9	500	186	178	0.11
<i>MEDIA</i>		<i>184.7</i>	<i>179.3</i>	<i>0.10</i>
<i>DEV. STANDARD</i>		<i>9.8</i>	<i>1.9</i>	<i>0.01</i>
ZSMFC #2	1000	205	248	0.13
SZMFC #3	1000	206	103	0.04
ZSMFC #5	1000	205	255	0.14
<i>MEDIA</i>		<i>205.3</i>	<i>202</i>	<i>0.10</i>
<i>DEV. STANDARD</i>		<i>0.6</i>	<i>70.1</i>	<i>0.1</i>
ZSMFC #4	1500	78	142	1.64
ZSMFC #6	1500	85	150	1.39
ZSMFC #8	1500	89	141	1.51
<i>MEDIA</i>		<i>84</i>	<i>144.3</i>	<i>1.51</i>
<i>DEV. STANDARD</i>		<i>4.5</i>	<i>4.0</i>	<i>0.1</i>

Tabella 3.3 risultati delle prove a flessione dei provini

Da analoghe sperimentazioni precedenti, svolte su campioni identici, sono note alcune proprietà meccaniche a temperatura ambiente:

Test flex 4p R_T ZSM		
	σ[MPa]	E [GPa]
<i>MEDIA</i>	<i>115,1</i>	<i>108</i>
<i>DEV. STANDARD</i>	<i>6,5</i>	<i>6,3</i>

Tabella 3.4 risultati di prove di flessione a T ambiente dei provini ZrB₂-SiC-MoSi₂

Come si evince dalla Tabella 3.3 per ogni prova i valori del modulo elastico, del carico di rottura e della deformazione percentuale a rottura sono tutti confrontabili tra loro, fatta eccezione per il provino #3 che presenta una deformazione e un carico di rottura inferiore (103

MPa) rispetto agli altri provini testati a 1000 °C; probabilmente a causa di difettosità preesistenti.

Dall'analisi delle curve sforzo-deformazione si evince un andamento per le prove a 500 °C non perfettamente lineare fino a rottura. Questo comportamento non è dovuto ad un effetto di plasticità ma è tipico di un materiale termospruzzato dove il processo di deposizione al plasma genera delle tensioni interne che generano delle micro fessurazioni, durante la prova si producono delle micro-rotture localizzate che generano questo particolare andamento, visibile anche a temperatura ambiente.

Confrontando i valori ottenuti a 500 °C con quelli a temperatura ambiente si può notare come sia il modulo elastico che il carico di rottura siano aumentati. Una possibile spiegazione può essere attribuita al fatto che B₂O₃ inizia a formarsi andando a riempire parzialmente le porzioni di spazio create dalle micro fessurazioni.

Analizzando le prove compiute a 1000 °C si nota come le proprietà meccaniche aumentino ancora sia rispetto alle prove a temperatura ambiente che a 500 °C.

All'aumentare della temperatura si attivano più intensamente i meccanismi di ossidazione superficiale del provino e ciò permette di avere una sorta di "sigillatura" delle microfessurazioni superficiali. Inoltre a queste temperature sono già operativi i fenomeni di sinterizzazione.

I grafici ottenuti per le prove a 1500 °C sono sostanzialmente analoghi fra loro.

L'andamento delle curve a 1500 °C è completamente diverso da quello presentato nei grafici delle prove precedenti: avendo fornito (in forma termica) energia al provino c'è la possibilità di aver attivato possibili direzioni di scorrimento di piani cristallini e scorrimenti a bordo grano. L'andamento della curva quindi risponde ai fenomeni legati alla plasticità ad alta temperatura.

L'esposizione dei provini a elevate temperature comporta il manifestarsi di due diversi processi: la formazione di una scaglia di ossido in superficie, più porosa e meno resistente del materiale originale e una sorta di sinterizzazione del *bulk*, ovvero il cuore del provino, che ne diminuisce la porosità, aumentandone quindi le caratteristiche meccaniche.

Per le prove compiute a 1500 °C l'effetto della temperatura risulta essere più incisivo rispetto all'influenza della sinterizzazione, pertanto si ha una diminuzione del modulo elastico e del carico di rottura.

Analisi SEM-EDS

Si riportano le micrografie SEM di alcuni campioni di dopo le prove di flessione in temperatura.

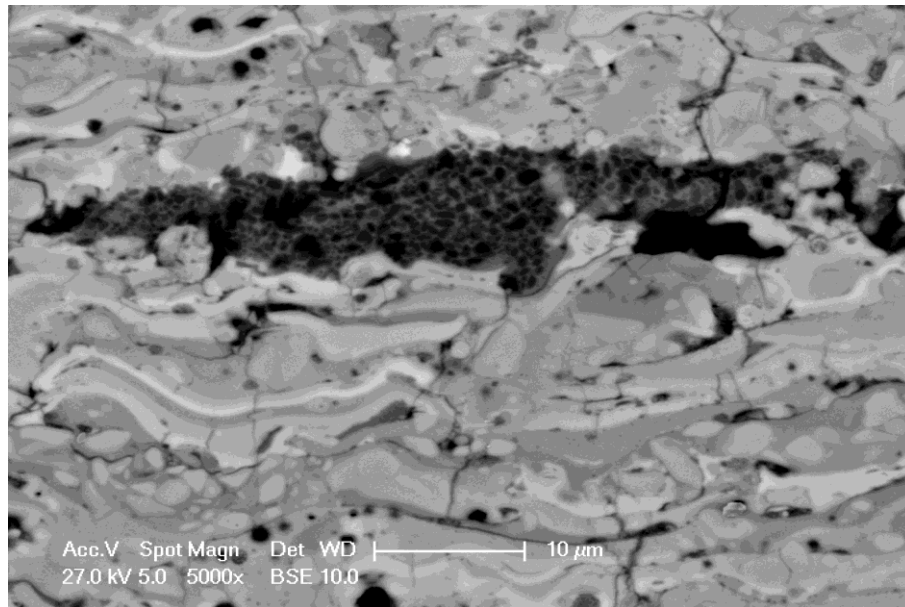


Figura 3.12 SEM – ZSM @ 500 °C particella SiC

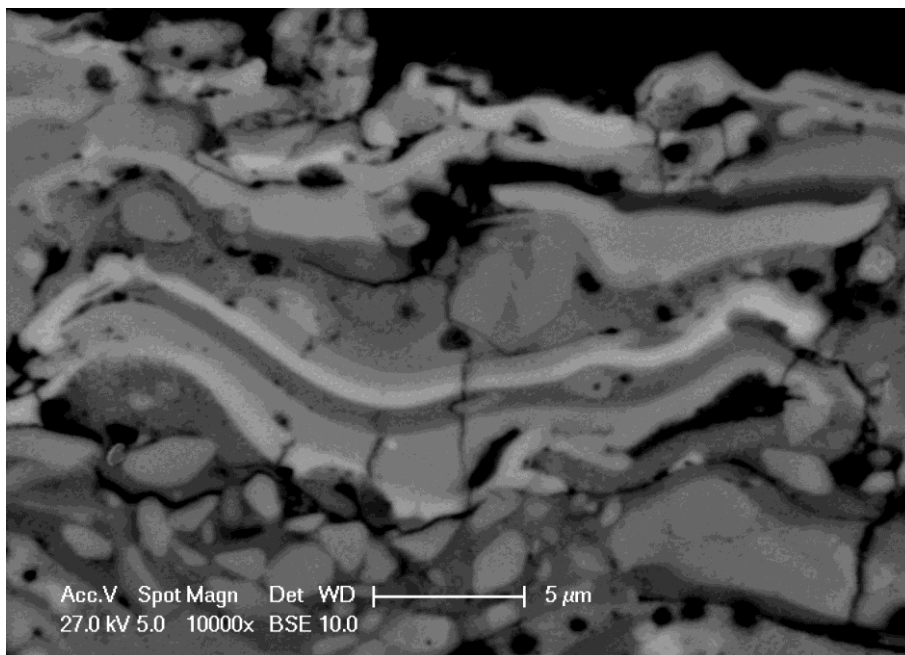


Figura 3.13 SEM – ZSM @ 500 °C - microstruttura

Dalle fotografie si può notare la microstruttura a “*splat*” caratteristica dei rivestimenti termospruzzati. Le zone scure stanno ad indicare la presenza di particelle di SiC (Figura 3.12) mentre le zone più chiare corrispondono alle particelle di ZrB₂.

Le immagini seguenti mostrano le mappe EDS della superficie del campione testato a 500 gradi centigradi e fanno riferimento all’immagine di Figura 3.13.

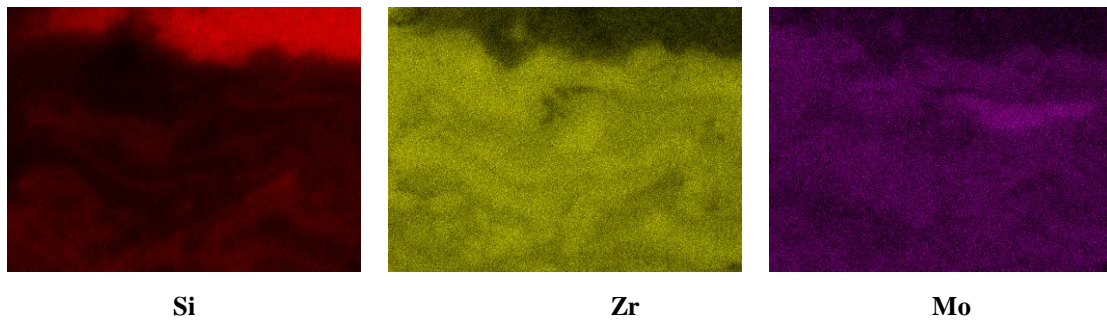


Figura 3.14 Mappe EDS di un campione testato a 500°C.

Le immagini seguenti mostrano le micrografie SEM di un campione dopo la prova in flessione a 1000 °C.

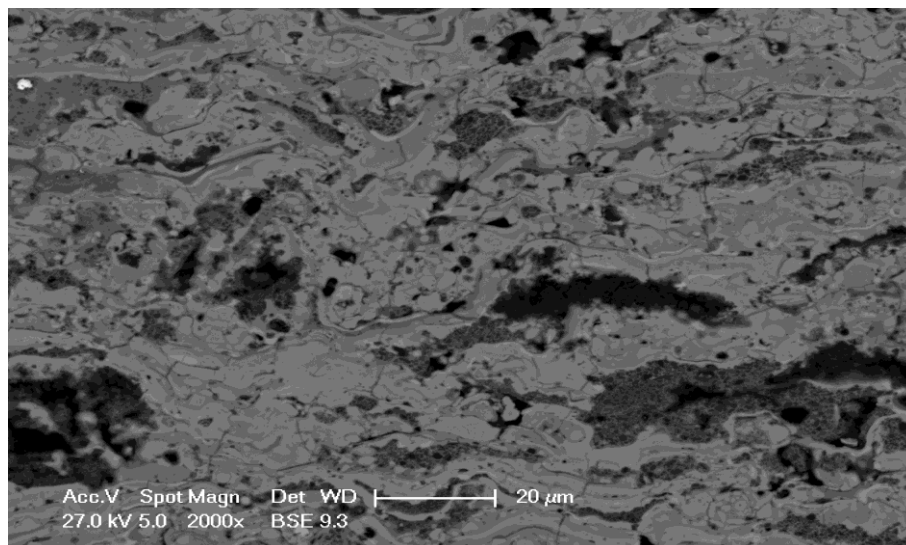


Figura 3.15 SEM – ZSM @ 1000 °C – microstruttura

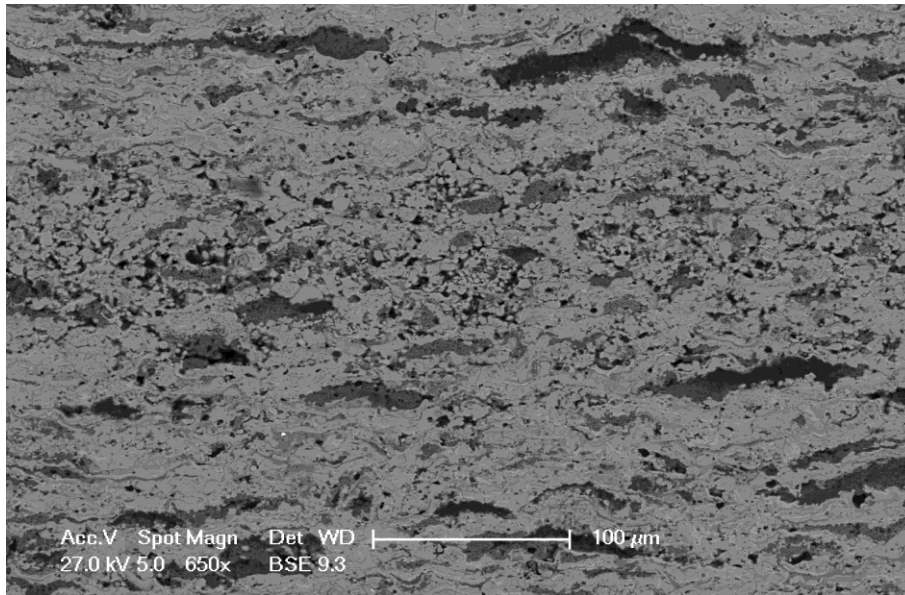


Figura 3.16 SEM – ZSM @ 1000 °C – variazione della microstruttura lungo lo spessore

Dalle immagini precedenti si può notare come la microstruttura sia più compatta rispetto a quella presentata dalle immagini del provino testato a 500 °C.

Ciò è dovuto al processo di sinterizzazione che è funzione della temperatura. Nella Figura 3.16 è chiaro come il processo di sinterizzazione proceda dall'esterno verso la zona centrale del provino; è evidente come quest'ultima zona mostri una porosità residua maggiore rispetto alle zone più esterne.

Di seguito vengono riportate le micrografie SEM di un campione testato a 1500 °C.

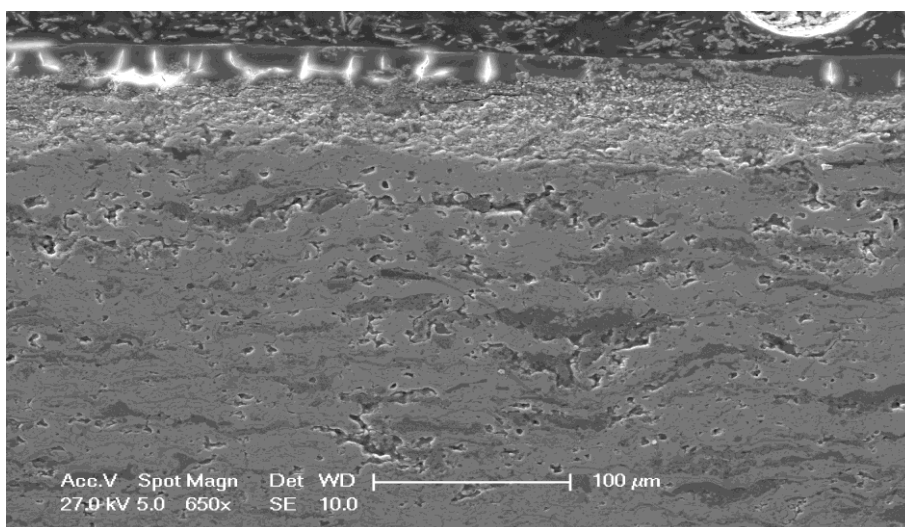


Figura 3.17 SEM – ZSM @ 1500 °C – microstruttura

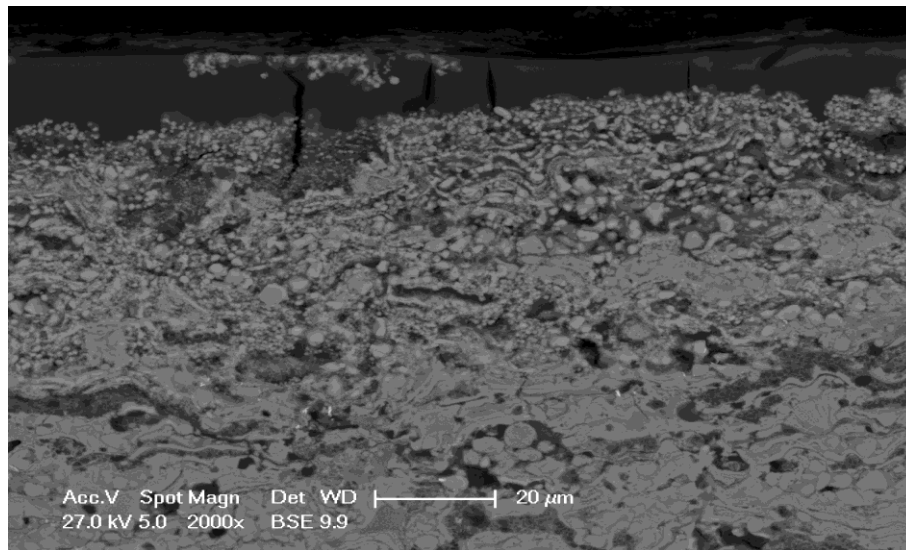


Figura 3.18 SEM – ZSM @ 1500 °C – superficie ossidata.

Le immagini mostrano innanzitutto che a temperature elevate si ha la diffusione di Si verso le zone più esterne. Tale diffusione unita all'elevata temperatura e all'atmosfera ossidante comporta la formazione di uno strato di ossido costituito da silice (SiO_2). Si può notare come la flessione abbia prodotto delle cricche trasversali alla superficie. Sotto lo strato di ossido si può osservare la presenza di ZrO_2 e SiC mentre negli strati più interni la presenza di ZrB_2 e SiC.

Le immagini seguenti mostrano le mappe EDS riferite alla Figura 3.18.

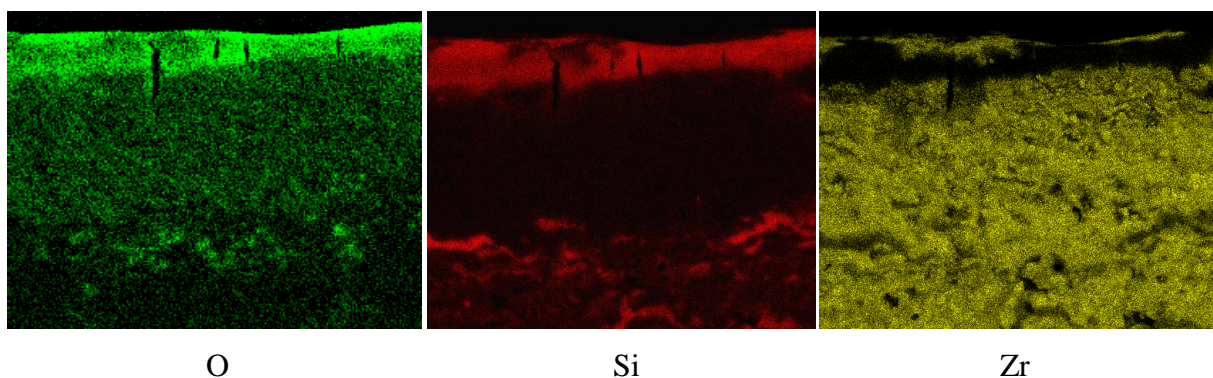


Figura 3.19 Mappe EDS di un campione ZSM-FC a 1500 °C.

Misure di dilatazione termica

Il volume di un corpo cambia a seguito di una variazione del campo termico, generalmente contraendosi in caso di raffreddamento e dilatandosi in caso di riscaldamento.

Nei solidi isotropi la variazione dimensionale per unità di lunghezza nelle tre direzioni dello spazio ha lo stesso valore, mentre cambia, a seconda della direzione di misura, nei solidi anisotropi.

Considerando la dilatazione termica lineare lungo una sola direzione, la variazione di lunghezza ΔL subita da un campione a seguito di una variazione ΔT di temperatura, dipende dalla lunghezza iniziale L_0 del campione, dal salto termico da esso subito $\Delta T = T_f - T_0$ e dal coefficiente di dilatazione termica lineare α del materiale che lo costituisce:

$$\Delta L = L_f - L_0 = \alpha L_0 \Delta T \quad (3.8)$$

Il coefficiente di dilatazione termica lineare α (CTE) è una caratteristica intrinseca del materiale e misura di quanto si espande un campione di lunghezza unitaria (del materiale in esame) quando esso subisce un innalzamento di temperatura pari ad un grado centigrado:

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L_0 \Delta T} \quad (3.9)$$

La dilatazione di un solido è legata alle vibrazioni degli atomi attorno alle loro posizioni reticolari di equilibrio e dalla loro distanza media di legame, che cresce di ampiezza al crescere della temperatura.

Infatti, a temperature più elevate gli atomi occupano posizioni di equilibrio più distanti provocando un accrescimento di volume del solido.

Il valore del coefficiente di dilatazione termica di ciascun solido dipende dalla natura e dall'intensità delle forze di legame fra gli atomi o le molecole che lo compongono e dalla loro distribuzione strutturale.

Se l'espansione di un oggetto, dovuta ad una variazione di temperatura, non può avvenire liberamente, perché esso è vincolato o accoppiato ad un altro elemento di materiale diverso, si possono creare tensioni interne al manufatto, con conseguente fessurazione in opera.

Risulta, quindi, importante accoppiare materiali con coefficiente di dilatazione termica simile e prevedere le giuste tolleranze negli accoppiamenti; nell'ambito delle barriere termiche il valore del coefficiente di dilatazione termica è fondamentale perché garantisce stabilità

dimensionale. Elevati valori di tale coefficiente potrebbero compromettere l'integrità della protezione in quanto la formazione di cricche superficiali aumenterebbe notevolmente.

Nella realizzazione di rivestimenti, e ancora più nella particolare tipologia in esame, è di fondamentale importanza conoscere il CTE alle varie temperature dei materiali, al fine di evitare l'insorgere di stati di sollecitazione interfacciali dovuti a dilatazioni differenziali dei vari strati, che condurrebbero rapidamente alla delaminazione e distruzione del rivestimento nella sua interezza.

Descrizione della prova

Le prove per la determinazione del CTE sono state affidate al laboratorio SASLAB dell'Università La Sapienza di Roma ed esse hanno fatto riferimento alla norma ASTM E 228-06 [10]; la sperimentazione ha previsto l'impiego di un totale di due provini ed è stato impiegato un dilatometro orizzontale LINSEIS L76 (Figura 3.20).

Le prove sono state condotte dalla temperatura ambiente fino a circa 1500 °C

Il sistema di misura è composto da un porta provino con tastatore in allumina che trasmette la dilatazione ad un LVDT (Linear Variable Differential Transformer).



Figura 3.20 Dilatometro orizzontale LINSEIS L 76.

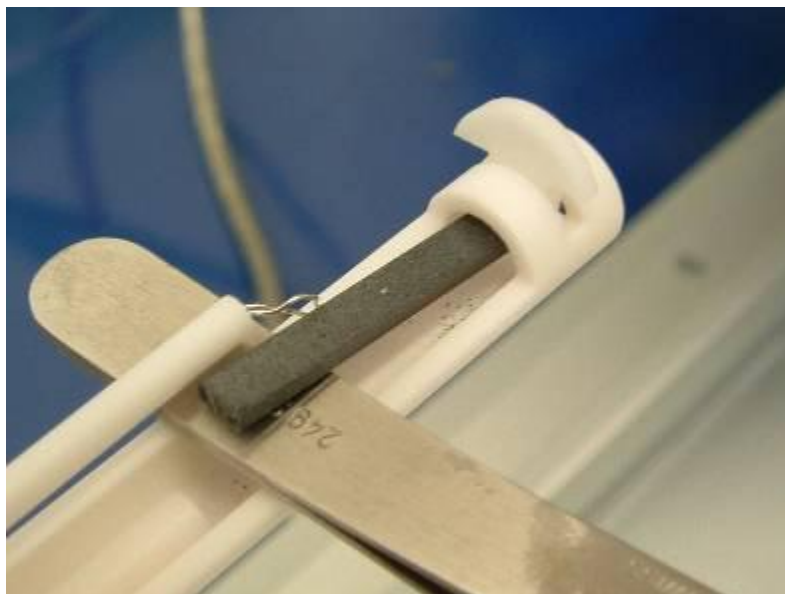


Figura 3.21 campione sottoposto a test dilatometrico

Le prove eseguite sul dilatometro prevedono dapprima la misura della lunghezza iniziale del provino L_0 alla temperatura ambiente. Nei test è stata scelta come temperatura di riferimento la temperatura di 20 °C.

Una volta collocato il campione nel dilatometro si inserisce il sistema dentro il forno e qui avviene la prima lettura del sensore di temperatura (T_0).

Il campione viene sottoposto ad un incremento costante di temperatura; in questo caso di 3 gradi centigradi al minuto.

Una volta che si incrementa la temperatura si deve consentire al sistema di raggiungere l'equilibrio termico, il tempo di attesa del raggiungimento dell'equilibrio termico è una funzione della massa totale del sistema campione – dilatometro.

Le letture della temperatura T_i e della lunghezza L_i del campione sono registrate per ogni valore costante di T_i una volta raggiunto l'equilibrio.

A questo punto si procede al calcolo del coefficiente di dilatazione termica lineare: si calcola dapprima la variazione di estensione tramite l'equazione:

$$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_{T_i} = \left[\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_m + A\right]_{T_i} \quad (3.10)$$

Dove l'apice "m" fa riferimento al materiale in esame.

A è la costante di calibrazione (tramite questo termine viene eliminata dalla misura la dilatazione che subisce lo strumento). Un dilatometro indica sempre una differenza di

estensione tra il provino in esame e la porzione del tubo che è posizionato parallelamente ad esso. La costante di taratura A_T è determinata tramite l'equazione:

$$A_{T_i} = \left[\left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_{T_i} - \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_m \right]_{T_i} \quad (3.11)$$

dove l'apice "t" indica i valori della variazione di estensione di un materiale noto ad ogni temperatura.

Si calcola il coefficiente medio di espansione termica dividendo l'espansione termica ($\Delta L/L_0$) per la variazione di temperatura $\Delta T = T_i - T_0$:

$$[\alpha_m]_{T_i} = \left[\frac{1}{\Delta T} \frac{\Delta L}{L_0} \right]_{T_i} \quad (3.12)$$

Il coefficiente di dilatazione termica istantaneo può essere determinato graficamente mediante la definizione della tangente della curva di $\Delta L/L_0$ e i punti di temperatura desiderati.

Il coefficiente di dilatazione termica istantaneo è quindi uguale al precedente coefficiente definito salvo che nell'equazione la differenza finita viene sostituita con la derivata dL/dT .

$$\alpha_T = \frac{1}{L_0} \left(\frac{dL}{dT} \right)_T \quad (3.13)$$

Risultati della prova

Vengono riportati i grafici delle prove:

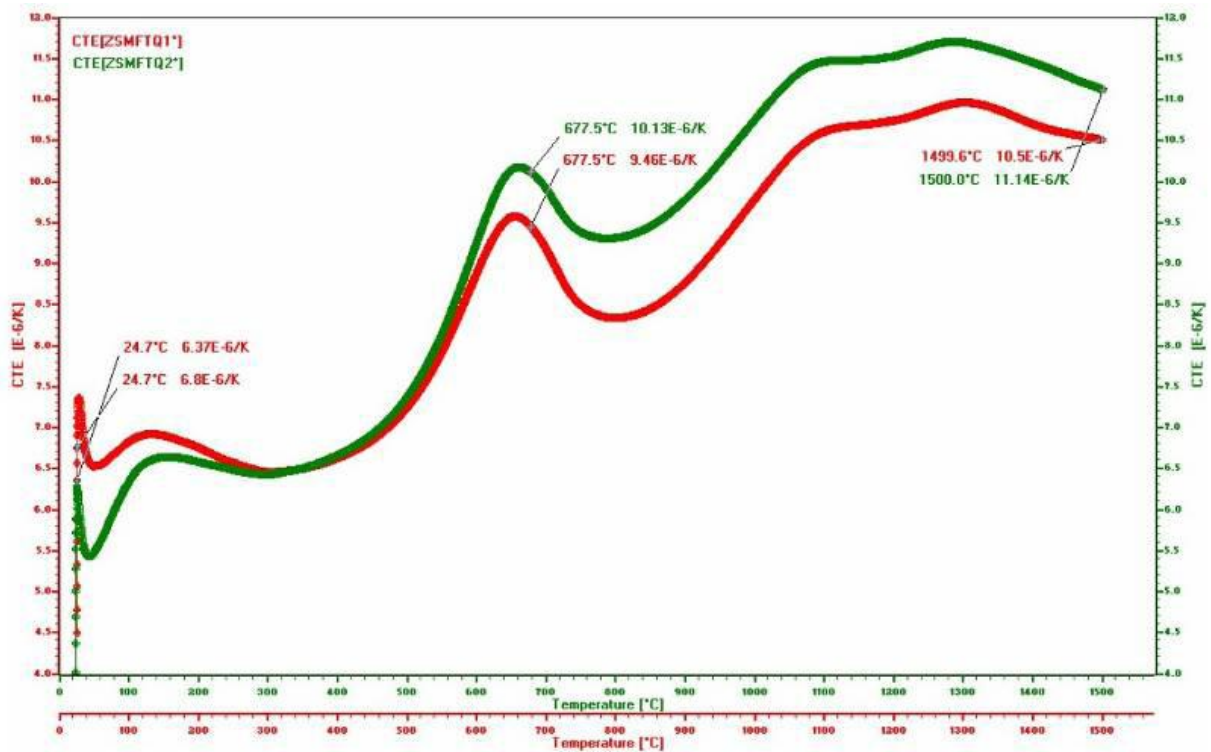


Figura 3.22 CTE dei provini di ZSM.

provino	temperatura (°C)	α ($10^6 \cdot 1/K$)
ZSM #1	500	7.3
ZSM #1	1000	9.8
ZSM #1	1500	10.5
ZSM #2	500	7.4
ZSM #2	1000	10.8
ZSM #2	1500	11.2

Tabella 3.5 Valori del CTE al variare della temperatura

Analizzando i risultati si individua per lo $ZrB_2-SiC-MoSi_2$ un andamento del CTE crescente con l'aumentare della temperatura che si mantiene sempre su valori piuttosto alti: di questo comportamento è necessario tenere accuratamente conto in fase di progettazione del rivestimento al fine di ridurre gli stress interfacciali.

3.2 Rivestimenti UHTC ZrB₂-SiC ad alto tenore di SiC

Per le applicazioni aerospaziali più estreme in cui si richiede ai materiali di resistere ad elevate temperature in condizioni ossidanti, ZrB₂ risente delle limitazioni imposte dalla volatilità del film liquido protettivo formato da B₂O₃ che a 1100 °C comincia ad evaporare e che a 1400°C cessa di esistere in quanto la velocità di evaporazione diviene superiore a quella di formazione dell'ossido. Per tale motivo si è scelto di lavorare con materiali contenenti SiC. Il SiC migliora la resistenza ad ossidazione ad alta temperatura formando una scaglia vetrosa protettiva più stabile rispetto a B₂O₃, mantenendo dunque la protezione del diboruro fino ad elevate temperature.

Inoltre il sistema ZrB₂-SiC presenta il vantaggio di poter essere applicato tramite termospruzzatura. Il SiC tal quale infatti non può essere applicato tramite plasma spray in quanto non fonde coerentemente ma a 2700 °C decompone periteticamente in grafite e un gas ricco in silicio, come mostrato dal diagramma di fase riportato in Figura 3.23. Siccome la deposizione al plasma si basa sull'ottenimento di uno spray fuso del materiale da depositare, è evidente l'incompatibilità del SiC con questa tecnica. La miscela ZrB₂-SiC mostra invece un eutettico profondo a 2240°C, temperatura assai inferiore a quella di decomposizione del SiC, come mostrato dal diagramma di fase riportato in Figura 3.24. La presenza di tale eutettico permette quindi la deposizione di questo materiale tramite plasma spray.

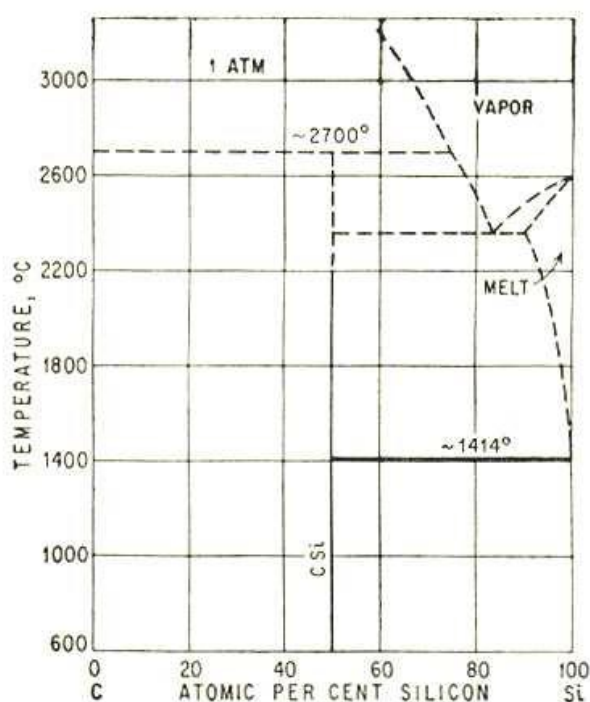


Figura 3.23 Diagramma di stato del sistema Si-C

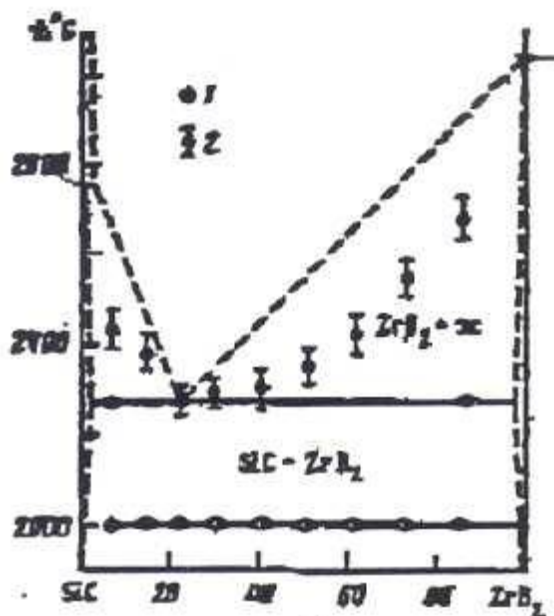


Figura 3.24 Diagramma di fase pseudo binario del sistema SiC-ZrB₂

Le composizioni ad alto contenuto di boruro sono state ampiamente studiate nel corso di diversi progetti di ricerca; per le composizioni più ricche in SiC, viceversa, non si è andati oltre la verifica della loro processabilità. Tali composizioni sono invece le più promettenti per la protezione contro l'ossidazione di strutture destinate ad operare a temperature sino a 1700°C.

Obiettivi della Sperimentazione

La prima parte della campagna di sperimentazione è stata finalizzata alla caratterizzazione di rivestimenti in ZrB₂-SiC ad alto contenuto di SiC (66% in volume), realizzati mediante termodeposizione al plasma presso il Centro Sviluppo Materiali (CSM) S.p.A. di Roma.

Obiettivo di tale fase è stata la determinazione della resistenza all'ossidazione dei suddetti campioni. Sono state realizzate prove di ossidazione ad alta temperatura al fine di identificare le trasformazioni subite dal materiale e, quindi, comprendere appieno i meccanismi di protezione; sono state, inoltre, condotte delle misurazioni circa le dimensioni della scaglia d'ossido di ciascun campione. In seguito è stata condotta un'analisi diffrattometrica su ogni campione a disposizione, al fine di determinare le fasi presenti su ciascuno di essi. Infine è stata condotta un'analisi mediante SEM-EDS in modo da esaminare la morfologia e la composizione elementare dei campioni esposti.

Realizzazione dei campioni

I campioni utilizzati sono di tipo “*self standing*”, ottenuti con i parametri di spruzzatura riportati in Tabella 3.6 e depositati su un substrato di grafite che è stato successivamente rimosso. Le polveri di ZrB₂-SiC utilizzate per la caratterizzazione microstrutturale sono state ottenute da materiali commerciali agglomerati tramite *Spray drying*.

Parametri di Spruzzatura	
Modalità	IPS
Composizione polvere (% vol)	ZrB ₂ 34% SiC 66%
Substrato	Grafite
Pulitura substrato	Sabbiatura
Pressione camera (mbar-Ar)	1200
Distanza dal substrato (mm)	110
Numero passate	340
Gas plasma (Ar slpm)	55
Gas plasma (H ₂ slpm)	15
Corrente plasma (A)	630
Tensione plasma (V)	76
Potenza plasma (kW)	48

Tabella 3.6 Parametri di deposizione

Caratterizzazioni XRD

È stata eseguita una prima valutazione composizionale dei rivestimenti, utilizzando diffrazione RX e analisi SEM/EDS. In Figura 3.25 e in Figura 3.26 sono riportati rispettivamente gli spettri RX delle polveri di partenza e del rivestimento di ZrB₂-SiC.

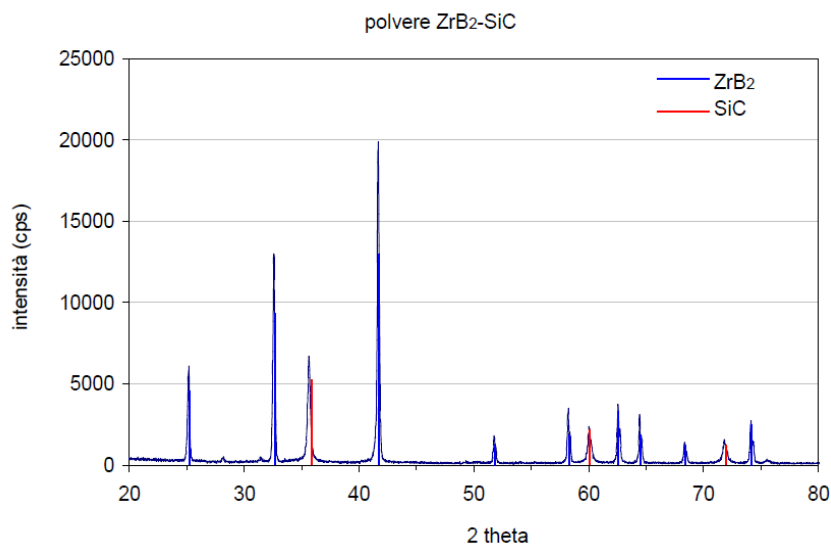


Figura 3.25 Diffrattogramma della polvere di ZrB_2 -SiC.

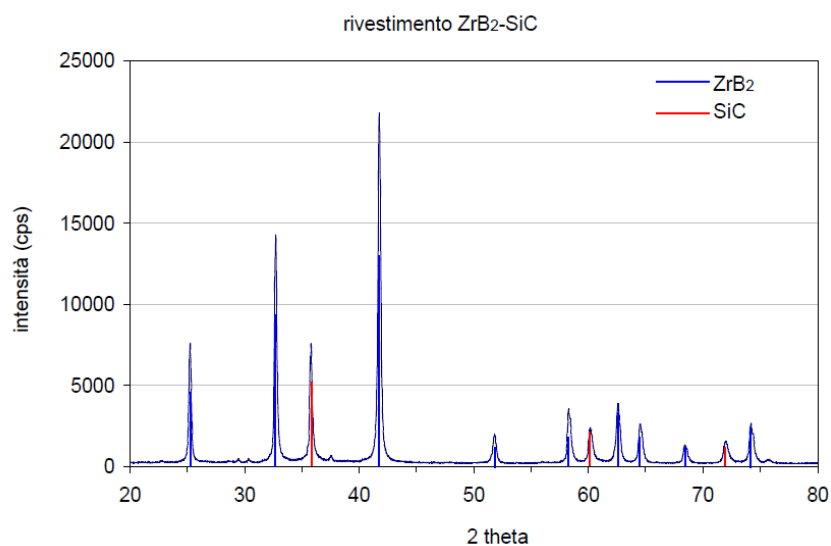


Figura 3.26 Diffrattogramma del rivestimento.

Il confronto qualitativo tra gli spettri mostra una buona analogia tra la composizione delle polveri e del rivestimento: si osserva, infatti, la presenza delle sole due fasi ZrB_2 e SiC; questo sta ad indicare che non c'è stata né ossidazione dei componenti né decomposizione del SiC durante la fase di spruzzatura. Il processo di termospruzzatura al plasma, quindi, non ha indotto la formazione di composti diversi da quelli di partenza e non è rilevabile la presenza di fasi amorfe, che avrebbero aumentato il rumore di fondo e prodotta la caratteristica gobba dello spettro ai bassi angoli.

Analisi SEM-EDS dei rivestimenti

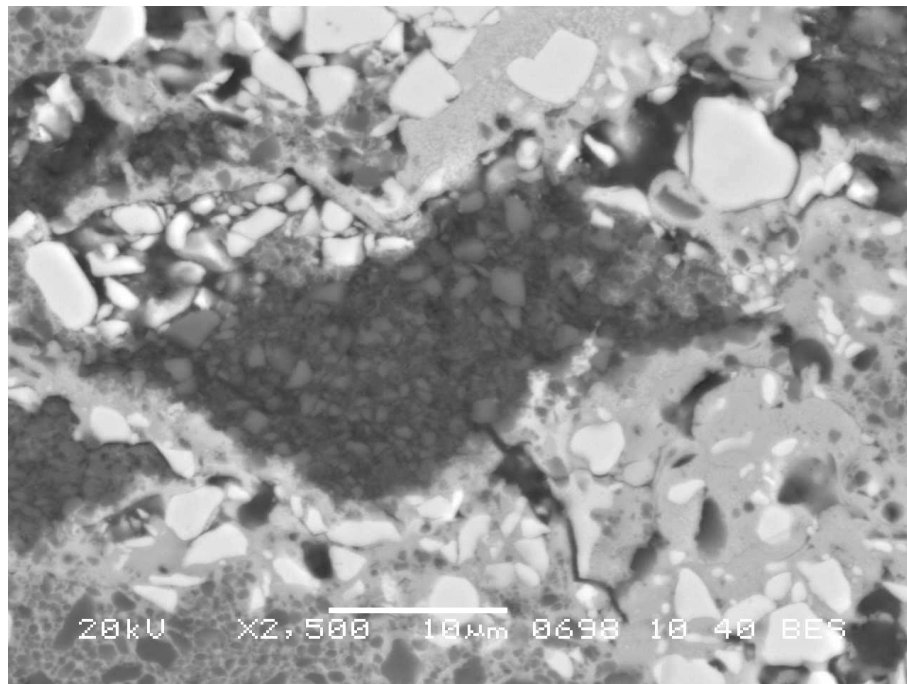


Figura 3.27 Micrografia SEM del rivestimento, 2500X, BSE

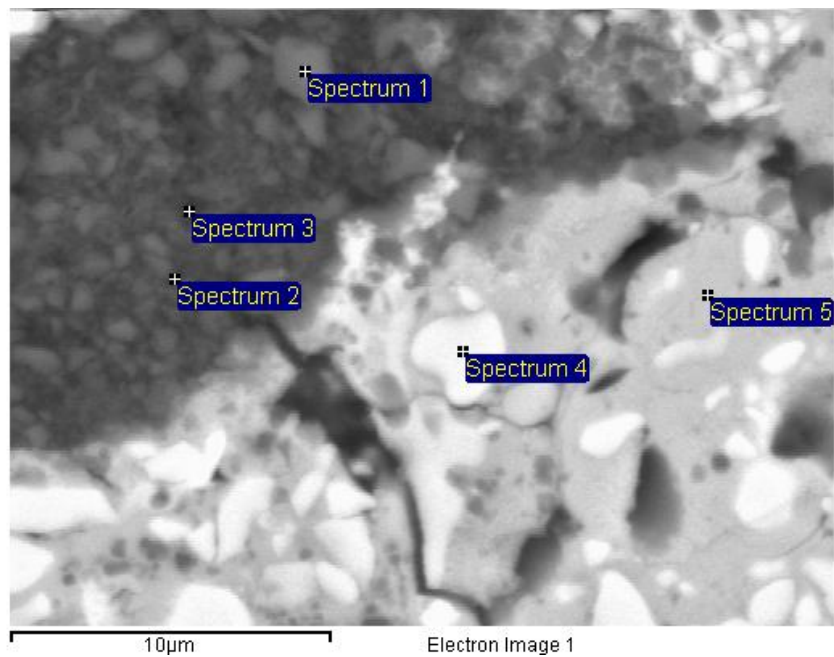


Figura 3.28 Micrografia SEM del rivestimento, 4500X, BSE

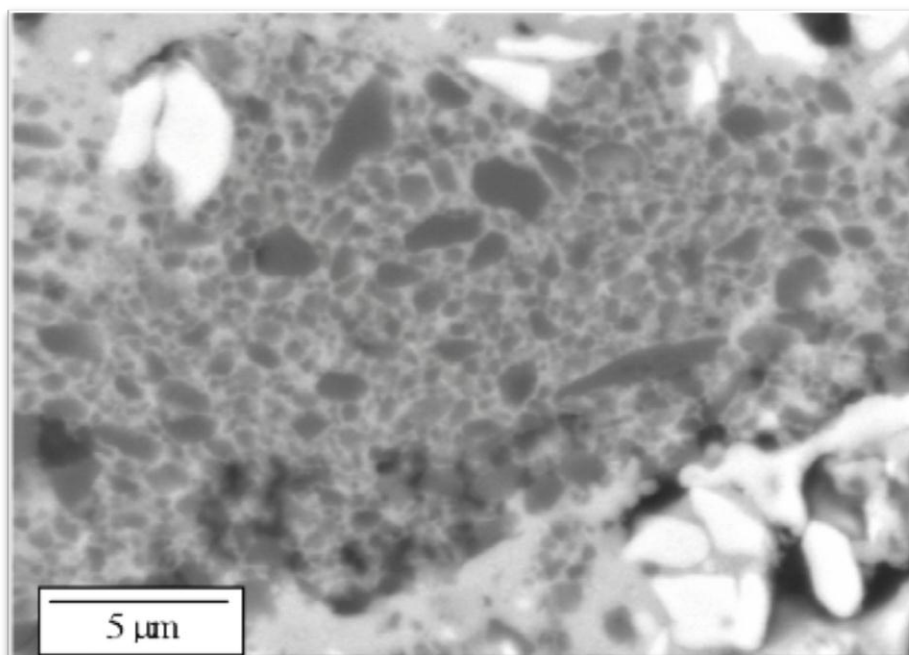


Figura 3.29 Particolare della Micrografia SEM del rivestimento, 4500X, BSE

È possibile osservare le diverse fasi di composizione e granulometria differente, nonché i relativi dettagli. La Figura 3.27 mostra come il rivestimento sia costituito da *splat* aventi differenti morfologie. Le alte velocità di raffreddamento tipiche del *plasma spray*, unitamente alla bassa miscibilità delle fasi di ZrB_2 e SiC che riduce le cinetiche di cristallizzazione, fa sì che la morfologia sia fortemente influenzata dalle condizioni delle particelle al momento dell'impatto.

La Figura 3.29 mostra un ingrandimento di un'area ricca di Si e Zr. Tale area è costituita dalla fase eutettica, formata dalle particelle di SiC di dimensioni inferiori a $1\mu m$ immerse in una matrice ricca di Zr.

In Figura 3.29 sono riportati gli spettri EDS (relativi alla Figura 3.28) del rivestimento, mentre in Tabella 3.7 è riportata l'analisi EDS semiquantitativa.

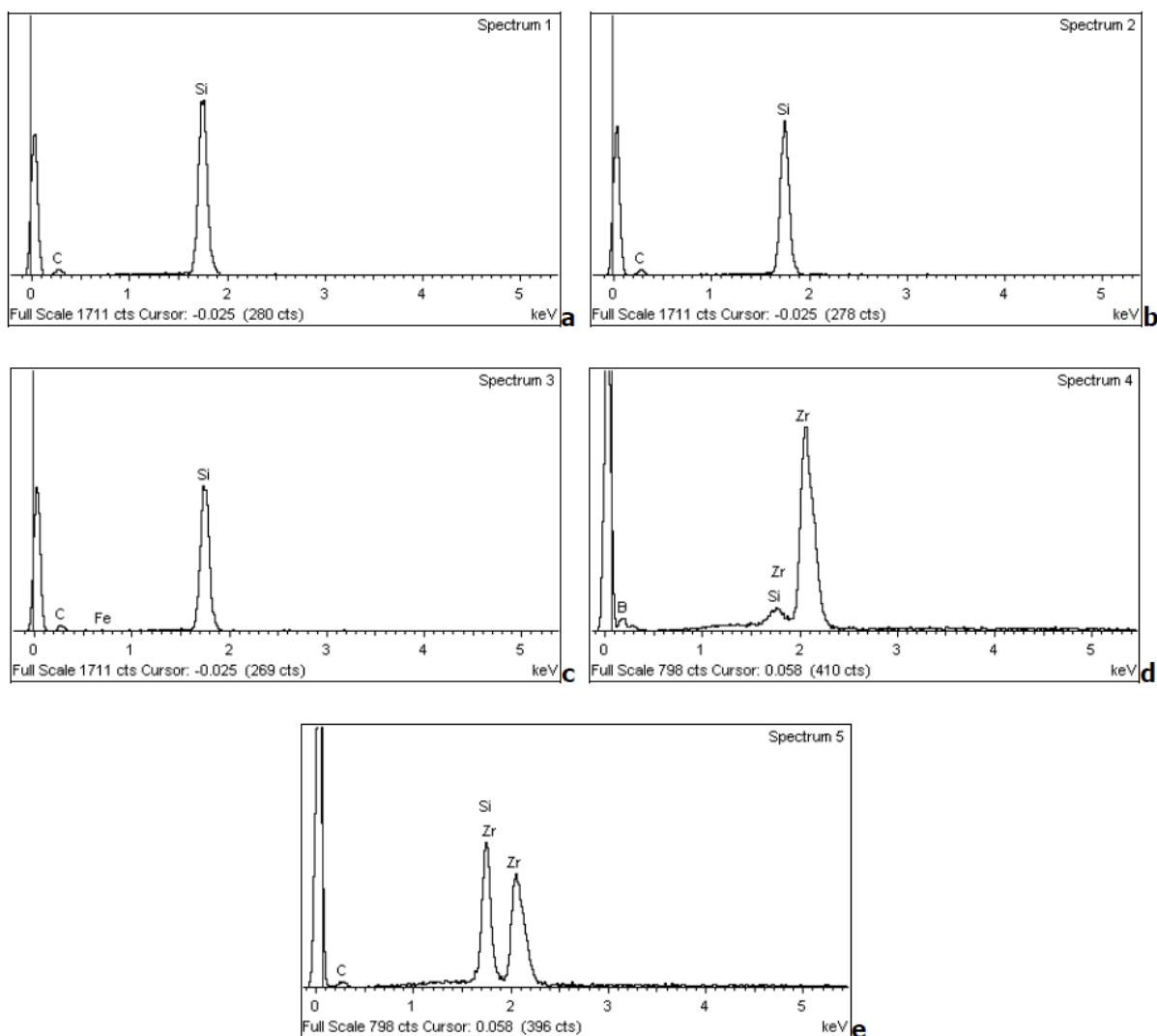


Figura 3.30 Spettri EDS relativi alla Figura 3.28.

Spot	B (% wt)	C (% wt)	Si (% wt)	Zr (% wt)
Spectrum 1	---	47,71	52,29	---
Spectrum 2	---	47,23	52,77	---
Spectrum 3	---	47,92	52,08	---
Spectrum 4	14,76	---	1,17	84,08
Spectrum 5	---	17,08	21,86	61,06

Tabella 3.7 Analisi EDS del rivestimento

Dall'analisi degli spettri 1, 2 e 3 (Figura 3.30 a, b) e c)) si osserva come l'area più scura sia costituita da particelle di carburo di silicio aventi diversa granulometria. Lo spettro 4 (Figura 3.30 d)), invece, indica che le fasi bianche sono costituite essenzialmente da diboruro di

zirconio mentre l'area più grigia rappresentata nello spettro 5 (Figura 3.30 e)) contiene Zr in quantità intorno al 60% e Si intorno al 20% in peso.

In Figura 3.31 sono riportate le mappe qualitative relative alla distribuzione degli elementi B, Zr e Si, riferite alla Figura 3.31 a).

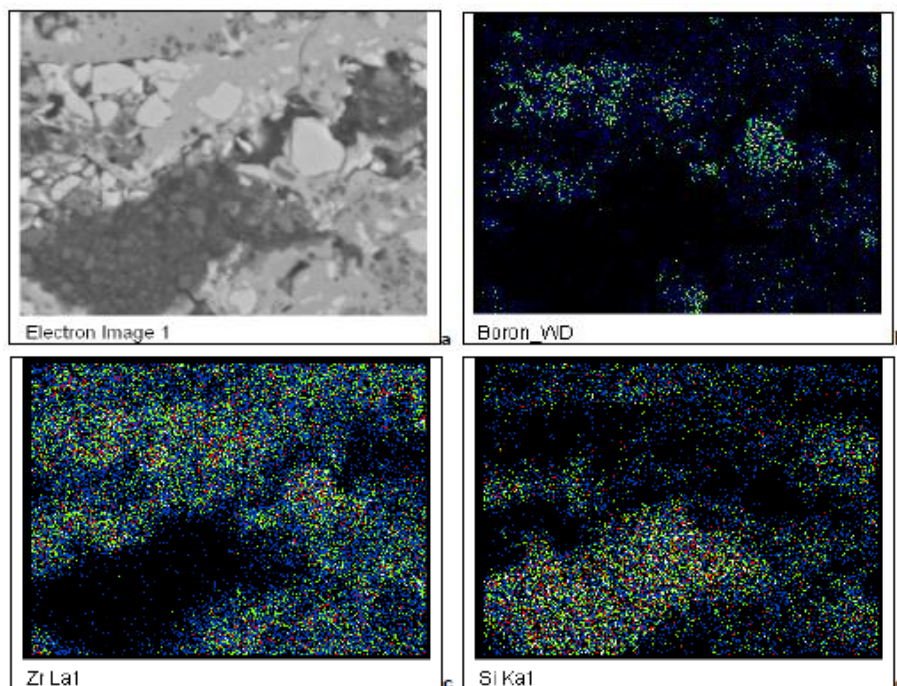


Figura 3.31 Mappa qualitativa degli elementi B, Si e Zr

È evidente la presenza di boro nelle particelle di colorazione bianca, costituite da ZrB_2 e nelle zone ricche di zirconio; è inoltre confermata la presenza di solo SiC nelle aree scure, con totale assenza di boro e zirconio.

Prove di ossidazione ad alta temperatura

Conoscere il comportamento del materiale ad elevate temperature ed in atmosfera ossidante è di fondamentale importanza ed è senz'altro il punto da cui partire per valutarne le possibilità di utilizzo in un sistema di protezione termica. Va ricordato che la funzione dello ZrB_2 -SiC nella barriera termica in fase di studio, non è tanto l'isolamento termico quanto la protezione dall'ossidazione degli strati sottostanti, cui è demandato l'abbattimento della temperatura. Risulta quindi indispensabile la comprensione, per quanto possibile, di ogni aspetto, termodinamico e cinetico, delle trasformazioni subite dal materiale alle varie temperature.

L'ossidazione in forno non simula le reali condizioni di esercizio del materiale, che sono ben più severe e complesse, tuttavia un buon comportamento nelle prove di esposizione in aria è senz'altro condizione necessaria, anche se non sufficiente, affinché un materiale possa essere candidato, in via preliminare, all'utilizzo in sistemi di protezione termica.

Sono state eseguite prove di ossidazione su 4 campioni prelevati dal rivestimento self standing ottenuto da polveri di partenza di composizione nominale pari a ZrB_2 34% vol – SiC 66% vol. I campioni, di dimensioni $10 \times 10 \times 2,4$ mm, prima si essere sottoposti alle prove di ossidazione, sono stati rettificati su entrambe le superfici. Sono state selezionate due diverse temperature, pari a 1500 °C e 1700 °C, e ad ogni temperatura sono state realizzate due prove, rispettivamente di 30 e 90 minuti, come riassunto schematicamente nella Tabella 3.8.

Campione	Temperatura (°C)	Tempo (min)
Campione 1	1500	30
Campione 2	1500	90
Campione 3	1700	30
Campione 4	1700	90

Tabella 3.8 Condizioni sperimentali delle prove di ossidazione.

In Figura 3.32 sono riportati alcuni dei campioni utilizzati nella sperimentazione.

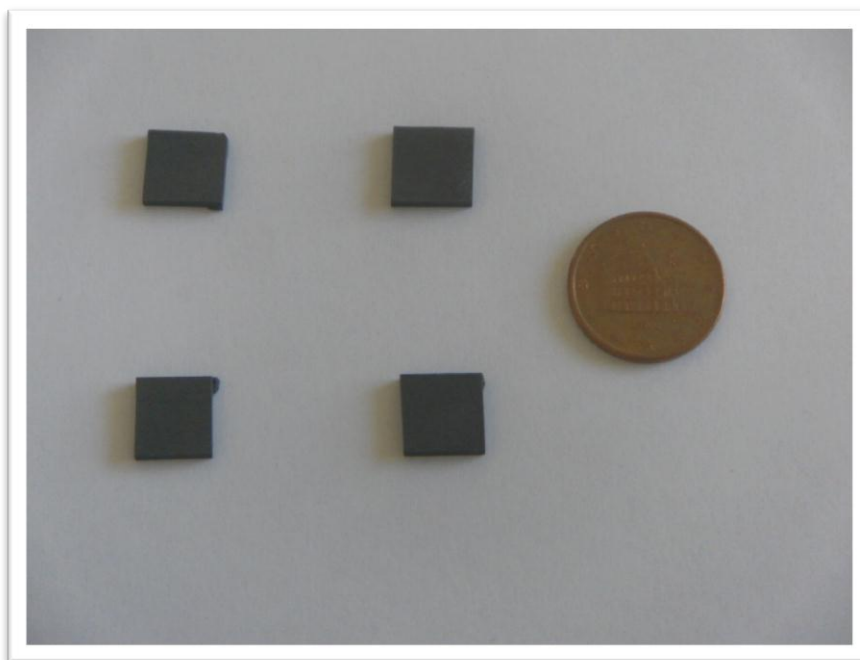


Figura 3.32 Campioni utilizzati nella sperimentazione

Le velocità di riscaldamento e di raffreddamento utilizzate durante le prove di ossidazione sono indicate schematicamente nella Figura 3.33 per una prova di esposizione in aria di 30 min sia a 1500 °C che a 1700 °C (rispettivamente Fig. 25 a e b). Le medesime considerazioni in termini di rampe di riscaldamento e raffreddamento valgono per le prove della durata di 90 minuti.

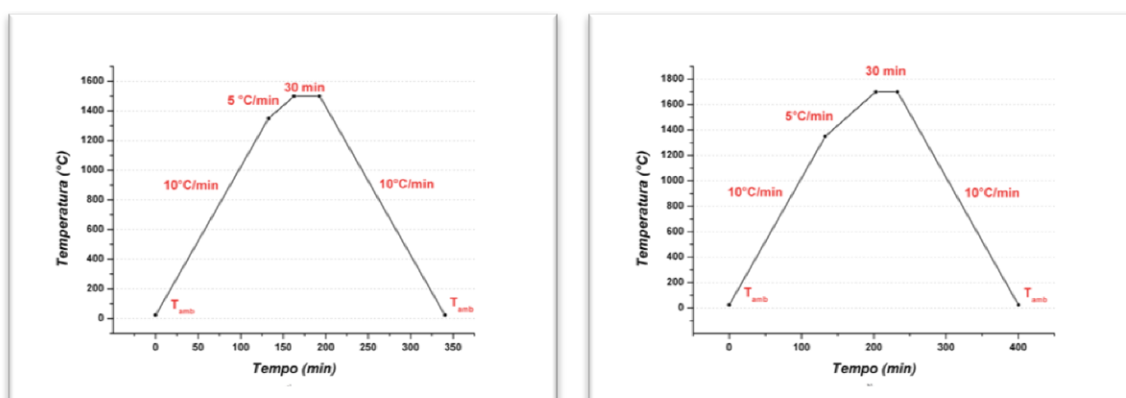


Figura 3.33 Schema del ciclo termico per la prova di ossidazione

Le variazioni in peso (prima e dopo l'ossidazione) sono state valutate mediante una bilancia analitica con risoluzione di 0,1 mg. Nella Fig. 26 sono mostrati i campioni di ZrB₂-SiC al termine delle prove di ossidazione a diversi ingrandimenti. Per tutte le condizioni di prova si nota una significativa generazione di bolle superficiali e la presenza di una scaglia vetrosa che

ricopre l'intero campione [15]. Per tutti i campioni la scaglia appare di natura porosa, con una dimensione media dei pori che sembra aumentare con la temperatura di esposizione.

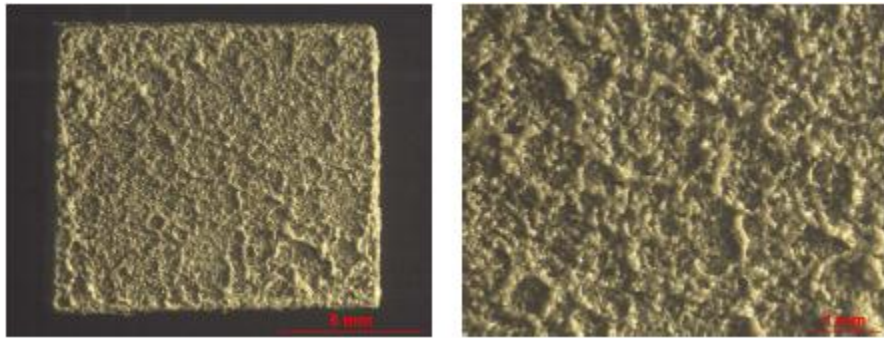


Figura 3.34 Campione dopo l'esposizione 30 min @ 1500 °C

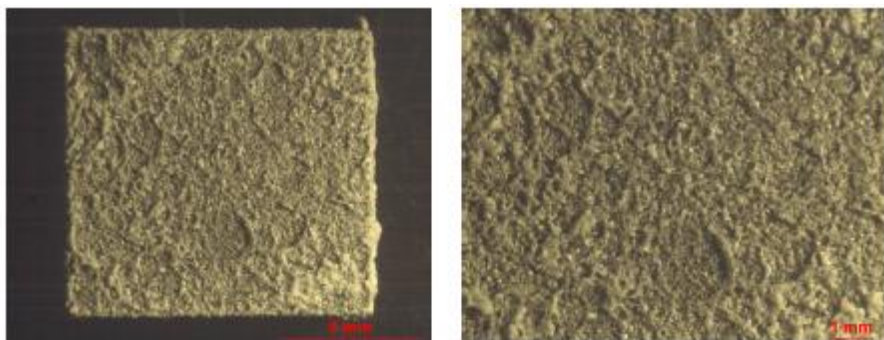


Figura 3.35 Campione dopo l'esposizione 90 min @ 1500 °C

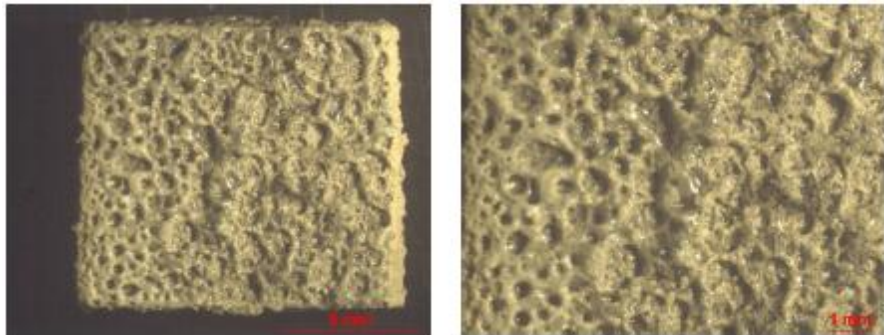


Figura 3.36 Campione dopo l'esposizione 30 min @ 1700 °C

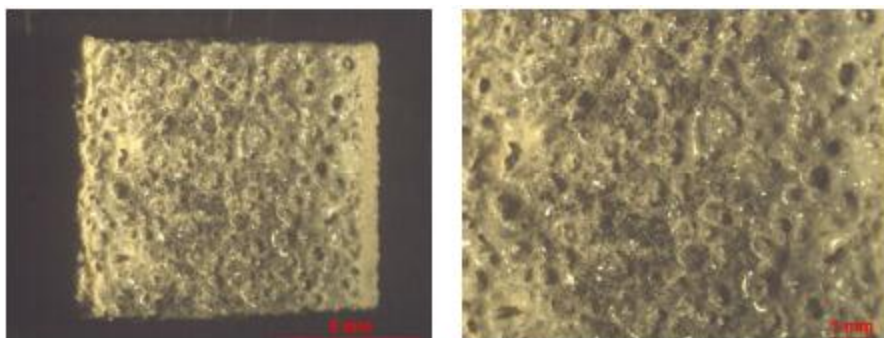


Figura 3.37 Campione dopo l'esposizione 90 min @ 1700 °C

Analisi SEM-EDS-XRD

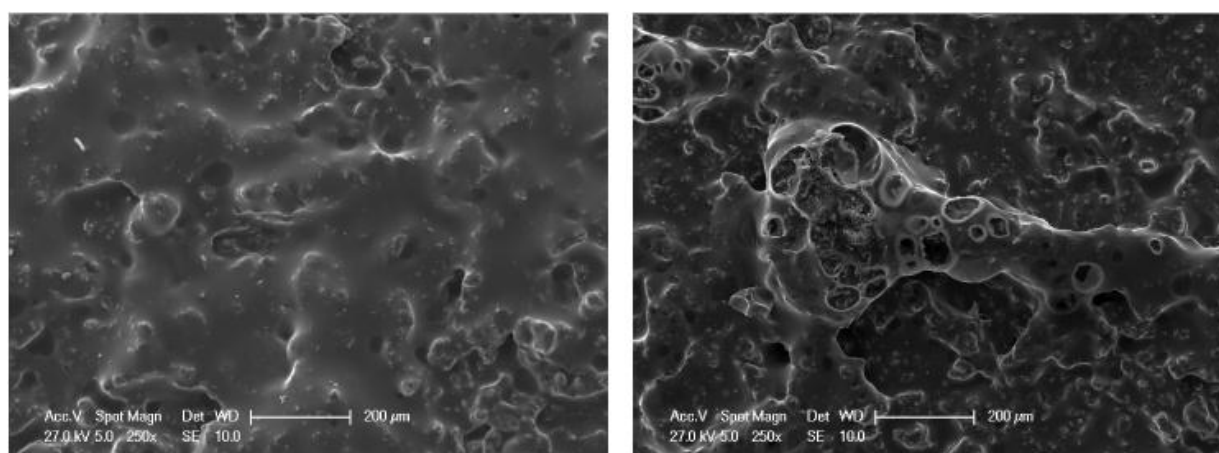


Figura 3.38 SEM-SE superficie campione dopo 30 min @ 1500 °C

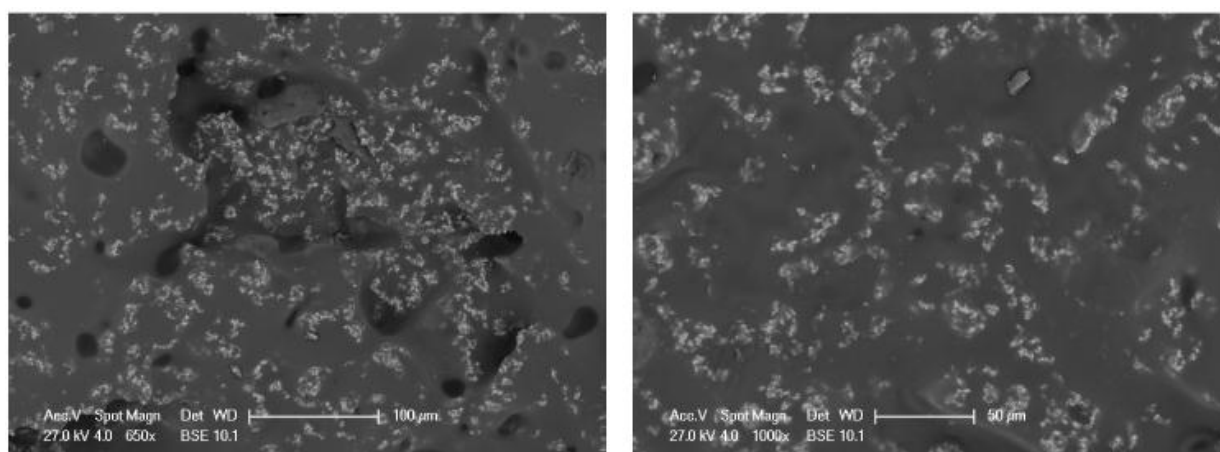


Figura 3.39 SEM-BSE superficie campione dopo 30 min @ 1500 °C

La morfologia della superficie, come si evince dall'osservazione delle immagini SEM, risulta essere simile per le diverse condizioni di esposizione. In particolare si nota la presenza di una scaglia vetrosa liscia con la presenza di particelle di zirconia. Un particolare di tale dispersione è visibile nella Figura 3.42, dx. La presenza di zirconia e della scaglia vetrosa è il risultato delle reazioni di ossidazione ad alta temperatura. La differenza che si nota tra le varie condizioni operative è legata alla maggiore quantità di scaglia vetrosa all'aumentare della temperatura e la contemporanea diminuzione della presenza di particelle di zirconia che affiorano in superficie con la comparsa di cricche e discontinuità (Figura 3.42, dx e Figura 3.45, dx). Tale risultato è in accordo con i dati sperimentali disponibili in letteratura [16][17], ove è riportata una diminuzione di solubilità della zirconia nella fase liquida $ZrO_2 - SiO_2 - B_2O_3$ (BSZ) che si forma durante l'ossidazione.

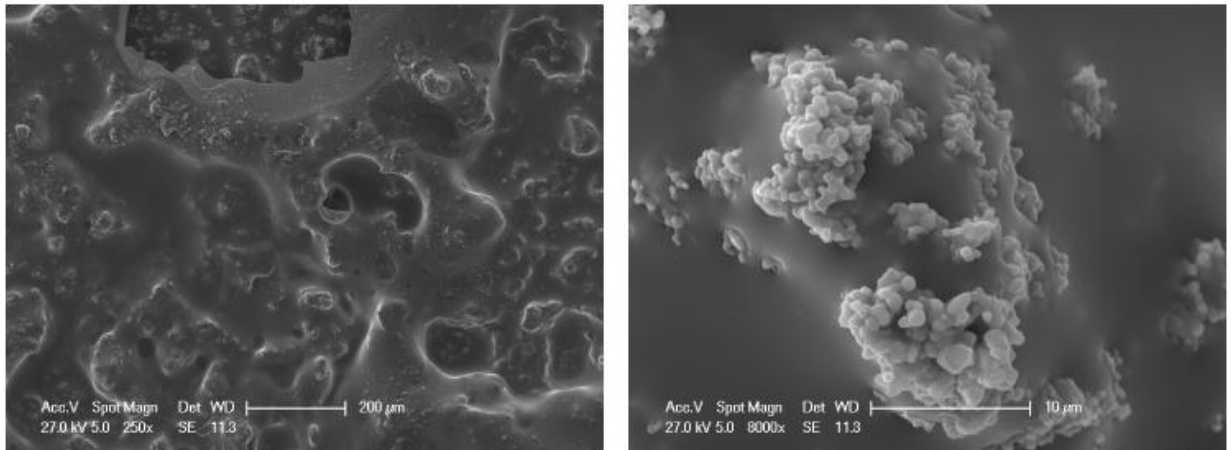


Figura 3.40 SEM-SE superficie campione dopo 90 min @ 1500 °C

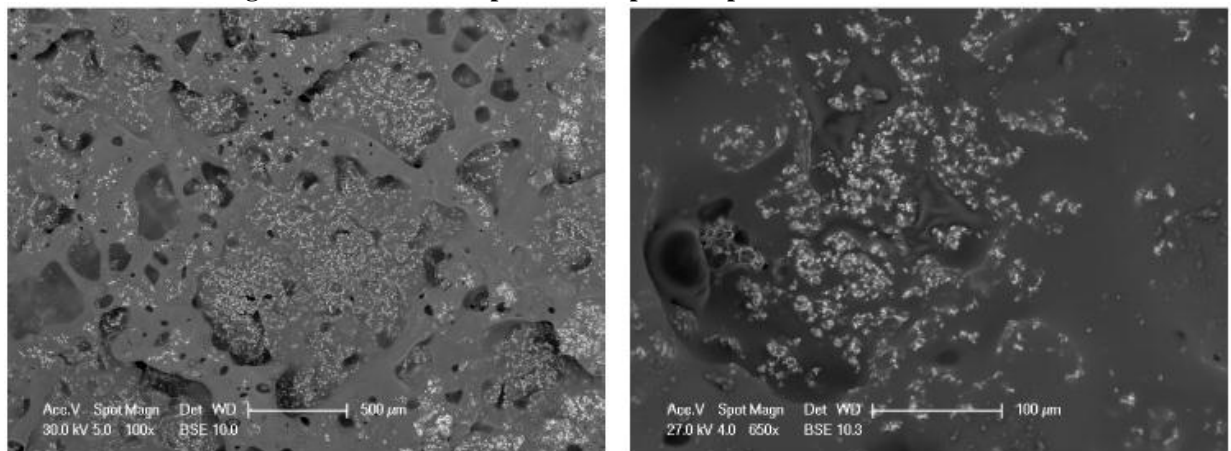


Figura 3.41 SEM-BSE superficie campione dopo 90 min @ 1500 °C

Si nota inoltre come la zirconia sia presente con conformazioni dendritiche, come si evince dalla Figura 3.43, dx. Tali dendriti si possono originare dalla precipitazione della zirconia quando si raggiunge la soprassaturazione della fase liquida BSZ in corrispondenza dell'evaporazione della boria [16].

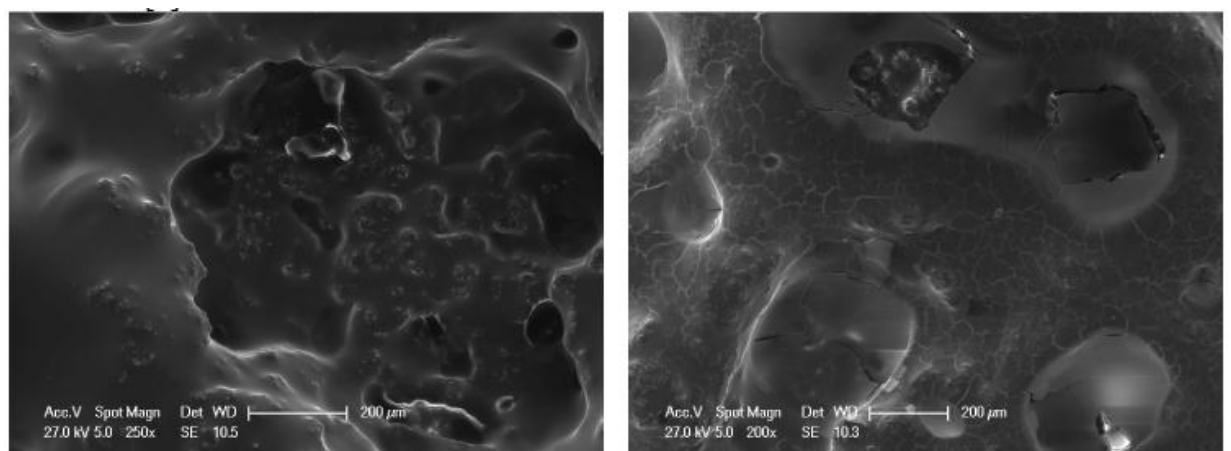


Figura 3.42 SEM-SE superficie campione dopo 30 min @ 1700 °C

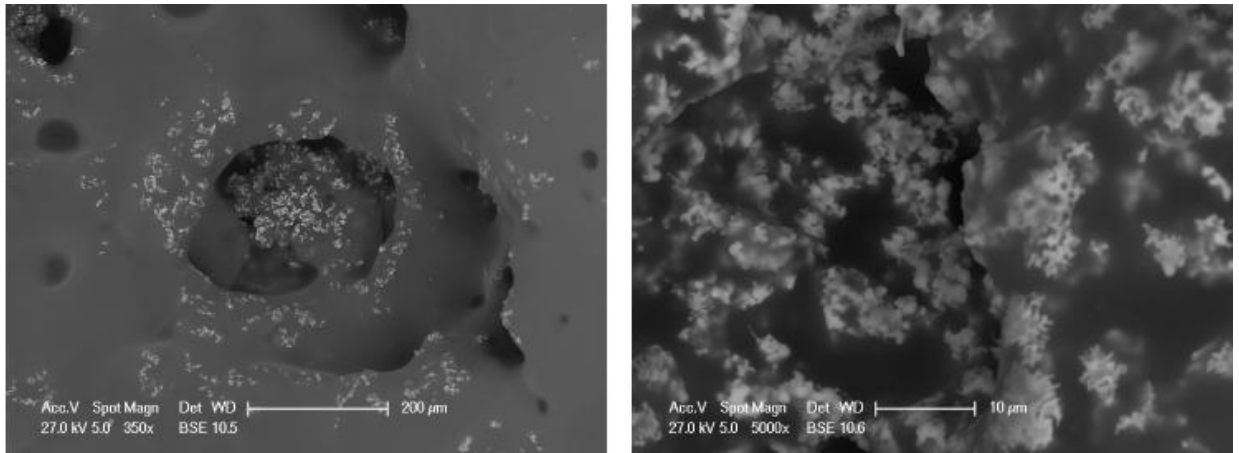


Figura 3.43 SEM-BSE superficie campione dopo 30 min @ 1700 °C

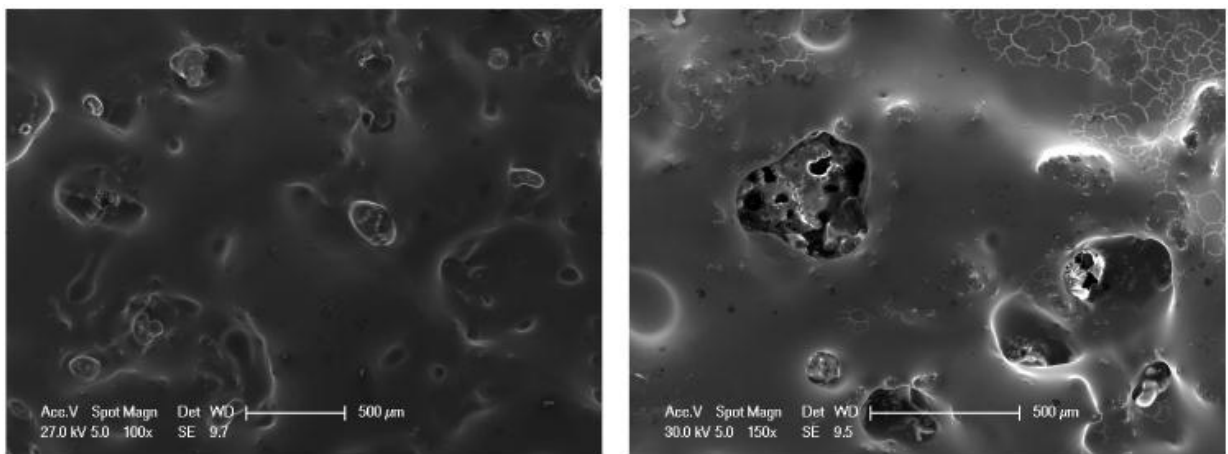


Figura 3.44 SEM-SE superficie campione dopo 90 min @ 1700 °C

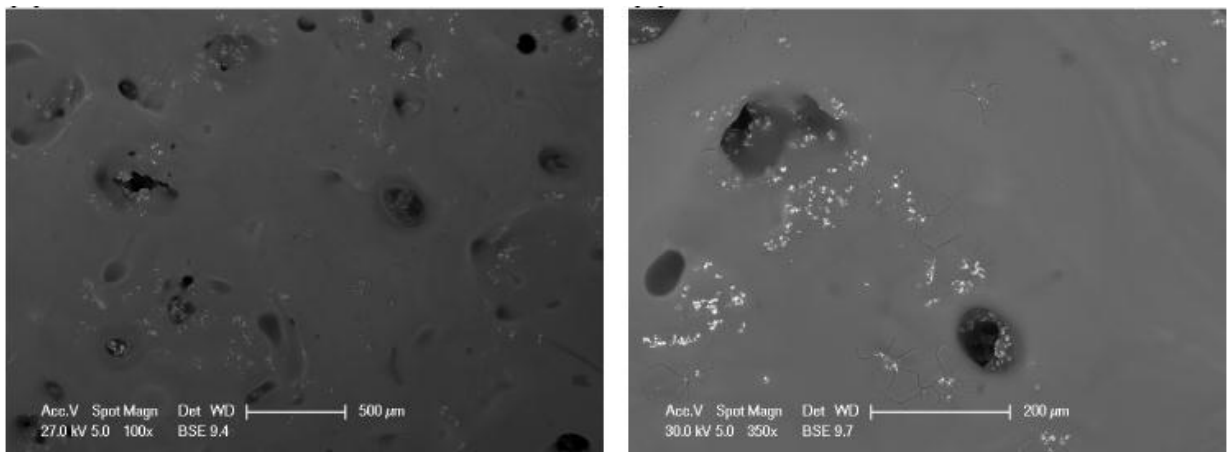


Figura 3.45 SEM-BSE superficie campione dopo 90 min @ 1700 °C

I risultati della spettroscopia a dispersione di energia (EDS) confermano che la scaglia di ossido superficiale è costituita da uno strato vetroso ricco in SiO₂ e che le particelle affioranti sono di zirconia, come si evince chiaramente dall'osservazione delle Figura 3.46 e Figura 3.47,

ove sono riportati, a titolo esemplificativo, le mappe elementali per campioni esposti a 1500 °C e a 1700 °C per 30 minuti.

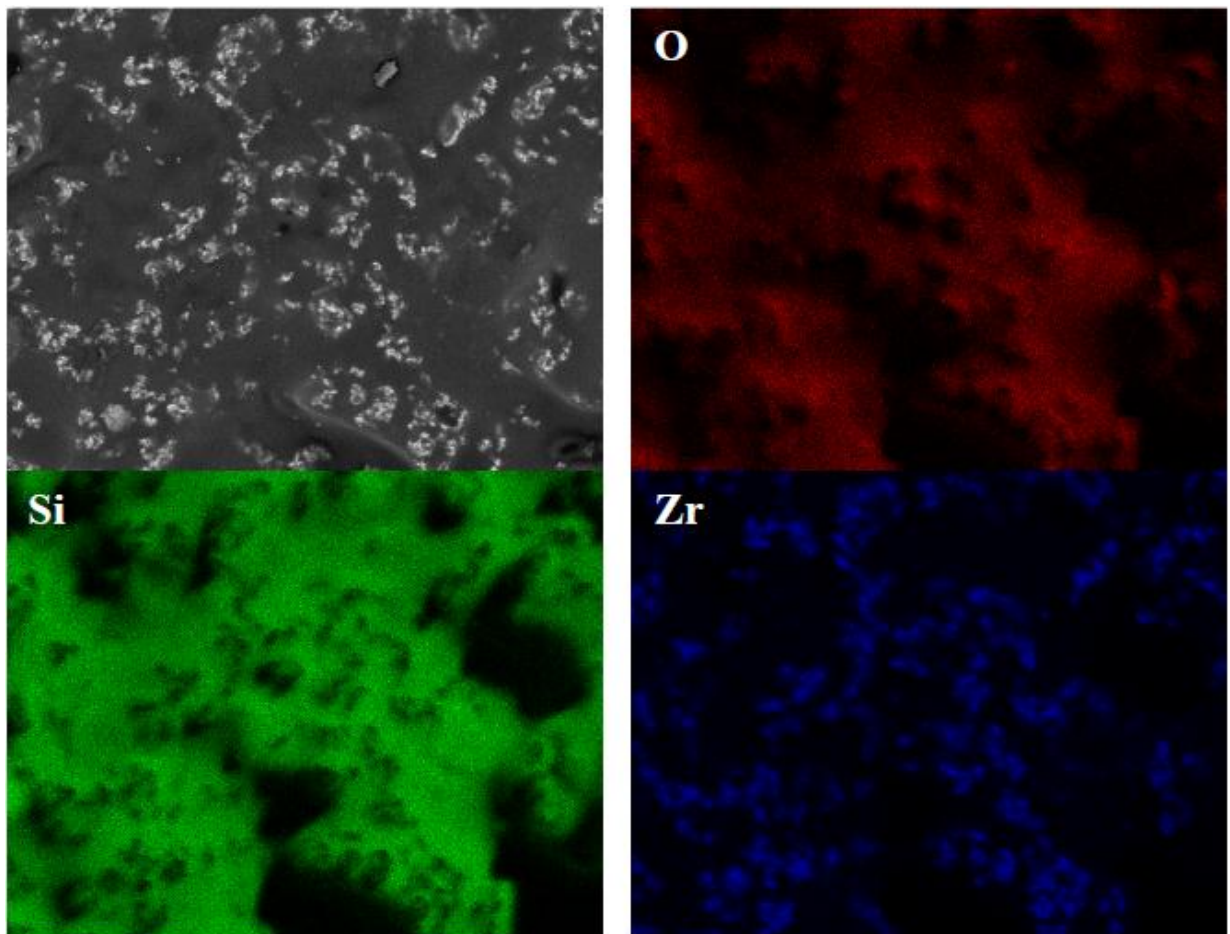


Figura 3.46 Micrografia SEM della superficie dopo esposizione in aria a 1500 °C per 30 min e relative mappe EDS per O, Si e Zr

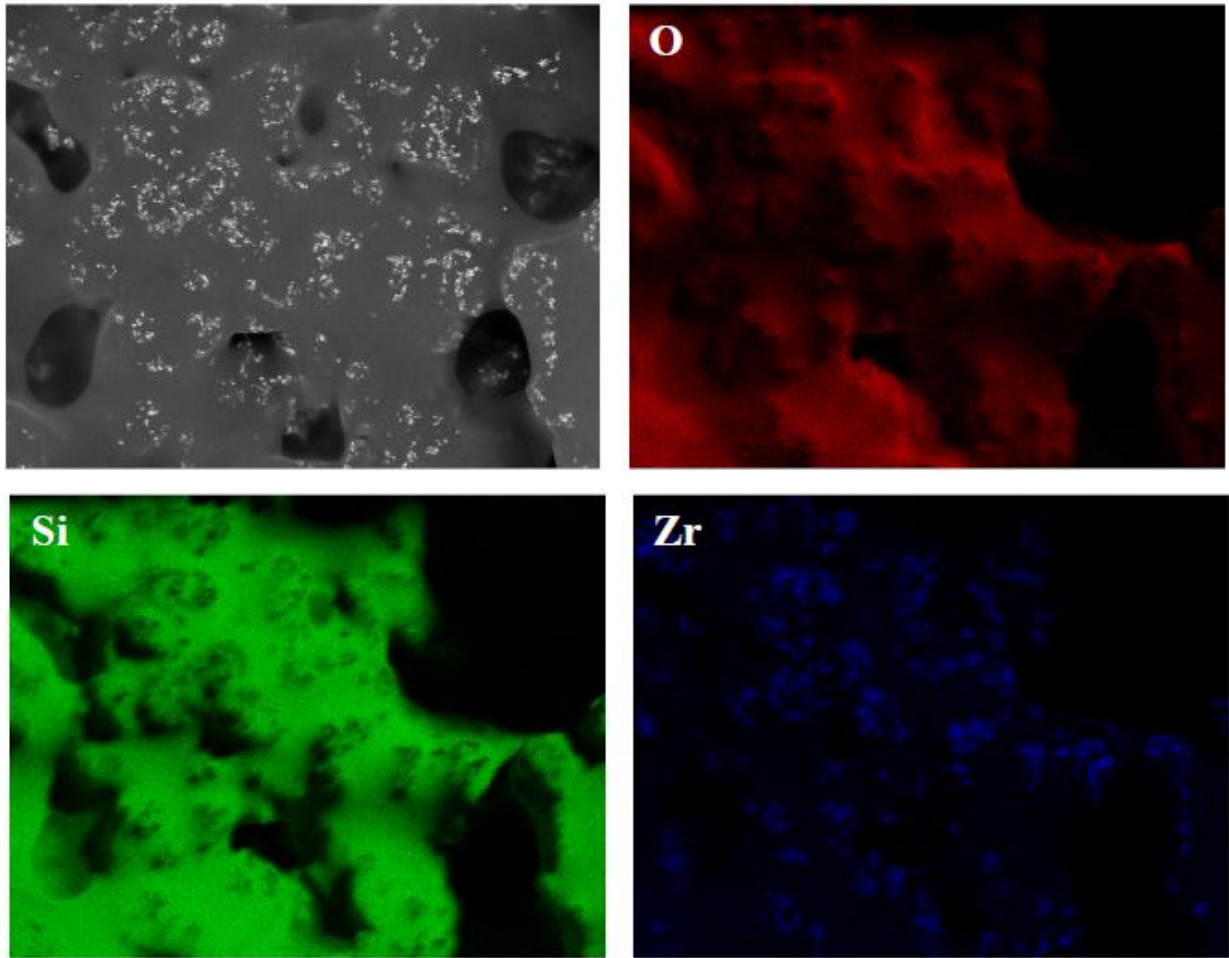


Figura 3.47 Micrografia SEM della superficie dopo esposizione in aria a 1700 °C per 30 min e relative mappe EDS per O, Si e Zr

L'identificazione delle fasi presenti nella scaglia superficiale che ricopre i campioni dopo l'esposizione è stata effettuata mediante diffrattometria a raggi X (XRD). Di seguito sono riportati i diffrattogrammi relativi alla superficie dei campioni ossidati. Il diffrattogramma di Figura 3.48 conferma che le fasi presenti nella scaglia di ossido sono la zirconia tetragonale, monoclina e zirconio ($ZrSiO_4$). Un aumento del tempo di permanenza a 1500 °C (Figura 3.49) comporta la scomparsa della zirconia tetragonale a favore di quella monoclina con la contemporanea presenza dello zirconio. Alla temperatura di esposizione di 1700 °C (Figura 3.50) si nota invece, insieme alla presenza dello zirconio e della zirconia monoclina, la comparsa della cristobalite (SiO_2), probabilmente dovuta alla progressiva devettrificazione della scaglia amorfa ricca in silice [7]. La composizione superficiale della scaglia di ossido non cambia all'aumentare del tempo di permanenza a 1700 °C (Figura 3.51) se si esclude la scomparsa dello zirconio. Si presume che la zirconia tetragonale si sia formata durante l'ossidazione ma che si sia trasformata in monoclina durante il successivo raffreddamento in forno.

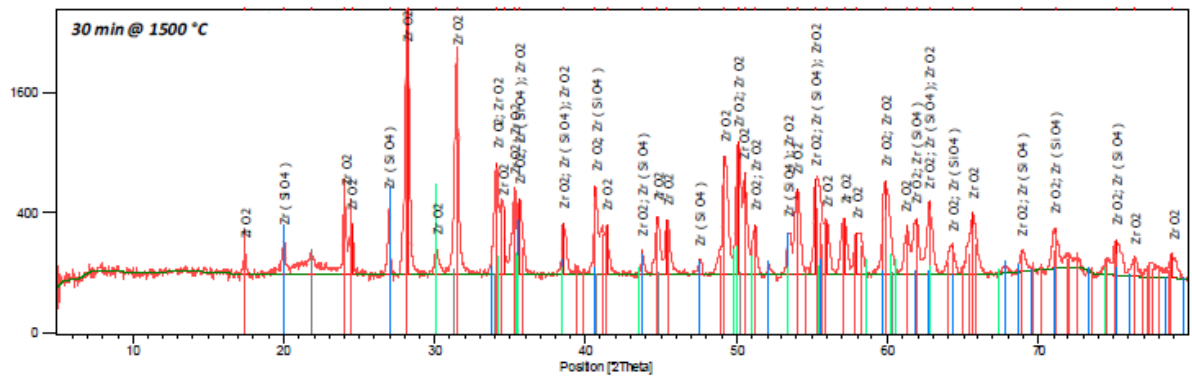


Figura 3.48 Difrattogramma relativo alla superficie del campione ossidato per 30 min a 1500°C

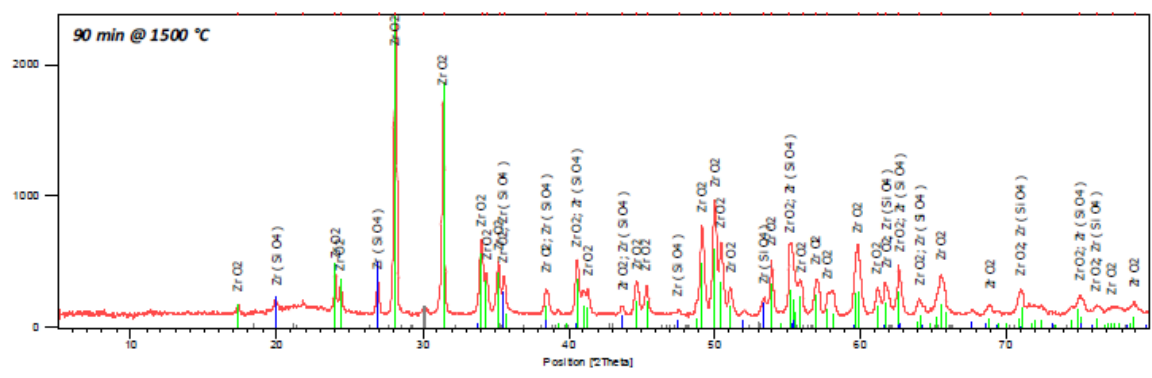


Figura 3.49 Difrattogramma relativo alla superficie del campione ossidato per 90 min a 1500°C

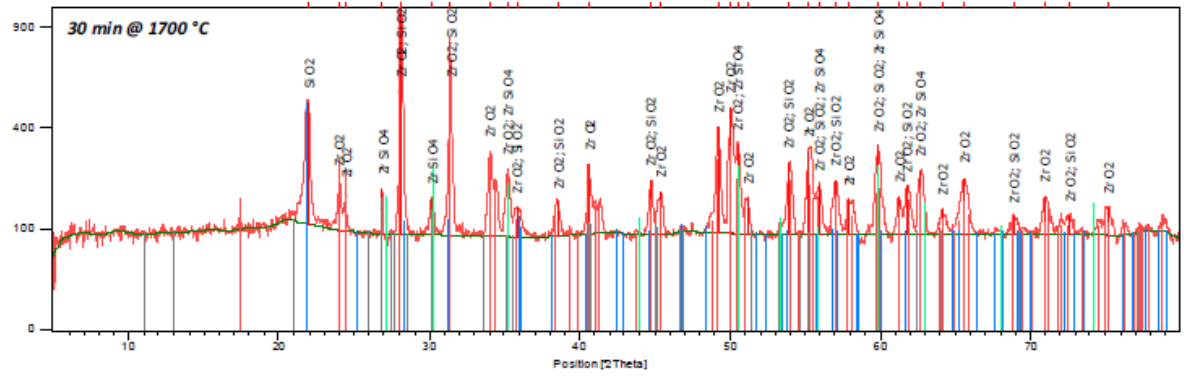


Figura 3.50 Difrattogramma relativo alla superficie del campione ossidato per 30 min a 1700°C

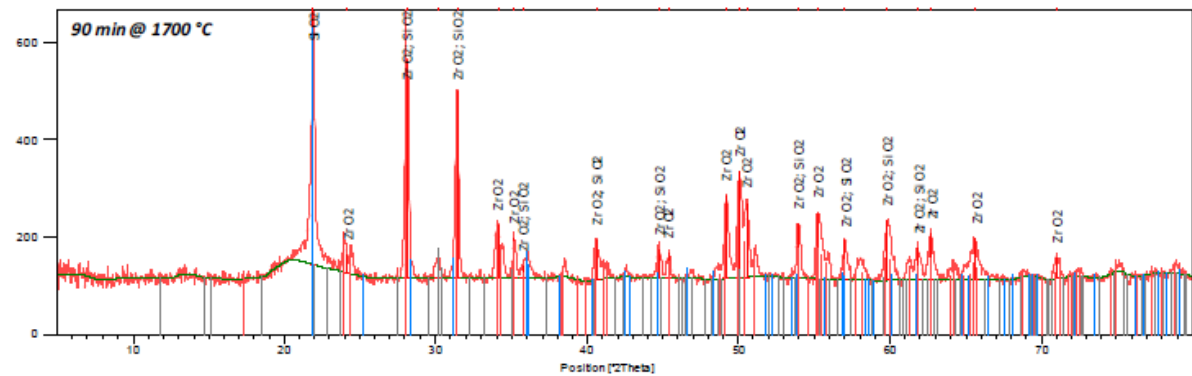


Figura 3.51 Difrattogramma relativo alla superficie del campione ossidato per 90 min a 1700°C

Le micrografie riportate da Figura 3.52 a Figura 3.56 mostrano il confronto delle sezioni trasversali dei campioni al termine delle prove di ossidazione. Si nota in superficie la presenza di un compatto strato di ossido ricco in silice e, all'interno di esso, la presenza di particelle di zirconia. L'analisi delle sezioni trasversali sembra confermare la minore presenza di isole di zirconia all'interno della scaglia vetrosa (Figura 3.55). Lo spessore dello strato d'ossido appare essere disuniforme e mostra, ovviamente, una chiara tendenza ad aumentare con la temperatura di ossidazione e con il relativo tempo di permanenza. Malgrado tali differenze, lo strato d'ossido mostra una struttura simile in tutti i casi con la presenza di uno strato più esterno costituito da silice e uno strato più o meno accentuato di zirconia. Tali conclusioni sono deducibili dall'osservazione delle mappe elementari relative agli elementi Si, Zr e O riportate nella Figura 3.56.

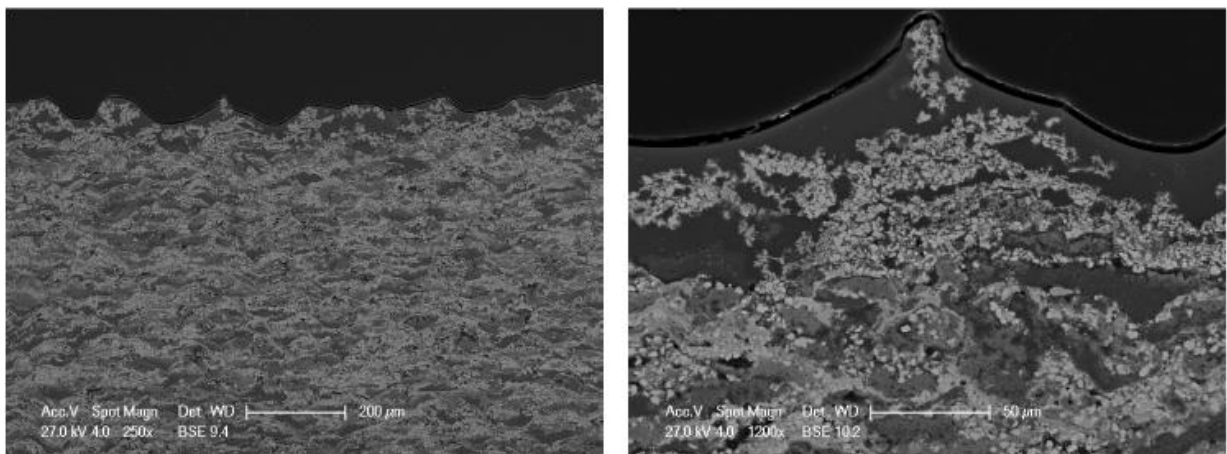


Figura 3.52 SEM-BSE strato di ossidazione campione dopo 30 min @ 1500 °C

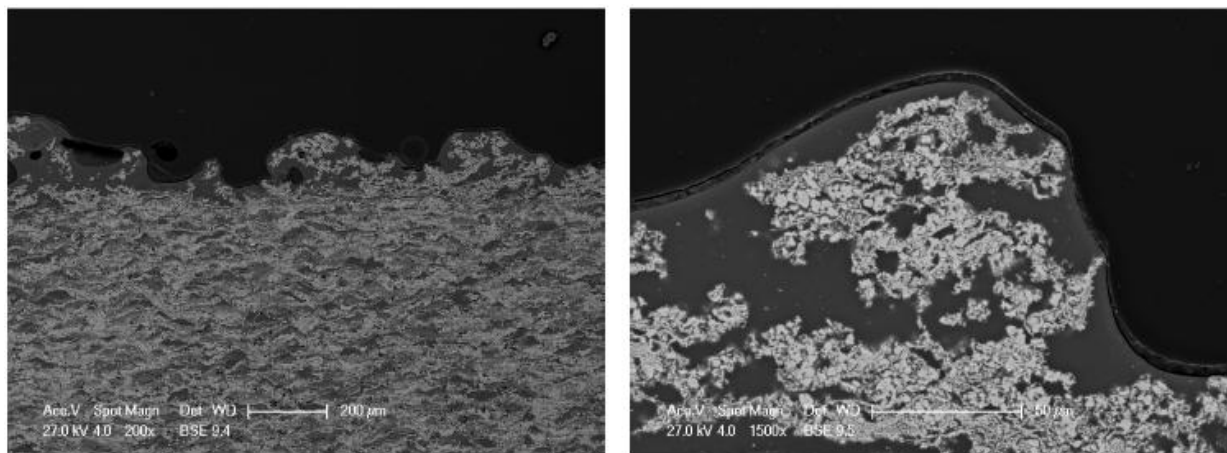


Figura 3.53 SEM-BSE strato di ossidazione campione dopo 90 min @ 1500 °C

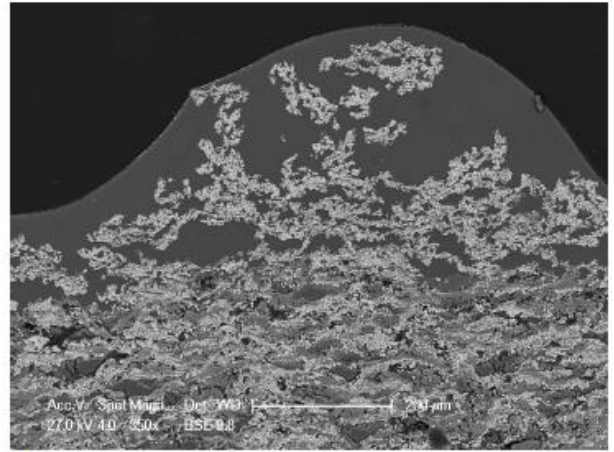
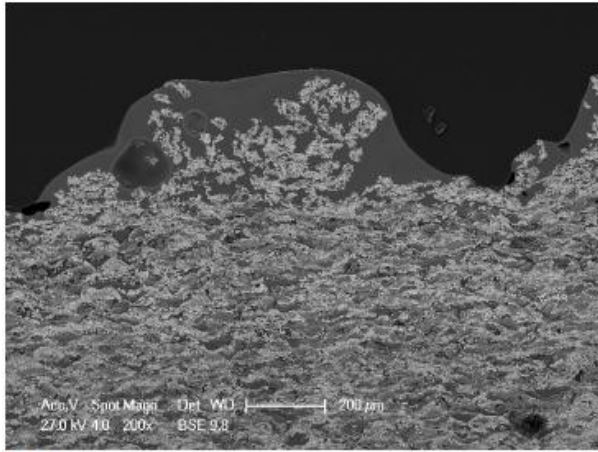


Figura 3.54 SEM-BSE strato di ossidazione campione dopo 30 min @ 1700 °C

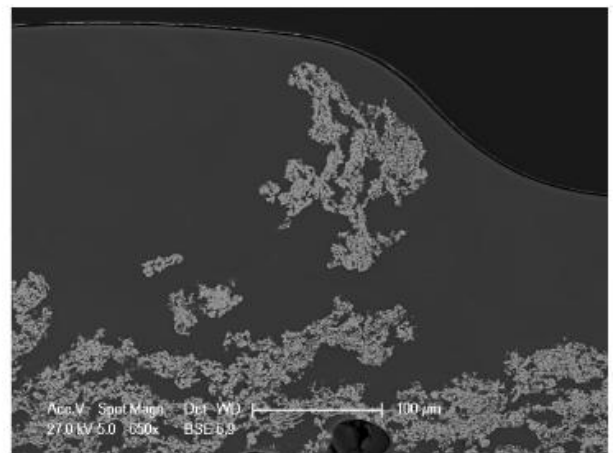
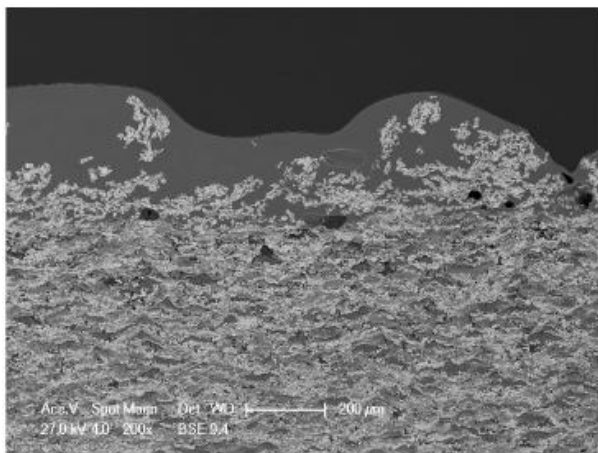


Figura 3.55 SEM-BSE strato di ossidazione campione dopo 90 min @ 1700 °C

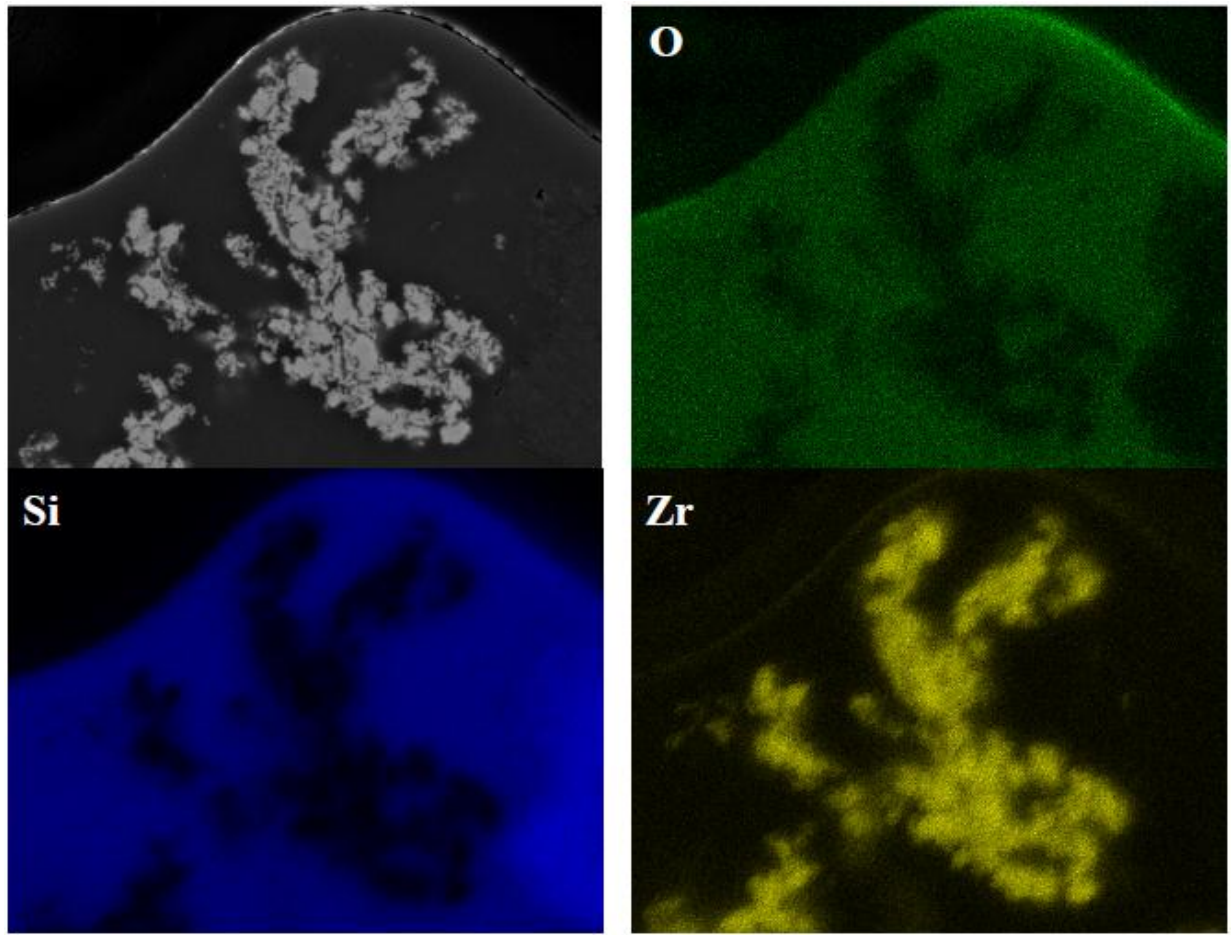


Figura 3.56 Micrografia SEM della scaglia d'ossido dopo esposizione in aria a 1500 °C per 30 min e relative mappe EDS per O, Si e Zr

Dall'osservazione delle sezioni trasversali non sembra essere evidente la presenza di una zona particolarmente impoverita in SiC al di sotto della scaglia di ossido, come si può notare dalle analisi EDS riportate in Figura 3.57 e Figura 3.58. La microstruttura del rivestimento ceramico appare, anche dopo le esposizioni ad alta temperatura, del tutto simile a quella osservata nei rivestimenti “*as sprayed*” (Figura 3.59 - Figura 3.62).

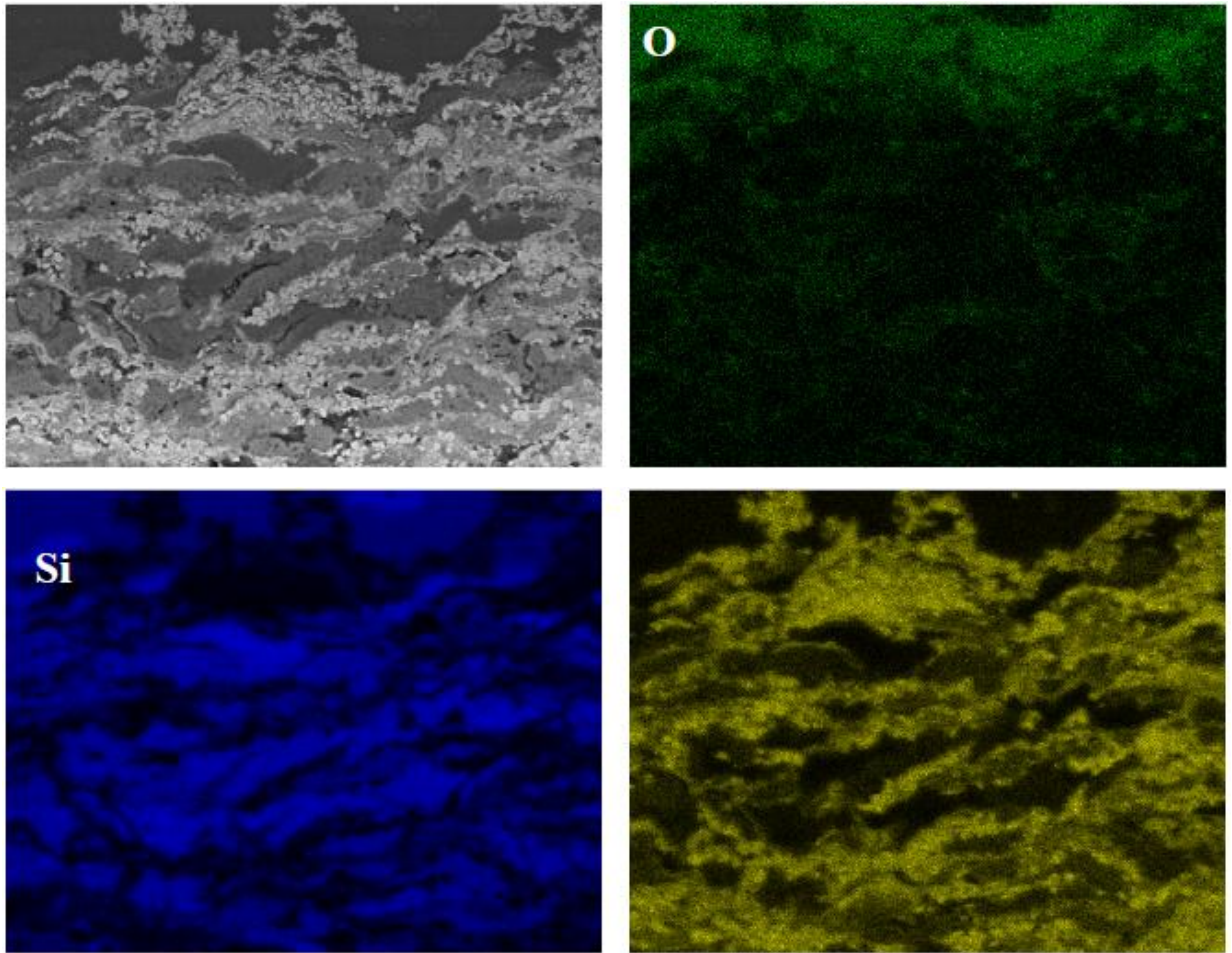


Figura 3.57 Micrografia SEM della sezione trasversale di un campione dopo esposizione in aria a 1500 °C per 30 min e relative mappe EDS per O, Si e Zr

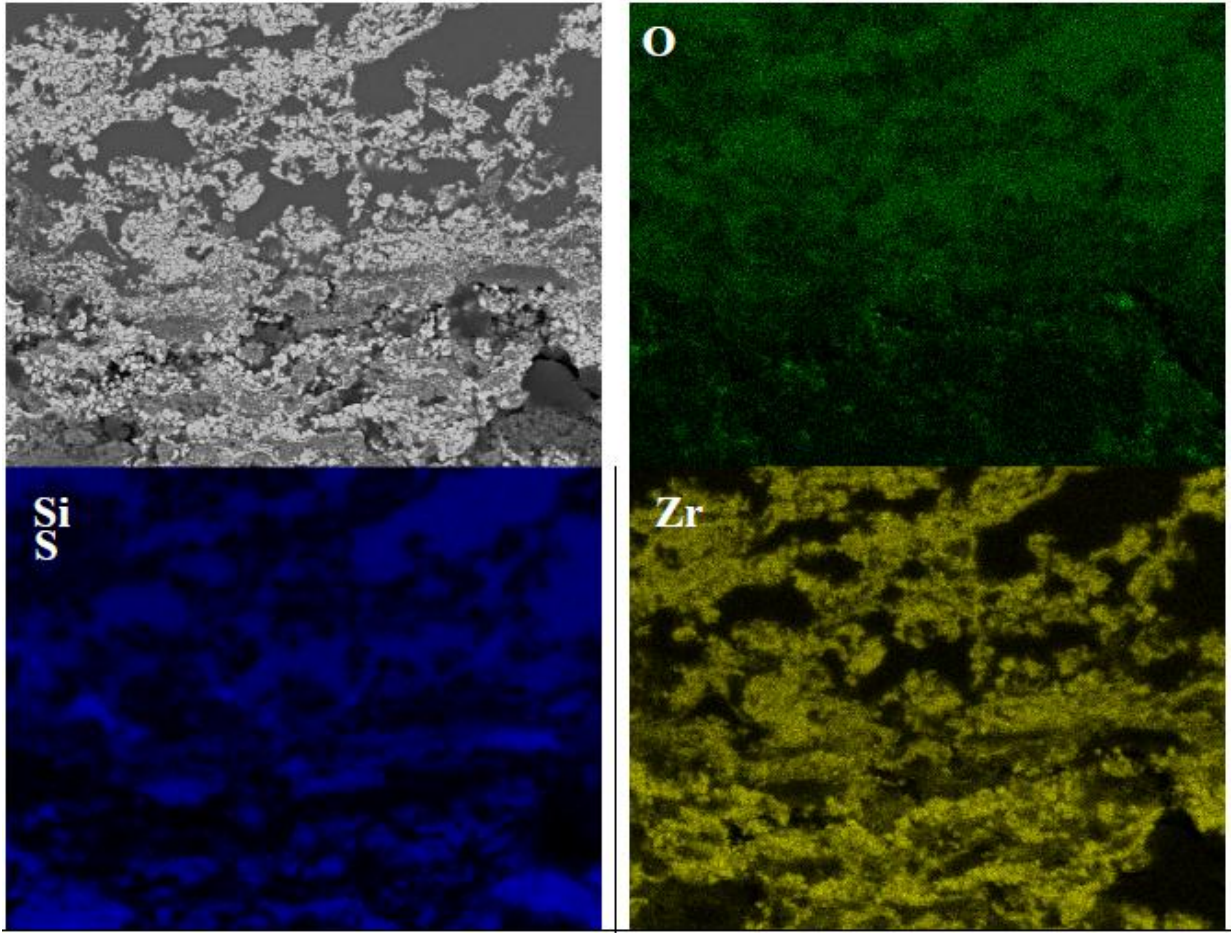


Figura 3.58 Micrografia SEM della sezione trasversale di un campione dopo esposizione in aria a 1700 °C per 30 min e relative mappe EDS per O, Si e Zr

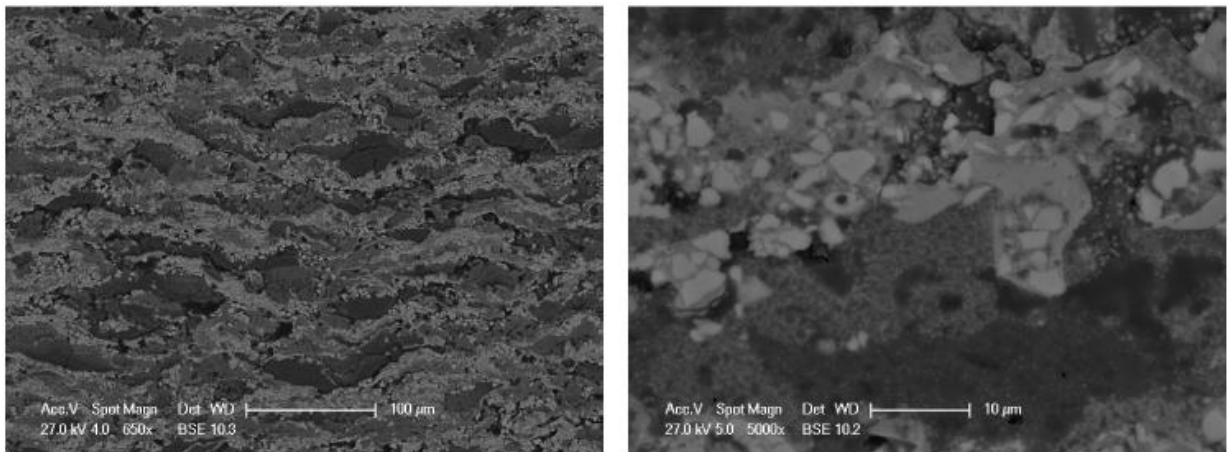


Figura 3.59 SEM-BSE sezione trasversale campione dopo 30 min @ 1500 °C

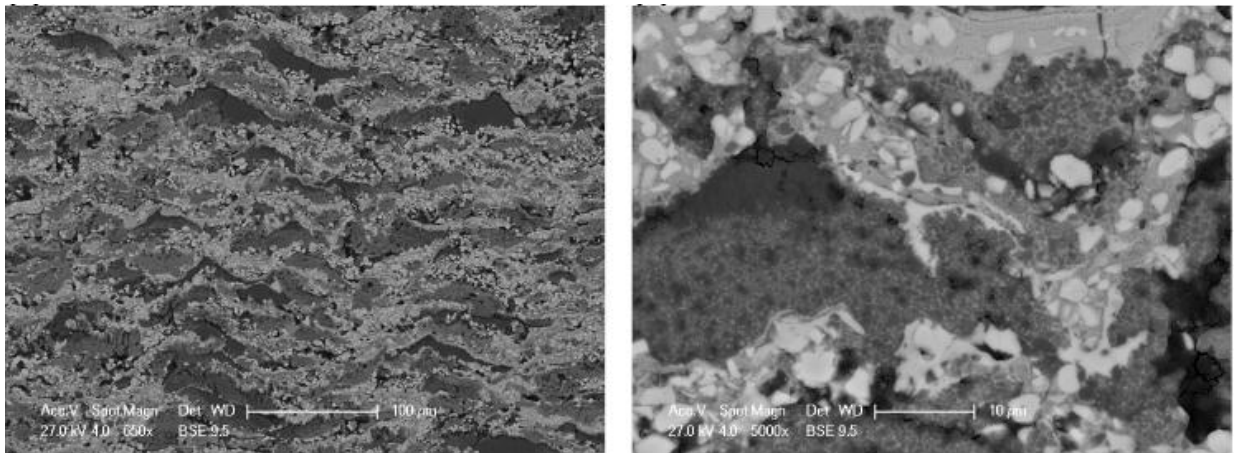


Figura 3.60 SEM-BSE sezione trasversale campione dopo 90 min @ 1500 °C

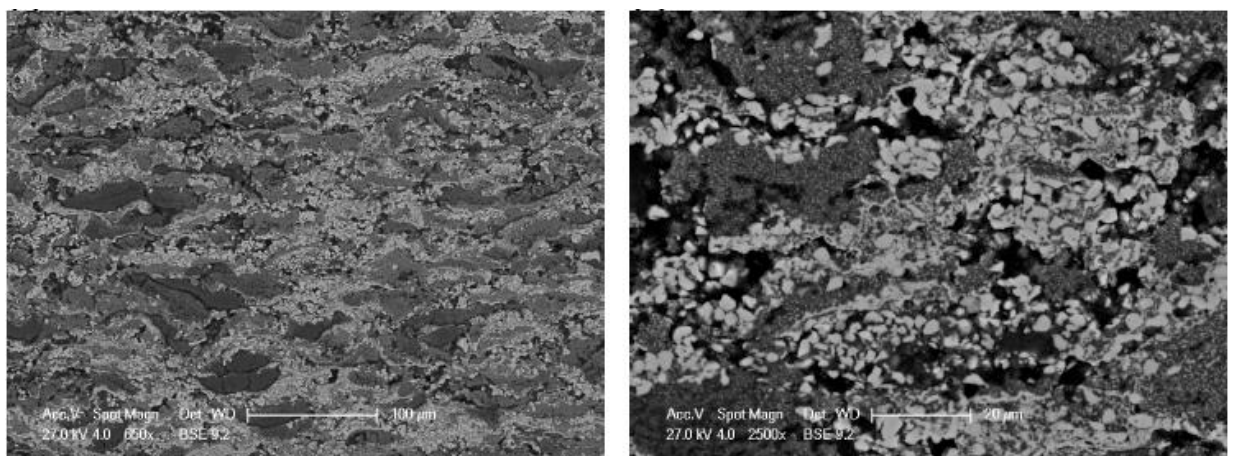


Figura 3.61 SEM-BSE sezione trasversale campione dopo 30 min @ 1700 °C

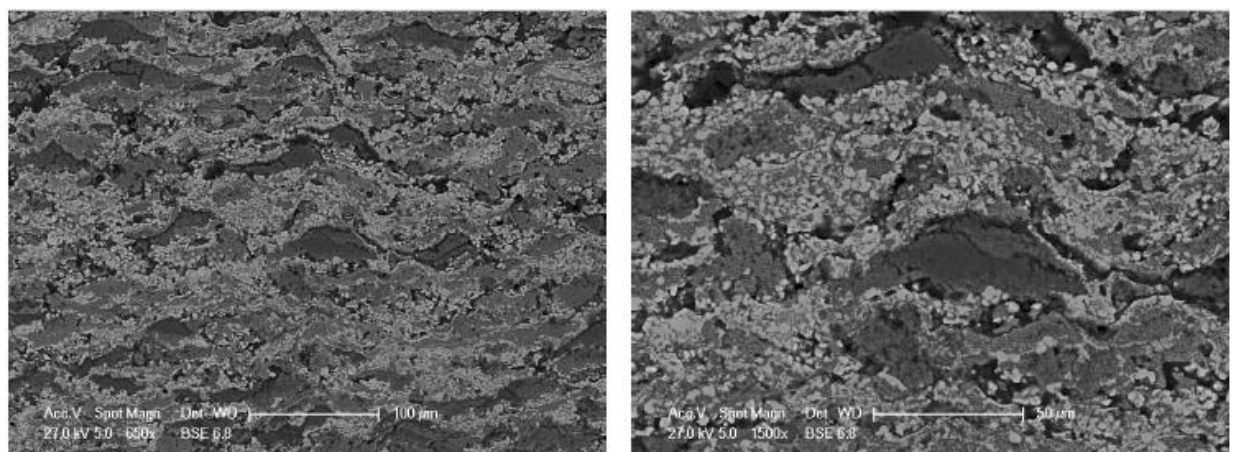


Figura 3.62 SEM-BSE sezione trasversale campione dopo 90 min @ 1700 °C

Nel grafico in Figura 3.63 sono riportate le variazioni in peso dei campioni a seguito delle prove di ossidazione. Si nota la tendenza ad una più rapida ossidazione, con incremento in massa, all'aumentare della temperatura.

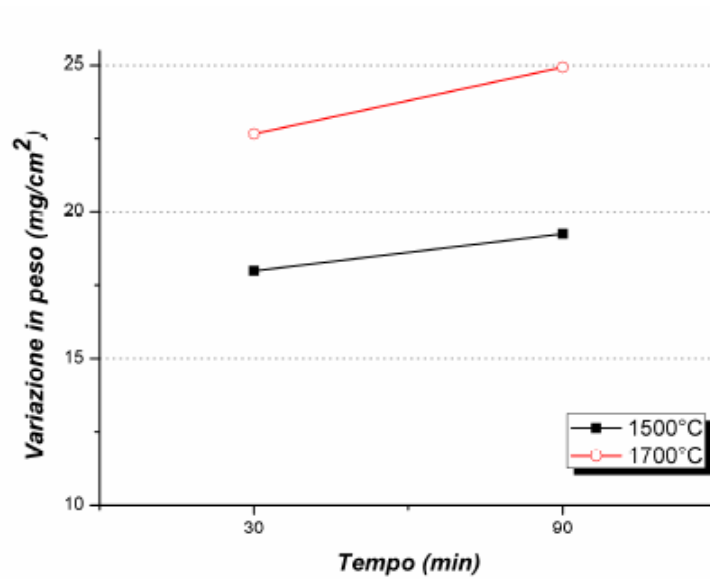


Figura 3.63 Variazione in peso dei campioni ZrB_2 -SiC dopo ossidazione

È stato inoltre misurato lo spessore dello strato d'ossido (comprendente sia lo strato ricco in silice che quello ricco in zirconia) per ciascun campione. Lo spessore è stato valutato come media di 150 valori presi in diverse posizioni lungo la sezione trasversale dei campioni. La misura dello spessore è stata complicata dalla non uniformità dello spessore dello strato d'ossido, come si evince dal valore elevato della deviazione standard. L'andamento dello spessore in funzione della temperatura e del tempo di esposizione è riportato nella Figura 3.64.

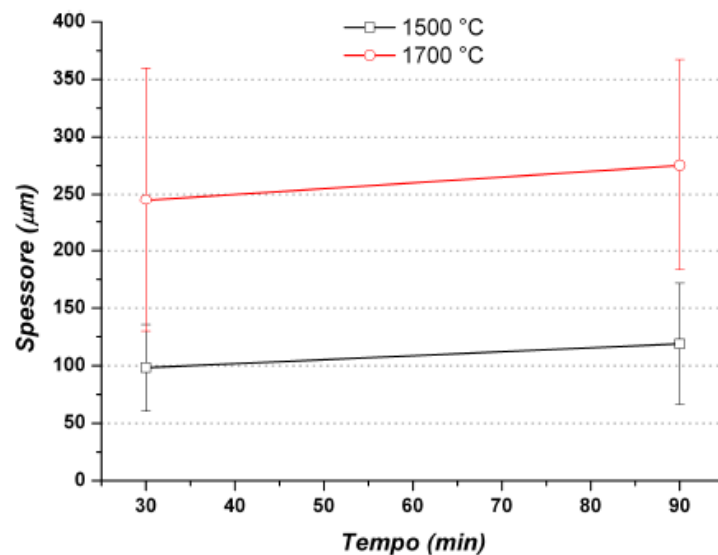


Figura 3.64 Variazione dello spessore totale di ossido in funzione della temperatura e del tempo di esposizione

Misure di dilatazione termica

Sono state realizzate 2 prove dilatometriche su campioni di dimensioni 3x5x15mm ricavati dal rivestimento ZrB_2 -SiC.

Le prove sono state condotte monitorando la dilatazione termica in riscaldamento ed in raffreddamento seguendo due cicli termici successivi:

- riscaldamento con rampa di $5^\circ\text{C}/\text{min}$ fino a 1500°C ;
- raffreddamento $5^\circ\text{C}/\text{min}$ fino a 100°C ;
- riscaldamento $5^\circ\text{C}/\text{min}$ fino a 1500°C ;
- raffreddamento $5^\circ\text{C}/\text{min}$ fino a 100°C .

Le prove sono state effettuate in aria.

La Figura 3.65 mostra l'andamento del coefficiente di dilatazione termica nell'intervallo di temperature esplorate.

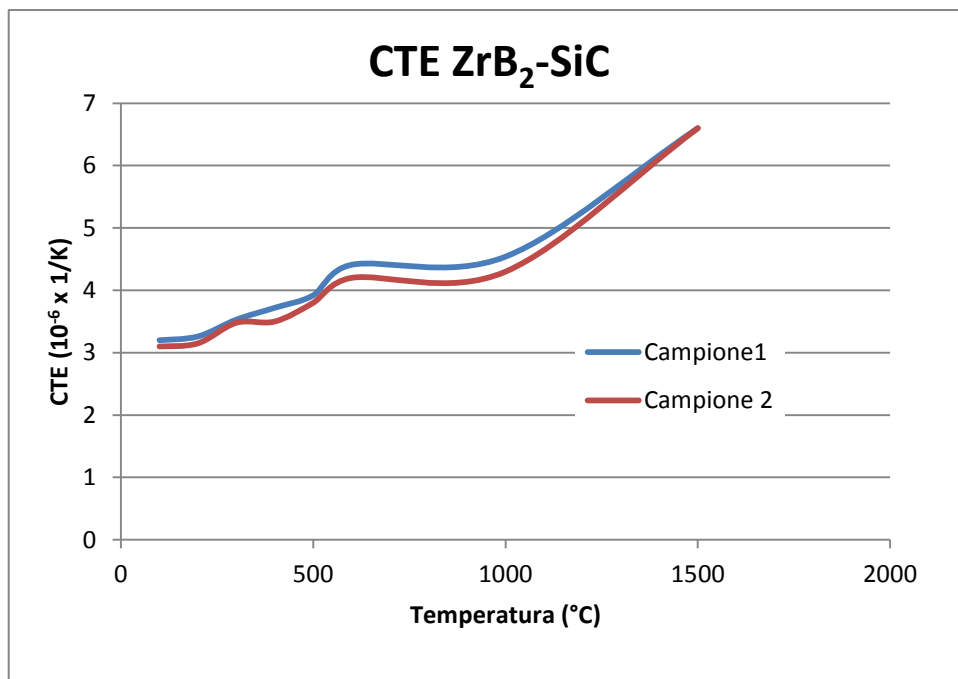


Figura 3.65 CTE dei campioni in ZrB_2 -SiC in funzione della temperatura

Dalle prove effettuate, che presentano un'ottima ripetibilità, non si nota il raggiungimento della sinterizzazione, almeno nell'intervallo investigato. Inoltre nell'ottica di utilizzare questo materiale nell'architettura multistrato, la riduzione del CTE a valori più vicini a quelli misurati per gli altri elementi (soprattutto alle più alte temperature) è sicuramente desiderabile.

Bibliografia

- [1] Sciti D., Monteverde F., Guicciardi S., Pezzotti G., Bellosi A. "Microstructure and mechanical properties of $ZrB_2 - MoSi_2$ ceramic composites produced by different sintering techniques" *Materials Science and Engineering A*, 434 pp. 303-309 (2006)
- [2] Reisel G, Wielage B., Steinhauser S., Morgenthal I., Scholl R.; "High temperature oxidation behavior of HVOF-sprayed unreinforced and reinforced molybdenum disilicide powders" *Surface and Coatings Technology* 146-147 pp. 19-26 (2001)
- [3] M. M. Opeka, I. G. Talmy, E. J. Wuchina, J. A. Zaykoski and S. J. Causey; "Mechanical, Thermal, and oxidation Properties of Refractory Hafnium and Zirconium Compounds"; *Journal of the European Ceramic Society*, 19 pp. 2405-2414 (1999)
- [4] M. M. Opeka, I. G. Talmy, J. A. Zaykoski; "Oxidation-based materials selection for $2000^\circ C +$ hypersonic aerosurfaces; Theoretical considerations and historical experience"; *Journal of materials science*, 39 pp. 5887-5904. (2004)
- [5] S. R. Levine, E. J. Opila, M. C. Halbig, J. D. Kiser, M. Singh, J. A. Salem "Evaluation of ultra-high temperature ceramics for aeropulsion use"; *Journal of the European Ceramic Society*, 22 pp. 2757-2767. (2002)
- [6] Cook J., Khan A., Lee E., Mahapatra R.; "Oxidation of $MoSi_2$ -based composites"; *Materials Science and Engineering A* 155(1-2) pp. 183-198 (1992)
- [7] Bartuli C., Valente T., Tului M.; "Plasma spray deposition and high temperature characterization of $ZrB_2 - SiC$ protective coatings" *Surface and Coatings Technology*, 155 pp. 260-273 (2002)
- [8] Liu Y. Q., Shao G., Tsakiroopoulos P.; "On the oxidation behaviour of $MoSi_2$ "; *Intermetallics* 9 pp. 125-136 (2001)

- [9] Designation: C 1211-02. “*Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced at Elevated temperatures*” ASTM International.
- [10] Designation: E 228-06. “*Standard Test Method for linear Thermal Expansion of Solid Materials With a Push-Rod Dilatometer*” ASTM International.
- [11] T.A. Parthasarathy, Ronald J. Kerans, M. Opeka “A model for the oxidation of refractory diborides”, AFRL-ML-WP-TP-2007-464, May **2007**
- [12] M. Tului, F. Ruffini, F. Arezzo, S. Lasisz, Z. Znamirovski, L. Pawlowski, “Some properties of atmospheric air and inert gas high-pressure plasma sprayed ZrB₂ coatings”, *Surface and Coatings Technology* 151-152 pp. 483-489 (**2002**)
- [13] C. Bartuli, T. Valente, M. Tului “Plasma spray deposition and high temperature characterization of ZrB₂–SiC protective Coatings”, *Surface and Coatings Technology* 155 pp. 260-273 (**2002**)
- [14] M. Tului, G. Marino, T. Valente “Plasma spray deposition of ultra high temperature ceramics” *Surface and Coatings Technology* 201 pp. 2103–2108 (**2006**)
- [15] J. Han, P. Hu, X. Zhang, S. Meng. “Oxidation behavior of zirconium diboride-silicon carbide at 1800 °C”. *Scripta Materialia* 57 pp. 825-828 (**2007**)
- [16] S.N. Karlsdottir, J.W. Halloran, “Oxidation of ZrB₂– SiC: influence of SiC content on solid and liquid oxide phase formation”. *Journal of American Ceramic Society* 92 pp. 481-486. (**2009**)
- [17] W-M Guo, G-J Zhang. “Oxidation and strength retention of ZrB₂ – SiC ceramics”. *Journal of the European Ceramic Society* 30 pp. 2387-2395 (**2010**)

Capitolo 4

I rivestimenti – layer di isolamento termico

4.1 Zirconia parzialmente stabilizzata Ittria (YSZ)

Il materiale che ormai dagli anni '80 riveste il ruolo di protagonista indiscusso nelle TBC termospruzzate per applicazioni aeronautiche (essenzialmente palettature di turbina) è la zirconia (ZrO_2), ceramico refrattario utilizzato per varie applicazioni fino a $2500^\circ C$.

Le ragioni per le quali tale materiale viene scelto in qualità di barriera termica risiedono nelle sue proprietà, cioè la sua bassa conducibilità termica e l'elevato coefficiente di espansione termica per temperature comprese tra i 20 e i $1200^\circ C$, che aiuta la compatibilità con i materiali metallici sottostanti; è inoltre chimicamente inerte alle alte temperature ed offre alta resistenza alla corrosione e durezza.

Ciò che caratterizza la zirconia è il polimorfismo, cioè la capacità di modificare la propria struttura cristallina pur mantenendo inalterata la composizione chimica.

Le sue forme allotropiche sono:

- Monoclina, stabile fino a circa $1170^\circ C$;
- Tetragonale, stabile fino a $2370^\circ C$;
- Cubica, stabile fino alla temperatura di fusione ($2680^\circ C$).

Particolare attenzione è da rivolgere alla trasformazione dalla fase tetragonale a quella monoclina, di tipo martensitico: durante il raffreddamento, la transizione tra le due fasi comporta un aumento del volume del materiale dal 3 al 5%, fatto che può produrre delle cricche in grado provocare la rottura del materiale, dal momento che il rivestimento è un sistema vincolato (Figura 4.1) [1].

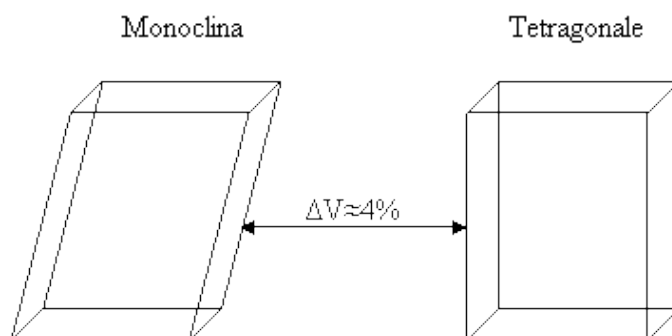


Figura 4.1 variazione di volume associata alla trasformazione da fase tetragonale a monoclina

Per questa ragione, si tende ad eliminare o, in molti casi, a limitare queste trasformazioni disperdendo dei particolari ossidi nella struttura cristallina della zirconia, al fine di garantire la sopravvivenza della fase tetragonale a temperatura ambiente.

I composti comunemente usati per stabilizzare la zirconia sono l'ossido di ittrio o ittria Y_2O_3 , l'ossido di cerio CeO_2 , l'ossido di calcio CaO o l'ossido di magnesio MgO ; i risultati migliori vengono offerti dai primi due, per motivi economici generalmente si opta per l'ittria.

La soluzione spesso adottata per far fronte alle conseguenze della trasformazione di fase è quella di stabilizzare solo parzialmente la zirconia (PSZ, *Partially Stabilized Zirconia*) mediante aggiunta di ossido di ittrio nella misura del 7-8% in peso: si parla in tal caso di zirconia parzialmente stabilizzata con ittria (YSZ, *Yttria Stabilized Zirconia*), nella quale a temperatura ambiente una fase tetragonale metastabile è finemente dispersa nella fase monoclinica, stabile.

Per percentuali superiori di ittria, si ottiene la zirconia totalmente stabilizzata, nella quale cioè viene resa stabile la fase cubica a temperatura ambiente (TSZ; *Totally Stabilized Zirconia*).

Si osservi a tal proposito il diagramma di fase di Figura 4.2.

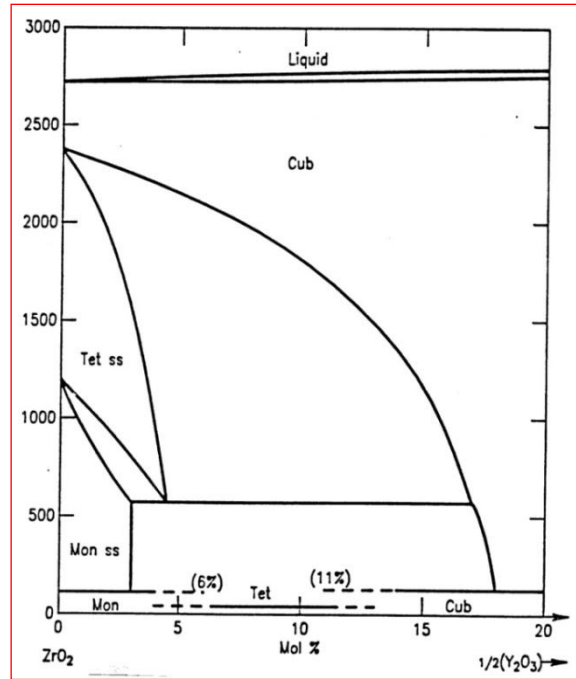


Figura 4.2 diagramma di fase ZrO_2 - Y_2O_3

La ragione per la quale spesso si ricorre alla zirconia parzialmente stabilizzata piuttosto che a quella totalmente stabilizzata risiede *in primis* nel fatto che la prima offre un buon comportamento in termini di conducibilità termica, resistenza a fatica e a shock termico; in secondo luogo, la dispersione di una fase tetragonale nella struttura cristallina della zirconia fa sì che, quando una fessurazione avanza nel materiale, lo stato tensionale fortemente energetico al suo apice, incontrando la fase tetragonale metastabile ne provoca la trasformazione in monoclina (stabile). Come già esposto a questa trasformazione è associato un aumento di volume che ha l'effetto di chiudere e ostacolare la cricca, tenacizzando il materiale (Figura 4.). Di fatto, nelle applicazioni qui esposte, si utilizza quasi esclusivamente zirconia parzialmente stabilizzata con una percentuale di ittria intorno all'8% in peso.

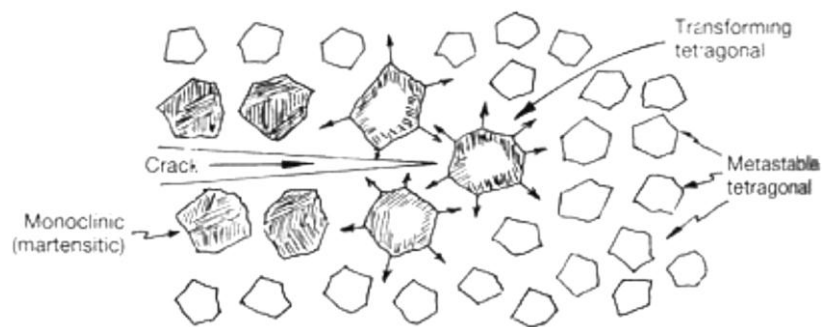


Figura 4.3 meccanismo di tenacizzazione dell'YSZ.

La zirconia presenta un altro fondamentale aspetto: essa è trasparente all'ossigeno per via della sua porosità, comportando perciò la penetrazione di tale elemento negli strati sottostanti. A causa di questo aspetto è sempre necessario, quando il rivestimento a base di ZrO_2 deve lavorare ad alta temperatura in presenza di ossigeno, provvedere ad ulteriori strategie per la protezione dall'ossidazione del substrato (è questa, ad esempio, una delle classiche funzioni del *bond-coat*).

La percentuale di porosità è di grande importanza: essendo la barriera termica operativa entro un intervallo di oltre $1000^\circ C$ (da temperatura ambiente a più di $1200^\circ C$), e dovendo a volte riscaldarsi o raffreddarsi rapidamente, come avviene nella fase di *start-up* o *shutdown* della turbina, il controllo dimensionale diventa piuttosto rigido. Una porosità giusta (solitamente non inferiore al 5%), può facilitare queste fasi e migliorare la resistenza allo shock termico; i vuoti infatti consentono una certa variazione di volume della struttura di ceramico.

Tuttavia, se percentuali dell'ordine del 5-10% possono essere ottimali, una porosità ancora più accentuata rischia di non garantire più una adeguata coesione e resistenza meccanica, ed in più non permette sufficiente protezione contro gli agenti corrosivi, facilitando anche la diffusione dell'ossigeno e degli altri agenti corrosivi, come lo zolfo.

Infine una ulteriore limitazione intrinseca alla YSZ risiede nella sua massima temperatura di utilizzo continuativo: per prolungate esposizioni a temperature superiori a $1200^\circ C$, soprattutto in presenza di vapore, si assiste ad un progressivo decadimento della microstruttura a causa della lenta trasformazione da tetragonale metastabile (fase trasformabile, tenacizzante) ad una miscela di tetragonale (non trasformabile) e cubica. Al raffreddamento, poi, si ha la trasformazione in monoclina con la già accennata e dannosa variazione massiva di volume del ceramico [2].

La spinta a ottenere dei miglioramenti nelle prestazioni di questo materiale ha aperto le porte allo studio e all'utilizzo della zirconia nanostrutturata: i materiali nanostrutturati, infatti, godono di alcune proprietà peculiari direttamente imputabili alla dimensione media dei loro grani (~100 nm), quali l'aumento del carico di snervamento e della microdurezza. Questa tendenza è chiaramente mostrata nella legge di Hall-Petch:

$$\sigma_s = \sigma_0 + \frac{c}{\sqrt{d}} \quad (4.1)$$

Tale legge mette in relazione il carico di snervamento σ_s (o di rottura nel caso dei ceramici) con la dimensione media del grano d ; σ_0 rappresenta la resistenza intrinseca al moto

dislocativo, mentre c è una costante sperimentale. Poiché carico di snervamento e microdurezza sono collegabili mediante la legge empirica $H_V = 3\sigma_0$, è possibile riscrivere la relazione di Hall-Petch in funzione della microdurezza:

$$H_V = H_{V0} + \frac{k}{\sqrt{d}} \quad (4.2)$$

con H_{V0} e k costanti sperimentali.

La (4.1) e la (4.2) mostrano chiaramente come i valori di resistenza meccanica e durezza aumentino al diminuire della dimensione media del grano; dimensioni nanometriche del grano, infatti, fanno sì che la struttura di un simile materiale sia composta dal circa 50% in volume di bordi grano, aumentandone quindi le proprietà di durezza e resistenza meccanica. La nanostrutturazione dei materiali ceramici, inoltre, ne accentua di molto il comportamento superplastico alle alte temperature; probabile motivo di questo fenomeno risiede nella presenza di numerosi bordi grano, che consentono gli scorrimenti che conferiscono al materiale un comportamento plastico.

Obiettivi della sperimentazione

Il presente lavoro si inserisce nello studio di un rivestimento multistrato pensato come barriera termica per velivoli da rientro e parti calde dei motori aeronautici. Poiché tale sistema prevede l'utilizzo di diverse tipologie di materiale, ciascuna con le proprie caratteristiche peculiari, si rende necessario caratterizzarle da un punto di vista termomeccanico al fine di poter comprendere il loro comportamento in temperatura.

In particolare questo lavoro si concentra sullo studio delle proprietà della zirconia parzialmente stabilizzata con ittria (YSZ) microstrutturata e nanostrutturata, per studiarne il comportamento meccanico ad alta temperatura.

La sperimentazione è stata svolta su 31 campioni di zirconia parzialmente stabilizzata con ittria ($ZrO_2-8wt\% Y_2O_3$) ottenuti per termospruzzatura al plasma di tipo APS, realizzata su un substrato in acciaio.

Dei 31 campioni, 16 hanno una microstruttura convenzionale (campioni A), mentre i restanti 15 sono stati ottenuti da polveri nanostrutturate (campioni B).

Un esempio delle polveri da cui sono stati ottenuti i campioni nanostrutturati è mostrato in Figura 4.4, mentre le tabelle che seguono riportano i parametri di termospruzzatura per

entrambe le tipologie di campioni. Entrambe le polveri sono disponibili commercialmente, già pronte per il processo di termospruzzatura plasma.

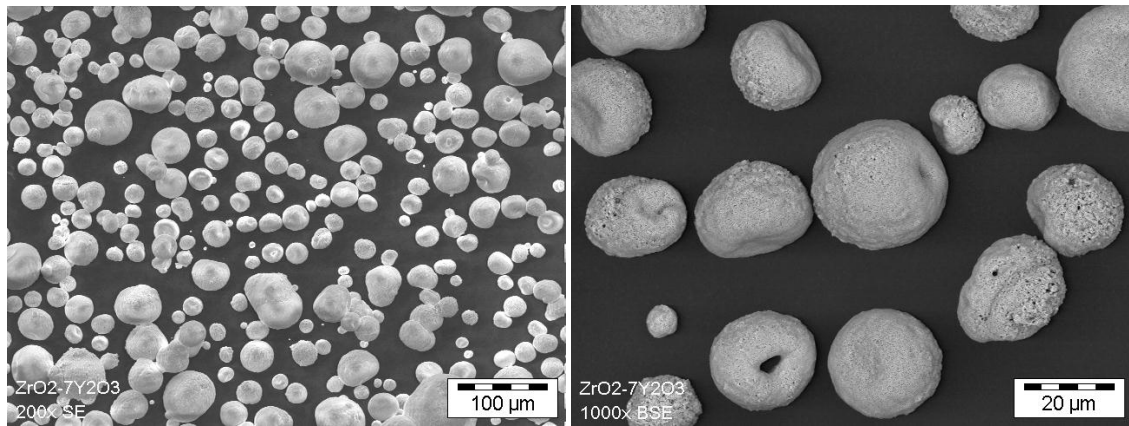


Figura 4.4 polveri di zirconia nanostrutturata

	Standard	Nanostrutturata
Substrato	Acciaio C	Acciaio C
Pulitura	Sabbiatura	Sabbiatura
Tipo torcia, diam. Anodo	F4MB, 6 mm	F4MB, 6 mm
Polveri		
Composizione	ZrO ₂ -8Y ₂ O ₃	ZrO₂-7Y₂O₃
Sigla e lotto polvere alimentatore	Metco 204 NS	Nanox S4007 (Inframat Corp.)
Parametri di preheating		
Distanza dal substrato (mm)	110	110
Gas plasma (tipo/SLPM)	50 Ar	37 Ar
Gas plasma (tipo/SLPM)	14H ₂	13.5H₂
Corrente plasma (A)	510	750
Tensione plasma (V)	73	73-74
Parametri di spruzzatura		
Distanza dal substrato (mm)	110	110
Gas raffreddamento e pressione (bar)	Ar / 8	Ar / 8
Gas plasma (tipo/SLPM)	50 Ar	37 Ar
Gas plasma (tipo/SLPM)	14H ₂	13.5H₂
Corrente plasma (A)	510	750
Tensione plasma (V)	73	73-74
Spessore finale riporto (micron)	Circa 3950	Circa 3000

Tabella 4.1 parametri di termospruzzatura della piastra B (nanostrutturata)

I campioni sono stati tutti sottoposti alla prova di flessione a quattro punti sia a temperatura ambiente che ad alta temperatura; in seguito 8 di essi sono stati preparati per le prove di microdurezza, analizzati al SEM e successivamente ne è stata misurata la porosità. Infine sono state misurate le curve di variazione del coefficiente di dilatazione termica in funzione della temperatura.

Prove di flessione ad alta temperatura

Lo studio delle proprietà termomeccaniche della zirconia, principalmente in termini di modulo elastico e curve sforzo-deformazione, è stato condotto mediante prove di flessione ad alta temperatura a quattro punti.

I test sono stati condotti sui 30 campioni di zirconia; di tali provini, 16 sono microstrutturati (campioni A) e i rimanenti nanostrutturati (campioni B).

Mediamente, le dimensioni dei provini sono:

- 45 mm x 4 mm x 3 mm per i provini A, con smusso a 45° sugli spigoli lunghi;
- 45 mm x 4 mm x 2.65 mm per i provini B, con smusso a 45° sugli spigoli lunghi.

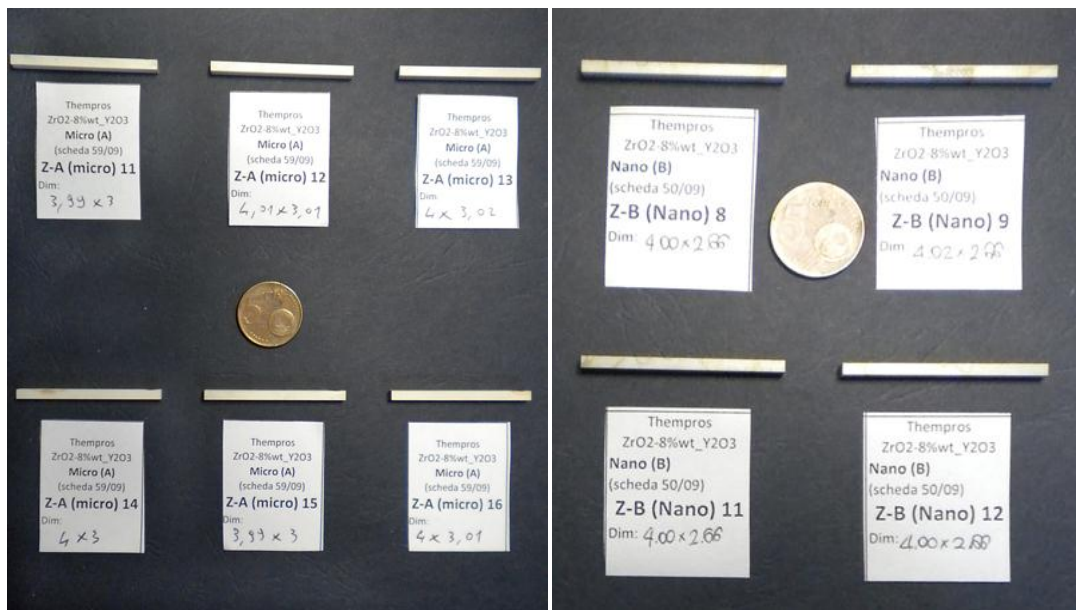
I test sono stati condotti alle temperature di 25°C (T ambiente), 500°C, 1000°C e 1500°C; per ciascuna temperatura sono stati testati 8 provini, 4 di tipo A e 4 di tipo B (3 di tipo B per i test a 1000°C).

Le prove sono state realizzate con una macchina Zwick-Roell modello Z 2.5, configurata per i test di flessione a quattro punti in temperatura secondo la normativa ASTM C-1211-02 [3]. I dettagli della macchina e della prova sono descritti nel Paragrafo 3.1 $ZrB_2-SiC-MoSi_2$ (Prove di flessione ad alta temperatura, pag. 69).



Figura 4.5 macchina per prova a flessione Zwick-Roell Z 2.5

In Figura 4.6 sono rappresentati alcuni provini:



(a) (b)
Figura 4.6 alcuni provini non testati di zirconia (a) micro strutturata e (b) nanostrutturata

I risultati delle prove sono riassunti in Tabella 4. per i campioni convenzionali e in Tabella 4.3 per i campioni nanostrutturati:

Campione	Temperatura di prova (°C)	E (GPa)	σ_{\max} (MPa)	ε_{\max} (%)
A1	T _{amb}	12.5	37.15	0.353
A2	T _{amb}	12.8	37.74	0.342
A3	T _{amb}	13.7	38.71	0.361
A4	T _{amb}	16	41.19	0.362
A5	500	10.71	32.73	0.295
A6	500	14.5	33.79	0.288
A7	500	10.73	31.58	0.274
A8	500	10.4	32.66	0.289
A13	1000	35.2	45.39	0.204
A14	1000	36.61	43.95	0.171
A15	1000	33.3	44.31	0.178
A16	1000	39.11	40.86	0.141
A9	1500	5.81	26.73	4.68
A10	1500	6.98	27.64	4.9
A11	1500	7.25	30.02	4.71
A12	1500	7	28.12	4.28

Tabella 4.2 risultati delle prove a flessione dei provini A (micro)

Campione	Temperatura di prova (°C)	E (GPa)	σ_{max} (MPa)	ϵ_{max} (%)
B1	T _{amb}	24.92	17.74	0.078
B2	T _{amb}	24.66	8.93	0.018
B3	T _{amb}	31.31	14	0.036
B4	T _{amb}	28.5	20.69	0.081
B7	500	7.864	18.85	0.327
B8	500	21.36	16.97	0.094
B10	500	24.18	15.48	0.049
B11	500	25.68	14.07	0.040
B14	1000	62.4	12.37	0.016
B15	1000	43.63	15.92	0.032
B16	1000	44.56	20.4	0.081
B6	1500	20.02	13.68	0.294
B12	1500	19.29	12.26	0.164
B13	1500	14.39	12.97	0.377

Tabella 4.3 risultati delle prove a flessione dei provini B

I moduli elastici sono stati calcolati mediante determinazione dell'intervallo in cui ciascun campione presenta comportamento lineare, calcolando il coefficiente angolare della retta di interpolazione lineare.

L'intervallo scelto per i campioni A e per tutte le temperature di prova è quello compreso tra 10 e 12 MPa, mentre per quanto riguarda i provini B gli intervalli selezionati sono:

6-8 MPa per le prove condotte sia a temperatura ambiente che a 1500°C;

5-7 MPa per le prove a 1000°C.

6.5-8.5 MPa per le prove condotte a 500°C;

Le curve sforzo-deformazione di ciascun campione sono state confrontate tra di loro a seconda della temperatura di prova e della microstruttura dei provini, e sono riportate nelle figure seguenti:

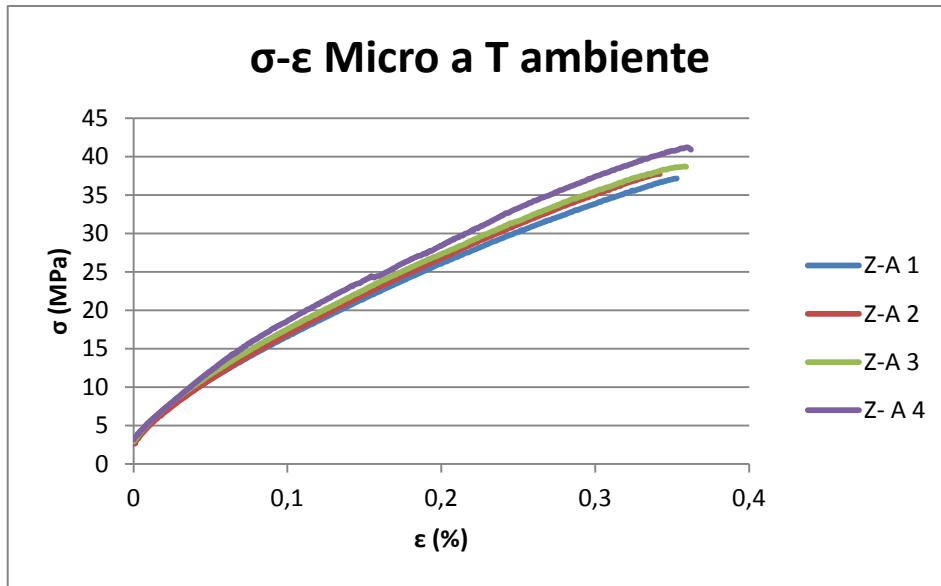


Figura 4.7 curve sforzo-deformazione a confronto per i campioni microstrutturati testati a temperatura ambiente

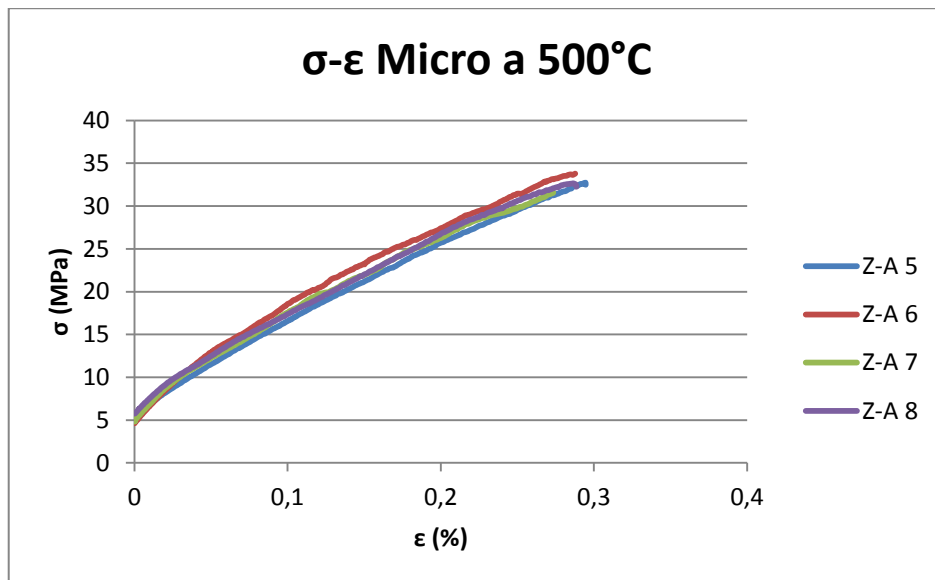


Figura 4.8 curve sforzo-deformazione a confronto per i campioni microstrutturati testati a 500 °C

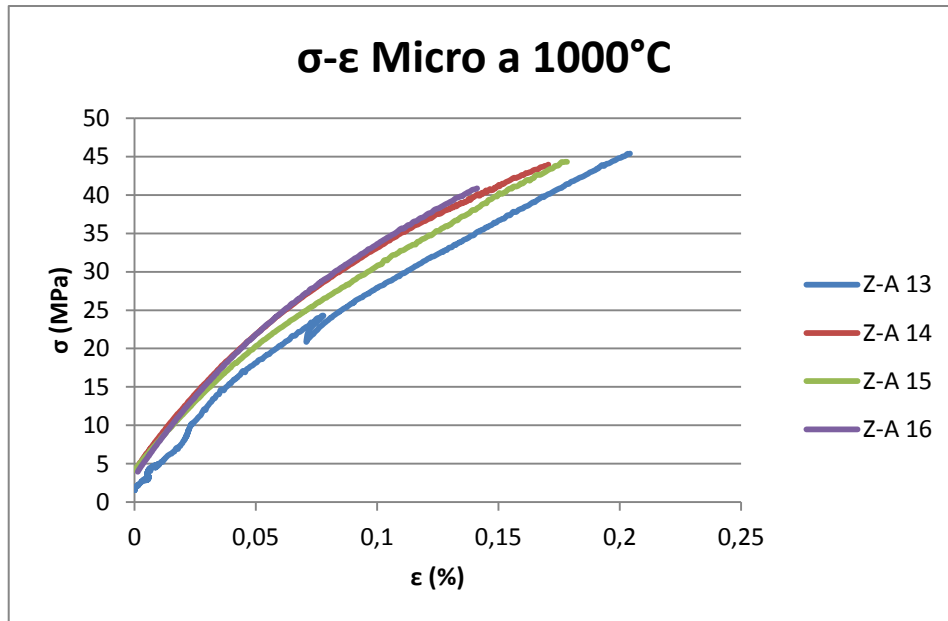


Figura 4.9 curve sforzo-deformazione a confronto per i campioni microstrutturati testati a 1000 °C

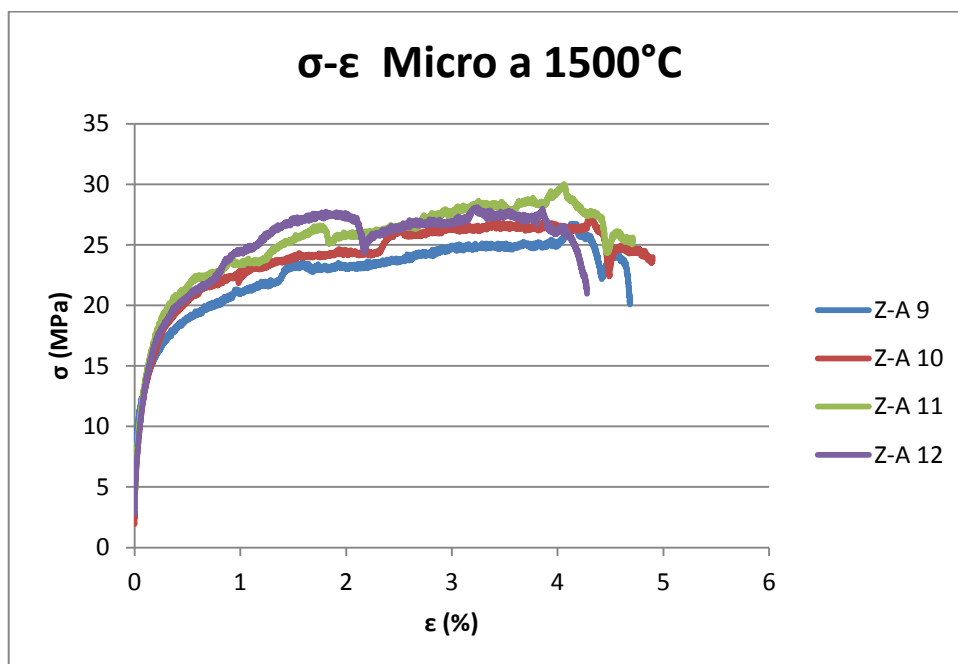


Figura 4.10 curve sforzo-deformazione a confronto per i campioni microstrutturati testati a 1500 °C

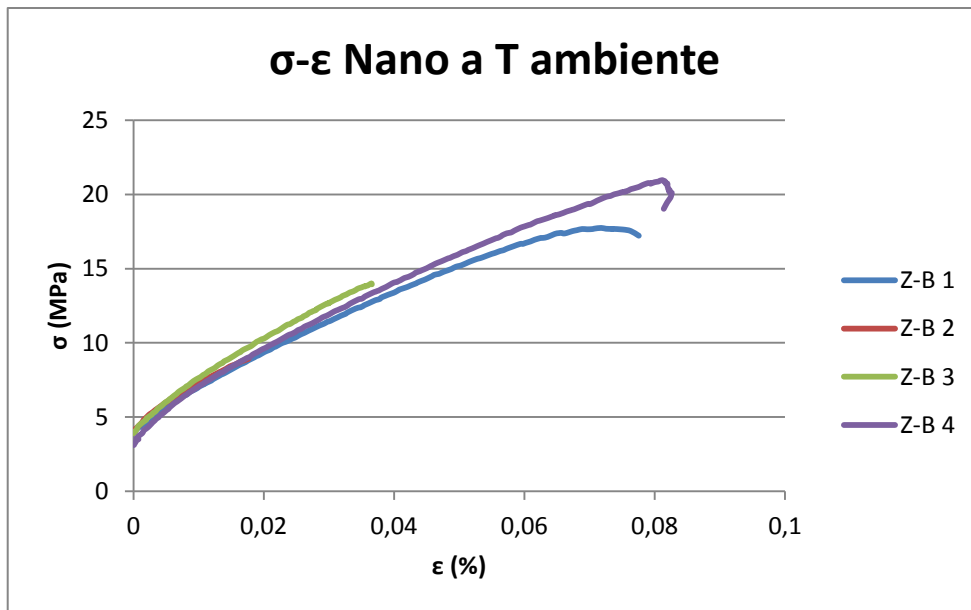


Figura 4.11 curve sforzo-deformazione a confronto per i campioni nanostrutturati testati a temperatura ambiente

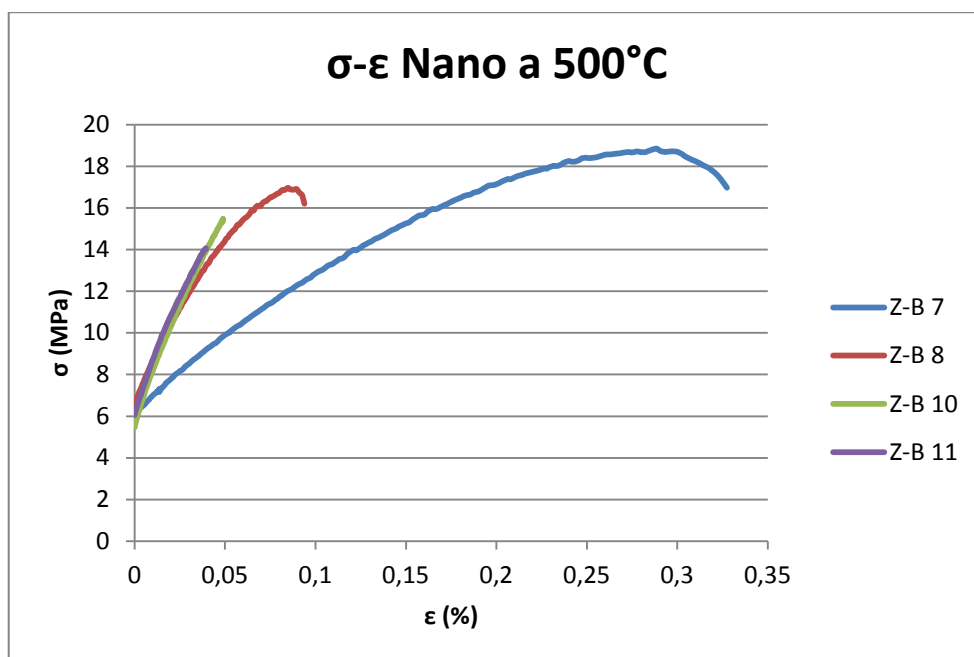


Figura 4.12 curve sforzo-deformazione a confronto per i campioni nanostrutturati testati a 500 °C

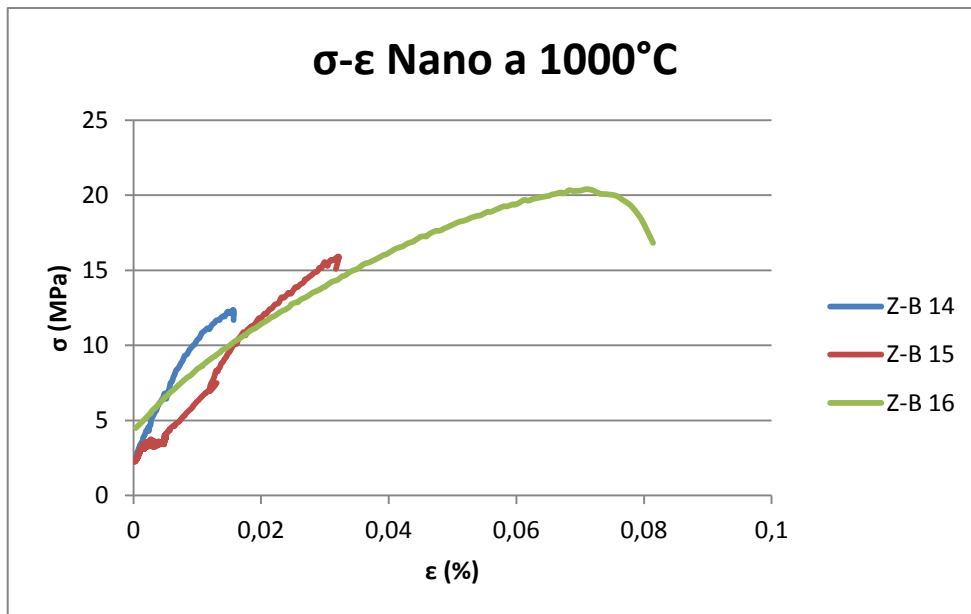


Figura 4.13 curve sforzo-deformazione a confronto per i campioni nanostrutturati testati a 1000 °C

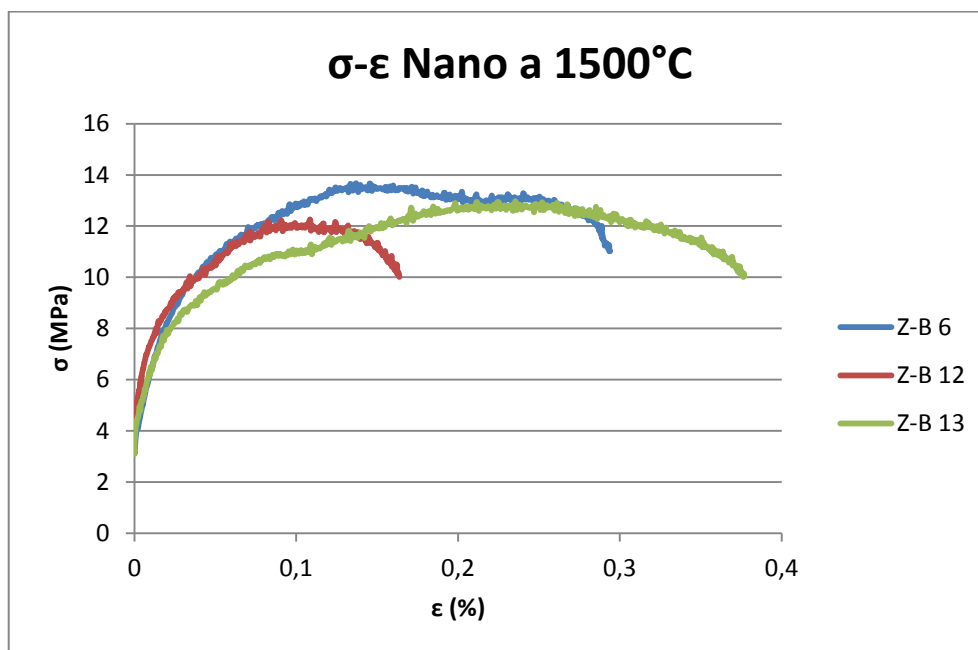


Figura 4.14 curve sforzo-deformazione a confronto per i campioni nanostrutturati testati a 1500°C

La curva sforzo-deformazione relativa al campione B5 non è rappresentata in Figura 4.14 perché un problema durante la prova ha alterato completamente i risultati.

I dati ottenuti dalle prove di flessione sono stati elaborati mediante calcolo delle medie e delle deviazioni standard del modulo di Young, dello sforzo massimo e della deformazione massima per ciascuna temperatura, ed è stato operato un confronto tra i valori ottenuti.

I risultati vengono riassunti in Tabella 4.4:

Modulo di Young				
Temperatura (°C)	T_{amb}	500	1000	1500
Media (GPa)	13,8	11,6	36,1	6,7
Deviazione Standard	1,6	1,9	2,4	0,8

Carico di rottura				
Temperatura (°C)	T_{amb}	500	1000	1500
Media (MPa)	38,7	32,7	43,6	28,1
Deviazione Standard	1,8	0,9	1,9	1,4

Deformazione massima				
Temperatura (°C)	T_{amb}	500	1000	1500
Media (%)	0,4	0,3	0,2	4,6
Deviazione Standard	0,01	0,01	0,03	0,3

Tabella 4.4 proprietà meccaniche misurate per campioni microstrutturati

Un confronto tra i valori ottenuti per il modulo di Young è rappresentato nell'istogramma di Figura 4.15:

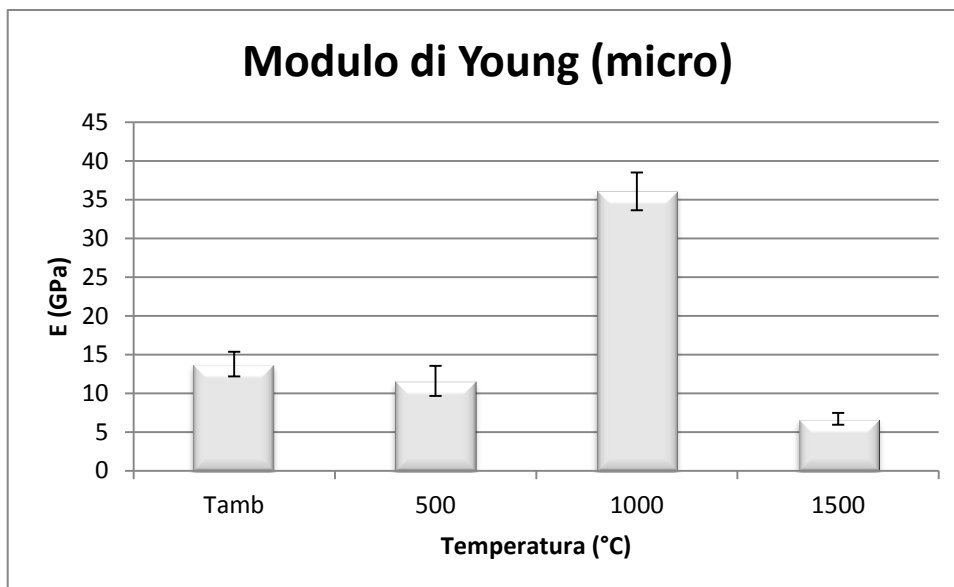


Figura 4.15 modulo di Young in funzione della temperatura di prova per i campioni microstrutturati

Il modulo di elasticità si mantiene circa costante per le prove condotte a temperatura ambiente e a 500°C, raggiunge un massimo a 1000°C per poi diminuire a 1500°C. Questo comportamento potrebbe essere ascrivibile alla natura stessa della zirconia termospruzzata che, in quanto materiale ceramico caratterizzato da una microstruttura porosa in virtù del processo di deposizione, presenta un comportamento tipicamente fragile alle basse temperature, un incremento delle proprietà meccaniche attorno ai 1000°C per probabile effetto della sinterizzazione, ed un decadimento di tali proprietà a 1500°C. A questa temperatura l'abbattimento di proprietà meccaniche dovuto all'alta temperatura sovrasta l'effetto della sinterizzazione. Questo andamento viene confermato dai valori relativi al carico di rottura:

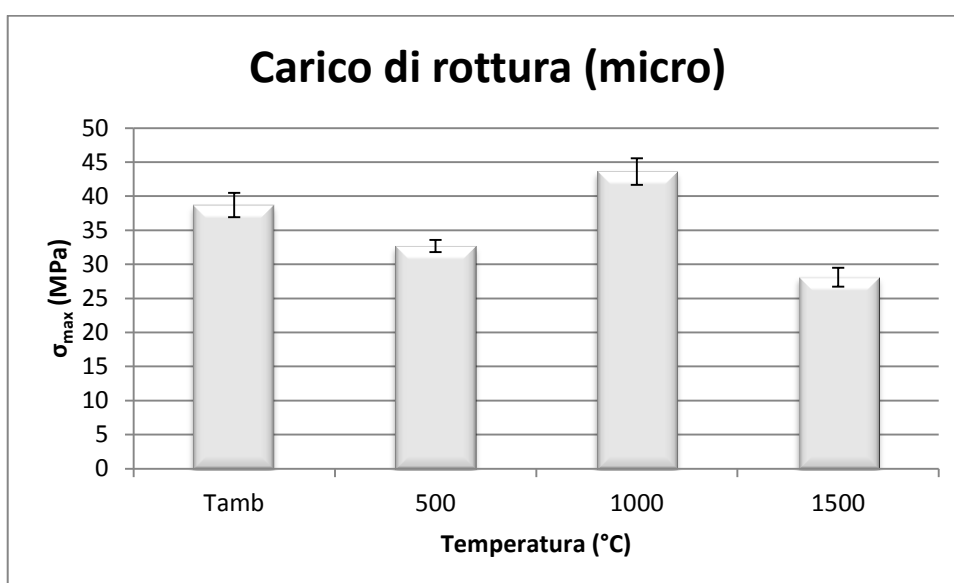
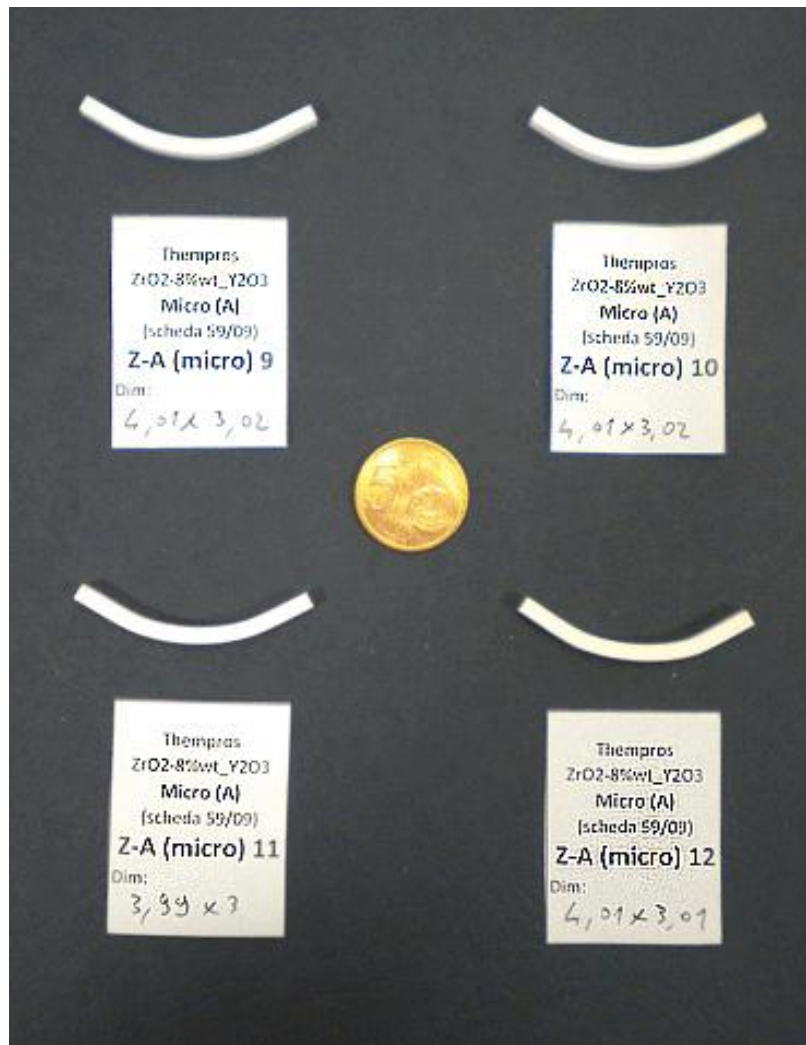


Figura 4.16 carico di rottura in funzione della temperatura di prova per i campioni microstrutturati

In Figura 4.16 è possibile verificare quanto detto circa il comportamento della zirconia microstrutturata all'aumentare della temperatura. Inoltre la deformazione percentuale di oltre il 4% raggiunta dai provini testati a 1500°C, come mostrato Figura 4.17, testimonia il comportamento plastico che tale materiale raggiunge a questa temperatura.

E' interessante notare che i campioni sottoposti a prova di flessione a 1500°C non hanno subito rottura completa, come dimostra la Figura 4.17, e che quindi la prova è stata interrotta non appena il provino ha toccato la parte inferiore del supporto. A tale condizione si riferisce il valore di allungamento del 4% che, comunque, ha valore puramente indicativo poiché per queste deflessioni non sono più valide le assunzioni che portano alla equazione della linea elastica per la trave,:



(a)



(b)

**Figura 4.17 (a) campioni microstrutturati sottoposti a prova di flessione a 1500°C;
(b) particolare di un provino**

La bassa deviazione standard ottenuta per le tre grandezze precedentemente illustrate sono una prova della bontà delle grandezze valutate; oltretutto, i valori ottenuti confermano i dati presenti sia in letteratura [4] che in precedenti sperimentazioni.

Per quanto riguarda i campioni nanostrutturati è stata adottata la stessa metodologia di calcolo delle proprietà meccaniche utilizzata per i provini microstrutturati, ed i risultati sono mostrati nella tabella e nei grafici che seguono:

Modulo di Young				
Temperatura (°C)	T_{amb}	500	1000	1500
Media (GPa)	27,3	23,7	44,1	17,9
Deviazione Standard	3,2	2,2	0,7	3,1

Carico di rottura				
Temperatura (°C)	T_{amb}	500	1000	1500
Media (MPa)	15,3	16,3	16,2	12,97
Deviazione Standard	5,1	2,05	4,02	0,7

Deformazione massima				
Temperatura (°C)	T_{amb}	500	1000	1500
Media (%)	0,05	0,13	0,04	0,28
Deviazione Standard	0,03	0,14	0,03	0,11

Tabella 4.5 proprietà meccaniche misurate per campioni nanostrutturati

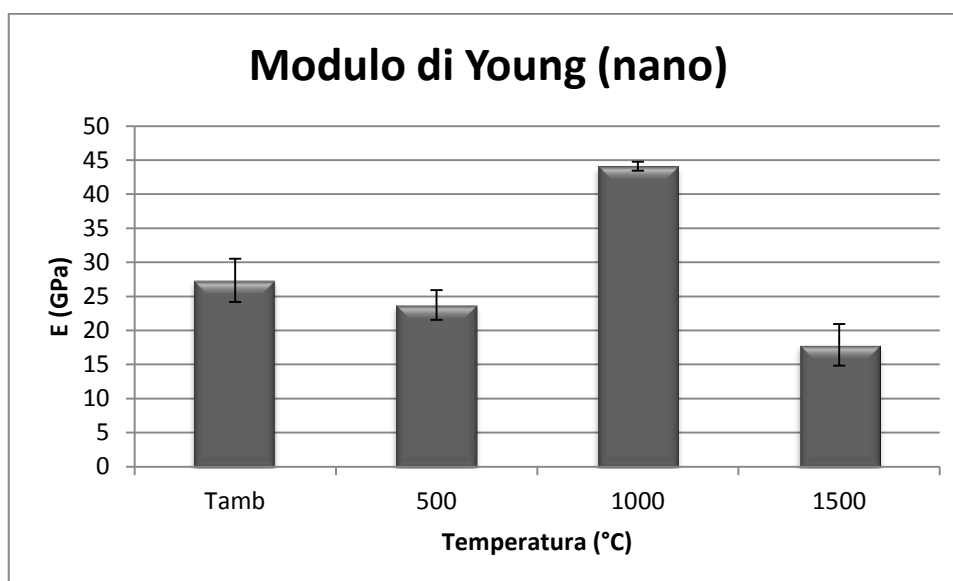


Figura 4.18 modulo di Young in funzione della temperatura di prova per i campioni nanostrutturati

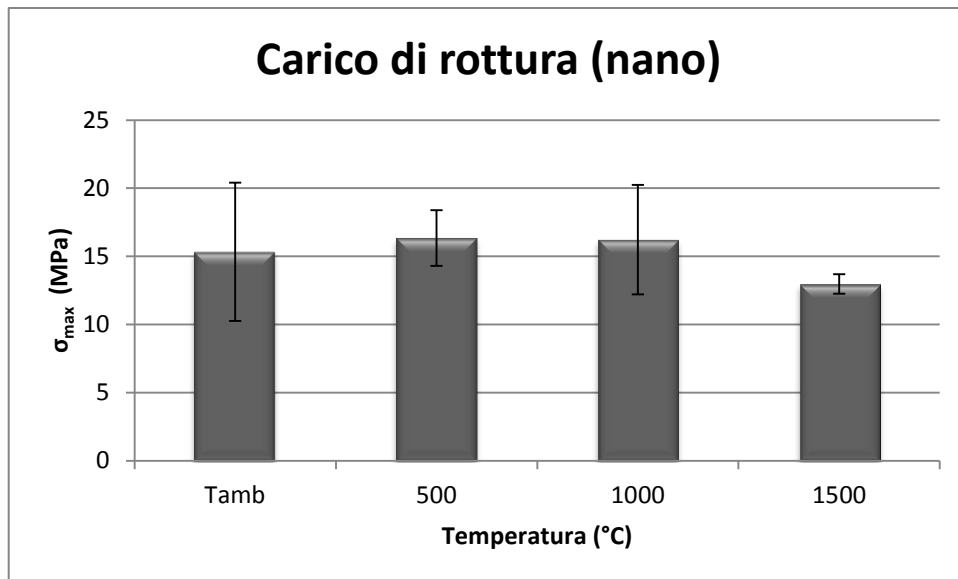


Figura 4.19 carico di rottura in funzione della temperatura di prova per i campioni nanostrutturati

Per quanto riguarda i moduli di elasticità le tendenze mostrate nei provini microstrutturati si ripropongono in quelli nanostrutturati, ma con valori medi maggiori rispetto ai precedenti, mentre i risultati ottenuti relativamente ai carichi di rottura mostrano dei valori minori rispetto ai corrispettivi microstrutturati, come evidente dagli istogrammi in Figura 4.20 e Figura 4.21:

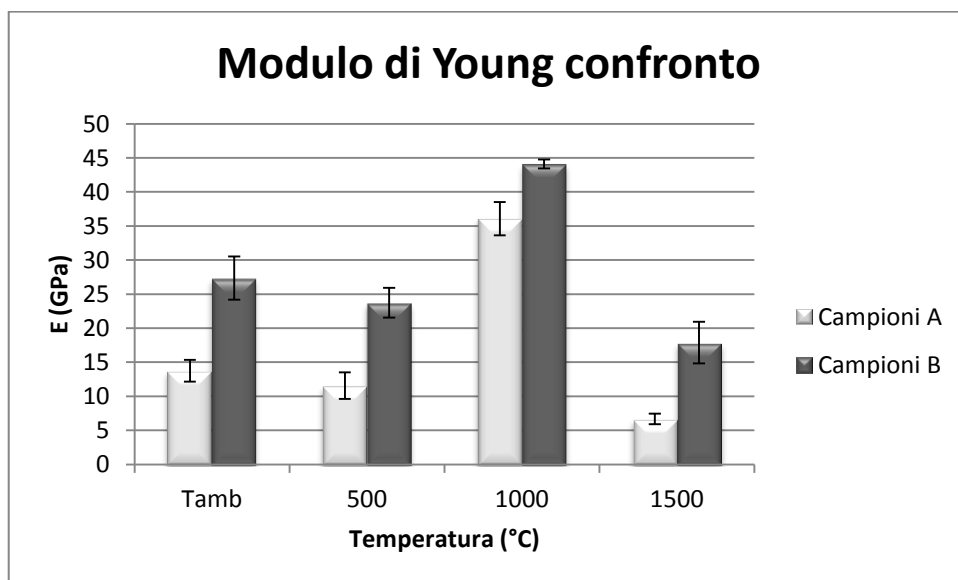


Figura 4.20 confronto tra i moduli di Young dei campioni micro (A)- e nanostrutturati (B)

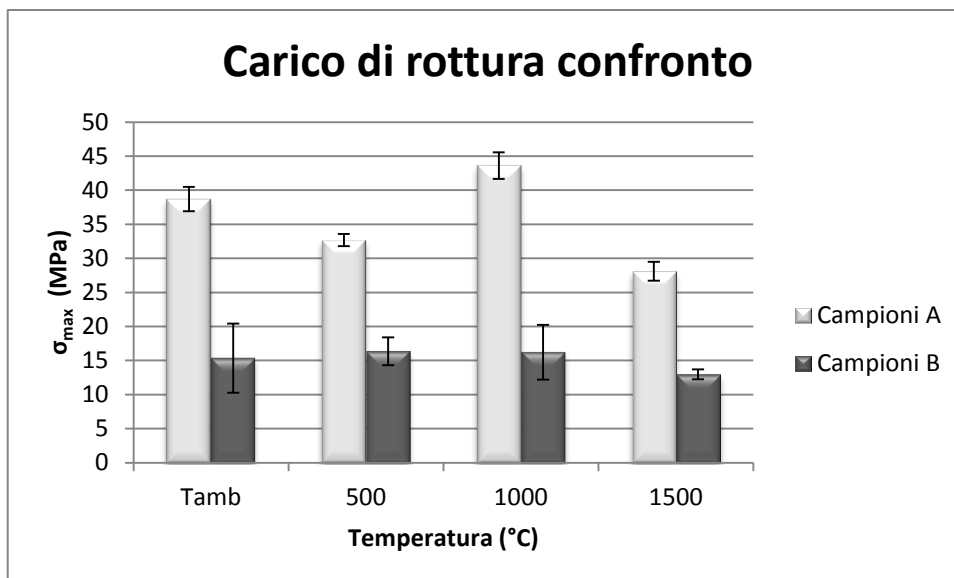


Figura 4.21 confronto tra i carichi di rottura dei campioni micro (A)- e nanostrutturati (B)

Si può notare inoltre come l'aumento di temperatura di prova comporti un incremento di modulo più significativo nei campioni microstrutturati piuttosto che nei nanostrutturati, lasciando intendere una maggiore sensibilità all'effetto di sinterizzazione. Questo aspetto conferma il fatto che la zirconia nanostrutturata risulta meno sensibile a tale effetto perché essenzialmente interessata da un fenomeno di sinterizzazione differenziata, che dà luogo ad una serie di vuoti [5].

Porosità

L'analisi al microscopio ottico su campioni preparati metallograficamente, accompagnata dalla successiva elaborazione con software di analisi di immagine ha permesso di calcolare la porosità come la percentuale di vuoti presenti sulla porzione di area interessata; in Figura 4.22 è possibile vedere un esempio della procedura seguita.

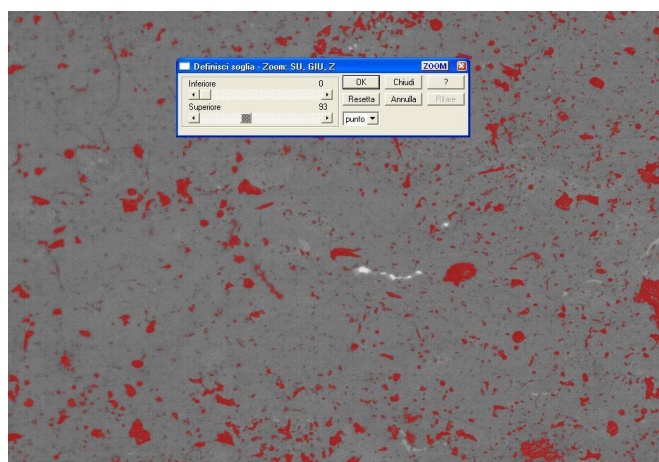


Figura 4.22 rilevamento della porosità

I risultati ottenuti sono riassunti e confrontati nei seguenti istogrammi:

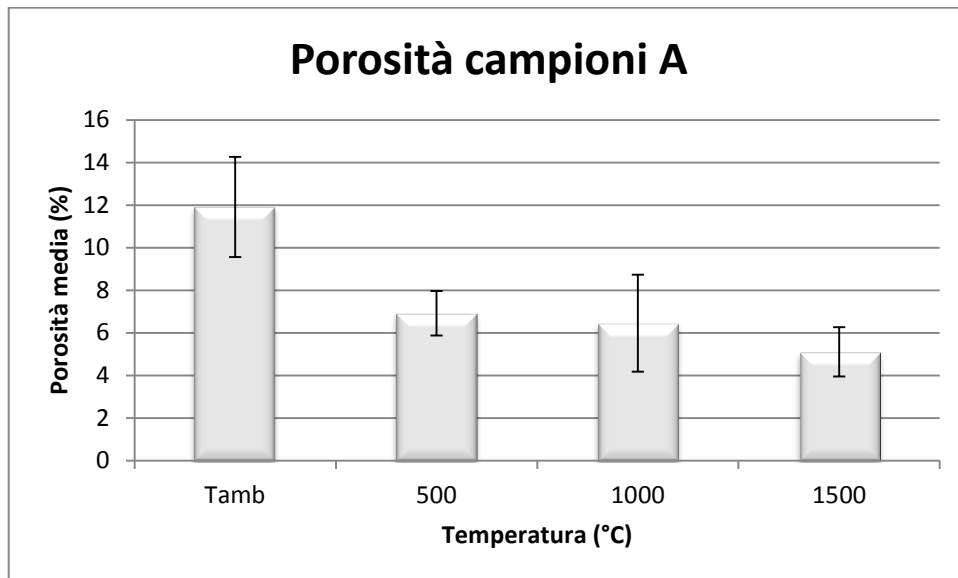


Figura 4.23 porosità dei campioni A microstrutturati

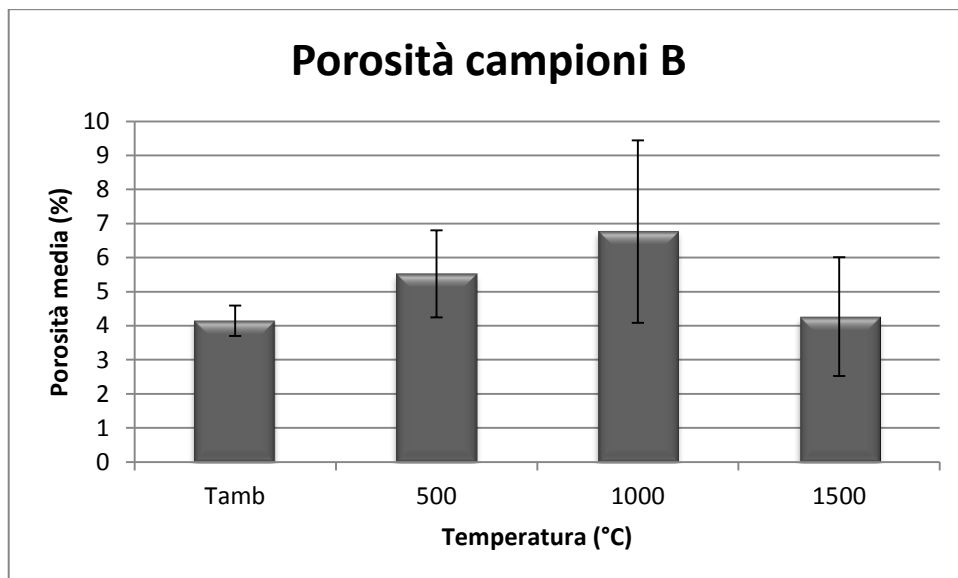


Figura 4.24 porosità dei campioni B nanostrutturati

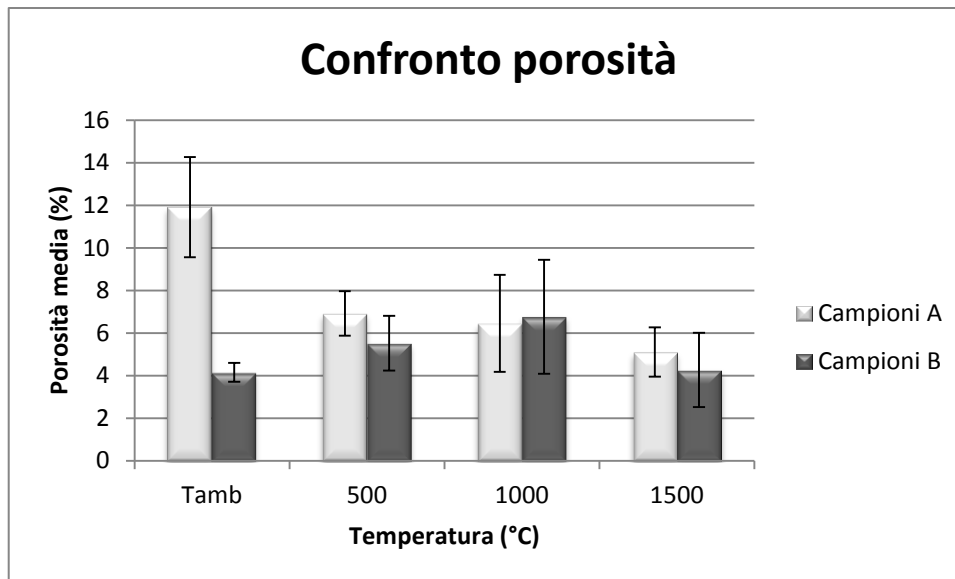


Figura 4.25 confronto tra le porosità dei campioni A e B

In Figura 4.23 è possibile notare, come è naturale aspettarsi, un andamento decrescente della porosità dei campioni microstrutturati all'aumentare della temperatura di prova. Questo risultato è in linea con quanto visto nel paragrafo relativo alla caratterizzazione meccanica di questi campioni: infatti, una porosità man mano decrescente è sinonimo di un effetto di sinterizzazione che incide sulle proprietà meccaniche della zirconia microstrutturata.

Per quanto riguarda i campioni nanostrutturati (Figura 4.24), la tendenza è diversa: si nota un aumento, seppur contenuto, della porosità all'aumentare della temperatura, con un picco in corrispondenza dei 1000°C.

L'incremento del grado di porosità, in questo senso, si può giustificare col fatto che la densificazione delle zone semifuse dà luogo ad un effetto detto di *shrinkage* di queste zone, che lasciano quindi dei vuoti all'interno della microstruttura, fino a raggiungere un massimo a 1000°C. A temperature più elevate la percentuale di zone porose diminuisce: questo fenomeno può essere dovuto ad un completamento del meccanismo di densificazione del resto della microstruttura.

Microdurezza

La misura di microdurezza è estesamente usata per la caratterizzazione dei rivestimenti ceramici termospruzzati, oltre che dare ovviamente informazioni riguardo alla durezza del materiale essa consente di apprezzare altre caratteristiche importanti dei materiali termospruzzati quali il grado di coesione o la tendenza alla sinterizzazione.

Nel caso in esame, la zirconia è caratterizzata da un'elevata fragilità che ha reso necessaria l'applicazione di carichi modesti (25 gf, 50 gf, 100 gf). Carichi superiori, infatti, comportano la formazione di cricche del materiale intorno all'impronta o addirittura il collasso della zona esaminata.

D'altra parte, carichi molto bassi su materiali molto duri producono un'impronta dell'indentatore così piccola da renderne molto difficile la misurazione.

Anche la porosità del materiale ha contribuito a rendere difficile la misurazione della microdurezza: la presenza di microcricche, di difetti, di inclusioni, di particelle non fuse e di strutture lamellari del resto tipiche del processo di deposizione non ha permesso di individuare agevolmente delle zone compatte su cui condurre il test.

Per tutti questi motivi, per ogni campione si è reso necessario effettuare i calcoli su 30 misurazioni a fronte di tutte quelle necessariamente scartate per danno alla microstruttura.

Sugli 8 campioni preparati sono state eseguite indentazioni a 100 gf, 50 gf e 25 gf; le misurazioni ritenute accettabili per la prova sono state 30 per ciascun carico, il quale è stato applicato per 15 secondi.

Come accennato precedentemente i campioni testati differiscono, oltre che per la microstruttura (nano o microstrutturata), anche per la temperatura a cui sono stati precedentemente esposti nel corso delle prove meccaniche in temperatura.

La Tabella 4.6 riassume quanto ottenuto per le prove di microdurezza a 100gf:

HK₁₀₀					
Campioni A (micro)			Campioni B (nano)		
T (°C)	Media	Dev St	T (°C)	Media	Dev St
T_{amb}	550,7	53,2	T_{amb}	648,0	59,3
500	583,6	52,1	500	660,3	58,5
1000	732,2	64,7	1000	903,2	84,3
1500	903,5	76,8	1500	948,6	38,9

Tabella 4.6 risultati delle indentazioni a 100 gf

I risultati sono rappresentati in un istogramma, per confronto:

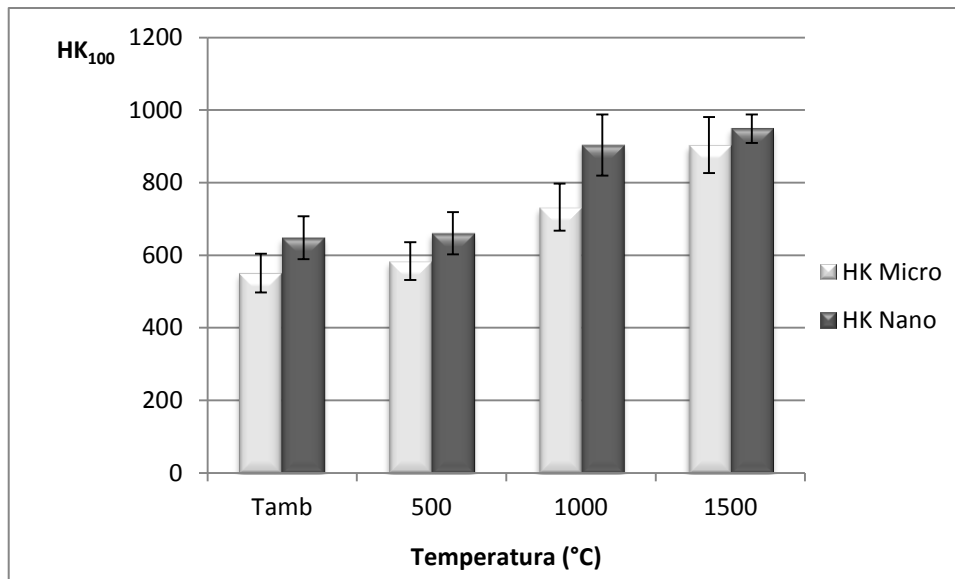


Figura 4.26 istogramma delle micro durezza misurate a 100 gf in funzione della temperatura di esposizione

I risultati mostrano come la microdurezza aumenti all'aumentare della temperatura di prova, sia nei campioni microstrutturati che in quelli nanostrutturati: l'aumento della temperatura, infatti, induce nel provino un processo di sinterizzazione che rende la struttura più compatta e che quindi mostra valori di microdurezza più elevati.

Stessa tendenza è stata mostrata dai provini nanostrutturati, con valori di durezza però maggiori rispetto a quelli dei provini convenzionali: questo risultato è una conferma della legge di Hall-Petch, che mostra come la durezza del materiale nanostrutturato aumenti rispetto all'omologo microstrutturato.

Lo stesso procedimento è stato adottato per le indentazioni a 50 gf:

HK₅₀					
Campioni A (micro)			Campioni B (nano)		
T (°C)	Media	Dev St	T (°C)	Media	Dev St
T_{amb}	584,7	53,2	T_{amb}	709,8	52,9
500	673,3	64,3	500	789,7	68,6
1000	783,5	71,5	1000	943,1	64,5
1500	1051,7	85	1500	1070,4	51,1

Tabella 4.7 risultati delle indentazioni a 50 gf

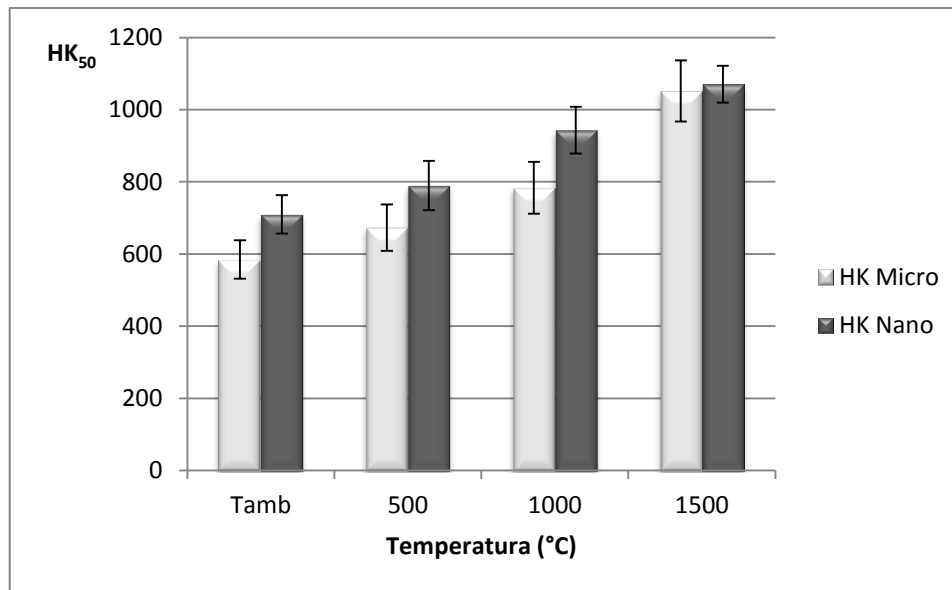


Figura 4.27 istogramma delle micro durezza misurate a 50 gf in funzione della temperatura di esposizione

La tendenza notata per le prove di indentazione a 100 gf viene confermata in queste a 50 gf, e cioè che le durezza aumentano con la temperatura di prova per entrambi i tipi di campioni. Ovviamente i valori ottenuti risultano maggiori rispetto al caso precedente, fatto assolutamente prevedibile alla luce del minore carico imposto sui campioni: il volume di materiale che sopporta il carico dell'indentatore è minore, e quindi la possibilità di incorrere in difetti del materiale diminuisce.

Questo discorso si estende anche ai campioni nanostrutturati, che nuovamente mostrano valori di microdurezza maggiori dei corrispettivi microstrutturati.

HK₂₅					
Campioni A (micro)			Campioni B (nano)		
T (°C)	Media	Dev St	T (°C)	Media	Dev St
T_{amb}	632,4	60,4	T_{amb}	862,3	84,7
500	823,2	77	500	923,4	84,3
1000	999,5	95,6	1000	1118,8	103,1
1500	1196,7	107,5	1500	1205	79,2

Tabella 4.8 risultati delle indentazioni a 25 gf

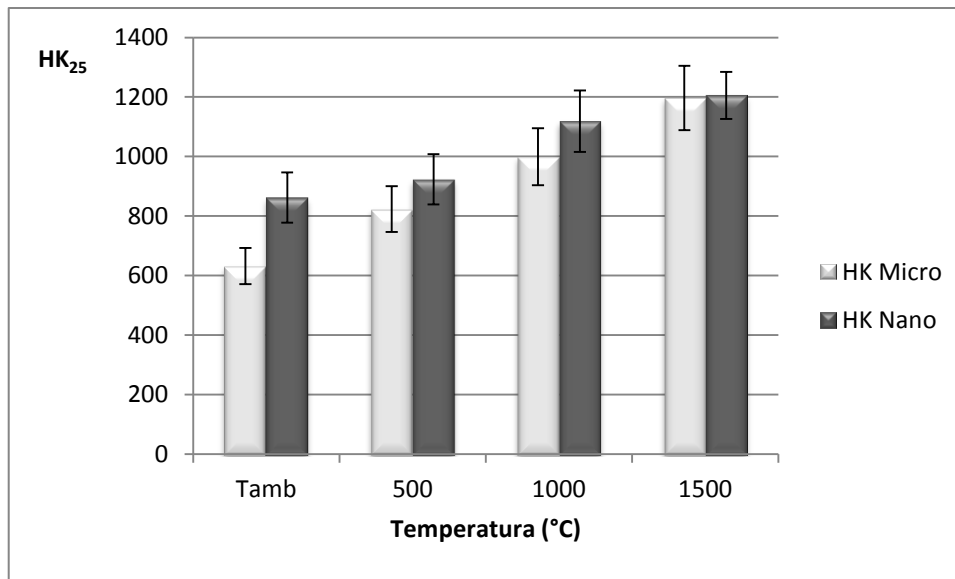


Figura 4.28 istogramma delle micro durezza misurate a 25 gf in funzione della temperatura di esposizione

Ulteriore conferma dei risultati finora discussi è data dalle indentazioni effettuate a 25 gf, che forniscono valori di microdurezza Knoop fino a 1200 per i provini testati a 1500°C.

Nuovamente lo stesso risultato vale per i campioni nanostrutturati, che confermano la tendenza ad avere valori di microdurezza più elevati rispetto a quelli registrati per i campioni convenzionali.

Per tutti i valori di carico si individua una maggiore tendenza alla sinterizzazione per il materiale convenzionale, caratterizzato da un più significativo aumento dei valori di durezza con l'esposizione ad alta temperatura.

Analisi SEM

L'indagine al SEM mostra la microstruttura dei provini dopo essere stati sottoposti alle prove di flessione in temperatura.

Le figure seguenti mostrano la morfologia dei campioni di zirconia microstrutturata.

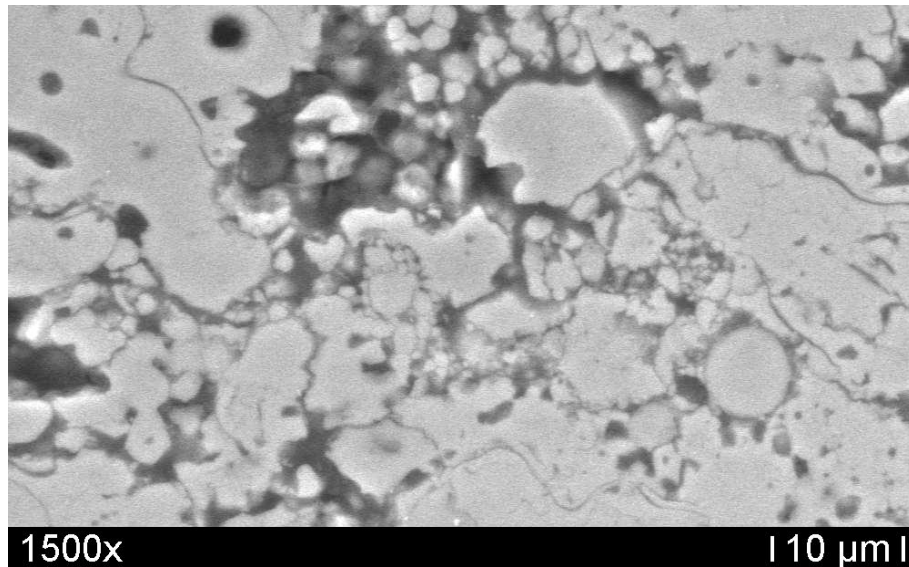


Figura 4.29 immagine SEM di un campione A testato a temperatura ambiente

A livello microstrutturale il campione A di zirconia testato a temperatura ambiente (Figura 4.29) appare molto poroso, costituito dalla struttura lamellare, con parti fuse e semifuse, tipica dei riporti depositi per APS.

Una microstruttura simile si può notare anche nel campione A sottoposto a 500°C, in Figura 4.30:

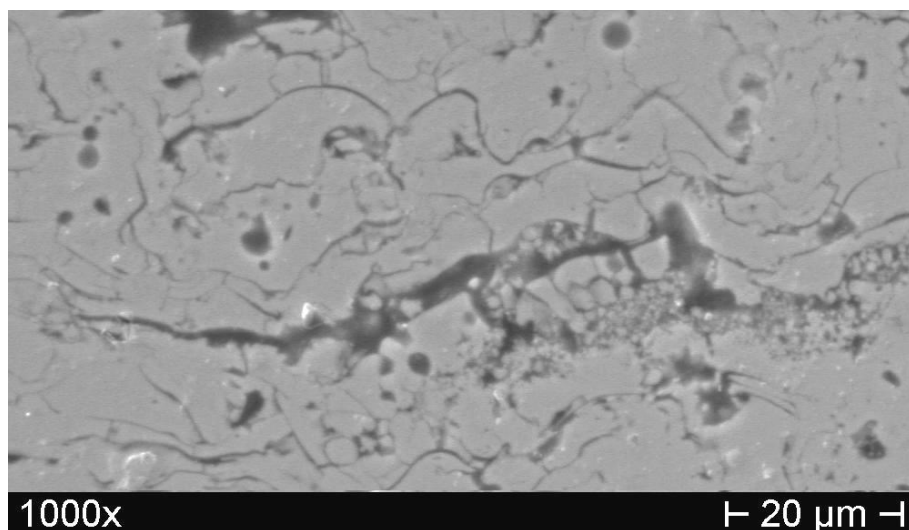


Figura 4.30 immagine SEM di un campione A testato a 500°C

La morfologia conferma ulteriormente i risultati ottenuti per le prove in flessione, i cui il materiale ha mostrato scarse proprietà meccaniche in virtù di una struttura piuttosto porosa.

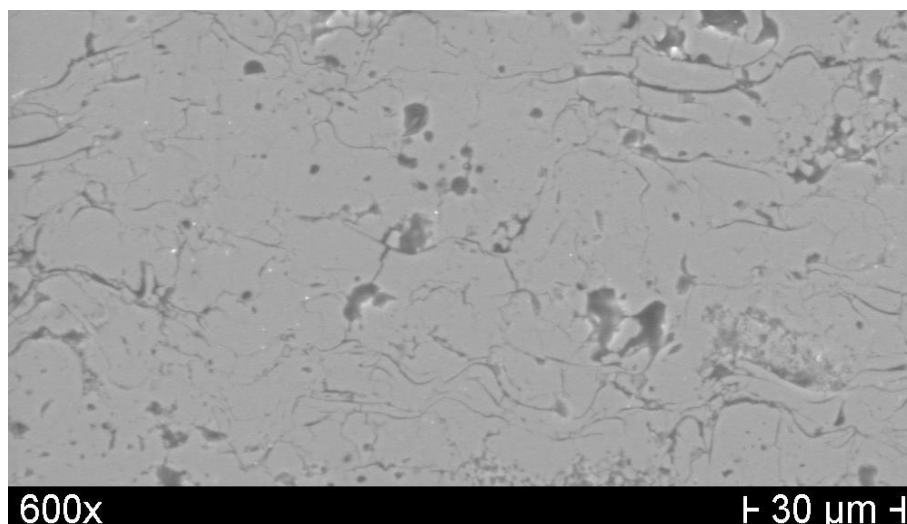


Figura 4.31 immagine SEM di un campione A testato a 1000°C

L'immagine SEM in Figura 4.31 mostra una struttura decisamente più densa se confrontata con quella delle precedenti immagini. Evidentemente l'aumento di temperatura ha innescato un effetto di sinterizzazione, cosa confermata dal miglioramento delle proprietà meccaniche del materiale rispetto a quelle registrate nelle altre prove.

Il provino testato a flessione a 1500°C, rappresentato in Figura 4.32, è caratterizzato da una struttura ancor meno porosa rispetto a quelle degli altri provini.

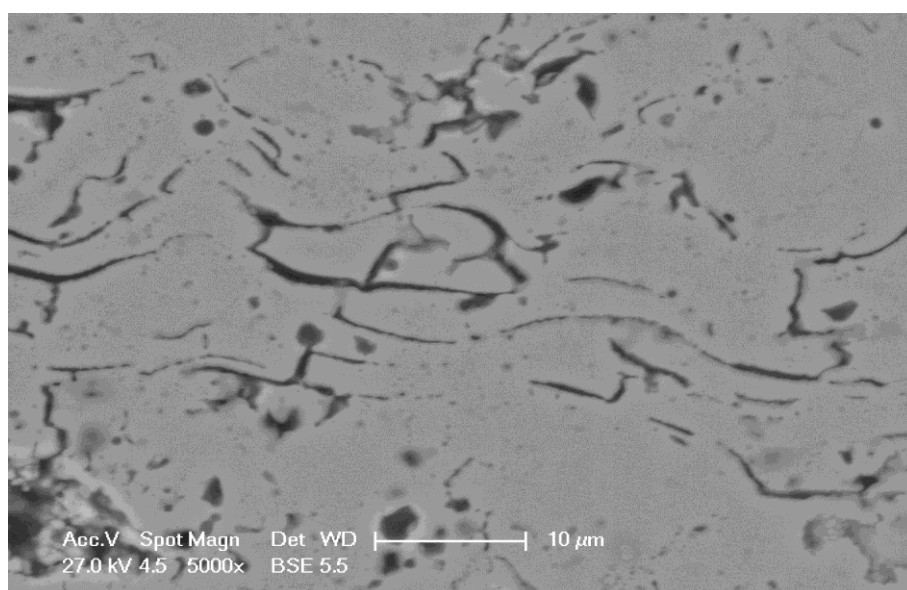


Figura 4.32 immagine SEM di un campione A testato a 1500°C

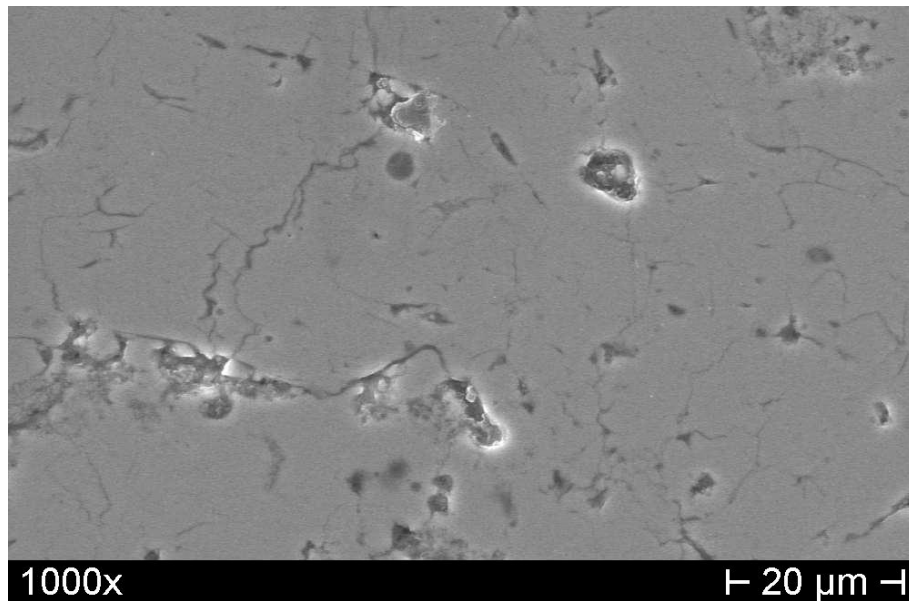


Figura 4.33 immagine SEM di un campione B testato a temperatura ambiente

Per quanto riguarda i campioni nanostrutturati, in riferimento alla Figura 4.33 si può notare che, a temperatura ambiente, la struttura presenta poca porosità se confrontata con quella del corrispettivo microstrutturato. Questo risultato è in effetti in linea con i risultati ottenuti dal calcolo delle proprietà meccaniche e della porosità, avendo ottenuto a parità di temperatura di prova un modulo di Young maggiore rispetto al campione A.

Il campione nanostrutturato sottoposto a flessione a 500°C (Figura 4.34) mostra già una struttura più porosa rispetto al caso precedente. In particolare si evidenziano caratteristiche strutture di densificazione che si accrescono accanto a lamelle che hanno conservato la nanostrutturazione.

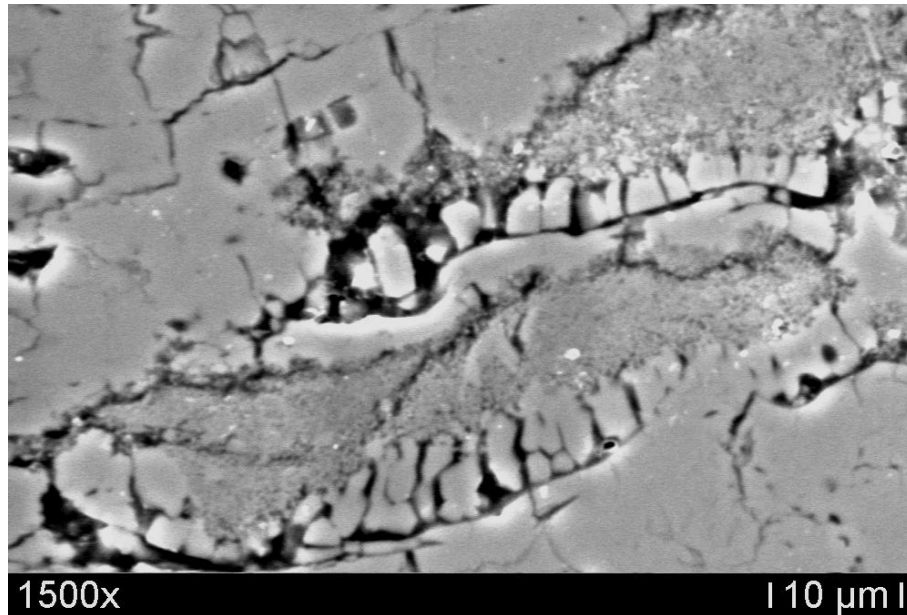


Figura 4.34 immagine SEM di un campione B testato a 500°C

Con l'aumentare della temperatura di esposizione, sia a 1000 °C (Figura 4.35) che a 1500 °C (Figura 4.36) la microstruttura appare più densa per effetto della sinterizzazione.

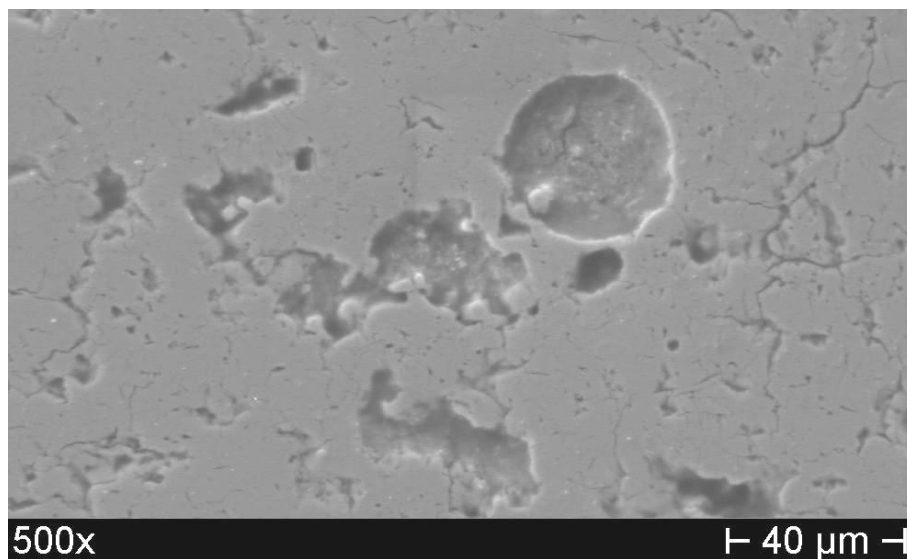


Figura 4.35 immagine SEM di un campione B testato a 1000°C

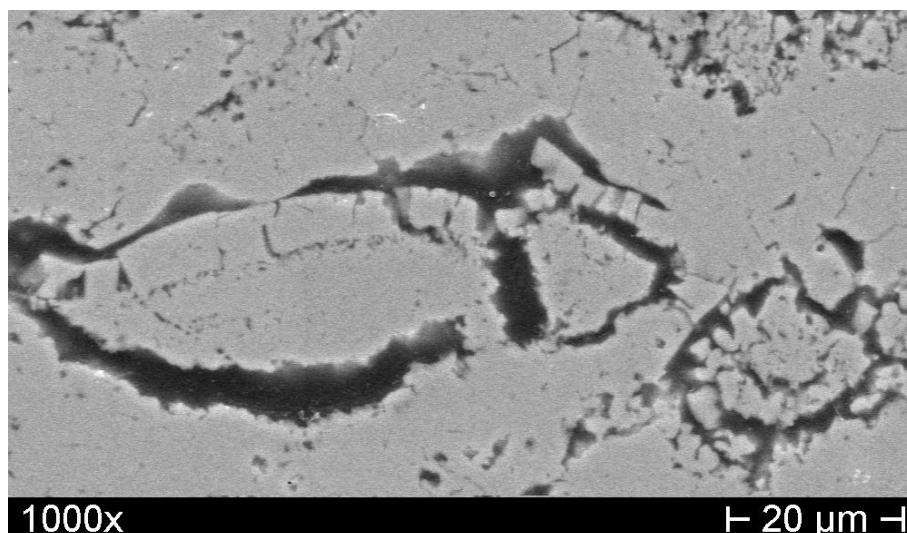


Figura 4.36 immagine SEM di un campione B testato a 1500°C

Le zone di densificazione individuate in precedenza, soprattutto a 1500 °C, si diffondono per tutto il materiale che viene così a perdere la sua caratteristica di nano strutturazione. Dalla microstruttura del campione esposto a 1500 °C si vede inoltre come questo processo tenda a formare intorno alla zona sinterizzata una particolare distribuzione di porosità.

Questo particolare comportamento è proprio dei rivestimenti nanostrutturati realizzati per termospruzzatura, nel caso delle TBC è molto utile poiché consente al materiale di conservare, almeno in parte, le proprietà di isolamento termico che gli sono affidate.

A titolo di esempio del regime di deformazione plastica che si instaura ad alta temperatura, anche per materiali dal comportamento di norma decisamente fragile come gli ossidi ceramici termospruzzati vengono riportate le immagini SEM di un campione di YSZ testato a 1500 °C.

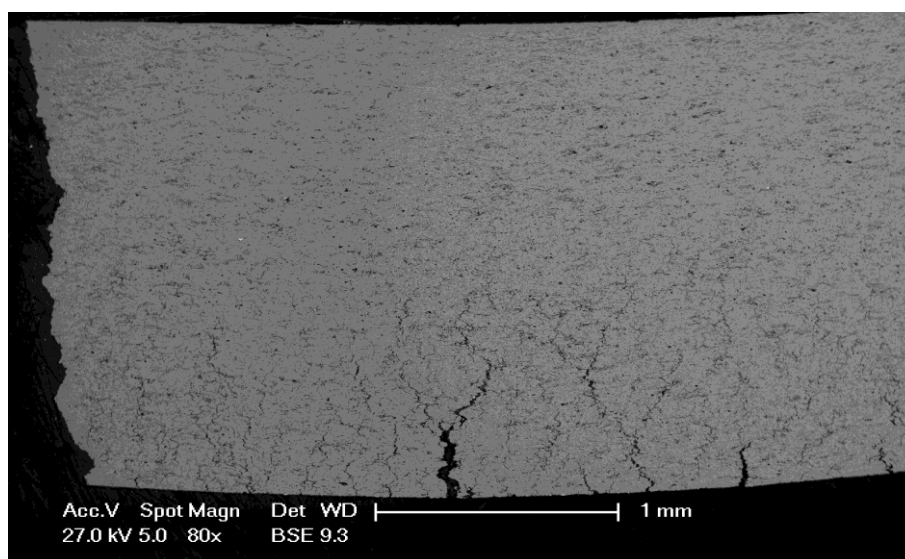


Figura 4.37 estradosso del provino YSZ

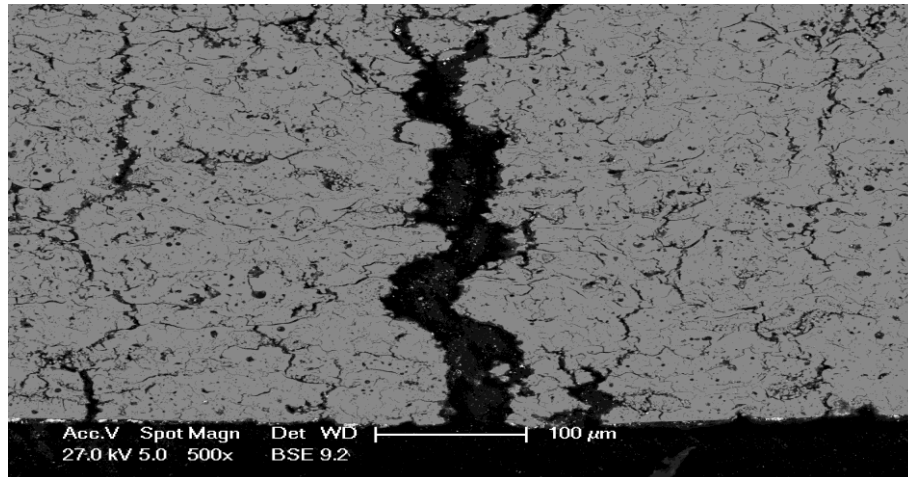


Figura 4.38 cricca nella zona di trazione.

Le immagini mettono in risalto la zona di trazione del provino posto in flessione (zona delle fibre tese, estradosso). Si può notare la consistente curvatura raggiunta dal provino e soprattutto le cricche generate dalla flessione. In condizioni normali di temperatura tali cricche risulterebbero catastrofiche per provini sottoposti a flessione, mentre a questi livelli di temperatura l'avanzamento di una cricca, dalle dimensioni di un centinaio di micron, risulta essere controllato. Questo effetto è molto importante nella valutazione del comportamento meccanico della TBC in esercizio ed evidenzia l'insorgere del regime di deformazione plastica nel materiale che va ad incrementarne le prestazioni.

Misure di dilatazione termica

La misurazione dell'andamento del CTE con la temperatura è stata condotta sia per il campione nanostrutturato che per quello convenzionale. Sono stati testati due distinti provini per ogni tipologia di materiale.

La prova è stata effettuata ad una velocità di riscaldamento di 3 °C/min da temperatura ambiente fino a 1500 °C.

La prova è stata effettuata presso il laboratorio SASLAB del Dipartimento DIAA della Sapienza, per i dettagli e la descrizione del metodo si rimanda al Paragrafo 3.1 ZrB_2 -SiC-MoSi₂ pag. 81.

Di seguito sono mostrati gli andamenti misurati per il coefficiente di dilatazione termica:

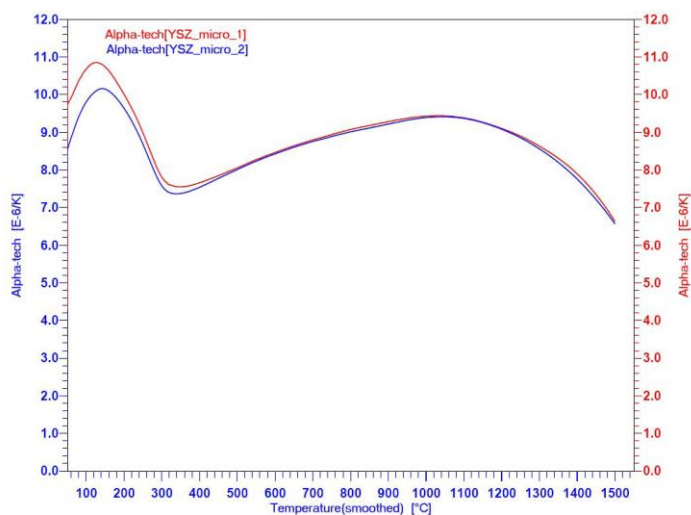


Figura 4.39 misura del CTE – YSZ convenzionale

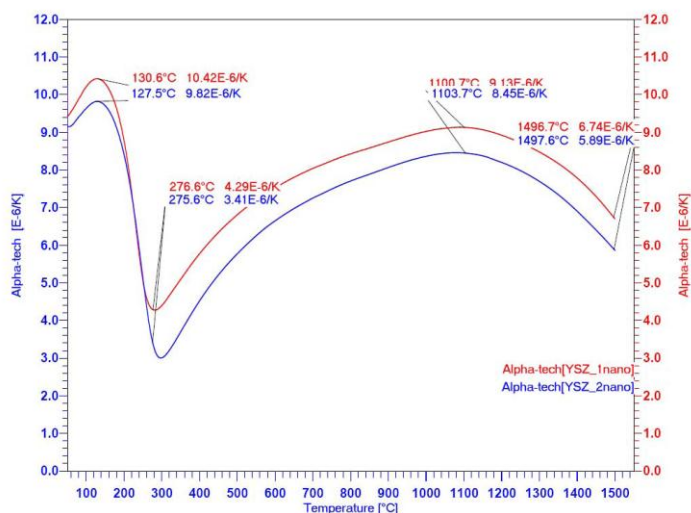


Figura 4.40 misura del CTE – YSZ nanostrutturata

Per entrambi i materiali l'andamento è analogo, in entrambi i casi si assiste ad una brusca diminuzione del CTE intorno ai 300 °C, molto più pronunciato nel caso del materiale nanostrutturato. All'aumentare della temperatura il coefficiente continua a crescere per portarsi fino a valori di circa $8-9 \cdot 10^{-6}$ 1/K, per una temperatura di circa 1100 °C. A questo punto si instaura il regime di sinterizzazione che diventa sensibile per temperature oltre i 1200 °C.

4.2 Zirconiati di La e Ce

Lo zirconato di lantanio ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) è stato recentemente proposto come candidato per applicazioni in TBC termospruzzate in virtù delle sue ottime proprietà termofisiche. La sua struttura è di tipo cubica piroclorica: materiali con struttura piroclorica di tipo $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ presentano proprietà decisamente interessanti per applicazioni a temperature maggiori di 1300 °C, specialmente in virtù della conducibilità termica minore rispetto alla YSZ e dell'eccellente stabilità di fase ad elevata temperatura.

La cella unitaria piroclorica può essere pensata come formata da 8 celle unitarie di struttura fluoritica, ciascuna delle quali contiene in media una vacanza di ossigeno come mostrato in figura 3.3. [6]

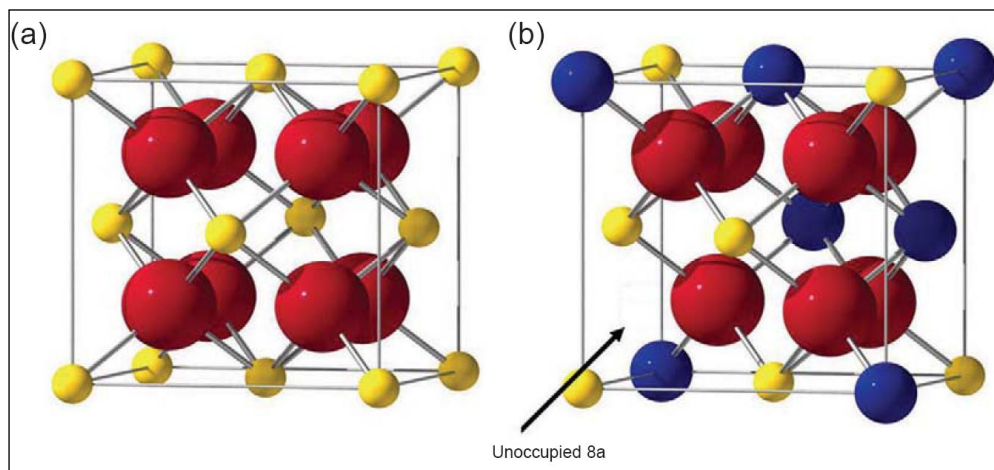


Figura 4.41 a) Cella unitaria fluoritica della zirconia cubica, in rosso gli atomi di ossigeno; b) un ottavo della cella unitaria piroclorica ($\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$) con l'ossigeno in rosso, in blu gli ioni A^{3+} ed in giallo gli ioni B^{4+}

È uno dei pochi ossidi con struttura piroclorica ad avere una fase stabile fino alla temperatura di fusione (2300°C), e questo è il motivo principale che porta a candidarlo come materiale per TBC, insieme alla sua bassa conducibilità termica, la minore permeabilità all'ossigeno e la ridotta tendenza alla sinterizzazione. Lo svantaggio però, è che i rivestimenti realizzati con questo materiale sono meno resistenti ai ciclaggi termici rispetto a quelli realizzati con YSZ: questo può essere spiegato a causa del suo coefficiente di espansione termica relativamente basso con conseguente incremento degli stress termomeccanici indotti dalla differenza di espansione termica rispetto al substrato ed al *bond-coat*, e anche per la sua scarsa tenacità a frattura.

Con la parziale sostituzione di ZrO_2 con la ceria (CeO_2), si ottiene un aumento del CTE del rivestimento con un conseguente aumento della vita utile del componente sottoposto a ciclaggi termici, rendendola comparabile se non addirittura più lunga di quella dei rivestimenti classici realizzati con 8YSZ.[7]

Un problema che riguarda i rivestimenti realizzati in zirconato di lantanio è legato alle difficoltà che si incontrano durante la deposizione: infatti la spruzzatura al plasma di $La_2Zr_2O_7$ può portare ad un impoverimento di La_2O_3 con conseguente formazione di una fase indesiderata di zirconia non stabilizzata, che potrebbe avere effetti catastrofici sulle prestazioni del rivestimento. La tabella che segue evidenzia proprio come la deposizione di polveri di La_2O_3 e ZrO_2 in rapporto stechiometrico porti ad un rivestimento in cui la quantità di ossido di lantanio è sottostechiometrica (-14%).[9]

Campione	La (%wt.)	Zr (%wt.)	Composizione
Valore teorico	48.6	31.9	$La_2O_3 \cdot 2(ZrO_2)$
Polveri di partenza	47.7	31.7	$0.99 (La_2O_3) \cdot 2(ZrO_2)$
Rivestimento depositato	45.4	34.7	$0.86 (La_2O_3) \cdot 2(ZrO_2)$

Tabella 4.9 composizione chimica delle polveri e del rivestimento in zirconato di lantanio

Come si può vedere dal diagramma di fase $ZrO_2-La_2O_3$ di seguito riportato (Figura 4.42), la struttura piroclorica dello zirconato di lantanio, indicata con P, esiste in un range ben definito, in cui il rapporto molare tra La e Zr è compreso tra 0.87-1.15 [8]; un'eccessiva perdita di La_2O_3 in fase di deposizione (-14% in questo caso) può perciò comportare la formazione di zirconia non stabilizzata.

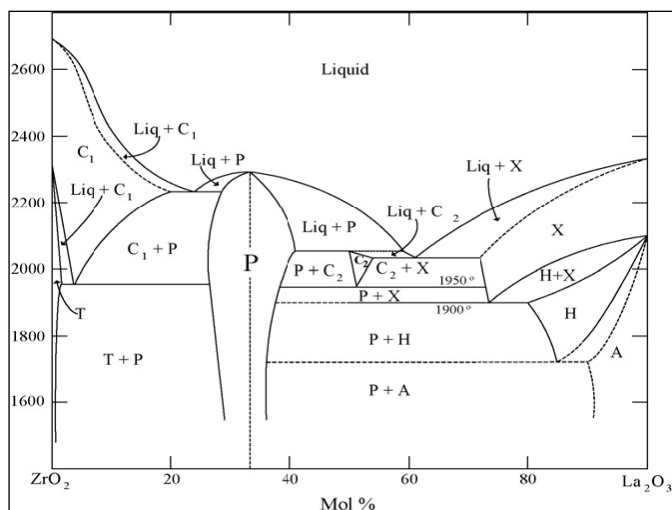


Figura 4.42 diagramma di fase $ZrO_2-La_2O_3$

La Figura 4.43 mostra l'andamento del rapporto La/Zr nei rivestimenti in funzione del rapporto La/Zr nelle polveri di partenza: si può notare come sia stretto l'intervallo di composizione delle polveri ($1 < La/Zr < 1.05$) che garantisce la stechiometria dello $La_2Zr_2O_7$. [9]

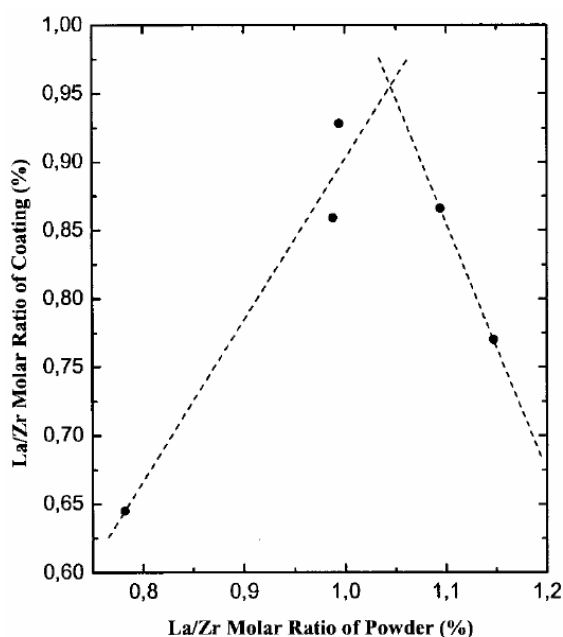


Figura 4.43 rapporto La/Zr nei rivestimenti in funzione del rapporto La/Zr nelle polveri di partenza

Si capisce perciò come sia fondamentale la scelta e la produzione delle polveri di partenza: per la termospruzzatura infatti possono essere utilizzate polveri di $La_2Zr_2O_7$, ottenute per macinazione e trattamento termico degli ossidi La_2O_3 e ZrO_2 , oppure polveri agglomerate degli ossidi in questione non trattate termicamente, facendo avvenire la reazione di sintesi

direttamente nel getto plasma. È in questo secondo caso che si manifestano delle problematiche durante la deposizione: le temperature del getto plasma consentono una rapida cinetica di trasformazione dei due ossidi precursori; i tempi di volo e di raffreddamento delle polveri durante la termospruzzatura si stima siano di circa 10^{-3} s, e questi tempi ridotti sono sufficienti per la formazione della struttura piroclorica, ma non ne permettono una perfetta cristallizzazione. L'utilizzo diretto di polveri agglomerate di La_2O_3 e ZrO_2 non trattate termicamente determinano la completa cristallizzazione del rivestimento con il conseguente incremento di volume di circa il 6,4 %, contro un aumento di 1.6 % osservato nei rivestimenti ottenuti da polveri di $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ e sottoposti a trattamento termico. L'elevata variazione di volume osservata nel primo caso dovrebbe essere evitata, in quanto possibile fonte di danneggiamento per il rivestimento [7].

Anche lo zirconato di lantanio e cerio ($\text{La}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{O}_7$) mostra ottime proprietà termofisiche che lo rendono adatto all'impiego in applicazioni TBC. Tra la varietà di zirconati realizzabili, i rivestimenti costituiti da un rapporto $\text{Zr/Ce} = 0.7/0.3$ sono fra i più promettenti. $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$ è caratterizzato infatti da una minore conducibilità termica (0.87 W/m K, a 1000°C) rispetto alla YSZ (2.1–2.2 W/ m K, a 1000°C), ed è inoltre termicamente stabile fino alla temperatura di fusione (circa 2140°C).

CeO_2 è un ossido a struttura fluoritica, con CTE maggiore e conducibilità termica minore rispetto alla zirconia; pertanto l'aggiunta di ossido di cerio allo zirconato di lantanio e la conseguente parziale sostituzione degli atomi di Zr con quelli di Ce ha come obiettivo l'incremento del coefficiente di espansione termica, la riduzione della conducibilità e l'aumento della resistenza alla sinterizzazione dello zirconato.

$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZ) e l'ossido di cerio e lantanio $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ (LC) hanno strutture cristalline differenti: il primo piroclorica e il secondo fluoritica disordinata. La struttura piroclorica si distingue dalla fluoritica per la presenza di due piccoli picchi aggiuntivi visibili nello spettro XRD compresi tra i 35° e 50°.

Nel sistema $\text{La}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{O}_7$, $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$, che verrà chiamato per brevità LZ7C3, è composto sia da fase fluoritica che piroclorica. In LZ7C3 la fase principale è quella piroclorica LZ nella quale è solubilizzata una modesta quantità di LC; la seconda fase ha una struttura fluoritica ed è una soluzione solida di LC e LZ.

Come per lo zirconato di lantanio, anche in questo caso durante la deposizione degli ossidi precursori non trattati termicamente si nota l'evaporazione degli ossidi La_2O_3 , ZrO_2 e CeO_2 a causa delle loro differenti tensioni di vapore.

In Figura 4.44 è mostrato un confronto tra i coefficienti d'espansione termica degli zirconati e di YSZ, dove si vede l'aumento del CTE ad elevata temperatura ottenuto grazie al “dopaggio” dello zirconato di lantanio con ceria, con conseguente riduzione degli sforzi termomeccanici indotti dall'espansione termica del substrato metallico [8].

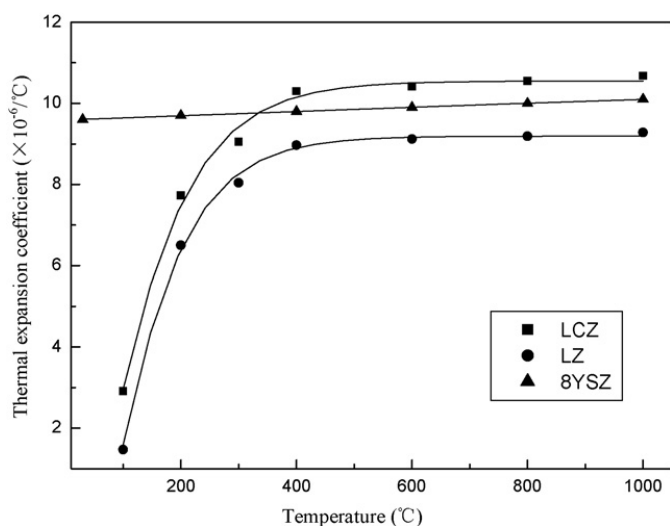


Figura 4.44 confronto tra i CTE di $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{La}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{O}_7$, 8 YSZ

Obiettivi della sperimentazione

La realizzazione di rivestimenti in zirconato di lantanio ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) e zirconato di lantanio “dopato” con ceria ($\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$), è soggetta a delle problematiche che si possono manifestare durante la deposizione tramite termospruzzatura: infatti si può verificare la perdita di costituenti durante la deposizione, come l'impoverimento di La_2O_3 , con conseguente formazione di una fase indesiderata di zirconia non stabilizzata, che potrebbe avere effetti negativi sulle prestazioni del rivestimento. Ciò è principalmente dovuto alle differenti tensioni di vapore degli ossidi di zirconio e lantanio durante la deposizione.

Per ottenere la struttura piroclicorica dello zirconato di lantanio, il rapporto molare tra La e Zr deve essere compreso, come già detto, in un *range* definito, e risulta quindi evidente l'importanza che assume la scelta e la produzione delle polveri di partenza per ottenere i rivestimenti.

Per la termospruzzatura si possono utilizzare polveri agglomerate non trattate termicamente, in modo tale che la reazione di sintesi avvenga direttamente nel getto plasma, oppure trattando opportunamente gli ossidi precursori prima della deposizione.

Obiettivo della prima parte della sperimentazione è proprio quello di eseguire dei trattamenti sulle polveri di partenza al fine di realizzare $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ e $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$, in modo tale che durante la deposizione le polveri termospruzzate siano già sotto forma di zirconato.

		tempo (ore)			
		0	1	6	60
T (°C)	R _T	x			
	1200		x	x	x
	1400		x	x	x
	1600		x	x	x

Tabella 4.10 Matrice tempo-temperatura dei trattamenti termici

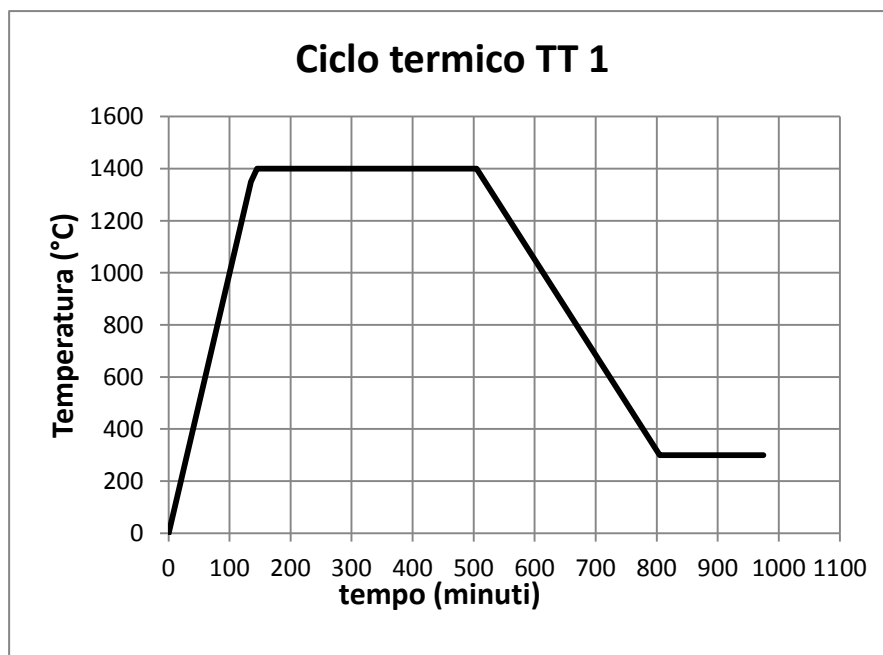
A seguito di ogni trattamento termico le polveri sono state sottoposte ad analisi diffrattometrica per stabilirne la composizione e per verificare tramite un'accurata analisi dei picchi degli spettri XRD, la scomparsa o l'eventuale permanenza delle fasi relative agli ossidi di partenza.

Le polveri degli ossidi precursori utilizzati sono La_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 . In alcuni casi gli ossidi sono stati agglomerati per mezzo del sistema di *spray drying* presso il CSM – Centro Sviluppo Materiali S.p.a. di Castel Romano.

Vengono scelte 3 diverse temperature e 3 diversi tempi di permanenza in forno per i trattamenti termici sulle polveri, in modo tale da avere una matrice 3x3 temperatura-tempo (Tab. 4.1), con un totale di 9 trattamenti differenti cui sottoporre le polveri. Le temperature scelte sono 1200°C, 1400°C e 1600°C, mentre la durata del trattamento scelta è di 1, 6 e 60 ore. Tutti i trattamenti termici si sono svolti in aria.

Alla matrice sperimentale si sommano anche le polveri tal quali che non hanno subito alcun trattamento.

A titolo di esempio si riporta il grafico rappresentante il ciclo termico seguito per i diversi trattamenti di 6 ore a 1400°C (LZ1_1).

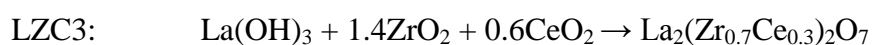
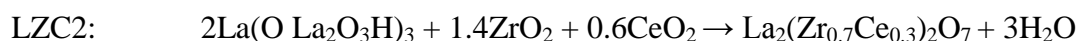
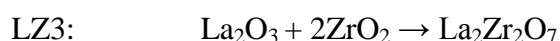
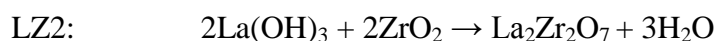


I diversi trattamenti sono stati eseguiti sia sulle polveri *spray-dried*, che sugli ossidi di partenza, lantania, zirconia e ceria, semplicemente miscelati in mortaio.

È stata valutata inoltre l'efficacia della macinazione ad alta energia per mezzo di mulino planetario a sfere nel favorire le reazioni tra i materiali precursori.

Per le varie tipologie di polveri, l'efficacia dei trattamenti termici è stata valutata utilizzando analisi XRD, in modo da evidenziare la modifica degli spettri di diffrazione al variare dei trattamenti adottati.

La lantania mostra una spiccata tendenza a idrossilarsi: a temperatura ambiente l'ossido di lantanio La_2O_3 diventa spontaneamente idrossido di lantanio $\text{La}(\text{OH})_3$. Questo comportamento, se non tenuto in considerazione, si creerebbe uno squilibrio stechiometrico, con un quantitativo dei reagenti non corretto, come si può vedere dalle diverse reazioni chimiche che rappresentano i processi analizzati:



In virtù di quanto esposto precedentemente, è necessario mantenere uno stretto controllo sulle quantità reali dei reagenti utilizzate, a causa del ristretto campo di composizioni utilizzabile.

Il rispetto della stechiometria è fondamentale anche per il processo di agglomerazione delle polveri tramite *spray-drying*, processo tra l'altro che avviene in umido e quindi sicuramente soggetto al fenomeno dell'idrossilazione.

I trattamenti a 1200°C e quelli a 1100°C (pre-calcinazione) sono stati eseguiti in forno tubolare Lenton Thermal Design Limited, mentre per tutti gli altri trattamenti a 1400°C e 1600°C si è fatto uso del forno a camera Lindberg, in grado di raggiungere una temperatura di 1800°C.

Sono state prese in considerazione, sia per l'LZ che per l'LZC tre tipologie diverse di polvere, che si differenziano per la loro realizzazione:

- con la sigla LZ1 vengono indicate le polveri ottenute per *spray drying*, procedimento di agglomerazione di ZrO_2 e $La(OH)_3$ ad umido;
- con la sigla LZ2 sono indicate le polveri realizzate con una miscelazione in mortaio di ZrO_2 e $La(OH)_3$;
- con LZ3 vengono indicate le polveri ottenute mediante una miscelazione in mortaio di ZrO_2 e La_2O_3 , quest'ultima ottenuta con una pre-calcinazione a 1100°C delle polveri commerciali di La_2O_3

Analogamente per LZC1, LZC2 e LZC3, con l'ovvia differenza della presenza di CeO_2

Dopo un qualsiasi trattamento termico, è inserito nella sigla un ulteriore numero preceduto dal simbolo “ _ ” e tale numero sta ad indicare appunto il trattamento termico specifico per la polvere.

Sigla: NOME_x_y
NOME: tipo polvere
x: tipo di preparazione polvere
y: trattamento termico

Tabella 4.11 Nomenclatura campioni

Di seguito la tabella riassuntiva della nomenclatura dei trattamenti termici per le polveri:

Denominazione Trattamento	Tempo (ore)	Temperatura (°C)
1	6	1400
2	1	1400
3	60	1400
4	1	1200
5	6	1200
6	6	1600
7	1	1600
8	60	1200
9	60	1600

Tabella 4.12 Nomenclatura trattamenti termici

Le analisi XRD delle polveri si sono avvalse del confronto con gli spettri relativi alle schede presenti nel database del JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*), che raccoglie i dati relativi alla diffrazione di moltissime polveri.

In particolare si è fatto uso delle seguenti schede:

Polvere	Scheda JCPDS
La(OH)₃	36-1481
La₂O₃	05-0602
ZrO₂	37-1484
CeO₂	43-1002
La₂Zr₂O₇	17-0450

Tabella 4.13 spettri di riferimento per la diffrazione

Per lo zirconato di lantanio e cerio non è possibile trovare una scheda JCPDS di riferimento. Si sono potuti confrontare comunque gli spettri grazie ad alcuni riferimenti bibliografici [1], [7]

Una prima e approfondita parte della sperimentazione riguarda la caratterizzazione ed analisi delle polveri: uno studio preliminare riguarda l'analisi granulometrica degli ossidi e delle polveri agglomerate, seguito da una breve analisi morfologica delle stesse tramite microscopio elettronico a scansione (SEM) con annesso sistema EDS per l'analisi microstrutturale.

La parte centrale della sperimentazione riguarda lo studio dei vari trattamenti termici eseguiti sulle polveri analizzati tramite diffrazione a raggi X: trattamenti su LZ prima, successivamente sulle polveri LZC, infine si prende in esame la macinazione tramite mulino planetario a sfere. A valle di questa fase sono stati selezionati i trattamenti termici più appropriati per il prosieguo della sperimentazione.

Dopo la fase di termodposizione, nella quale sono state investigate diverse combinazioni polveri - parametri di processo, si è proceduto alla caratterizzazione dei rivestimenti. In particolare valutando composizione e morfologia tramite il sistema SEM-EDS, nonché durezza superficiale e spessore degli stessi.

Infine, sui rivestimenti selezionati, sono state condotte prove di caratterizzazione volte a valutarne le proprietà e prestazione più direttamente legate alle applicazioni di interesse: analisi TG-DSC, dilatomètria, test di adesione

Idrossilazione della lantania e trattamento di precalcinazione

Come già accennato in precedenza, l'ossido di lantano, anche lasciato a T ambiente, mostra una spiccata tendenza all'idrossilazione. È necessario quindi tenere conto di questo comportamento in fase di pesata delle miscele per garantire la corretta stechiometria delle polveri. Inoltre resta da verificare se la presenza di gruppi OH alteri in qualche maniera le reazioni fra i materiali di partenza.

Per evitare di lavorare con l'idrossido di lantano, si sono eseguiti dei trattamenti termici sulle polveri per individuare la temperatura di de-idrossilazione.

Lo spettro XRD delle polveri commerciali di La_2O_3 tal quali, a temperatura ambiente, mostra in realtà la presenza esclusivamente di idrossido di lantano:

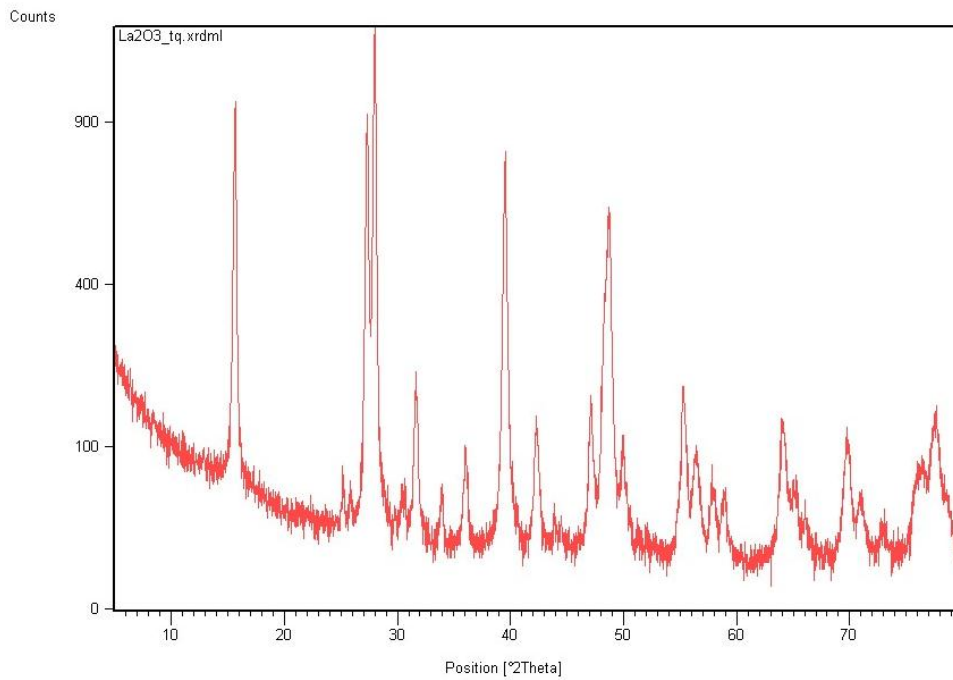


Figura 4.45 Spettro delle polveri La_2O_3 tal quali: idrossido di lantanio

Scaldando la polvere per 1 ora a 300°C nel forno tubolare non si nota alcun cambiamento rispetto all'idrossido di partenza.

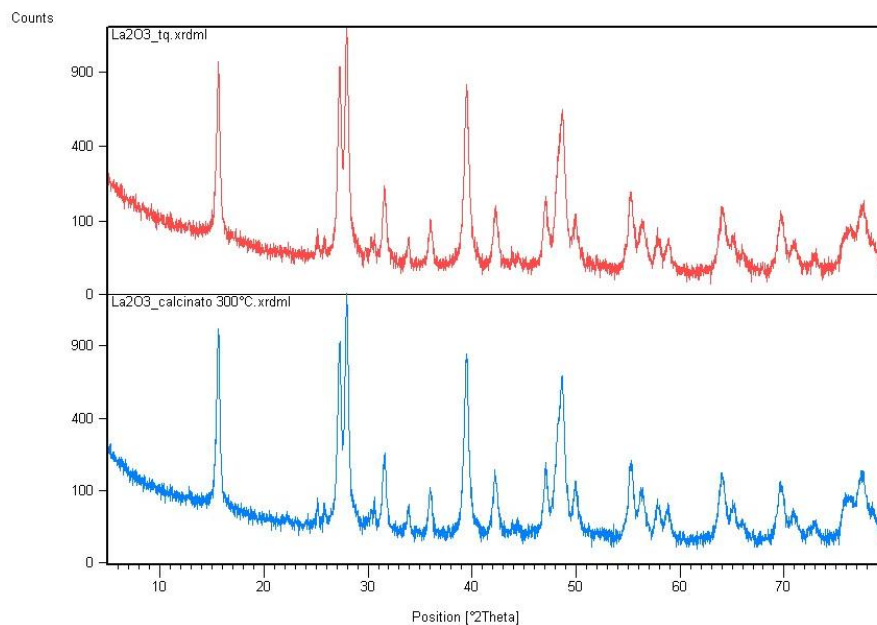


Figura 4.46 Confronto tra gli spettri di La_2O_3 tal quale e calcinata a 300°C

Calcinando la polvere per 1 ora a 1100°C , come confermato dalla bibliografia, si ha la completa de-idrossilazione della lantania.

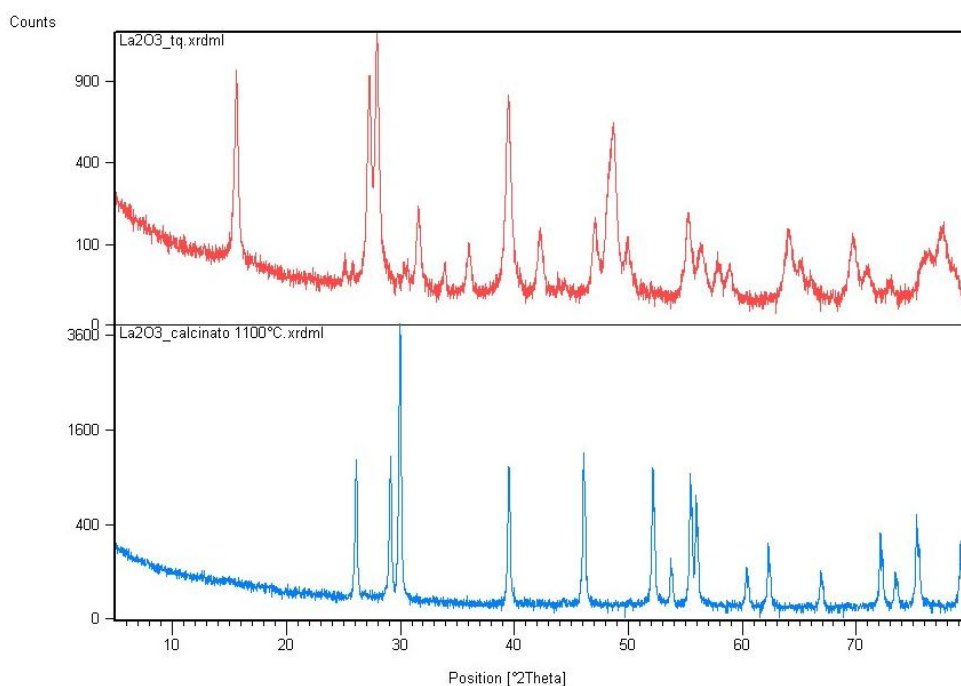


Figura 4.47 Confronto tra gli spettri di La_2O_3 tal quale e calcinata a 1100°C

La propensione della lantania all'idrossilazione è stata valutata analizzando le polveri calcinate dopo 24 e 48 ore di esposizione in atmosfera a T ambiente:ciò è molto importante ai fini della gestione dei materiali per il rispetto delle proporzioni stechiometriche nel prosieguo dell'attività sperimentale.

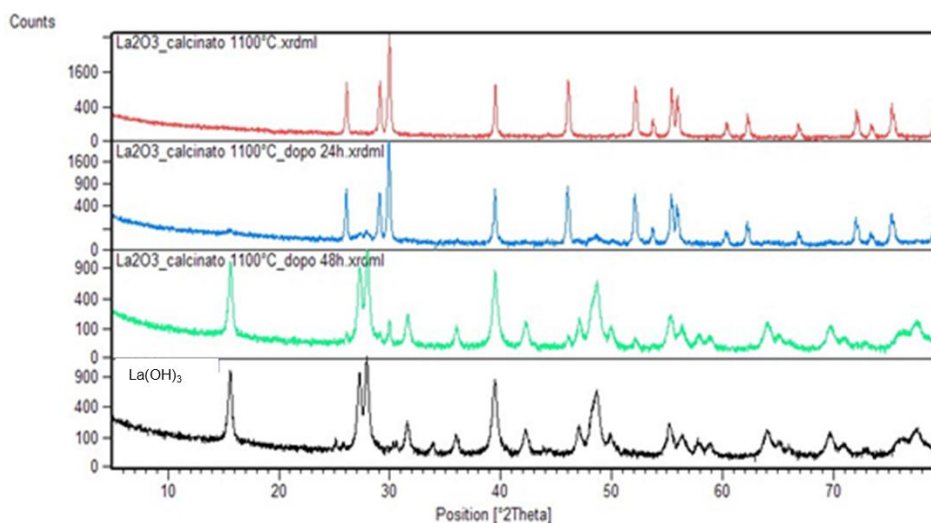


Figura 4.48 Lantania calcinata a 1100°C tal quale, e dopo 24 e 48 ore. Cfr con $\text{La}(\text{OH})_3$

Lo spettro XRD della polvere esposta per 24 ore indica solo un principio di idrossilazione, e si può ancora considerare la presenza di solo ossido. Si nota un iniziale sviluppo di alcuni picchi caratteristici dell'idrossido, come quelli corrispondenti agli angoli 27.3° , 27.9° e 48.6° .

Dopo 48 ore le analisi XRD indicano invece la quasi completa idrossilazione delle polveri.

Questi risultati indicano la necessità di calcinare per breve tempo (1 ora o anche meno) a 1100°C la polvere nel caso si debba lavorare con La_2O_3 , si hanno a disposizione all'incirca 24 ore (in aria libera a T ambiente) prima della ricomparsa dei fenomeni di idrossilazione.

La polvere di La_2O_3 ha quindi un tempo di manipolazione inferiore alle 48 ore superato il quale si deve considerare, ai fini dei calcoli stechiometrici, la presenza di idrossido di lantanio.

Anche le polveri agglomerate tramite *spray-drying* (LZ), processo in umido, manifestano idrossilazione.

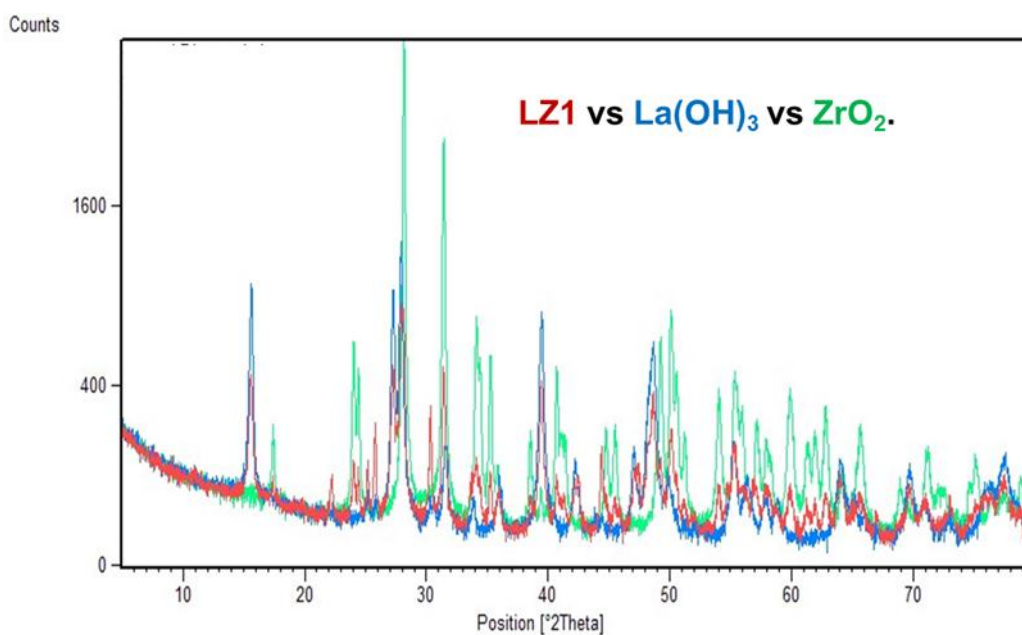


Figura 4.49 Confronto tra XRD di LZ1 tal quale e gli ossidi La_2O_3 e $\text{La}(\text{OH})_3$

Lo spettro di LZ1, cioè delle polveri *spray-dried* di ZrO_2 e La_2O_3 mostra la presenza di idrossido di lantania e di zirconia, mentre si ha totale assenza di picchi relativi a La_2O_3 .

Allo stesso modo le polveri agglomerate per *spray drying* a partire da La_2O_3 , ZrO_2 e CeO_2 (LZ1) mostrano uno spettro caratterizzato dalla presenza dei picchi di $\text{La}(\text{OH})_3$, ZrO_2 e CeO_2

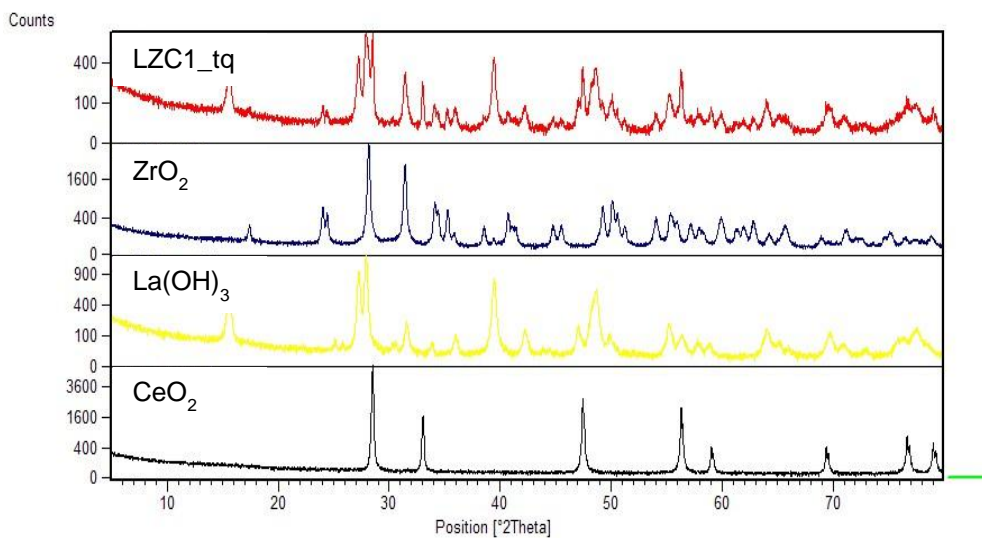


Figura 4.50 LZC1 tal quale vs spettri ossidi.

La calcinazione di LZ1 (polvere *spray-dried*) a 1100°C per 1 ora, come in precedenza per l'ossido di lantano, elimina ogni traccia di idrossido:

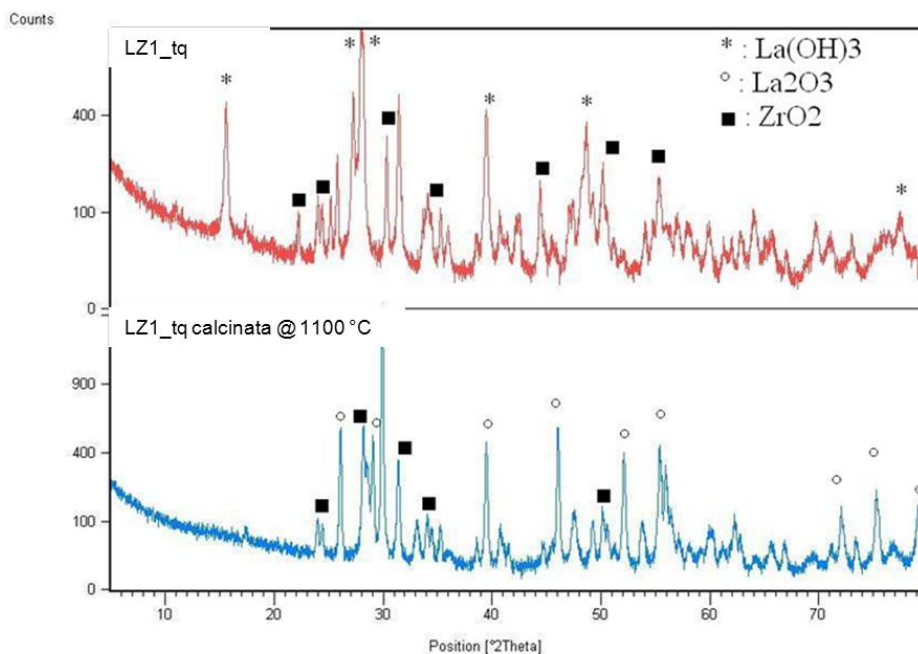


Figura 4.51 Confronto tra XRD di LZ1 tal quale e calcinata

Al fine di stabilire l'eventuale influenza della calcinazione della lantania sui trattamenti termici successivi, tutti a temperature superiori a quella di calcinazione, (1200°C, 1400°C, 1600°C). Si sono confrontati gli spettri XRD post-trattamento termico utilizzando polveri preventivamente calcinate e non. Viene mostrato il confronto relativo al trattamento termico 1, di 6 ore a 1400°C, utilizzando le polveri *spray-dried* LZ1:

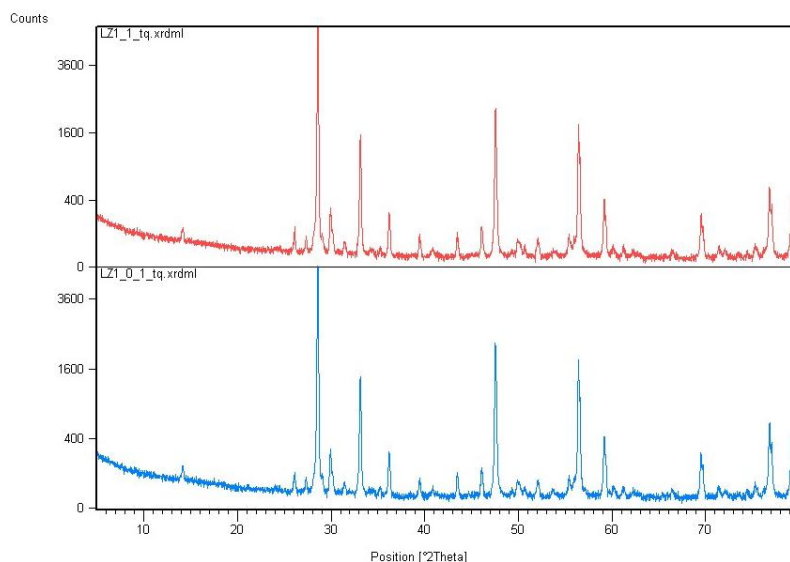


Figura 4.52 Confronto tra XRD di LZ1 trattate termicamente, non precalcate e precalcate

I due spettri sono praticamente identici, ai fini della sperimentazione risulta quindi inutile precalcinare a 1100°C le polveri.

Reattività delle miscele

Per valutare l'eventuale diverso grado di reattività delle miscele contenenti ossido od idrossido di lantania sono state preparate e sottoposte allo stesso trattamento termico (6 ore a 1400°C) polveri realizzate miscelando in mortaio $ZrO_2 + La(OH)_3$ (LZ2) e $ZrO_2 + La_2O_3$ (LZ3). In ogni caso è stata rispettata la proporzione stechiometrica tra atomi di La e Zr.

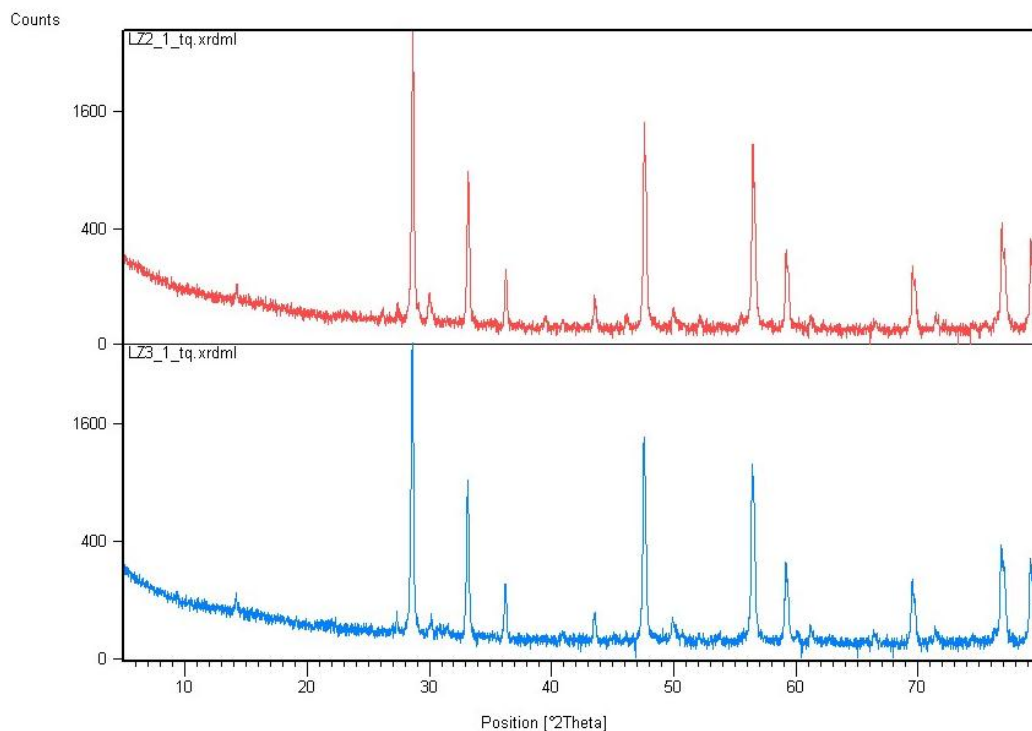


Figura 4.53 Confronto tra XRD di LZ2 e LZ3 a parità di TT

I due spettri risultano identici quindi, in presenza di trattamento termico, a 1400°C in questo caso, ma il comportamento è analogo in tutti i punti sperimentali, si verifica prima la de-idrossilazione della lantania e quindi la reazione ossido-ossido. Non c'è necessità quindi di effettuare preventivamente la calcinazione delle polveri a 1100°C.

Al fine di valutare l'influenza della più o meno fine miscelazione degli ossidi di partenza (*spray-drying* vs. miscelazione in mortaio) si sono confrontati gli spettri delle tre diverse tipologie di polvere a parità di trattamento termico. Non si notano sostanziali differenze qualitative tra i tre spettri, si evidenzia nel caso della polvere agglomerata per *spray-drying* un maggior numero di conteggi, probabilmente dovuto alla maggiore omogeneità del campione.

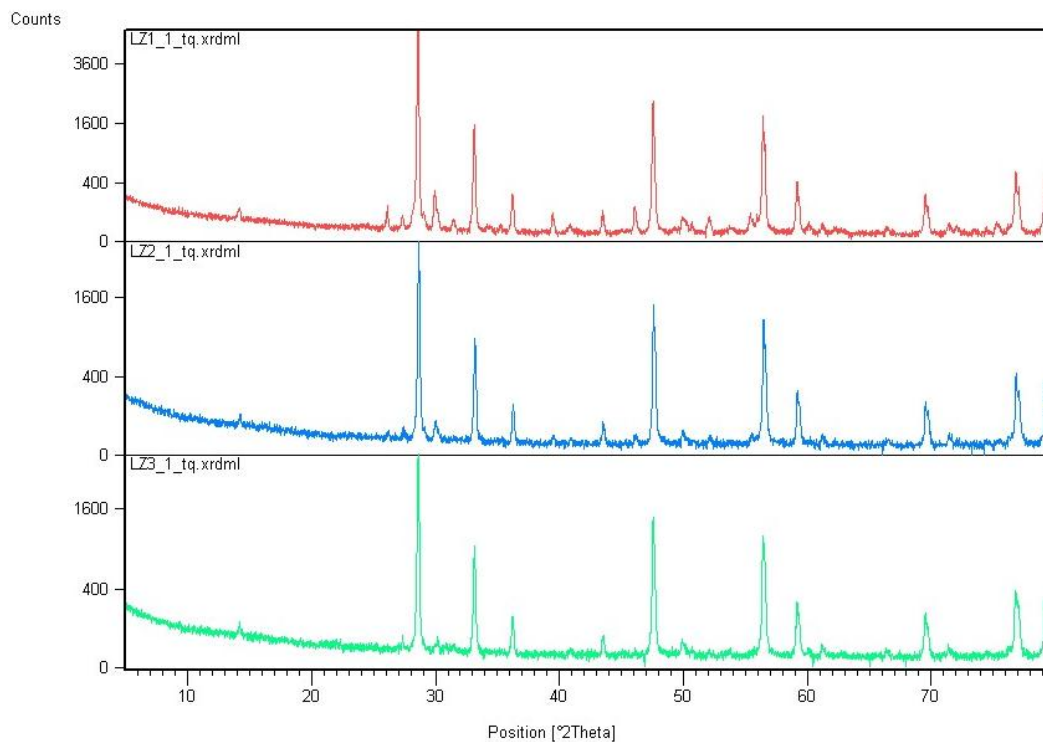


Figura 4.54 Confronto tra gli spettri XRD di LZ1_1, LZ2_1 e LZ3_1

La stessa valutazione, condotta sulle polveri contenenti CeO_2 , porta agli stessi risultati: una più fine miscelazione delle polveri non conduce a variazioni composizionali a valle del trattamento termico. La possibilità che la reazione si svolga completamente (TT9) o meno (TT5) non dipende dalla miscela.

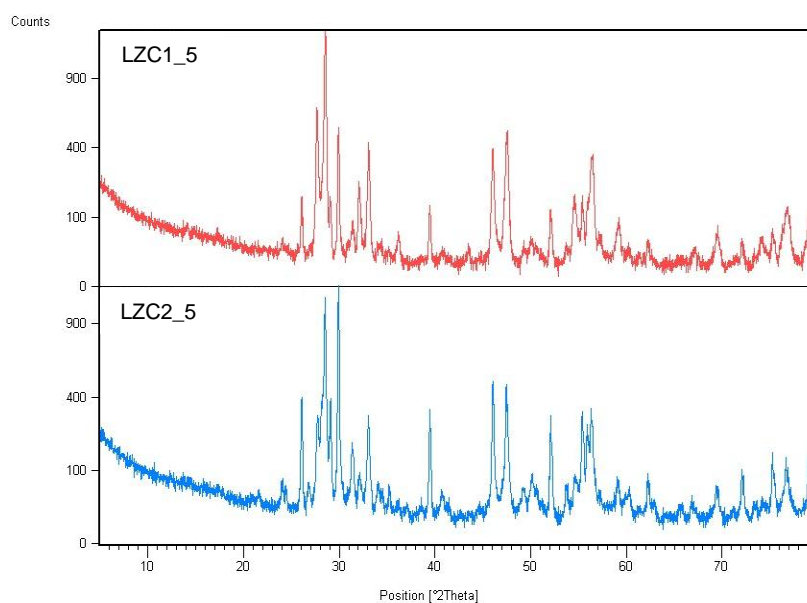


Figura 4.55 Polveri di $\text{La}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2+\text{CeO}_2$ spray dried (LZC1) e miscelate in mortaio (LZC2) sottoposte a trattamento termico 5 (6h@1200°C). La reazione è incompleta.

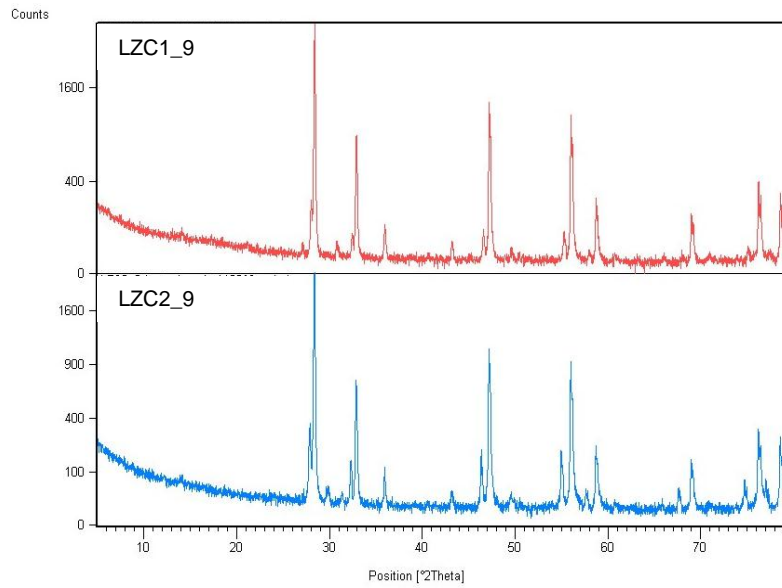


Figura 4.56 Polveri di $\text{La}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2+\text{CeO}_2$ spray dried (LZC1) e miscelate in mortaio (LZC2) sottoposte a trattamento termico 9 (60h@1600°C). Non ci sono picchi relativi agli ossidi di partenza

Come visibile dai confronti seguenti, l'aggiunta di ceria alla miscela induce una maggiore reattività delle polveri. Il confronto con i materiali analoghi senza la presenza di ceria mostra una minore persistenza di picchi di ZrO_2 e La_2O_3 a prescindere dal trattamento termico.

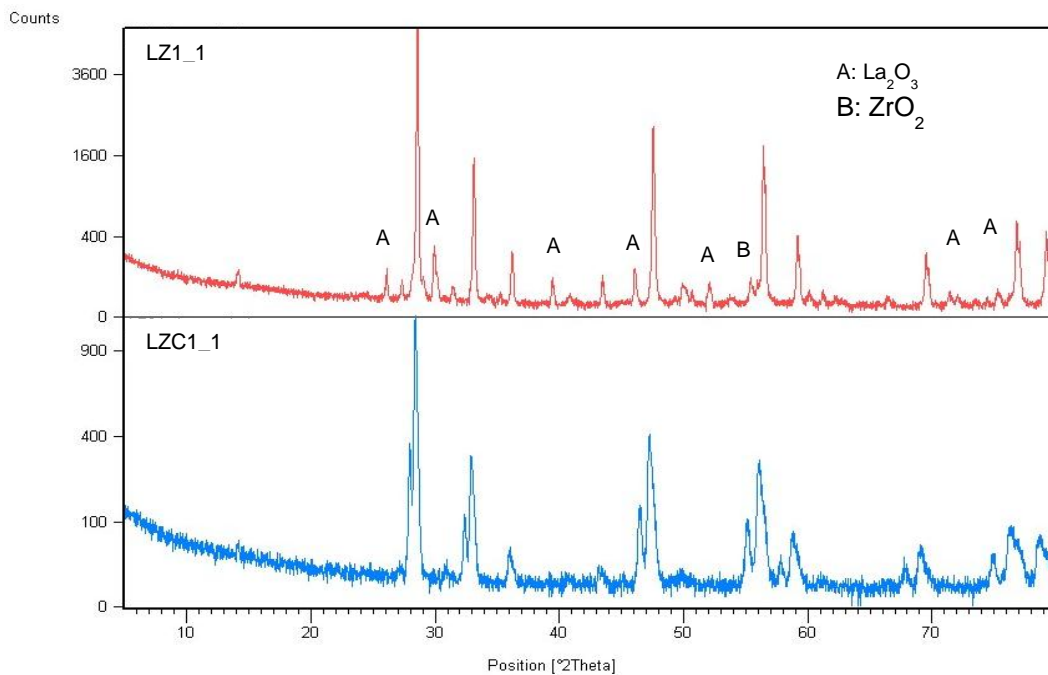


Figura 4.57 LZ1 vs LZC1 sottoposti a trattamento termico 1 (6h@1400°C)

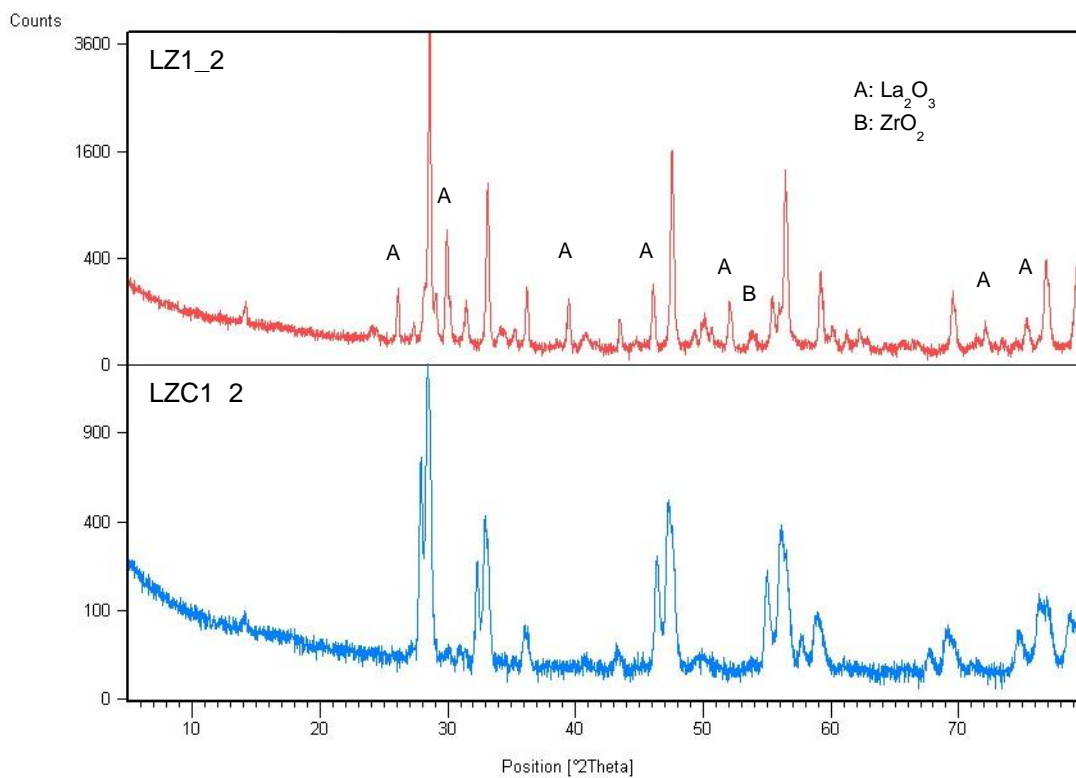


Figura 4.58 LZ1 vs LZC1 sottoposti a trattamento termico 2 (1h@1400°C)

Tornando al confronto fra gli spettri di LZC1, è importante notare la posizione dei picchi di CeO₂. Essi sono molto vicini alle posizioni in cui sono stati individuati i possibili picchi di La₂Zr₂O₇ negli spettri relativi agli LZ.

Viene riportata nella figura seguente la sovrapposizione degli spettri di LZC1_2, LZ1_2 e quello della ceria.

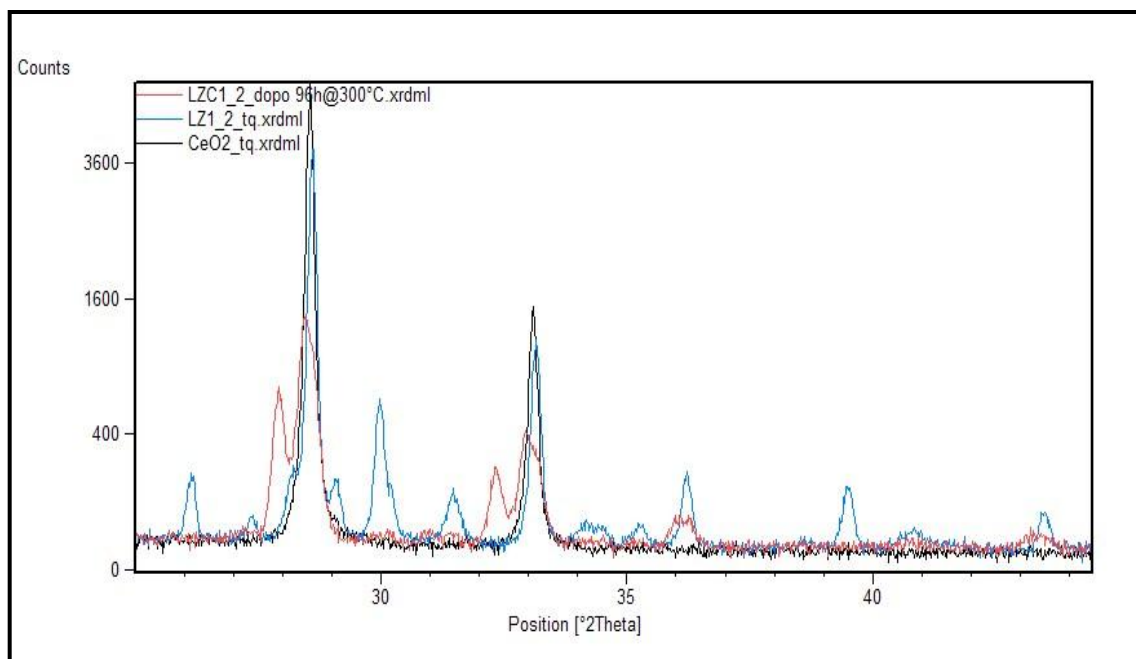


Figura 4.59 LZC1_2 vs LZ1_2 vs CeO₂.

Come è noto, la ceria presenta una cella elementare fluoritica mentre la cella dell’LZC deriva dalla sostituzione degli atomi di Zr con quelli di Ce; il raggio ionico medio del catione La^{3+} (1.06 Å) e del catione Zr^{4+} (0.79 Å) è 0.93 Å e questo valore è molto vicino a quello della ceria (0.92 Å): pertanto questa potrebbe essere la ragione che spiega la vicinanza dei picchi di CeO_2 a quelli di LZ.

Il fatto che la CeO_2 sia molto vicina al picco dello zirconato di lantanio (curva in blu nella figura precedente) può stare ad indicare che il picco di $\text{La}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$ potrebbe trovarsi proprio in quelle posizioni.

Inoltre, osservando lo spettro di LZC1_2 (curva in rosso), si può notare come anche la forma dei picchi cambia in prossimità di quelle posizioni assumendo una conformazione bicuspidale.

Viene riportata un’immagine in cui si mette in risalto la posizione dei picchi di CeO_2 e i possibili picchi di $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$.

I picchi di tale zirconato di lantanio “drogato” con Ceria, oltre che essere vicini alle posizioni di quest’ultimo ossido, sono presenti anche nelle posizioni 36.03 e 43.21 e questo risultato è riscontrato anche in letteratura [9].

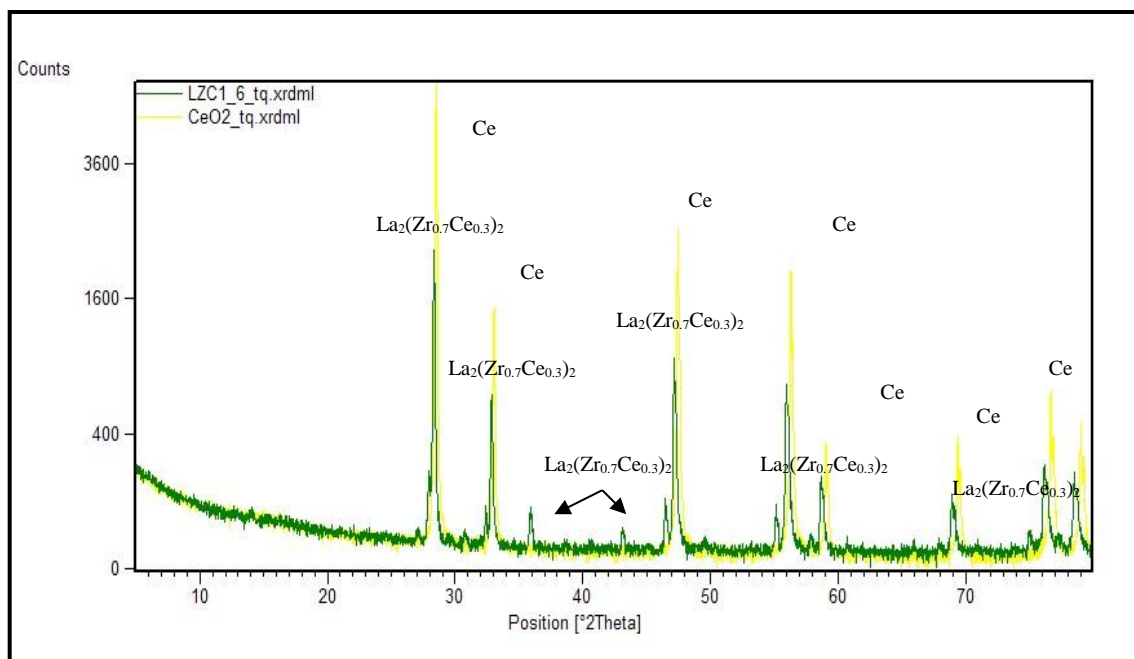


Figura 4.60 Picchi di CeO_2 e posizione di possibili picchi di $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$.

Stabilità degli zirconati

La stabilità delle polveri trattate termicamente, ovvero la tendenza a riformare gli ossidi semplici di partenza è stata studiata valutando l'evoluzione di un campione di polvere (LZ3_1) esposto a T ambiente per 11 settimane. La situazione resta sostanzialmente stabile nel corso del tempo, fatta salva la comparsa di tracce di $\text{La}(\text{OH})_3$ (picchi a bassa intensità intorno 39.5°).

Un ulteriore campione di polvere trattata termicamente (60 h a 1600°C) è stato sia esposto in atmosfera (4 settimane) che immerso in acqua (45 h): le analisi XRD non mostrano variazioni.

In conclusione lo zirconato di lantanio, una volta formato, è sostanzialmente stabile e non mostra tendenza a decomporre negli ossidi di partenza.

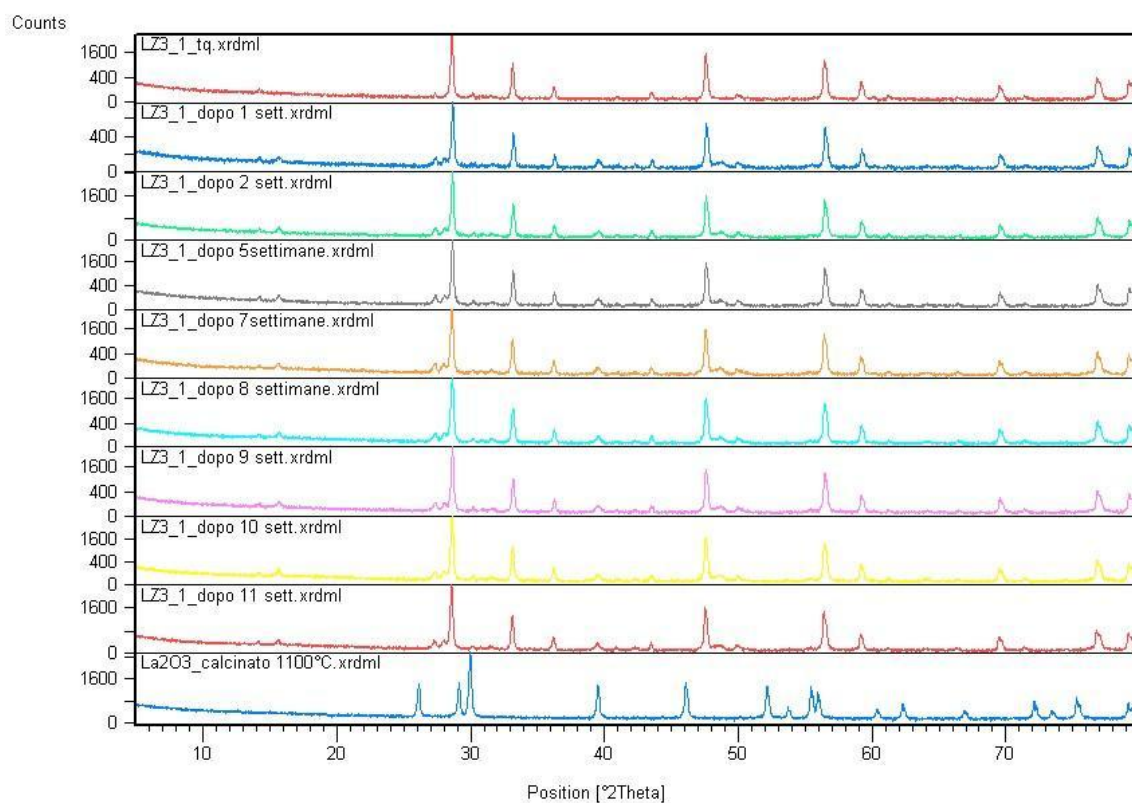


Figura 4.61 XRD di LZ3_1 tal quale ed evoluzione nel tempo. Cfr. con La₂O₃

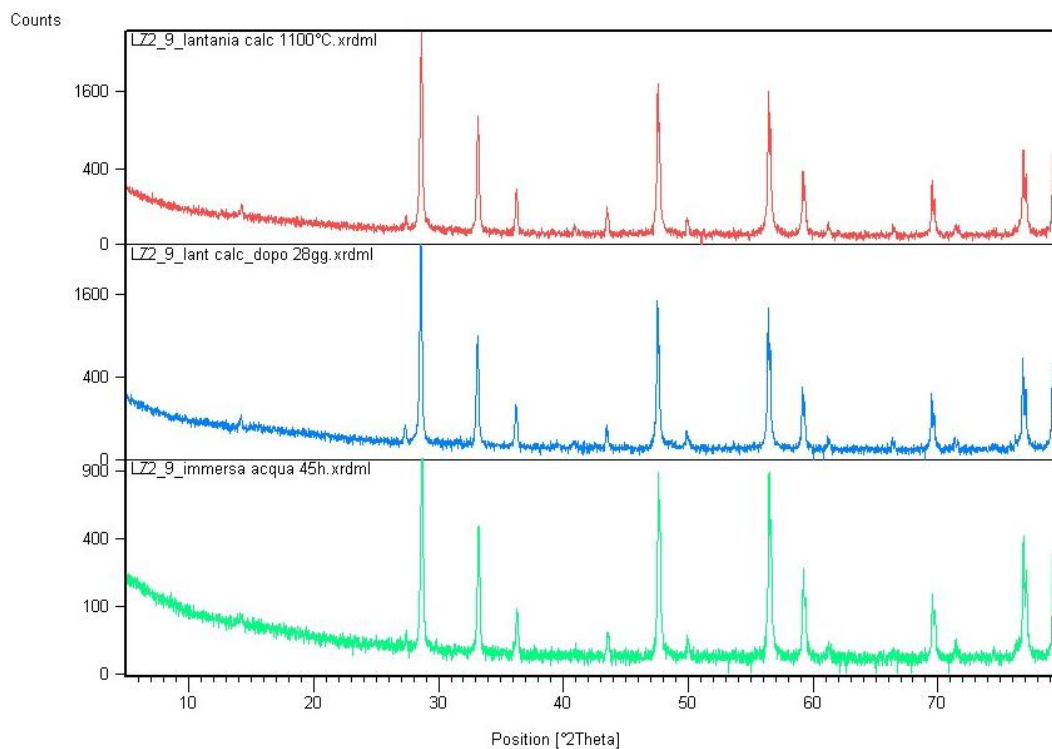


Figura 4.62 LZ2_9 tal quale, dopo 28 giorni a temperatura ambiente, e dopo immersione per 45 ore in acqua distillata

Preparazione delle polveri per ball milling

In letteratura sono descritte diverse procedure che prevedono uno o più passaggi per la miscela di ossidi nel mulino planetario ad alta energia per riuscire ad ottenere gli zirconati. La desiderabilità di questa procedura consiste nell'ottenimento di polveri intimamente miscelate fra loro (alcuni autori parlano di "attivazione meccano-chimica") con una granulometria tendenzialmente fine (meno di 10 μm). Gli svantaggi di tale procedura consistono intanto proprio nella dimensione molto piccola delle polveri ottenute, che richiede una successiva agglomerazione delle stesse per consentirne l'utilizzo per la termospruzzatura, e nella natura intrinsecamente discontinua del processo, che obbliga alla preparazione di diversi *batch* di polvere per ottenere il quantitativo desiderato.

Il mulino utilizzato in queste prove, ad esempio, è dotato di una camera di miscelazione di 500 ml, che consente la preparazione di 100-150 g di polvere per volta. Infine è necessario prestare particolare attenzione alla possibilità di inquinamento dei campioni da parte del materiale costituente la camera e i corpi (sfere) di macinazione, in questo caso acciaio.

Sono state utilizzate due diverse procedure di macinazione, differenti per le dimensioni delle sfere di macinazione (e quindi per le energie degli impatti):

Il primo trattamento di macinazione viene eseguito sulle polveri LZ2, cioè una miscela di La_2O_3 e ZrO_2 .

Nel mulino vengono messi 50g di polvere insieme a 110g di disperdente (glicole etilenico), con 750g di sfere in acciaio aventi un diametro di 1/4".

Le sfere sono messe in rotazione ad una velocità di 300 rpm ad intervalli di 10 minuti con l'alternanza del verso di rotazione.

Nel secondo trattamento l'unico parametro a cambiare è la dimensione delle sfere d'acciaio utilizzate, il cui diametro è di 1/2".

Per valutare l'influenza del tempo di macinazione sono stati prelevati dei campioni di polvere ad intervalli prestabiliti e sottoposti ad analisi XRD, previa calcinazione per 1 h a 1100°C al fine di deidrossilizzare la La_2O_3 e di eliminare le tracce del disperdente organico:

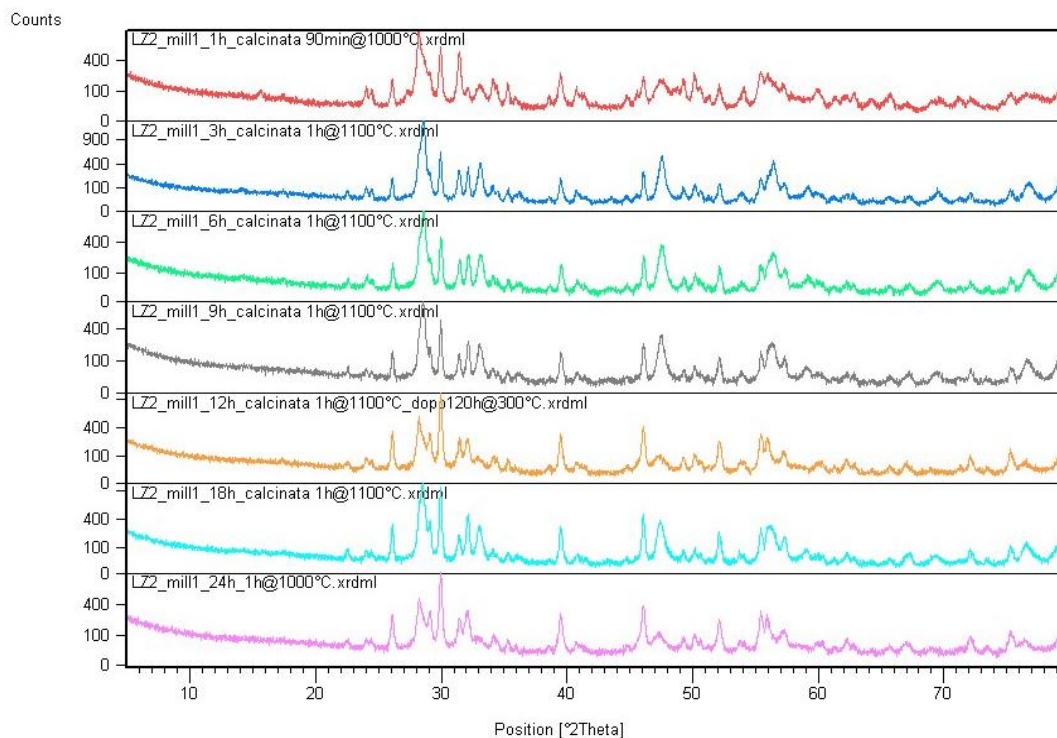


Figura 4.63 Polvere LZ2 sottoposta a macinazione mill1 per 1,3,6,9,12,18,24 h e calcinati per 1h @ 1000°C

Come evidenziato dai grafici non si nota una evoluzione apprezzabile della composizione all'aumentare dei tempi di macinazione.

L'utilizzo di sfere di diametro diverso ha avuto anch'esso un impatto praticamente trascurabile sulle poveri, viene mostrato il campione prelevato dopo 24 h, ma il risultato è analogo in tutti i casi:

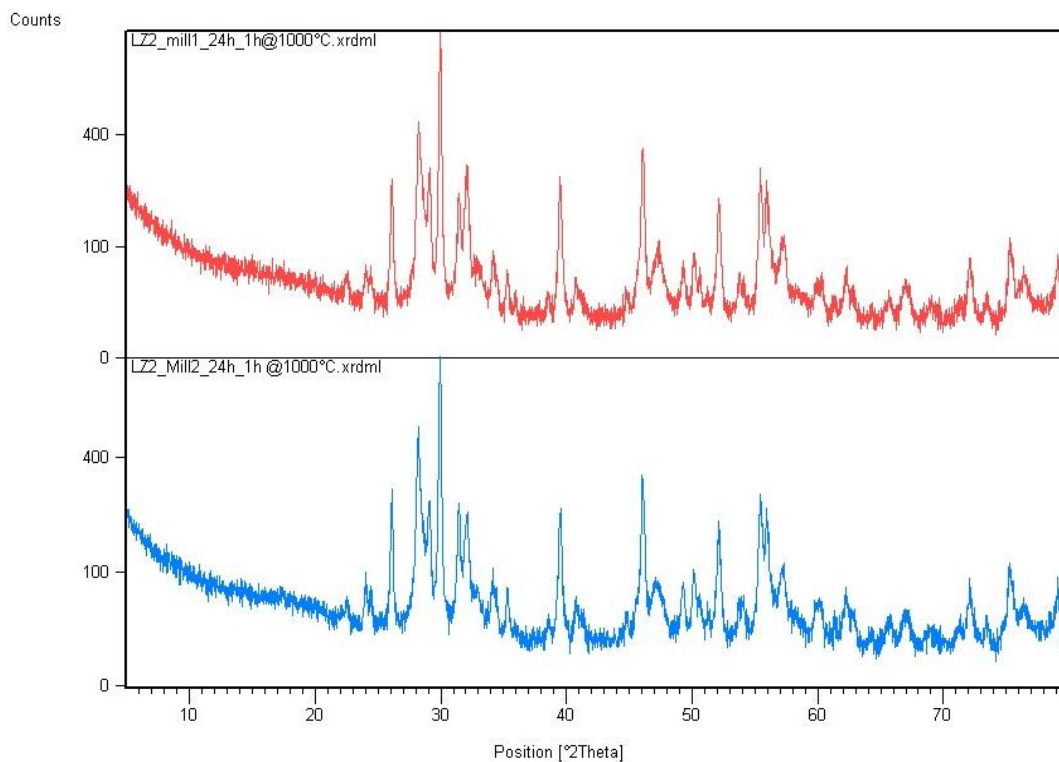


Figura 4.64 polvere LZ2 sottoposta a macinazione mill1 (sfere da ¼”) e mill2 (sfere da ½”) per 24 h e calcinata per 1h @ 1000°C

Per valutare la reattività delle polveri processate per *ball milling* si sono confrontati gli spettri XRD di un campione sottoposto a macinazione e poi trattato termicamente con altri campioni sottoposti a trattamenti termici a temperature analoghe. Gli intervalli evidenziati mostrano come il campione sottoposto a *ball milling* sia molto più reattivo dei campioni standard, mostrando un andamento più simile a quello di polveri sottoposte a trattamenti termici a temperature molto più elevate.

Il processo di macinazione risulta quindi essere efficace ai fini di diminuire le temperature necessarie per lo svolgimento delle reazioni, questo risultato potrebbe essere convenientemente sfruttato per abbattere i costi connessi con trattamenti termici ad elevate temperature, tenendo presenti le limitazioni già esposte connesse con la tecnologia del *ball milling*.

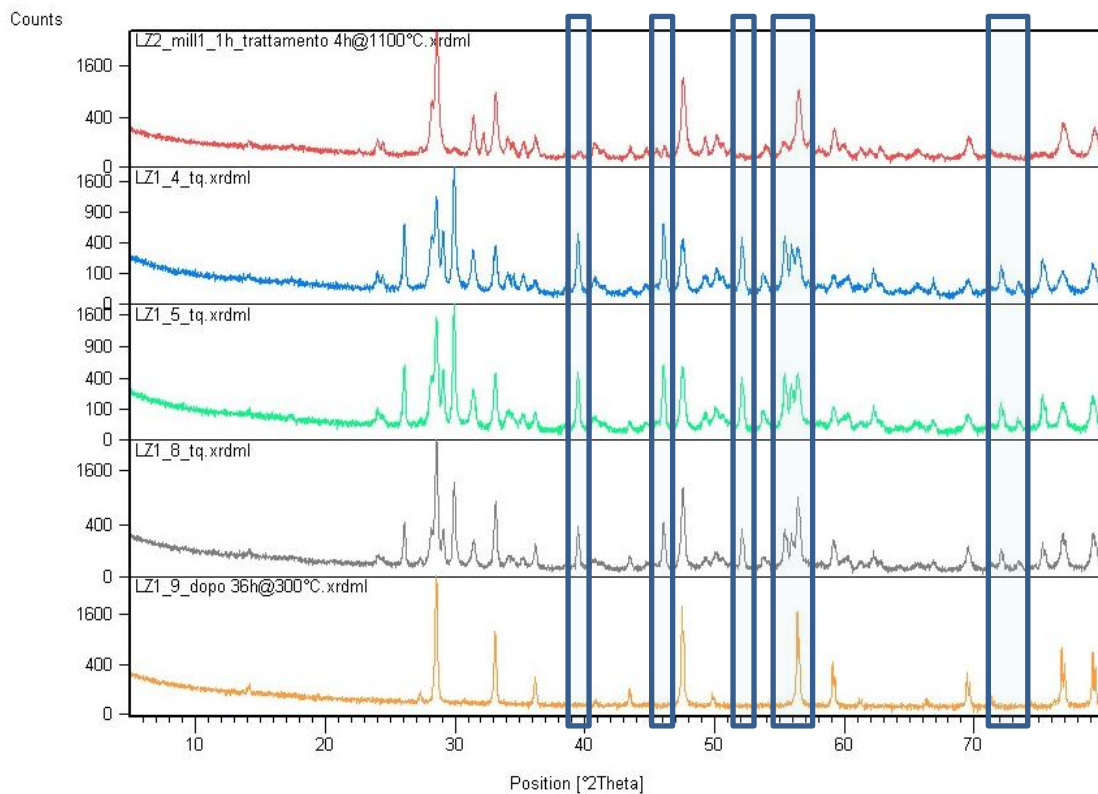


Figura 4.65 Mill 1h + TT 4h@1100 °C, TT 1h@1200 °C, TT 6h@1200 °C, TT 60h@1200 °C, TT 60h@1600 °C

Trattamenti termici

La parte già esposta della sperimentazione ha portato a stabilire che, per quanto concerne la valutazione XRD della reazione di formazione dello zirconato, sostanzialmente non c'è differenza tra le tecniche di miscelazione e agglomerazione delle diverse polveri e pertanto l'analisi che seguirà tratterà solamente le polveri *spray dried*.

L'analisi diffrattometrica prosegue con lo studio del comportamento delle polveri LZ1 e LZC1 al variare del trattamento termico, come riassunto dalla matrice sperimentale.

Variazione in funzione del tempo di trattamento

1200°C per 1/6/60 ore

LZ:

Già a 1200 °C c'è reazione a formare $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Come già detto non c'è presenza di idrossido di lantanio.

All'aumentare del tempo diventano meno evidenti i picchi degli ossidi.

Anche aumentando il tempo di trattamento fino a 60 ore non si riescono a trasformare completamente gli ossidi.

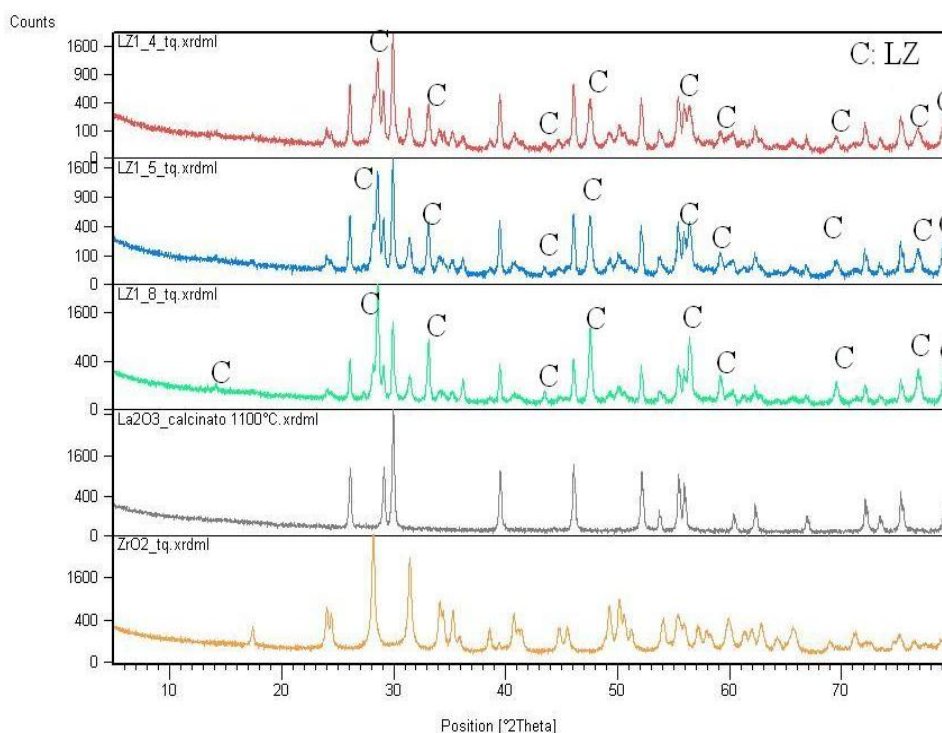


Figura 4.66 LZ1 sottoposto a trattamento termico a 1200°C per 1/6/60 ore

LZC:

Sono mostrati i campioni di polvere LZC1_4, LZC1_5 e LZC1_8, tutti e tre trattati alla temperatura di 1200°C.

Come si può notare nella figura seguente, i tre spettri sono completamente sovrapponibili.

Dai grafici si evince che il livello energetico a cui sono sottoposte le polveri è ancora insufficiente per poter completare la reazione degli ossidi costituenti i campioni, a prescindere dalle ore di trattamento termico.

Anche se i picchi di $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$ sono presenti, la temperatura di 1200°C risulta essere troppo bassa per ottenere uno spettro con soli picchi di zirconati di LZC.

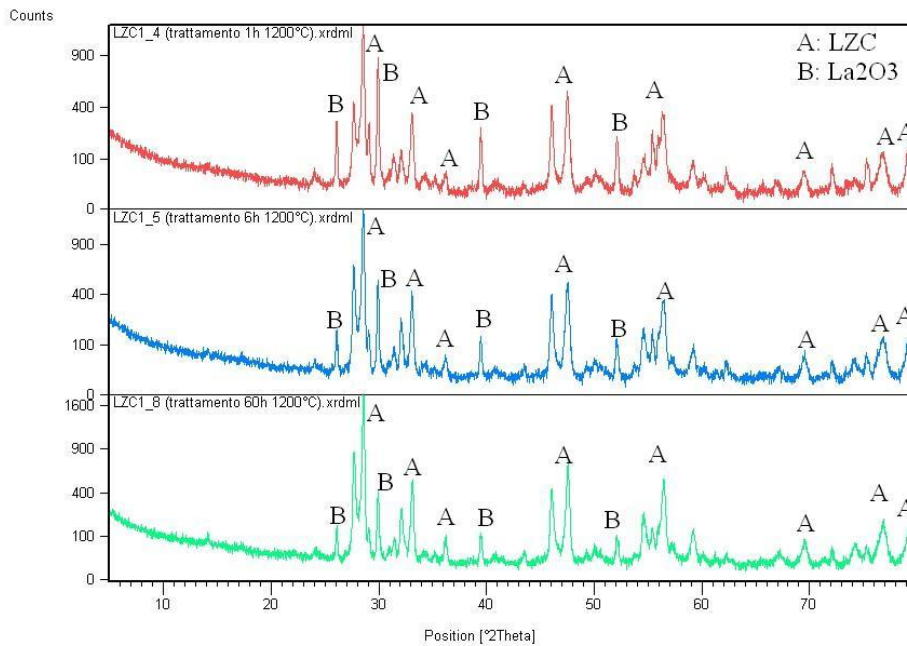


Figura 4.67 LZC1 sottoposto a trattamento termico a 1200°C per 1/6/60 ore

1400°C per 1/6/60 ore

LZ:

Aumentando la temperatura di trattamento fino a 1400 °C si riesce finalmente a far completare la reazione: sono necessarie in questo caso 60 ore con permanenza di tracce degli ossidi di partenza:

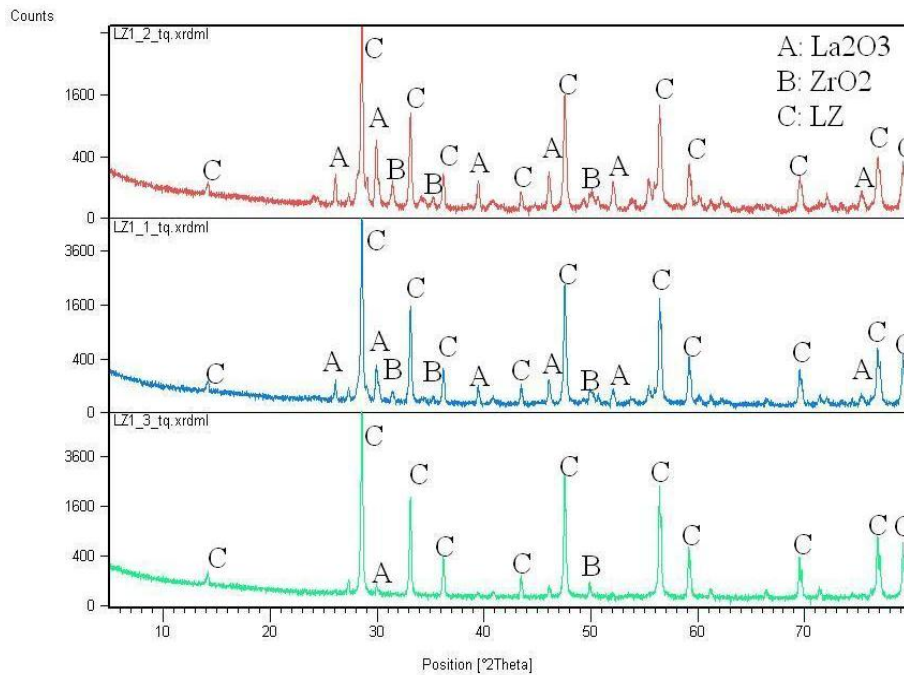


Figura 4.68 LZ1 sottoposto a trattamento termico a 1400°C per 1/6/60 ore

LZC:

Nel confronto a 1400°C si può notare anche qui una completa sovrapposizione degli spettri dei campioni LZC1_2, LZC1_1 ed LZC1_3.

A differenza del caso a 1200°C, in cui risultavano essere presenti degli ossidi non reagiti, gli spettri mostrano solamente i picchi di $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$: le polveri risultano essere molto più reattive se confrontate con quelle del $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

Da notare che lo spettro che fa riferimento al trattamento termico di 60 ore, presenta picchi decisamente più intensi rispetto agli altri, indice di una maggiore cristallinità del campione.

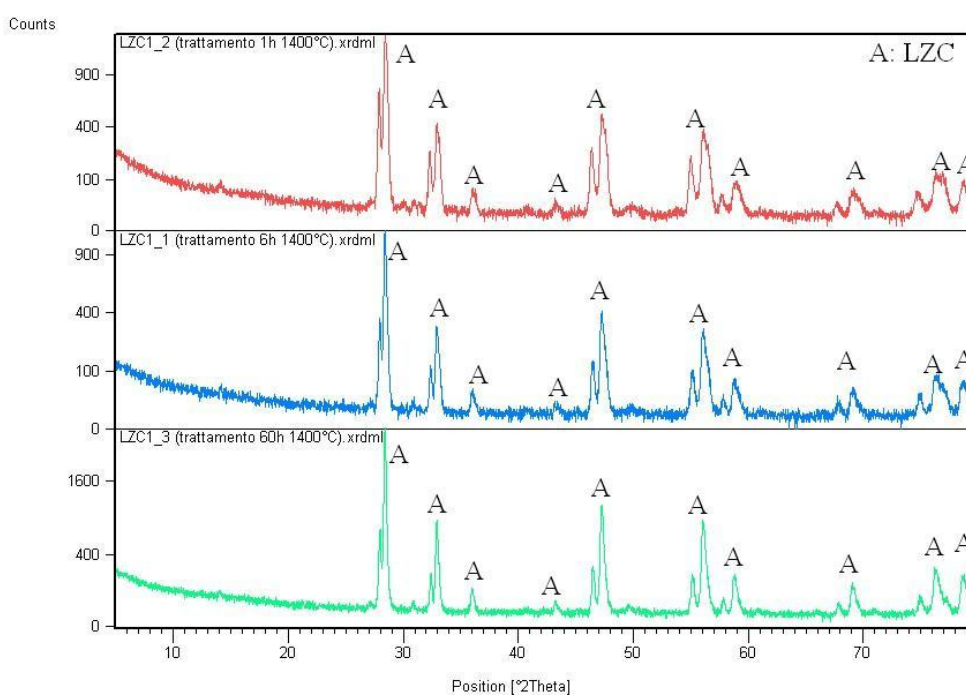


Figura 4.69 LZC1 sottoposto a trattamento termico a 1400°C per 1/6/60 ore

1600°C per 1/6/60 ore

LZ:

A 1600 °C la situazione è considerevolmente diversa: già dopo 1 ora di trattamento gli ossidi di partenza sono considerevolmente diminuiti, si può affermare che a 1600 °C e 6 h la formazione di $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ è praticamente completa.

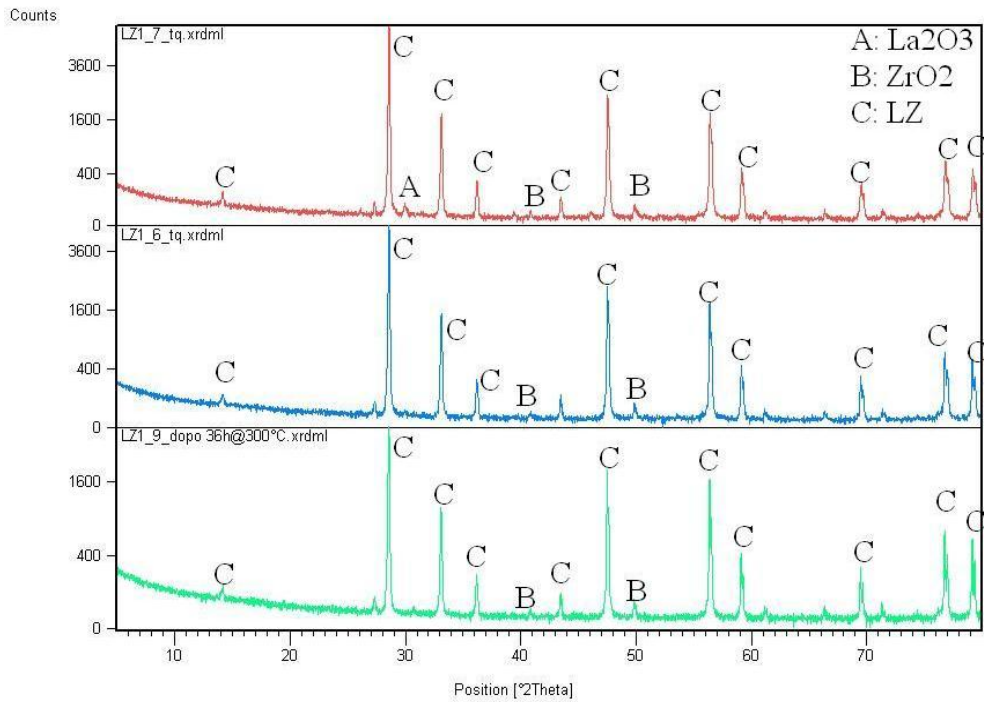


Figura 4.70 LZ1 sottoposto a trattamento termico a 1600°C per 1/6/60 ore

LZC:

L'ultimo confronto fra gli LZC è quello che mette in relazione i campioni trattati alla temperatura di 1600°C.

Come nelle precedenti situazioni, anche qui gli spettri risultano essere perfettamente sovrapponibili, in questo caso i picchi di tutte e tre le curve non presentano grandi differenze nei valori delle intensità.

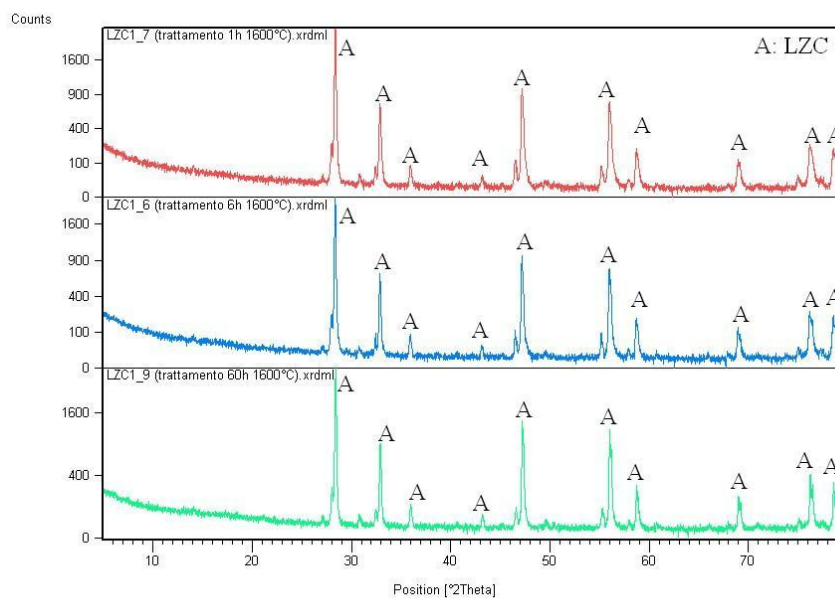


Figura 4.71 LZC1 sottoposto a trattamento termico a 1600°C per 1/6/60 ore

Preparazione polveri per deposizione

Sulla base dei risultati della sperimentazione esposta, sia per le polveri a base di ZrO_2 e La_2O_3 , che per quelle con l'aggiunta di CeO_2 , si sono scelti appropriati trattamenti termici allo scopo di depositare polveri in cui sia già avvenuta la reazione fra gli ossidi precursori (finalizzata alla formazione degli zirconati).

Sia per le polveri LZ che per LZC è stato scelto il trattamento di 6 ore a $1600^\circ C$, che come si è visto è risultato essere pienamente sufficiente allo sviluppo di zirconato senza la presenza residua dei vari ossidi.

A valle del trattamento in forno i campioni sono macinati in mortaio per essere frantumati. Infine le polveri sono state setacciate in modo tale da selezionare il materiale con granulometria compresa tra i 20 e i 100 μm , eliminando così quella parte di frazione fine ($< 20 \mu m$) non ideale per l'impiego nella termospruzzatura.

Le polveri così setacciate sono state sottoposte ad analisi granulometrica per determinare l'effettiva dimensione media delle particelle.

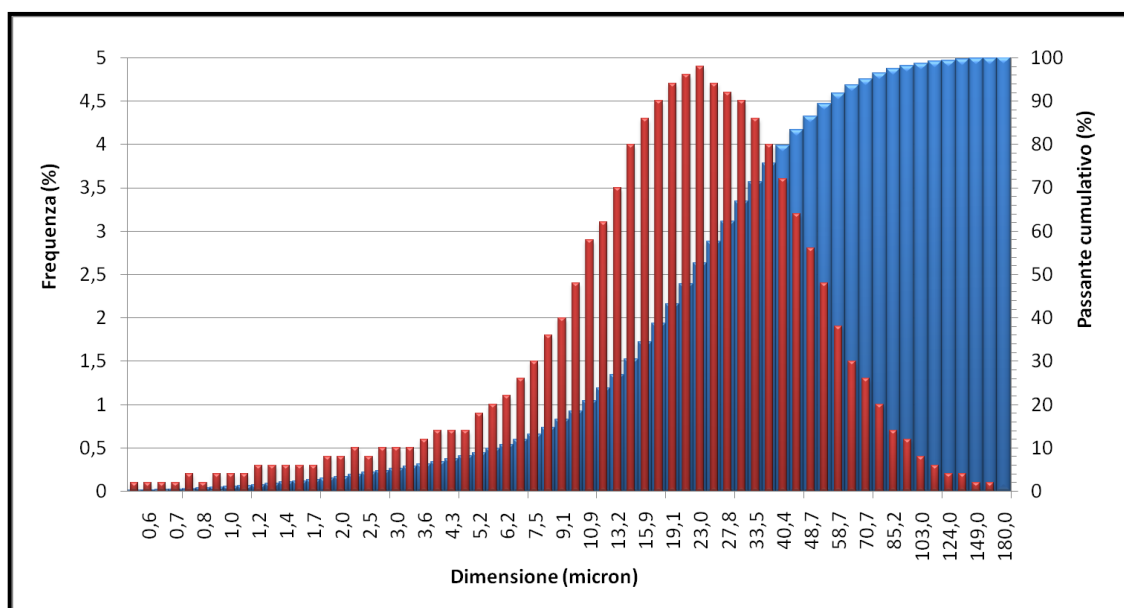


Figura 4.72 granulometria delle polveri LZ1_6 dopo setacciatura

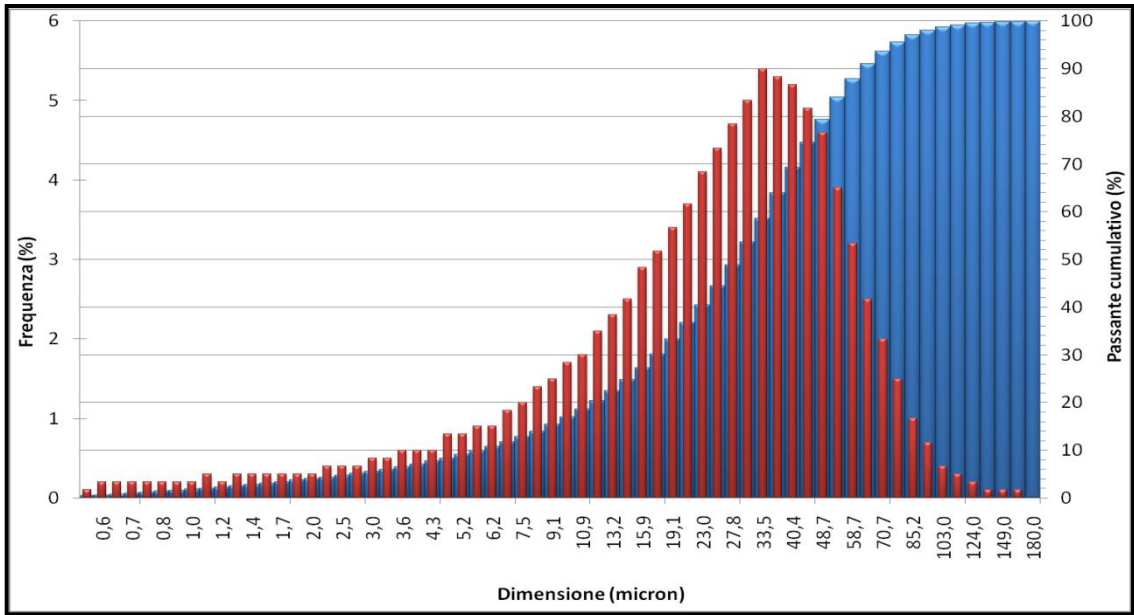


Figura 4.73 granulometria delle polveri LZC1_6 dopo setacciatura

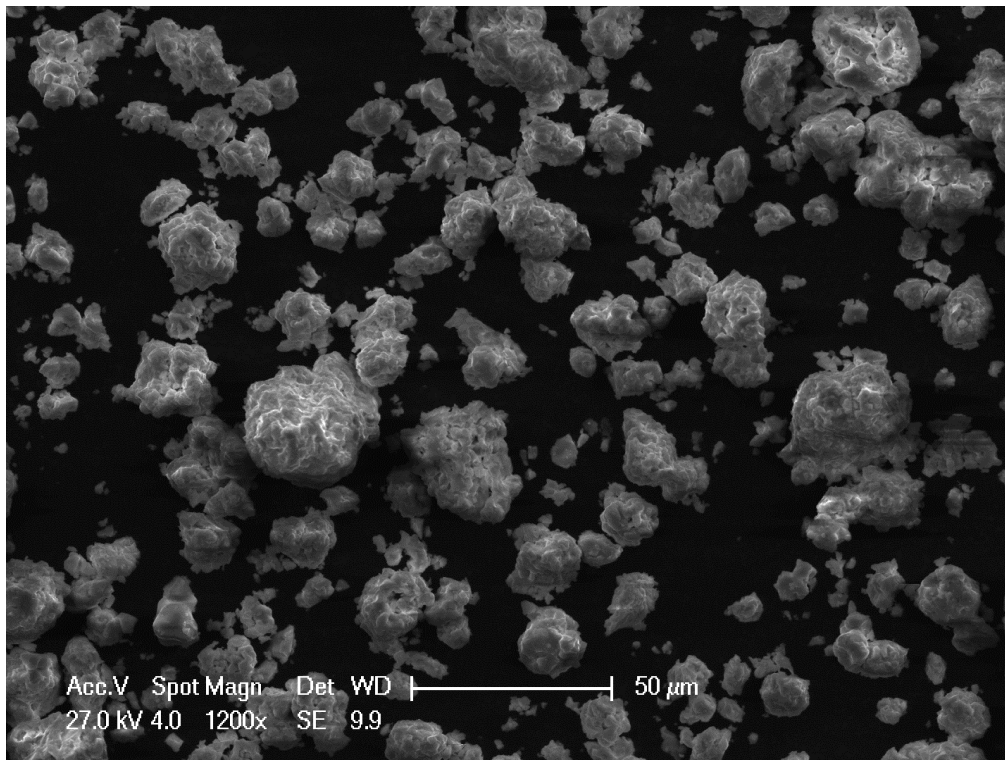


Figura 4.74 polveri LZ1_6 SE generale 1200x

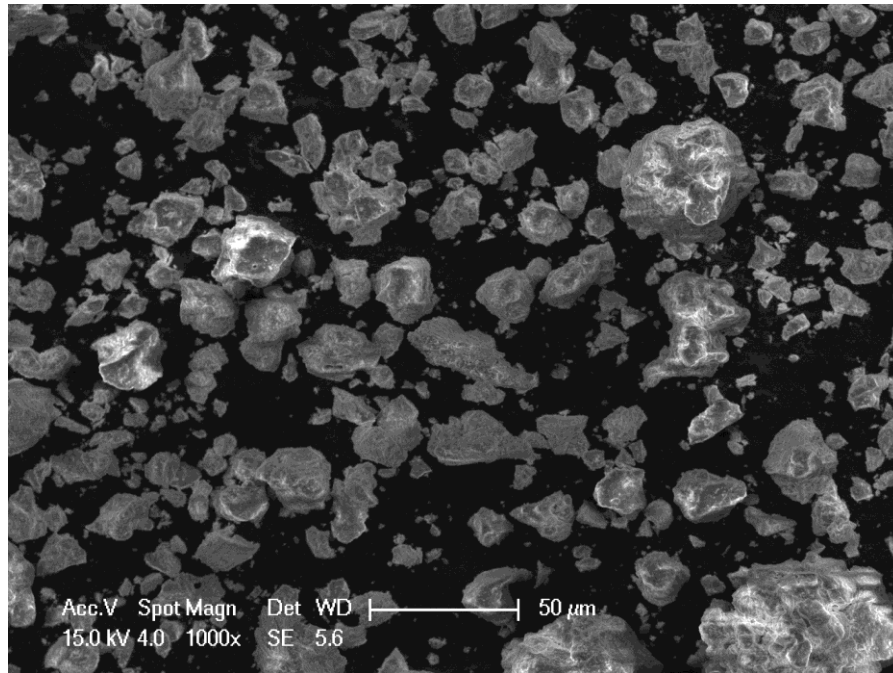


Figura 4.75 polveri LZC1_6 SE generale 1000x

Le immagini SEM (sia di polveri LZ che LZC), mostrano come le polveri frantumate abbiano dimensioni analoghe a quelle di partenza: ciò indica che la sinterizzazione sia avvenuta essenzialmente all'interno delle particelle piuttosto che tra una particella e l'altra. Inoltre la forma delle particelle rimane approssimativamente sferica anche dopo frantumazione, ciò è confermato dalla buona scorrevolezza mostrata dalle polveri nel sistema di iniezione dell'impianto CAPS.

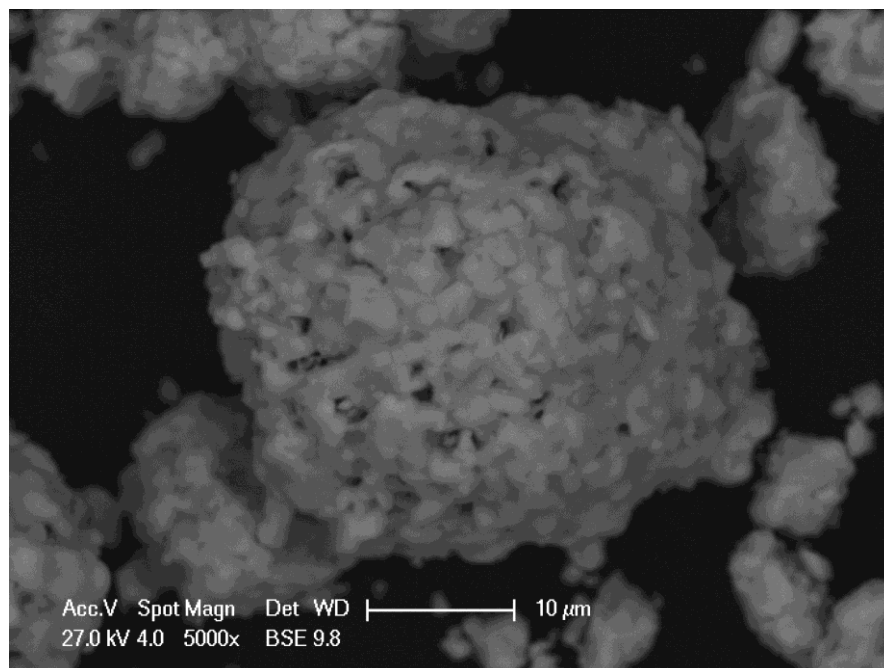


Figura 4.76 BSE particolare 5000x di LZ1_6

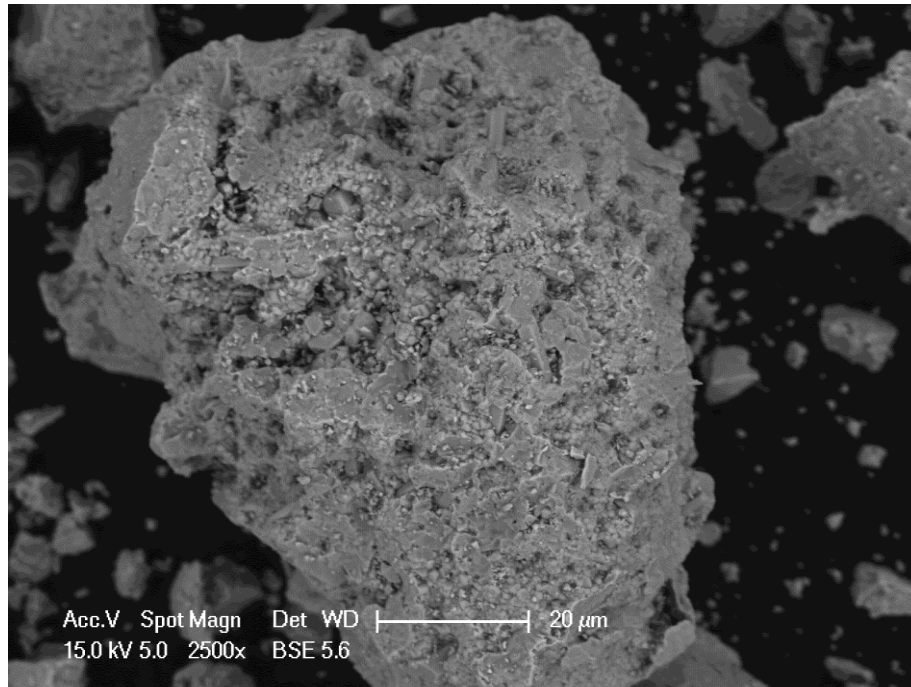


Figura 4.77 BSE particolare 5000x di LZC1_6

Infine le immagini BSE mostrano la sostanziale omogeneità a livello composizionale delle polveri, con gli elementi relativi ai granuli delle polveri di partenza non distinguibili, ulteriore testimonianza della avvenuta reazione tra gli ossidi.

Realizzazione dei rivestimenti

I rivestimenti sono stati realizzati presso il CSM S.p.A. con un impianto CAPS (*Controlled Atmosphere Plasma Spray*): questo impianto è costituito da una camera isolata nella quale è possibile selezionare l'atmosfera. Dentro la camera di deposizione si trova la torcia montata su un robot che ne consente i movimenti. Il robot ha un braccio con 5 gradi di libertà. Il substrato da rivestire è posto su un supporto che può a sua volta girare intorno all'asse verticale.

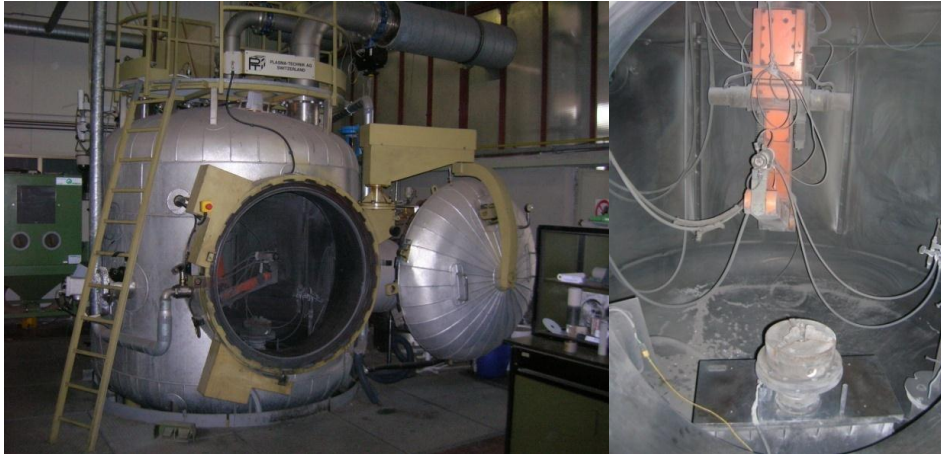


Figura 4.78 impianto CAPS del CSM S.p.a. con primo piano della torcia di deposizione

I substrati utilizzati sono piastrine in acciaio sabbiato prima della deposizione. Si è proceduto preventivamente a depositare su tutti i campioni, tramite HVOF, uno strato da 50 μm di *bond coat* a base M-CrAlY.

La matrice sperimentale delle deposizioni è stata realizzata cercando di indagare l'influenza sulle caratteristiche e proprietà dei rivestimenti di diverse parametri di processo: distanza di deposizione torcia/substrato, tipologia dei gas plasmogeni, composizione ed eventuale trattamento termico delle polveri.

Distanza di deposizione [mm]	Miscela Ar/H ₂		Miscela Ar/He	
	LZ_A 04/11 SD	LZC_B 03/11 SD	LZ_B 56/11_1 SD	LZC SD
70	LZ_D 83/11 SD-TT	LZC_D 92/11_2 SD-TT	LZ SD-TT	LZC SD-TT
	LZ SD	LZC_A 02/11 SD	LZ_C 56/11_2 SD	LZC SD
110	LZ_E 91/11 SD-TT	LZC_C 92/11_1 SD-TT	LZ SD-TT	LZC SD-TT

Tabella 4.14 Matrice delle deposizioni

Sono stati realizzati rivestimenti a partire da poveri agglomerate (LZ_A, LZ_B, LZ_C, LZC_A, LZC_B) e agglomerate e poi trattate termicamente (LZ_D, LZ_E, LZC_C, LZC_D)

Identificativo campione	LZ_A	LZ_B	LZ_C	LZ_D	LZ_E	LZC_A	LZC_B	LZC_C	LZC_D
Substrato	AISI 304 – 3mm								
Pulitura substrato	sabbatura								
Pressione camera	1 atm								
Tipologia polveri	LZ SD	LZ SD	LZ SD	LZ SD TT	LZ SD TT	LZ SD	LZ SD	LZC SD TT	LZC SD TT
Scheda deposizione	04/11	56/11-1	56/11-2	83/11	91/11	02/11	03/11	92/11-1	92/11-2
Distanza dal substrato (mm)	70	70	100	70	110	110	70	110	70
Numero passate	20								
Gas plasma (tipo/SLPM)	50 Ar 15.5 H ₂	30 Ar 60 He	30 Ar 60 He	50 Ar 15.5 H ₂	50 Ar 15.5 H ₂	50 Ar 15.5 H ₂	50 Ar 15.5 H ₂	50 Ar 15.5 H ₂	50 Ar 15.5 H ₂
Potenza plasma (kW)	41.9	37.8	37.8	41.9	41.9	38.2	41.9	38.2	41.9

Tabella 4.15 Parametri di deposizione

La matrice sperimentale non è completa perché durante le fasi di caratterizzazione alcune scelte per i parametri di processo (utilizzo dell'elio nella miscela plasmogena, bassa distanza di deposizione, polveri non trattate termicamente) si sono dimostrate meno promettenti in termini di qualità dei rivestimenti, si è deciso, quindi, di escluderle dalla sperimentazione.

Caratterizzazione dei rivestimenti

Spessore

Le misure condotte sui rivestimenti (*cross-section*, microscopio ottico 200x), mediante analisi di immagine su campioni preparati per metallografia, mostrano chiaramente come il campione realizzato a partire da polveri trattate termicamente si caratterizza da una resa di deposizione più che doppia rispetto agli altri, paragonabile ai rivestimenti YSZ rappresentanti lo stato dell'arte per le applicazioni in oggetto, pur senza ottimizzare i parametri di deposizione.

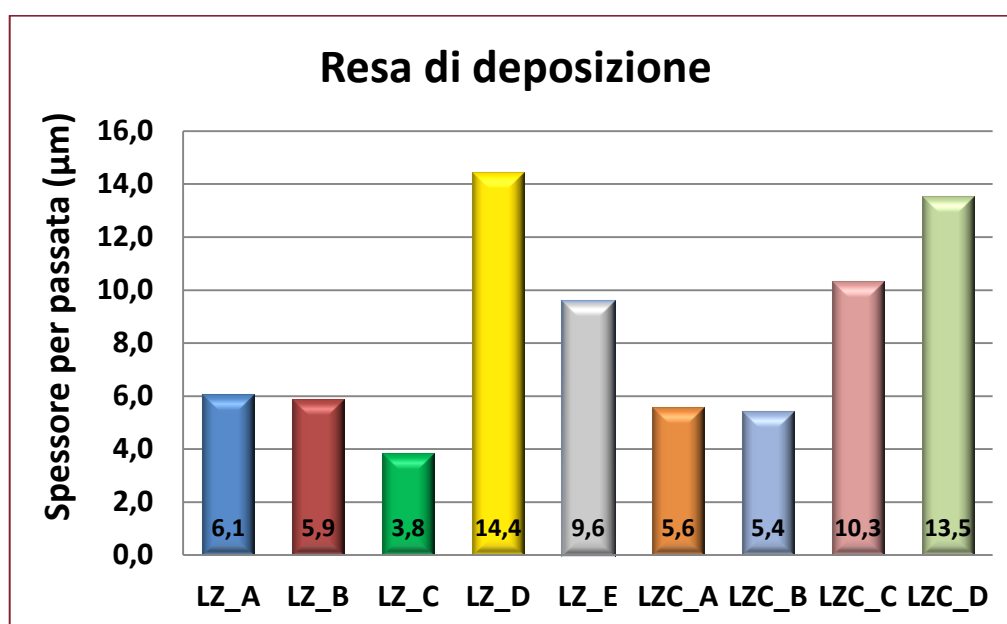


Figura 4.79 Resa di deposizione dei rivestimenti realizzati

Microdurezza

Una prima valutazione delle proprietà meccaniche dei rivestimenti realizzati è stata condotta mediante misure di microdurezza Knoop sulla sezione del rivestimento.

Le indentazioni sono state effettuate a diversi carichi, per tener conto dell'*indentation-size effect*, in direzione parallela all'interfaccia e approssimativamente al centro dello strato. L'imposizione del carico massimo dura 15 secondi con 5 secondi di durata per le rampe di carico e scarico.

Per ogni misura sono state utilizzate almeno 45 indentazioni.

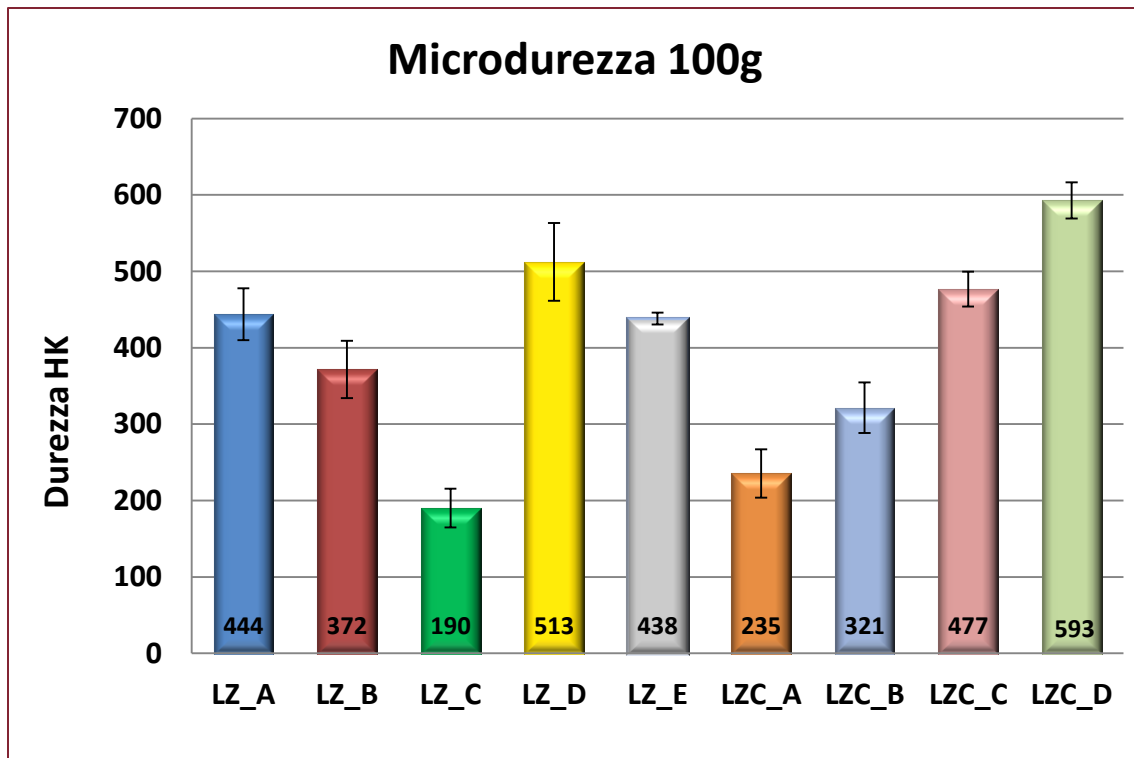


Figura 4.80 Microdurezza Knoop dei rivestimenti

Si evidenzia un maggiore durezza per ciò che riguarda i rivestimenti realizzati con una distanza di deposizione inferiore. Anche la presenza di idrogeno nella miscela di gas sembra migliorare la durezza. Infine si notano valori leggermente superiori per i rivestimenti realizzati utilizzando polveri trattate termicamente.

Analisi SEM-EDS

Nel presente lavoro sono state ottenute immagini morfologiche utilizzando sia il rilevatore degli elettroni secondari (SE) che dei retrodiffusi (BSE).

Sono state inoltre ottenute informazioni compositive tramite la tecnica EDS (spettroscopia a dispersione di energia).

LZ_A

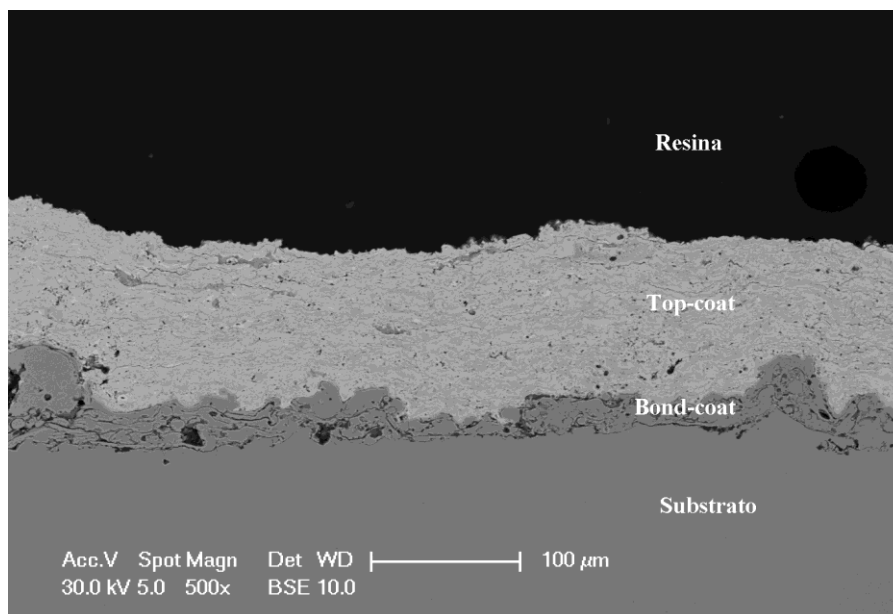


Figura 4.81 immagine BSE di LZ_A, 500x

La figura 4.98 rappresenta il rivestimento LZ_A analizzato con il rilevatore BSE (ad un ingrandimento di 500x), che permette di individuare la presenza di zone a diversa composizione chimica: com'è noto le zone più chiare sono composte da elementi più pesanti rispetto alle zone scure.

Si riconoscono chiaramente i diversi strati costituenti il rivestimento. Il *bond coat* non sembra essere di buona qualità.

Inoltre nel rivestimento si notano zone a diversa composizione, che indicano la presenza di *splat* fusi accompagnata da particelle non fuse.

Nella figura successiva è rappresentato un ingrandimento del rivestimento a 2500x sempre con il rilevatore BSE, accompagnato da una mappatura eseguita per mezzo del sistema EDS, dove vengono indicati gli elementi presenti in questa parte di rivestimento caratterizzata dalla presenza di particelle non fuse. La presenza di queste particelle è legata al processo di termodeposizione. Particelle non fuse o che abbiano risolidificato in volo possono rimbalzare contro il substrato o rimanere intrappolate fra gli *splat*, ai quali aderiscono male, provocando quindi con la loro presenza un aumento della porosità del rivestimento ed una sua minore coesione. Gli stessi effetti sono indotti dall'impatto di particelle non completamente fuse, che solidificano formando *splat* irregolari che non si sovrappongono in modo uniforme agli altri, causando la formazione di porosità all'interno del materiale.

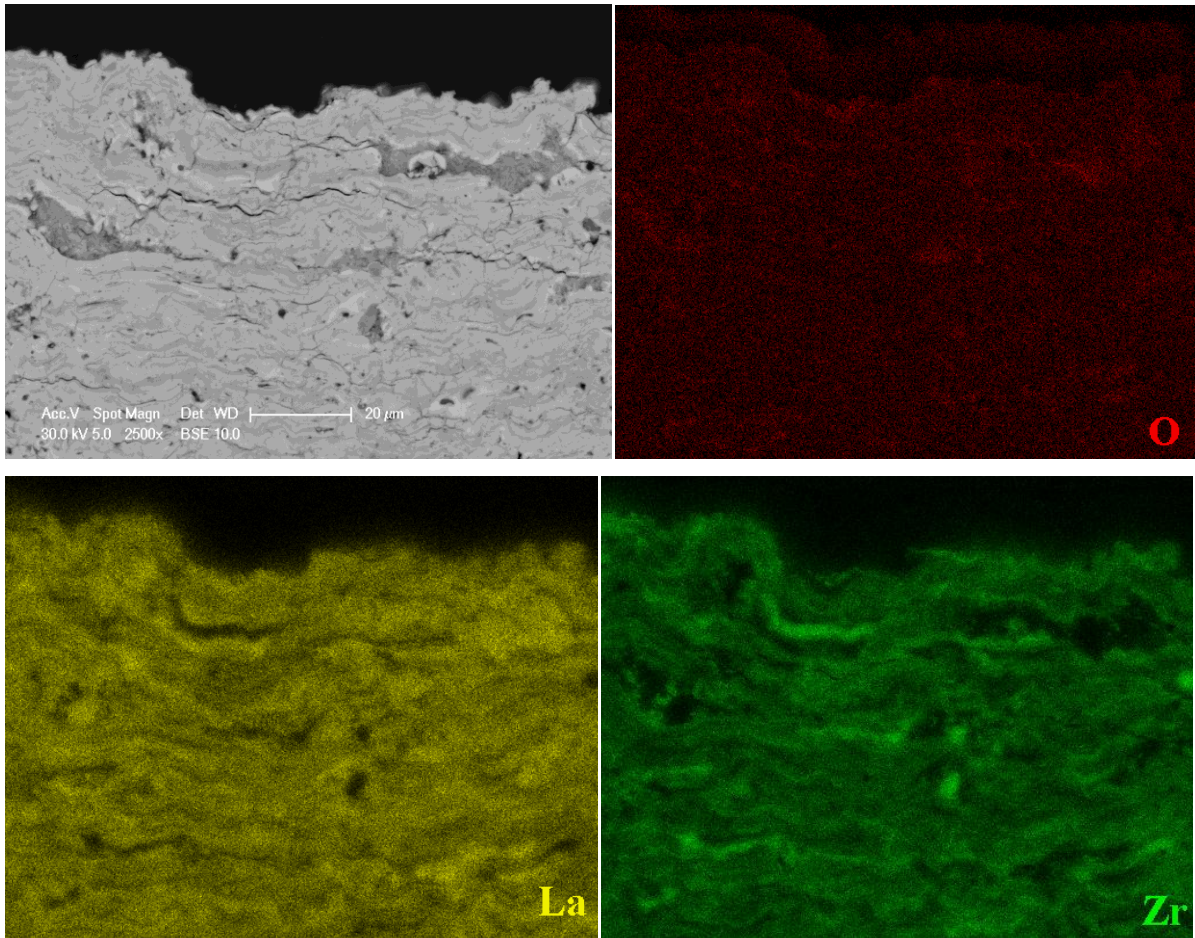


Figura 4.82 mappatura di una parte del rivestimento LZ_A

Nella Figura 4.83 è mostrato l'ingrandimento (2500x) di una particella non fusa, caratterizzata dal colore più scuro evidenziato dal rilevatore BSE; segue l'analisi quantitativa della stessa (Figura 4.84), il cui spettro EDS mette in evidenza come questa particella sia particolarmente ricca in lantanio.

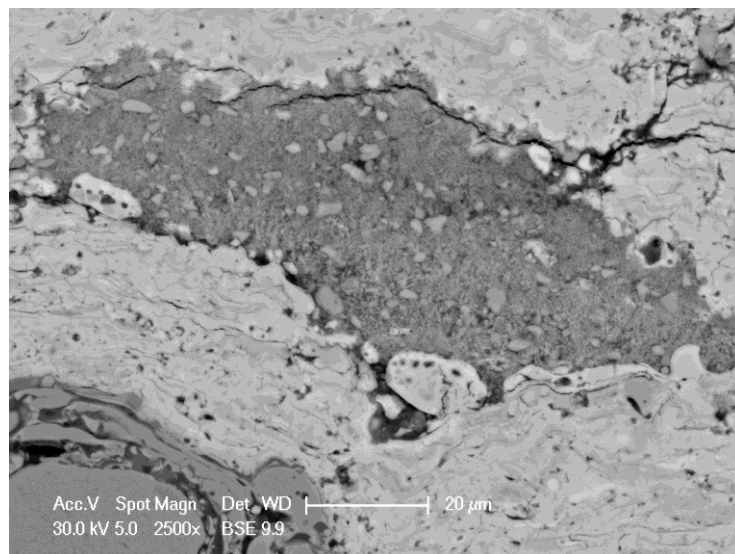


Figura 4.83 ingrandimento in BSE di una particella non fusa

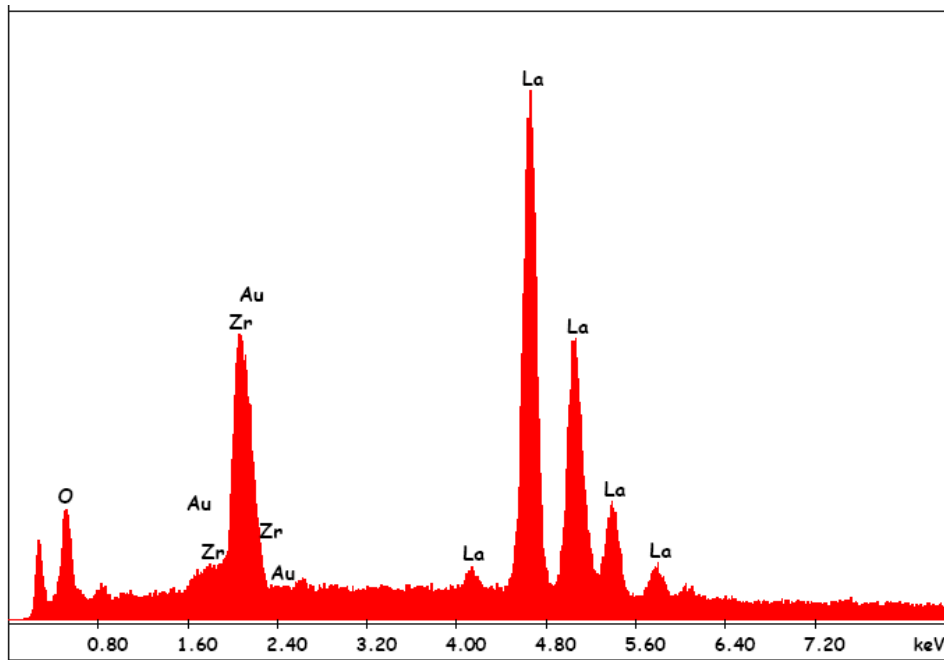


Figura 4.84 spettro EDS della particella non fusa

Elemento	At %
Zr	41.43
La	58.57
Totale	100

Tabella 4.16 composizione del non fuso

In Figura 4.85 infine lo spettro EDS relativo al rivestimento generale con la percentuale atomica dei vari componenti.

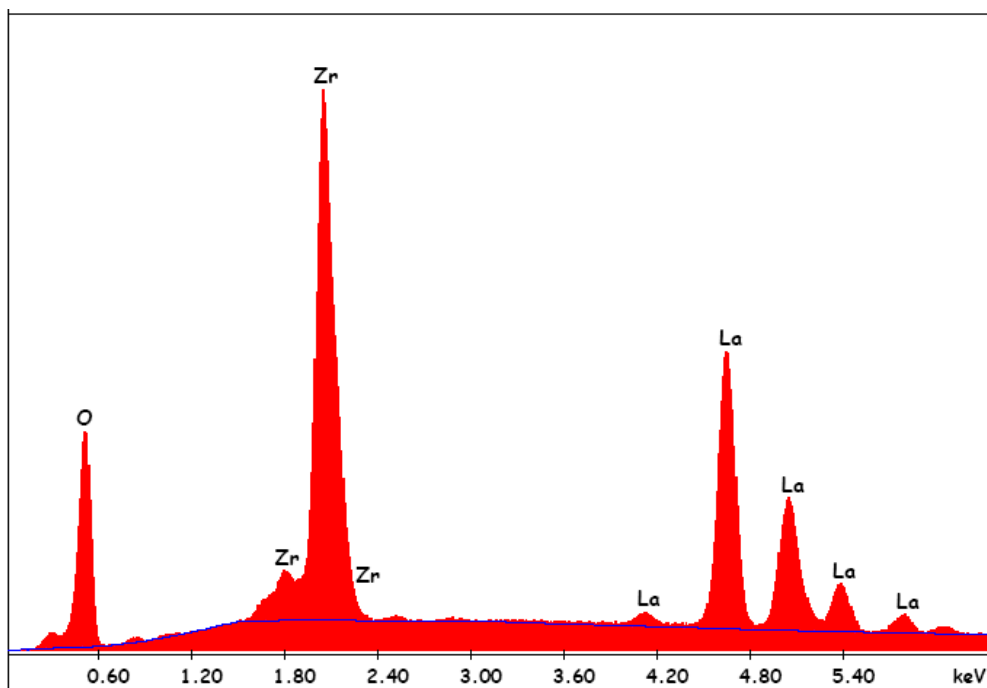


Figura 4.85 spettri EDS di LZ_A

Elemento	At %
O	65.70
Zr	20.54
La	13.75
Totale	100

Tabella 4.17 composizione di LZ_A

L'analisi quantitativa mostra come il rivestimento sia povero in lantanio: questo risultato, come ci si aspettava, evidenzia come la deposizione di polveri di La_2O_3 e ZrO_2 in rapporto stechiometrico non trattate termicamente, porti ad un rivestimento in cui la quantità di ossido di lantanio è sottostechiometrica e può arrivare addirittura ad un 14% in meno del giusto quantitativo di La, come dimostrato dai recenti studi eseguiti sui rivestimenti in zirconato di lantanio[8].

LZ_B

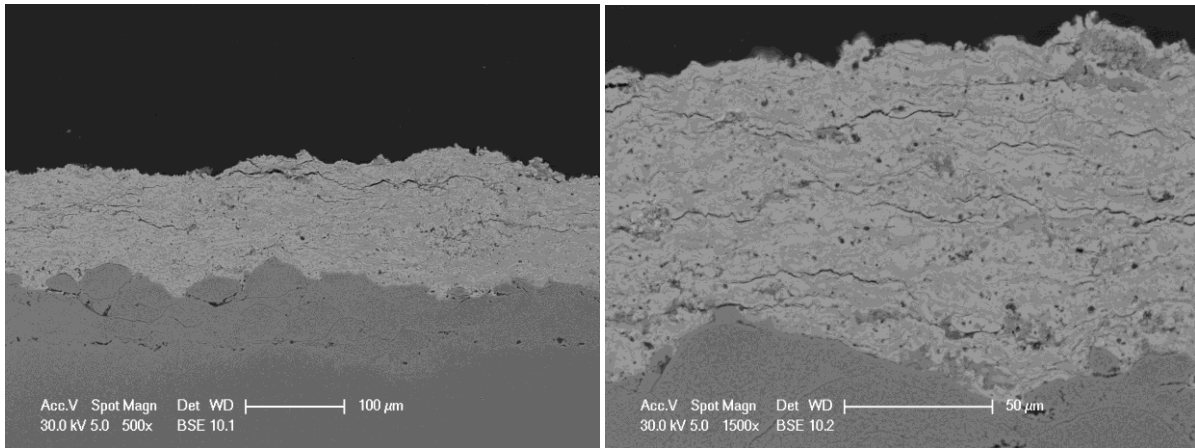


Figura 4.86 immagini BSE di LZ_B, 500x (sx) e 1500x (dx)

La figura di sinistra (Figura 4.86) mostra il rivestimento LZ_B visualizzato dal rilevatore BSE, con un ingrandimento pari a 500x. Si vede una buona adesione tra *top* e *bond coat*, anche se va segnalata la scarsa qualità dell'interfaccia tra substrato e *bond coat*.

L'ingrandimento del campione (Figura 4.86 –dx) mette in risalto la buona interfaccia tra i due strati del rivestimento. Mette anche in evidenza però la presenza di cricche parallele all'interfaccia. Questo tipo di struttura, tipica di un rivestimento realizzato con la tecnica del *plasma spray* (a differenza della tipica struttura colonnare dei rivestimenti realizzati in EB-PVD), se da un lato incrementa le proprietà isolanti del materiale, dall'altro può compromettere la resistenza del rivestimento portando al cedimento della struttura per delaminazione.

La Figura 4.87 mostra invece l'ingrandimento di particelle non fuse, che come mostra l'analisi quantitativa successiva (Tabella 4.18) risultano essere ricche di La (si è analizzato il non fuso più chiaro che si vede nella parte destra).

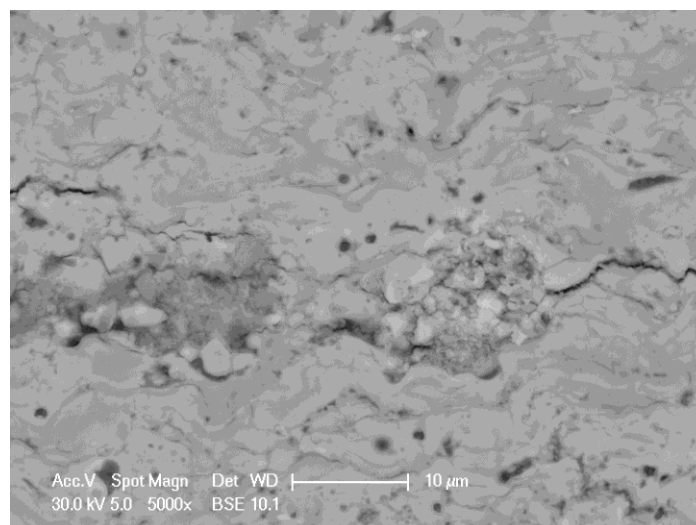


Figura 4.87 ingrandimento di particelle non fusa (5000x in BSE)

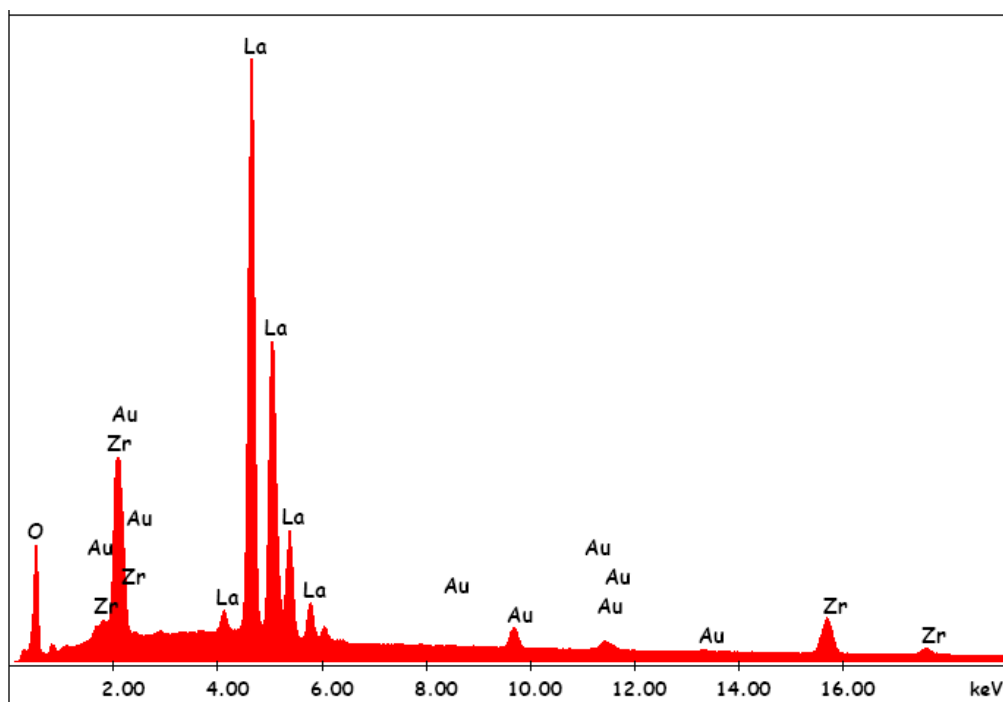


Figura 4.88 spettro EDS della particella non fusa

Elemento	At %
Zr	30.74
La	69.26
Totale	100

Tabella 4.18 composizione del non fuso

Si riporta infine l'analisi quantitativa del rivestimento nella sua completezza: in questo caso la percentuale atomica mostra come gli elementi O, La e Zr si trovino nelle giuste proporzioni rispettando la stechiometria dello zirconato $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

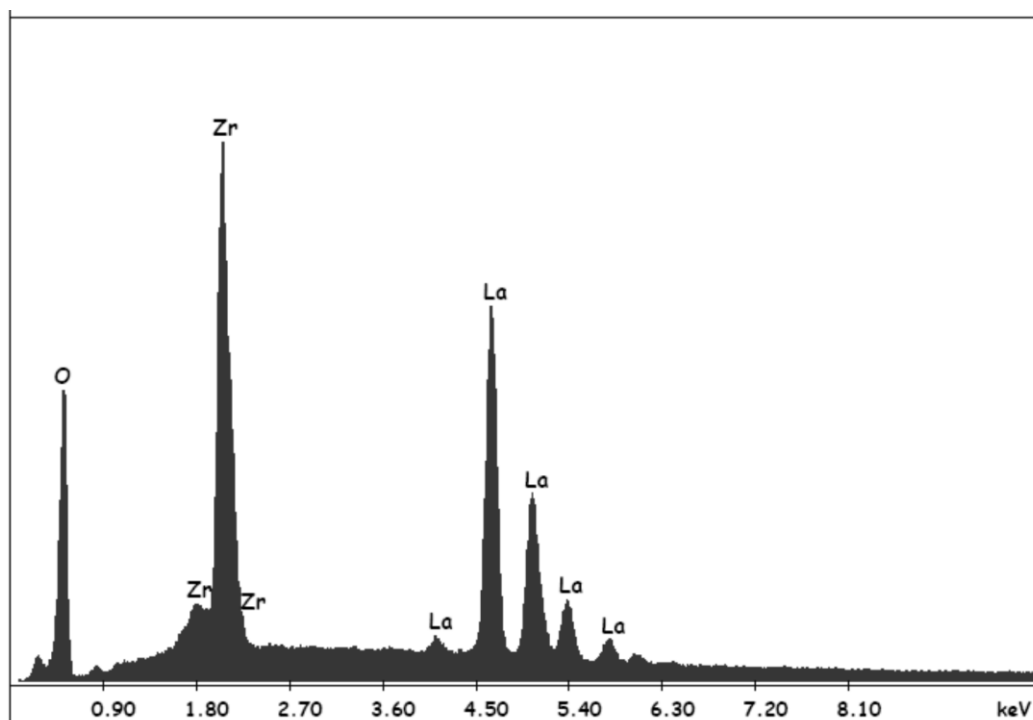


Figura 4.89 spettro EDS di LZ_B

Elemento	At %
O	66.65
Zr	17.26
La	16.09
Totale	100

Tabella 4.19 composizione di LZ_B

LZ_C

La Figura 4.90 rappresenta il rivestimento LZ_C analizzato con il rilevatore BSE (ad un ingrandimento di 500x). Come per il campione precedente, anche in questo caso si notano molte cricche parallele all'interfaccia *top-bond coat*, inoltre sono presenti numerose particelle non fuse. Una caratteristica positiva del rivestimento è la buona interfaccia tra *top* e *bond coat*.

L'analisi quantitativa mostra rispettata la stechiometria tra gli elementi O, Zr e La (Tabella 4.20).

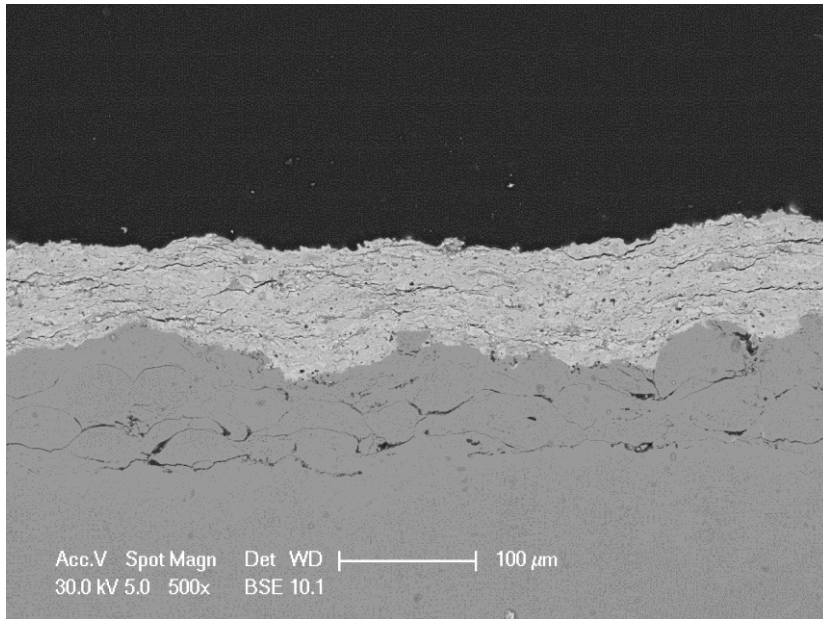


Figura 4.90 immagine BSE di LZ_C, 500x

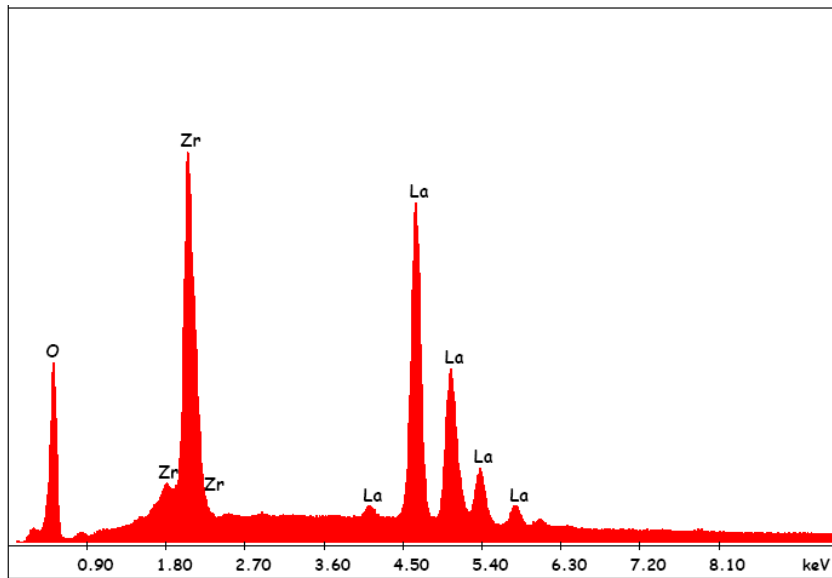


Figura 4.91 spettro EDS di LZ_C

Elemento	At %
O	61.62
Zr	19.14
La	19.24
Totale	100

Tabella 4.20 composizione di LZ_C

LZ_D

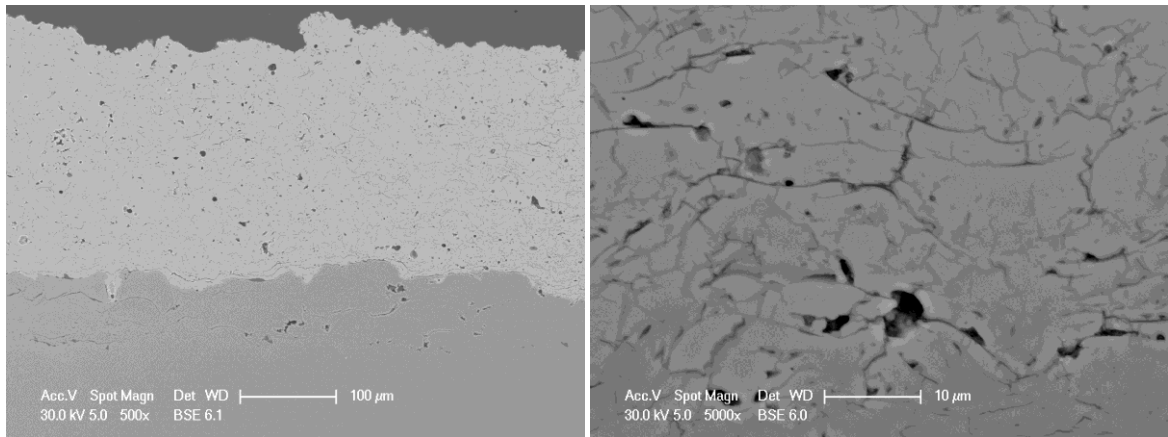


Figura 4.92 immagine BSE di LZ_D, 500x e 1500x

Viene ora mostrato un rivestimento realizzato con polveri sottoposte a preventivo trattamento termico: la Figura 4.92 mostra il campione LZ_D attraverso l'analisi del rilevatore BSE (500x, sx) con un ingrandimento a 5000x del *top coat* sulla destra. Questo rivestimento è stato realizzato depositando le polveri trattate termicamente LZ1_6, ed il miglioramento rispetto ai precedenti campioni è evidente: innanzitutto lo spessore è decisamente aumentato (circa 3 volte), indice dell'ottima riuscita del processo di termospruzzatura. Nell'ingrandimento si vede la tipica struttura lamellare dei rivestimenti realizzati con il processo di *plasma spray*; inoltre non si nota la presenza di particelle non fuse, fenomeno sempre presente negli altri campioni da polveri non trattate termicamente prima della deposizione.

L'analisi quantitativa (Tabella 4.21) mostra un impoverimento di lantanio a seguito della deposizione delle polveri, ma i rapporti stechiometrici tra i diversi elementi possono considerarsi in linea di massima rispettati.

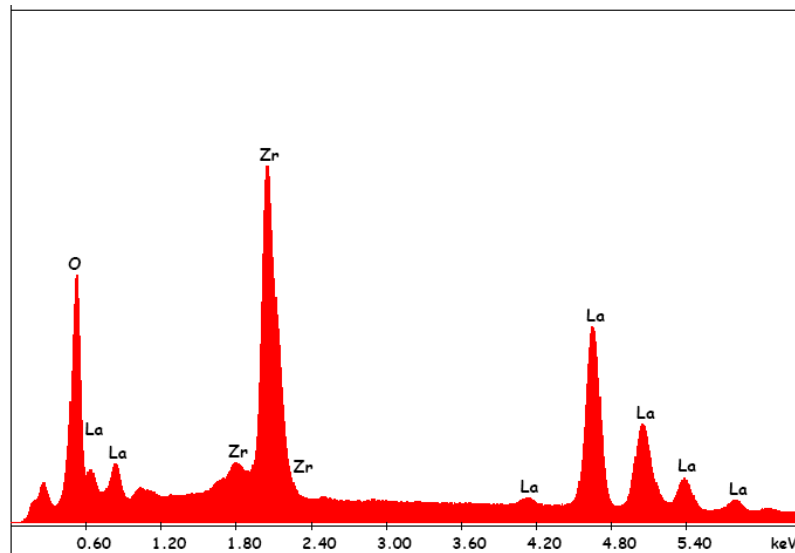


Figura 4.93 spettri EDS di LZ_D

Elemento	At %
O	73.79
Zr	15.04
La	11.17
Totale	100

Tabella 4.21 composizione di LZ_D

LZ_E

Anche il rivestimento LZ_E, come il precedente, è stato prodotto utilizzando le polveri trattate termicamente nella prima fase della sperimentazione (LZ1_6). Rispetto al caso precedente è stata modificata la distanza di deposizione, passata da 70 a 110 mm. Dalle micrografie SEM mostrate si evidenzia una discreta resa di deposizione, pur se inferiore a LZ_D, è una buona interfaccia tra gli strati del sistema. Aumentando gli ingrandimenti si nota la particolare struttura lamellare caratterizzata da un'estesa rete di microcricche su tutto il materiale.

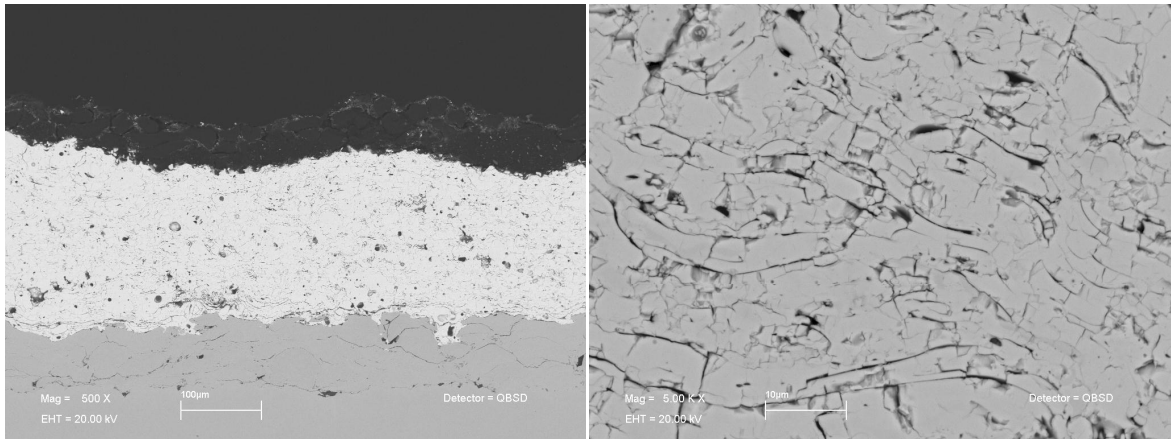


Figura 4.94 immagine BSE di LZ_E, 500x e 1500x

L'analisi elementare denota un quasi perfetto rispetto della stechiometria teorica.

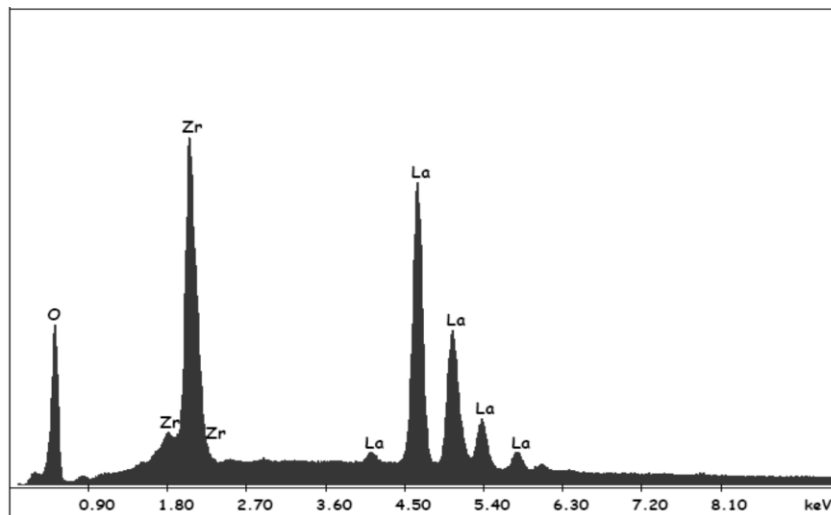


Figura 4.95 spettro EDS di LZ_E

Elemento	At %
O	64.14
Zr	17.40
La	18.47
Totale	100

Tabella 4.22 composizione di LZ_E

LZC_A

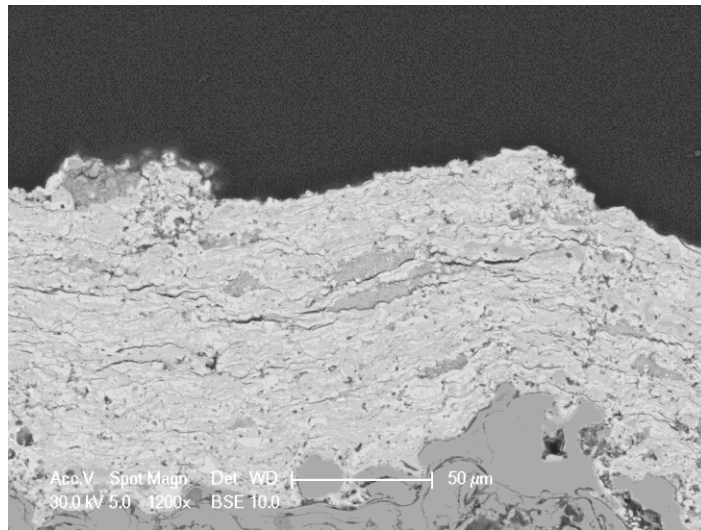


Figura 4.96 immagine BSE di LZC_A, 1500x

Il rivestimento LZC_A è stato realizzato spruzzando le polveri $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$ non sottoposte a trattamento termico. Analizzato dal rilevatore BSE (1500x), il campione appare abbastanza disomogeneo (Figura 4.96), con la presenza di molte particelle non fuse e di cricche parallele all'interfaccia.

Dall'analisi quantitativa (Tabella 4.23) il rivestimento appare povero in cerio e ricco in Zr rispetto al valore teorico.

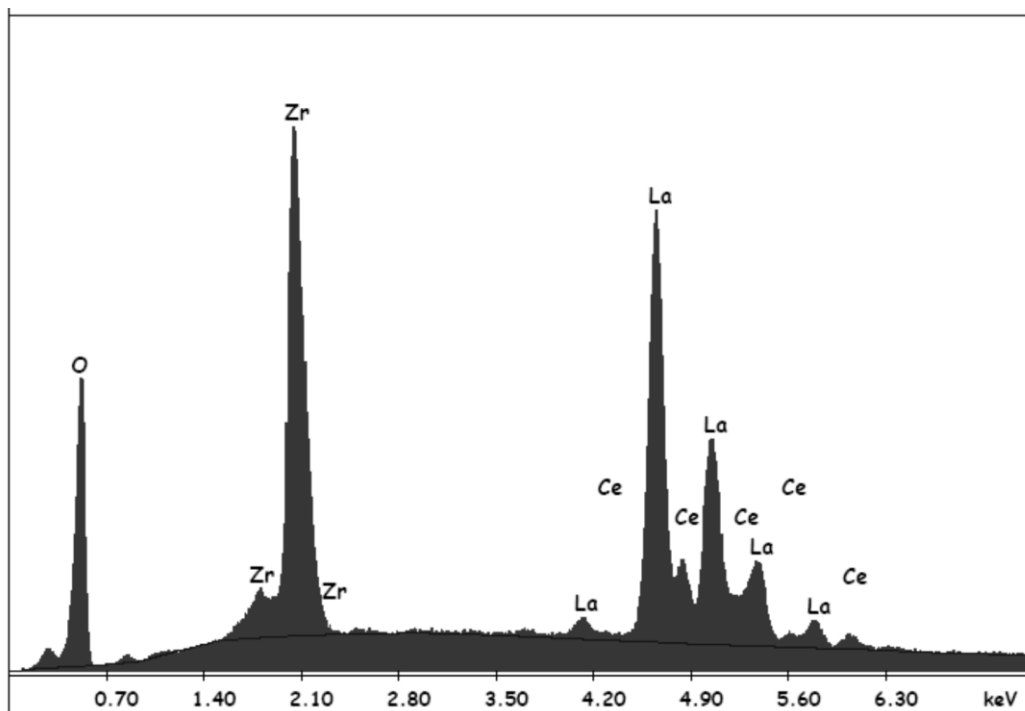


Figura 4.97 spettro EDS di LZC1_A

Elemento	At %
O	59.79
Zr	17.65
La	18.85
Ce	3.71
Totale	100

Tabella 4.23 composizione di LZC_A

LZC_B

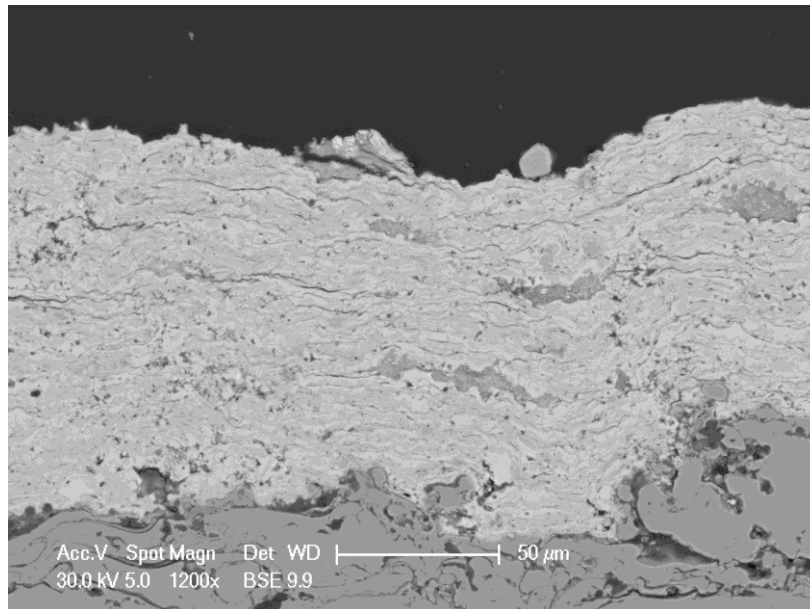


Figura 4.98 immagine BSE di LZC_B, 1200x

Anche il rivestimento LZC_B, analizzato dal rilevatore BSE (Figura 4.98) sembra essere abbastanza disomogeneo. Si nota la presenza di molte particelle non fuse.

Anche in questo caso dall'analisi quantitativa si nota un leggero impoverimento in lantanio e cerio (Tabella 4.24).

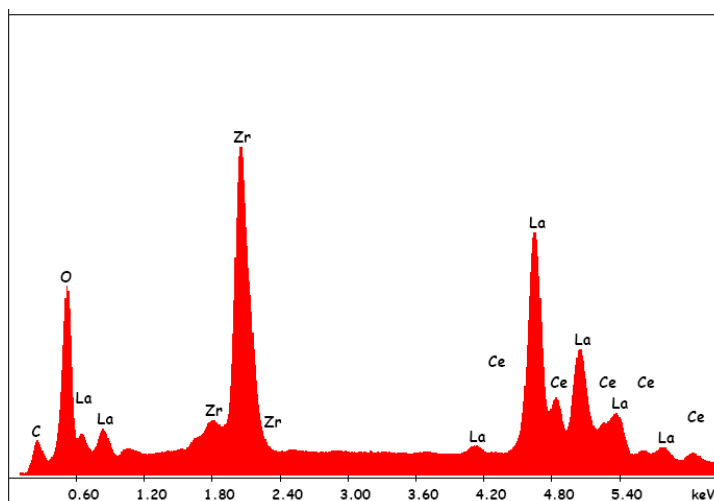
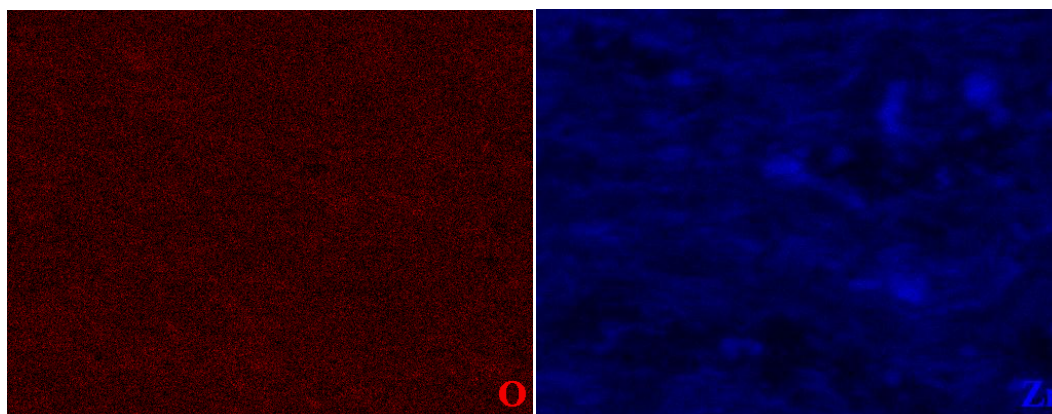


Figura 4.99 spettro EDS di LZC_B

Elemento	At %
O	59.79
Zr	17.65
La	18.85
Ce	3.71
Totale	100

Tabella 4.24 composizione di LZC_B

Si riporta inoltre la mappatura della parte rivestimento ricca di particelle non fuse (ingrandimento 3500x con il rilevatore SE), realizzata con il sistema EDS (Figura 4.100), dove viene indicata la presenza e la distribuzione dei singoli elementi all'interno del rivestimento.



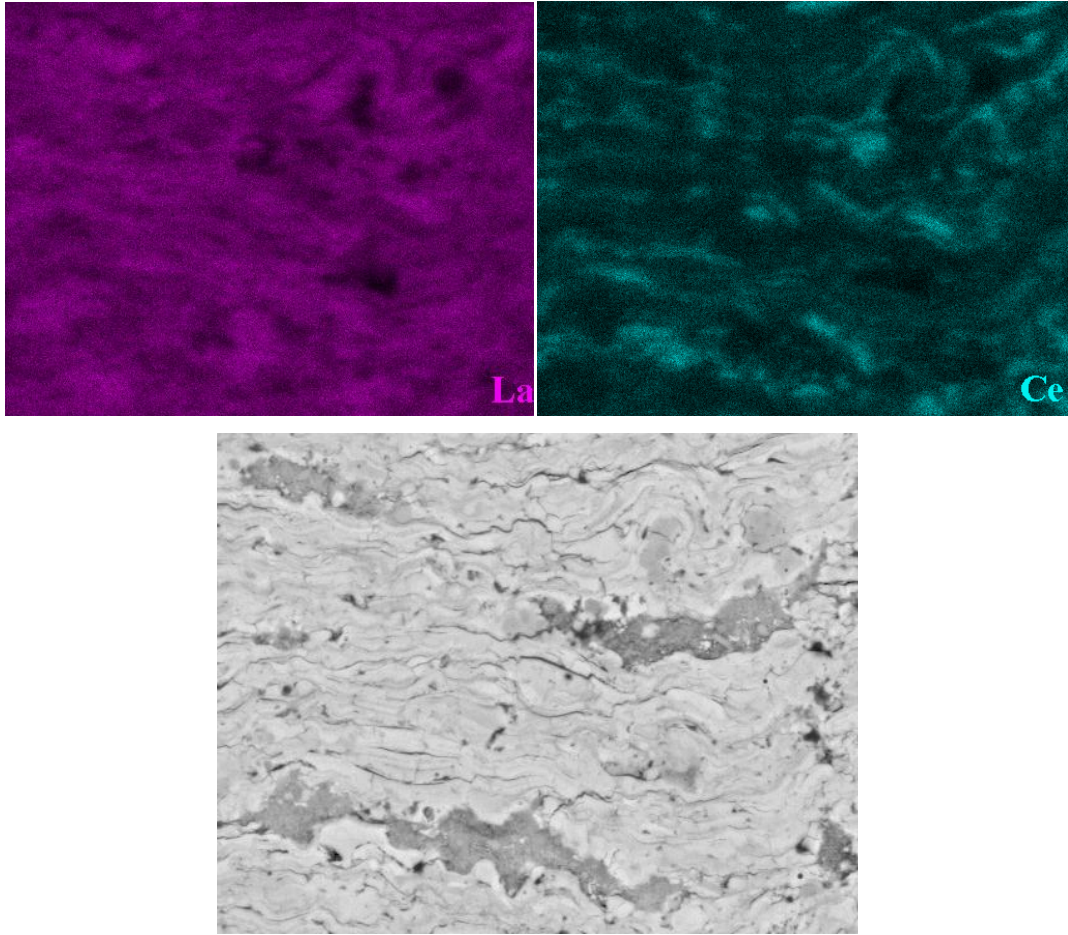


Figura 4.100 immagine SE con relativa mappatura EDS (sopra) di LZC_B

Come si vede dalla mappatura, le particelle non fuse sembrano essere ricche in lantanio e cerio.

LZC_C

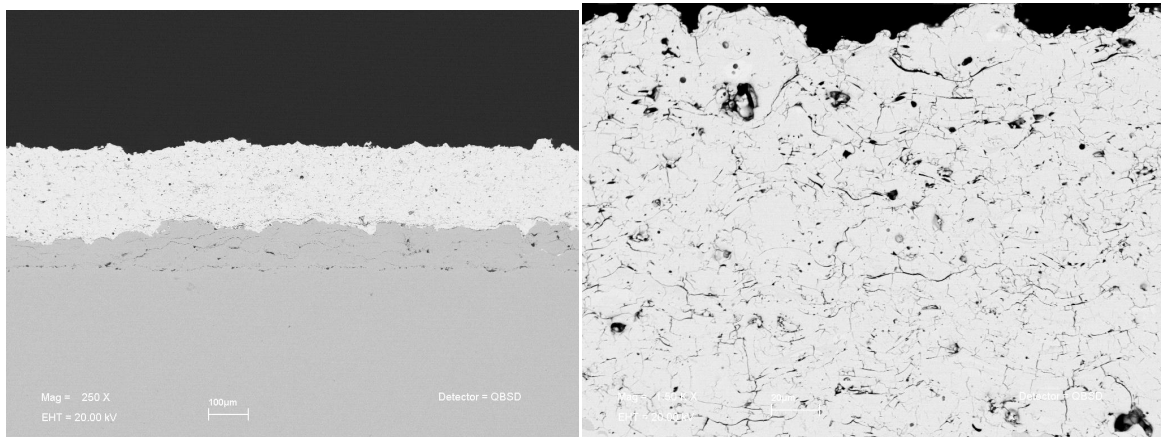


Figura 4.101 immagine BSE di LZC_C, 250x (sx) e 1500x (dx)

Il rivestimento LZC_C è stato realizzato a partire dalle polveri LZC1_6, quindi sottoposte a trattamento termico. Il campione appare abbastanza omogeneo (Figura 4.101), non si notano particelle non fuse. Inoltre lo spessore del *top coat* appare decisamente più consistente rispetto ai casi precedenti.

Il rivestimento, tuttavia, appare decisamente poroso e con una consistente quantità di cricche interlamellari. L'interfaccia è di buona qualità.

I risultati dell'analisi EDS (Tabella 4.25) mostrano una composizione estremamente vicina a quella teorica.

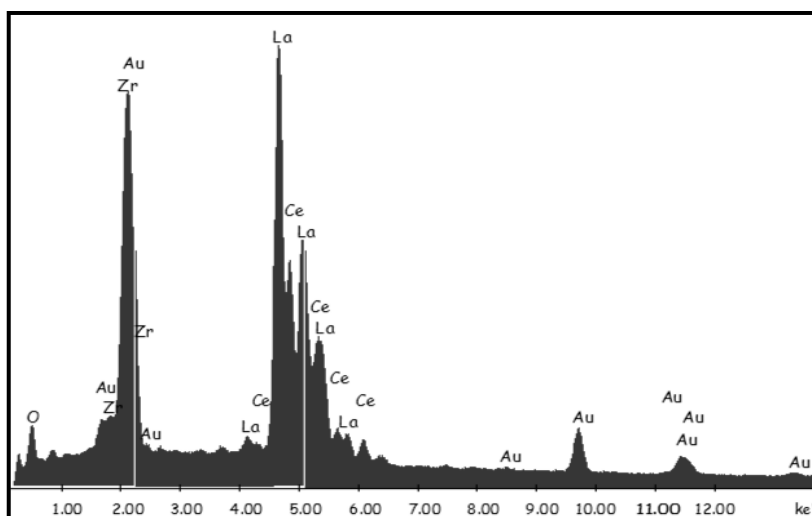


Figura 4.102 spettro EDS di LZC_C

Elemento	At %
O	64.42
Zr	14.00
La	17.49
Ce	4.09
Totale	100

Tabella 4.25 composizione di LZC_C

LZC_D

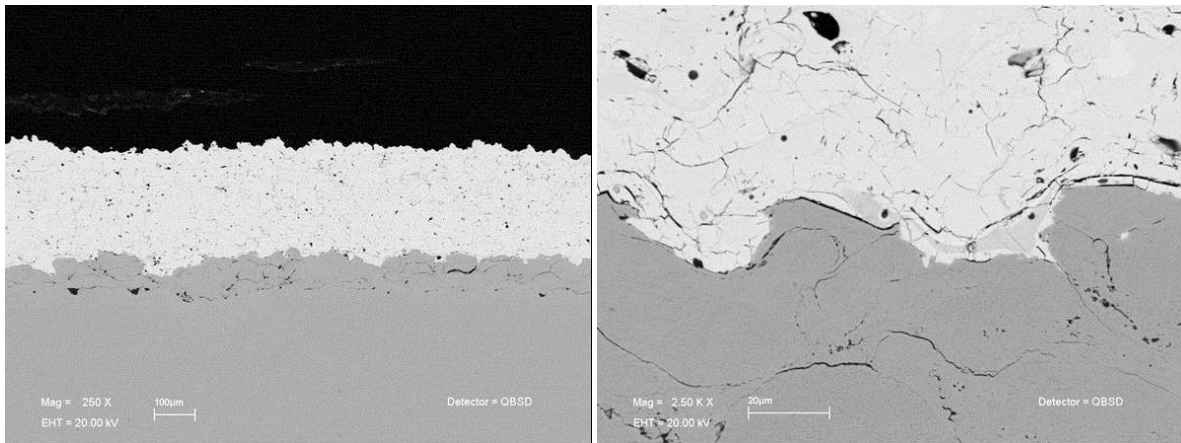


Figura 4.103 immagine BSE di LZC_D, 250x (sx) e 2500x (dx)

Il rivestimento LZC_D è stato realizzato, come il precedente, a partire dalle polveri trattate termicamente. Rispetto al caso precedente diminuisce la distanza di deposizione. Il campione appare decisamente omogeneo, con un buon impaccettamento fra le lamelle. Nell'immagine a maggiore ingrandimento si apprezza la buona qualità dell'interfaccia fra lo zirconato e lo strato di ancorante metallico sottostante.

La composizione (Tabella 4.26) del rivestimento rispetta in maniera pressoché perfetta la stechiometria attesa.

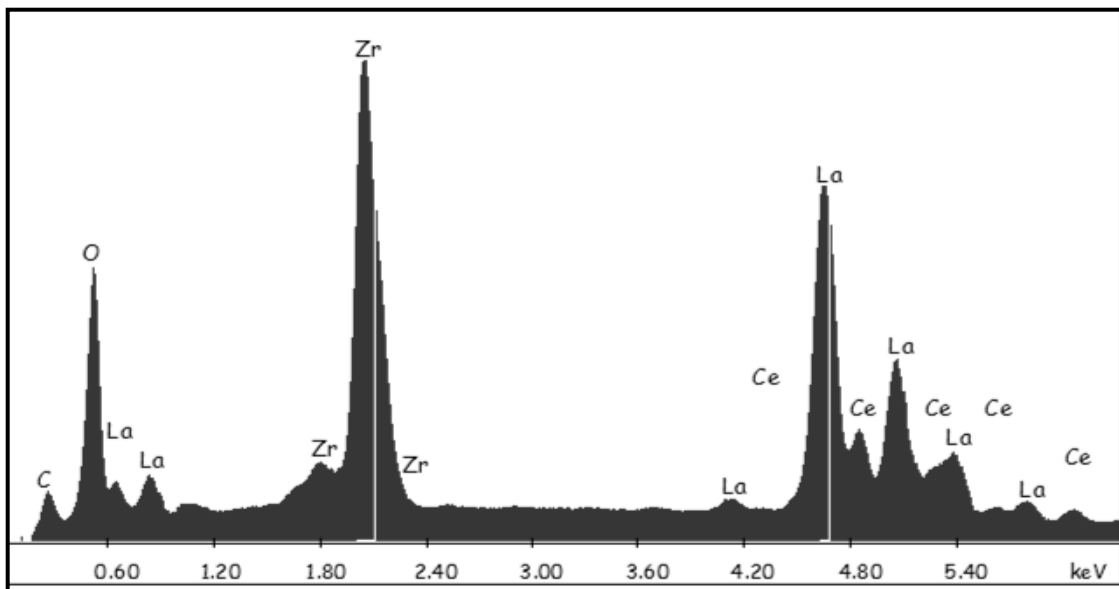


Figura 4.104 spettro EDS di LZC1_D

Elemento	At %
O	64.09
Zr	13.83
La	17.66
Ce	4.42
Totale	100

Tabella 4.26 composizione di LZC_D

Analisi XRD

Le analisi diffrattometriche ai raggi X sui rivestimenti ottenuti e sulle relative polveri di partenza hanno permesso di evidenziare alcune peculiarità dei materiali in esame.

Confrontando lo spettro di rivestimenti ottenuti a partire da polveri semplicemente agglomerate per *spray drying* con quello di un rivestimento realizzato a partire da polveri trattate termicamente (Figura 4.105) si nota immediatamente la maggiore cristallinità di quest'ultimo che presenta picchi netti e ben definiti, analoghi a quelli delle polveri dopo il trattamento termico. Questa caratteristica induce a considerare, per i rivestimenti realizzati a partire da polveri non TT, incompleta la formazione di zirconati durante la fase di spruzzatura, pur in presenza di picchi corrispondenti alla fase $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Questa caratteristica è estremamente negativa per questa tipologia di materiali, poiché la reazione si completerebbe in esercizio, con conseguente variazione di volume del rivestimento e inevitabile frattura dello stesso.

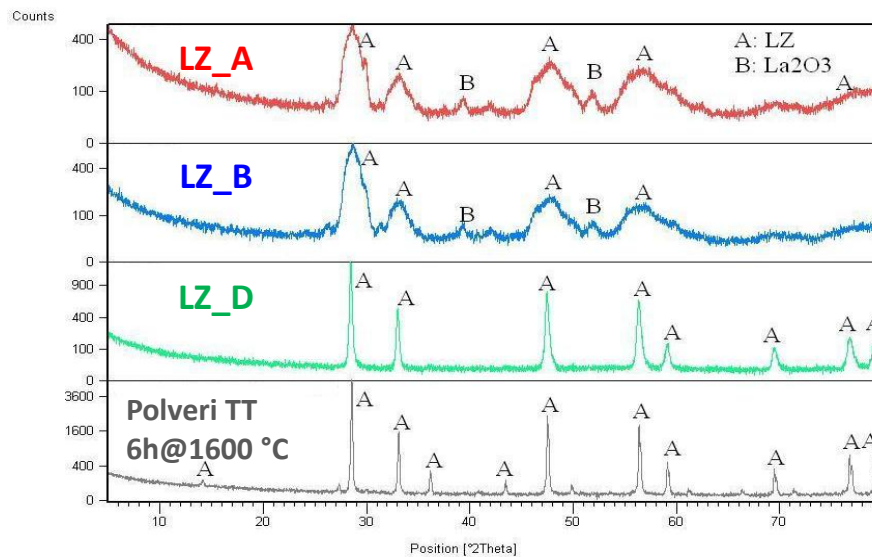


Figura 4.105 spettri XRD di rivestimenti LZ a partire da polveri TT e non. Cfr. con le polveri TT

Al contrario i rivestimenti realizzati con polveri trattate termicamente non mostrano affatto questo carattere, indipendentemente dai parametri di deposizione (Figura 4.106)

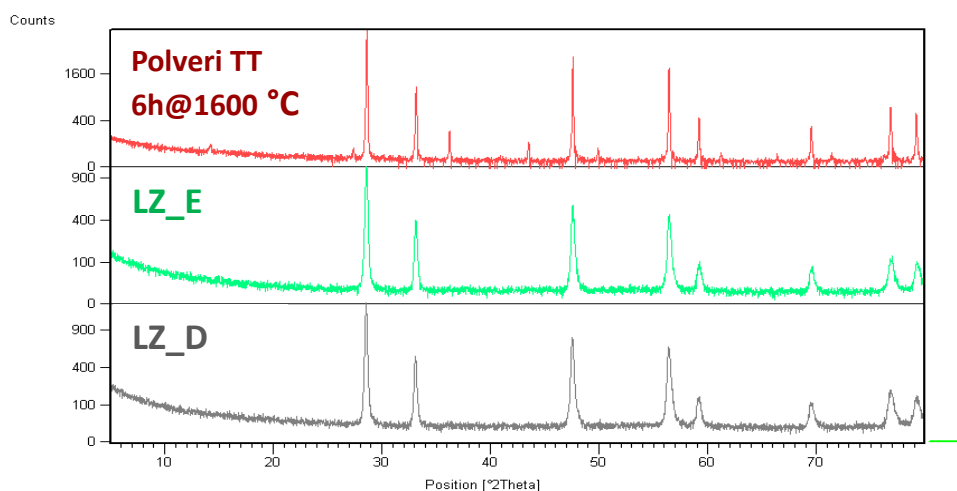


Figura 4.106 spettri XRD di rivestimenti LZ a partire da polveri TT

Anche per quanto riguarda gli zirconati misti di lantanio e cerio il discorso è analogo, si assiste solo alla scomparsa dei picchi più deboli relativi alla fase fluoritica (Figura 4.107), come se l'ulteriore apporto termico della termospruzzatura stabilizzasse la fase piroclorica dei rivestimenti.

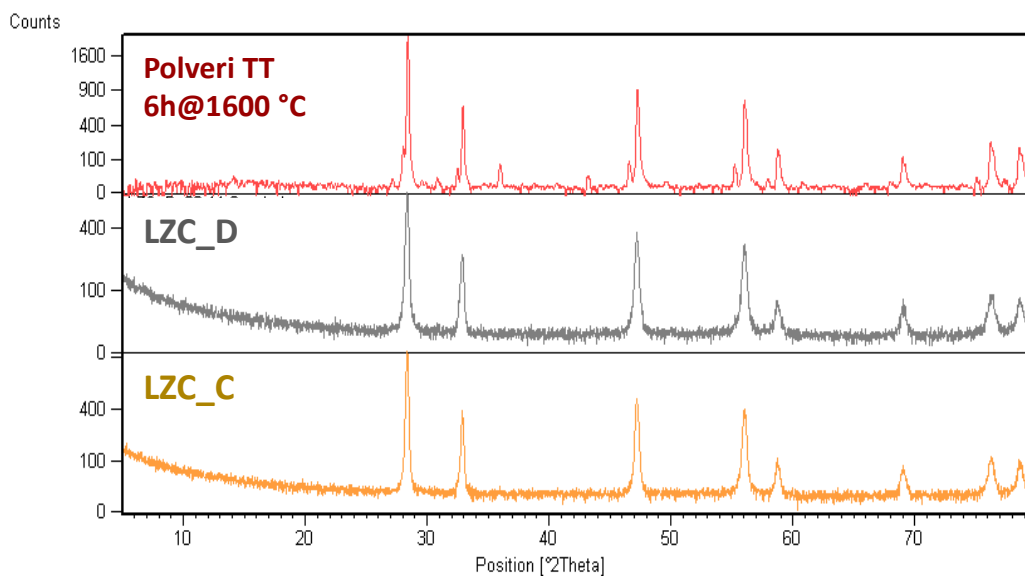


Figura 4.107 spettri XRD di rivestimenti LZC a partire da polveri TT

Caratterizzazioni funzionali

A valle delle valutazioni appena esposte sono stati selezionati per la successiva fase di caratterizzazione i campioni LZ e LZC con i seguenti parametri di processo (cfr. Tabella 4.15):

- Polveri trattate termicamente;
- Miscela di gas plasmogeni Ar/H₂;
- Distanza di deposizione 70 mm.

Prove di adesione

Per le prove funzionali di adesione previste sono stati preparati i campioni necessari ai test a cui sottoporre i rivestimenti $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ e $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$ considerati più promettenti. In particolare, sono stati preparati campioni costituiti da dischetti da un pollice di diametro e 8 mm di spessore rivestiti con il materiale ceramico. Come substrato è stata utilizzata una superlega base nichel (nello specifico la CMSX486); il rivestimento di interesse $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZ) o $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$ (LZC) è stato depositato sul substrato utilizzando un layer interposto di NiCoCrAlY (ancorante o bond coat) depositato via HVOF.



Figura 4.108 Campioni con rivestimento di $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZ) e $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$ (LZC) per le prove di adesione

i dischetti rivestiti sono stati incollati tra due cilindri di acciaio, la cui superficie viene sabbata prima dell'incollaggio per migliorare l'adesione della colla. Il provino così assemblato, dopo la stesura della colla, viene fissato in un apposito apparato mantenendo i componenti ben allineati, fino alla completa asciugatura del collante (Figura 5).

Il collante è, come visto per le prove analoghe una resina epossidica, Scotch-Weld™ 2214, della 3M. Il tempo di polimerizzazione è di 60 minuti, alla temperatura di 150°C. Per verificare la procedura di incollaggio e le proprietà della colla 2 coppie di cilindri sono state incollate senza l'interposizione del campione e sottoposte a test.



Figura 4.109 Campione incollato per le prove di adesione (sx) e montato su macchina di trazione uni assiale (dx)

I test di adesione sono stati condotti in accordo con la normativa ASTM C633-01 (“*Standard test method for adhesion or cohesion strength of thermal spray coatings*”). Tale metodologia è volta alla determinazione della forza di adesione di un rivestimento su un substrato tramite l'applicazione di una forza di trazione normale alla superficie del rivestimento.

I test di adesione sono stati eseguiti in tripla prova sui due rivestimenti $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZ) e $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$ (LZC) e in doppia prova sul riferimento (resina epossidica).

Materiale	Campione	Adesione MPa	Adesione KN	Adesione (Media) MPa
LZ	67_12_1	51,52	26,10	54,99
	67_12_2	55,58	28,36	
	67_12_3	57,88	29,32	
LZC	69_12_4	48,58	24,61	46,06
	69_12_5	45,60	23,10	
	69_12_6	44,01	22,34	
Riferimento (colla)	1	56,24	28,49	58,87

Tabella 4.27 Risultati test di adesione

I risultati per l'adesione dei rivestimenti dei due materiali LZ e LZC hanno fornito valori particolarmente elevati per lo zirconato di lantanio $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ e un po' più bassi, ma sempre molto buoni, per lo zirconato di lantanio e cerio $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$.

Analisi TG-DSC

Al fine di valutare la stabilità dei rivestimenti alle alte temperature si è provveduto ad eseguire una prova di analisi termica su un rivestimento LZ.

La strumentazione utilizzata è una Tg-DSC simultanea SETARAM Setsys Evolution, per la prova la macchina è stata configurata in modalità simultanea TG-DSC, utilizzando crogiuoli in allumina e usando allumina pura come riferimento.

Il ciclo imposto alla macchina è il seguente:

- RT – 1600 °C @ 10K/min
- 30 min @ 1600 °C
- 1600 °C – 150 °C @ 10K/min
- 30 min @ 150 °C
- 150 °C – 1600 °C @ 10K/min

Il segnale della TG non ha mostrato nessuna variazione, come era da aspettarsi vista la tipologia dei campioni, le curve della DSC sono mostrate di seguito:

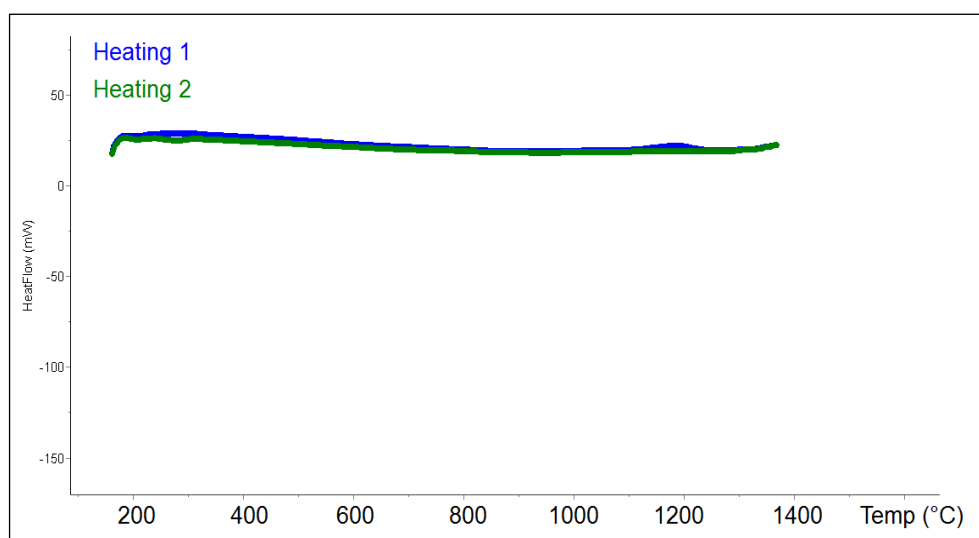


Figura 4.110 Curve di riscaldamento del campione LZ

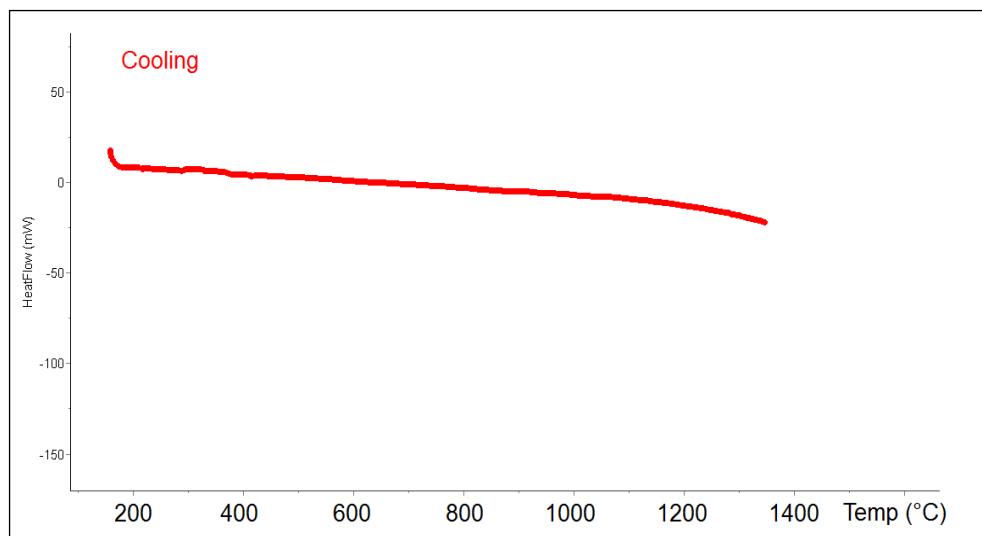


Figura 4.111 Curva di raffreddamento del campione LZ

L'assenza di picchi eso o endotermici in tutte e tre le sezioni della prova e la perfetta sovrapposizione delle due curve di riscaldamento fanno dedurre che non vi siano state transizioni di fase per il campione, né durante le variazioni di temperatura, né durante le fasi stazionarie.

Bibliografia

- [1] *Università degli Studi di Trento - Facoltà di Ingegneria*. [Online] <http://www.ing.unitn.it/~colombo/a.collatuzzo1936im/index.htm>
- [2] J. Chevalier, L. Gremillardw, A.V. Virkar, D.R. Clarke, “The tetragonal–monoclinic transformation in zirconia: lessons learned and future trends”, *Journal of the American Ceramic Society*, 92 pp. 1901–1920 (2009)
- [3] Designation: C 1211-02. “*Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced at Elevated temperatures*”, ASTM International.
- [4] S.Ahmaniemi, P. Vuoristo, T. Mantyla, “Mechanical and Elastic Properties of Modified Thick Thermal Barrier Coatings”. *Materials Science and Engineering A*, 381 pp. 189-195 (2004)
- [5] R.S. Lima, B.R. Marple, “Toward Highly Sintering-Resistant Nanostructured ZrO₂-7wt.%Y₂O₃ Coatings for TBC Applications by Employing Differential Sintering”. *Journal of Thermal Spray Technology*, 17 [5-6] pp. 846-852. (2008);
- [6] D. R. Clarke, S. R. Phillpot, “Thermal barrier coating materials”. *Materials Today*, 8 [6] pp. 22-29 (2005);
- [7] X. Cao, Development of New Thermal Barrier Coating Materials for Gas Turbines, PhD Thesis Ruhr Universität Bochum 2004 (D294), Berichte des Forschungszentrums Jülich 4127
- [8] H. Zhou, D. Yi, Z. Yu, L. Xiao, Preparation and thermophysical properties of CeO₂ doped La₂Zr₂O₇ ceramic for thermal barrier coatings. *Journal of Alloys and Compounds*, 438 pp. 217–221 (2007)
- [9] X.Q. Cao, R. Vassen, W. Jungen, S. Schwartz, F. Tietz, D.Stöver, Thermal Stability of Lanthanum Zirconate Plasma-Sprayed Coating. *Journal of the American Ceramic Society*, 84[9] pp. 2086–90 (2001)

Capitolo 5

I rivestimenti – *bond coat*

5.1 Molibdeno termospruzzato

Il molibdeno è diffusamente usato come materiale per rivestimenti *plasma spray* in applicazioni tribologiche: esso garantisce un'ottima protezione dall'usura adesiva ed erosiva, inoltre riduce drasticamente l'attrito rispetto, ad esempio, ai comuni acciai inossidabili. Applicazioni diffuse di questo rivestimento si trovano, ad esempio, nei sincronizzatori e nei rotismi dei cambi automobilistici. Inoltre il molibdeno termospruzzato è caratterizzato dall'aver una grande compatibilità con molte tipologie di materiali, metallici e ceramici, e da un ottimo grado di adesione al substrato.

Il molibdeno, per le applicazioni ad alta temperatura presenta diverse caratteristiche interessanti: è un metallo refrattario che presenta un punto di fusione di 2610 °C, dimostra una grande resistenza ai fenomeni di creep e deformazione ad alte temperature, nonché il mantenimento di un'elevata tenacità e resistenza meccanica a caldo. Presenta inoltre un coefficiente di dilatazione termica abbastanza basso per un metallo: valori intorno a $6-8 \times 10^{-6}$ 1/K sono abbastanza comuni nel caso del Mo realizzato per termospruzzatura e lo pongono a metà strada fra metalli e ceramici.

Queste proprietà (Tabella 5.1) lo rendono un'alternativa interessante nella realizzazione di barriere termiche per termospruzzatura che debbono lavorare a temperature molto alte, come nello studio in oggetto. I classici *bond-coat* a base M-CrAlY, anche se modificati nella formulazione, non possono essere utilizzate quando la loro temperatura di esercizio continuativo superi i 1100 – 1150 °C.

Density	10200 kg m ⁻³ (solid) 9350 kg m ⁻³ (liquid)
Melting point	2620 °C
Surface tension	2.25 kg s ⁻¹
Viscosity	6.34 × 10 ⁻³ kg m ⁻¹ s ⁻¹
Boiling point	4640 °C
Latent heat of melting, ΔH_{fusion}	3.7 × 10 ⁵ J kg ⁻¹
Latent heat of vaporization, ΔH_{vapor}	61.5 × 10 ⁵ J kg ⁻¹
Specific heat	339 J kg ⁻¹ K ⁻¹ (solid) 570 J kg ⁻¹ K ⁻¹ (liquid)
Thermal expansion coefficient	4.8 × 10 ⁻⁶ K ⁻¹
Thermal diffusivity	2.43 × 10 ⁻⁵ m ² s ⁻¹ (solid) 0.86 × 10 ⁻⁵ m ² s ⁻¹ (liquid)
Thermal conductivity	138 W m ⁻¹ K ⁻¹ (solid) 46 W m ⁻¹ K ⁻¹ (liquid)

Tabella 5.1 Proprietà del molibdeno

Studi precedenti [1][2] hanno dimostrato la piena compatibilità del molibdeno termospruzzato con gli UHTC della classe dei boruri anch'essi applicati per *plasma spray*.

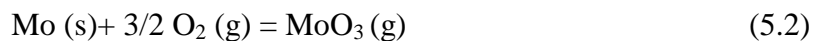
Purtroppo il molibdeno presenta il grande inconveniente della comparsa di fenomeni di ossidazione già a 600 °C dovuti alla formazione del triossido di molibdeno; tale composto risulta essere estremamente volatile per temperature fino ai 900 °C quando il metallo è esposto ad alte temperature, in presenza di ossigeno, una rapida ossidazione lo distrugge a causa del continuo formarsi e della conseguente volatilizzazione del triossido. Per tale ragione, la deposizione del molibdeno non può avvenire in presenza di ossigeno si adottano quindi tecniche più sofisticate, come l'*Inert Plasma Spraying* e il *Vacuum Plasma Spraying*.

In condizioni di esercizio e in presenza di ossigeno quindi, il rivestimento in molibdeno metallico non può essere fatto lavorare a temperature superiori ai 350 – 400 °C, altrimenti è necessario che sua a sua volta protetto da uno strato più esterno, impermeabile all'ossigeno, che lo preservi dall'ossidazione.

Ossidazione del molibdeno

Molti rivestimenti metallici realizzati in aria con il metodo del *plasma spraying* possono contenere ossido, che può influenzare le proprietà del rivestimento. La presenza dell'ossido nel rivestimento metallico è generalmente dannosa per applicazioni ad alta temperatura, con piccole eccezioni nelle quali migliora alcune proprietà. L'influenza dell'ossido di metallo sulle proprietà e sulle prestazioni del rivestimento dipendono dal tipo di ossido formato, dalla concentrazione e dalla distribuzione di questo.

Il meccanismo di ossidazione del molibdeno è stato molto studiato negli ultimi 30 anni. I dati forniti dalla letteratura mostrano che già per temperature al di sotto di 450° C si forma un sottile strato di ossido. Per temperature che vanno da 500 a 700°C avvengono contemporaneamente due processi: la formazione di una scaglia di ossido e di triossido di molibdeno volatile. Le reazioni chimiche che controllano la formazione di tale ossido possono essere così riassunte:



Quando si hanno variazioni di temperatura che vanno da 500 °C fino al punto in cui si ha la temperatura di transizione, le reazioni chimiche, che si hanno sulla superficie del metallo solido, diventano processi che avvengono a velocità controllata. La temperatura di transizione è qui intesa come la temperatura alla quale il processo di ossidazione cambia da processo a velocità di reazione controllata a processo di diffusione in fase gassosa. Il valore della temperatura di transizione dipende dalla pressione dell'ossigeno e dalla superficie del metallo.

Per temperature inferiori a 700 °C l'ossido che si forma diventa volatile solo parzialmente, e il processo che avviene a velocità controllata è una combinazione di processi chimici che avvengono sulla superficie del metallo e di processi di diffusione di anioni e cationi attraverso la scaglia di ossido. Raggiungendo una temperatura più alta di 700°C l'ossido MoO₃ può formarsi, diventare subito volatile e formare una scaglia di ossido non protettiva. Quando la temperatura del molibdeno solido arriva alla temperatura di transizione, la quale dipende dalla pressione parziale dell'ossigeno, il trasporto di ossigeno all'interfaccia del metallo tende ad essere un processo a velocità controllata, e l'ossido si rende volatile con la stessa velocità con cui si è formato. Quando la temperatura è sopra al punto di fusione, l'atomo di ossigeno viene assorbito e si diffonde nel molibdeno fuso, come se fosse un soluto.

Il diagramma di fase del sistema Mo-O mostra che la solubilità del O₂ nel molibdeno solido è molto bassa.

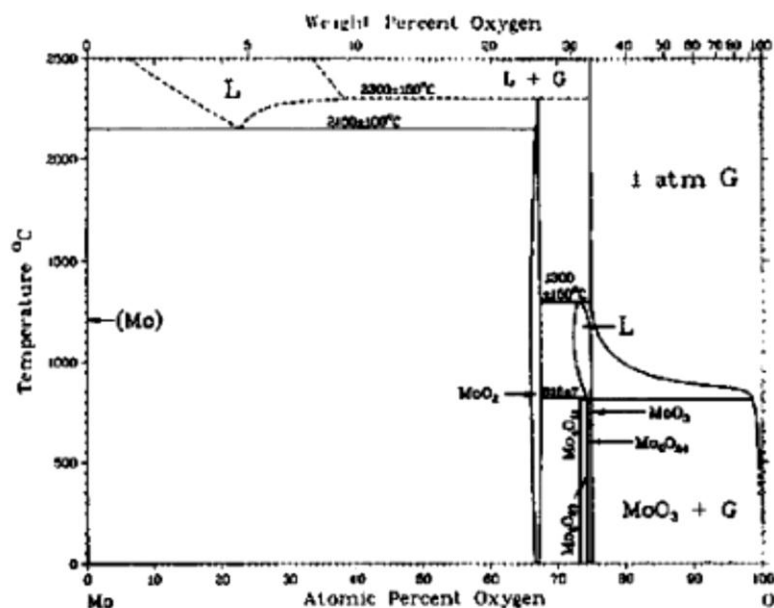


Figura 5.1 Diagramma di fase del Mo

Dal grafico si può intuire che la massima percentuale con cui O₂ è solubile nel molibdeno liquido è del 40%. Il molibdeno forma un eutettico con MoO₂, e la concentrazione di ossigeno in MoO₂ in equilibrio con Mo alla temperatura eutettica è del 66%; la crescita dello strato MoO₂ a basse temperature risulta essere stabile. Per alti livelli di O₂ (oltre il 66%), si possono avere diverse fasi di ossido come Mo₄O₁₁, Mo₈O₂₃, Mo₉O₂₄. Al di sopra del 75% di O₂, l'ossido predominante è MoO₃, il quale è volatile e ha basso punto di fusione (circa 795°C), e una temperatura di sublimazione di 1155°C. Per alte temperature la velocità con cui evapora l'ossido di molibdeno aumenta, perché si ha la presenza della fase liquida.

Si riportano di seguito le micrografie di un rivestimento in molibdeno prodotto in aria con la tecnica del *plasma spraying* [3].

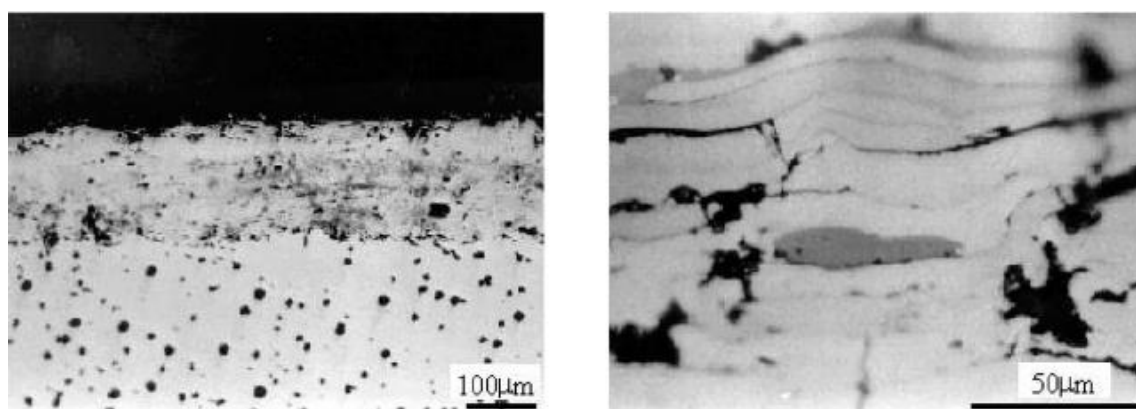


Figura 5.2 Micrografia ottica di campioni rivestiti

L'analisi di tali micrografie mostra che questi rivestimenti sono porosi, ossidati ed hanno una certa quantità di particelle fuse e delle inclusioni. I rivestimenti presentano una struttura lamellare e all'interno delle lamelle sono visibili dei gran. Per indagare meglio la formazione dell'ossido i campioni sono stati sottoposti a trattamenti termici. E' stato scoperto che prima del ciclo termico la fase dominante è Mo, mentre dopo il ciclo la struttura dell'ossido include MoO e MoO₃. Per meglio capire la formazione dell'ossido è stata eseguita una analisi termogravimetrica usando polveri di molibdeno e un substrato di ghisa.

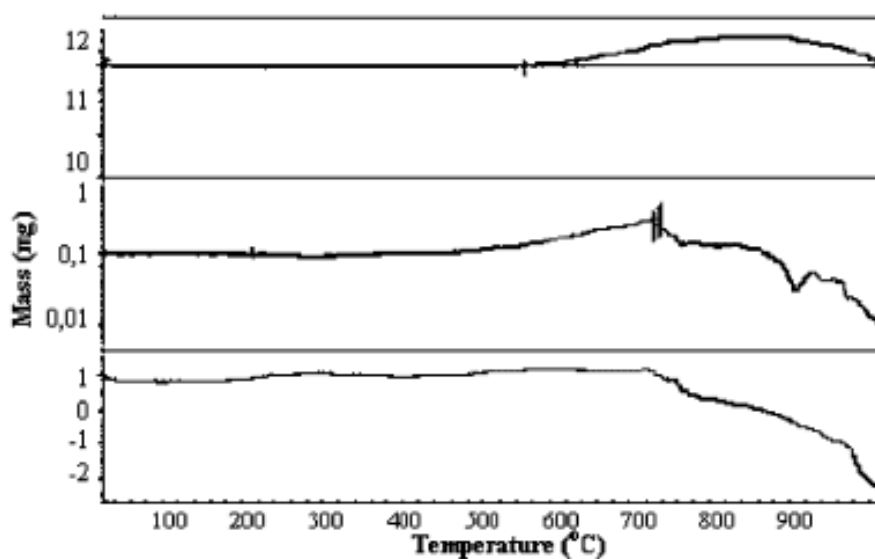


Figura 5.3 Curva di DTA e DSC

I risultati mostrano che l'ossido di molibdeno si forma per una variazione di temperatura che va da 500 a 800°C. La curva TGA mostra un incremento di massa del rivestimento di circa lo 0,8% dopo i 600°C dovuto al trattamento termico, ma l'incremento è del 28% per 750° C. Questo incremento in peso è associato alla formazione dell'ossido di molibdeno. Sulle superfici ossidate sono facilmente riconoscibili delle microcricche in corrispondenza soprattutto delle particelle non fuse. La presenza di tali fratture è da attribuire alla nascita degli stress termici residui che vanno ad influenzare la qualità del rivestimento.

Obiettivi della sperimentazione

Lo scopo della sperimentazione esposta è quello di valutare le proprietà meccaniche del molibdeno termospruzzato. In letteratura infatti, sono facilmente reperibili informazioni sulle proprietà meccaniche del molibdeno massivo, ma non riguardo a quello termospruzzato. D'altra parte queste informazioni sono fondamentali per una accurata progettazione preliminare

del sistema TBC, così da poter dimensionare il rivestimento affinché possa resistere agli stress generati in condizioni di esercizio.

Allo stesso modo è necessario misurare per questa particolare tipologia di materiale anche il valore del CTE, così da poter stimare preliminarmente gli stress termomeccanici che insorgono per le dilatazioni differenziali dei vari componenti del sistema TBC.

Realizzazione dei campioni

L'attività di sperimentazione è iniziata attraverso la realizzazione di piastre in molibdeno utilizzando l'impianto CAPS situato presso il CSM S.p.A.. L'impianto è stato utilizzato in modalità IPS, in atmosfera protetta, così da prevenire l'ossidazione del Mo.

I rivestimenti in molibdeno sono stati depositati su due substrati differenti, uno in acciaio C e uno in acciaio inox

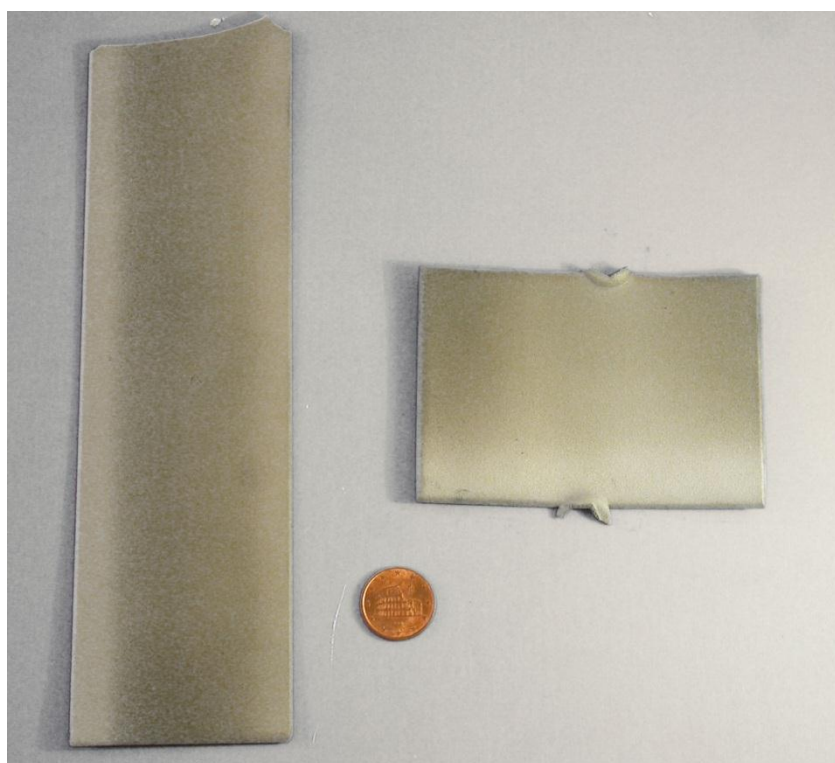


Figura 5.4 piastre B e A, subito dopo la deposizione

Nelle tabelle che seguono sono riportati i parametri di spruzzatura delle due piastre:

Parametri di deposizione Mo		
Substrato	Acciaio C	
Pulitura	Sabbiatura	
Tipo torcia, diam. Anodo	F4MB	6 mm
Polveri		
Composizione	Mo	
Sigla e lotto polvere alimentatore 1: granulometria	Amperit 105.054	
Parametri di preheating		
Pressione camera (mbar-gas)	890	Ar
Distanza dal substrato (mm)	115	
Numero passate	3	
Gas plasma sputt. (tipo/SLPM)	50	Ar
Gas plasma sputt. (tipo/SLPM)	14	H₂
Potenza plasma sputt. (A x V)	670	
Parametri di spruzzatura		
Pressione camera (mbar – gas)	890	Ar
Distanza dal substrato (mm)	115	
N passate / dist passate (mm)	400	4
Gas raffreddamento e pressione (bar)	Ar	9
Spessore finale riporto (micron)	Circa 3250	

Tabella 5.2 Parametri di spruzzatura

Dopo la realizzazione delle piastre A e B, attraverso rettifica sono stati ricavati diversi campioni; riportiamo a titolo esemplificativo le foto di 8 campioni ricavati dalla piastra B, classificati con la sigla M.

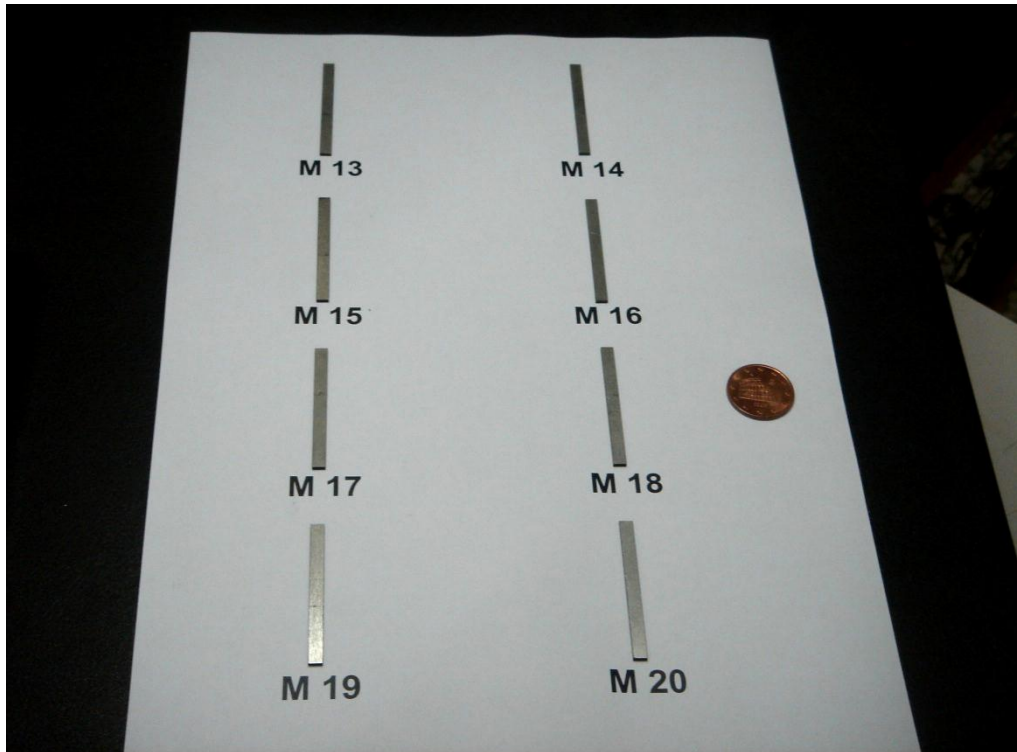


Figura 5.5 Campioni M

Prove di flessione

I campioni di molibdeno termospruzzato sono stati testati con prova di flessione a 4 punti secondo la norma ASTM C 1161 – 02c, utilizzando provini del tipo:

- parallelepipedo 45x4x 1.4 mm, con smusso a 45° sugli spigoli lunghi (piastra B)
- parallelepipedo 45 x 4 x 3 mm, con smusso a 45° sugli spigoli lunghi (piastra A)

La prova di flessione a 4 punti prevede l'applicazione di un carico normale all'asse del provino, che è applicato sulle facce del provino stesso a maggiore estensione (45x4mm). Le prove sono state fatte a temperatura ambiente, utilizzando la macchina Zwick-Roell serie Z2.5 che registra e fornisce i dati necessari sia alla determinazione del carico di rottura sia del modulo di Young. I dettagli della macchina e della prova sono descritti nel Paragrafo 3.1

ZrB₂-SiC-MoSi₂ (Prove di flessione ad alta temperatura, pag. 69).



Figura 5.6 Macchina per prove di trazione Zwick-Roell serie Z2.5

Ogni prova è stata condotta in controllo di spostamento, cioè mantenendo la velocità di abbassamento della traversa costante come prevede la norma ASTM, in particolare imponendo una velocità di abbassamento della traversa pari a 0,5 mm/min, che permette di giungere alla rottura del provino in tempi inferiori al minuto.

Per i noti problemi di ossidazione del molibdeno non è stato possibile effettuare le prove a temperature diverse da quella ambiente: la macchina, infatti, non è equipaggiata di sistemi di gestione dell'atmosfera in camera di prova che consentirebbero di proteggere il Mo dall'ossidazione.

Sono mostrati gli andamenti delle curve sforzo-deformazione di alcuni dei campioni testati:

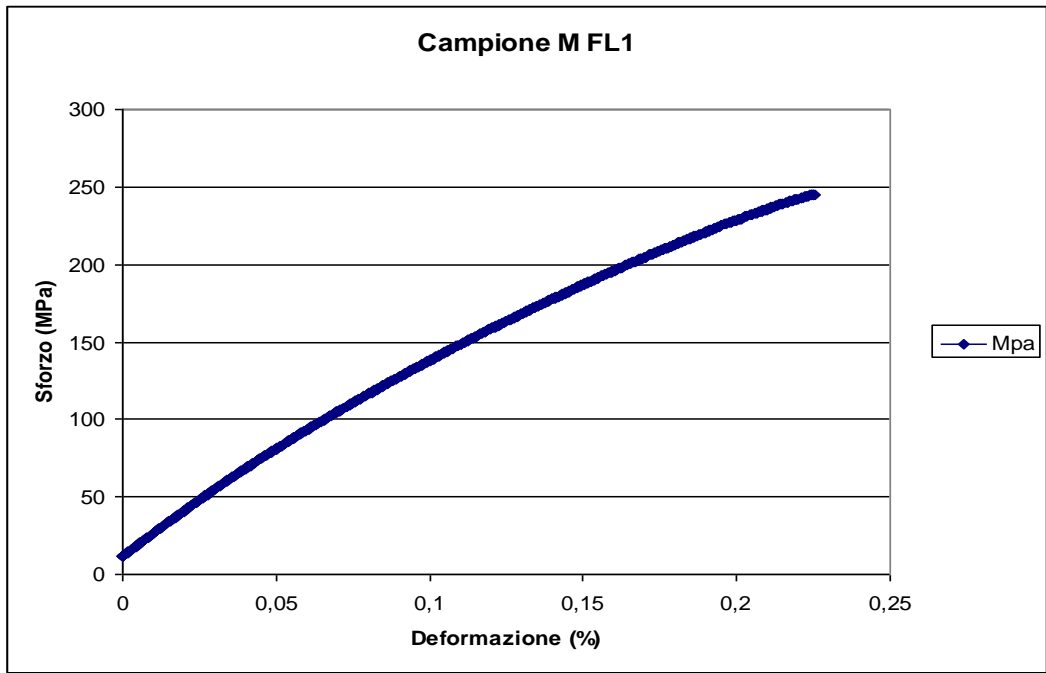


Figura 5.7 Curva sforzo-deformazione campione M FL1

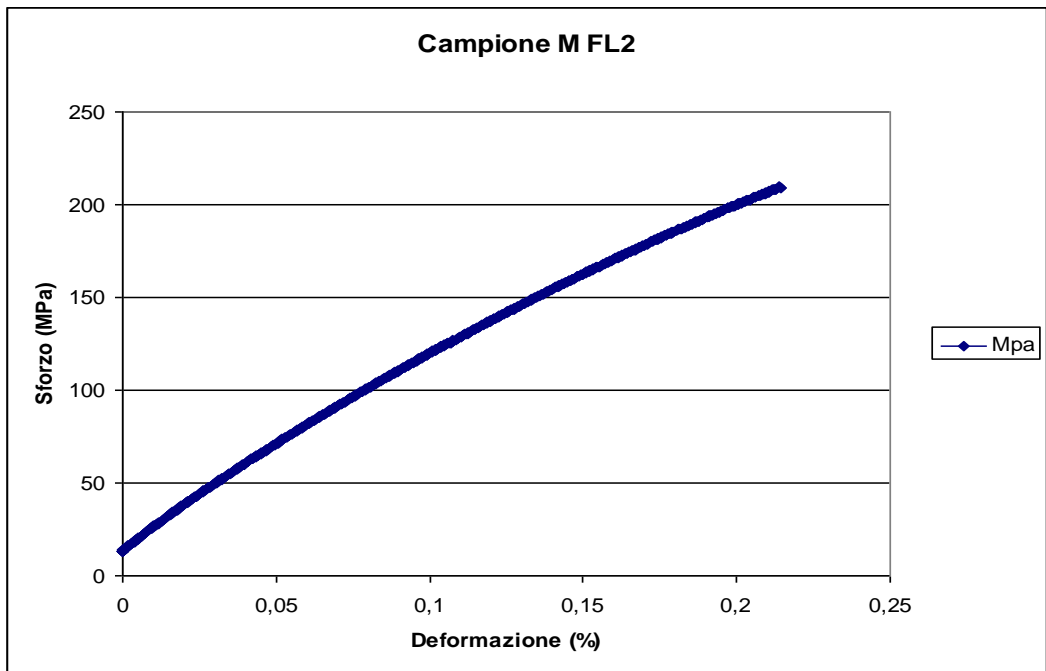


Figura 5.8 Curva sforzo / deformazione campione M FL2

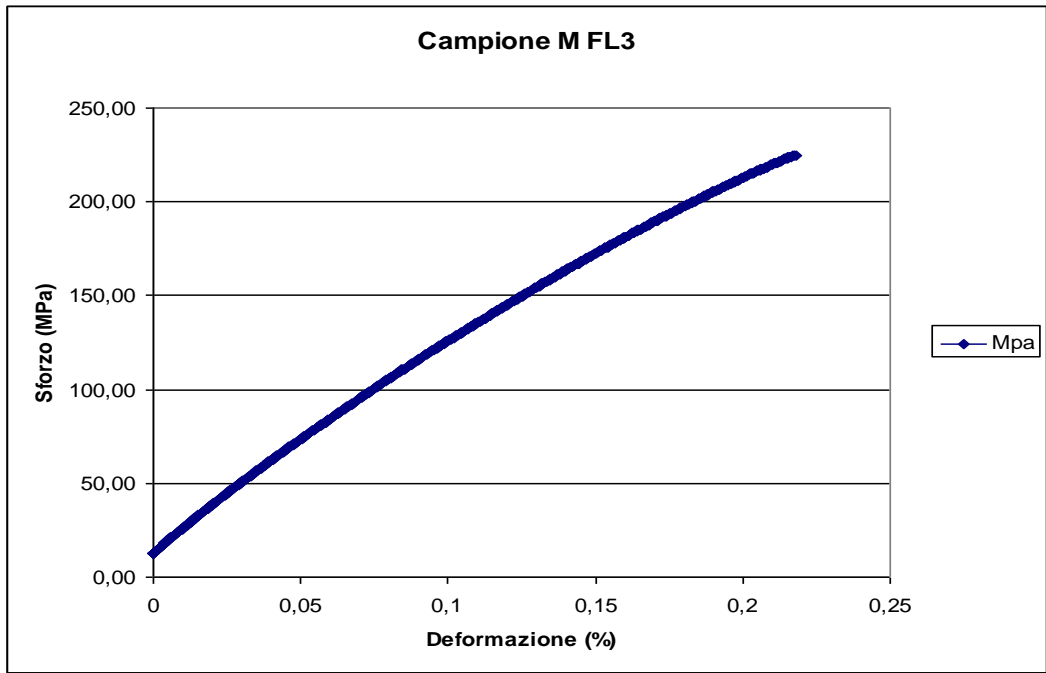


Figura 5.9 Curva sforzo / deformazione campione M FL3

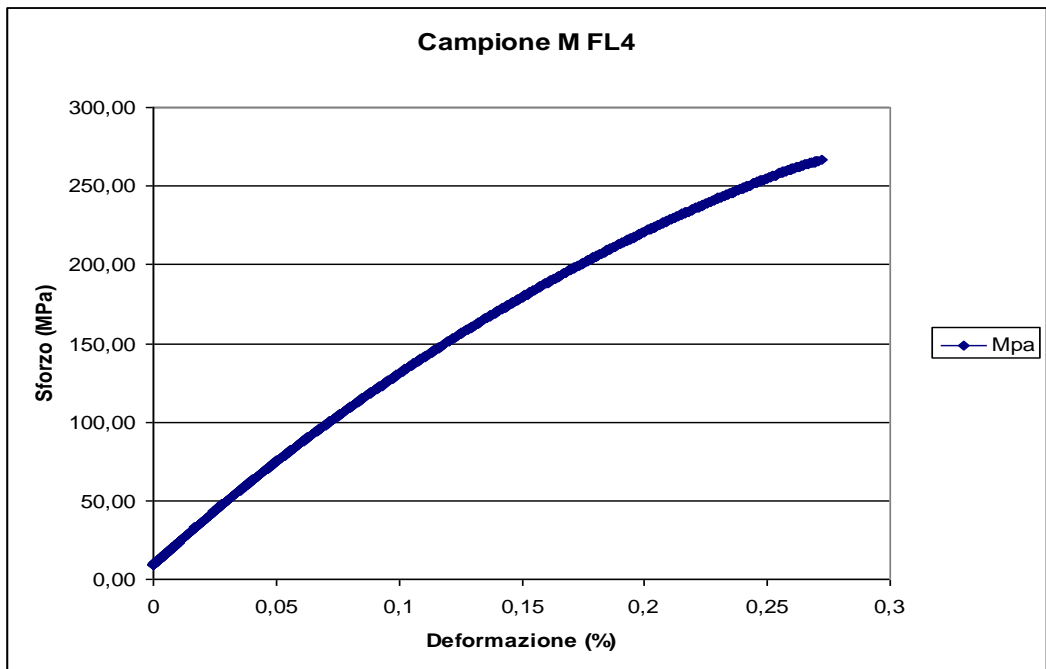


Figura 5.10 Curva sforzo / deformazione campione M FL4

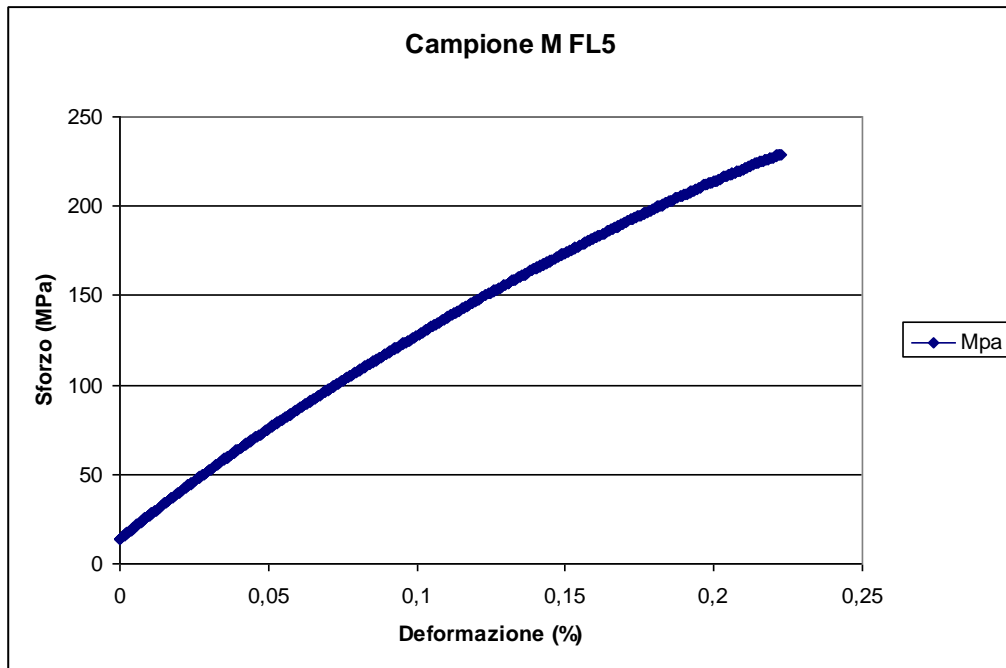


Figura 5.11 Curva sforzo / deformazione campione M FL5

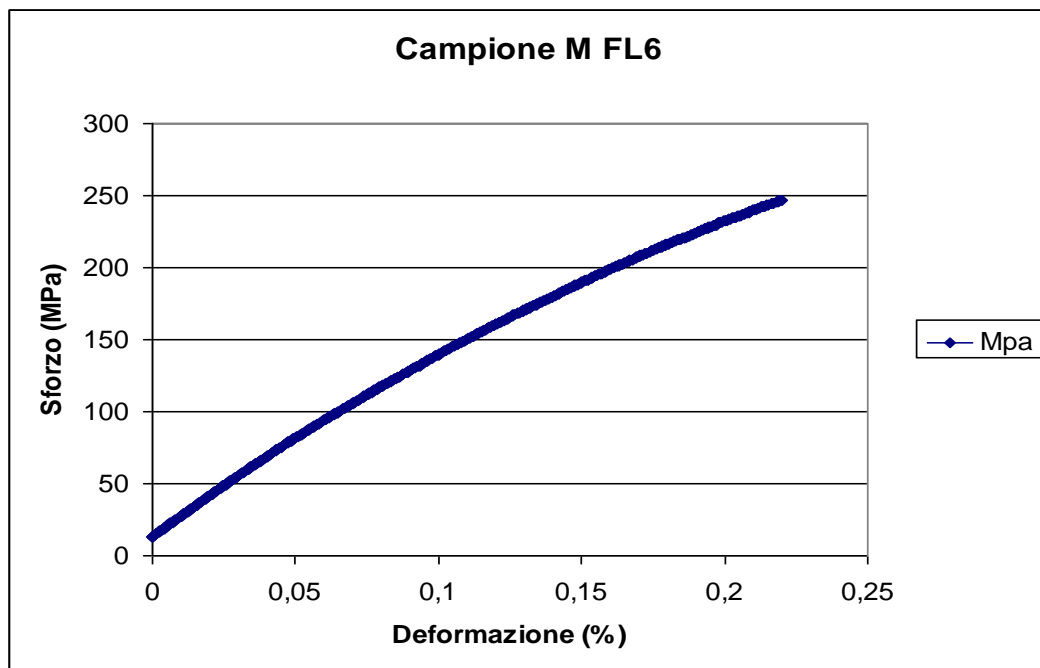


Figura 5.12 Curva sforzo / deformazione campione M FL6

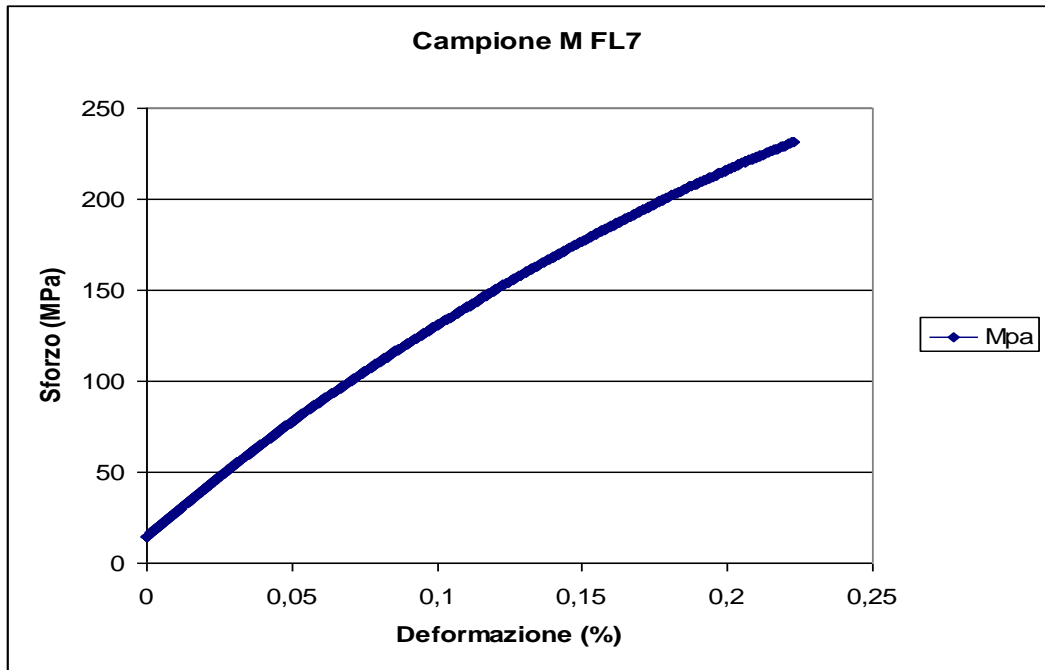


Figura 5.13 Curva sforzo / deformazione campione M FL7

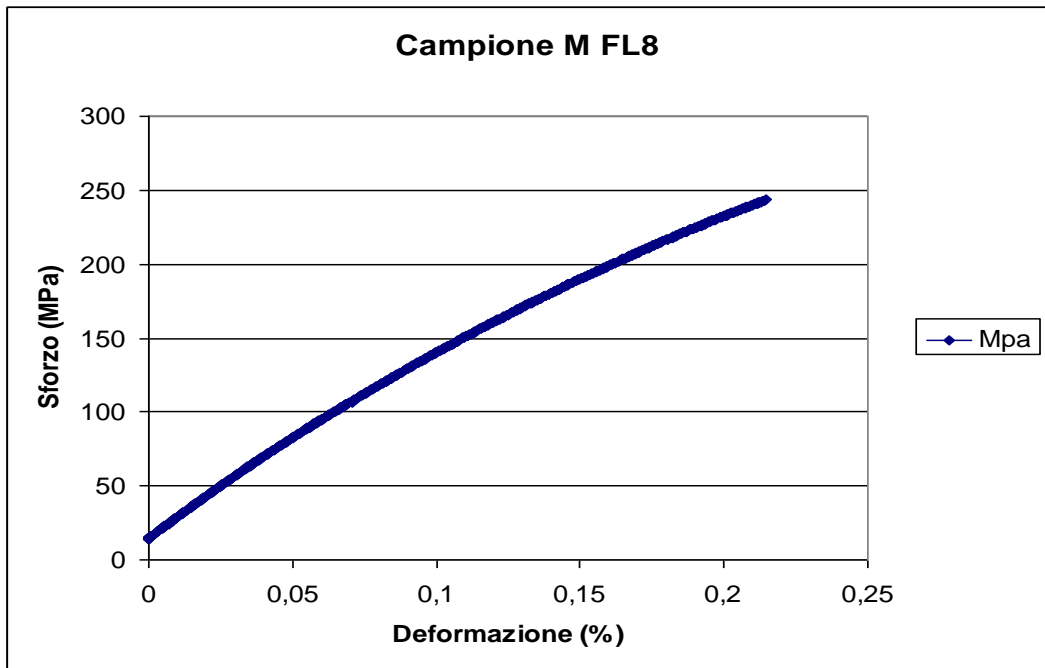


Figura 5.14 Curva sforzo / deformazione campione M FL8

Gli andamenti delle curve σ - ε sono pressoché tutti sovrapponibili, si evidenzia per questo materiale a temperatura ambiente un comportamento fragile, senza poter individuare un carico di snervamento. Come in genere accade per i materiali termospruzzati sottoposti a questa tipologia di test, anche in questo caso l'andamento della curva non è perfettamente lineare:

questo effetto è dovuto alla progressiva nucleazione e coalescenza di microcricche sulla superficie ed all'interno del provino, facilitate dalla preesistenza di porosità, difetti, zone di scarsa coesione tra le lamelle all'interno del materiale.

Seguono le tabelle che mostrano i risultati di carico di rottura σ e modulo elastico E per i provini ottenuti dalla piastra A e dalla piastra B.

Campione	σ_{\max} (MPa)	E (GPa)	ϵ_{\max} (%)
M FL1	245.0	142	0,22
M FL2	209.1	115	0,21
M FL3	224.7	122	0,22
M FL4	266.6	133	0,27
M FL5	229.2	125	0,22
M FL6	247.0	140	0,22
M FL7	231.3	129	0,22
M FL8	243.4	139	0,21
M FL9	245.0	155	0,22

Tabella 5.3 Risultati delle prove di flessione fatte sui campioni ricavati dalla piastra B

Campione	σ_{\max} (MPa)	E (GPa)	ϵ_{\max} (%)
M FL11	282.0	161	0,22
M FL12	239.0	155	0,19

Tabella 5.4 Risultati delle prove di flessione fatte sui campioni ricavati dalla piastra A

La tabella seguente mostra una sintesi delle proprietà meccaniche del materiale analizzato, facendo riferimento alle proprietà dei soli campioni ricavati dalla piastra B:

	σ_{\max} (MPa)	E (GPa)	ϵ_{\max} (%)
Media	238	133	0,22
Deviazione standard	16,43	11,96	0,02

Tabella 5.5 Risultati delle prove di flessione (piastra B)

I risultati ottenuti per i campioni ricavati dalla piastra B sono tutti contenuti in un *range* di valori che va da 115 a 155 GPa per i moduli e da 209 a 266,57 MPa per i carichi di rottura. I risultati ottenuti per i provini della piastra A mostrano, invece, un modulo elastico più elevato.

Questo comportamento si può facilmente spiegare ripercorrendo la storia termica del campione; si hanno diversi spessori del substrato e diversi spessori per i rivestimenti, quindi ciò porta alla nascita di stress residui diversi e quindi a valori di modulo che differiscono fra loro di alcuni GPa.

Le tabelle sopra riportate mostrano risultati poco dispersi e confermano i dati presenti in letteratura. I valori ottenuti per il modulo di Young e per il carico di rottura sono però più bassi rispetto a quelli del materiale massivo. Il risultato è del tutto atteso, in quanto il molibdeno termospruzzato non possiede le stesse proprietà del materiale massivo;

Misure di dilatazione termica

La misurazione dell'andamento del CTE con la temperatura è stata condotta utilizzando un dilatometro ottico non a contatto. Il sistema, denominato "MISURA® ODLT" è prodotto e commercializzato dalla Expert System Solutions di Modena.

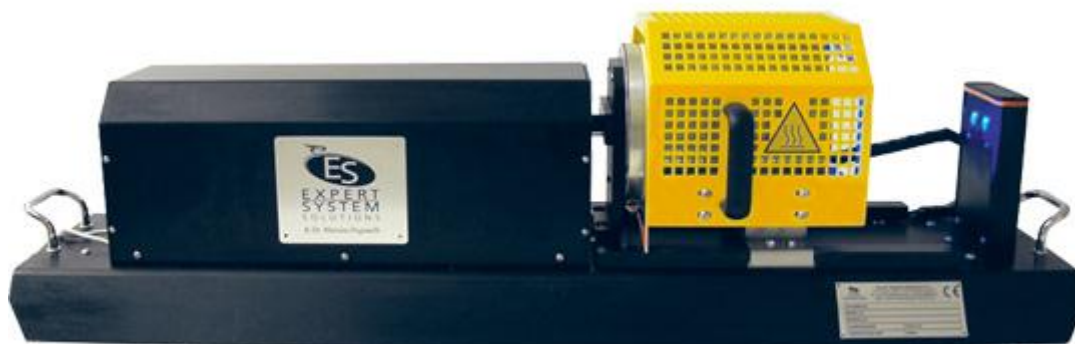


Figura 5.15 dilatometro non a contatto MISURA® ODLT

Il principio di funzionamento è molto semplice: entrambe le estremità del campione sono costantemente inquadrati da due telecamere ad altissima risoluzione. Mentre il forno riscalda il provino le telecamere seguono e misurano gli spostamenti delle estremità sottoposte a dilatazione. La risoluzione dello strumento è di 0,5 micron.

Si è reso necessario adoperare un dilatometro senza contatto per evitare di incorrere in danneggiamenti dello strumento in caso di eventuali ossidazioni violente del campione

La prova è stata effettuata ad una velocità di riscaldamento di 10 °C/min da temperatura ambiente fino a circa 650 °C, questa temperatura l'ossidazione del campione è stata tale da dover interrompere la misura.

Di seguito sono mostrati gli andamenti misurati per il coefficiente di dilatazione termica:

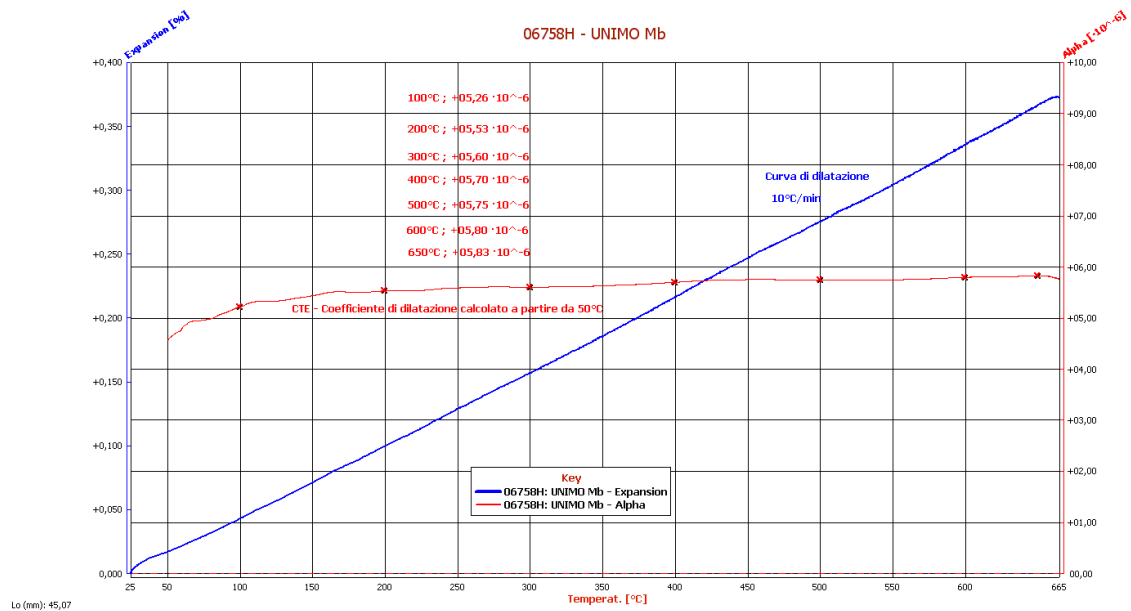


Figura 5.16 Andamento del CTE in temperatura

Come si può chiaramente dal grafico in Figura 5.16 il coefficiente di dilatazione termica del Mo si mantiene all'incirca costante per tutto il campo di temperatura analizzato.

5.2 Il sistema Mo-Si-B

I composti a base molibdeno sono tra i materiali più attraenti per l'applicazione strutturale ad altissima temperatura, in quanto consentono di ottenere un'elevata efficienza energetica.

I siliciuri di metalli di transizione sono in grado di garantire un'eccezionale resistenza alle alte temperature e alla corrosione in ambienti sulfurei ed ossidanti

Sono, quindi, dei buoni candidati per potenziali applicazioni ad altissime temperature. Il MoSi_2 è utilizzato in diverse applicazioni specifiche, ad esempio come materiale per sistemi di conversione dell'energia e motori. Tale materiale è noto per la sua eccezionale resistenza all'ossidazione, dovuta alla formazione ad alta temperatura di uno strato protettivo di SiO_2 sulla sua superficie. Il MoSi_2 è, inoltre, molto fragile, ha una bassa resistenza al *creep* oltre i 1000°C e, a temperature intorno a $300 - 700^\circ\text{C}$, è soggetto al fenomeno del *pestring*.

Anche il Mo_5Si_3 (T1) è uno dei possibili candidati per le applicazioni ad altissime temperature, grazie alla sua alta temperatura di fusione e alla sua buona resistenza al *creep*. Questo materiale, però, presenta degli svantaggi, come un comportamento fragile a temperatura ambiente e una scarsa resistenza all'ossidazione ad elevate temperature. Aggiungendo del boro si ha un miglioramento della sua resistenza all'ossidazione: ad esempio nel caso di Mo_5Si_3 non drogato e sottoposto ad ossidazione per 80 ore a 1000°C la scaglia d'ossido è di circa $50\ \mu\text{m}$ di spessore, mentre nel caso di Mo_5Si_3 drogato con boro ed esposto per 400 ore a 1000°C si ha la formazione di una scaglia continua e non porosa avente uno spessore inferiore a $10\ \mu\text{m}$. L'aggiunta di boro, inoltre, non porta ad una diminuzione della resistenza al *creep* del Mo_5Si_3 .

In questi anni ha suscitato grande interesse lo studio e lo sviluppo del sistema trifase Mo-Si-B. Le leghe di Mo-Si-B hanno grande potenzialità come materiali resistenti al calore ad altissime temperature, ma la sintesi di questi materiali è spesso difficoltosa a causa delle loro altissime temperature di fusione.

Il sistema trifasico Mo-Si-B è costituito da una fase in soluzione solida, $\alpha\text{-Mo}$, e da fasi intermetalliche, quali Mo_3Si , Mo_5Si_3 (T1) e Mo_5SiB_2 (T2); queste fasi mostrano un grande potenziale come materiali strutturali resistenti all'ossidazione ad altissime temperature ed, inoltre, non presentano ossidazione catastrofica a temperature intermedie, hanno una bassa tenacità a frattura e presentano una resistenza al *creep* superiore a quella del MoSi_2 . L'anisotropia della fase T1 fa sì che queste leghe siano suscettibili a sforzi termici indotti da microfratture [5]. La fase T2, invece, presenta un'alta temperatura di fusione, una buona resistenza all'ossidazione ed eccellenti proprietà meccaniche ad alta temperatura. Diversi studi

[4], [5] hanno mostrato che, almeno idealmente, la microstruttura di queste leghe dovrebbe possedere una matrice continua di α -Mo all'interno della quale sono disperse le particelle intermetalliche distribuite in maniera continua. Mentre la matrice di α -Mo favorisce l'incrudimento a temperatura ambiente, le particelle intermetalliche migliorano la resistenza all'ossidazione facilitando la formazione di uno strato protettivo vetroso sulla superficie del materiale.

Sono state sviluppate diverse tecniche per la sintesi dei materiali intermetallici in Mo-Si-B, che includono: fusione delle polveri elementari e successiva solidificazione in ambiente inerte, miscelamento e la pressatura di polveri elementari seguiti da processi di sinterizzazione e pressatura isostatica a caldo (HIP), estrusione, metallurgia delle polveri, *reaction hot pressing*, *mechanical alloying* (MA) ed *arc melting*.

Le leghe di Mo-Si-B sono soggette ad alcune limitazioni dovute alle loro alte temperature di fusione; per questo motivo l'applicazione delle convenzionali tecniche di *casting* è limitata. La realizzazione di queste leghe tramite processi di fusione e colata è molto costosa a causa della necessità d'impiego di forni in grado di raggiungere temperature molto elevate in ambiente inerte.

Attraverso la metallurgia delle polveri, invece, la lega è ottenuta miscelando e compattando le polveri elementari; in questo caso la microstruttura risultante mostra la formazione di una matrice continua di molibdeno in soluzione solida.

L'*arc melting* prevede la frantumazione di dischi in Mo-Si-B in polveri seguito da un trattamento termico in ambiente inerte. Questo porta all'evaporazione dell'ossido di silicio e alla formazione sulla superficie delle polveri di uno strato di α -Mo. In seguito occorre consolidare le polveri attraverso pressatura isostatica a caldo per ottenere una microstruttura costituita da un'omogenea distribuzione di particelle intermetalliche, tenute insieme da una matrice continua di α -Mo [4].

L'alligazione meccanica è un'importante tecnica di realizzazione di leghe nanocristalline e composti intermetallici a causa della sua flessibilità, semplicità di controllo dei parametri di processo e capacità di produrre un ampio spettro di materiali; consente di superare i limiti di alcuni materiali o leghe, come ad esempio l'elevata temperatura di fusione, e di realizzare leghe difficilmente realizzabili attraverso le convenzionali tecniche di fusione e *casting*. In particolare questa metodologia è utilizzata per preparare boruri e silicati di molibdeno, come ad esempio MoSi_2 , attraverso reazioni indotte durante la macinazione o trattamento termico post-macinazione.

Nel presente studio le polveri di molibdeno, silicio e boro normalmente reperibili in commercio sono state sottoposte ad alligazione meccanica in atmosfera inerte e successivamente a trattamenti termici alla temperatura di 1100°C, sempre in atmosfera inerte.

Sono state, poi, condotte indagini XRD per evidenziare le fasi cristalline presenti nelle polveri sia prima che dopo trattamento.

Infine, sulle polveri ottenute è stata eseguita un'analisi micrografica mediante l'utilizzo del microscopio elettronico a scansione, nonché un'analisi elementare mediante EDS.

Obiettivo di questa fase è stata la definizione di un processo di realizzazione delle polveri che consenta l'ottenimento di una polvere con struttura mista α -Mo - fasi intermetalliche, potenzialmente con migliore resistenza all'ossidazione e alla corrosione. Questo materiale verrà in seguito depositato per termospruzzatura.

Alligazione meccanica

Nella prima fase della sperimentazione le polveri di Mo, Si, B sono state processate mediante alligazione meccanica, utilizzando un mulino planetario a sfere.

Il mulino planetario a sfere è utilizzato per la polverizzazione e la miscelazione di diversi tipi di materiali, i quali possono raggiungere finezze finali molto elevate; è utilizzabile sia per macinazioni a secco che in umido. Tale strumento è in grado di sviluppare l'energia d'impatto necessaria all'alligazione meccanica anche nel caso in cui si usino materiali metallici.

Il funzionamento del mulino planetario a sfere si basa sul movimento rotatorio della giara di macinazione rispetto alla ruota del mulino; le sfere all'interno della giara sono soggette a intense forze di Coriolis. La differenza di velocità fra le sfere e la giara e le forze di impatto e di frizione in gioco generano una consistente quantità di energia dinamica: l'azione combinata di queste forze produce l'alto grado di finezza raggiunto dai mulini planetari.

L'energia d'impatto apportata al campione e il risultato di macinazione così conseguito dipendono tanto dal diametro e dalla velocità di rotazione della ruota principale dello strumento, quanto dal rapporto di velocità esistente tra le giare di macinazione e la ruota stessa. Crescendo il rapporto di velocità, cresce proporzionalmente anche l'energia generata. Lo strumento utilizzato in questa fase è il mulino planetario a sfere Retsch PM 100 (Figura 5.17).



Figura 5.17 Mulino planetario a sfere Retsch PM 100.

Esso opera con un rapporto di 1:2, cioè la giara di macinazione esegue due rotazioni in senso opposto in corrispondenza di ciascuna rotazione della ruota principale (Figura 5.18).

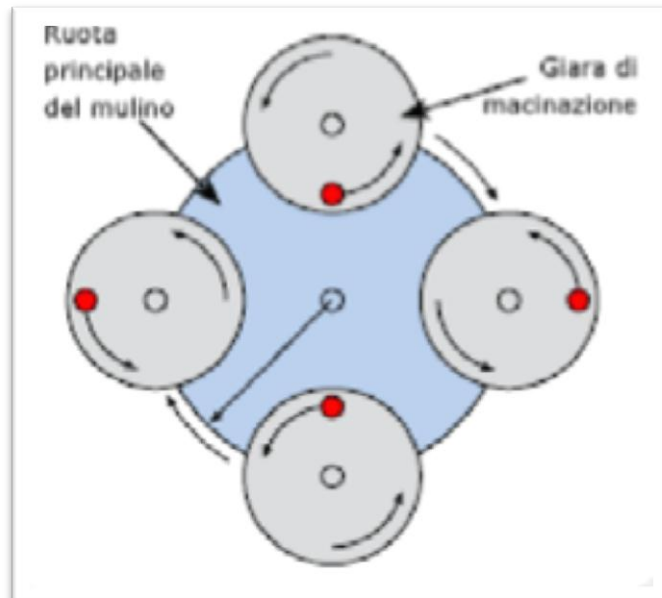


Figura 5.18 Rapporto di velocità 1:2.

Le forze centrifughe indotte dal moto rotatorio provocano il rotolamento delle sfere sul campione lungo le pareti interne della giara. La macinazione avviene principalmente per

pressione e frizione. Gli svantaggi di tale procedura, per quanto attiene la preparazione di polveri per termospruzzatura, consistono proprio nella dimensione molto piccola delle poveri ottenute, che richiede una successiva agglomerazione per *spray drying*, e nella natura intrinsecamente discontinua del processo, che obbliga alla preparazione di diversi *batch* di polvere per ottenere il quantitativo desiderato.

Sono stati eseguiti sei cicli di macinazione della durata di 4 ore ciascuno (per una durata totale di 24 ore), utilizzando le 5 diverse composizioni riportate nella Tabella 5.6 e nella Figura 5.19 è riportato il diagramma ternario del sistema Mo-Si-B, evidenziando le 5 composizioni studiate.

Nome campione	Tipologia di polveri	
Composizione A	83Mo-9Si-8B % _{at}	95,7Mo-3Si-1,3B % _{wt}
Composizione B	75Mo-13Si-12B % _{at}	93,5Mo-4,8Si-1,7B % _{wt}
Composizione C	66Mo-22Si-12B % _{at}	89,5Mo-8,7Si-1,8B % _{wt}
Composizione D	50Mo-30Si-20B % _{at}	81,9Mo-14,4Si-3,7B % _{wt}
Composizione E	75Mo-5Si-20B % _{at}	95,2Mo-1,9Si-2,9B % _{wt}

Tabella 5.6 Composizioni Mo-Si-B utilizzate nella sperimentazione preliminare.

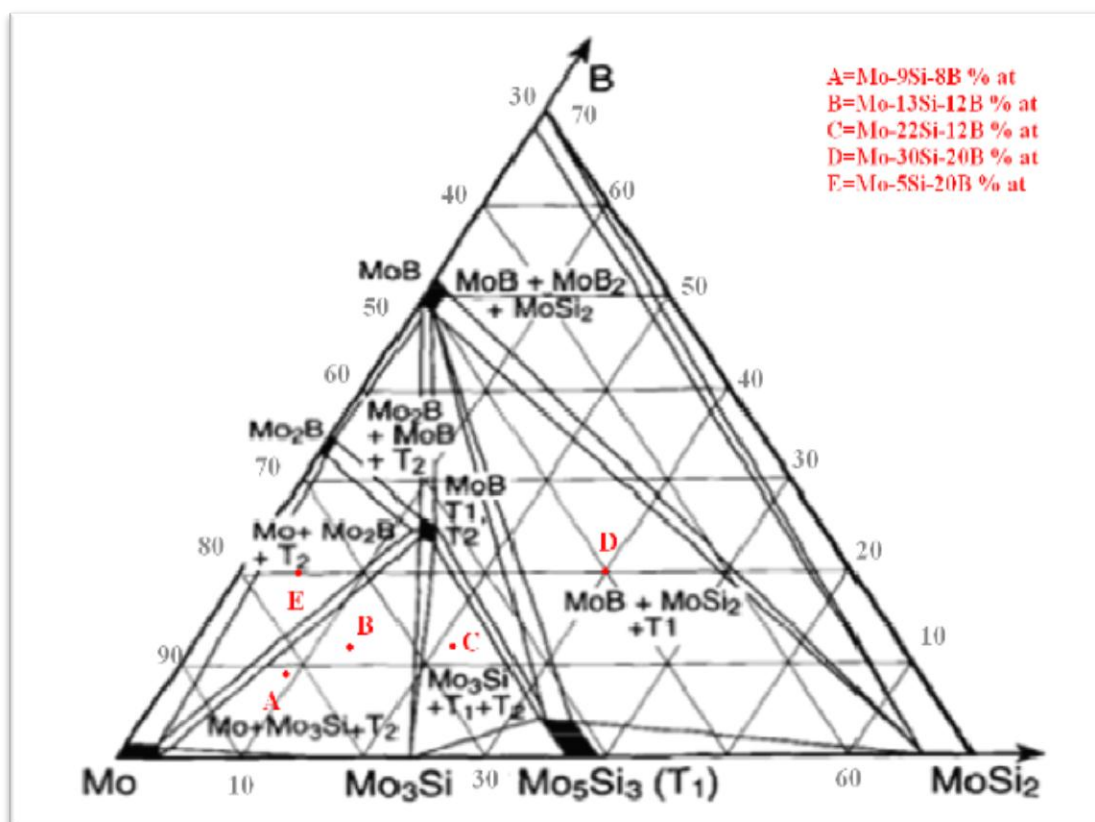


Figura 5.19 Diagramma ternario del Mo-Si-B con le 5 composizioni analizzate.

Dal trattamento delle 5 composizioni scelte si ha la formazione delle fasi intermetalliche Mo_5Si_3 (T1) e Mo_5SiB_2 (T2) in grado di offrire buone proprietà di resistenza all'ossidazione, richieste dai materiali per la realizzazione del *bond coat*. Occorre, inoltre, sottolineare che al diminuire della presenza di α -Mo si ha un aumento della resistenza al *creep*, accompagnato però anche dal progressivo aumento del carattere “ceramico” del materiale, con diminuzione della tenacità e comportamento via via più fragile,

Come si può osservare dalla Figura 5.19 [11], le composizioni A e B portano alla formazione della fase T2, di Mo_3Si e α -Mo (soluzione solida di molibdeno); per la composizione C, invece, ci si aspetta la formazione della fase T2, della fase T1 e di Mo_3Si . La composizione D porterà alla formazione delle fasi T1, MoB e MoSi_2 ; infine la fase E determinerà la formazione della fase T2, α -Mo e Mo_2B .

In tabella sono riportati i parametri di macinazione utilizzati:

Parametri di macinazione delle polveri di Mo-Si-B	
Diametro sfere	½”
Materiale sfere	Acciaio
Rapporto in peso sfere/polveri	1:10
Velocità di rotazione (rpm)	300
Intervalli (min)	25
Pausa (min)	5
Inversione senso di rotazione	Si
Atmosfera	Argon
Temperatura di processo	Ambiente

Tabella 5.7 Parametri di macinazione.

Dopo essere state macinate le polveri sono state sottoposte a trattamento termico a 1100°C per un'ora in atmosfera inerte utilizzando un forno tubolare.

Di seguito (Figura 5.20, Figura 5.21, Figura 5.22) sono riportati gli spettri di diffrazione delle polveri di commerciali di molibdeno, silicio e boro.

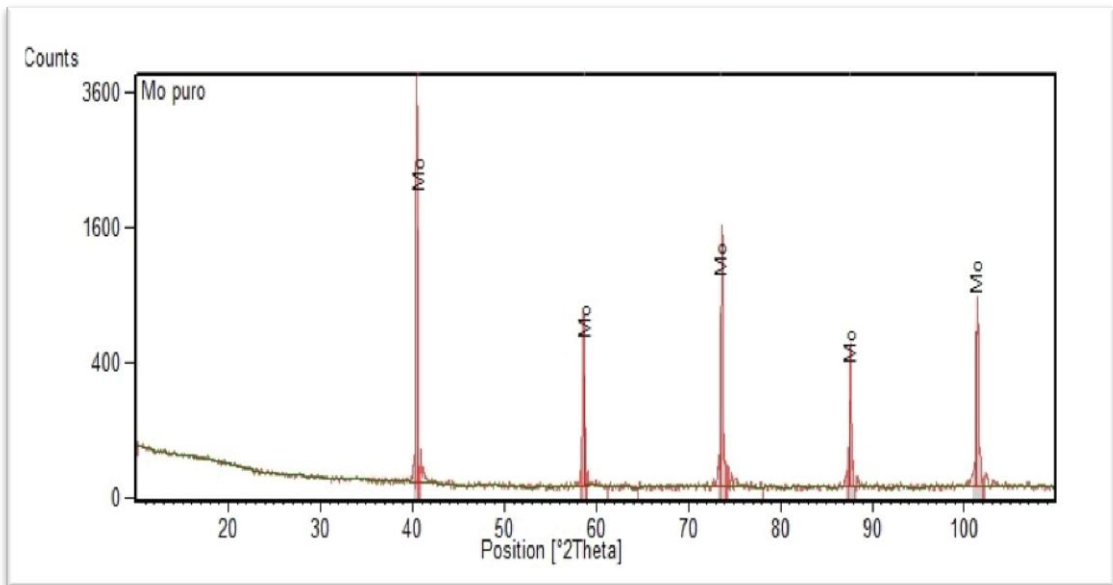


Figura 5.20 spettro XRD del molibdeno

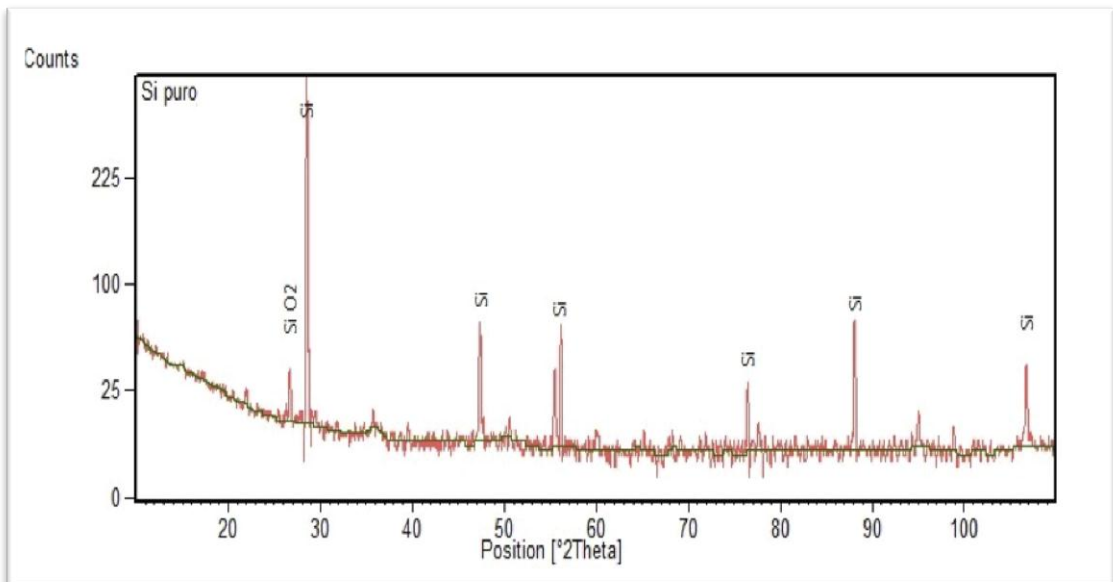


Figura 5.21 spettro XRD del silicio.

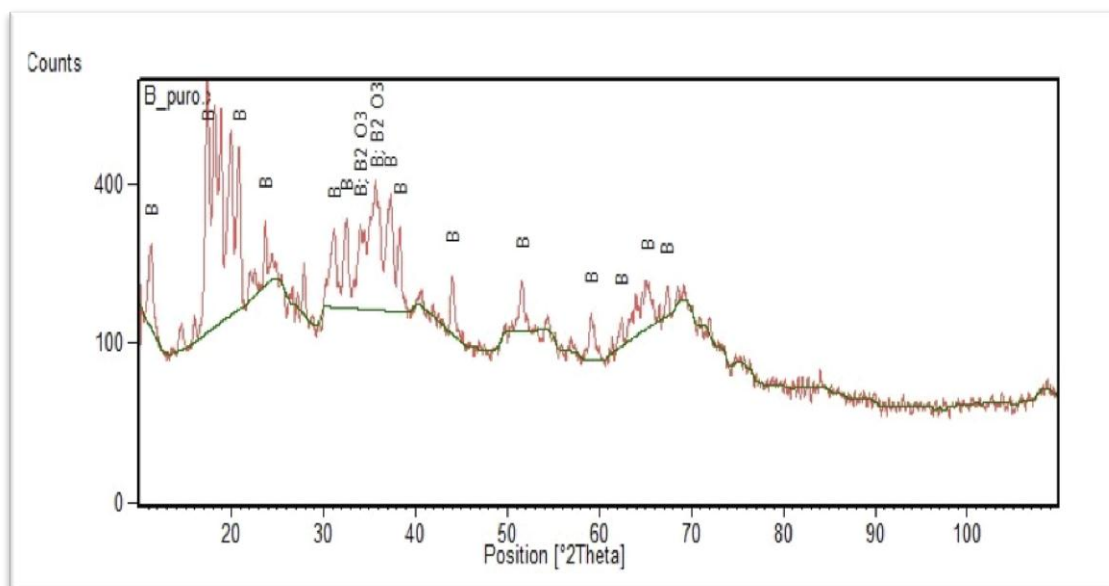


Figura 5.22 spettro XRD del boro

Dall'analisi delle diffrazioni sopra riportate si può notare che nelle polveri di silicio e boro utilizzate sono presenti, rispettivamente, ossido di silicio e ossido di boro. La presenza di ossidi nei materiali di partenza va tenuta in conto per l'influenza che possono avere sulla preparazione dei composti.

Il processo prevede il miscelamento di 100 g di miscela di molibdeno, silicio e boro (Tabella 5.6). Le polveri inizialmente miscelate manualmente sono state inserite all'interno della giara insieme ad 1 g di acido stearico. L'acido stearico è utilizzato come agente disperdente ed ha il compito di aumentare l'efficienza massima della miscelazione, evitando l'agglomerazione delle polveri. Le polveri sono macinate da circa 1000 g di sfere d'acciaio, aventi un diametro di 1/2". Per limitare l'ossidazione delle polveri durante la macinazione si è deciso di eseguire la lavorazione in atmosfera inerte; è stata utilizzata una giara d'acciaio opportunamente chiusa da valvole, attraverso le quali è stato fatto flussare dell'argon. Per garantire un buon lavaggio di tutta la camera di lavoro la quantità di gas che è stata fatta flussare è stata circa 10 volte il volume del contenitore. In particolare è stato fatto flussare l'argon ad una sovrappressione di 1,5 atm per 5-6 minuti; la macinazione è stata condotta a temperatura ambiente.

Il ciclo di macinazione ha una durata di 24 ore, suddiviso in 6 intervalli di 4 ore ciascuno. Al termine di ciascun intervallo si è effettuato un prelievo di polvere per l'analisi XRD. Dopo ogni prelievo se necessario è stato aggiunto 1 g di acido stearico.

Composizione A

Dall'osservazione della Figura 5.23 si nota che gli spettri di diffrazione sono caratterizzati da un'unica fase, quella del molibdeno (5 picchi). La buona miscelazione degli elementi e il forte segnale XRD del molibdeno sono le ragioni per le quali non è stata rilevata la presenza di silicio e boro in questo intervallo di macinazione [6].

Non c'è stata alcuna reazione chimica tra molibdeno, silicio e boro durante il processo di macinazione [7]. L'allargamento dei picchi è inoltre legato alla formazione di una struttura piuttosto fine e all'introduzione di tensioni interne: durante l'alligazione meccanica le polveri sono soggette a forze di compressione dovute all'impatto con le sfere e questo fa sì che gli atomi di silicio, siano forzati all'interno della struttura reticolare del molibdeno. Questo porta dapprima alla diminuzione e poi alla scomparsa dei picchi del silicio [12].

In Figura 5.22 sono riportati gli spettri di diffrazione delle polveri macinate a diversi intervalli di tempo.

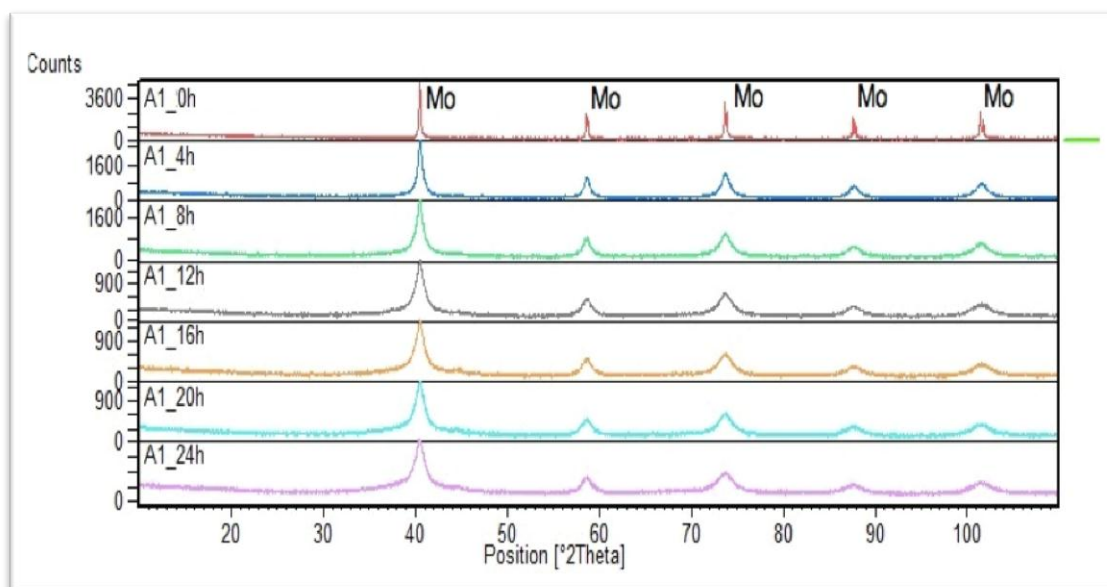


Figura 5.23 Diffrattometrie della composizione A (Mo-9Si-8B), per diversi intervalli temporali.

Dall'analisi comparativa è anche possibile osservare che nel caso di polveri non sottoposte a macinazione (spettro 0h) gli spettri sono caratterizzati da picchi più stretti, rispetto a quelli riportati per tutti gli altri intervalli di macinazione.

Inoltre, è evidente che man mano che aumenta il tempo di macinazione i picchi delle fasi individuate tendono sempre di più ad allargarsi; questo è legato alla struttura fine che si forma durante la macinazione delle polveri.

Più i picchi sono stretti e più le dimensioni delle polveri sono grandi; viceversa, più i picchi sono larghi e più il diametro medio delle polveri è piccolo. È quindi logico che all'aumentare del tempo di macinazione si abbia una maggiore ampiezza dei picchi, dovuta ad una riduzione delle dimensioni delle particelle processate.

Composizione B

Anche in questo caso è possibile notare l'assenza dei picchi di silicio e molibdeno, quindi in tutte le composizioni studiate si ha la scomparsa dei picchi di questi due materiali. Figura 5.24 sono riportati gli spettri di diffrazione delle polveri macinate a diversi intervalli di tempo.

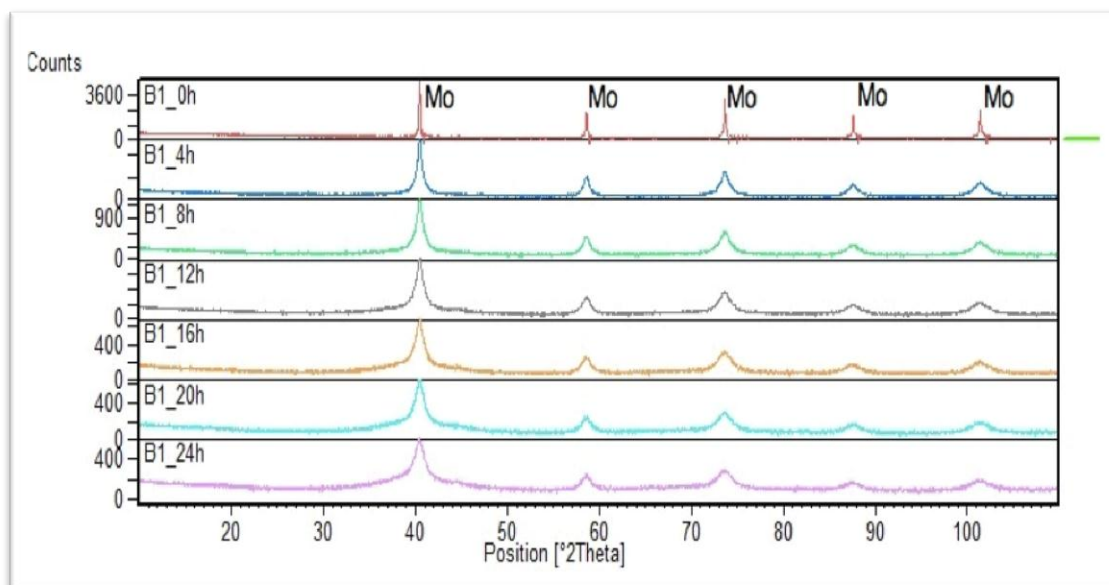


Figura 5.24 Diffraattometrie della composizione B (Mo-13Si-12B), per diversi intervalli temporali.

Dagli spettri di diffrazione in Figura 5.24 è possibile notare che i 5 picchi rilevati sono relativi al molibdeno. Anche in questo caso è possibile osservare che polveri non sottoposte a macinazione (spettro 0h) sono caratterizzate da picchi più stretti, rispetto a quelli riportati per tutti gli altri intervalli di macinazione, dovuti ad una maggiore dimensione delle polveri.

Composizione C

In Figura 5.25 sono riportati gli spettri di diffrazione delle polveri macinate a diversi intervalli di tempo.

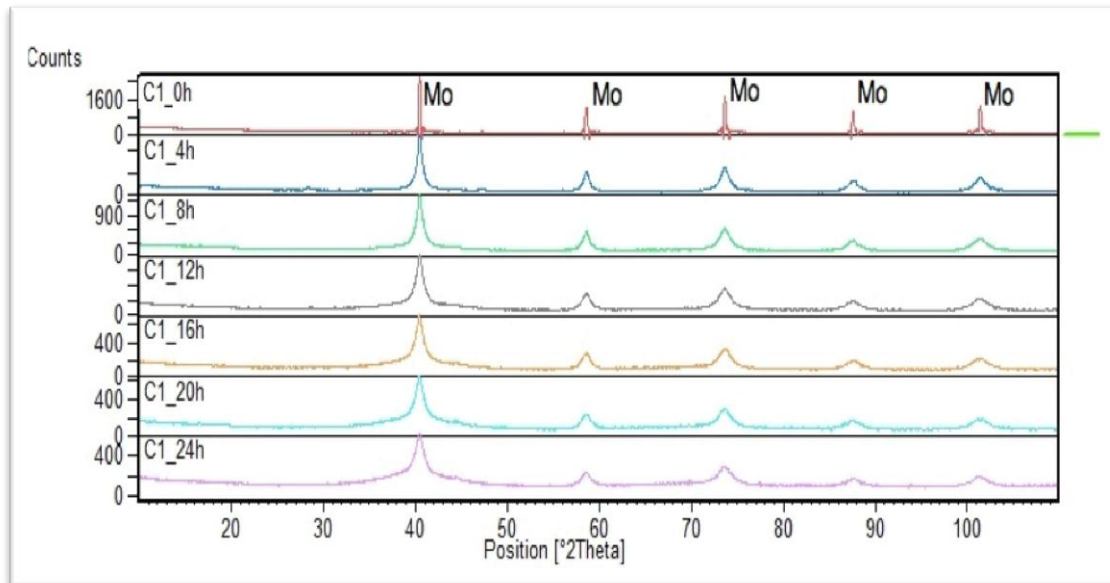


Figura 5.25 Diffrattometrie della composizione C (Mo-22Si-12B), per diversi intervalli temporali.

Anche in questo caso valgono le considerazioni fatte per le composizioni precedenti riguardo all'allargamento dei picchi con il protrarsi del trattamento.

Composizione D

In Figura 5.26 sono riportati gli spettri di diffrazione delle polveri macinate a diversi intervalli di tempo.

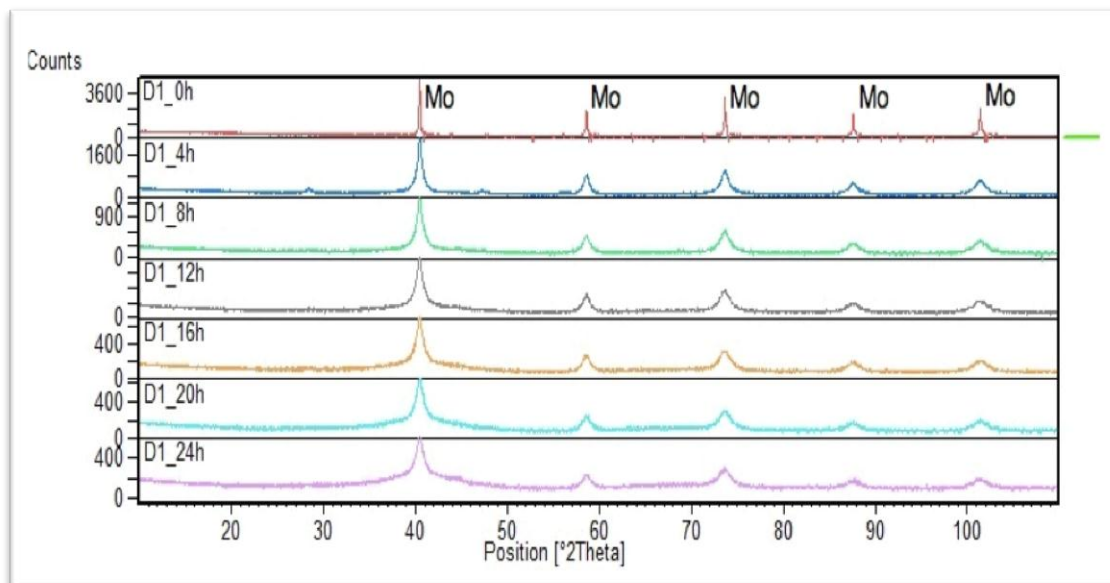


Figura 5.26 Diffrattometrie della composizione D (Mo-30Si-20B), per diversi intervalli temporali.

Anche in questo caso le polveri pure non sottoposte a macinazione (spettro “0h”) gli spettri sono caratterizzati da picchi meno ampi rispetto a quelli riportati per tutti gli altri intervalli di macinazione.

Composizione E

In Figura 5.27 sono riportati gli spettri di diffrazione delle polveri macinate a diversi intervalli di tempo.

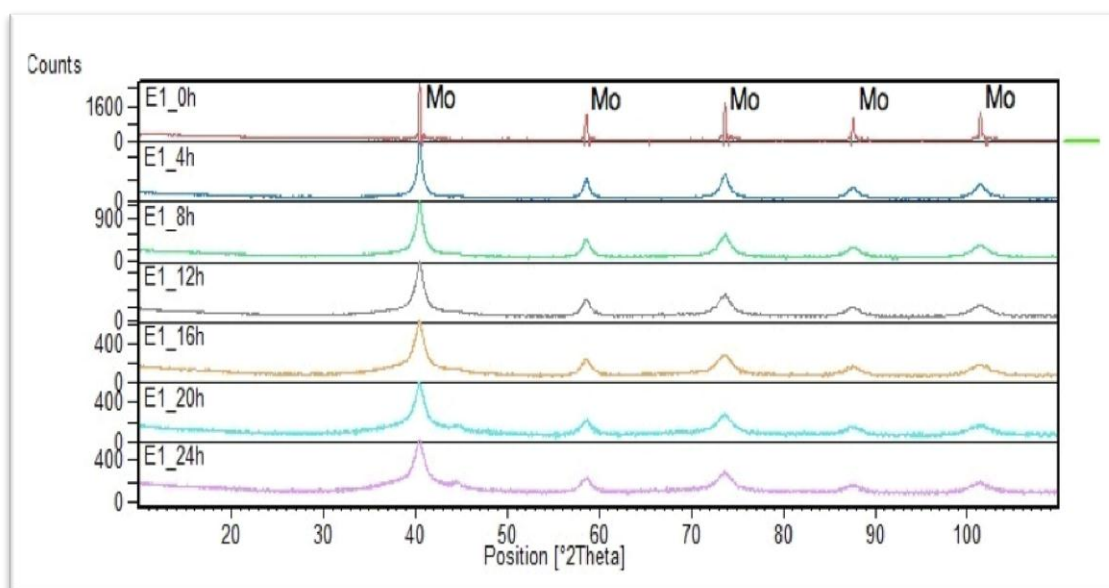


Figura 5.27 Diffrattometrie della composizione E (Mo-5Si-20B), per diversi intervalli temporali.

Le polveri pure non sottoposte a macinazione (spettro “E1_0h”) sono caratterizzate da spettri di diffrazione aventi picchi meno ampi rispetto a quelli riportati per tutti gli altri intervalli di macinazione.

Trattamenti termici

Dopo essere state soggette ad alligazione meccanica, tutte e 5 le composizioni sono state trattate termicamente per 1 ora a 1100 °C; a tal fine è stato utilizzato un forno tubolare, equipaggiato con sistema di flusso di gas inerte, per evitare l’ossidazione delle polveri di partenza.



Figura 5.28- Forno tubolare Lenton Thermal Design Limited.

In Tabella 5.8 sono riportati i parametri utilizzati per il trattamento termico.

Tattamento termico Mo-Si-B	
Temperatura di trattamento (°C)	1100°C
Flusso gas (l/min)	10
Tempo lavaggio camera (min)	10
Tempo per arrivare in temperatura (min)	50
Tempo stazionamento in temperatura (min)	60
Tempo di raffreddamento (min)	290
Atmosfera	Argon

Tabella 5.8 Parametri di trattamento termico

le polveri sono state pesate prima e dopo il trattamento termico; in questo modo è stato possibile valutare, in prima approssimazione, l'eventuale formazione di ossidi durante il trattamento termico; al contrario una eventuale diminuzione di peso può essere indice della formazione di ossido di molibdeno volatile.

Composizione A

Le polveri sottoposte a trattamento termico sono quelle prelevate dopo 24 ore di macinazione. In Tabella 5.9 sono riportati i pesi delle polveri prima e dopo il trattamento termico ed è stata

poi valutata l'eventuale variazione di peso mediante una bilancia analitica con risoluzione di 0,1 mg.

Composizione A	
Peso polvere prima del trattamento (g)	3,1579
Peso polvere post trattamento (g)	3,1266
Variazione in peso (g)	-0,0313

Tabella 5.9 Pesata per la composizione A (MA + TT).

Dai dati riportati si può notare che durante il trattamento termico le polveri hanno subito una diminuzione di peso dell'ordine del centesimo di grammo e che, pertanto, può essere trascurata.

In Figura 5.29 è riportata una diffrazione delle polveri dopo essere state trattate termicamente.

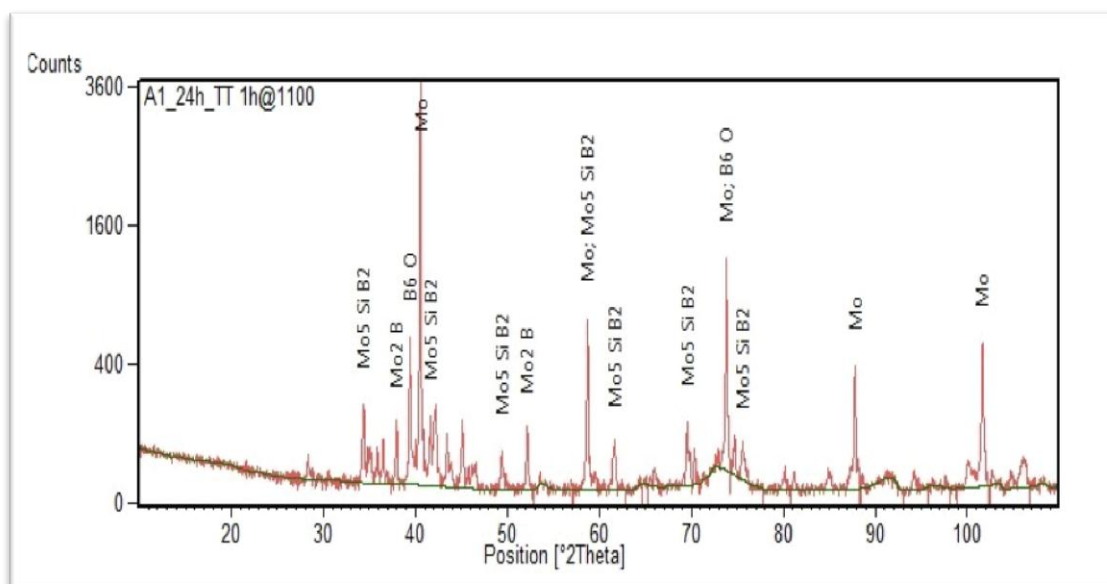


Figura 5.29 Diffrazione di A1_24h trattato termicamente per 1h a 1100 °C.

È possibile notare la formazione della fase T2, di Mo₃Si e di α-Mo; oltre a tali fasi è possibile riscontrare anche la presenza di ossido di silicio (2θ = 87,79° circa), probabilmente residuo già presente nelle polveri di partenza.

Sono stati condotti trattamenti termici anche sulle polveri non soggette a macinazione e su quelle macinate per 12 ore. In Figura 5.30 e Figura 5.31 sono riportate le rispettive diffrazioni.

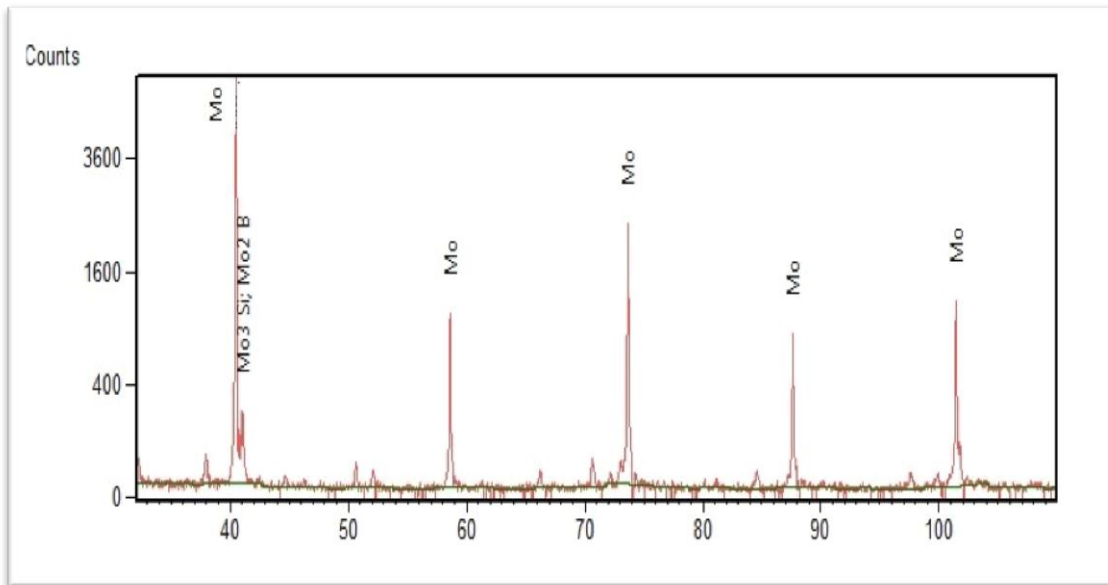


Figura 5.30 Diffattometria di A1_0h trattato termicamente per 1h a 1100 °C.

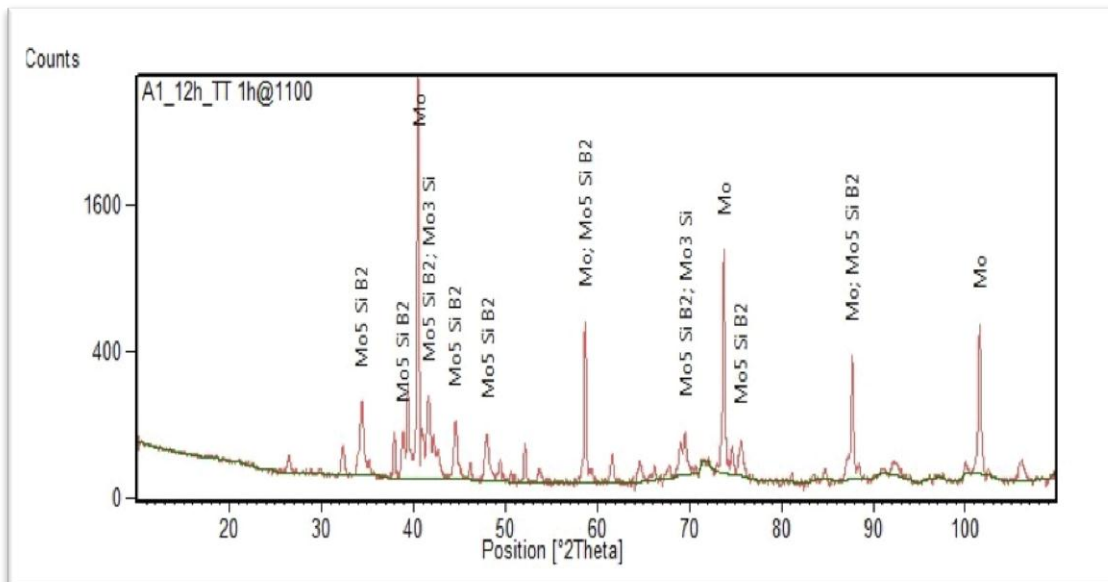


Figura 5.31 Diffattometria di A1_12h trattato termicamente per 1h a 1100 °C.

Nel caso di polveri non macinate e trattate termicamente non si ha la formazione di fasi intermetalliche: le uniche fasi presenti sono quelle del molibdeno e del Mo_2B ; nel caso di polveri macinate per 12 ore e successivamente trattate termicamente si può notare la formazione della fase T2 e di Mo_3Si . Quanto detto mette in evidenza che per avere la formazione di fasi differenti da quelle di partenza è necessario sottoporre le polveri ad alligazione meccanica. In Figura 5.32 sono riportati gli spettri di diffrazione delle polveri della composizione A prelevate a differenti intervalli di macinazione e sottoposte a trattamento termico.

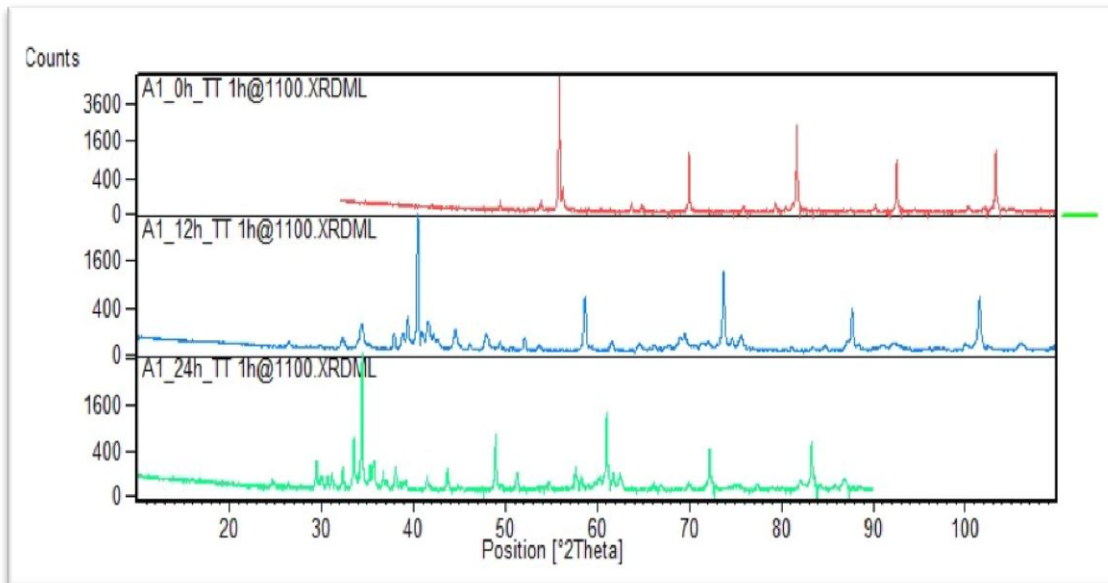


Figura 5.32 Diffraattometrie della composizione A soggette a MA per diversi tempi e trattate termicamente.

Dall'osservazione della Figura 5.32 è evidente che nel caso di A1_0h TT 1h@1100 °C l'analisi XRD ha rilevato esclusivamente la presenza dei 5 picchi relativi al molibdeno. Quanto detto è evidente anche dalla Figura 5.33, che riporta una sovrapposizione tra gli spettri di A1_0h e A1_0h TT 1h@1100 °C.

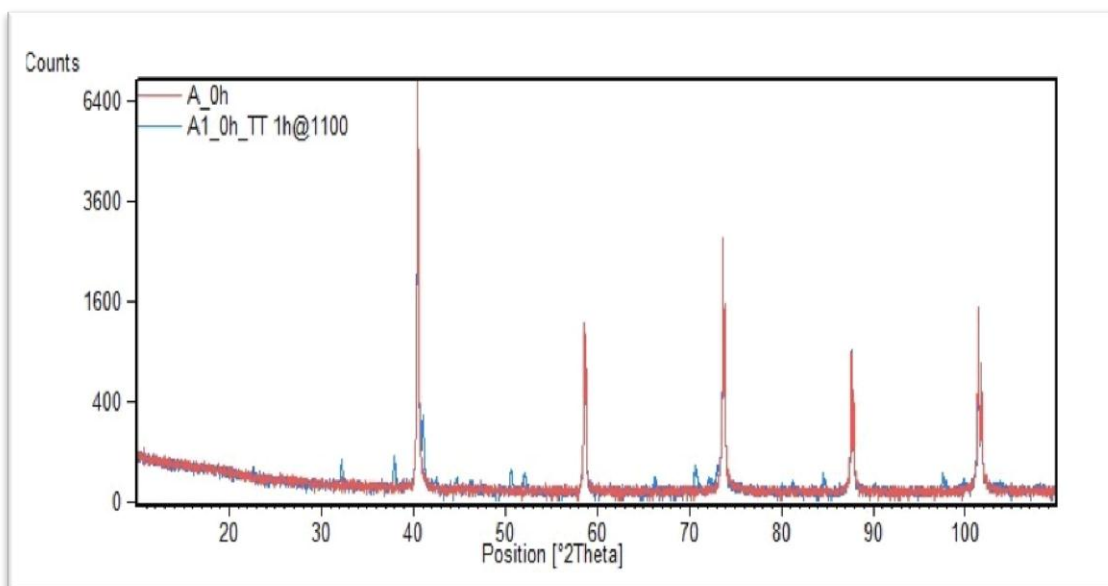


Figura 5.33 Confronto tra gli spettri di A1_0h e A1_0h TT 1h@1100 °C.

Si può notare la perfetta sovrapposizione dei 5 picchi rilevati nelle due diffrazioni quindi anche se sottoposte a trattamento termico le polveri non macinate non danno luogo alla formazione di fasi intermetalliche.

Composizione B

Le polveri sottoposte a trattamento termico per 1 ora a 1100 °C in atmosfera inerte di argon sono quelle che hanno subito 24 ore di macinazione. In Tabella 5.10 sono riportati i pesi delle polveri prima e dopo il trattamento termico ed è stata poi valutata l'eventuale variazione di peso mediante una bilancia analitica con risoluzione di 0,1 mg.

Composizione B	
Peso polvere prima del trattamento (g)	3,0258
Peso polvere post trattamento (g)	3,0126
Variazione in peso (g)	-0,0132

Tabella 5.10 Pesata per la composizione B (MA + TT).

Durante il trattamento termico le polveri hanno subito una diminuzione di peso dell'ordine del centesimo di grammo e che, pertanto, può essere trascurata.

Dopo il trattamento termico è stata condotta un'analisi XRD i cui spettri sono riportati in Figura 5.34:

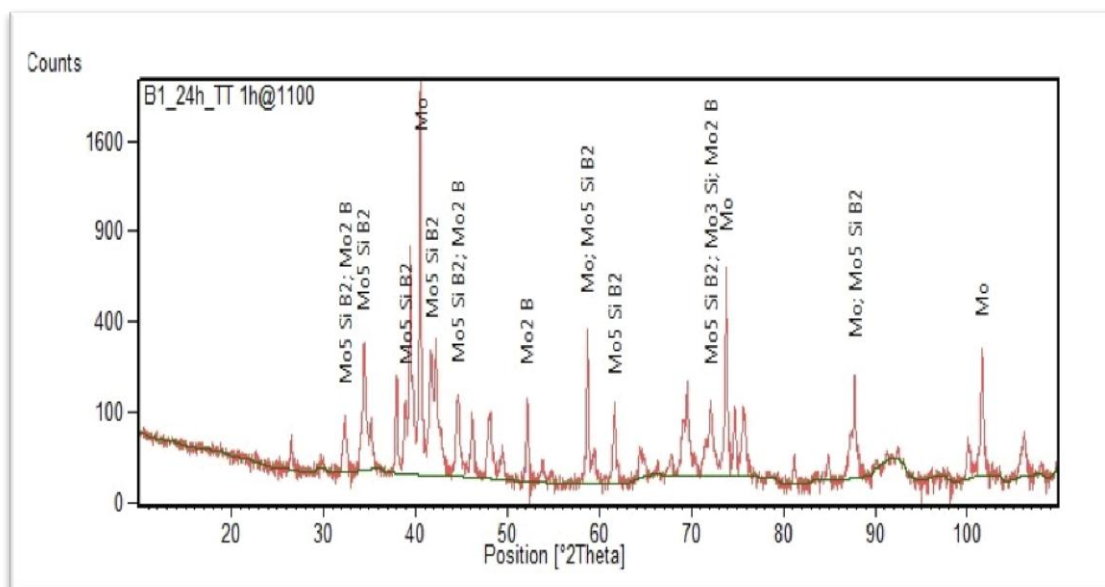


Figura 5.34 Diffraattometria di B1_24h trattato termicamente per 1h a 1100°C.

È possibile notare la formazione della fase T2, di Mo_3Si e di $\alpha\text{-Mo}$. Le fasi trovate sono in accordo con quanto ci si aspettava dall'analisi del diagramma ternario riportato in Figura 5.19. Studi precedenti su polveri aventi composizioni simili hanno mostrato che il parametro reticolare del molibdeno è maggiore rispetto a quello delle polveri tal quali; questo mostra che,

Si assiste, come da diagramma ternario, alla formazione della fase Mo_5SiB_2 , Mo_3Si e Mo_5Si_3 ; si può inoltre riscontrare la presenza di una fase contenete cromo, indice di contaminazione delle polveri dovuta all'usura delle sfere e della giara del mulino.

Composizione D

Le polveri sottoposte a trattamento termico per 1 ora a 1100°C in atmosfera inerte di argon sono quelle che hanno subito 24 ore di macinazione. In Tabella 5.12 sono riportati i pesi delle polveri prima e dopo il trattamento termico ed è stata poi valutata l'eventuale variazione di peso mediante una bilancia analitica con risoluzione di 0,1 mg.

Composizione D	
Peso polvere prima del trattamento (g)	2,6523
Peso polvere post trattamento (g)	2,6244
Variazione in peso (g)	-0,0279

Tabella 5.12 Pesata per la composizione D (MA + TT).

La variazione di peso è trascurabile..

Dopo il trattamento termico gli spettri XRD sono riportati in Figura 5.36.

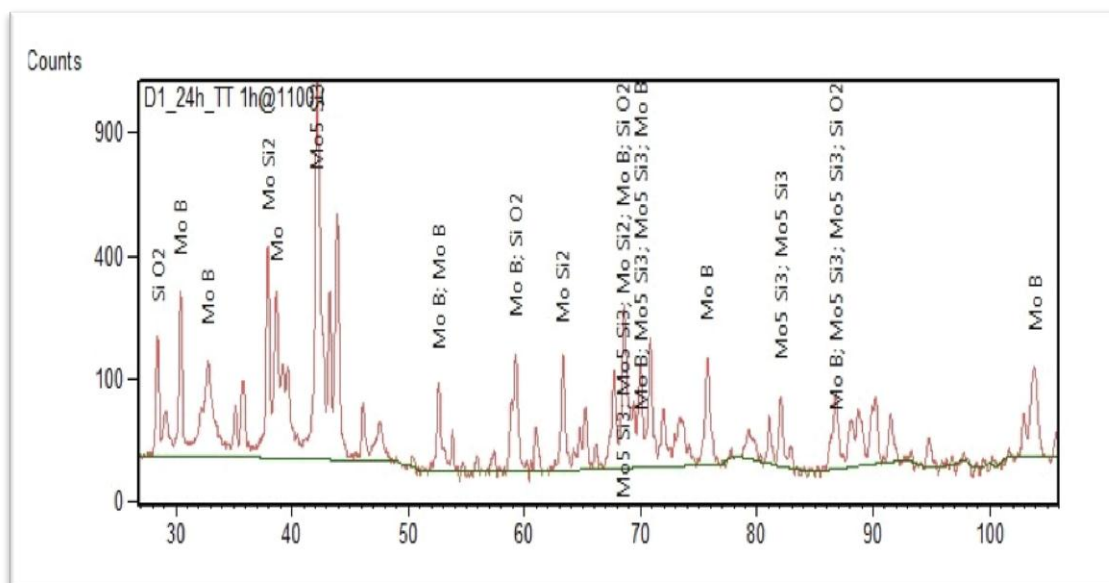


Figura 5.36 Diffraattometria di D1_24h trattato termicamente per 1h a 1100°C .

Si individua la presenza delle fasi intermetalliche di Mo_5Si_3 , MoB , Mo_5SiB_2 e MoSi_2 . Le fasi trovate sono in accordo con quanto ci si aspettava dall'analisi del diagramma ternario.

Composizione E

Le polveri sottoposte a trattamento termico per 1 ora a 1100°C in atmosfera inerte di argon sono quelle che hanno subito 24 ore di macinazione. In Tabella 5.13 sono riportati i pesi delle polveri prima e dopo il trattamento termico ed è stata poi valutata l'eventuale variazione di peso mediante una bilancia analitica con risoluzione di 0,1 mg.

Composizione E	
Peso polvere prima del trattamento (g)	4,0328
Peso polvere post trattamento (g)	3,9078
Variazione in peso (g)	-0,1250

Tabella 5.13 Pesata per la composizione E (MA + TT).

Durante il trattamento termico le polveri hanno subito una diminuzione di peso dell'ordine del decimo di grammo.

Dopo il trattamento termico è stata condotta un'analisi diffrattometrica i cui spettri sono riportati in Figura 5.37

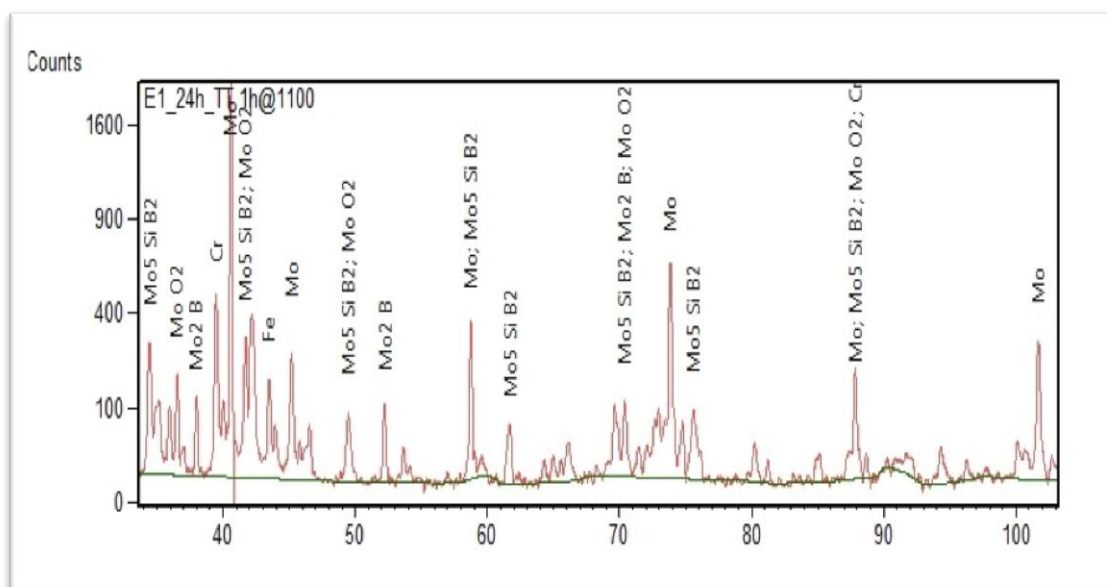


Figura 5.37 Diffrazione di E1_24h trattato termicamente per 1h a 1100°C.

Dai risultati dell'analisi XRD si può notare la presenza delle fasi Mo_5SiB_2 , Mo_2B ed $\alpha\text{-Mo}$, in accordo con quanto ipotizzato studiando il diagramma ternario; inoltre è stata riscontrata anche la presenza di un ossido (MoO_2), formatosi probabilmente durante il trattamento termico, e di

fasi contenenti cromo e ferro, indice della contaminazione subita dalle polveri a causa dell'usura delle sfere di macinazione o della giara.

Analisi SEM

È stata condotta un'analisi morfologica sulle polveri di partenza, su tutte e 5 le composizioni alligate meccanicamente e anche su quelle trattate termicamente. A tal fine è stato utilizzato un microscopio elettronico a scansione (SEM) Philips XL40.

In figura sono riportate, rispettivamente, le immagini SEM delle polveri pure di molibdeno, silicio e boro.

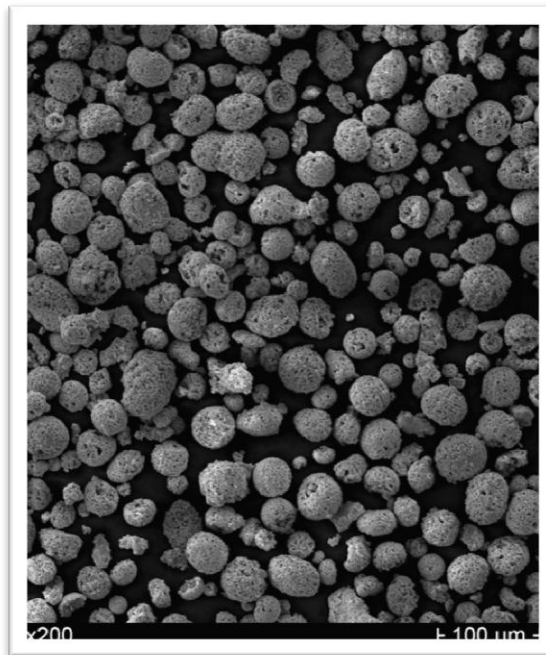


Figura 5.38 SEM-BSE molibdeno tal quale



Figura 5.39 SEM-BSE silicio tal quale

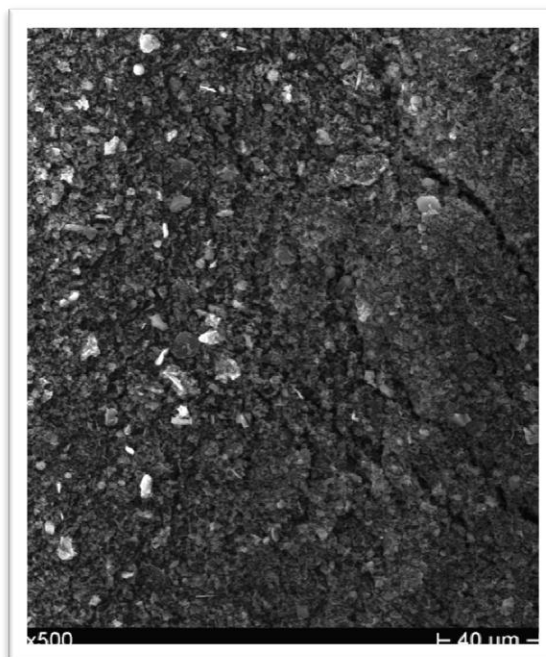


Figura 5.40 SEM-BSE boro tal quale

Le polveri di molibdeno tal quali evidenziano una geometria sferoidale, morfologia tipica di polveri ottenute per *spray drying*. In Figura 5.39 sono, invece, riportate le polveri di silicio prima di essere sottoposte ad alligazione meccanica: le particelle hanno delle dimensioni decisamente maggiori rispetto a quelle delle polveri precedenti. Infine in Figura 5.40 sono

mostrate le polveri di boro prima di essere macinate: come si può notare le polveri sono piuttosto fini.

Composizione A

In Figura 5.41 e Figura 5.42 sono riportate due micrografie delle polveri A1_24h:

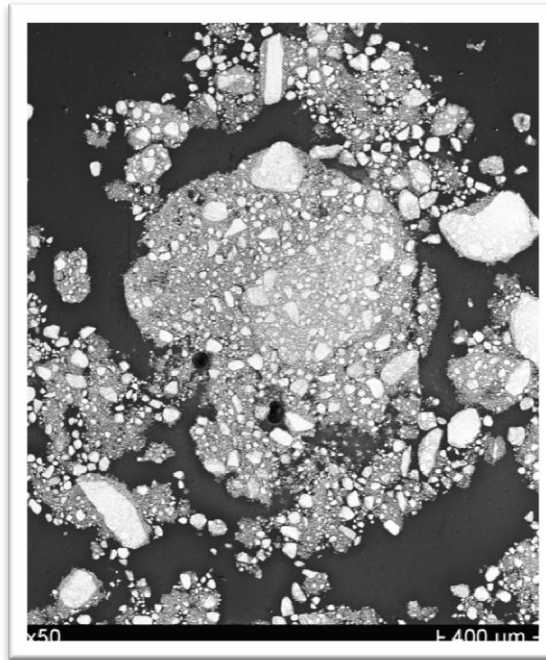


Figura 5.41 Campione A1_24h, 50X, BSE

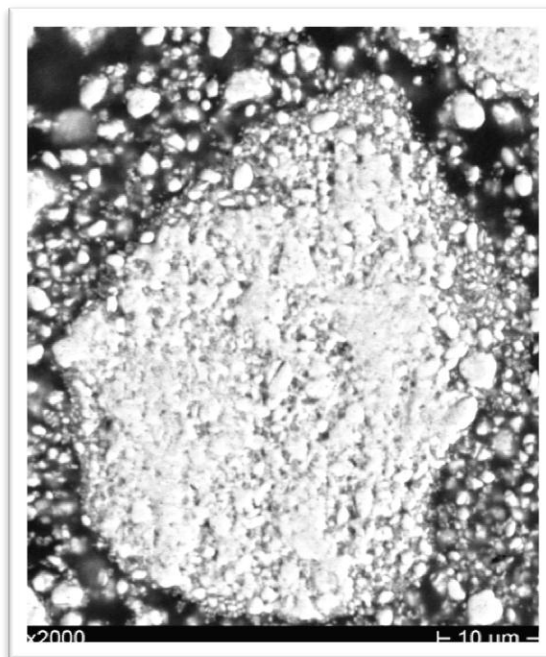


Figura 5.42 Campione A1_24h, 2000X, BSE

Dalle micrografie riportate è possibile osservare la presenza di alcune aree nere più scure indicative della presenza di silicio e boro; tali aree diminuiscono le proprie dimensioni man mano che aumenta il tempo di macinazione [4].

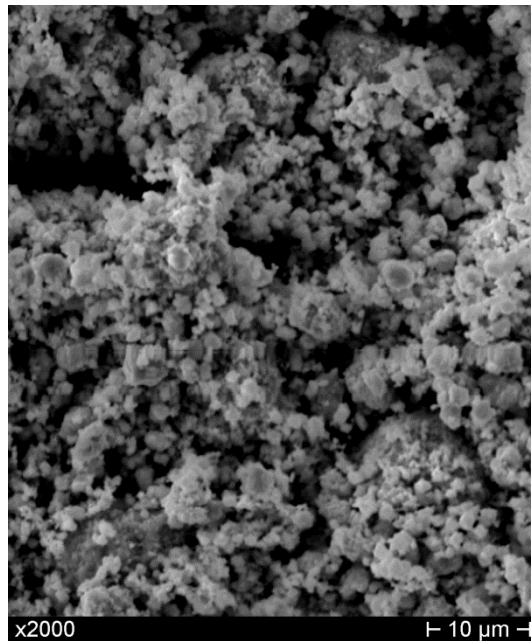


Figura 5.43 Campione A1_24h, 2000X, BSE

Nella Figura 5.43 si può notare come la macinazione generi una microstruttura molto fine, con i vari componenti ridotti in dimensioni sub-micrometriche ed intimamente miscelati.

Nelle micrografie riportate in Figura 5.44 e Figura 5.45, riferite al materiale dopo il trattamento termico, è possibile osservare la presenza di particelle sferiche ricche di molibdeno.

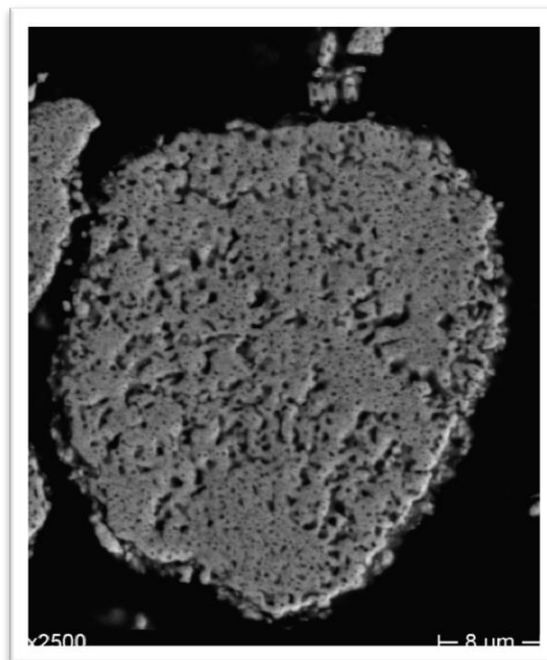


Figura 5.44 Campione A1_24h + TT 1h@1100 °C, 2500X , BSE

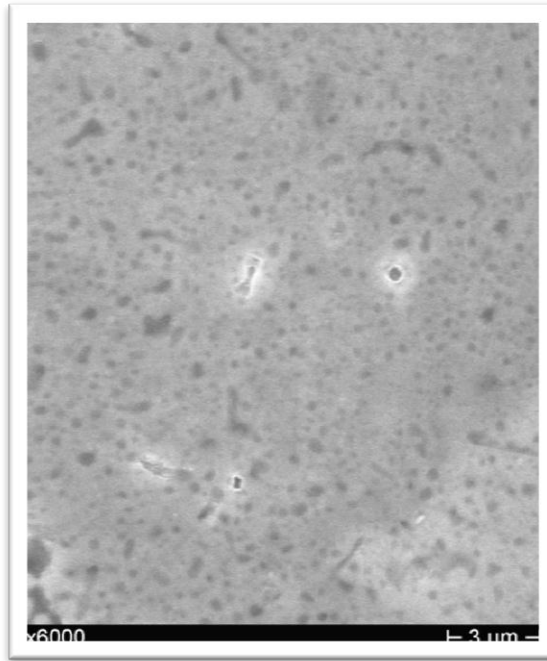


Figura 5.45 Campione A1_24h + TT 1h@1100 °C, 6000X , SE

Dopo una macinazione di 24 ore, seguita da un trattamento termico in atmosfera inerte per 1 ora a 1100°C, il campione è costituito da una matrice continua di α -Mo all'interno della quale sono disperse le particelle intermetalliche di Mo_5SiB_2 e Mo_3Si ; inoltre, non si individuano particelle costituite dai materiali di partenza molibdeno, silicio e boro dopo i trattamenti.

Composizione B

In Figura 5.46 e Figura 5.47 sono riportate due micrografie delle polveri B1_24h.

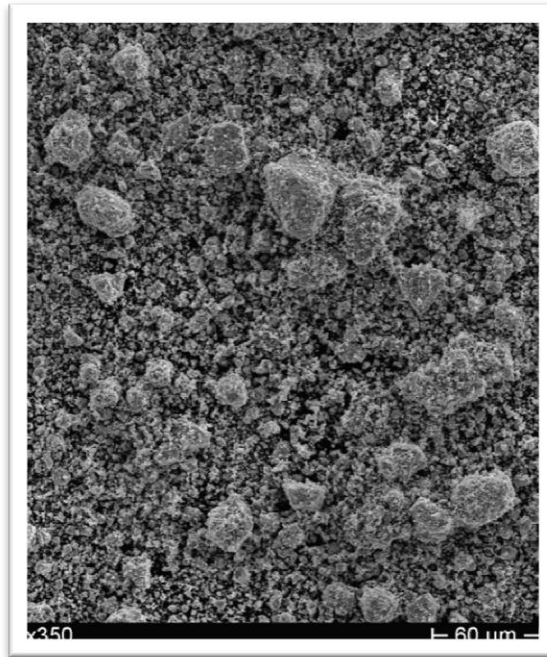


Figura 5.46 Campione B1_24h, 350X, SE

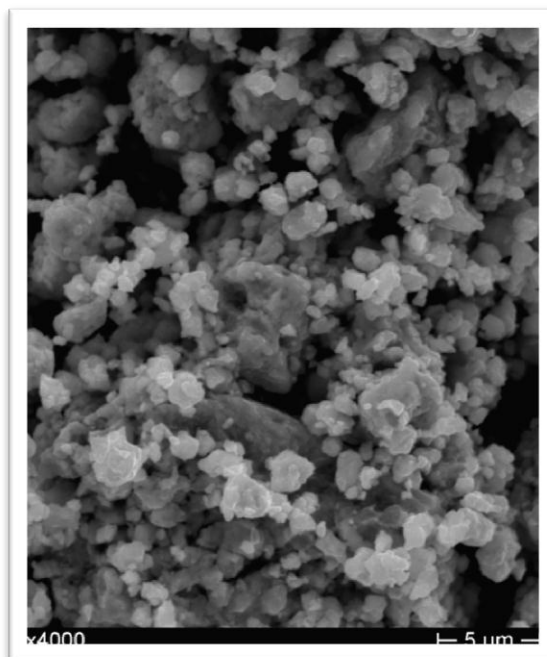


Figura 5.47 Campione B1_24h, 4000X, BSE

Durante la macinazione si generano accoppiamenti atomici causati dal processo di deformazione, frantumazione e saldatura a freddo delle polveri; dopo qualche tempo ciascuna particella è costituita da domini di dimensioni nanometriche. Non sono evidenti transizioni di fase durante la macinazione delle polveri elementari e questo giustifica la necessità di utilizzare idonei trattamenti termici per completare le reazioni [7][13]. Dalla Figura 5.47 sono

chiaramente visibili le particelle di molibdeno dopo il processo di macinazione; inoltre, è possibile distinguere delle particelle di silicio e boro, dimensioni maggiori rispetto a quelle di molibdeno.

Le velocità di reazione sono influenzate dall'area iniziale di contatto e dalla diffusione delle specie reagenti nei prodotti di reazione; in molti processi allo stato solido l'area iniziale di contatto è fissa ed il tasso di diffusione è limitato. Le reazioni allo stato solido sono funzioni della temperatura; nel caso della alligazione meccanica le reazioni possono progredire al diminuire della temperatura in quanto, a causa della frantumazione e successiva risaldatura delle particelle, l'area di reazione aumenta e quindi aumenta anche la reattività chimica durante la macinazione. La microstruttura fine che si forma durante l'alligazione meccanica comprende una zona interfacciale tra le fasi di molibdeno, silicio e boro; questa è in grado di promuovere l'interdiffusione degli atomi attraverso le dislocazioni ed i bordi di grano ed anche, in alcuni casi, alla formazione della fase T2 a temperatura ambiente. A seguito di un trattamento termico il silicio è estratto dalla matrice di molibdeno e si ha la formazione di nuove fasi intermetalliche a base di silicio.

Composizione C

In Figura 5.48 e Figura 5.49 sono riportate due micrografie delle polveri C1_24h a diversi ingrandimenti.

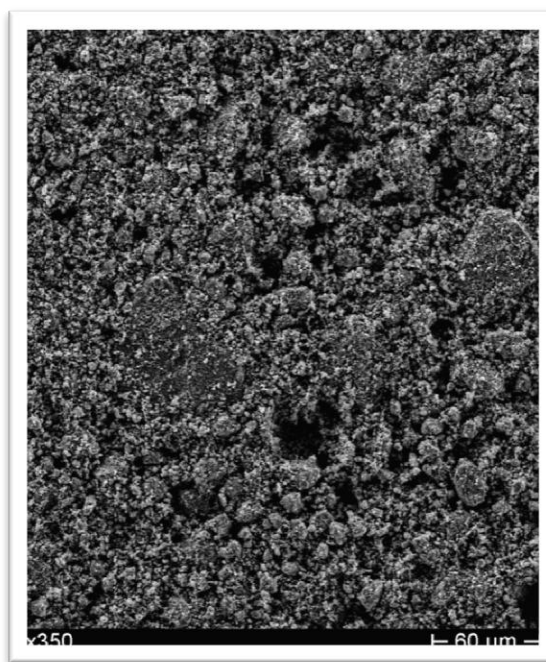


Figura 5.48 Campione C1_24h, 350X, BSE

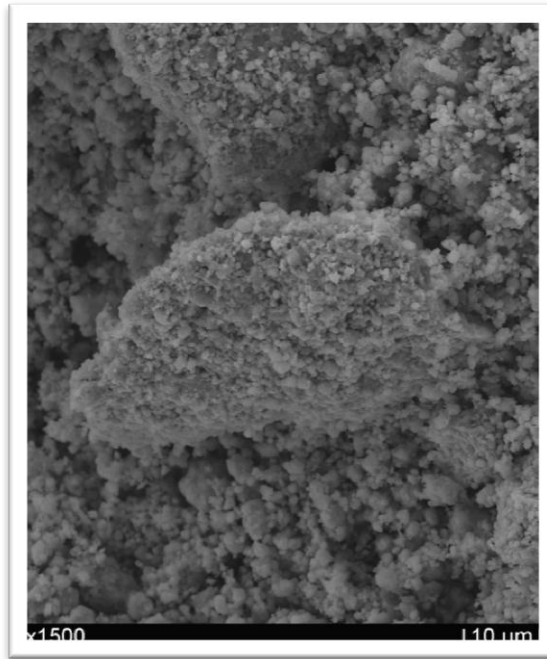


Figura 5.49 Campione C1_24h, 2500X, BSE

Dalle micrografie riportate si può notare la presenza di particelle più fini e chiare, che sono di molibdeno; tali particelle ricoprono quelle più scure di silicio e boro.

Composizione D

In Figura 5.50 e Figura 5.51 sono riportate due micrografie delle polveri D1_24h.

In questo caso valgono le stesse osservazioni riportate per le altre composizioni.

Viene mostrata anche un micrografia relativa al campione dopo il trattamento termico (Figura 5.52)



Figura 5.50 Campione D1_24h, 250X, SE

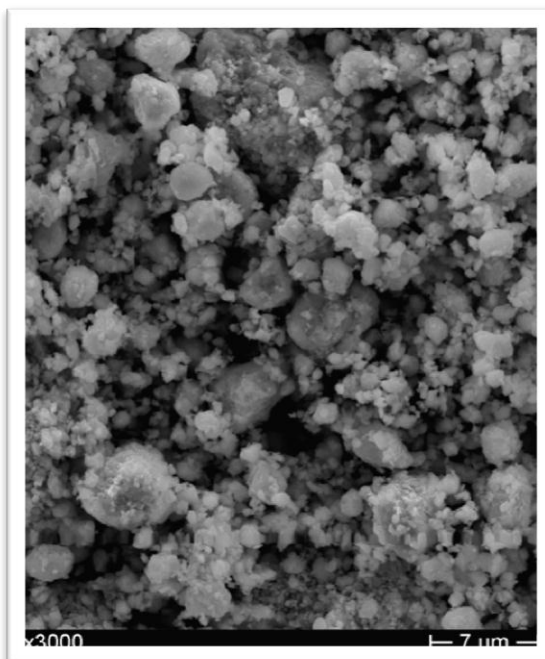


Figura 5.51 Campione D1_24h, 3000X, BSE

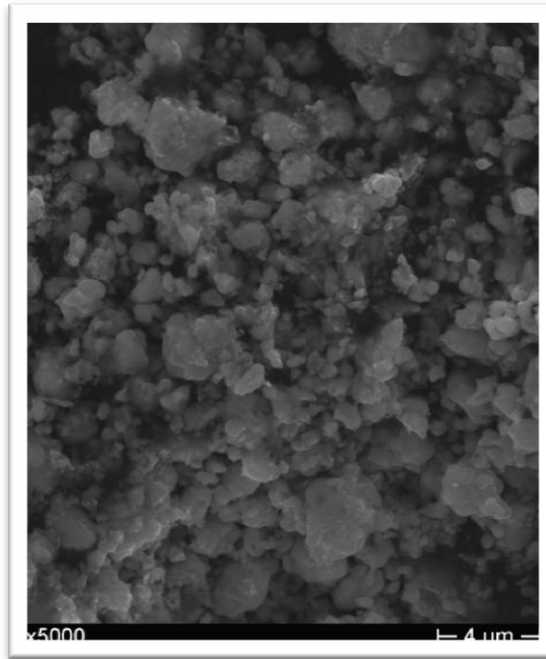


Figura 5.52 Campione D1_24h + TT 1h@1100 °C, 3000X, BSE

Composizione E

Il campione dopo 24 ore di macinazione è rappresentato in Figura 5.53. A valle del trattamento termico la microstruttura è mostrata in Figura 5.54. Anche in questo caso valgono le stesse osservazioni riportate per le altre composizioni riguardo alle dimensioni e distribuzione elementale delle polveri.

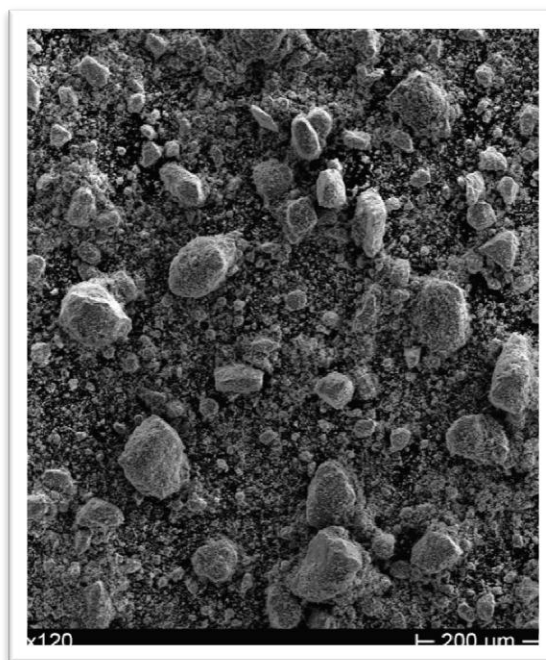


Figura 5.53 Campione E1_24h, 120X, SE

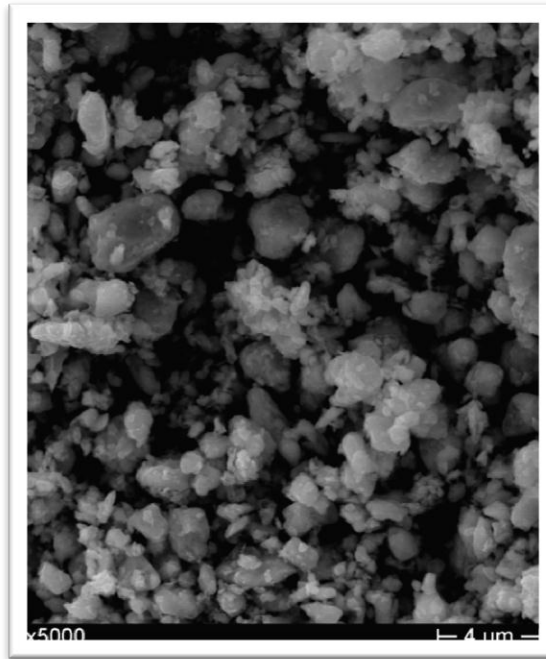


Figura 5.54 Campione E1_24h + TT 1h @ 1100 °C, 5000X, SE

Conclusioni

L'alligazione meccanica può essere utilizzata per la sintesi delle leghe di Mo-Si-B aventi una fase continua di α -Mo, all'interno della quale sono disperse delle particelle intermetalliche; in particolare durante il processo si ripete ciclicamente la frantumazione e la saldatura a freddo delle particelle all'interno di mulini di macinazione ad elevata energia. La saldatura delle polveri porta alla formazione di strutture stratificate. Il primo *step* del processo di macinazione è il miscelamento di polveri di molibdeno, silicio e boro; a seguito di ciò si ha la macinazione vera e propria a 300 rpm per 24 ore. Si ottengono quindi polveri aventi dimensioni nanometriche. I risultati delle analisi XRD mettono in evidenza che a seguito di MA non c'è soluzione solida di α -Mo e tantomeno formazione di fasi intermetalliche, che hanno luogo solo a seguito di un trattamento termico. L'evoluzione delle fasi durante i trattamenti termici delle polveri è strettamente collegata con il tempo di macinazione; esiste un tempo critico di macinazione (10-12 ore) al disotto del quale non si può formare la fase T2. Anche la durata del trattamento termico al quale devono essere sottoposte le particelle gioca un ruolo fondamentale: aumentando la durata del trattamento il silicio ed il boro possono essere rimossi dal reticolo di molibdeno. Quando la macinazione ha una breve durata, a seguito del trattamento termico si forma una considerevole quantità di Mo_3Si , in caso contrario la formazione di Mo_3Si è ostacolata.

È stato quindi possibile individuare un processo che consente di ottenere varie tipologie di materiali a base di α -Mo e dispersioni più o meno consistenti di fasi intermetalliche appartenenti al sistema ternario Mo-Si-B.

Si è dimostrata inoltre la possibilità di scegliere, entro certi limiti, la composizione e microstruttura del materiale così ottenuto, così da privilegiare le proprietà più opportune.

A valle di questa attività si tenterà di utilizzare le polveri così prodotte come materiale base per l'ottenimento di *bond-coat* termospruzzati a base Mo con una adeguata resistenza all'ossidazione.

Bibliografia

- [1] M. Tului, S. Lionetti, G. Marino, R. Gardi, T. Valente, G. Pulci, “Ultra high temperature resistance coatings for thermal protection of space vehicles”, *Proceedings of the International Thermal Spray Conference* , pp. 634-638 (2009);
- [2] M. Tului, S. Lionetti, G. Pulci, F. Marra, J. Tirillò, T. Valente, “Zirconium diboride based coatings for thermal protection of re entry vehicles: Effect of MoSi₂ addition”, *Surface and Coatings Technology*, 4, pp. 1065-1069 (2010);
- [3] I. Ozdemir, C. Tekmen , S.C. Okumus , E. Celik, “Thermal behaviour of plasma-sprayed Mo coating on cast-iron substrate”. *Surface and Coatings Technology* 173 – 174, 1064–1069. (2003)
- [4] M. Krüger, S. Franz, H. Saage, M. Heilmaier, J.H. Schneibel, P. Jèhanno, M. Böning , H. Kestler, ”Mechanically alloyed Mo-Si-B alloys with a continuous α -Mo matrix and improved mechanical properties”, *Intermetallics* 16, pp. 933-941 (2008);
- [5] A.R. Abbasi, M. Shamanian, “Synthesis of Mo₅SiB₂ based nanocomposites by mechanical alloying and subsequent heat treatment”, *Materials Science and Engineering A* 528, pp. 3295-3301 (2011);
- [6] A. R. Abbasi, M. Shamanian, “Synthesis of α -Mo-Mo₅SiB₂-Mo₃Si nanocomposite powders by two-step mechanical alloying and subsequent heat treatment”, *Journal of Alloys and Compounds* 509, pp. 8097-8104 (2011);
- [7] S. R. Bakhshi, M. Salehi, H. Edris and G. H. Borhani, “Preparation of Mo-Si-B nanocomposite powders by mechanical alloying and heat treating”, *Powder Metallurgy* 54, pp. 108-112 (2011);

- [8] S. Paswan, R. Mitra, S. K. Roy, "Oxidation behaviour of the Mo-Si-B and Mo-Si-B-Al alloys in the temperature range of 700-1300°C", *Intermetallics* 15, pp. 1217-1227 (2007);
- [9] T. A. Parthasarathy, M. G. Mendiratta, D. M. Dimiduk, "Oxidation mechanisms in Mo-reinforced $\text{Mo}_5\text{SiB}_2(\text{T2})$ - Mo_3Si alloys", *Acta Materialia* 50, pp. 1857-1868 (2002)
- [10] M. K. Meyer, A. J. Thom, M. Akinc, "Oxide Scale Formation and Isothermal Oxidation Behavior of MoSiB Intermetallics at 600-1000°C", *Intermetallics* 7, pp. 153-162 (1999)
- [11] H. Nowotny, E. Dimakopoulou, H. Kudielka, "Untersuchungen in den Dreistoffsystemen: Molybdän-Silizium-Bor, Wolfram-Silizium-Bor und in dem System: VSi_2 - TaSi_2 ", *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften* 88, pp. 180-192 (1957);
- [12] S. R. Bakhshi, M. Salehi, H. Edris and G. H. Borhani, "Structural evaluation of Mo-Si-B multiphase alloy during mechanical alloying and heat treatment", *Powder Metallurgy*, 51, pp. 119-124 (2008);
- [13] A. Yamauchi, K. Yoshimi, K. Kurokawa and S. Hanada, "Synthesis of Mo-Si-B in situ composites by mechanical alloying", *J. Alloys Compd*, pp. 434-435 (2007);

Capitolo 6

Modelli numerici di TBC per veicoli da rientro spaziale

6.1 Proprietà dei materiali

Le simulazioni numeriche del sistema TBC *multilayer* sono estremamente utili per progettarlo e dimensionarlo dapprima e valutarne le prestazioni poi. La particolarità del sistema che si va a simulare, però, risiede nella tipologia di materiali in gioco: i materiali termospruzzati, come visto, non hanno in genere proprietà riconducibili agli analoghi massivi, proprio in virtù delle loro peculiari microstrutture e processi di realizzazione. Una simulazione che non tenesse conto di questo fattore sarebbe inevitabilmente poco affidabile, si pensi solo alla enorme differenza in termini di conducibilità e quindi di diffusività termica che può dare una differenza di porosità di qualche punto percentuale.

A tale scopo è stata condotta l'attività sperimentale di caratterizzazione dei componenti "standard" del sistema multistrato. A partire dalle proprietà *reali, misurate*. Si costruisce quindi un database delle proprietà dei materiali da usare nei calcoli.

Si è tenuto conto infine della necessità di conoscere le proprietà dei materiali *in temperatura*, trascurare la variazione di comportamento dei componenti in relazione al campo termico puntuale sarebbe inaccettabile, soprattutto per lo specifico problema studiato.

Proprietà meccaniche

Nel modello è stato utilizzato il reale andamento delle curve σ - ϵ . Le curve sperimentali sono state ottenute dalla caratterizzazione in temperatura dei diversi materiali.

I tratti interpolanti sono stati scelti cercando di ottenere un alto coefficiente di correlazione; i segmenti così ricavati forniscono un'accurata descrizione della pendenza della retta nel punto, che in altre parole è il modulo elastico E .

Una volta ottenute le curve approssimanti è stato necessario far comprendere al programma di simulazione come fossero costituite tali spezzate. Le proprietà richieste nella caratterizzazione dei materiali sono la componente elastica e quella plastica.

Nella componente elastica vanno riportati il modulo elastico iniziale e il punto di prima plasticizzazione, ossia laddove la spezzata passa da primo a secondo tratto, Figura 6.1

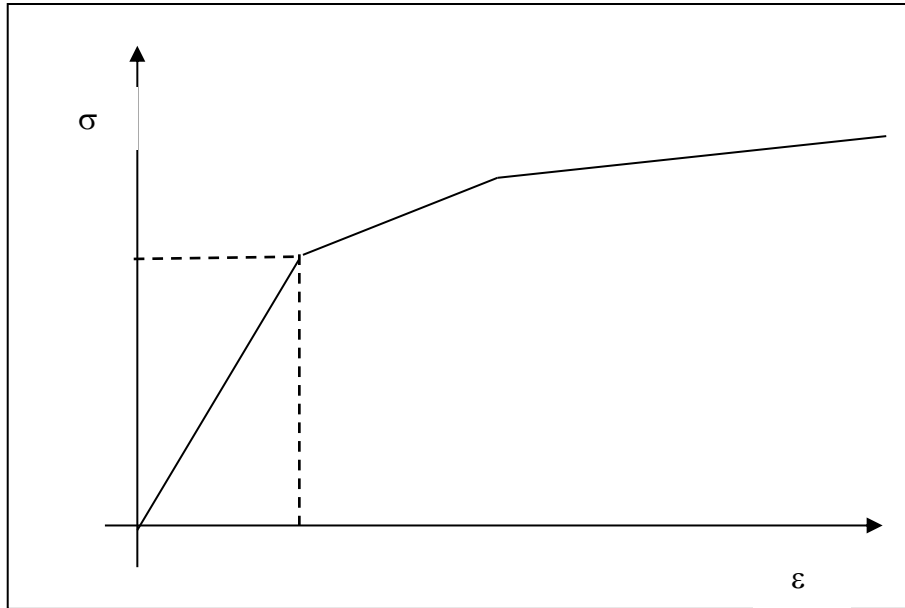


Figura 6.1 Diagramma σ - ϵ e tratto elastico

Nella componente plastica vanno riportati il punto di inizio del secondo tratto per cui il ritorno plastico sarà giustappunto zero e tutti gli altri punti di estremità dei segmenti della spezzata e la relativa deformazione plastica permanente, Figura 6.2.

Per calcolare tale deformazione si sottrae dalla deformazione corrispondente al punto finale del segmento la deformazione equivalente che avrebbe avuto il punto con stessa componente di stress qualora fosse stato sulla retta lineare-elastica, .

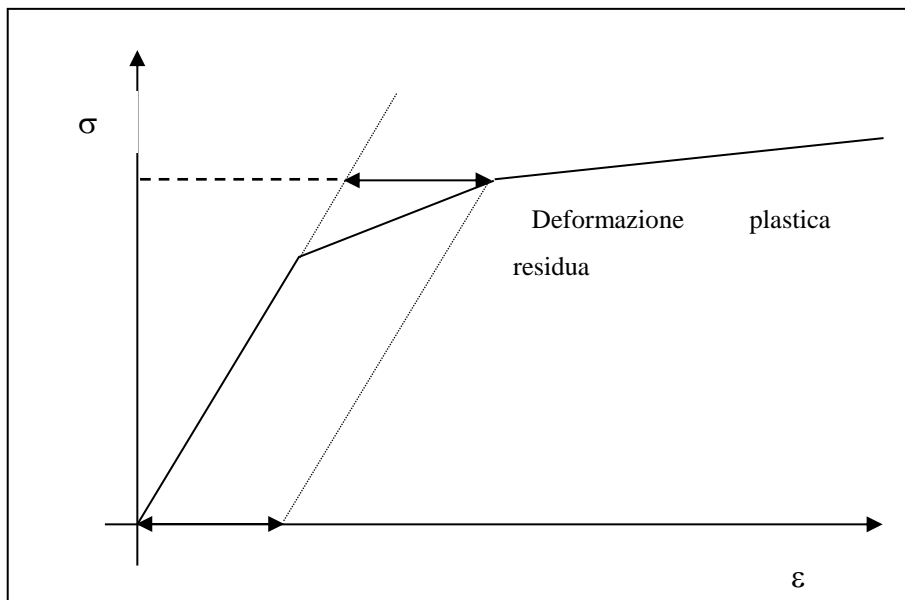


Figura 6.2 Deformazione plastica residua

Le curve estrapolate riguardano tutti e tre i materiali utilizzati nel modello ed in particolare il molibdeno, la zirconia e il ZrB_2 -SiC.

Molibdeno

La sperimentazione è stata condotta su nove campioni sottoposti a prova di flessione a quattro punti a temperatura ambiente; le curve ottenute presentano un andamento analogo e le differenze di valori trovate sono normalmente inquadrabili all'interno di una campagna sperimentale.

L'impossibilità di effettuare prove in temperatura è dovuta alla tendenza all'ossidazione del molibdeno che richiederebbe un'atmosfera inerte durante l'esecuzione della prova di flessione a temperature maggiori di 500-600 °C.

La difficoltà nella misura delle proprietà meccaniche ad alta temperatura ha reso necessario utilizzare la curva σ - ε a temperatura ambiente nelle simulazioni effettuate.

L'assenza di un pronunciato campo plastico, molto probabilmente presente ad alte temperature, fa sì che non siano attivi meccanismi di dissipazione dell'energia meccanica per effetto della deformazione plastica fondamentali per adempiere alle funzioni di *bond coat*. Sarà quindi necessario integrare la caratterizzazione del Molibdeno con queste informazioni al fine di modellizzare in maniera più aderente alla realtà il campo di *stress* all'interno del rivestimento senza eccessivi sovradimensionamenti.

Il modulo elastico, come evidenziato in Figura 6.3, è misurato come media dei moduli elastici dei nove campioni, considerati puramente elastici nel tratto 20-60 MPa. Il risultato ottenuto è stato di 132 GPa.

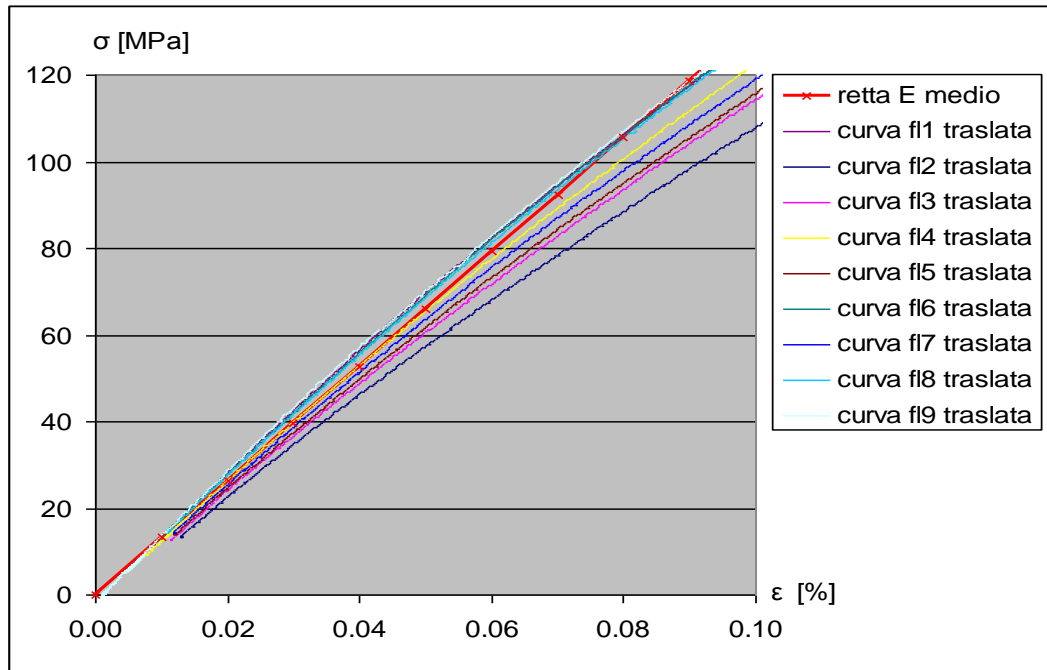


Figura 6.3 Modulo elastico del Molibdeno

Il tratto successivo inizia a partire da 60 MPa e approssima bene le curve fino a 160 MPa, come da Figura 6.4. La pendenza di questo tratto è caratterizzata da un modulo pari a 108 GPa. Analogamente il terzo ed ultimo tratto, Figura 6.5, varrà da 160 MPa fino alla σ ottenuta come media delle sollecitazioni alle quali è avvenuta la rottura dei provini corrispondente a 238 MPa. Per questo ultimo segmento il modulo elastico sarà pari a 81 GPa.

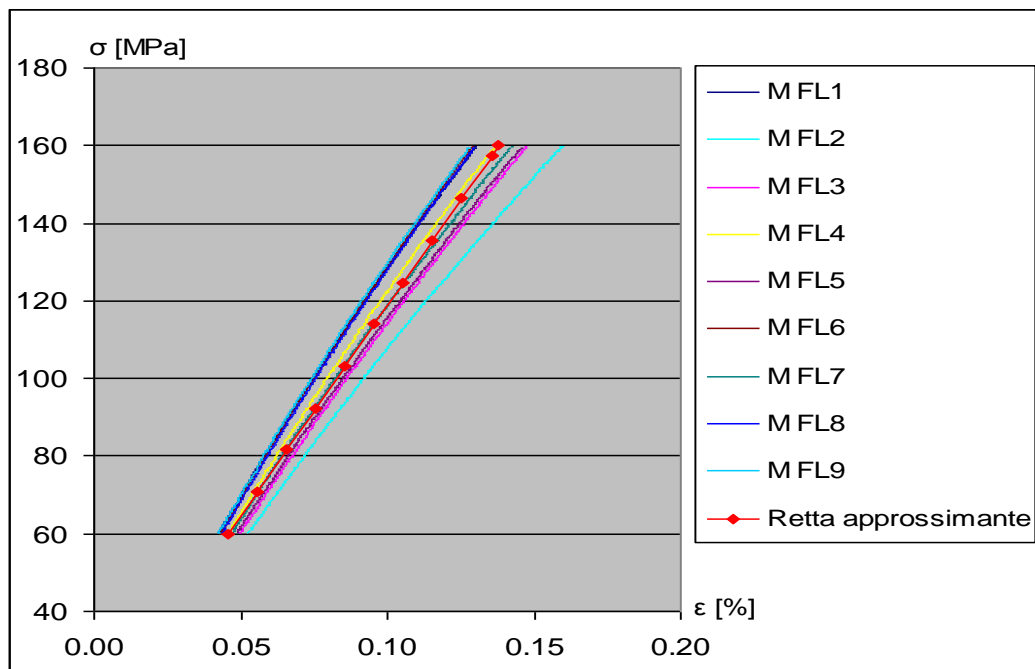


Figura 6.4 Linearizzazione tratto 60-160 MPa

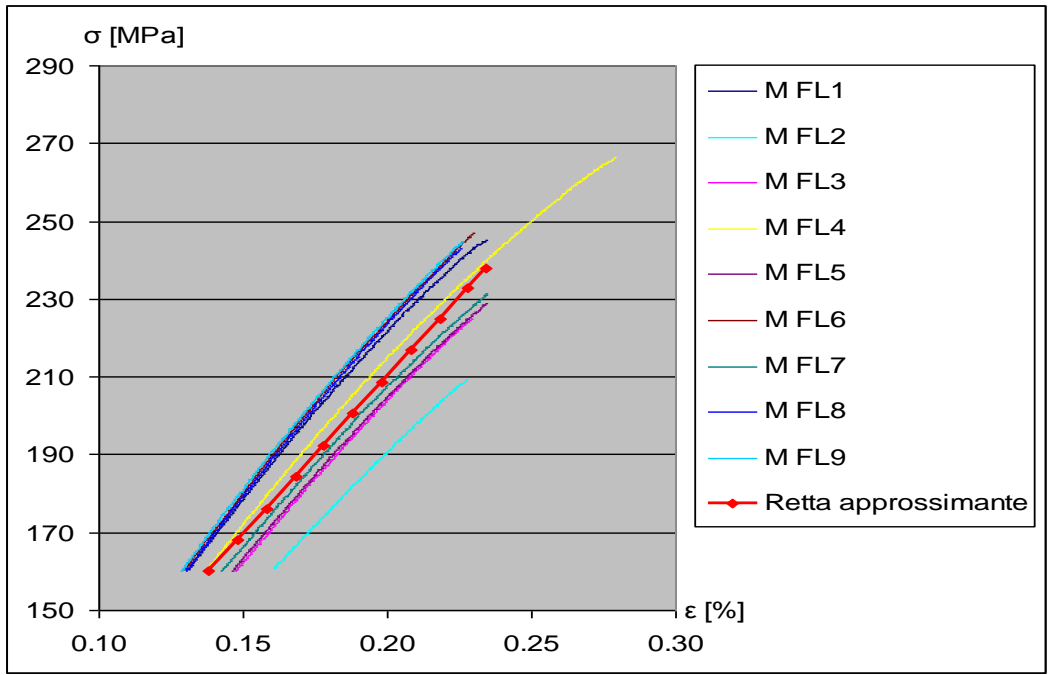


Figura 6.5 Linearizzazione 160 MPa - rottura

Il grafico risultante mostra la buona approssimazione della curva scelta.

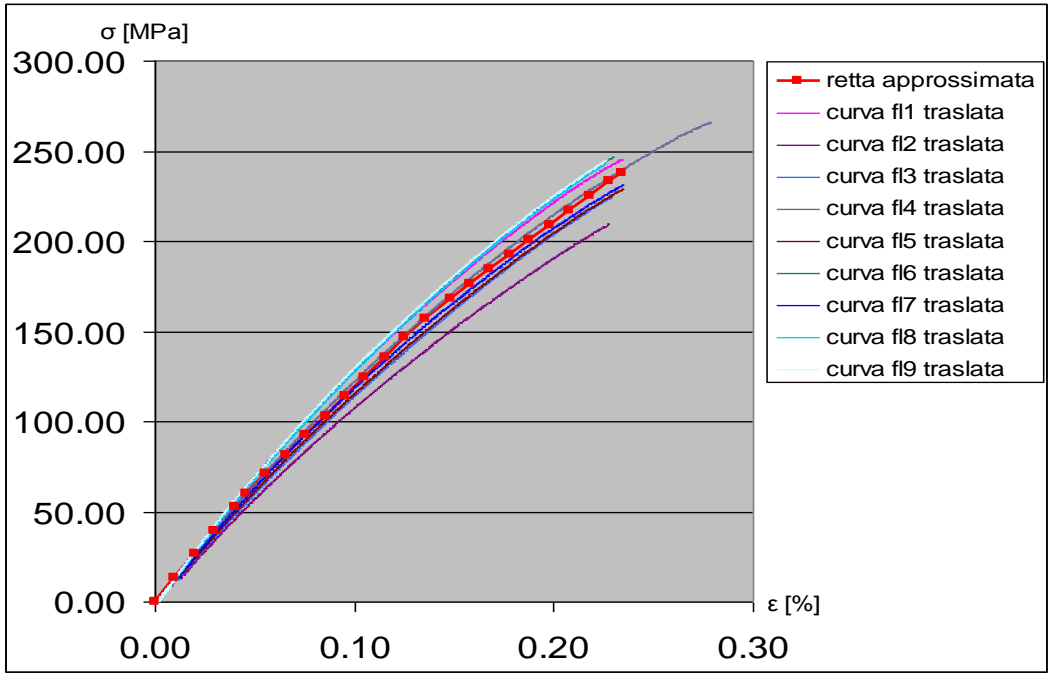


Figura 6.6 Grafico σ - ϵ del molibdeno

YSZ

I provini costituiti dalla YSZ e sottoposti a campagna sperimentale sono stati quattro con i quali si sono effettuate le prove dapprima a temperatura ambiente quindi a 500 °C, a 1000 °C ed a 1500 °C.

La linearizzazione delle curve è stata semplificata dall'assenza di un gran numero di provini e si è basata semplicemente sulla ricerca di una buona correlazione delle rette interpolanti sui tratti considerati.

Nella prova a temperatura ambiente il modulo elastico calcolato tra 8 e 16 MPa è risultato pari a 11.86 GPa, (Figura 6.7); la pendenza delle rette interpolanti nei due tratti successivi è risultata pari a 9.07 GPa e 7.41GPa rispettivamente da 16 a 22 MPa e tra 22 MPa e la rottura avvenuta per $\sigma=24.97$ MPa.

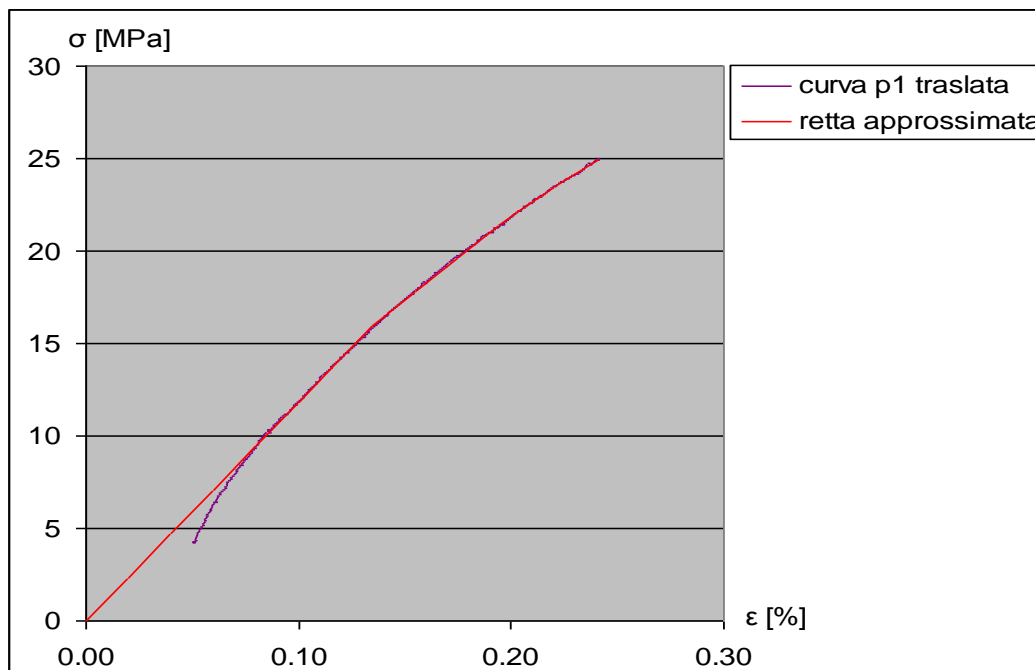


Figura 6.7 Grafico σ - ϵ della YSZ a temperatura ambiente

Il modulo elastico della prova a 500 °C è stato calcolato tra 9-16 MPa poiché si è riscontrata un'anomalia nel primo tratto dovuta al precarico tipico della prova; il valore così trovato è stato pari a 8.7 GPa. Il secondo ed ultimo segmento interpolante interessa l'intervallo da 16 MPa fino alla sollecitazione di rottura pari a 28.5 MPa ed è caratterizzato da una pendenza avente valore pari a 7.02 GPa.

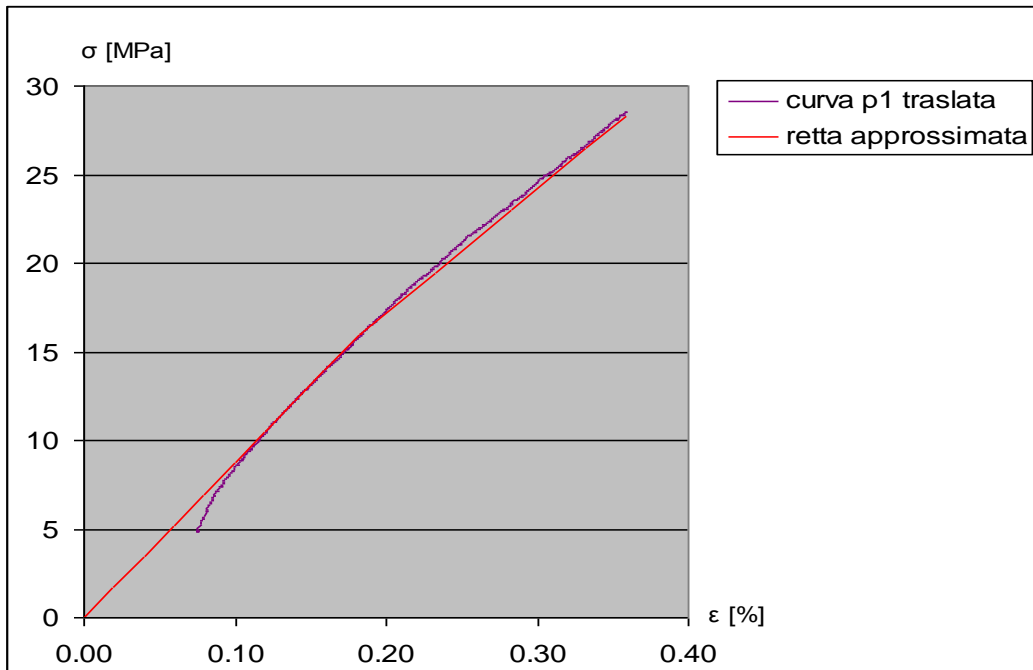


Figura 6.8 Grafico σ - ϵ della ZrO_2 a 500 °C

La prova condotta a 1000 °C è stata approssimata da tre segmenti. Il modulo elastico è stato calcolato tra 3 e 15 MPa ed è risultato pari a 37.5 GPa. Parimenti le pendenze del secondo e terzo tratto, che interessano gli intervalli di sollecitazioni tra 15 e 30 MPa e tra 30 MPa e la rottura avvenuta a 44.3 MPa, sono risultati rispettivamente di 27 GPa e 17.3 GPa. Anche in questo caso la retta approssimata in maniera molto soddisfacente i punti rilevati.

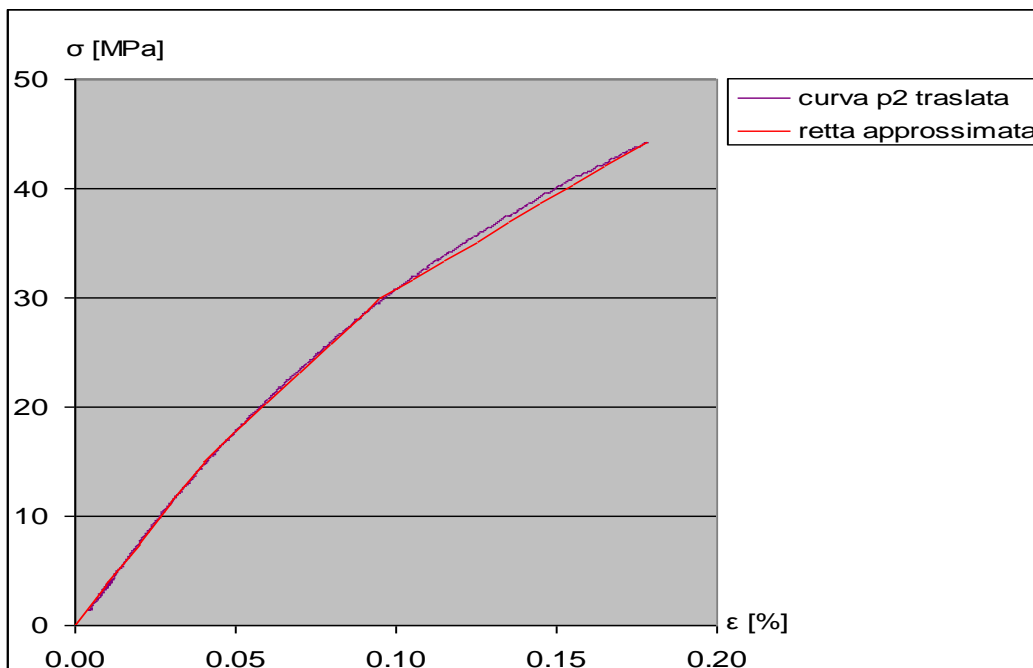


Figura 6.9 Grafico σ - ϵ della ZrO_2 a 1000 °C

Più complessa risulta la situazione della curva ottenuta a 1500 °C che si presenta molto più irregolare, costringendo ad utilizzare un numero maggiore di segmenti, che divengono infatti sei, e ad assunzioni più forti in merito alla pendenza delle curve; l'avvallamento lungo la curva, probabilmente dovuto a micro-rotture interne al campione, viene trascurato e attribuito ad una errata misura in quel intervallo.

Il modulo elastico è calcolato fra 4 e 9 MPa e risulta pari a 17 GPa.

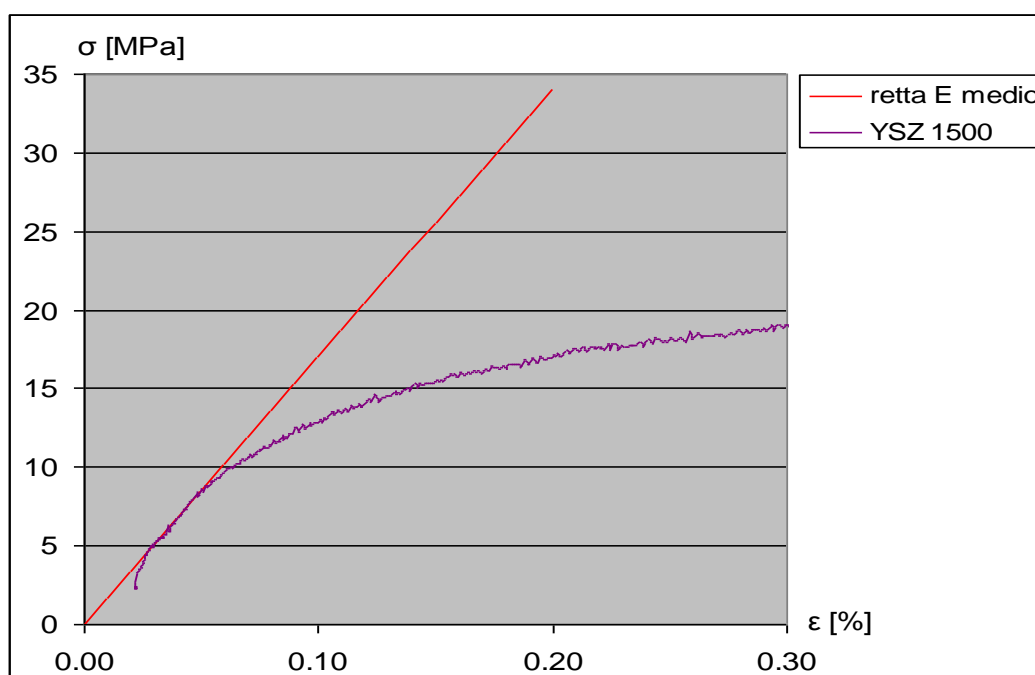


Figura 6.10 Modulo elastico della ZrO_2 a 1500 °C

I tratti successivi sono riportati con il corrispondente valore della pendenza nella seguente tabella:

Intervallo [MPa]	9-15	15-19	19-27	27-28	28-25
Pendenza [GPa]	6.9	2.4	0.6	0.1	-0.3

Tabella 6.1 Pendenza retta regressione modulo

Meritano una più approfondita considerazione il tratto 27-28 MPa, Figura 6.11, che in realtà ha un andamento prima decrescente e successivamente crescente, ed il tratto finale avente modulo minore di zero. Per il primo, come già detto, l'approssimazione compiuta è giustificata

da una possibile microfessurazione del campione che ha fatto registrare un picco di tensione che tuttavia è stato naturalmente recuperato nella parte successiva.

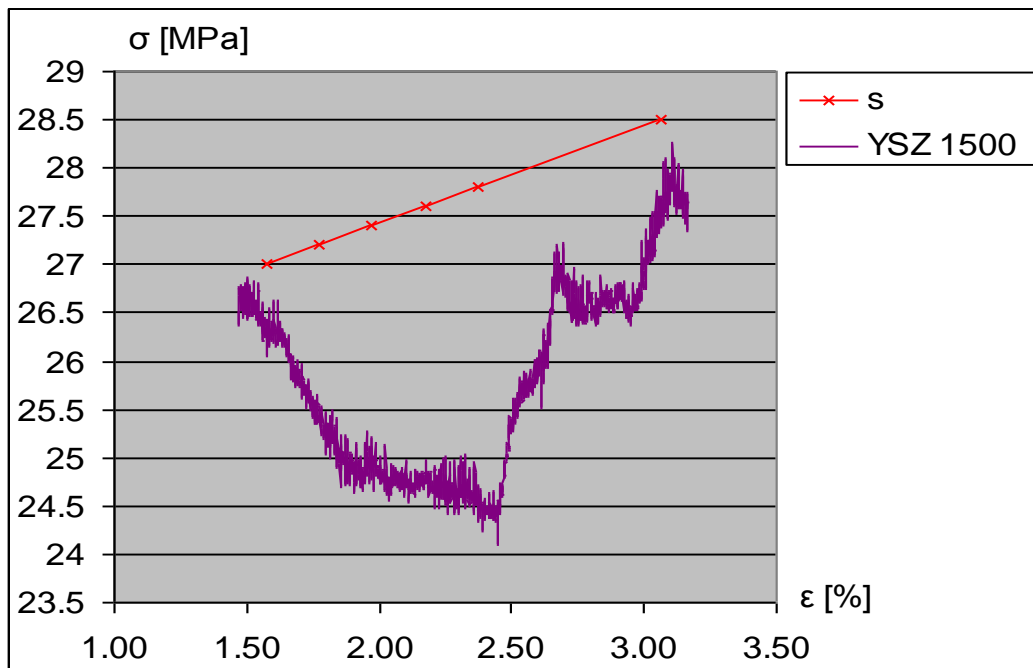


Figura 6.11 Tratto 27-28 MPa della ZrO_2 a 1500 °C

Nell'ultimo si tiene in conto la diminuzione di resistenza meccanica all'aumentare della deformazione dovuta ad una diminuzione di sezione che si riscontra in fase di assottigliamento del campione prima della rottura; tale diminuzione di stress è tuttavia apparente in quanto a variare è il rapporto tensione/sezione e non la tensione stessa.

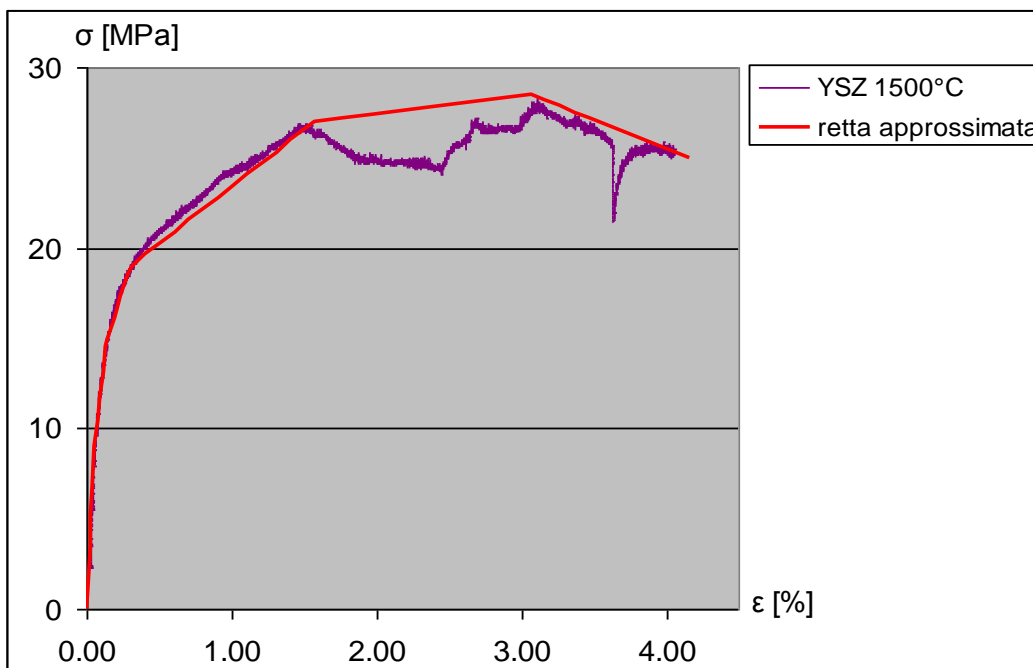


Figura 6.12 Grafico σ - ε della ZrO_2 a 1500 °C

Si può notare che nonostante la spezzata approssimante non si sovrapponga perfettamente alla curva i valori ricavati ed introdotti nella simulazione consentono di operare in sicurezza avendo sovrastimato la tensione in virtù di tale scostamento.

ZSM ($ZrB_2-SiC-MoSi_2$)

Per la prova a temperatura ambiente undici campioni sono stati sottoposti a prova di flessione a quattro punti; l'andamento è risultato lineare ed è stato caratterizzato da un modulo elastico pari a 108 GPa e da uno stress di rottura di 115 MPa.

Nell'eseguire le prove in temperatura sono stati sottoposti a flessione nove campioni, tre a 500 °C, tre a 1000 °C, e tre a 1500 °C.

Il numero di tratti necessari ad ottenere una buona correlazione è risultato essere tre per i provini sottoposti a flessione a 500 °C e 1000 °C mentre per la descrizione della curva a 1500 °C la spezzata è stata costituita con cinque tratti.

Per quanto riguarda il modulo elastico del tratto elastico lineare, si è scelta, come sempre, la media fra i moduli dei diversi provini utilizzati

Il modulo elastico a 500 °C, Figura 6.13, pari a 184 GPa, è stato calcolato nel tratto 20-60 MPa ed approssima bene l'andamento di tutte le curve fino a 80 MPa.

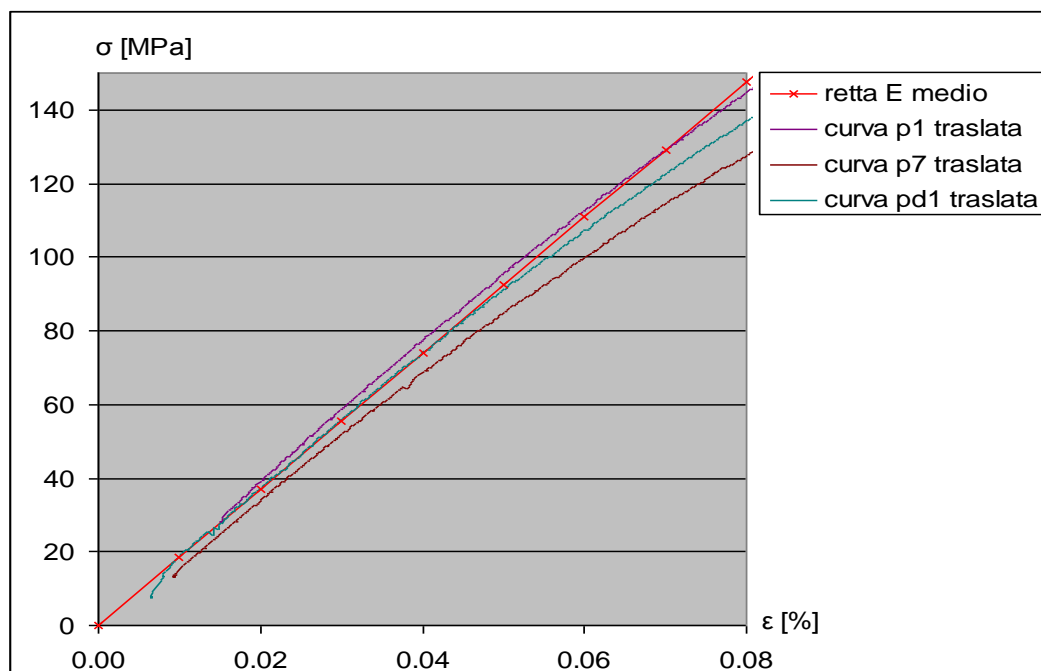


Figura 6.13 Modulo elastico ZSM a 500 °C

I due tratti successivi, che vanno da 80 a 140 MPa e da 140 alla tensione media di rottura pari a 179 MPa, hanno pendenze pari rispettivamente a 154.6 e 125.6 GPa.

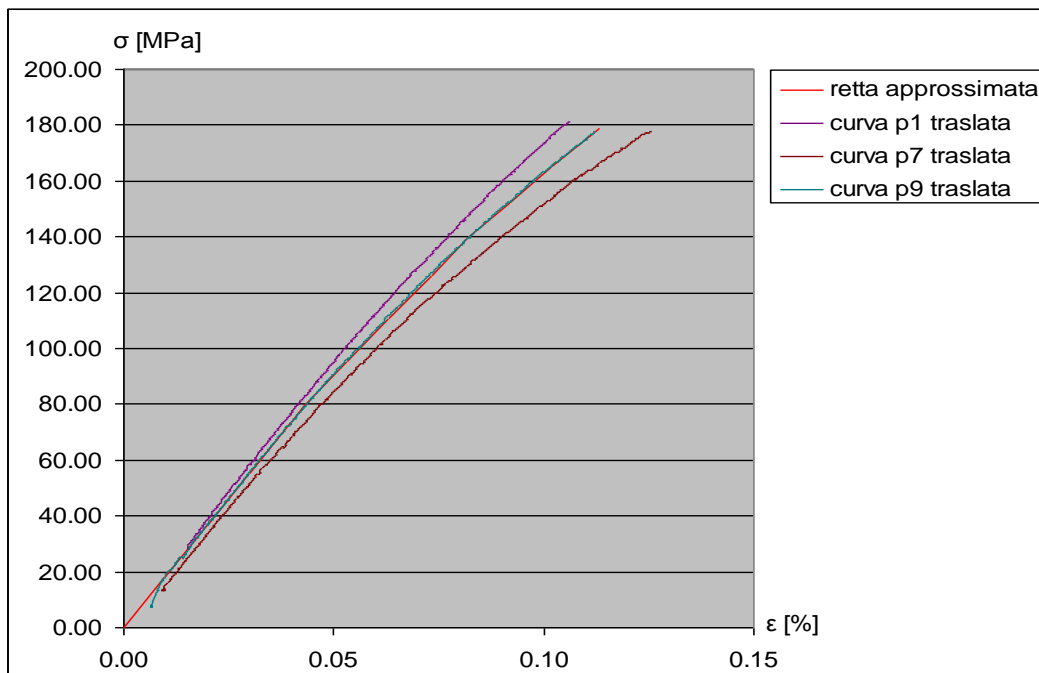


Figura 6.14 Grafico σ - ϵ dello ZSM a 500 °C

Nelle prove a 1000 °C, Figura 6.15, un provino si è rotto a 102 MPa, per cui è stato utilizzato solamente nel primo tratto che va fino a 90 MPa ed ha modulo elastico pari a 205.2 GPa; nei due tratti successivi che vanno da 90 a 180 MPa e da 180 a 251 MPa sono state osservate le pendenze solamente con il contributo degli altri campioni che sono risultate pari a 182 e 162 GPa rispettivamente.

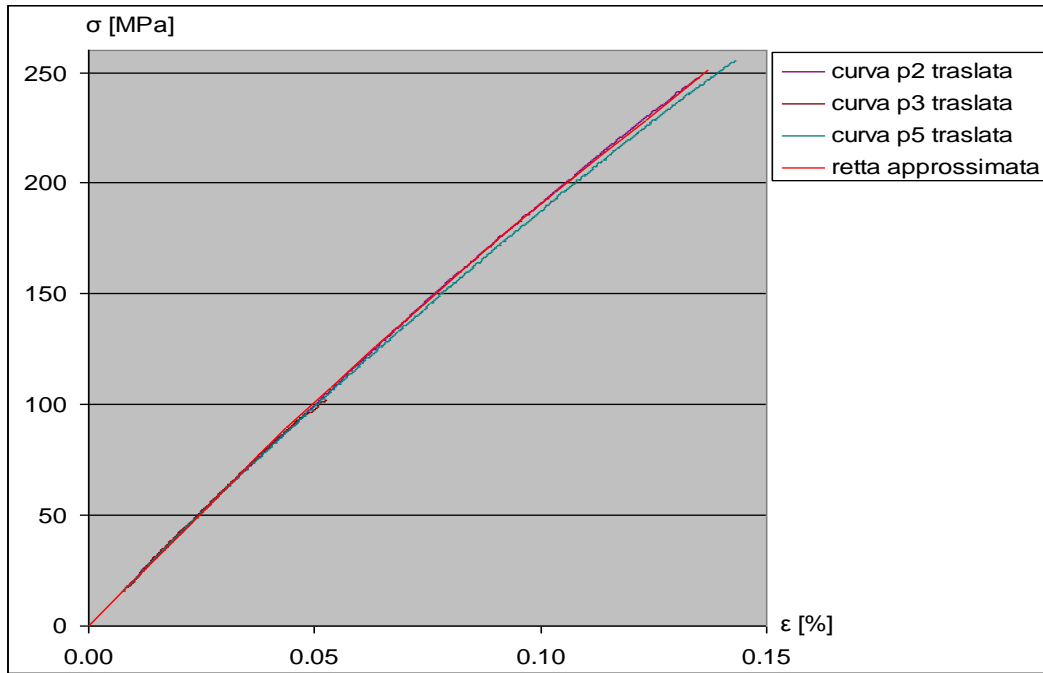


Figura 6.15 Grafico σ - ϵ dello ZSM a 1000 °C

Da ultime le prove a 1500 °C mostrano andamenti analoghi nonostante, in un caso, la curva σ - ϵ presenti un comportamento anomalo nel tratto 105-135 MPa imputabile a microcricche preesistenti sul provino e trascurato per ciò che concerne la caratterizzazione del materiale.

Il modulo elastico è stato calcolato nel tratto 20-40 MPa ed è risultato pari a 84.3 GPa. Per tutti gli altri intervalli valgono i valori riportati nella seguente tabella:

Intervallo [MPa]	50-80	80-105	105- 135	135- 150	150- 153
Pendenza [GPa]	42.8	19	9.4	3.6	0.6

Tabella 6.2 Pendenza retta regressione modulo

Ne risulta un grafico che ben approssima l'andamento dei punti ottenuti nella sperimentazione.

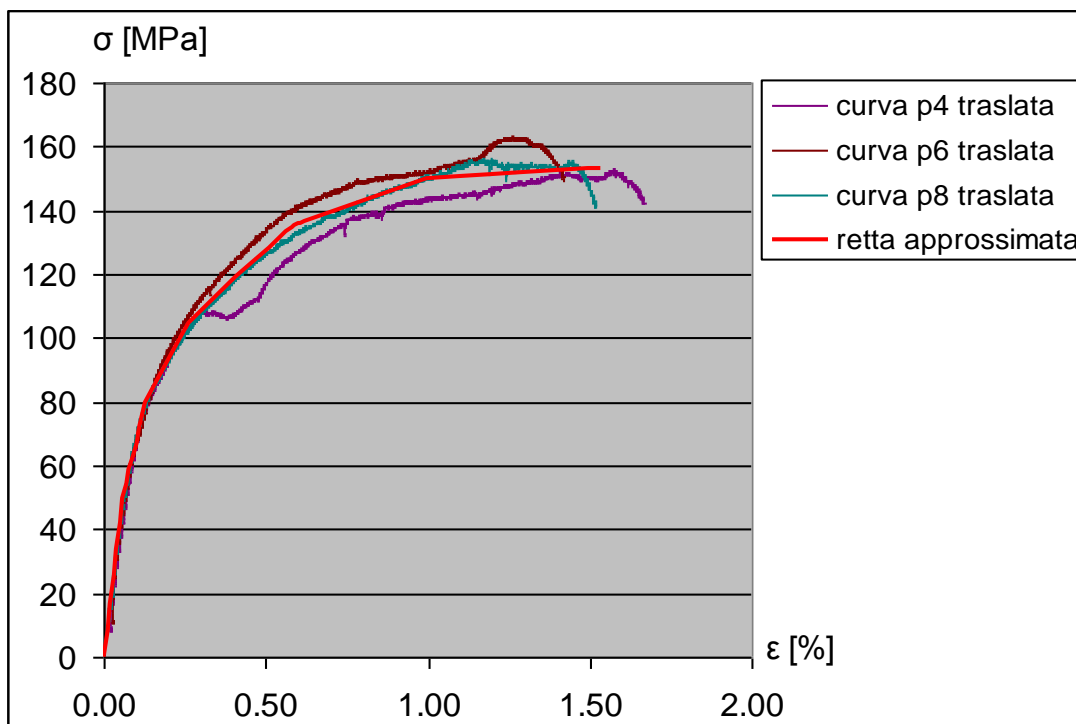


Figura 6.16 Grafico σ - ϵ dello ZSM a 1500 °C

Densità

La densità ricavata per i diversi materiali differisce globalmente di un 10% dai dati forniti in letteratura: tale scostamento è dovuto alla diversa porosità introdotta con la tecnica della termospruzzatura.

Le densità relative al molibdeno e alla zirconia sono state calcolate a partire dalla conoscenza del peso di alcuni provini ottenuti tramite termospruzzatura e del loro volume e vengono indicate in tabella 1:

Materiale	Densità termospruzzato [kg/m ³]	Densità massivo [kg/m ³]
Molibdeno	9035	10200
Zirconia	5400	
Zirconia	5326	5859

Tabella 6.3 Valori di densità di Mo e ZrO₂

La densità misurata risulta inferiore di circa il 10% rispetto ai dati reperibili in letteratura per i massivi poiché la termospruzzatura introduce una porosità durante la realizzazione stimabile proprio in tale proporzione.

La densità della superlega è stata ricavata da letteratura in funzione della temperatura, Figura 6.17:

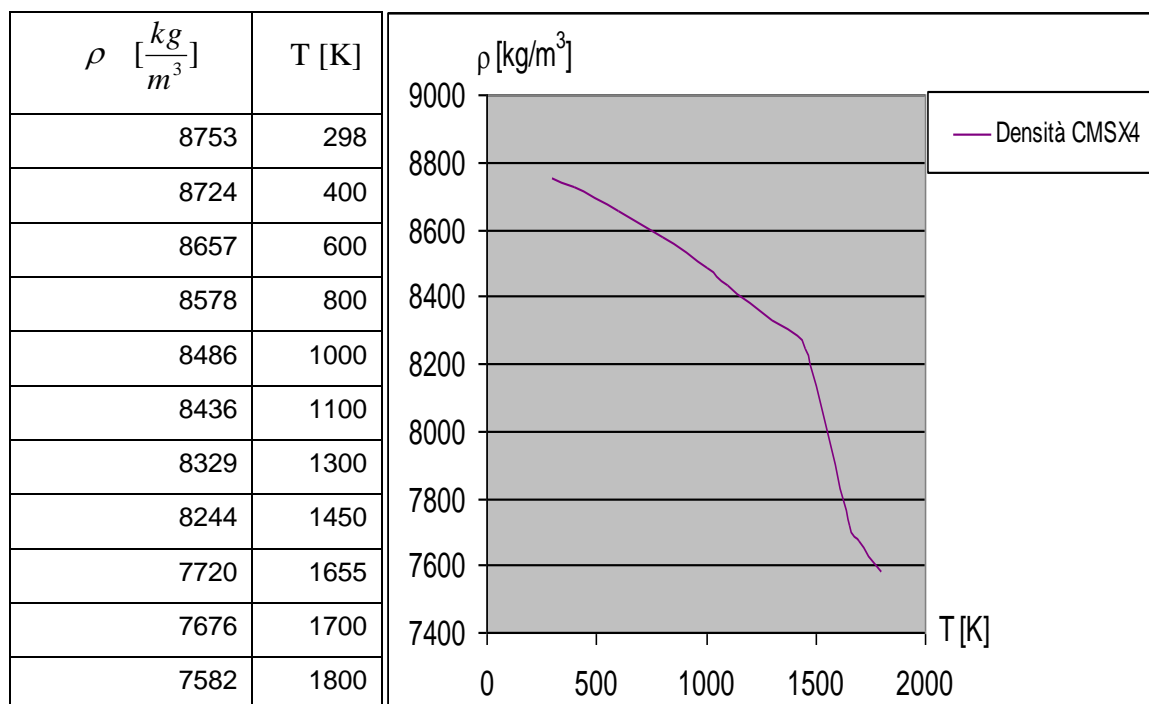


Figura 6.17 Densità superlega: variazione dei valori in temperatura

La densità dello ZSM è pari a 4380 [kg/m³]; tale materiale è caratterizzato dal 15% di porosità apparente; il valore è stato ricavato da precedenti lavori di tesi condotti su questo materiale

Calore specifico

Si definisce calore specifico di un materiale la grandezza:

$$c(\vartheta) = \frac{U(\vartheta)}{d\vartheta} \left[\frac{J}{kg \cdot K} \right] \quad [6.1]$$

dove $U(\theta)$ è l'energia interna dovuta solamente a effetti termici.

Il calore specifico, Figura 6.18, analogamente a quanto già esposto per la densità, risulta essere per la zirconia pari a:

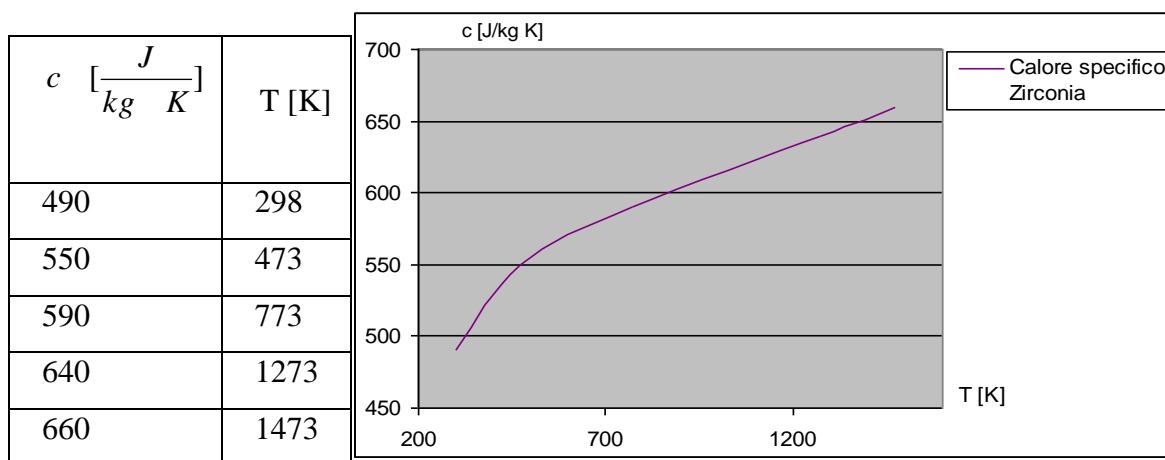


Figura 6.18 Calore specifico della ZrO₂: variazione dei valori in temperatura

Per il molibdeno i dati in temperatura sono sperimentali ed in particolare variano nell'intervallo di temperature compreso tra la temperatura ambiente e 2072 °C come descritto in tabella, Figura 6.19:

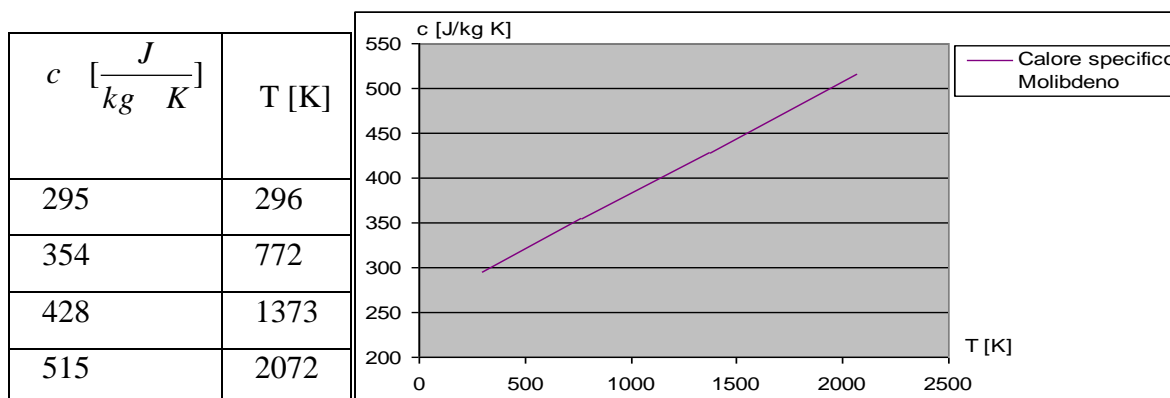


Figura 6.19 Calore specifico Molibdeno: variazione dei valori in temperatura

Tali valori sono stati ottenuti utilizzando il metodo laser flash secondo norma ASTM.

Per la superlega i parametri variano in funzione della temperatura nell'intervallo compreso tra 298 e 1800 K come riportato in tabella:

$c \left[\frac{J}{kg \cdot K} \right]$	T [K]
420	298
444	400
477	600
503	800
562	870
577	1000
586	1100
604	1300
617	1450
627	1550
636	1655
633	1700
633	1800

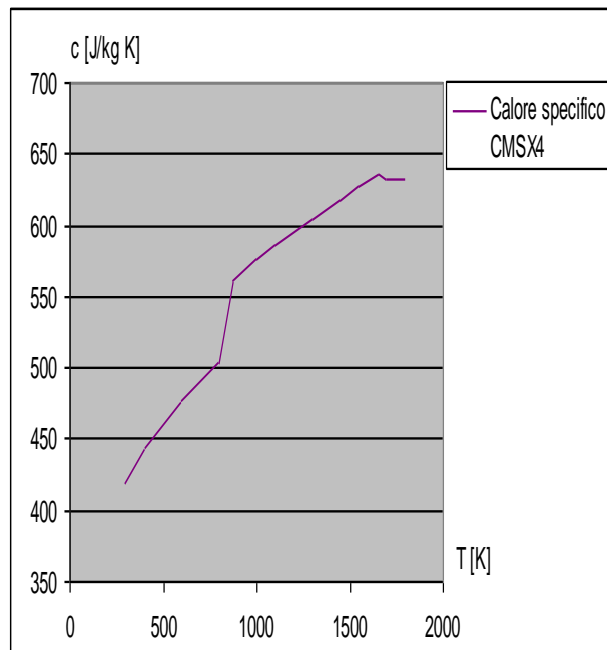


Figura 6.20 Calore specifico Superlega: variazione dei valori in temperatura

L'andamento in temperatura dello ZSM, simile a quello della zirconia, mostra un primo tratto lineare ed una successiva diminuzione delle pendenze (Figura 6.21). I valori in temperatura sono riportati nella tabella sottostante:

$c \left[\frac{J}{kg \cdot K} \right]$	T [K]
418.7	300
628	600
669.9	900
711.7	1200
736.9	1500
770.4	1800
791.3	2100
808	2400

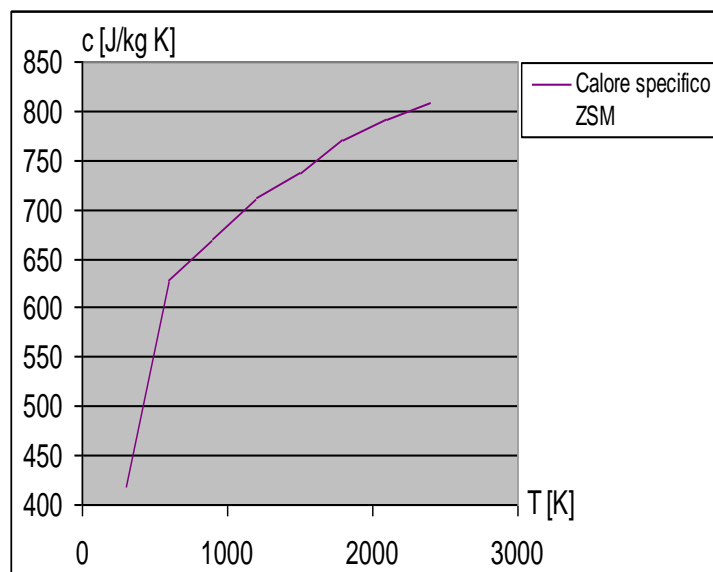


Figura 6.21 Calore specifico ZSM: variazione dei valori in temperatura

Espansione termica

L'aumento della temperatura di un corpo solido generalmente causa una dilatazione di ciascuna delle sue dimensioni. Come illustrato nei capitoli precedenti, nella progettazione e realizzazione di un rivestimento termospruzzato è di fondamentale importanza conoscere nella maniera più accurata possibile dei coefficienti di dilatazione termica dei materiali utilizzati. Nello specifico caso in esame questo è ancora più vero a causa delle grandi variazioni di temperatura sperimentate dal rivestimento e delle molte interfacce presenti.

Come per le altre proprietà misurate, anche il CTE è stato misurato al variare della temperatura (per quanto possibile sperimentalmente).

È inoltre appena necessario ricordare che per i materiali termospruzzati molte proprietà fisiche, tra cui il CTE, variano in maniera anche importante rispetto agli omologhi materiali massivi.

I coefficienti di espansione termica della zirconia e del diboruro di zirconio sono stati misurati mediante dilatometri a tastatore, per il molibdeno è stato necessario utilizzare un particolare strumento per la misura non a contatto.

Per i dettagli sperimentali si rimanda ai rispettivi capitoli.

La dilatazione del molibdeno ha mostrato l'andamento riportato in Figura 6.22.

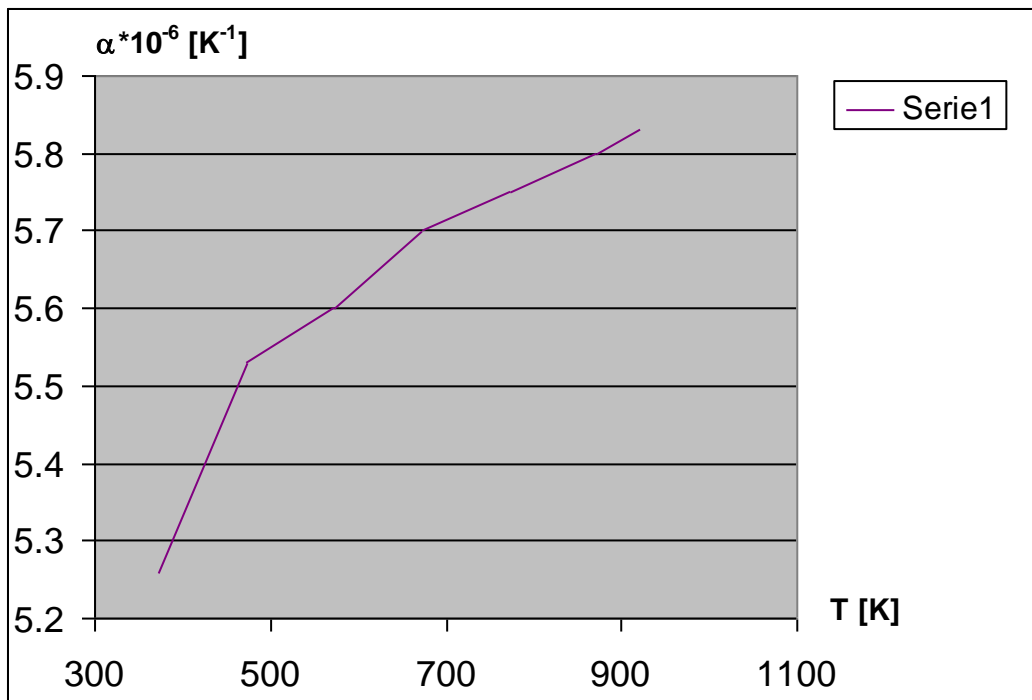


Figura 6.22 CTE Molibdeno: variazione dei valori in temperatura

I due provini di zirconia presi in esame hanno fornito un andamento perfettamente analogo del quale è stata eseguita la media, approssimata con tratti aventi un passo di temperatura pari a 20°C, Figura 6.23.

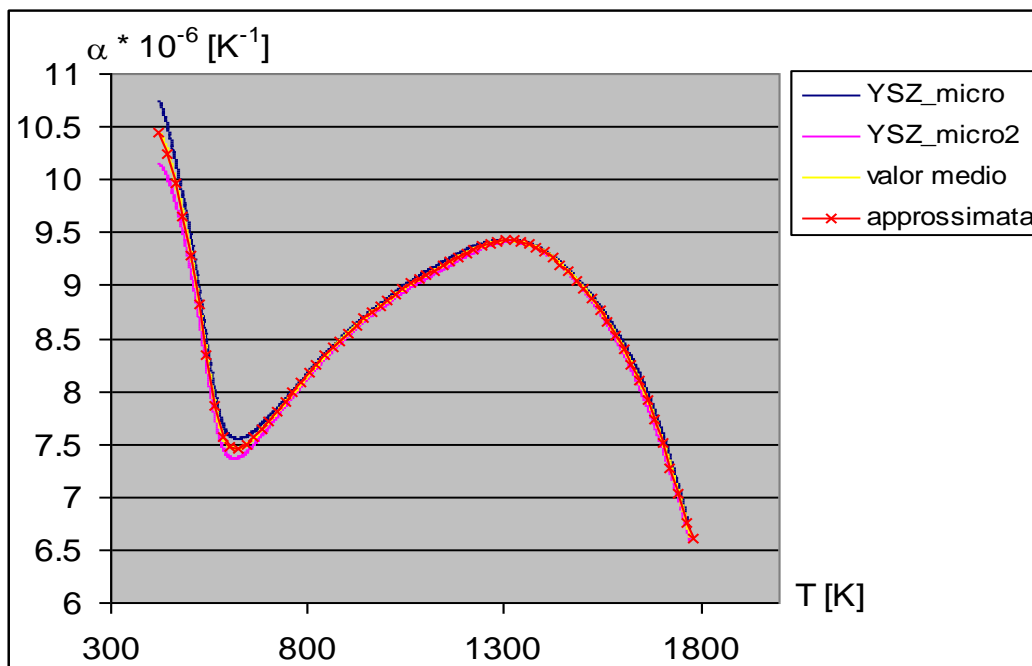


Figura 6.23 CTE ZrO₂: variazione dei valori in temperatura

Si nota un comportamento anomalo decrescente fino al raggiungimento della temperatura di 550 K dovuto a probabili cambiamenti di fase che richiedono tuttavia ulteriori approfondimenti.

Analogo discorso per il ZrB_2 che viene approssimato come in Figura 6.24 CTE ZrB_2 : variazione dei valori in temperatura.

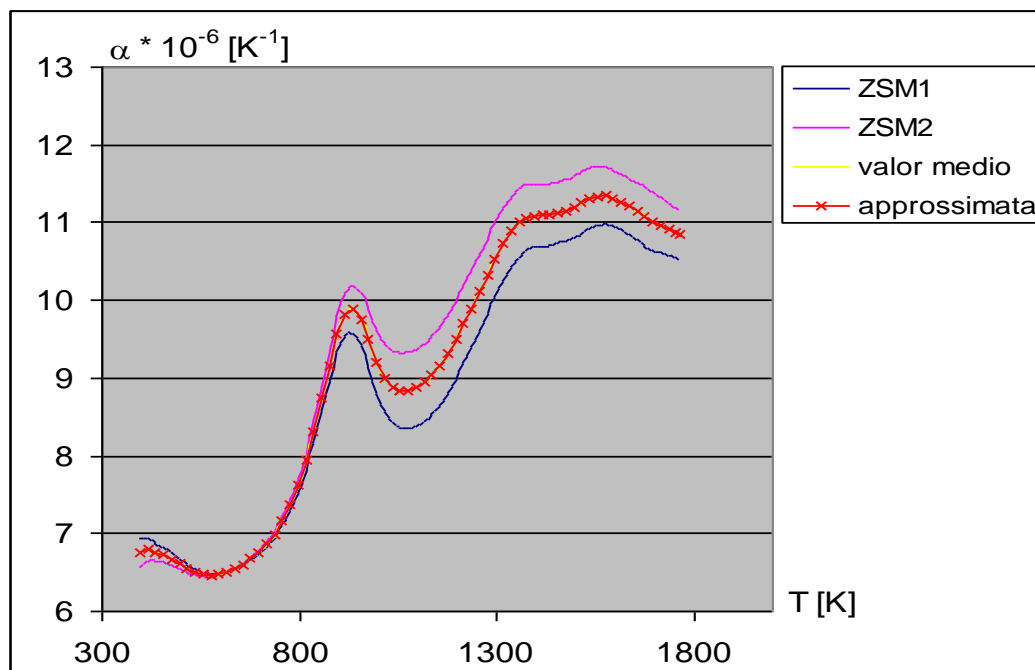


Figura 6.24 CTE ZrB_2 : variazione dei valori in temperatura

Dati di letteratura mostrano, per la superlega, un andamento del CTE variabile in funzione della temperatura, Figura 6.25 CTE Superlega: variazione dei valori in temperatura

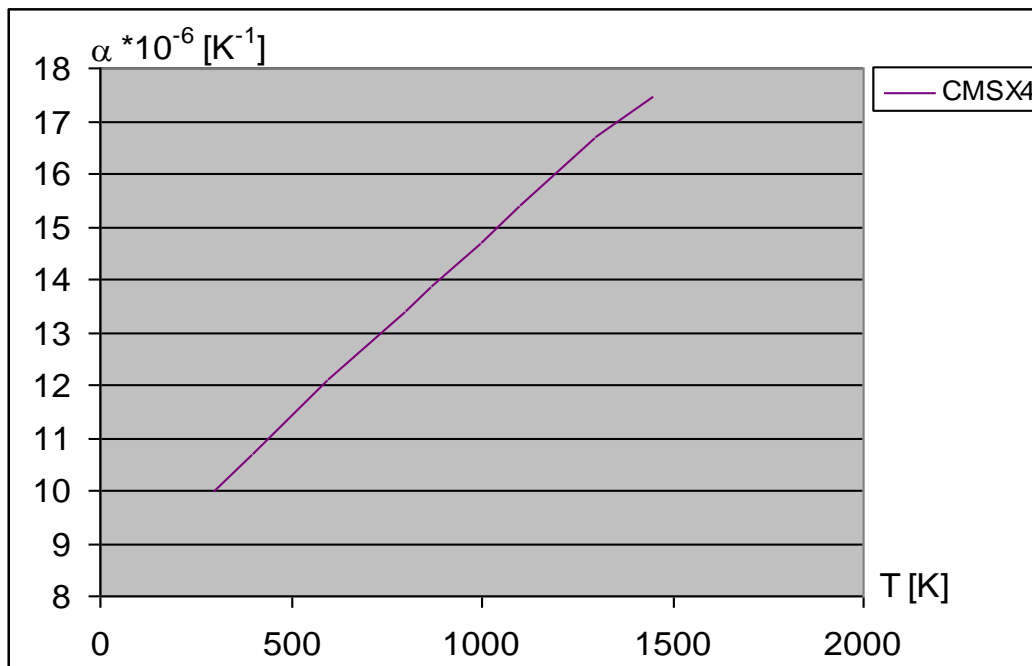


Figura 6.25 CTE Superlega: variazione dei valori in temperatura

Conducibilità

Per piccoli intervalli di temperatura la potenza termica scambiata per conduzione dipende dalla conducibilità media della parete, che a sua volta è funzione della temperatura media sullo spessore.

La conducibilità o conduttività termica (normalmente indicata con la lettera greca λ) è il flusso di calore Q (misurato in J/s ovvero W) che attraversa una superficie unitaria A di spessore unitario d sottoposta ad un gradiente termico ΔT di un grado Kelvin (o Celsius). In termini matematici si ha:

$$\lambda = \frac{Q \cdot d}{A \cdot \Delta T} \left[\frac{J \cdot m}{m^2 \cdot s \cdot K} \right]. \quad [6.2]$$

La definizione sopraesposta deriva dalla legge di Fourier che determina il flusso di calore che si instaura attraverso una superficie di spessore unitario sottoposta ad un gradiente termico, ovvero:

$$Q = \frac{\lambda \cdot A \cdot \Delta T}{d} \left[\frac{J}{s} \right]. \quad [6.3]$$

I materiali trattati hanno conducibilità termiche diverse e dipendenti dalla temperatura; in particolare i materiali termospruzzati presentano una particolarità nell'andamento delle curve della conducibilità, Figura 6.26

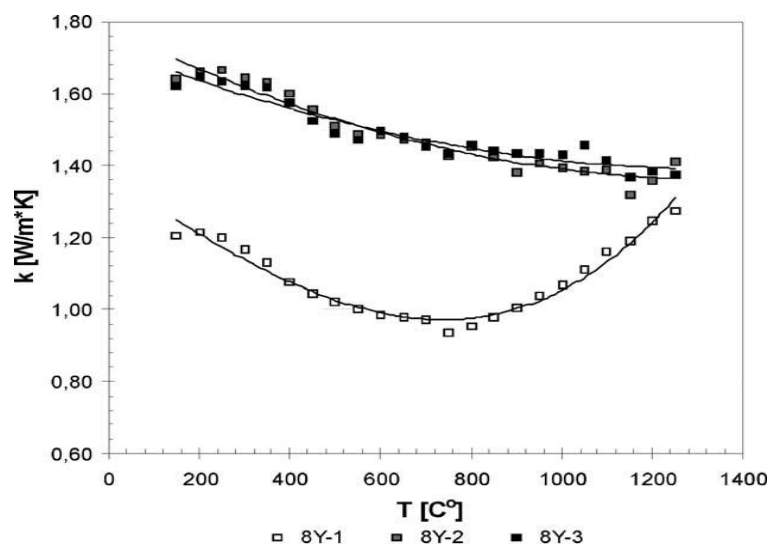


Figura 6.26 Variazione di conducibilità in temperatura in tre cicli successivi

Il comportamento di un campione di materiale termospruzzato, Zirconia in questo caso, mostra come il primo ciclo differisca dai seguenti; tale peculiarità è dovuta ad un effetto di sinterizzazione che tende a rendere meno poroso il materiale ed a cambiarne parzialmente le proprietà.

Sottoponendo a tre cicli di riscaldamento tra 150 e 1250 °C un provino di Zirconia termospruzzata si può notare che l'andamento del primo ciclo non è replicato nei successivi due; per ottenere misure quanto più possibile significative per la durata del materiale è quindi opportuno non riferirsi al primo ciclo bensì ai successivi, ricavandone i valori riportati in Figura 6.27.

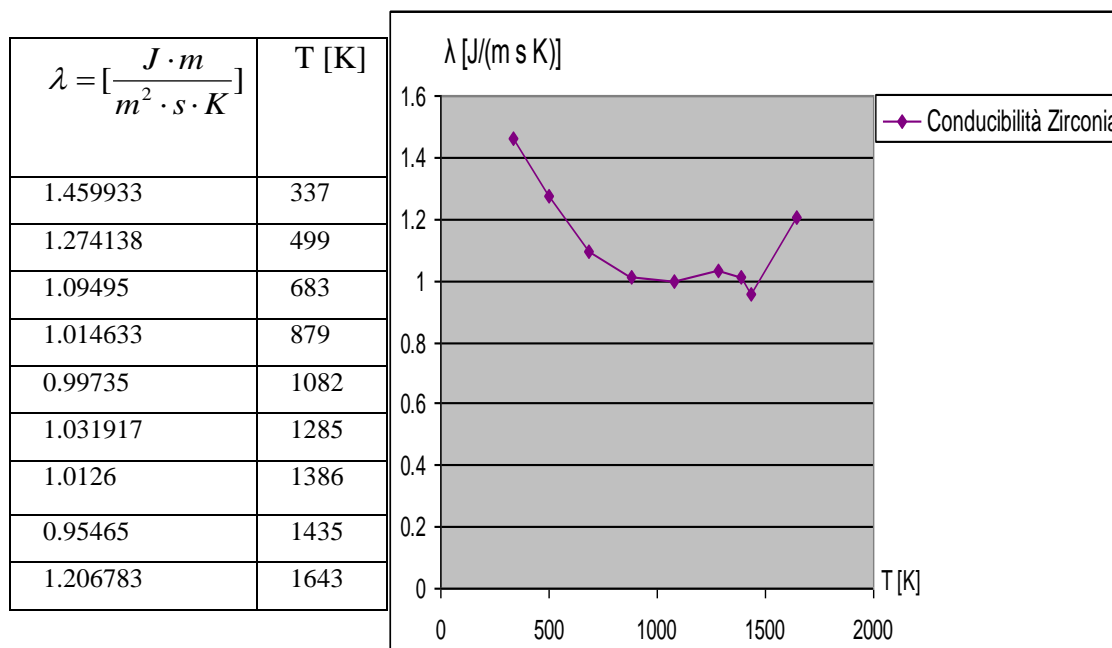


Figura 6.27 Conducibilità termica ZrO_2 : variazione dei valori in temperatura

In base a quanto finora detto la variazione della temperatura induce delle trasformazioni nella struttura del materiale. Il legame esistente fra le grandezze conducibilità termica e diffusività ed esprimibile nella relazione:

$$D = \frac{\lambda}{c_p \cdot \rho} \left[\frac{m^2}{s} \right], \quad [6.4]$$

con evidente significato dei simboli. La misura della diffusività dello ZSM conduce a due valori differenti, pari a 0,022 e 0,03 cm²/s che rappresentano rispettivamente i due valori del primo ciclo di riscaldamento e di quelli successivi. I valori restano pressoché costanti al variare della temperatura.

In forza di quanto detto in precedenza nel calcolo della conducibilità termica viene utilizzato il secondo valore. Fissata la densità così come la diffusività, la conducibilità varia quindi in funzione del calore specifico.

Si può schematizzare l'andamento di tale grandezza nella seguente tabella:

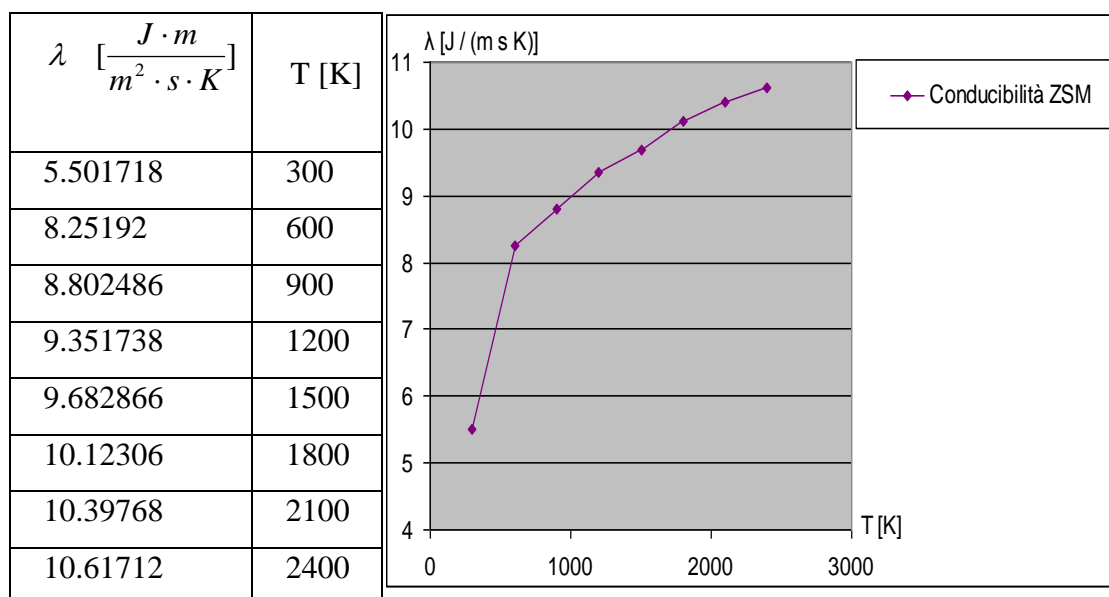


Figura 6.28 Conducibilità termica ZSM: variazione dei valori in temperatura

Anche per quanto riguarda il molibdeno la conducibilità varia. I dati riportati in Figura 6.29 sono sperimentali ed ottenuti tramite la tecnica laser flash.

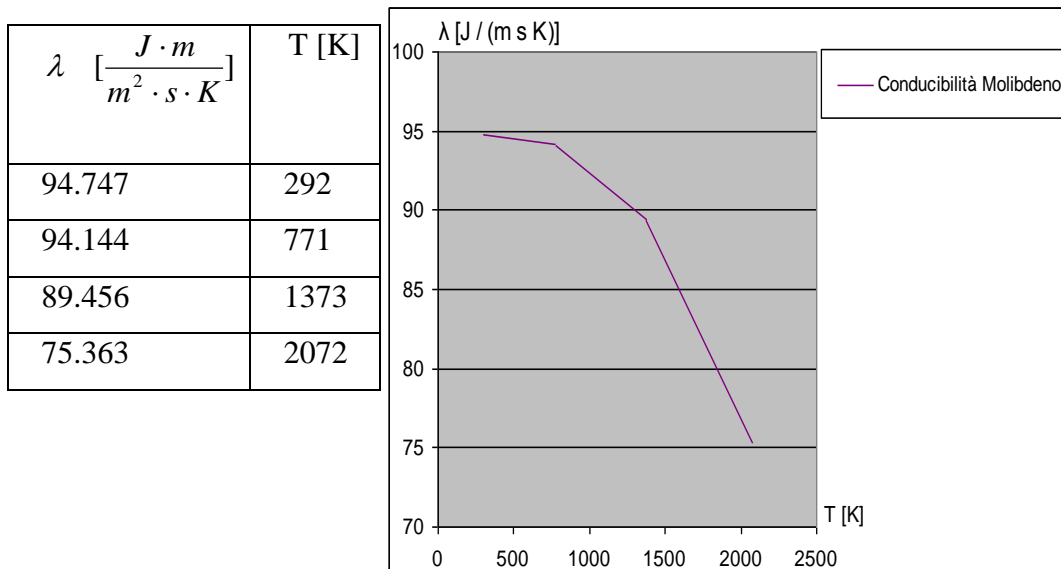


Figura 6.29 Conducibilità termica Molibdeno: variazione dei valori in temperatura

L'andamento della conducibilità della superlega è quasi lineare ed in seguito riportato:

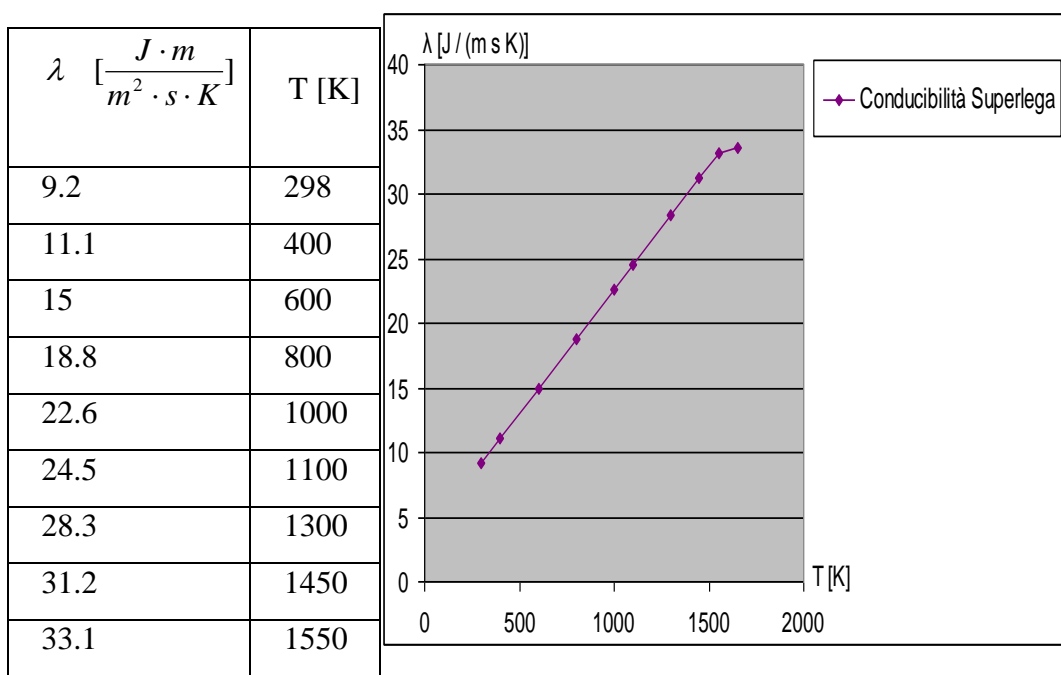


Figura 6.30 Conducibilità termica Superlega: variazione dei valori in temperatura

6.2 Descrizione del problema agli elementi finiti

I fenomeni naturali e le attività umane generano forze, variabili nel tempo, su strutture semplici o complesse. L'analisi del progetto di tali strutture soggette a carichi dinamici costringono a considerare le forze inerziali dipendenti dal tempo. Le equazioni che governano l'evoluzione del sistema sono generalmente equazioni differenziali non lineari alle derivate parziali, ovvero PDEs (Partial Differential Equations) che sono estremamente difficili da risolvere in termini matematici. Di fatto, solo per certe situazioni semplificate si possono ottenere soluzioni analitiche. Fra i metodi analitici più usati per la risoluzione di una PDE vi sono quelli basati sulle Trasformate di Fourier e di Laplace, metodi largamente impiegati nella risoluzione delle equazioni differenziali ordinarie. Il procedimento consiste nel ridurre la PDE in una equazione ordinaria della trasformata di Fourier o di Laplace della funzione incognita. Risolta quest'ultima equazione, l'incognita viene determinata mediante una antitrasformazione.

Per i problemi fisici reali, che implicano complesse proprietà dei materiali, condizioni di carico e condizioni al contorno, invece, quello che si tenta di fare è di introdurre ipotesi ed idealizzazioni necessarie per rendere il problema matematicamente più facile, ma ancora capaci di fornire soluzioni sufficientemente approssimate e risultati abbastanza soddisfacenti dal punto di vista della sicurezza e dell'economia. Il legame tra il reale sistema fisico e la soluzione matematica è fornito dal modello matematico del sistema idealizzato, che include tutte le ipotesi ritenute significative per il sistema reale.

La soluzione delle equazioni del modello matematico viene, attualmente, calcolata attraverso l'impiego di potenti metodi numerici, essenzialmente il Metodo degli Elementi Finiti basato sulla formulazione variazionale, che rendono possibili l'esecuzione dello studio e della progettazione in maniera pratica ed efficace.

In un problema al continuo di qualsivoglia dimensione, cioè in un corpo o in una regione dello spazio in cui abbia luogo un particolare fenomeno, la variabile di campo, come la pressione, lo spostamento, la temperatura, la velocità o la densità, è funzione di ciascun generico punto del dominio di definizione. Di conseguenza il problema presenta un numero infinito di incognite. La procedura di discretizzazione agli elementi finiti lo riduce ad un problema con un numero finito di incognite, suddividendo il dominio in elementi finiti ed esprimendo il campo incognito in termini di funzioni approssimanti, definite all'interno di ogni elemento. Le funzioni approssimanti, chiamate anche funzioni di forma, vengono individuate mediante i valori che la variabile dipendente assume in punti specifici detti nodi. I nodi sono posti di solito sul contorno degli elementi, in punti comuni a due o più elementi. Oltre ai nodi

sul contorno un elemento può presentare dei nodi al suo interno. I valori che la variabile di campo assume sui nodi, ne definiscono univocamente l'andamento all'interno dell'elemento. Nella rappresentazione agli elementi finiti di un problema, i valori nodali della variabile di campo rappresentano le nuove incognite.

Il grande vantaggio di questa tecnica computazionale consiste nel fatto che l'implementazione in un codice di algoritmi iterativi, relativamente semplici, consente di disporre di soluzioni, praticamente "esatte" di problemi molto complessi, altrimenti non ottenibili per altra via.

Nel caso in esame è stato utilizzato come solutore il programma Abaqus, mediante il quale è stata effettuata una simulazione termomeccanica del modello descritto.

Soluzione di problemi non lineari

Nella meccanica delle strutture, spesso si assume che gli spostamenti siano piccoli rispetto alla dimensione caratteristica della struttura e che le deformazioni siano infinitesime, così che la misura di deformazione è ottenuta come la parte simmetrica del gradiente degli spostamenti e che le equazioni di equilibrio sono scritte direttamente sulla configurazione indeformata del corpo. Si assume anche molto frequentemente che la relazione tra le tensioni e le deformazioni sia di tipo elastico lineare. Sotto le ipotesi sopra riportate il problema dell'equilibrio elastico è lineare e, implementando il metodo degli elementi finiti, si giunge ad un sistema algebrico di tipo lineare.

Talvolta però, come in questo caso, non è possibile con buona approssimazione assumere valide ipotesi alla base della linearità del problema strutturale. La struttura soggetta alle dovute condizioni di carico termico si deforma in modo tanto significativo da portare alcuni materiali a sollecitazioni prossime a quelle di rottura; in siffatte condizioni non è possibile considerare infinitesima la misura di deformazione, ovvero la parte simmetrica del gradiente degli spostamenti, e di conseguenza non è lecito scrivere le equazioni di equilibrio sulla configurazione indeformata della struttura. E' necessario allora tenere in conto di misure non lineari della deformazione ed imporre l'equilibrio sulla configurazione deformata, che non è nota a priori e costituisce un'incognita del problema. In tal caso il problema dell'equilibrio strutturale diventa non lineare e tale non linearità è generalmente denotata come non linearità geometrica.

I materiali trattati presentano comportamento di tipo elastico lineare in intervalli di tensioni o deformazioni limitati. Superato un certo valore della deformazione il materiale si comporta in

modo tale che la relazione costitutiva è non lineare ed i materiali mostrano una gran parte del campo di sollecitazioni in zona di plasticità. Anche in tal caso il problema dell'equilibrio strutturale diventa non lineare e tale non linearità è generalmente denotata come non linearità materiale.

Oltre alle non linearità, geometrica e materiale, che introducono notevoli difficoltà matematiche nella risoluzione del problema, le proprietà meccaniche variano in temperatura dando origine non già ad una curva ma ad una famiglia di curve aventi la temperatura come parametro.

Lo studio dei transitori nella simulazione in esame rende molto più oneroso dal punto di vista del calcolo l'ottenimento della soluzione. La conoscenza dell'andamento di campi di sollecitazione e temperatura nel modello nei vari istanti di tempo è di particolare interesse per la tipologia di applicazioni studiate.

L'utilizzo di dati ottenuti da prove sperimentali effettuate su campioni estremamente simili, per materiale e processo realizzativo, ai componenti del sistema studiato è di notevole importanza nell'ottica di rendere il comportamento del modello numerico quanto più aderente al sistema reale.

6.3 Definizione del modello FEM

Come accennato nel capitolo precedente, le necessità congiunte di isolamento termico e protezione dall'ossidazione, hanno condotto ad un approccio al problema che prevede l'utilizzo di un multistrato ottenuto mediante termospruzzatura.

I parametri investigati nelle simulazioni saranno in primis il numero di strati da introdurre, ed in particolare il numero n di strati di ZrO_2 che rende necessario l'utilizzo di $n+1$ strati di bond coat metallico, e lo spessore di tali strati. Aumentare il numero di strati è necessario per incrementare l'abbattimento termico, cosa che d'altra parte è ottenibile anche aumentando lo spessore del materiale depositato, ma sia l'una che l'altra soluzione hanno degli inconvenienti; se si aumenta troppo lo spessore dei *layer* si rischia di avere delle strutture fortemente sollecitate da tensioni indotte dal processo di termospruzzatura, che in alcuni casi e soprattutto per materiali con tensioni di rottura non troppo elevate, possono portare alla rottura del rivestimento prima ancora della sua messa in esercizio. L'aumento del numero di strati, che potrebbe sembrare la soluzione ovvia all'inconveniente appena descritto, trova impedimento nell'aumento dei costi e nella probabilità di rottura all'interfaccia fra i materiali.

Le condizioni di sollecitazione del rivestimento, che risultano essere causate da variazioni di temperatura dovute al flusso termico entrante, devono essere descritte in maniera molto aderente alla realtà fisica; saranno quindi presenti flussi termici, entranti ed uscenti, che presentano variazioni in funzione della temperatura, proprietà dei materiali anch'esse variabili in temperatura e fortemente non lineari che rendono molto complessa la schematizzazione del problema.

Un parametro che non è stato inserito nel modello è quello costituente le resistenze interfacciali, che tendono ad ostacolare il flusso di calore durante la trasmissione tra diversi strati, sia per la difficoltà di stima di tali parametri, sia per una difficile impostazione di una siffatta grandezza; resta inteso che per rendere sempre più tendente al vero la simulazione è opportuno tenere in conto anche l'influenza di quest'aspetto sulle grandezze stimate.

Meritano un approfondimento tutte le fasi di definizione dei diversi valori che possono essere inseriti nella simulazione, con particolare riferimento a:

- flussi termici,
- condizioni predefinite,
- interazioni,
- condizioni al bordo,

– proprietà dei materiali.

La schematizzazione del modello risulterà infine completa con la definizione dei modelli di schematizzazione di elementi e nodi.

Flusso termico

La previsione del riscaldamento aerodinamico di una navicella durante le fasi di rientro in atmosfera è essenziale per la sicurezza del rientro durante la missione.

Proprio per monitorare la variazione del principale attore di tale riscaldamento, ovvero il flusso termico, sono stati condotti recenti esperimenti in ambito europeo che si possono raggruppare sotto il progetto del European Atmospheric Reentry Demonstrator (ARD).

I risultati ottenuti mostrano un picco del flusso termico pari a 746 kW/m^2 che si differenzia dai valori del ARD riportati in Figura 6.31

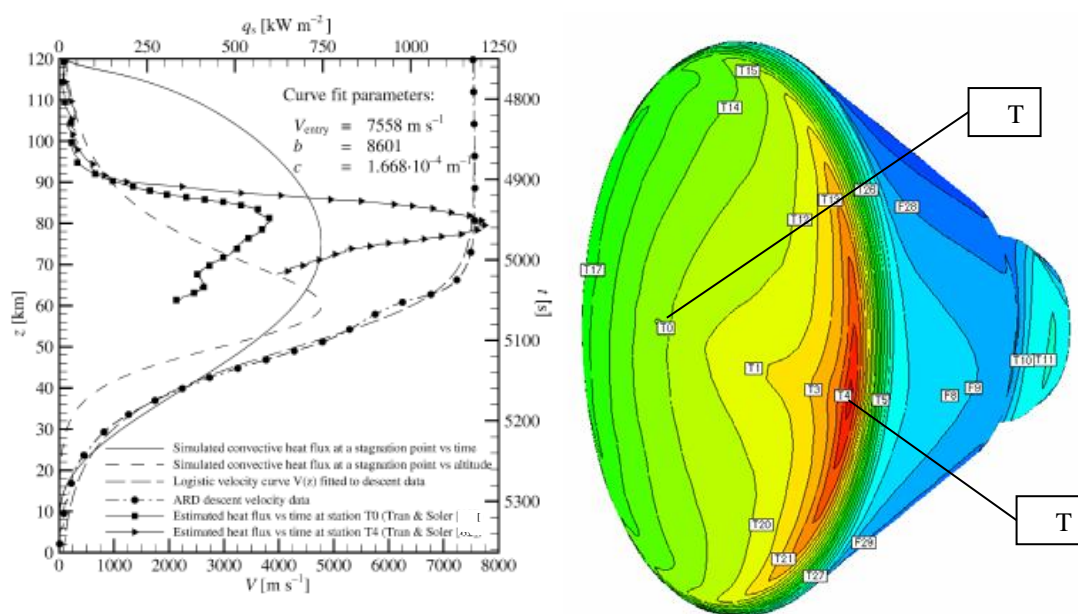


Figura 6.31 Flussi termici per ARD

tali scostamenti sono dovuti ad una sovrastima del flusso termico integrato; si nota tuttavia che il valore del flusso termico fornito è una media fra i valori ottenuti al punto T_0 ed al punto T_4 .

Il valore inserito nella simulazione e responsabile del riscaldamento del velivolo è pari a 750 kW/m^2 .

In maniera diversa sono stati ottenuti i dati inseriti in altre simulazioni effettuate; in particolare sono stati considerati i dati rilevati dai sistemi di misura dello shuttle Columbia durante il suo ultimo rientro in atmosfera che presentano un duplice vantaggio: da una parte siamo sicuri che siano effettivamente stati misurati in una tipologia di velivolo simile a quella oggetto della nostra indagine, dall'altra abbiamo un riscontro in termini di temperature esterne dello shuttle che possiamo utilizzare come indicatore per il modello di aderenza alla realtà.

Le differenze riscontrate in termini di flusso termico fra i diversi tipi di rientro devono tenere in considerazione che il flusso totale rimane inalterato per cui, a temperature raggiunte diverse, corrispondono diversi tempi di smaltimento del flusso entrante. I dati del flusso termico dello space shuttle Columbia ricoprono un arco temporale di 600 secondi con un picco massimo, avvenuto a 68.6 km di quota pari a 984 kW/m^2 .

I dati inseriti nella simulazione sono stati ricavati dal report della NASA seguente alla sciagura della navicella accorsa nel febbraio 2003, e sono i seguenti:

Heat flux (kW/m^2)	Time (s)
799	50
868.3	110
916.2	176
953	236
980	296
984	356
965.8	416
919.3	476
926	532
912.9	596
900	621

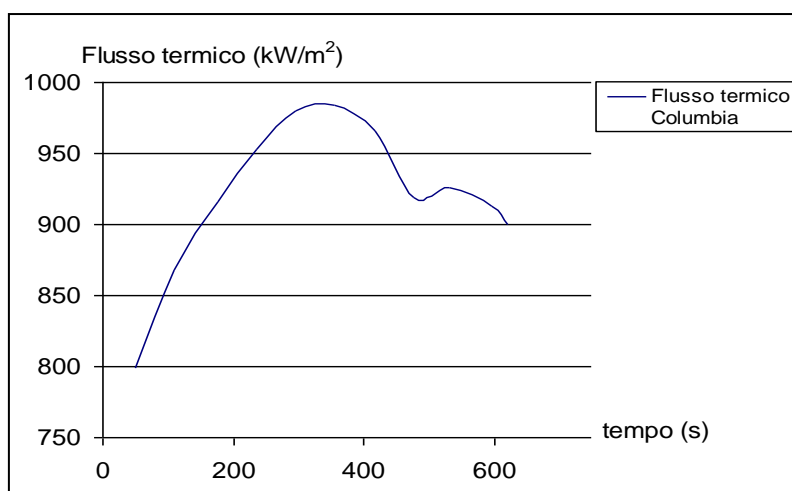


Figura 6.32 Flusso termico shuttle Columbia

E' noto inoltre che mentre i rientri di tipo balistico raggiungono flussi molto elevati, anche dell'ordine di $3,35 \text{ MW/m}^2$ nelle condizioni di rientro portato tali valori sono molto più bassi; resta inteso che essendo la stessa la quantità di energia cinetica da convertire in energia termica, il tempo di smaltimento sarà inversamente proporzionale all'intensità del picco termico.

Come ulteriore sollecitazione è stato introdotto un flusso termico distribuito del valore di 3 MW/m^2 che vuole approssimare una condizione molto stressata e che è paragonabile con i valori in gioco nei rientri di tipo balistico. Sicuramente un tale cimento termico non sarà mai

presente sull'intera struttura ma le condizioni di picco termico sui punti a massimo flusso di calore, ovvero *nose* e bordo d'ala, possono far supporre valori così alti di temperature e *stress*.

Proprio per una maggior aderenza alla realtà fisica è stata condotta un'ultima simulazione riducendo la zona interessata dal flusso ad uno *spot* circolare di 6 mm di raggio. Su quest'area sono stati indotti tutti i tipi di flussi ora descritti ossia quello a 750 kW/m^2 , il flusso tipico del Columbia e quello caratterizzato da 3 MW/m^2 .

Condizioni predefinite

La simulazione del fenomeno di riscaldamento nel modello trattato prevede l'impostazione di un campo termico predefinito dal quale si possa evolvere la storia termica del velivolo.

Le temperature prima del rientro sono quelle che caratterizzano l'atmosfera nella parte più alta, Figura 6.33; le temperature a cui si porta il modulo durante il rientro sono ben più alte per effetto dell'attrito con l'aria.

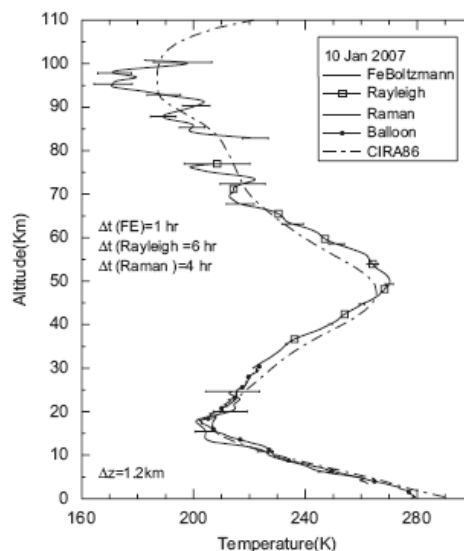


Figura 6.33 Variazione di temperature nell'atmosfera

In particolare si può sfruttare la conoscenza dei dati della temperatura prima del rientro di un velivolo di tipo balistico fissata in $269,7 \text{ K}$ a 70 km di altezza.

Si può senza dubbio porre tale temperatura come riferimento per lo strato isolante prima che venga investito dal flusso termico.

Interazioni

Sono definite interazioni gli scambi che il sistema può avere con l'ambiente esterno. Tali interazioni nel caso in esame saranno di carattere puramente termico. Il sistema è infatti sollecitato da una quantità di calore sulla faccia esterna in cui bisogna tenere conto dei contributi forniti sia dal flusso termico in ingresso, sia del calore reirradiato verso l'ambiente esterno sotto forma di irraggiamento.

Si consideri inoltre che il flusso termico in ingresso, una volta attraversata la barriera termica, ha come sbocco solamente l'interno del modulo spaziale; tale scambio verrà schematizzato con un irraggiamento ed una convezione. I valori del coefficiente di emissività sono stati posti pari a 0,8 e lo scambio si ipotizza con un ambiente esterno a temperatura di 300K mentre la convezione è caratterizzata da un coefficiente pari a 10 che è un valore tipico di scambio in aria calma.

Condizioni al contorno

Il sistema in esame è realizzato in maniera tale da essere utilizzato per i test necessari alla verifica dei dati ottenuti dal modello numerico.

Le dimensioni tipiche del modello sono quelle di un quadrato di 4cm di lato; per rendere meno gravosi i calcoli e di conseguenza ridurre il tempo di calcolo si sfruttano le simmetrie di carico e geometriche del sistema così da simulare un quarto di piastra di lato 2cm.

Le condizioni al contorno imposte sono applicate ai due lati sui quali è stato effettuato il taglio ed in particolare si ha una simmetria in x per $x=0$ ed una simmetria in y per $y=0$.

La simmetria in x prevede che vengano impediti sia il movimento lungo la x sia le due rotazioni intorno agli assi y e z; la simmetria in y, come invece prevedibile, impone lo spostamento nullo lungo la y e impedisce le rotazioni intorno agli assi x e z.

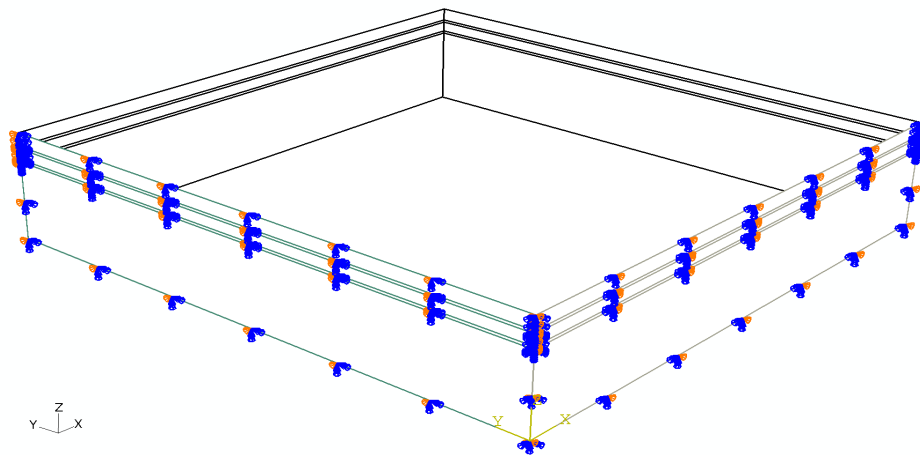


Figura 6.34 Condizioni al contorno

Costruzione del modello

Ogni modello costruito in Abaqus passa attraverso la definizione dei propri elementi che avviene in appositi moduli:

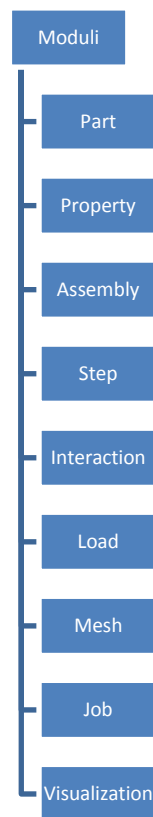


Figura 6.35 Moduli in un modello Abaqus

Nel Part viene definita la geometria del sistema, in particolare si deve decidere se il modello deve essere tridimensionale, bidimensionale o monodimensionale. Nel nostro caso si utilizza un modello tridimensionale deformabile, ossia che può essere deformata sotto l'azione di carichi sia termici che meccanici, costruito dall'estrusione di un quadrato di lato 2 mm; il primo elemento del modello è la superlega alla quale viene assegnato uno spessore di 3 mm, sufficiente a garantire la solidità strutturale necessaria per procedere alla termospruzzatura degli strati successivi; si applica quindi uno strato di molibdeno di spessore 100 μm , seguito da uno strato di ZrO_2 di 400 μm , da un nuovo strato di molibdeno dello stesso spessore del precedente e così via fino al raggiungimento della quantità di isolante termico voluta; al termine di tutto si pone lo strato antiossidante ossia un *top coat* di 500 μm di ZrB_2 .

Nel modulo Property vengono definite tutte le proprietà dei materiali, sopra definite, e l'assegnazione delle sezioni connesse con gli stessi. Si utilizza una libreria appositamente creata che servirà da database di materiali e costruita con i valori già illustrati in questo capitolo; le sezioni del modello vengono definite assegnando il tipo, in questo caso un solido omogeneo, e il materiale associato alla sezione da definire sul modello.

Nel modulo Instance viene definita l'associazione tra la geometria del modello, assegnata nella creazione del part e quella assoluta del sistema di riferimento; in questo modulo si ha la possibilità di scegliere tra una dipendenza o meno dal part dell'instance, ossia se il modello può subire modifiche nei passi successivi o deve essere considerato solamente come un'immagine di riferimento per l'attribuzione dei carichi e delle condizioni al contorno.

Nel modulo che definisce gli Step si possono gestire il numero di istanti successivi nei quali possono essere create o modificate le impostazioni assegnate al sistema. Tutti gli step vengono definiti come accoppiati termo-meccanici dovendo eseguire analisi in cui le proprietà meccaniche sono influenzate dall'andamento della temperatura. All'interno di ogni step possono essere definiti i valori da assegnare al modello.

Nel modulo Interaction vengono definite le interazioni del modello con l'ambiente esterno; di default il programma esegue un'analisi basata sull'adiabaticità delle facce esterne, salvo diversa indicazione. Nel caso in esame alle due facce, superiore ed inferiore, viene assegnato un coefficiente di scambio termico diverso da zero secondo quanto già indicato.

Nel modulo Load vengono definiti i carichi assegnati, e nel nostro caso, seguendo quanto già detto nel paragrafo riguardante il flusso termico, verrà definito il carico puramente termico, definito come flusso termico superficiale, Figura 6.37

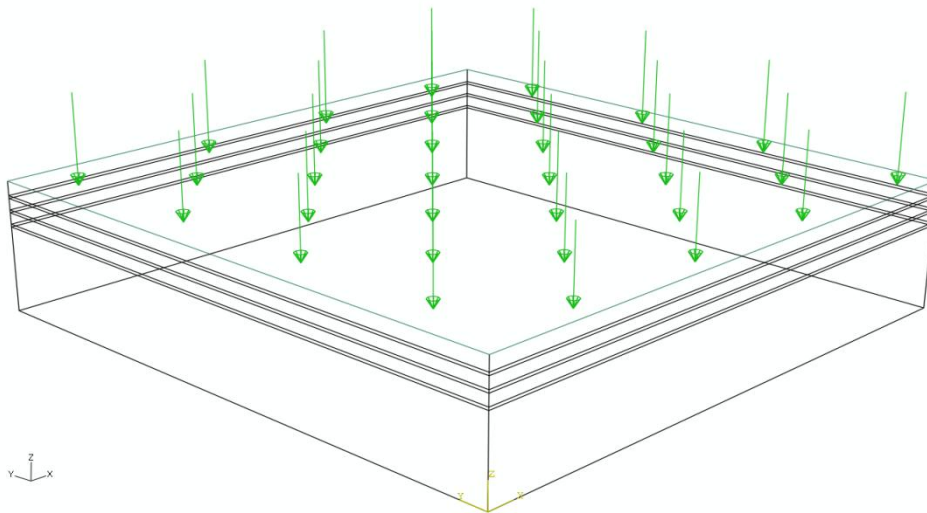


Figura 6.36 Assegnazione del flusso termico distribuito

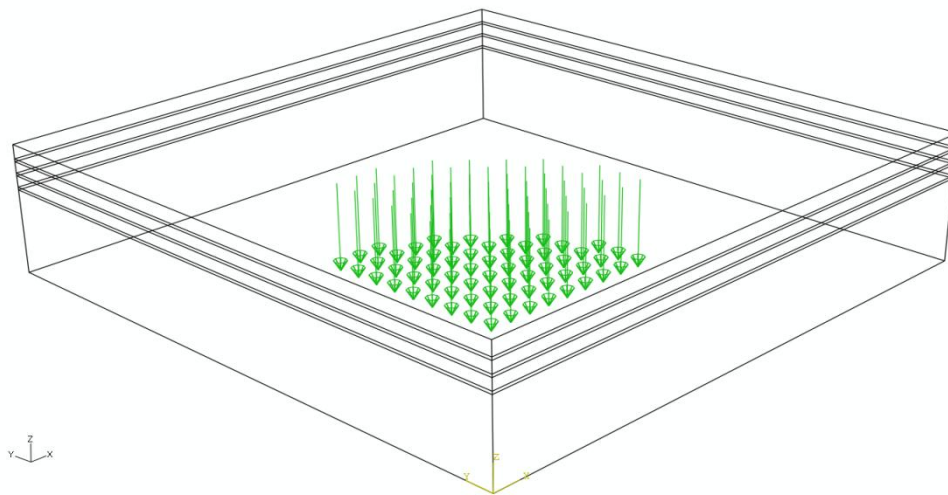


Figura 6.37 Assegnazione del flusso termico concentrato

Il modulo Mesh definisce il numero e tipo degli elementi che costituiscono la struttura del sistema; ricordando infatti che nel FEM i nodi definiscono le funzioni di forma associate alle grandezze da calcolare, il numero di nodi è molto importante per la corretta determinazione della variazione delle grandezze all'interno del modello, un esempio è mostrato in Figura 6.38.

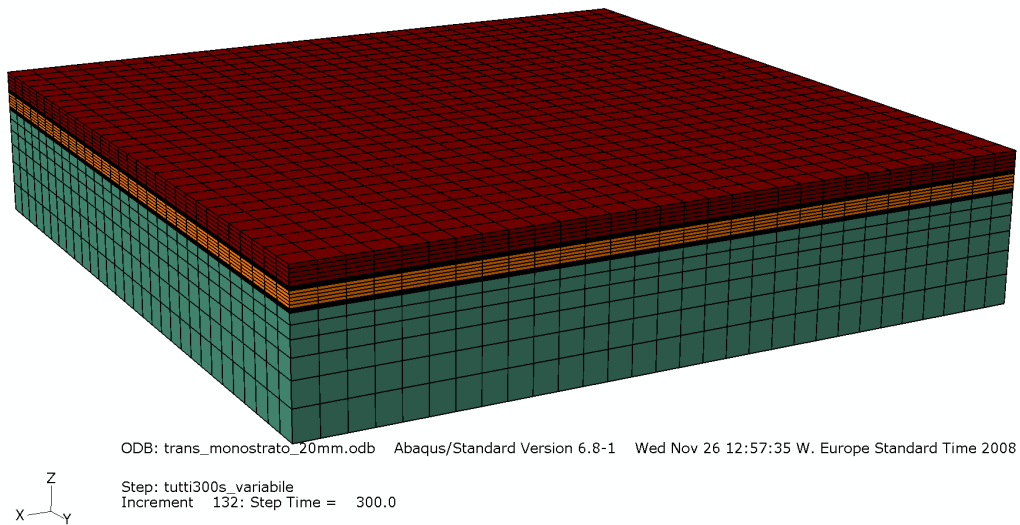


Figura 6.38 Esempio di mesh del modello

Sono stati utilizzati nel modello 30 nodi per ogni lato della faccia superiore lungo la direzione x ed y, 6 nodi per gli strati di ZrB_2 e ZrO_2 , 4 per ogni bond coat di molibdeno lungo la z e 6 sulla superlega con un infittimento verso l'interno, per avere una maggiore accuratezza, come mostrato nel particolare della mesh riportato in Figura 6.39

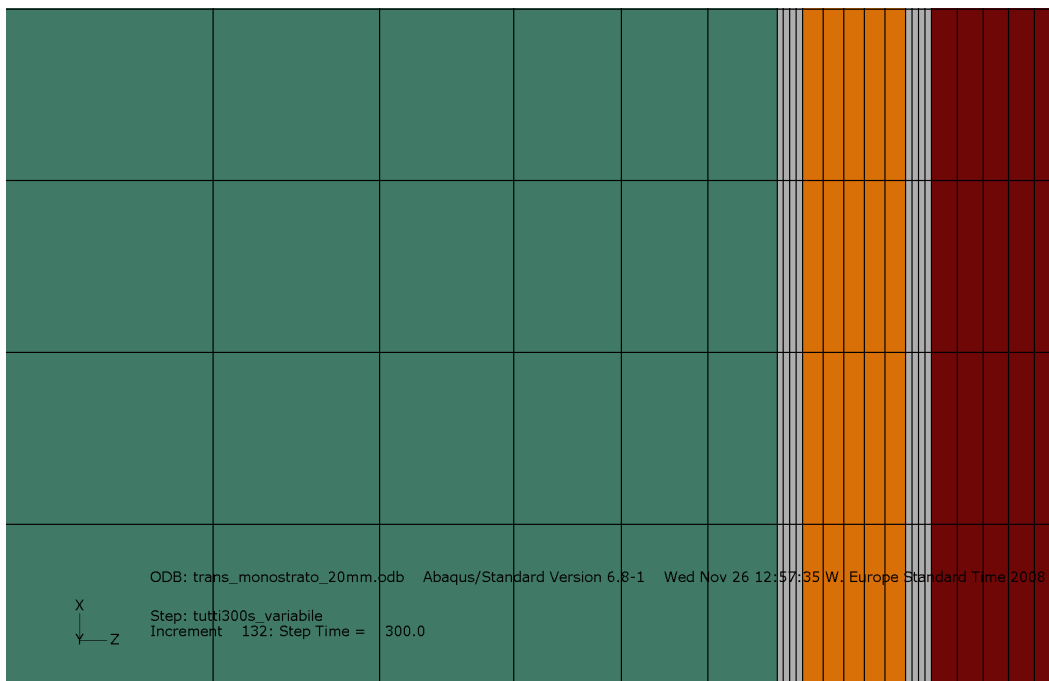


Figura 6.39 Particolare della mesh: da sinistra superlega, Mo, ZrO_2 , Mo, ZrB_2

Il modulo Job è quello in cui avviene la definizione dei parametri di calcolo del computer in uso; si esegue un'analisi completa denominata *full analysis* e si deve tenere ben conto

dell'utilizzo di memoria da parte del computer. La memoria allocata è definita in percentuale sul totale disponibile, e possono essere utilizzati più cpu in parallelo; nel nostro caso sono stati utilizzati due calcolatori, uno con 2 cpu e l'altro con 4 cpu, entrambi con 8 GB di Ram.

Il modulo Visualization serve per la visualizzazione dei risultati ottenuti nella simulazione ed in particolare è da qui che vengono creati i *path* necessari alla visualizzazione dei risultati lungo un percorso arbitrario.

6.4 Analisi dei risultati numerici

Analisi della simmetria del modello

Come già detto in precedenza il modello è stato costituito, al fine di minimizzare gli oneri computazionali, imponendo simmetrie sul piano xz ed yz e risolvendo quindi il sistema di equazioni relativo ad un quarto di piastra. E' però necessario una volta ottenuti i risultati, verificare l'effettiva rispondenza degli andamenti delle grandezze calcolate con le condizioni di simmetria imposte.

In particolare la simmetria è verificata se si dimostra che i valori di temperatura, s11, s22, s33, s12, s32 sono identici in due posizioni simmetriche rispetto al centro della piastra.

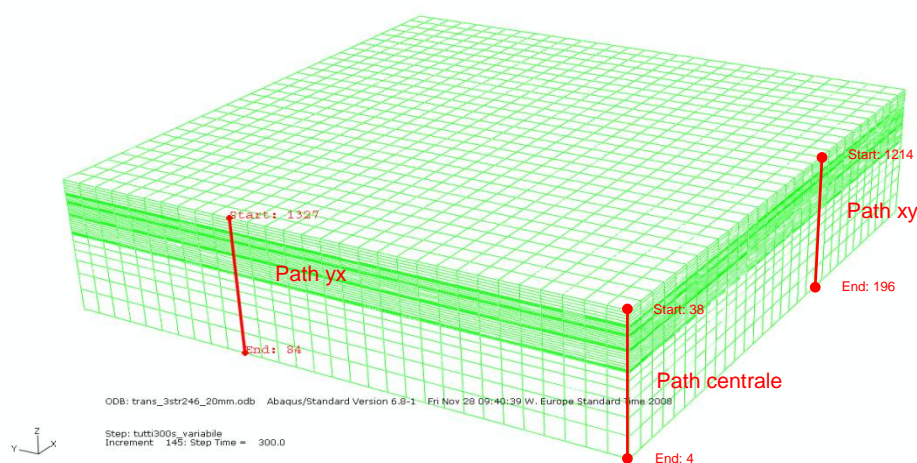


Figura 6.40 Schematizzazione path nel modello

A tale proposito si tracciano due *path* nei punti indicati in figura e denominati pathxy e pathyx.

Come riferimento si è preso il modello costituito da 3 mm di CMSX4, 100 µm di Mo, 400 µm di YSZ, 100 µm di Mo e 500 µm di ZSM che è definito modello monostrato in relazione alla presenza di un solo strato di zirconia.

I risultati ottenuti sono identici per le s12 e le s21, e per le s11 e le s22 (figure 2-6).

In tabella 1 sono riportate le corrispondenze fra le denominazioni degli stress nel modello e le denominazioni solitamente usati per le tensioni:

S11	σ_x
S22	σ_y
S33	σ_z
S12	τ_{xy}
S13	τ_{xz}
S23	τ_{yz}

Figura 6.41 Corrispondenza della denominazione dei valori di stress

In tutti i grafici del capitolo presente saranno riportati i valori delle distanze in mm, degli stress in Pa e delle temperature in K.

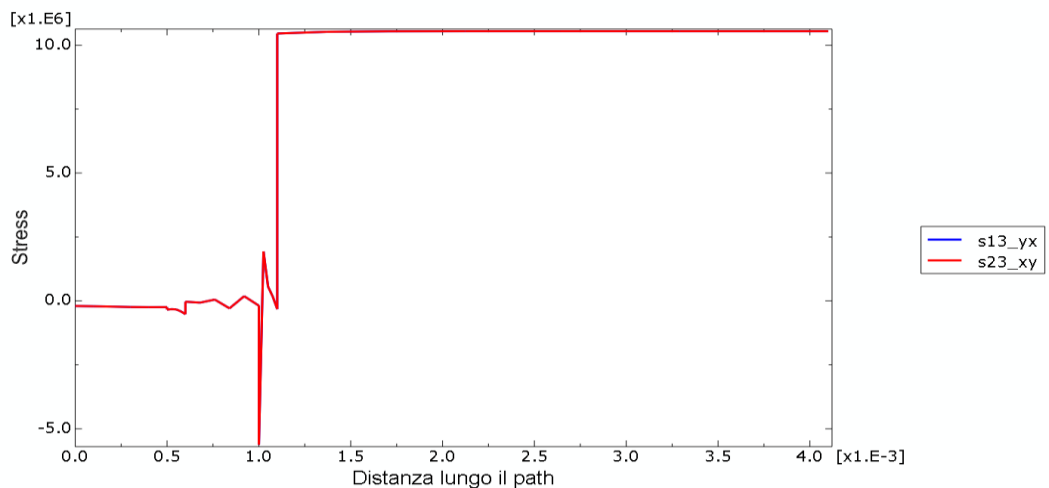


Figura 6.42 S23 e S13 lungo i path xy ed yx

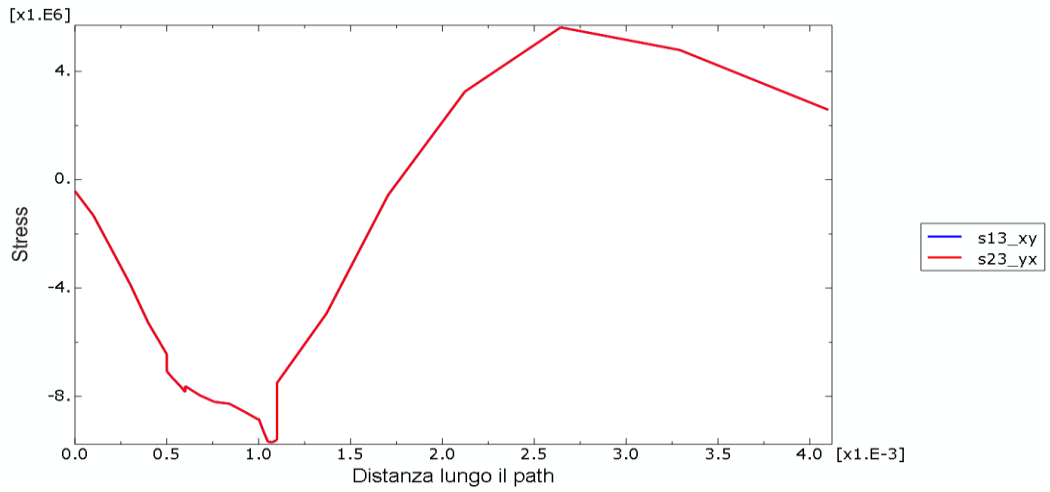


Figura 6.43 S13 e S23 lungo i path xy ed yx

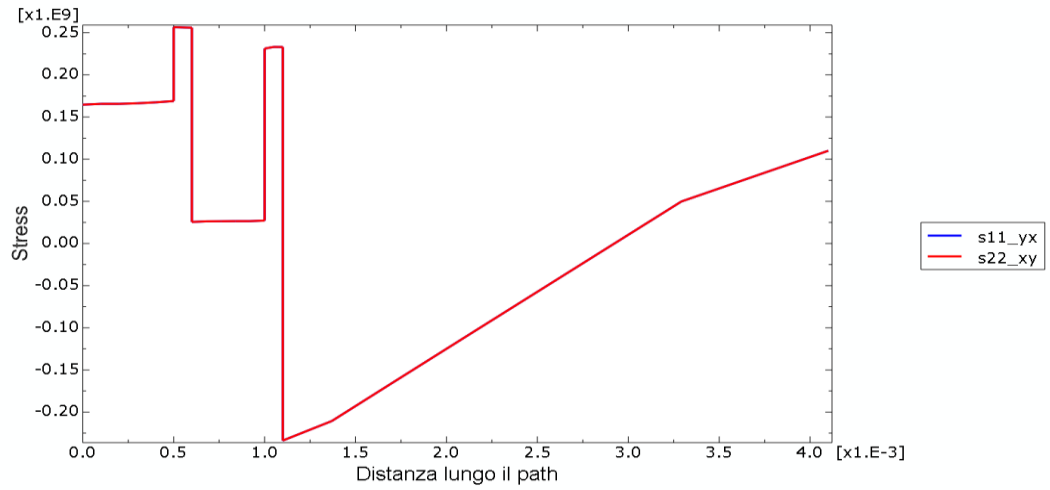


Figura 6.44 S22 e S11 lungo i path xy ed yx

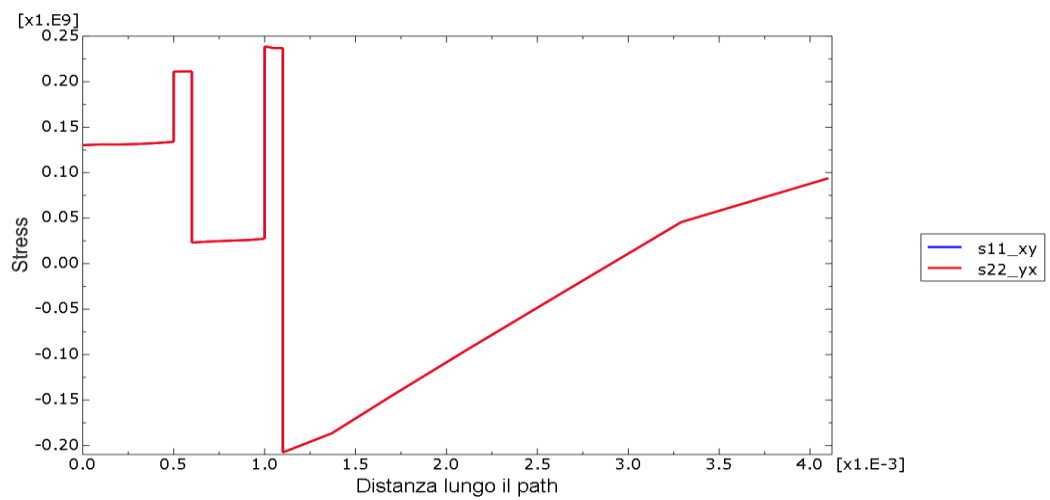


Figura 6.45 S11 e S22 lungo i path xy ed yx

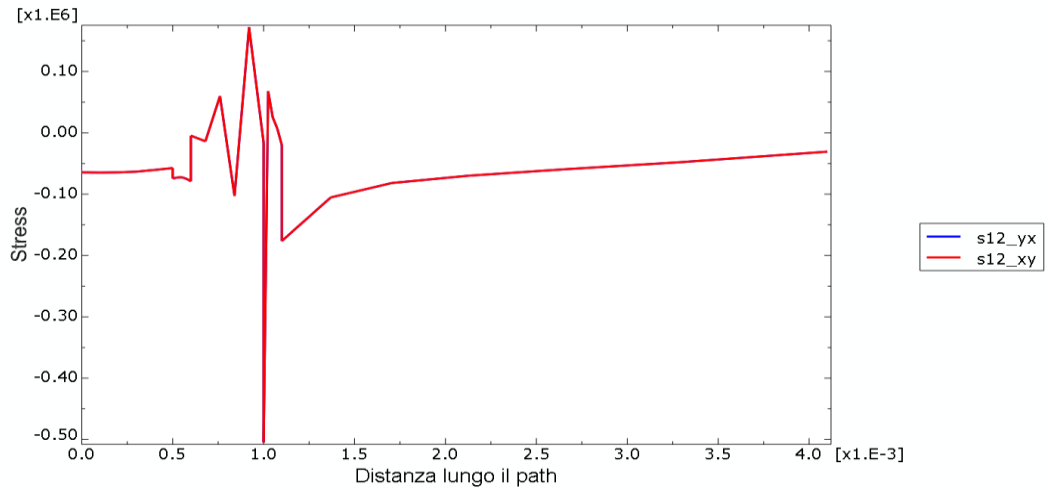


Figura 6.46 S12 lungo i path xy ed yx

A verifica di quanto detto i valori delle sollecitazioni, nei punti esaminati, confermano le ipotesi di simmetria precedentemente imposte.

Nella valutazione dei risultati sarà quindi sufficiente analizzare gli andamenti in una sola direzione. Le conclusioni tratte sono valide, con gli ovvi cambiamenti di variabile, anche nella direzione perpendicolare.

Confronto tra stazionario e transitorio

L'analisi è stata effettuata in regime transitorio; tale scelta è confermata dal confronto tra i valori di temperatura e sforzo sia nell'analisi stazionaria che nel transitorio mettendo in evidenza in particolare la variazione dei valori in funzione del tempo. Come riferimento si è preso il modello monostrato valutando sia il regime stazionario che il transitorio.

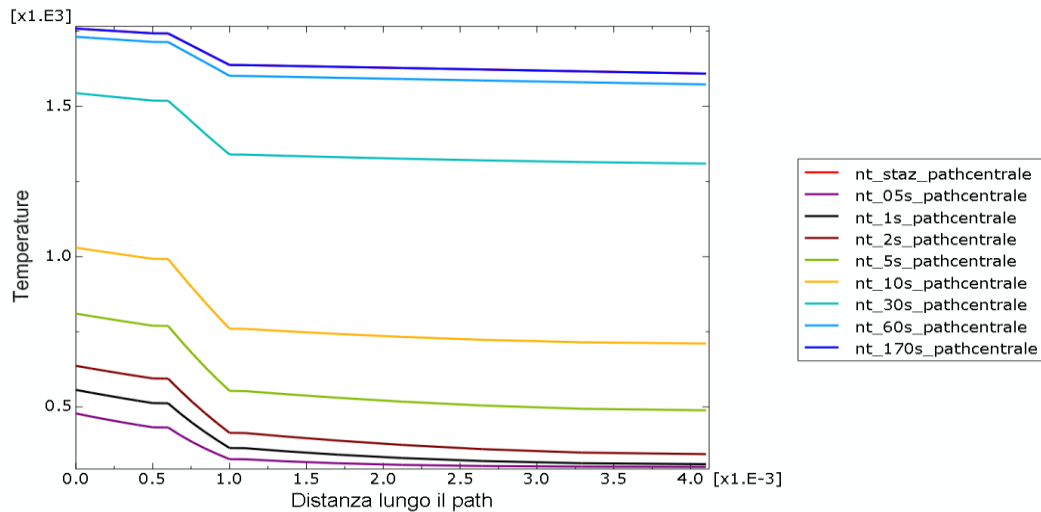


Figura 6.47 Evoluzione della temperatura da transitorio a stazionario lungo il path centrale

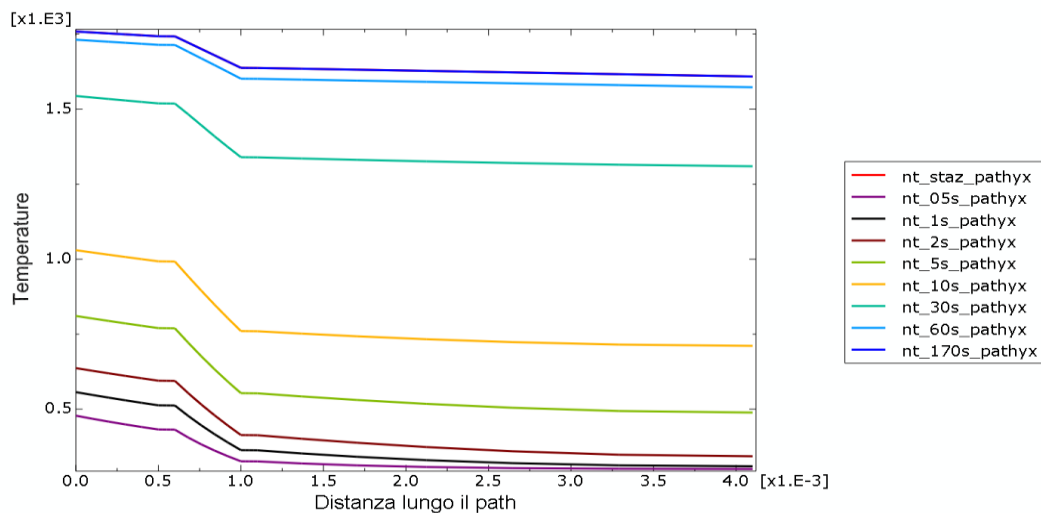


Figura 6.48 Evoluzione della temperatura da transitorio a stazionario lungo il pathyx

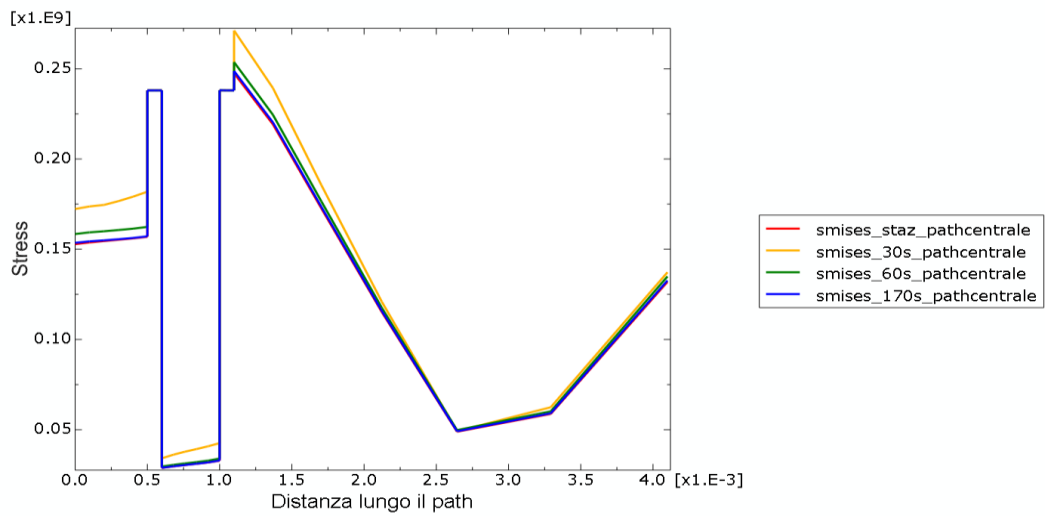


Figura 6.49 Evoluzione degli stress di Von Mises da transitorio a stazionario lungo il path centrale

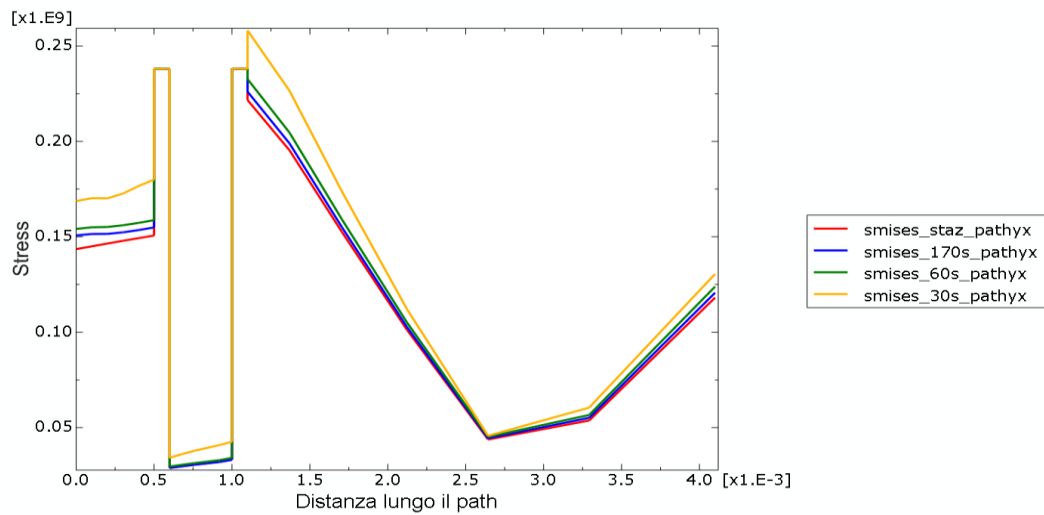


Figura 6.50 Evoluzione degli stress di Von Mises da transitorio a stazionario lungo il pathyx

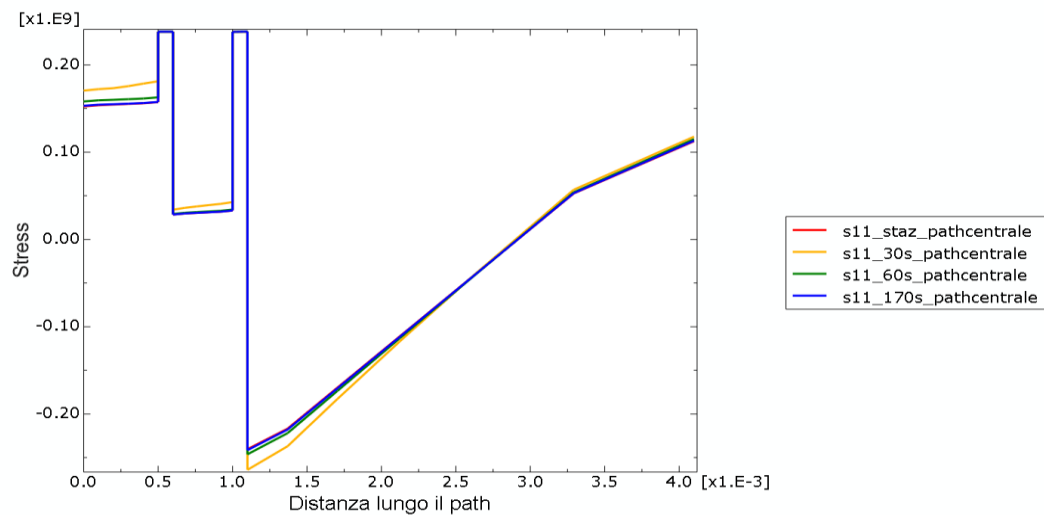


Figura 6.51 Evoluzione degli stress S11 da transitorio a stazionario lungo il path centrale

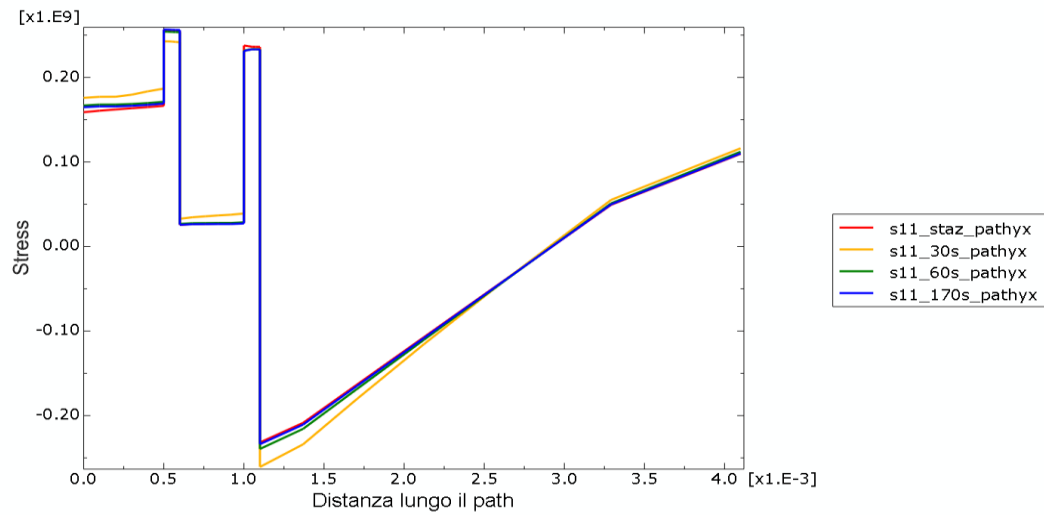


Figura 6.52 Evoluzione degli stress S11 da transitorio a stazionario lungo il pathyx

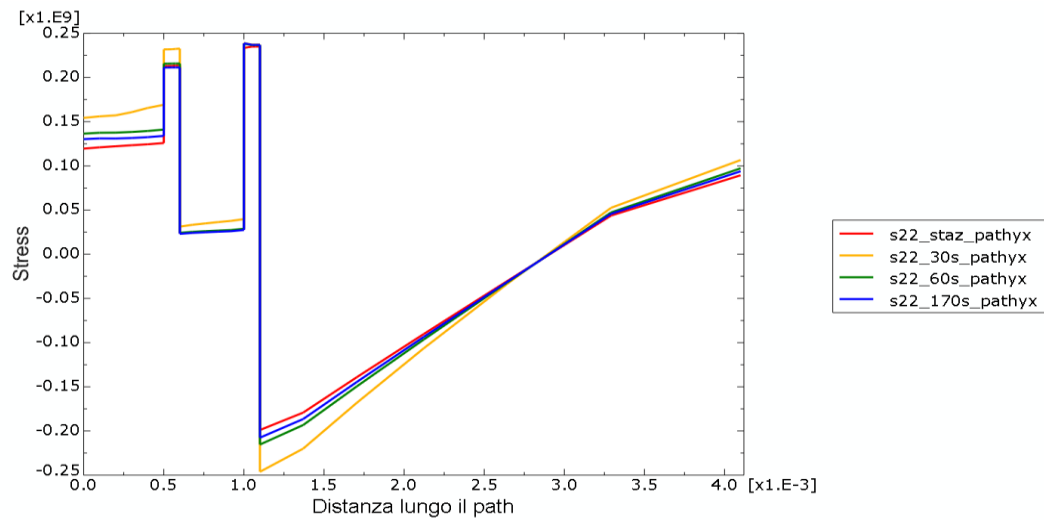


Figura 6.53 Evoluzione degli stress S22 da transitorio a stazionario lungo il pathyx

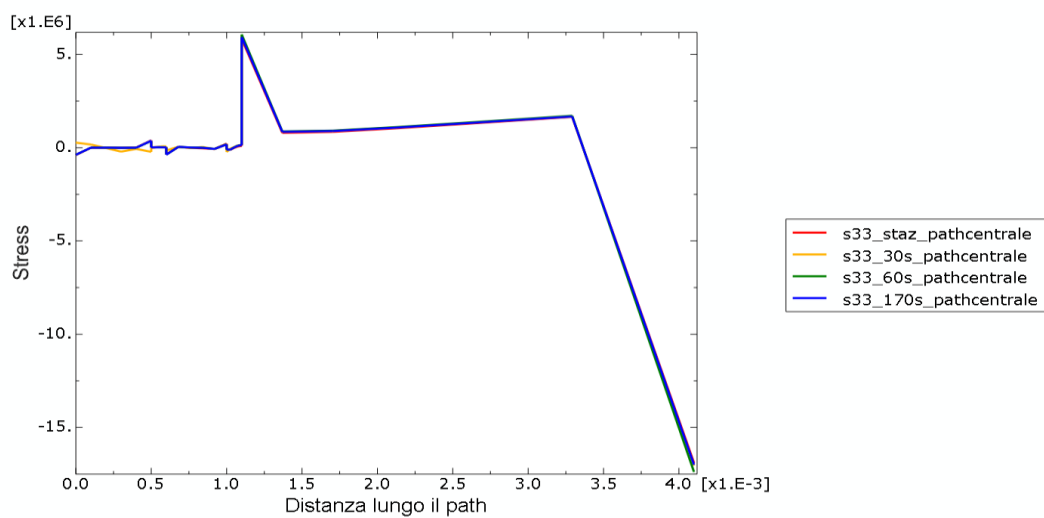


Figura 6.54 Evoluzione degli stress S33 da transitorio a stazionario lungo il path centrale

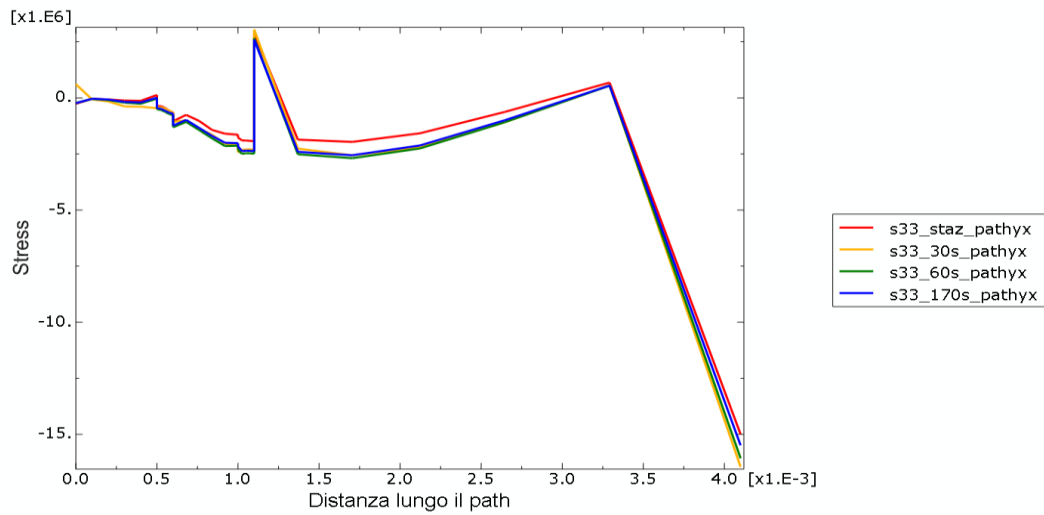


Figura 6.55 Evoluzione degli stress S33 da transitorio a stazionario lungo il pathyx

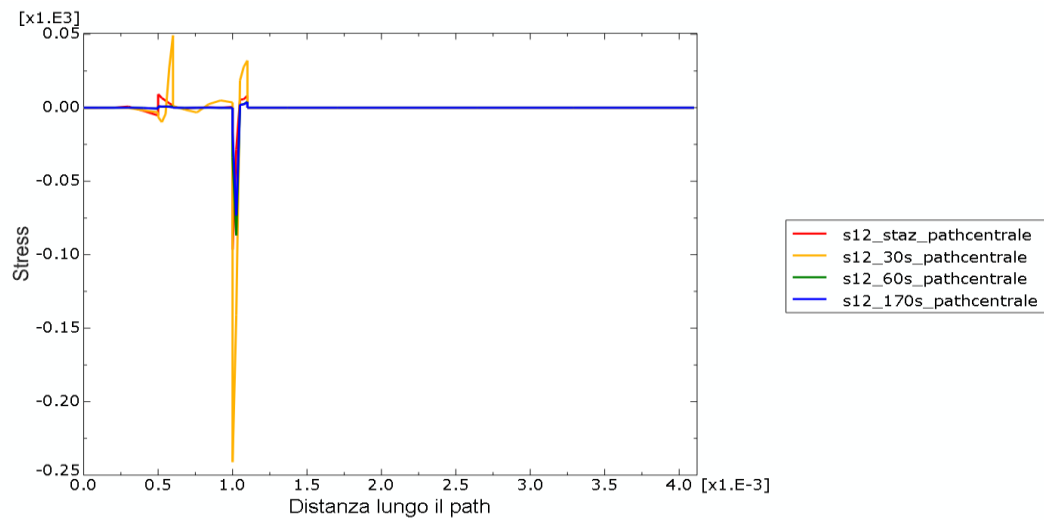


Figura 6.56 Evoluzione degli stress S12 da transitorio a stazionario lungo il path centrale

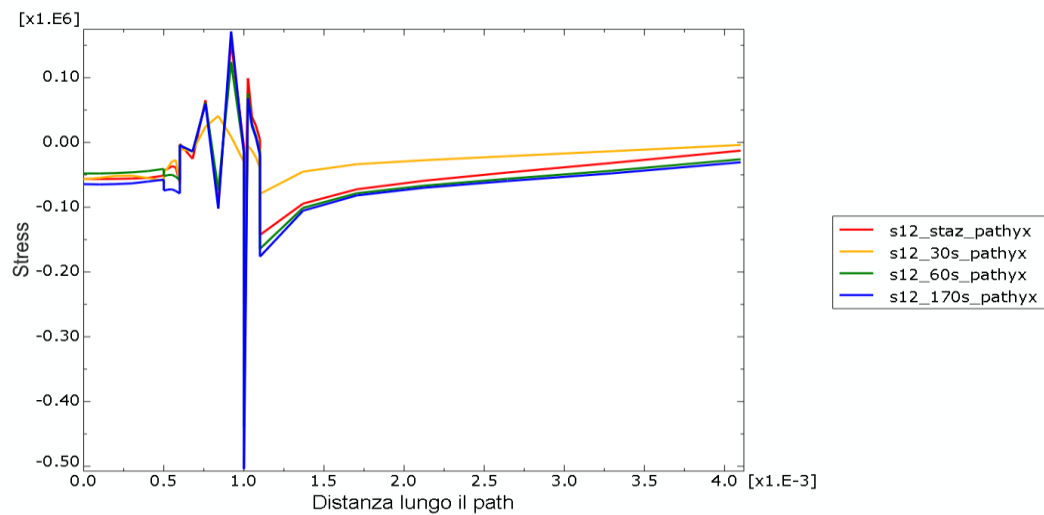


Figura 6.57 Evoluzione degli stress S12 da transitorio a stazionario lungo il pathyx

Si può concludere quindi che il modello trattato come transitorio tende alla soluzione stazionaria, a conferma della robustezza della simulazione; il tempo necessario per il raggiungimento della stazionarietà sarà variabile in funzione del numero di strati inseriti nel modello e dei flussi termici in gioco e nel caso in esame variano da 170 a 600 s.

Si può evidenziare come il maggior livello di stress riguardi gli strati di Molibdeno, cosa per altro ricercata ed auspicabile, data la natura intrinsecamente fragile degli altri componenti del rivestimento.

E' importante inoltre far notare come l'ordine di grandezza delle componenti del tensore delle tensioni diverse da σ_x e σ_y , siano inferiori da due a sei ordini di grandezza e quindi di fatto trascurabili ai fini della valutazione della resistenza.

Influenza della distribuzione di spessore degli strati isolanti

Una volta messo a punto un modello numerico sufficientemente preciso è possibile finalmente procedere con la simulazione numerica e quindi con l'ottimizzazione dei parametri costitutivi, ossia spessore e numero degli strati, al fine di massimizzare le prestazioni in esercizio del sistema allo studio.

In questo paragrafo sono riportati i confronti fra modelli aventi diversi spessori degli strati di zirconia; in particolare si sono analizzati tre modelli, il primo avente nell'ordine spessori di 200-400-600 μm (Figura 6.58), il secondo tre da 400, Figura 6.59, ed il terzo, sempre nell'ordine 600-400-200 μm , Figura 6.60.

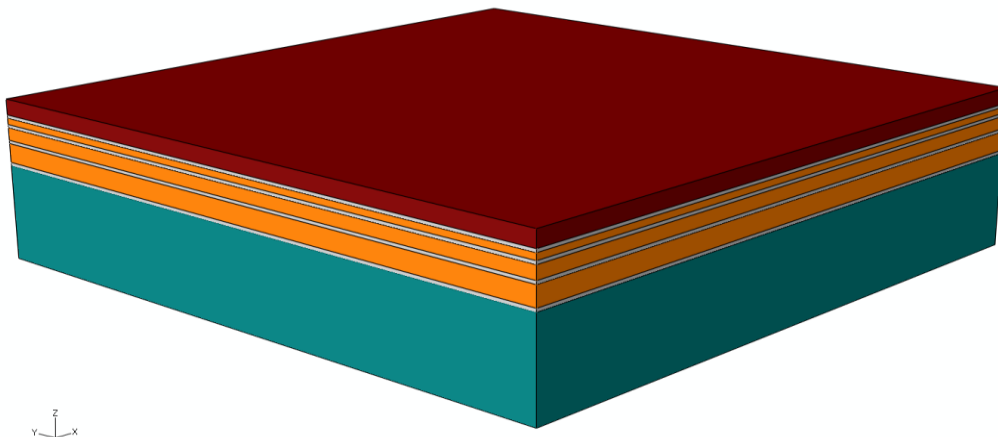


Figura 6.58 Modello con deposizione di strati di YSZ da 200, 400, 600 μm

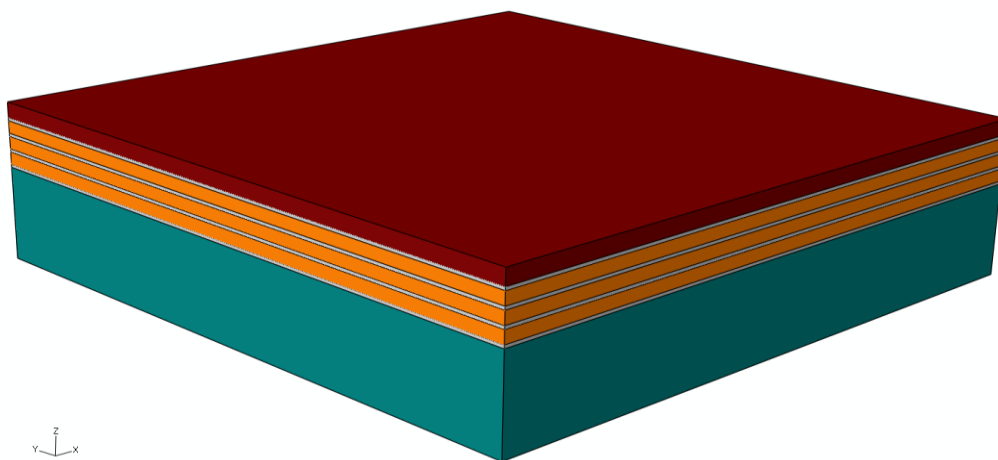


Figura 6.59 Modello con deposizione di strati di YSZ tutti da 400 μm

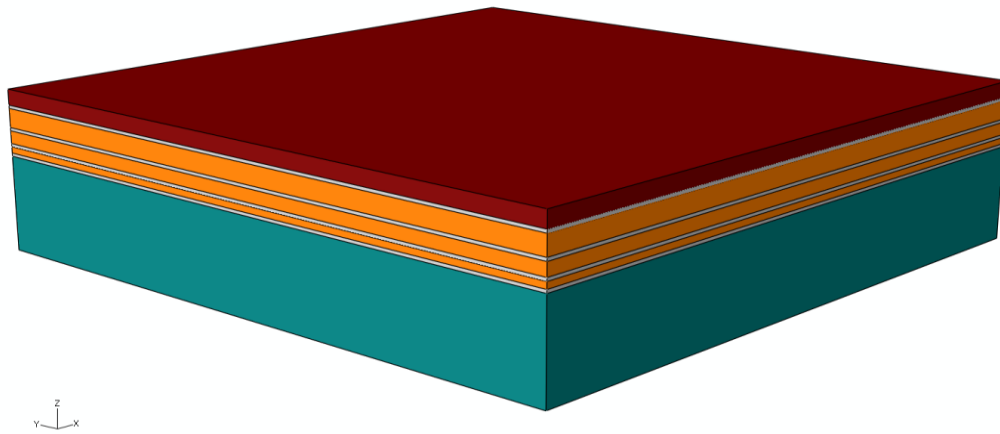


Figura 6.60 Modello con deposizione di strati di YSZ da 600, 400, 200 μm

Si evidenzia come l'andamento delle diverse grandezze, seppure variando attraverso lo strato isolante, mostra valori praticamente identici, da cui si conclude che il fattore di maggiore influenza nella simulazione è il massimo spessore di materiale totale termospruzzato piuttosto che la sua distribuzione all'interno del rivestimento.

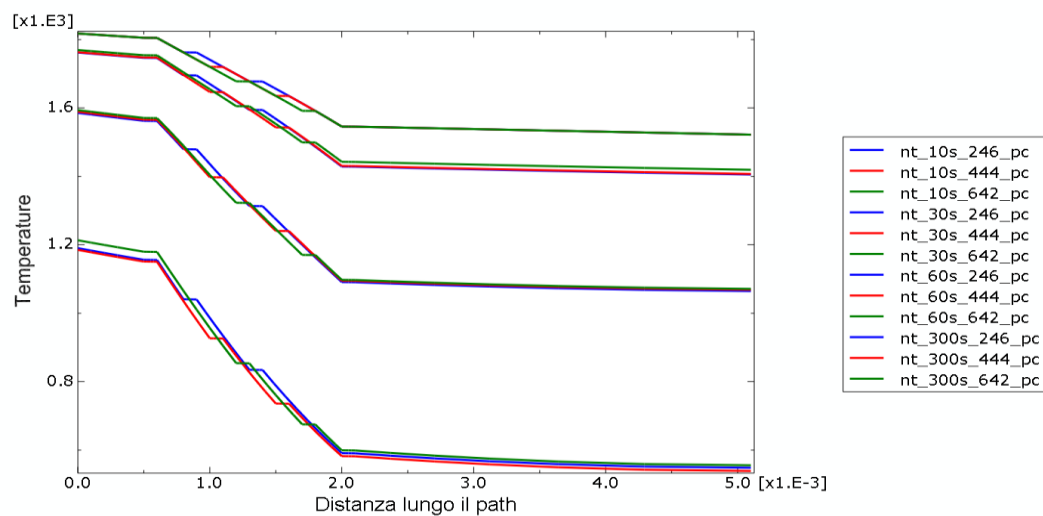


Figura 6.61 Confronto fra temperature per diversi spessori di isolante

Dal confronto tra le temperature, Figura 6.61, appare evidente che le differenze tra le configurazioni non sono apprezzabili e le uniche variazioni sono dovute alle disposizioni diverse degli strati di YSZ; la perfetta coincidenza delle temperature iniziali e finali dimostra che l'abbattimento di temperatura è indipendente dalla disposizione degli strati.

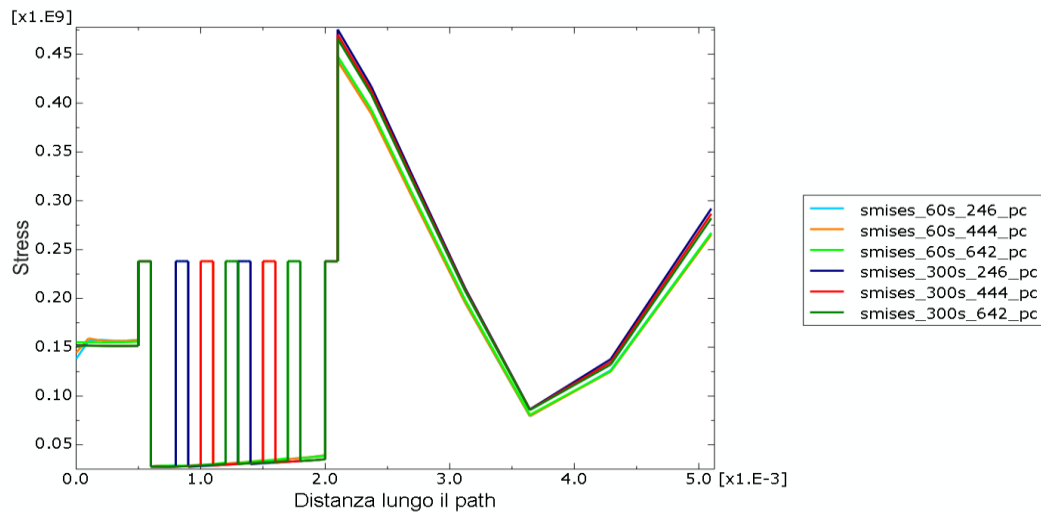


Figura 6.62 Confronto fra stress di Von Mises per diversi spessori di isolante lungo il path centrale

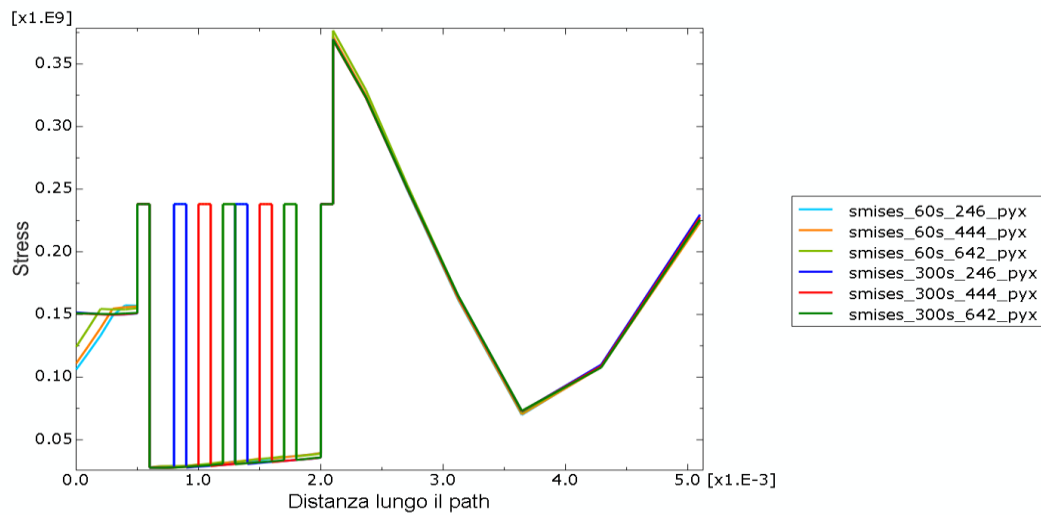


Figura 6.63 Confronto fra stress di Von Mises per diversi spessori di isolante lungo il pathyx

I valori di stress, a cui sono sottoposti i diversi strati del rivestimento sono assolutamente analoghi, così come il valore di stress all'interfaccia tra rivestimento e substrato.

Questa sostanziale equivalenza resta valida anche analizzando gli andamenti relativi alle varie componenti del tensore degli sforzi nei vari punti del modello.

Si può quindi concludere che la disposizione degli strati non è un parametro determinante nel modello in esame.

Influenza del numero degli strati

Nel seguente paragrafo si analizzerà come la variazione dello spessore totale dello strato isolante modifichi lo stato delle sollecitazioni e di isolamento termico del sistema. In particolare sono mostrati i risultati relativi alle simulazioni con uno strato, Figura 6.64 due strati, Figura 6.65, e tre strati di Zirconia, Figura 6.66, di spessore costante e pari a $400\ \mu\text{m}$.

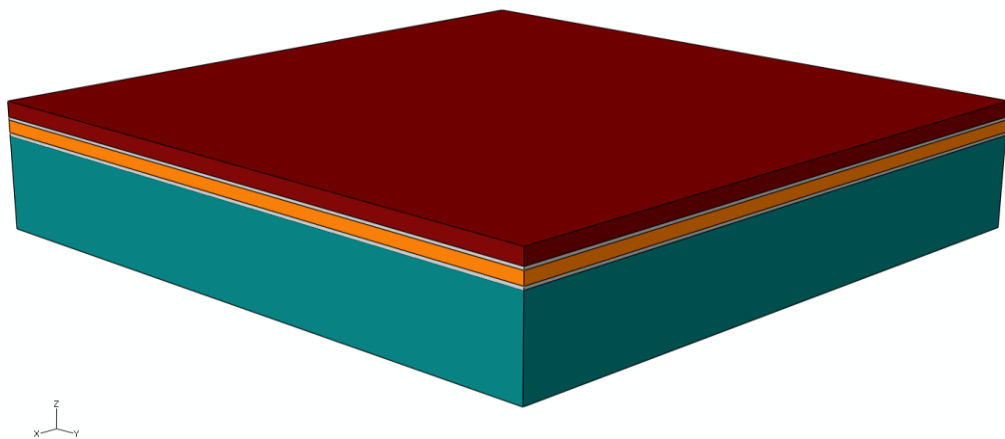


Figura 6.64 Rappresentazione di modello con uno strato di YSZ

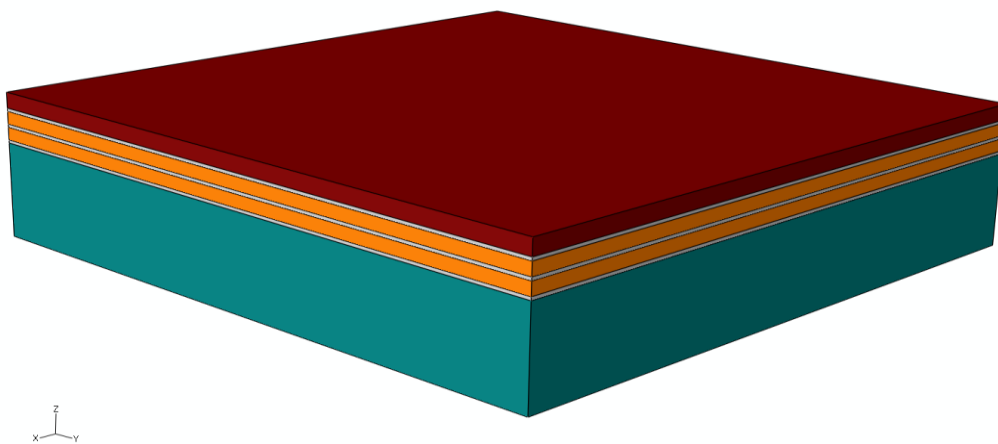


Figura 6.65 Rappresentazione di modello con due strati di YSZ

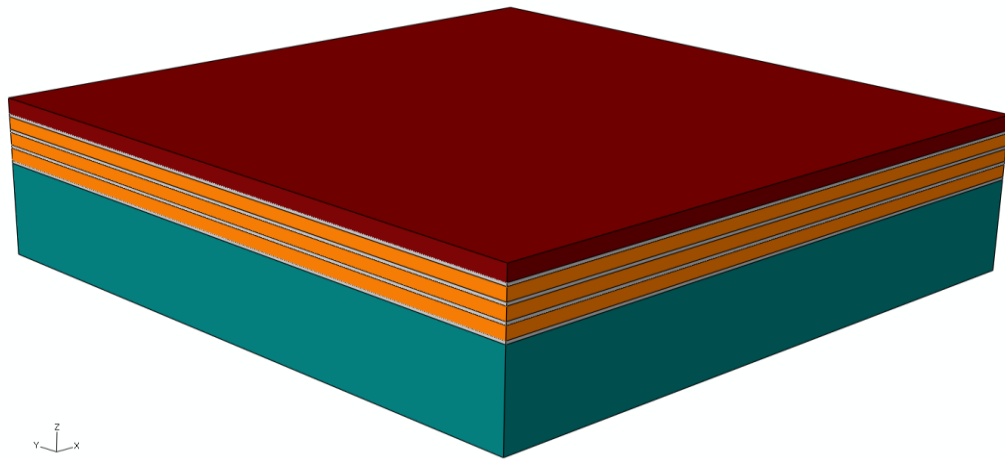


Figura 6.66 Rappresentazione di modello con tre strati di YSZ

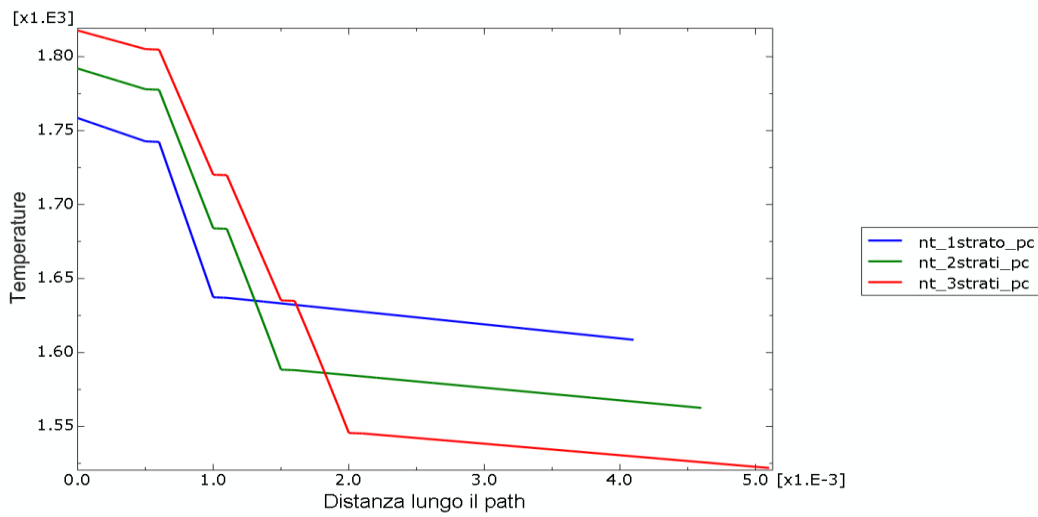


Figura 6.67 Confronto delle temperature in multilayer con 1, 2 e 3 strati di YSZ

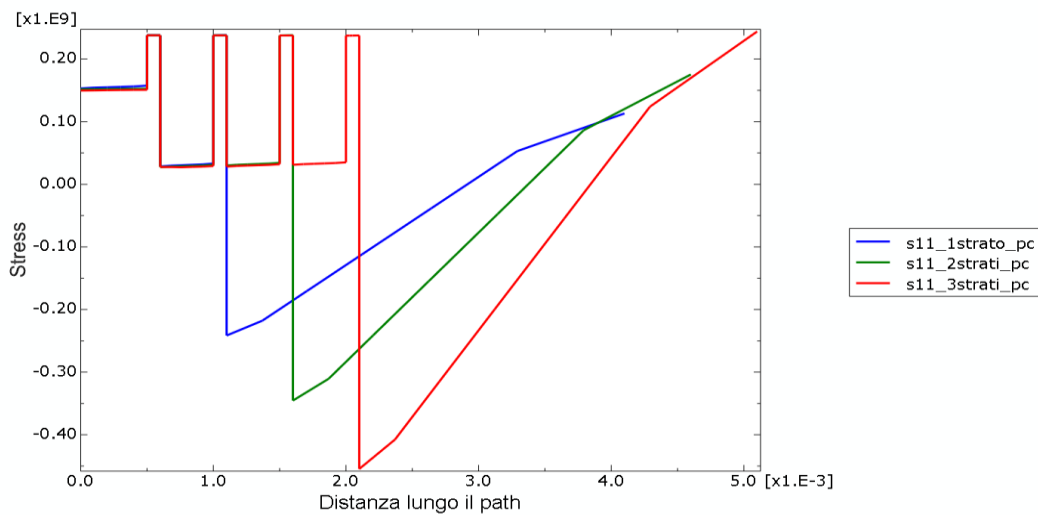


Figura 6.68 Confronto delle S11 in multilayer con 1, 2 e 3 strati di YSZ lungo il path centrale

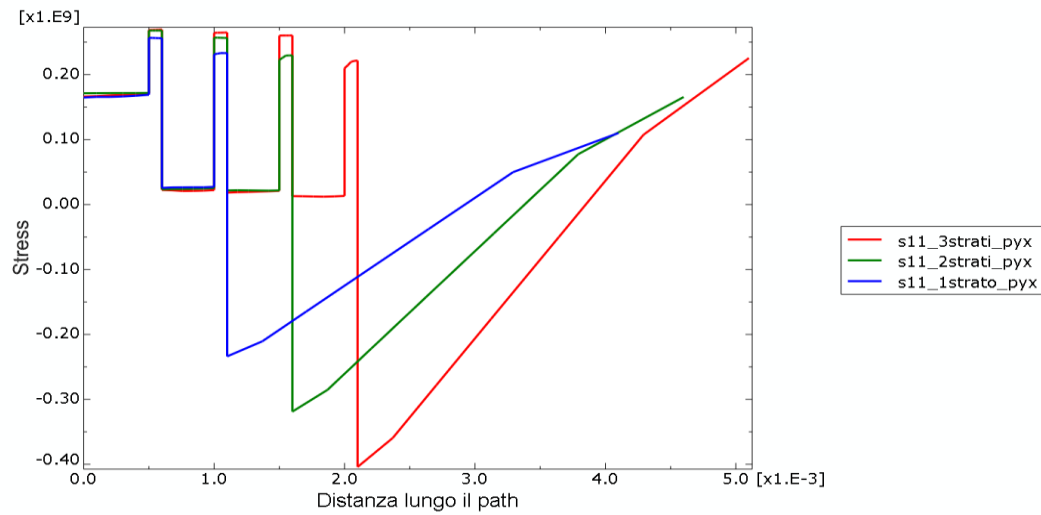


Figura 6.69 Confronto degli stress S11 in multilayer con 1, 2 e 3 strati di YSZ lungo il pathyx

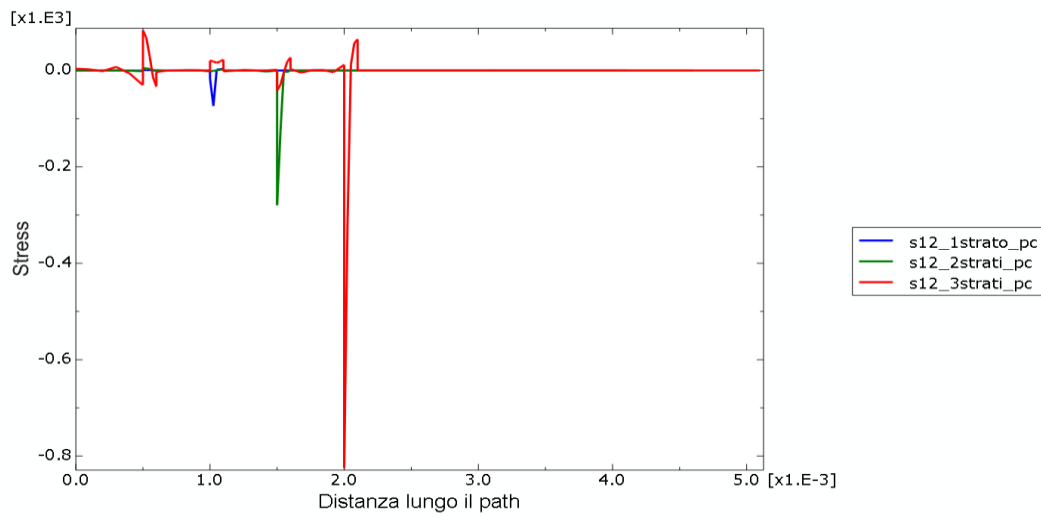


Figura 6.70 Confronto degli stress S12 in multilayer con 1, 2 e 3 strati di YSZ lungo il path centrale

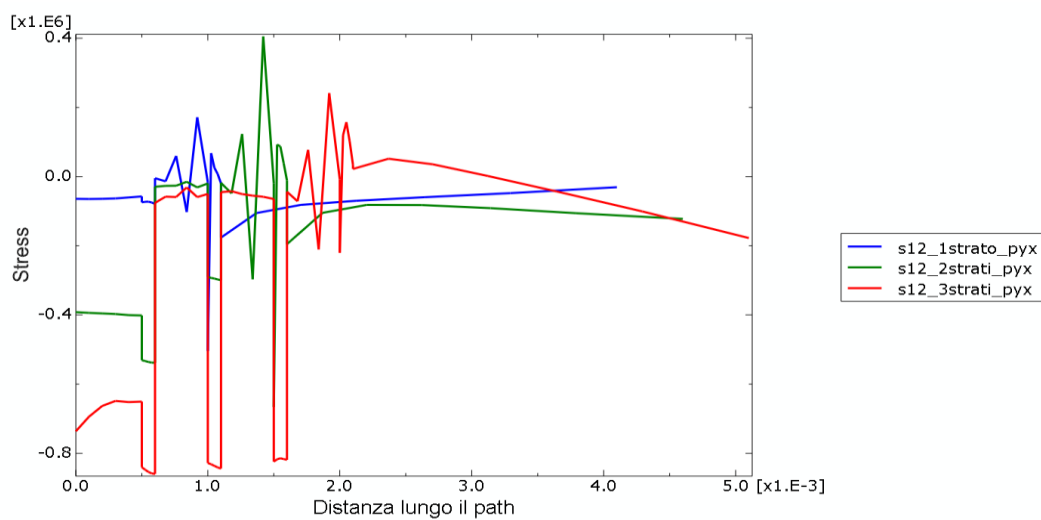


Figura 6.71 Confronto degli stress S12 in multilayer con 1, 2 e 3 strati di YSZ lungo il pathyx

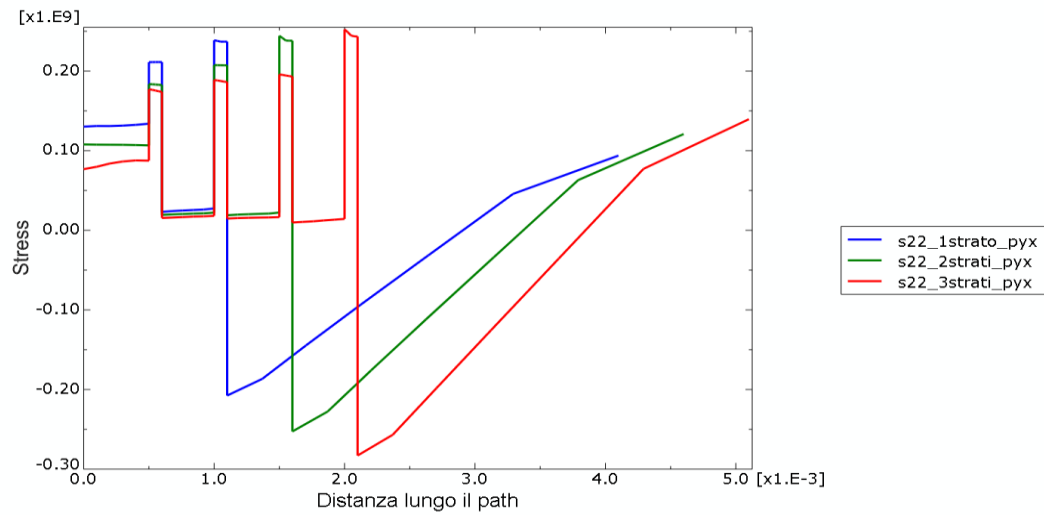


Figura 6.72 Confronto degli stress S22 in multilayer con 1, 2 e 3 strati di YSZ lungo il pathyx

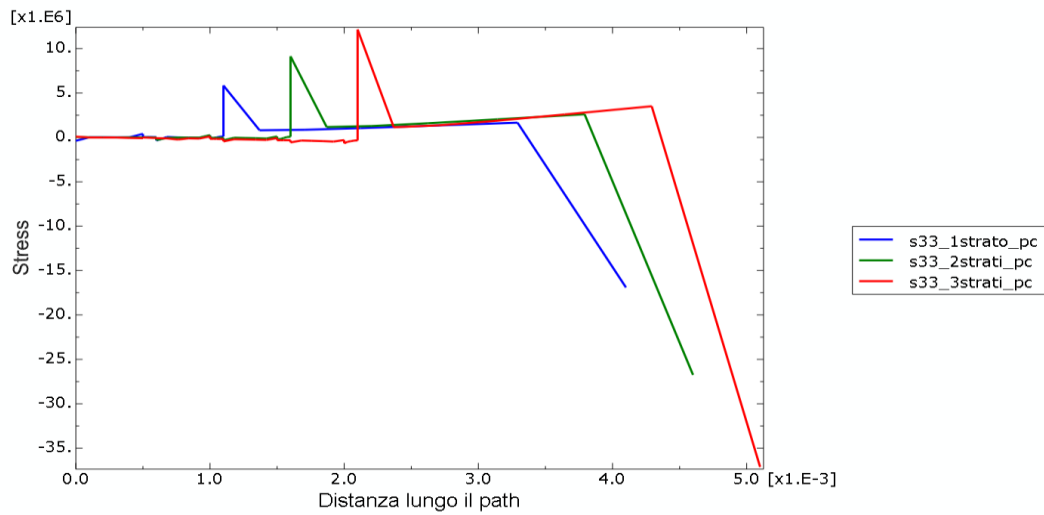


Figura 6.73 Confronto degli stress S33 in multilayer con 1, 2 e 3 strati di YSZ lungo il path centrale

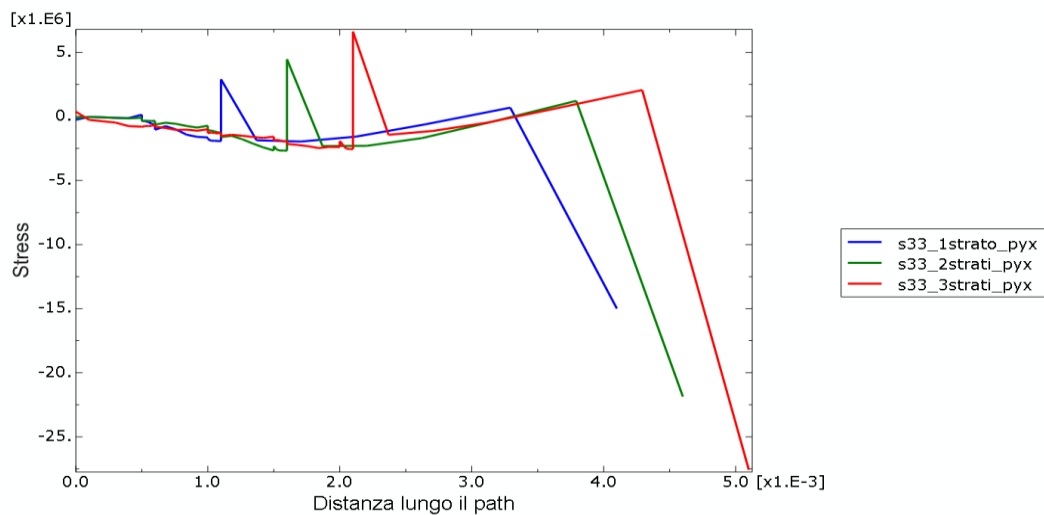


Figura 6.74 Confronto degli stress S33 in multilayer con 1, 2 e 3 strati di YSZ lungo il pathyx

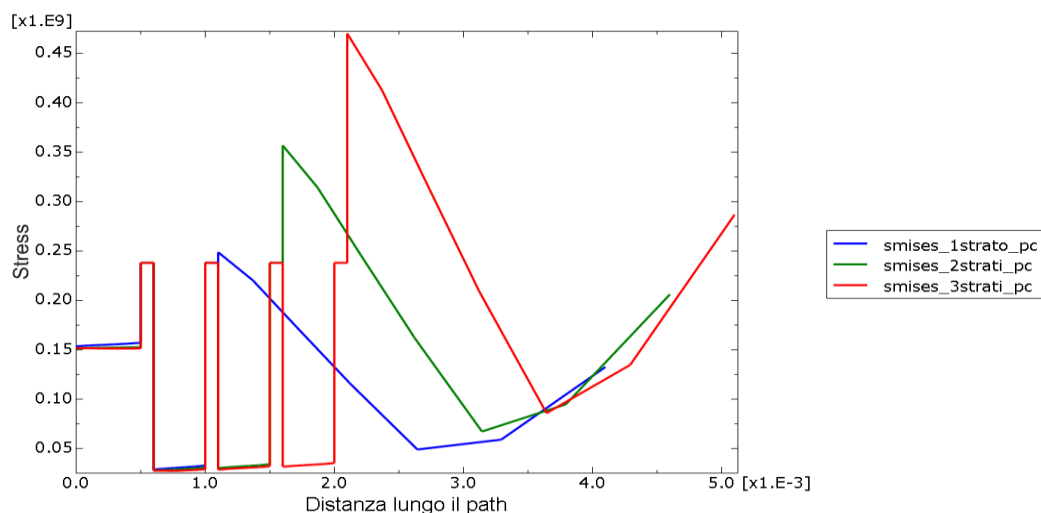


Figura 6.75 Confronto degli stress di Von Mises in multilayer con 1, 2 e 3 strati di YSZ lungo il path centrale

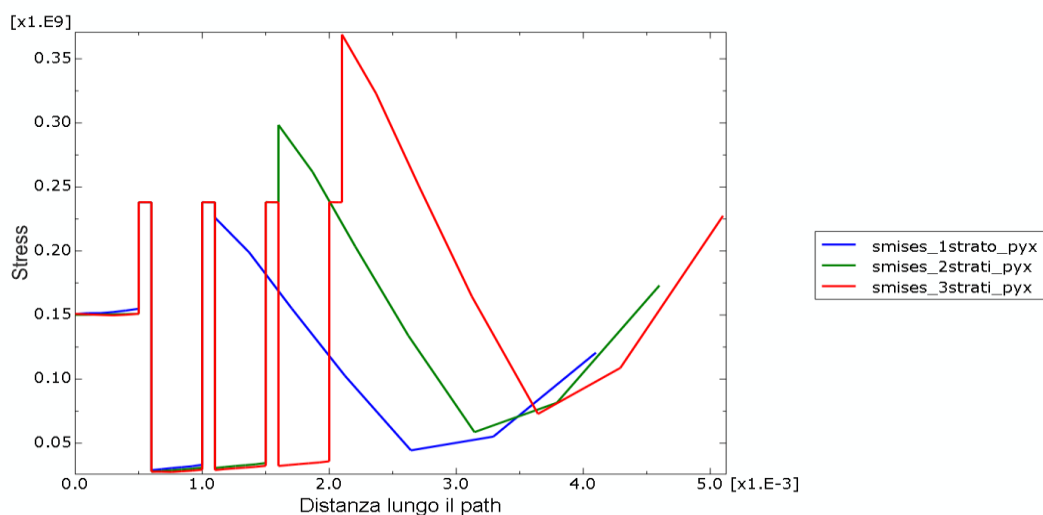


Figura 6.76 Confronto degli stress di Von Mises in multilayer con 1, 2 e 3 strati di YSZ lungo il pathyx

L'abbattimento di temperatura, Figura 6.67, risulta nettamente influenzato dallo spessore dello strato isolante, come era lecito attendersi, pur se non in maniera direttamente proporzionale.

Bisogna porre attenzione al fatto che l'aumento del potere isolante conduce sia ad una diminuzione della temperatura vista dal substrato ma altresì ad un evidente aumento della temperatura a cui si porta lo strato più esterno; tale fattore deve essere preso nella giusta considerazione pur trattandosi, in questo caso, a materiali resistenti ad altissime temperature, UHTC appunto.

Si può notare come, di fatto, lo stato delle sollecitazioni del rivestimento non varia; una sostanziale differenza si ha a livello del substrato in cui lo stress aumenta considerevolmente all'aumentare dello spessore totale del rivestimento.

Influenza dello spessore del bond coat

In seguito si analizza l'influenza della variazione di spessore del *bond coat* sulle grandezze in esame.

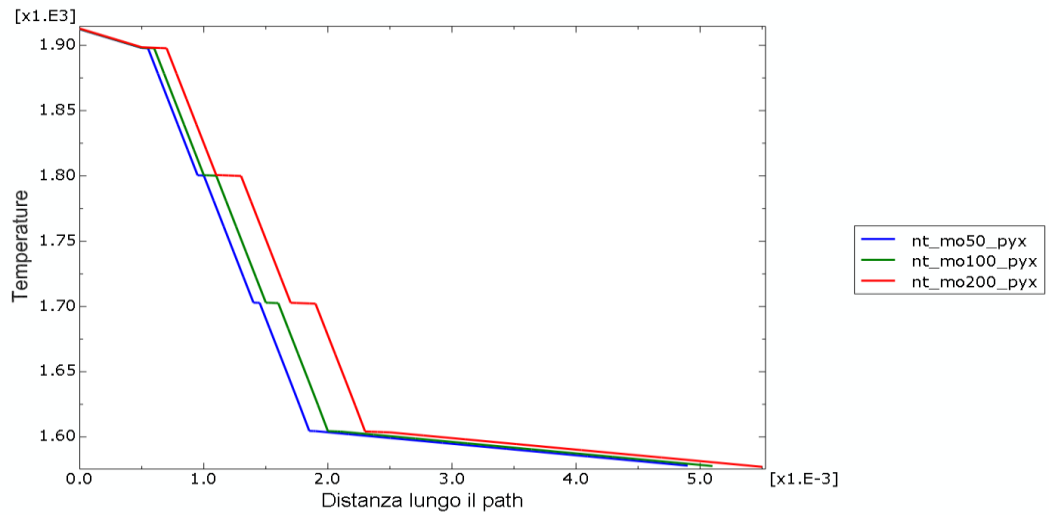


Figura 6.77 Andamento delle temperature con bond coat di 50, 100 e 200 μm

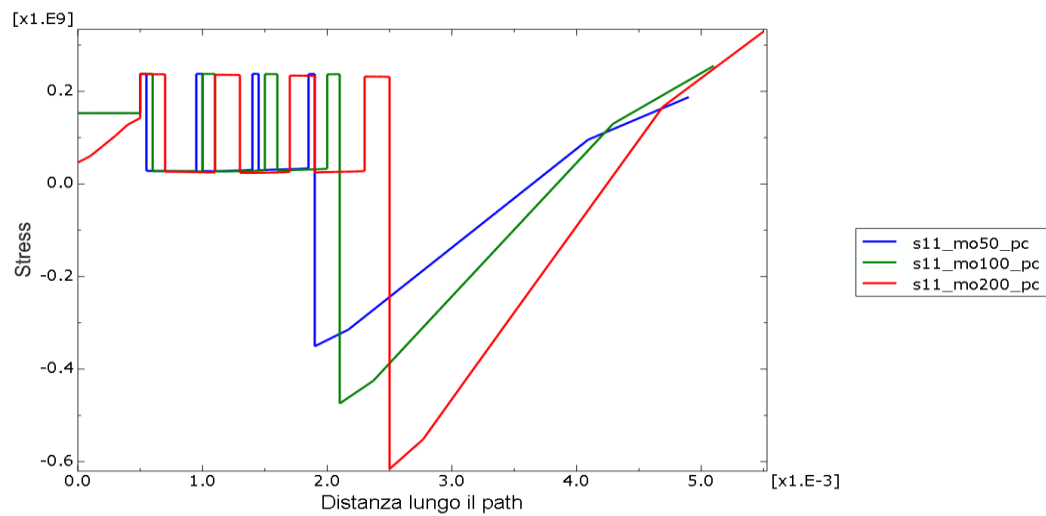


Figura 6.78 Andamento degli stress S11 con bond coat di 50, 100 e 200 μm lungo il path centrale

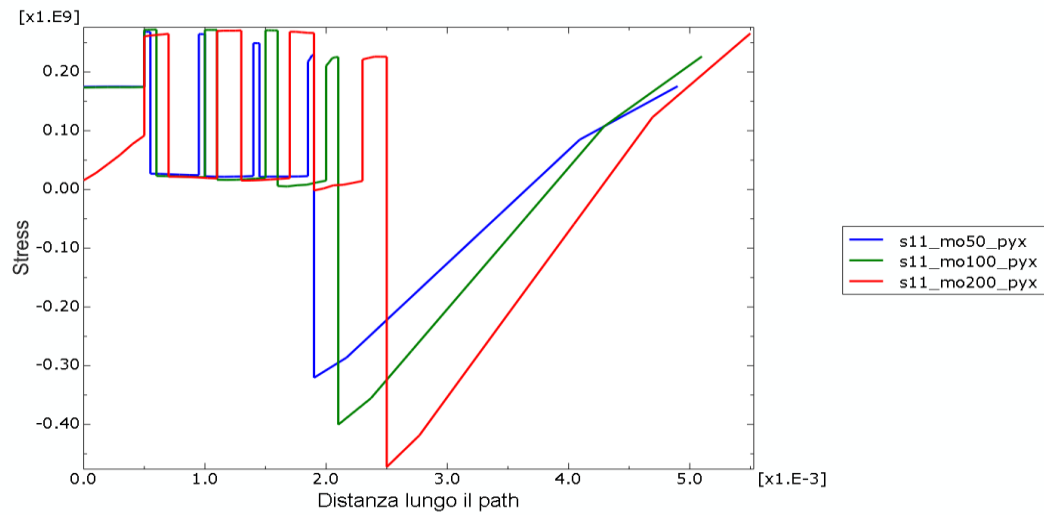


Figura 6.79 Andamento degli stress S11 con bond coat di 50, 100 e 200 μm lungo il pathyx

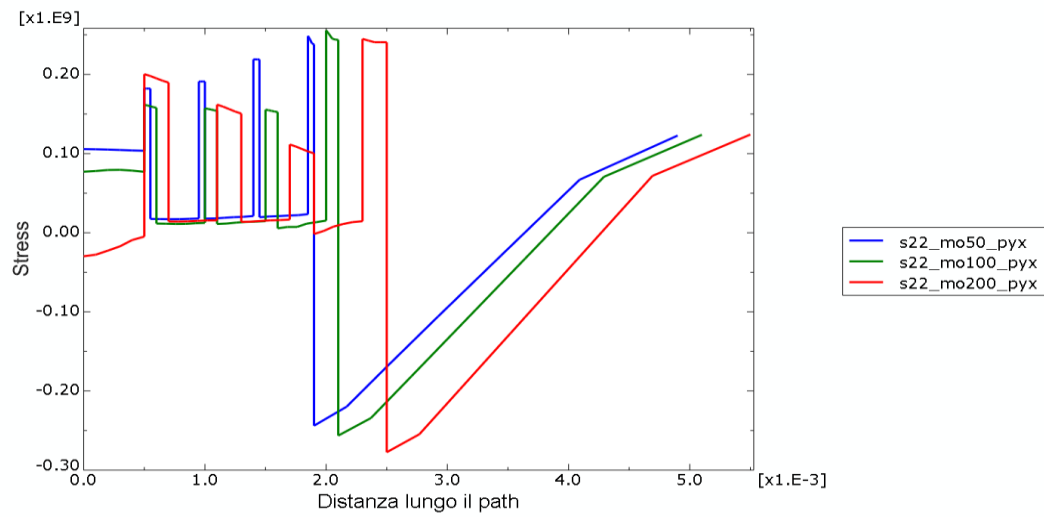


Figura 6.80 Andamento degli stress S22 con bond coat di 50, 100 e 200 μm lungo il pathyx

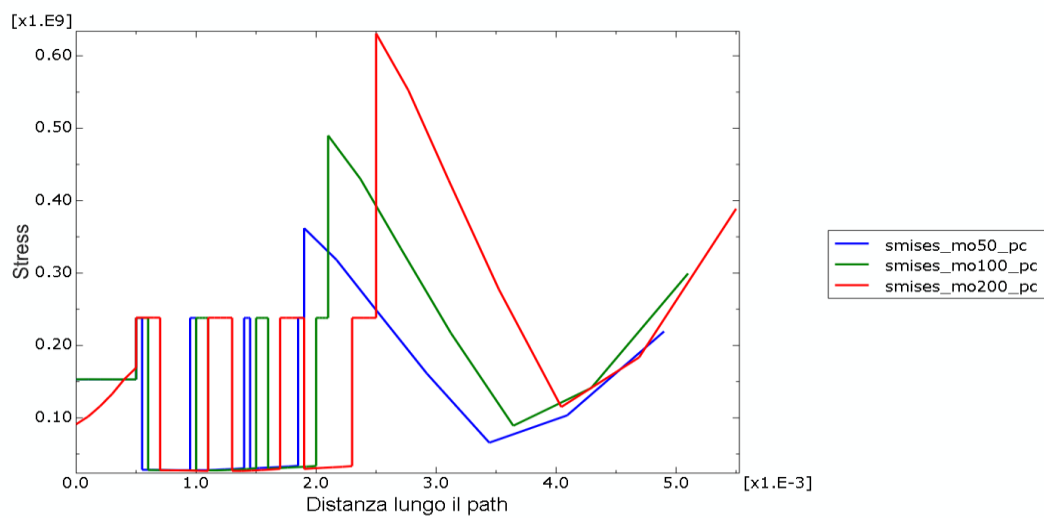


Figura 6.81 Andamento degli stress di Von Mises con bond coat di 50, 100 e 200 μm lungo il path centrale

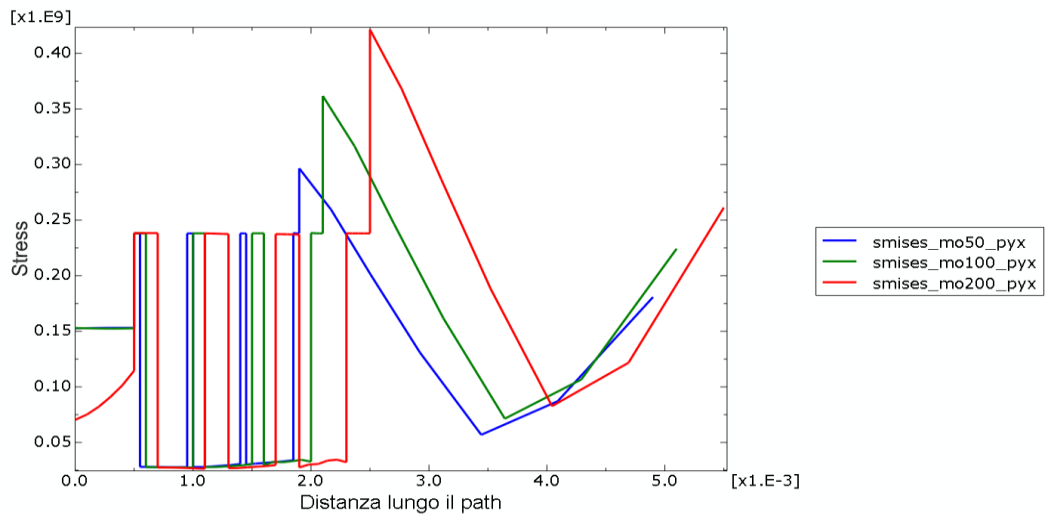


Figura 6.82 Andamento degli stress di Von Mises con bond coat di 50, 100 e 200 μm lungo il path centrale

L'isolamento termico garantito dal TPS non è influenzato dallo spessore del *bond coat* metallico, com'era da aspettarsi vista l'alta conducibilità termica del Molibdeno rispetto agli altri materiali componenti il rivestimento,(Figura 6.77).

Il *top coat* risulta avere valori di stress apprezzabilmente inferiori nel caso di forti spessori del *bond coat*; ancora più evidente appare l'intensificazione dello stato di compressione in cui viene a trovarsi il substrato all'aumentare dello spessore del *bond coat*.

Andamento degli stress all'interno del bond coat

Come individuato nei paragrafi precedenti è evidente che il maggior livello di sollecitazione all'interno del *coating*, sia localizzato a livello del *bond coat*; in particolare tale massimo si riscontra negli strati più vicini a *top coat* e substrato. Verranno di seguito riportati gli andamenti delle sollecitazioni all'interno di tali strati.

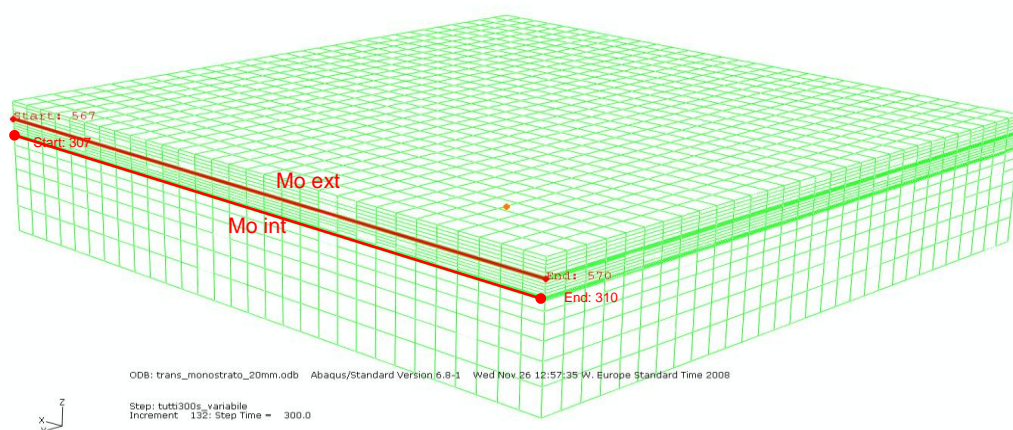


Figura 6.83 Rappresentazione dei path orizzontali per il Mo nel modello ad 1 strato

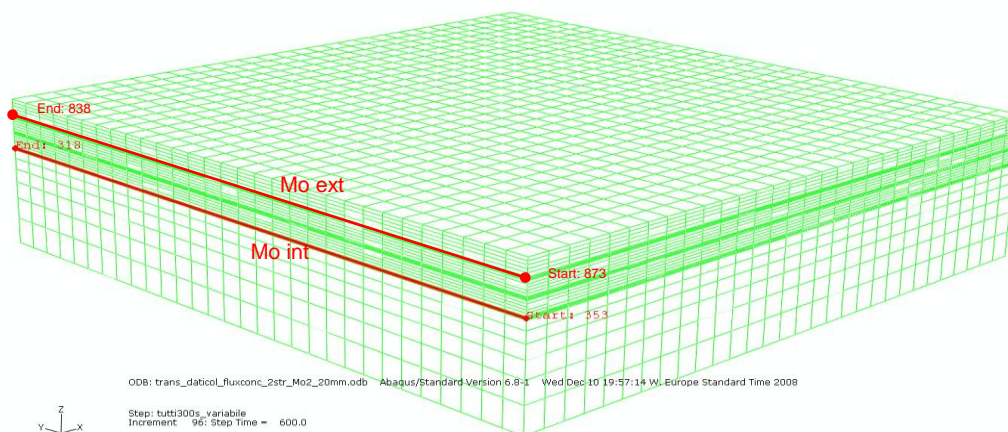


Figura 6.84 Rappresentazione dei path orizzontali per il Mo nel modello a 2 strati

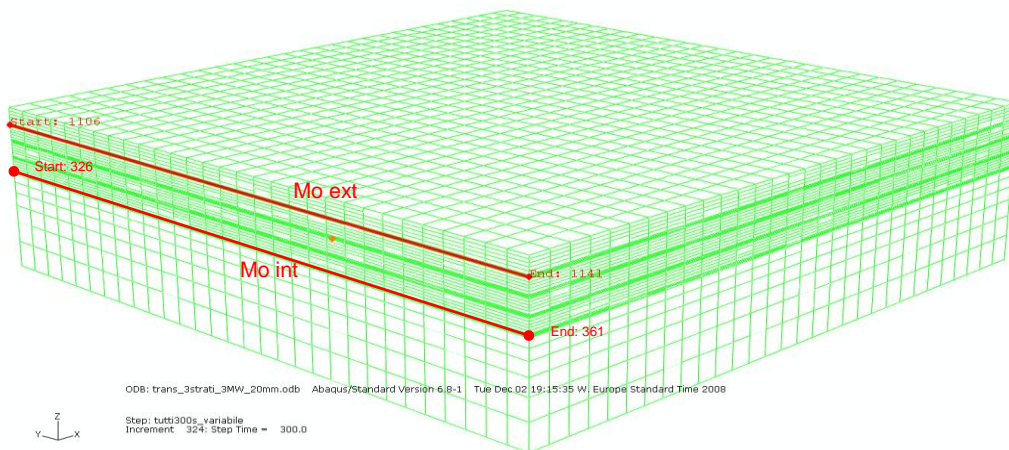


Figura 6.85 Rappresentazione dei path orizzontali per il Mo nel modello a 3 strati

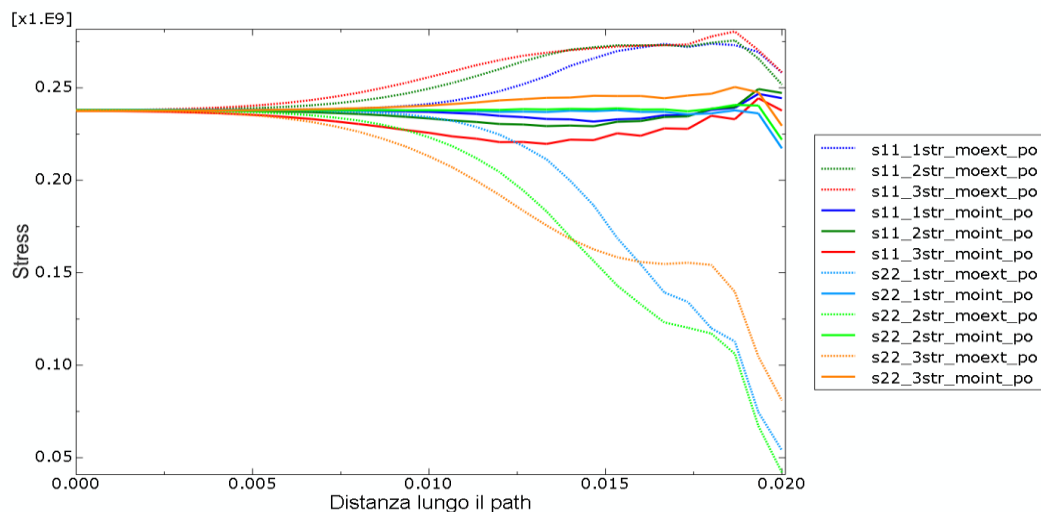


Figura 6.86 Andamento delle S11 e S22 lungo il path orizzontale nello strato esterno ed interno

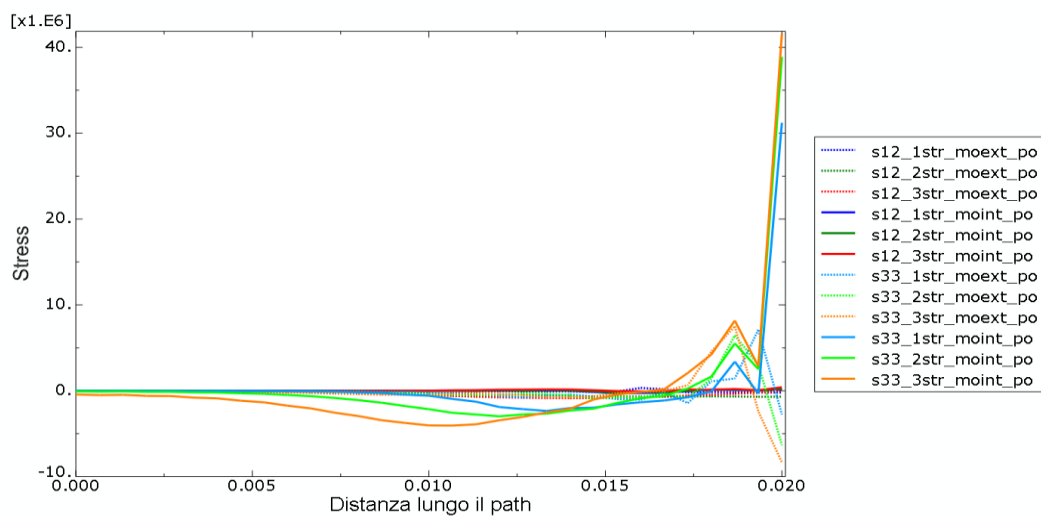


Figura 6.87 Andamento delle S12 e S33 lungo il path orizzontale nello strato esterno ed interno

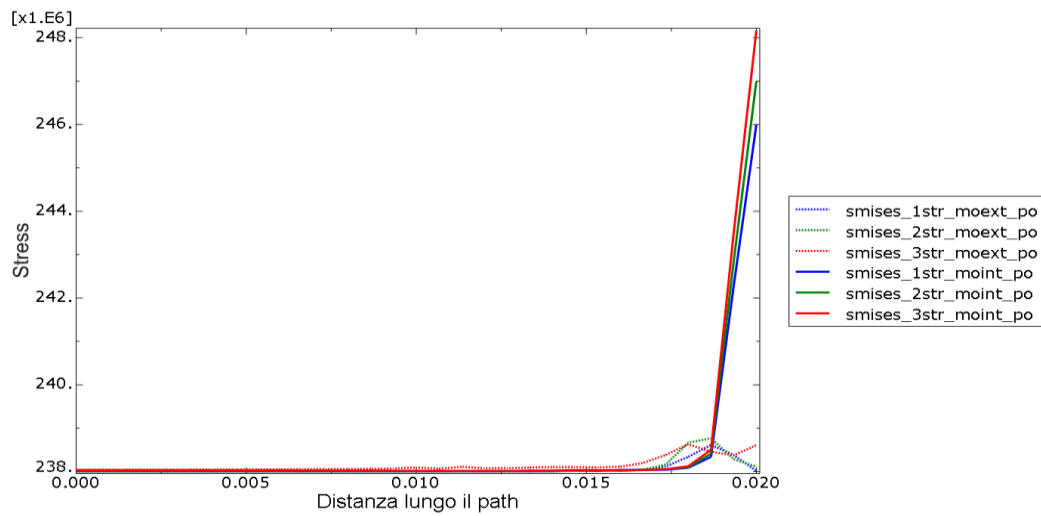


Figura 6.88 Andamento degli stress di Von Mises lungo il path orizzontale nello strato esterno ed interno

Dalla Figura 6.87 si evince che gli strati di *bond coat* vicini al substrato non mostrano sostanziali variazioni in direzione radiale né in termini di σ_x né di σ_y . Al contrario, procedendo verso la periferia del componente, si ha una importante variazione dello stato tensionale per entrambe le componenti sopra citate una in maniera opposta all'altra.

E' appena necessario sottolineare che quanto detto vale a variabili invertite nella direzione perpendicolare a quella esaminata in virtù della simmetria del modello.

Influenza dell'applicazione di diverse condizioni di flusso termico

I confronti riportati sono stati condotti utilizzando come riferimento il rivestimento a tre strati ma conclusioni raggiunte possono essere estese alle altre tipologie di rivestimento.

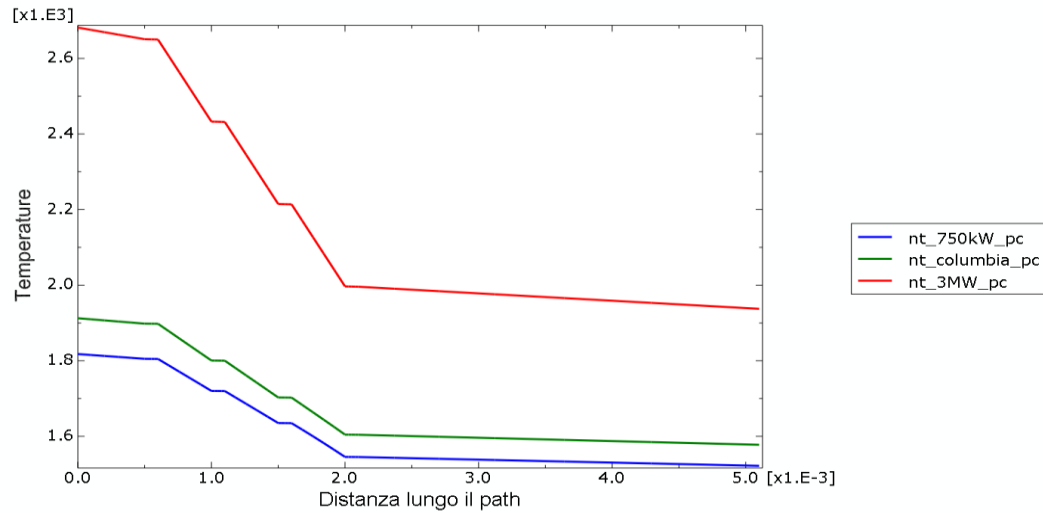


Figura 6.89 Andamento delle temperature al variare dei flussi termici imposti

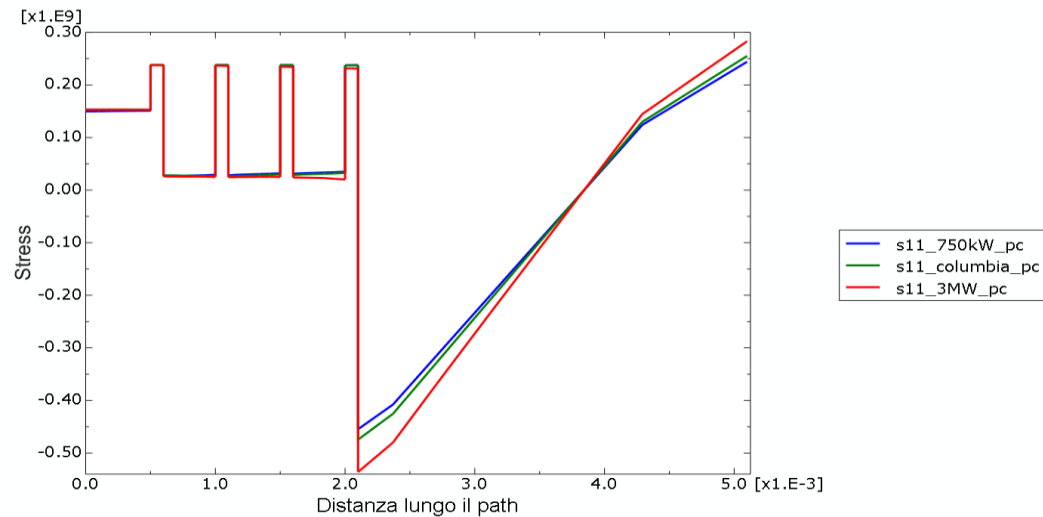


Figura 6.90 Andamento degli stress S11 lungo il path centrale al variare dei flussi termici imposti

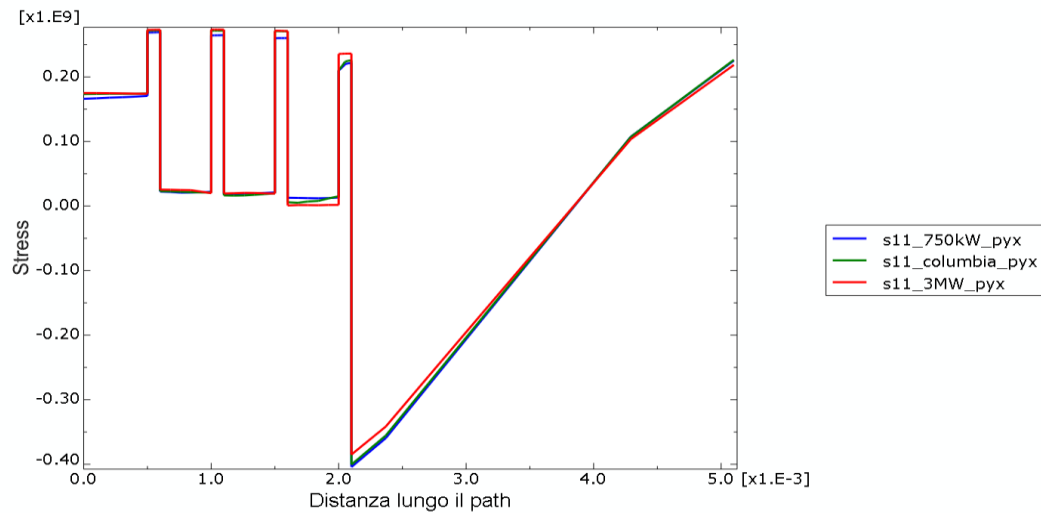


Figura 6.91 Andamento degli stress S11 lungo il pathyx al variare dei flussi termici imposti

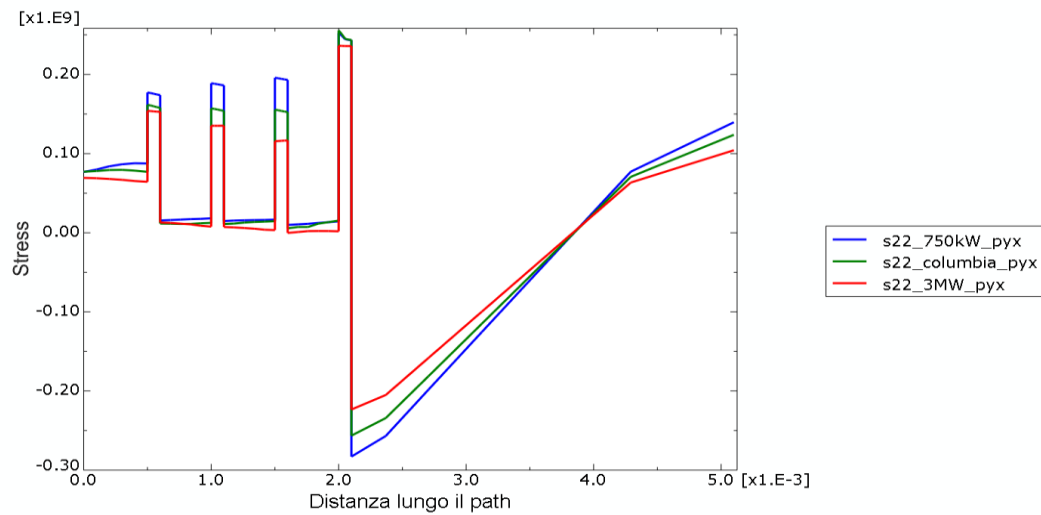


Figura 6.92 Andamento degli stress 221 lungo il pathyx al variare dei flussi termici imposti

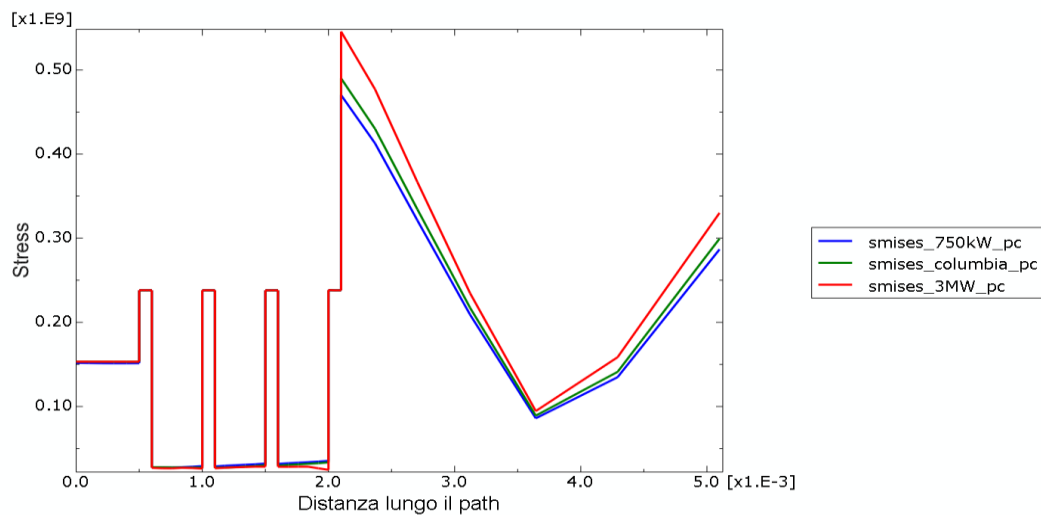


Figura 6.93 Andamento degli stress di Von Mises lungo il path centrale al variare dei flussi termici imposti

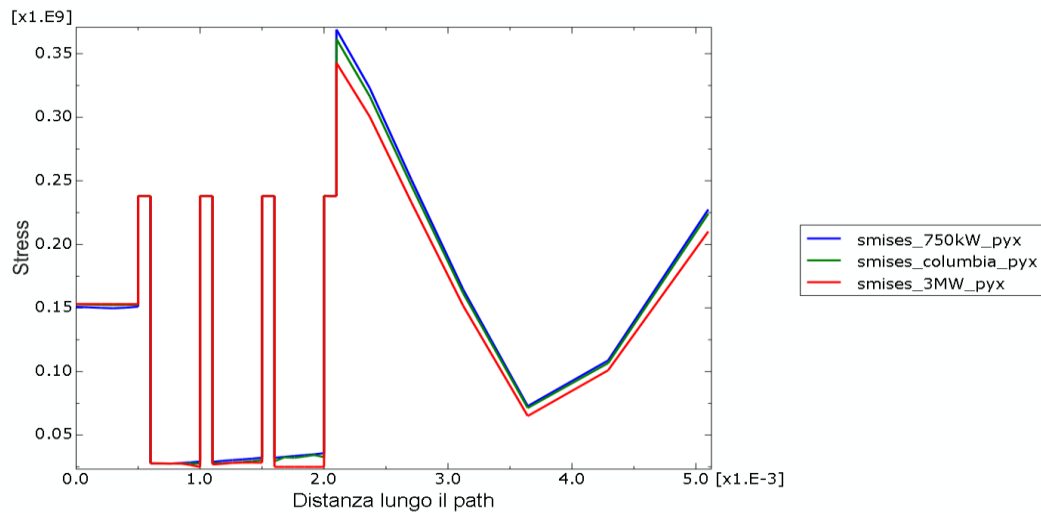


Figura 6.94 Andamento degli stress di Von Mises lungo il pathyx al variare dei flussi termici imposti

Il campo di temperature, Figura 6.89, mostra sostanziali variazioni tra il flusso di 3 MW/m² ed i flussi a 750 e circa 1000 kW/m², com'era da aspettarsi visti i maggiori flussi in gioco. L'analisi dello stato tensionale non mostra sostanziali variazioni tra i casi in esame in termini di sollecitazione totale.

Nel caso della σ_y , Figura 6.92, si ha una variazione della distribuzione di sollecitazione fra gli strati di *bond coat* al variare del flusso termico imposto pur mantenendo sostanzialmente invariato lo stato totale di sollecitazione,

Studio del modello con flusso termico concentrato

L'imposizione di un flusso termico concentrato ha un duplice scopo:

- permette di modellizzare in maniera più fedele la tipologia di prove sperimentali a cui questo tipo di campione dovrà essere sottoposto per la validazione dei risultati numerici secondo norma ASTM E 285;
- consente di tenere in conto il contributo dell'anisotropia del rivestimento in termini di conducibilità termica fornito alla dissipazione del calore.

In presenza di un multistrato composto di materiali a diversa conducibilità termica e di un flusso di calore localizzato, una certa quantità di calore, più o meno consistente, tenderà a fluire radialmente attraverso il materiale con buona conducibilità piuttosto che procedere nella direzione originaria, ovvero attraverso il multistrato a più elevata resistenza termica, Figura 6.95.

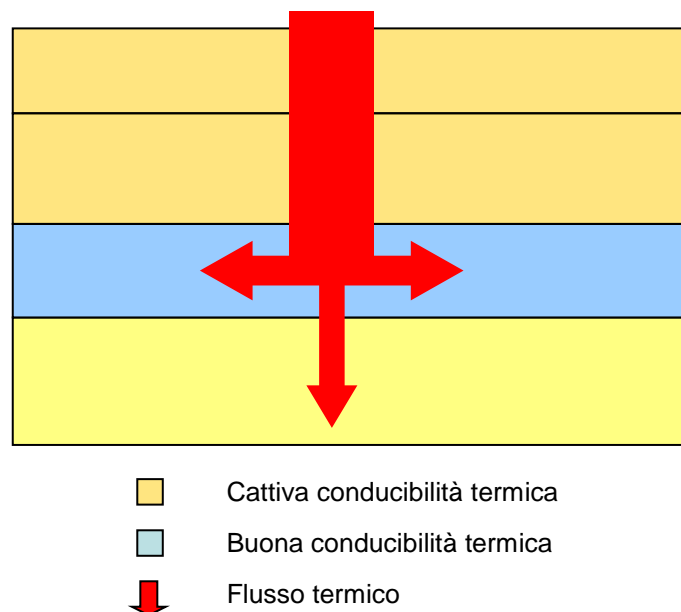


Figura 6.95 Schematizzazione dell'andamento dei flussi termici in un multistrato con materiali con diverse conducibilità termiche

L'effetto ora descritto è quello che si realizza, sebbene sulla scala dell'intero veicolo, quando il flusso passa per convezione dalle zone più termicamente sollecitate (*nose* e bordi d'attacco) al resto della struttura

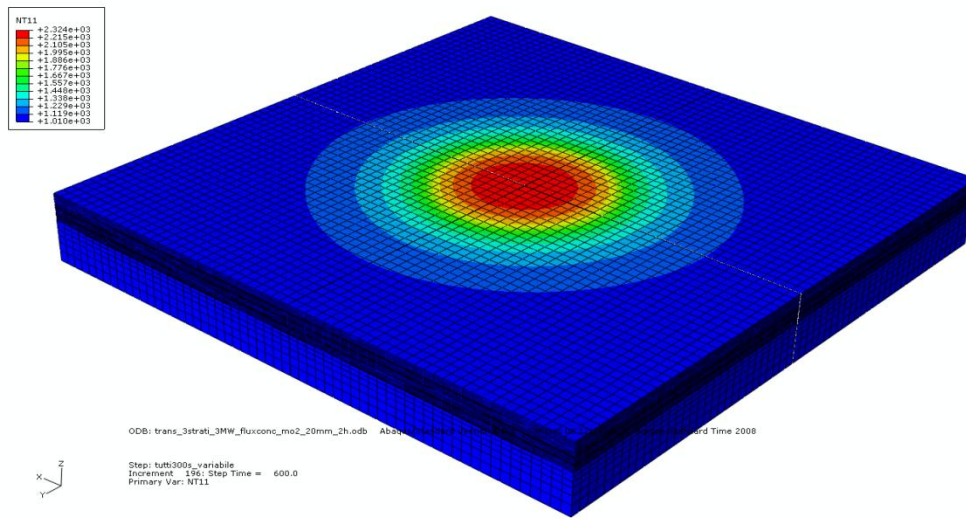


Figura 6.96 Andamento delle temperature del modello sottoposto a flusso concentrato

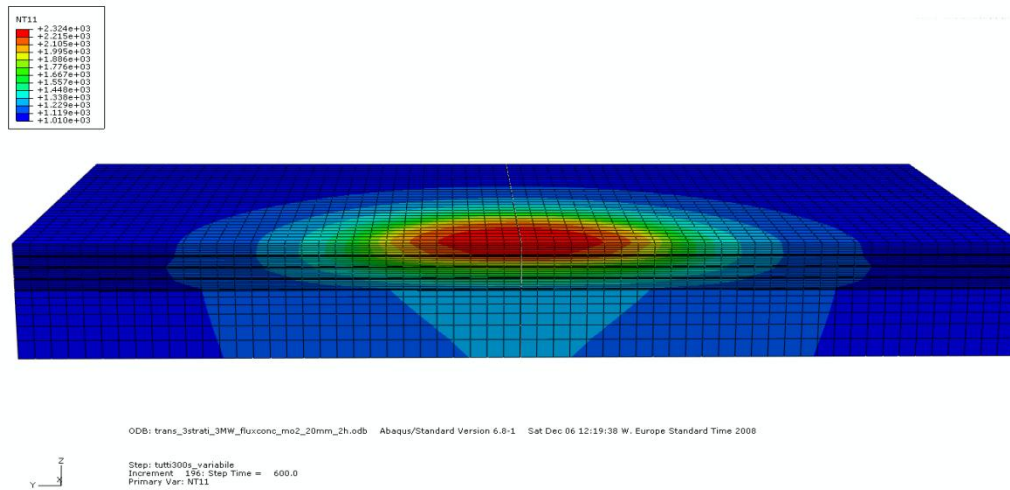


Figura 6.97 Andamento delle temperature nel modello

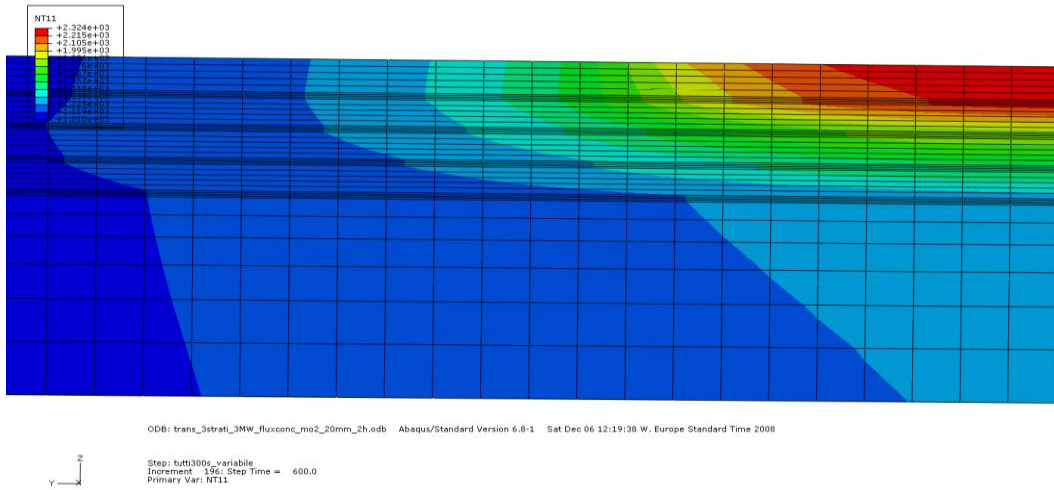


Figura 6.98 Particolare dell'andamento delle temperature lungo la sezione

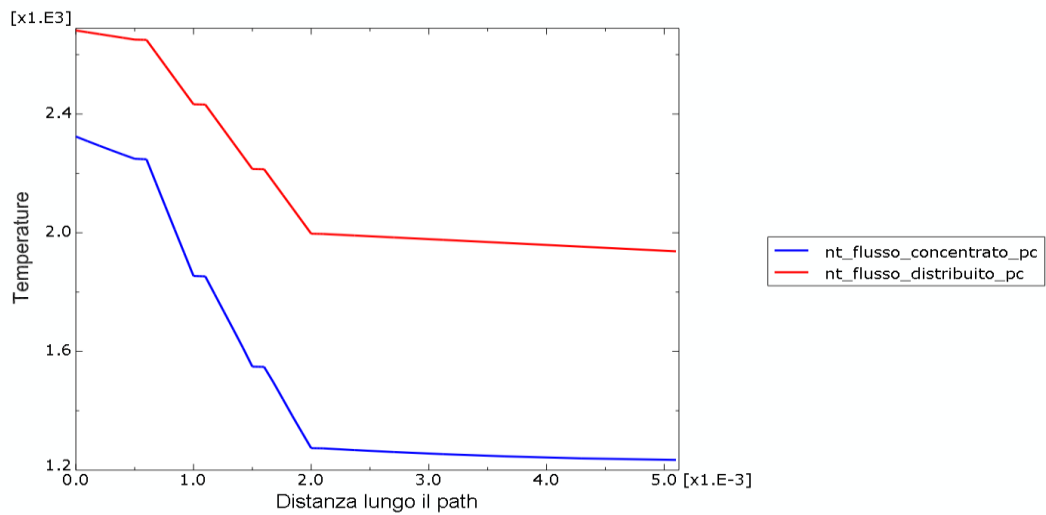


Figura 6.99 Andamento delle temperature lungo il path centrale per i due flussi termici

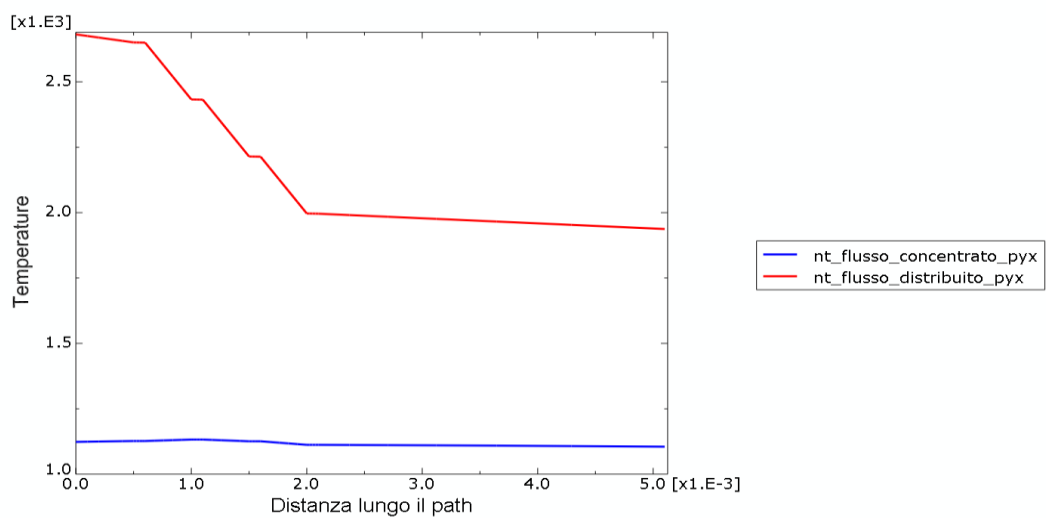


Figura 6.100 Andamento delle temperature lungo il pathyx per i due flussi termici

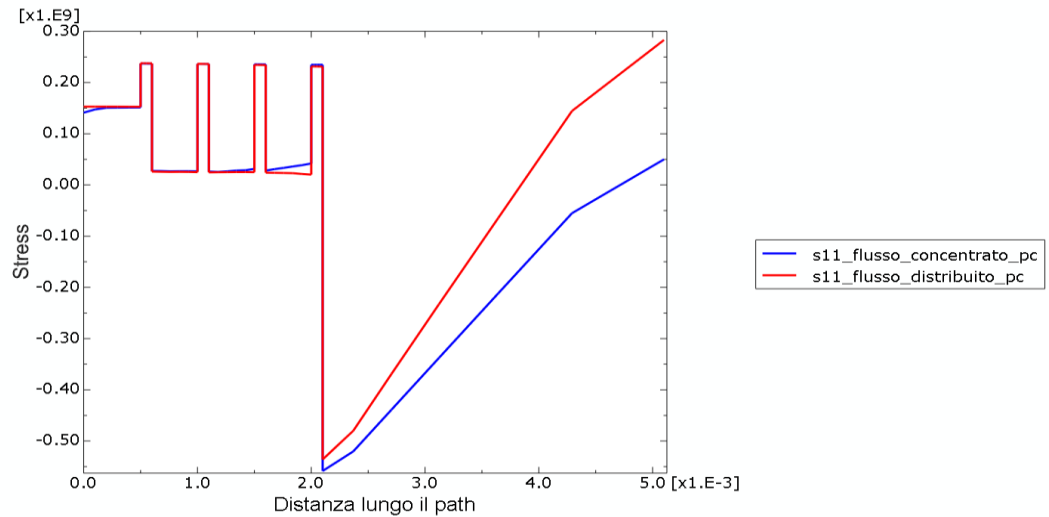


Figura 6.101 Andamento degli stress S11 lungo il path centrale per i due flussi termici

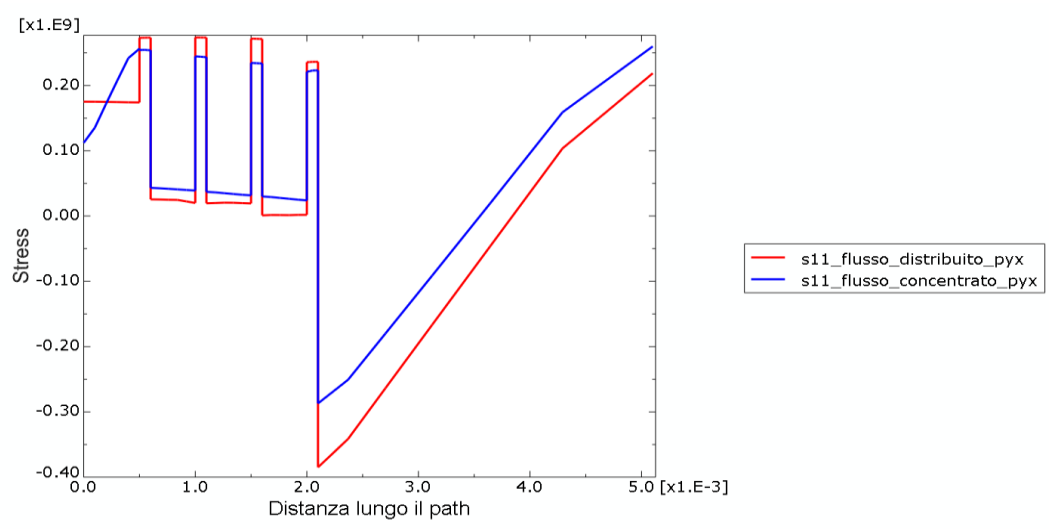


Figura 6.102 Andamento degli stress S11 lungo il pathyx per i due flussi termici

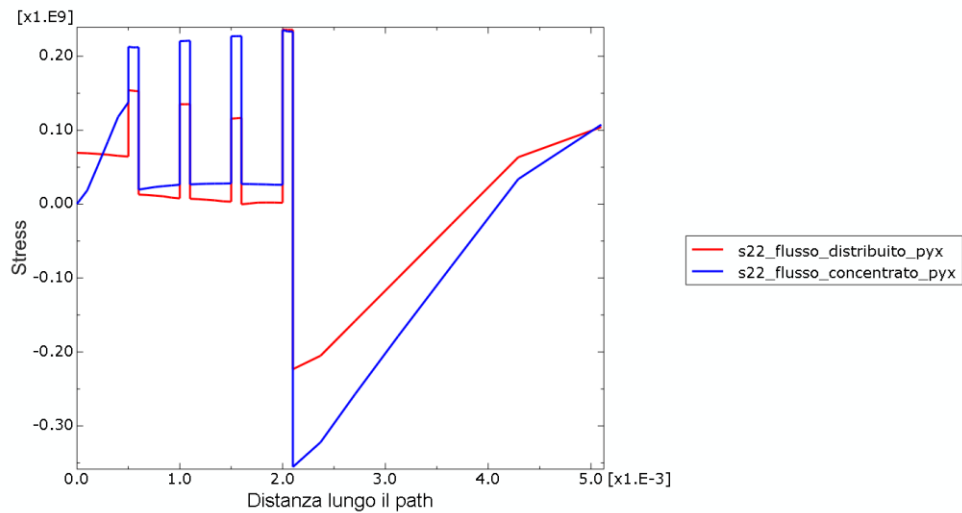


Figura 6.103 Andamento degli stress S22 lungo il pathyx per i due flussi termici

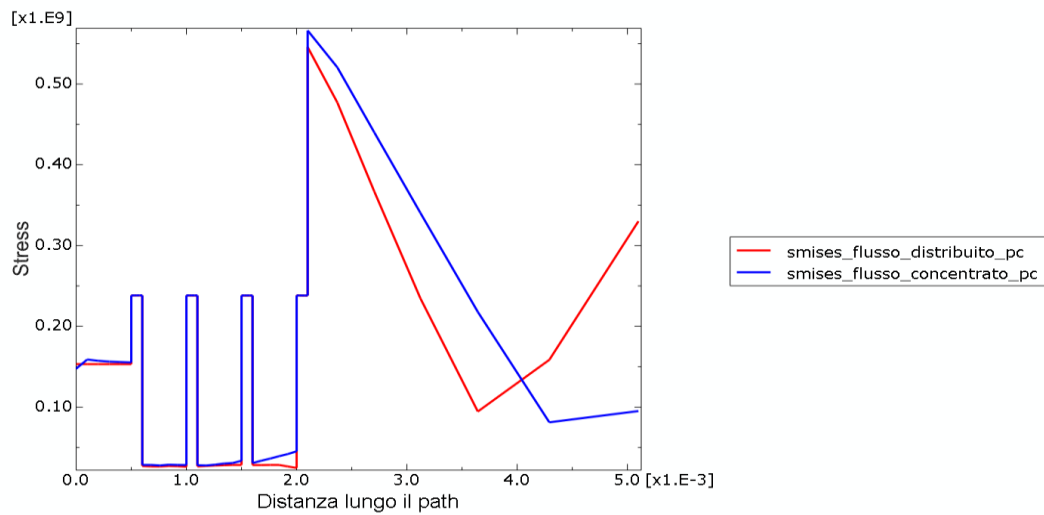


Figura 6.104 Andamento degli stress di Von Mises lungo il path centrale per i due flussi termici

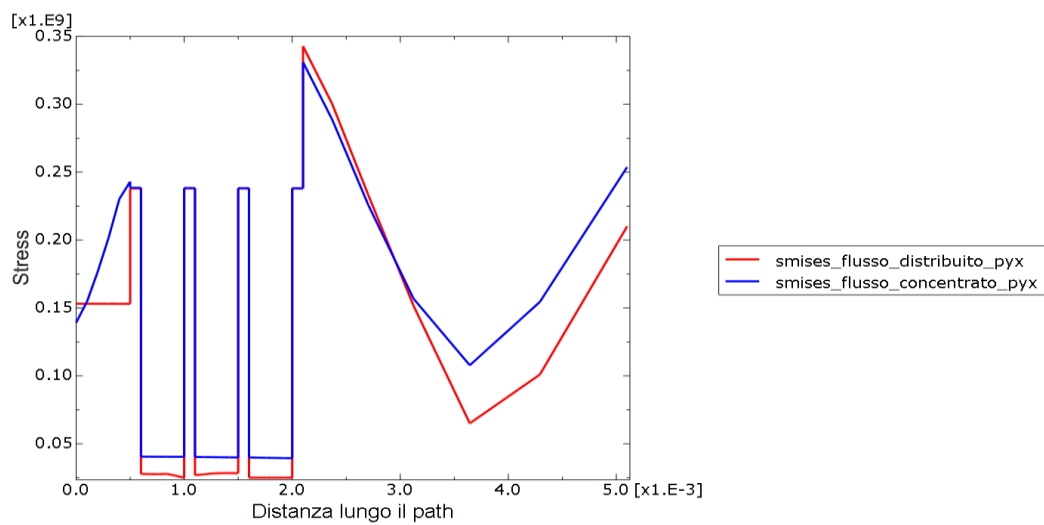


Figura 6.105 Andamento degli stress di Von Mises lungo il pathyx per i due flussi termici

A parità di flusso termico, pari a 3 MW/m^2 , modificando la superficie irradiata (tutta la superficie ovvero flusso uniforme in un caso, Figura 6.106, oppure uno spot circolare da 6 mm di raggio nel caso di flusso concentrato, Figura 6.107), si confrontano le temperature calcolate lungo lo spessore nei due punti precedentemente descritti.

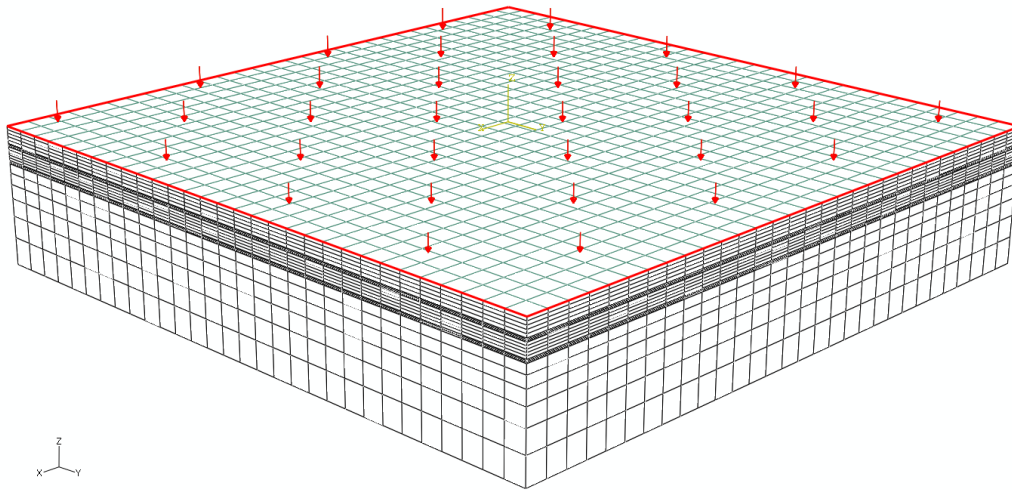


Figura 6.106 Flusso termico distribuito sulla superficie della piastra

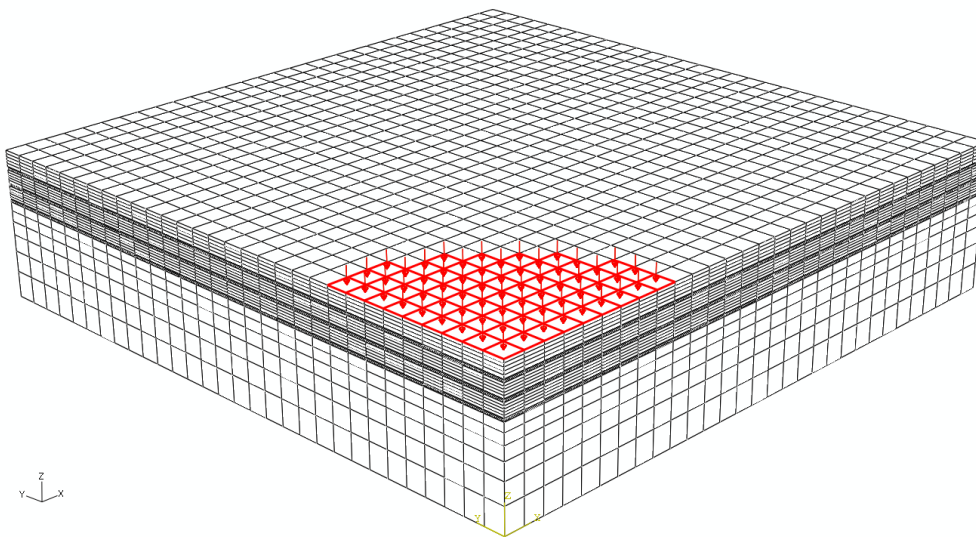


Figura 6.107 Flusso termico concentrato disposto al centro del quarto di piastra modellizzato

In primo luogo, ovviamente, si nota che i profili di temperatura, relativi alla distribuzione uniforme di flusso termico, non variano con il punto considerato. La presenza del meccanismo di dissipazione descritto in precedenza e attivo solamente nel caso di flusso concentrato, consente invece di avere in quest'ultimo caso notevoli riduzioni delle temperature calcolate

rispetto al caso uniforme. Questo avviene sia, come naturale, per punti non investiti direttamente dal flusso come il *pathyx*, sia per il punto centrale dello *spot*. E' quindi necessario tenere in considerazione questo meccanismo durante la simulazione e progettazione di materiali per questa tipologia d'applicazione.

L'andamento degli stati tensionali mostra una sostanziale equivalenza nei due casi. Per il *pathyx* si ha uno stato tensionale leggermente inferiore nell'un caso o nell'altro a seconda che si considerino la σ_x o la σ_y .

Andamento radiale delle grandezze caratteristiche nel caso di flusso concentrato

Si riportano gli andamenti delle temperature dello stato di sollecitazione di un modello di rivestimento a tre strati isolanti investito da un flusso concentrato di 3 MW/m^2 lungo i path radiali posti al centro di ogni strato.

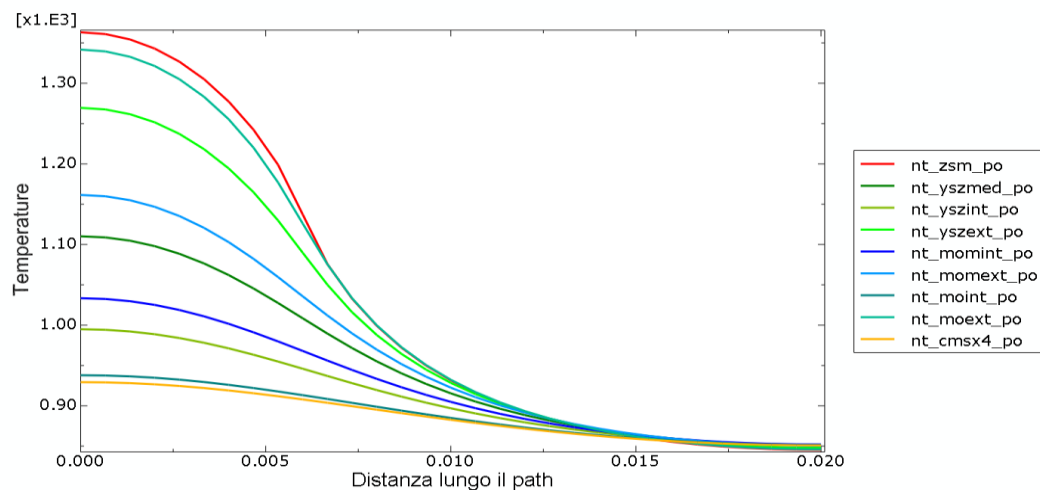


Figura 6.108 Andamento radiale delle temperature

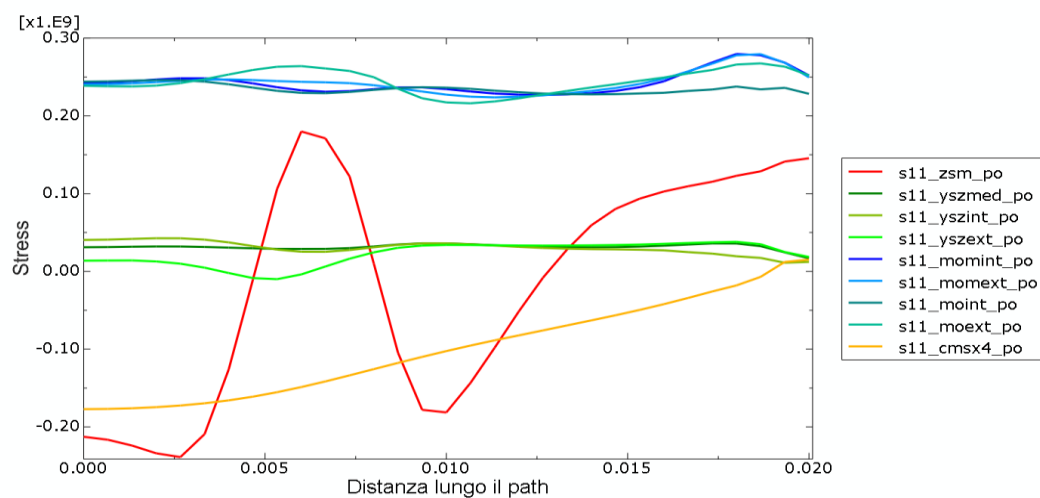


Figura 6.109 Andamento radiale degli stress S11

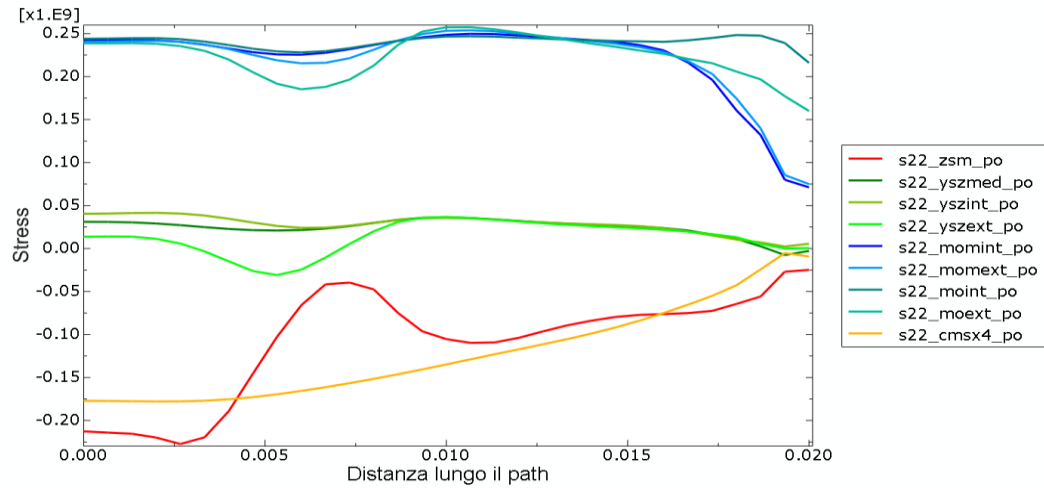


Figura 6.110 Andamento radiale degli stress S22

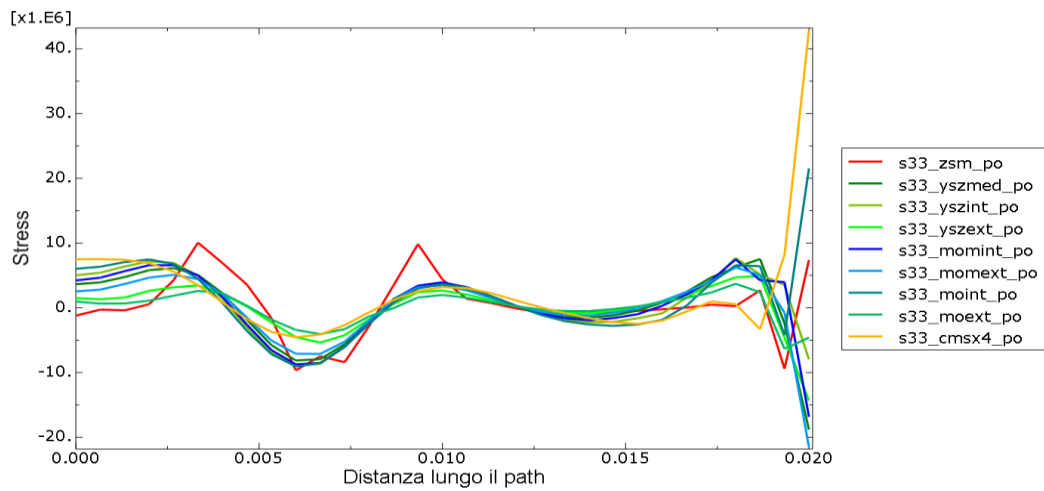


Figura 6.111 Andamento radiale degli stress S33

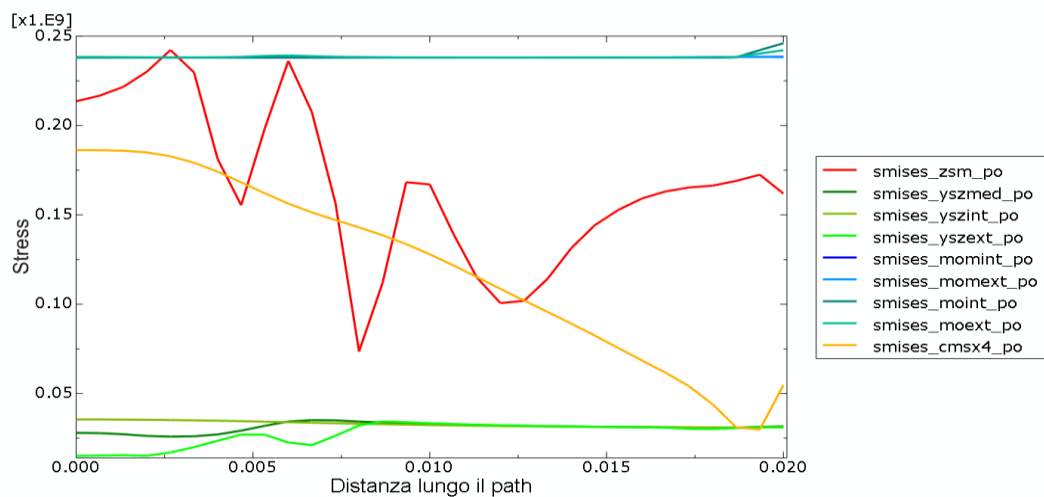


Figura 6.112 Andamento radiale degli stress di Von Mises

Si nota che la temperatura scende bruscamente appena al di fuori della zona investita dal flusso entrante ed in particolare il *top coat* si porta immediatamente alla temperatura del *bond*

coat sottostante. Al contrario si osserva che la temperatura del substrato è pressoché costante, Figura 6.108.

Lo stato tensionale mostra comportamenti analoghi per strati omologhi; per i diversi strati valgono le considerazioni seguenti a partire dallo strato più esterno e procedendo verso l'interno:

- il *top coat*, specificatamente alla σ radiale, fortemente compresso nella zona irradiata a causa della sua alta temperatura, subisce una brusca variazione del suo stato tensionale appena al di fuori di essa divenendo fortemente sollecitato a trazione; procedendo verso la periferia del pezzo lo stato tensionale varia leggermente ridiventando dapprima di compressione e quindi di leggera trazione verso l'esterno.
- gli strati di *bond coat* sono sempre fortemente sollecitati a trazione in entrambe le direzioni con minime differenze fra i diversi strati.
- la barriera termica risulta sempre in leggera trazione senza però mostrare livelli tensionali importanti;
- il substrato, in forte compressione al centro, tende a mitigare il suo stato tensionale verso la periferia pur restando abbastanza sollecitato.

Si ricorda quanto detto sulla mancanza di dati relativi al campo plastico del Molibdeno in temperatura che conduce ad una notevole sovrastima degli sforzi all'interno del modello.

Capitolo 7

Modelli numerici di TBC per palette di turbina aeronautiche

Facendo riferimento alla struttura multistrato, si è deciso di studiare il problema su una geometria e quindi su un modello FEM 3D che vada a ricalcare quanto più fedelmente possibile il comportamento di una vera paletta di turbina ad uso aeronautico. Per far ciò si è discretizzato il problema con un profilo alare concavo/convesso sul quale sono state costruite le varie stratificazioni (come si vedrà nei paragrafi successivi). Per ragioni di riservatezza non è stato possibile reperire i dati geometrici di una paletta commerciale, si è quindi scelto di utilizzare un profilo alare standard fortemente curvo (GOTT500) che permette con buona approssimazione di rappresentare la forma di una paletta comunemente utilizzata in un motore aeronautico.

Le proprietà dei materiali e la loro conversione nei modelli FEM esposti in questo capitolo sono identiche a quanto esposto nel capitolo precedente.

7.1 Modelli geometrici delle TBC

Come detto il modello della paletta è stato realizzato sulla base di un profilo alare commerciale che descrive con buona approssimazione la forma geometrica di una vera e propria paletta aeronautica. Successivamente, è stata costruita sulla parte strutturale di paletta la barriera termica concepita secondo la struttura che è in oggetto dello studio.

Con lo scopo di studiare sia il comportamento termico che meccanico del rivestimento, si sono analizzate 3 diverse configurazioni andando a modificare per ogni singolo caso le diverse stratificazioni (molibdeno e PSZ): partendo da un modello base (Figura 7.1) dove è previsto un solo strato isolante (200 μm - azzurro) con due strati di molibdeno (100 μm ciascuno - rosso) per poi andare a disporre strati di molibdeno e zirconia con ordine e dimensioni diverse:

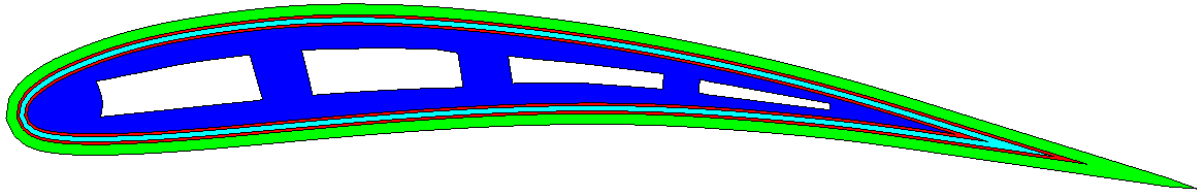


Figura 7.1 Modello base TBC: 2 strati molibdeno e 1 strato PSZ

A valle di questo primo modello realizzato, per studiare cosa accade (soprattutto dal punto di vista termico) se si aumenta lo spessore dello strato di isolante ceramico presente nel rivestimento. Si è passati dal singolo strato di PSZ del modello base a due strati (200 μ m ciascuno - azzurro) intervallati quindi da 3 strati di Mo (100 μ m ciascuno - rosso) come si può vedere in Figura 7.2:

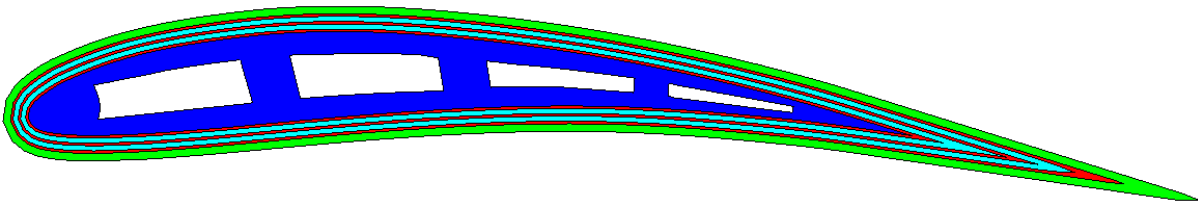


Figura 7.2 Variante 1 modello TBC: 3 strati Mo (100 μ m) e 2 strati PSZ (200 μ m)

Infine per valutare anche il comportamento meccanico (soprattutto cosa accade all'interfaccia fra le varie stratificazioni) si è mantenuto costante lo spessore di materiale isolante del modello base (Figura 7.3) andando però a ripartire la PSZ su due strati invece che su uno solo. La configurazione così ottenuta è riportata in Fig. 26:

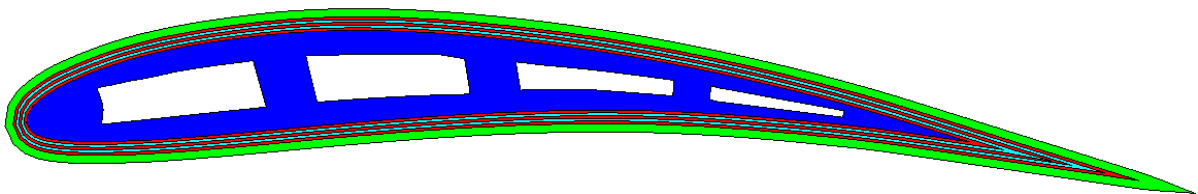


Figura 7.3 Variante 2 modello TBC: 3 strati Mo (100 μ m) e 2 strati PSZ (100 μ m)

E' molto importante sottolineare che, anche negli strati meno spessi (es. molibdeno), sono stati inseriti almeno 2 elementi nello spessore per far si che l'estrapolazione dei risultati venga

effettuata su un numero maggiore di elementi (e quindi di nodi) in favore dell'accuratezza della simulazione, nonostante gli spessori piuttosto contenuti. Per ovvi motivi di “costo” computazionale, si è cercato comunque di utilizzare il minor numero di elementi (quindi nodi) possibili per la costruzione dei modelli FEM.

In ognuno dei tre modelli appena descritti, è presente uno strato più esterno (verde) di ZrB_2 -SiC da $300\mu\text{m}$ che non è stato variato essendo la sua funzione quella di agire come antiossidante per le alte temperature. Per quanto riguarda la parte strutturale della paletta (blu – superlega base Ni), per ogni modello si è mantenuta la stessa geometria e le stesse dimensioni caratteristiche (corda pari a 3,5 cm e freccia massima pari a 3,5 mm). Inoltre, per simulare il raffreddamento attivo della paletta (Cap. 1), sono stati scavati quattro canali di raffreddamento per tutta l'estensione della stessa nei quali è stato simulato il fenomeno della convezione forzata come accade generalmente per questa tipologia di motori.

Caratteristiche di modellazione FEM e CONTACT SURFACE.

Nel paragrafo precedente sono stati descritti i diversi modelli FEM realizzati per questo studio e sui quali saranno condotte le simulazioni numeriche. In particolare, sono state studiate delle variazioni di tipo “geometrico” relative alla configurazione della TBC.

Per quanto riguarda le caratteristiche di modellazione FEM che contraddistinguono i modelli in esame, si tenga presente che tutti i modelli sono stati realizzati con elementi solidi (3D): prevalentemente si è fatto uso di elementi HEXA ad 8 nodi e solo nelle zone più “ostiche” di elementi PENTA a 6 nodi. Ovviamente, per una questione di qualità della mesh si è cercato di utilizzare il minor numero di elementi PENTA a 6 nodi e comunque solo nelle zone dove risultava impossibile discretizzare una geometria con elementi di tipo HEXA (es. bordo di uscita del profilo della paletta – Figura 7.4):

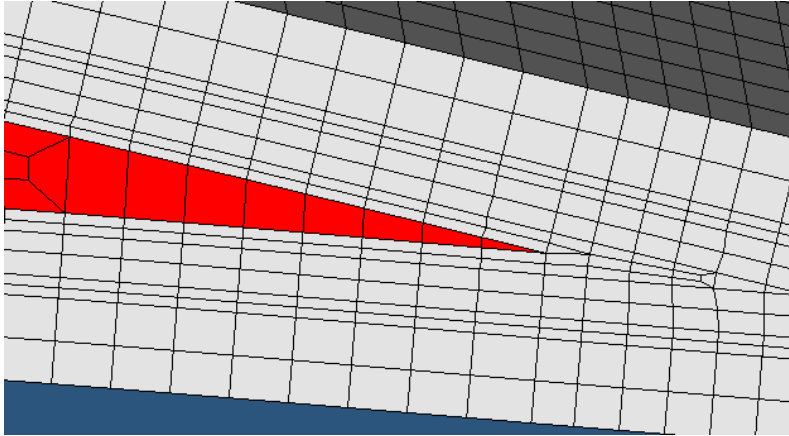


Figura 7.4 Bordo d’uscita paletta (ROSSO) – elementi PENTA 6-nodes

Per quanto riguarda invece la tipologia di elementi usati in base alle formulazioni analitiche previste per gli elementi stessi, si è deciso di utilizzare elementi solidi di tipo termico: infatti, il codice di calcolo utilizzato (Abaqus) prevede una gamma molto ampia di tipologie di elementi in base alle diverse analisi che si devono condurre (es. statiche, dinamiche, termiche, NVH etc etc): nello specifico si sono utilizzati quindi elementi HEXA 8-nodes di tipo C3D8T, mentre si sono utilizzati elementi PENTA 6-nodes di tipo C3D6T. Nella fattispecie, sia gli uni che gli altri sono degli elementi derivati dai più “comuni” elementi solidi a comportamento puramente lineare (rispettivamente C3D8 e C3D6 – Fig. 29-30) con l’aggiunta dei termini termici all’interno della formulazione matriciale degli elementi stessi (facilmente riconoscibile dal suffisso T di C3DX-T).

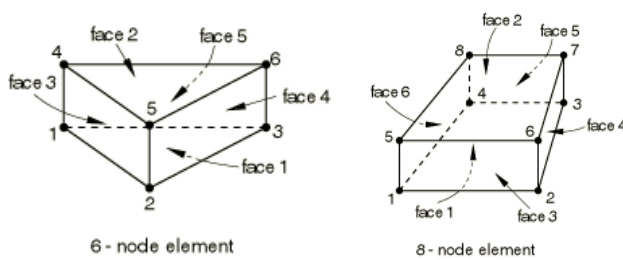


Figura 7.5 Elementi solidi di tipo PENTA (6-node element) e HEXA (8-node element)

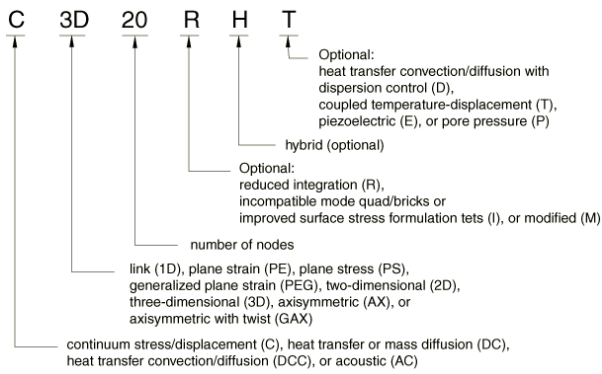


Figura 7.6 Convenzione utilizzata da Abaqus per identificare i diversi elementi

Oltre le caratteristiche di modellazione appena descritte, un altro aspetto fondamentale dei modelli in esame è quello relativo alla discretizzazione delle interfacce fra i vari strati. È stato ampiamente discusso come sia di fondamentale importanza per la vita della barriera termica stessa ciò che accade all'interfaccia fra i vari strati a livello di sforzi di taglio. A tale scopo, per valutare in maniera chiara e ben definita lo stato di sollecitazione all'interfaccia, è stata introdotta una ulteriore funzione disponibile in Abaqus: le superfici di contatto (contact surface – Figura 7.7).

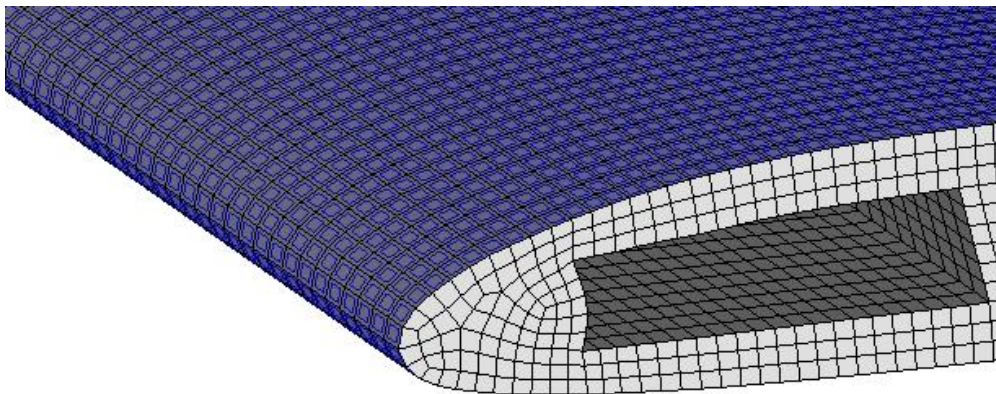


Figura 7.7 Superfici di contatto (BLU) presenti su un'interfaccia

Le superfici di contatto, in generale, vengono definite per stabilire una relazione fra due entità separate e distinte che per qualche motivo entrano in contatto durante la simulazione. Generalmente, quando si definisce un contatto, si individua una CONTACT PAIR (che definisce la tipologia di relazione che sussiste fra le due entità che entrano in contatto) alla quale vanno associate due superfici (MASTER e SLAVE) che identificano in maniera univoca le parti (tramite le superfici che finiscono a “contatto”) che interagiscono per la durata totale e/o parziale conducendo della simulazione. La scelta di quale sia la superficie MASTER e quale sia quella SLAVE viene condotta in base a diversi criteri anche se il più importante è legato alla densità di mesh delle due superfici: in generale viene scelta come MASTER la

superficie più raffinata dal punto di vista della mesh. Figura 7.8 Nel modello esposto questa scelta è ininfluente dal momento che i vari strati a contatto sono stati modellati con lo stesso numero di nodi (e quindi elementi) ma soprattutto con la stessa densità di mesh (essendo le mesh “affacciate” fra di loro).

Grazie a questa funzione è possibile andare a calcolare e a visualizzare con estrema precisione gli sforzi di taglio all’interfaccia dove sono inserite le superfici di contatto dal momento che i tagli (CSHEAR) vengono estrapolati come grandezze nodali (e non elementari) e quindi calcolati seguendo esattamente il profilo della geometria in esame. Ovviamente le superfici di contatto utilizzate sono di tipo TIED cioè prevedono il collegamento totale fra gli strati in questione mantenendo un’interfaccia perfetta e completa per tutta la durata del calcolo pur non prevedendo la modellazione a nodi “collassati” fra i vari strati. In alternativa, si sarebbe potuto omettere la presenza delle contact surface andando a collassare i nodi dei vari strati e andando a misurare quindi gli sforzi di taglio derivanti dal canonico tensore degli sforzi di Cauchy: in questo caso, il grado di precisione dei risultati ottenuti non sarebbe stato ottimale in quanto Abaqus calcola gli stress (sia le componenti principali che miste) secondo le direzioni (X,Y e Z) del sistema di riferimento globale del modello utilizzato. Questo comporta, per una geometria abbastanza complessa come nostra quella analizzata, l’impossibilità pratica di risalire in tutti i punti delle interfacce agli sforzi di taglio presenti, visto il continuo modificarsi della direzione delle interfacce stesse.

Oggetto della simulazione quindi (oltre gli altri output di calcolo come temperature, plastic strain e stress), saranno i valori di sforzi di taglio calcolati sulle interfacce definite come sopra accennato: in particolare, quando si parla di contatti, questi tagli prendono il nome di CSHEAR e vengono grandezze valutati secondo due componenti indipendenti (come è ovvio dal momento che sono calcolati su una superficie) che vengono indicate come CSHEAR1 e CSHEAR2. In generale Abaqus identifica con la direzione locale 1 quella definita come la proiezione dell’asse X globale sulla superficie mentre come direzione locale 2 quella definita come la proiezione dell’asse Y globale sulla superficie. Se la superficie presenta una inclinazione rispetto all’asse X globale uguale o minore di un certo valore (precisamente 0.1°) la direzione locale 1 è definita come la proiezione dell’asse Z globale (e non più X) sulla superficie stessa (Figura 7.8).

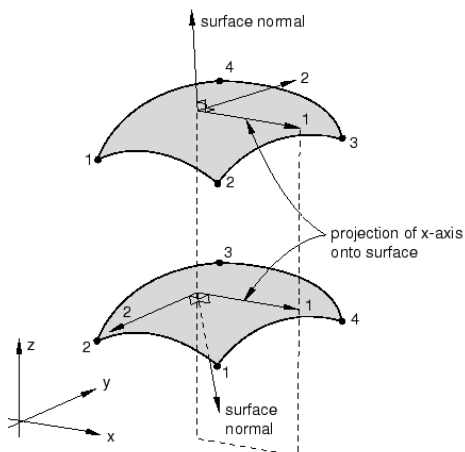


Figura 7.8 Convenzione Abaqus: direzioni locali 1 e 2 per superfici

Oltre gli sforzi di taglio è possibile anche visualizzare sforzi di tipo “normale” (al solito, prendendo come direzione quella della normale della superficie come riportato in Figura 7.8) relativi ai contatti definiti: in questo caso e per le simulazioni che saranno mostrate, questo tipo di output non è di interesse per valutare lo stato di sollecitazione del componente.

Tipologia di simulazione: analisi termo-meccanica “accoppiata”.

Dopo aver descritto la costruzione dei diversi modelli FEM atti a simulare la TBC studiata, nelle diverse configurazioni per individuare quindi la soluzione più indicata per il miglior comportamento termo-meccanico barriera termica stessa. È necessario a questo punto descrivere quali sono le condizioni al contorno applicate e quali sono le diverse fasi di calcolo simulate per i tre modelli visti precedentemente.

Lo scopo della simulazione, come già detto, è andare a valutare il comportamento del rivestimento sia dal punto di vista termico che meccanico. Infatti, pur essendo ovviamente fondamentale per una barriera di questo tipo avere la capacità di abbattere la temperatura in maniera sensibile, è altrettanto importante che le sollecitazioni meccaniche che vengono a crearsi non siano così gravose da indurre fenomeni di danneggiamento sia sulla barriera termica che sulla paletta strutturale rivestita. Per condurre quindi valutazioni di questo tipo (come già accennato in precedenza), è stata impostata un’analisi di tipo termica e meccanica da effettuarsi in maniera “accoppiata” (e non separatamente l’una dall’altra) dal momento che la parte

meccanica risulta essere dipendente dalla distribuzione di temperatura e viceversa la parte termica risulta essere dipendente da quella meccanica. Nel particolare, in Abaqus, un'analisi termica e meccanica accoppiata viene risolta ricorrendo al metodo di Newton in maniera esatta

$$\begin{bmatrix} K_{UU} & K_{U\theta} \\ K_{\theta U} & K_{\theta\theta} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \Delta_U \\ \Delta_\theta \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} R_U \\ R_\theta \end{Bmatrix} \quad (7.1)$$

dove Δ_U e Δ_θ rappresentano le correzioni sugli incrementi di spostamenti e temperatura, i termini K_{ij} rappresentano le sottomatrici della matrice Jacobiana accoppiata e R_U, R_θ sono i vettori residui meccanici e termici (rispettivamente). Per risolvere questo sistema, si deve necessariamente ricorrere alla risoluzione di una matrice non simmetrica: ovviamente il problema termico e quello meccanico vengono risolti simultaneamente. Tuttavia, esiste anche una soluzione di tipo approssimato per questo tipo di analisi dove i termini misti della matrice Jacobiana appena vista risultano essere nulli: questa soluzione può essere utilizzata in presenza di un accoppiamento “debole” e comunque possiamo risolvere i due problemi anche separatamente.

Il comportamento termo-meccanico delle barriere termiche è stato studiato non solo analizzando le sollecitazioni derivanti da un processo di riscaldamento (come avviene in fase di avvio del motore), ma anche andando a studiare cosa accade alla struttura della paletta e al rivestimento in fase di raffreddamento: è interessante quantificare le sollecitazioni sul componente una volta che il processo di riscaldamento si è stabilizzato (plateau della temperatura vs tempo) e si raffredda tutto l'assieme. Per simulare correttamente queste due fasi di calcolo (riscaldamento e raffreddamento) è stata condotta un'analisi di tipo transitoria della durata di 150 s in riscaldamento e 150 s in raffreddamento: in questo caso, è stato lasciato il solutore libero di incrementare il passo temporale inserendo come vincolo però una variazione massima di temperatura per ogni step temporale. Come si vedrà successivamente, la durata del calcolo così definita, cioè 150 secondi, è risultata pienamente sufficiente al raggiungimento della condizione stazionaria per quanto riguarda la variazione di temperatura rispetto al tempo .

BCs associate al modello: carichi termici e vincoli.

Per la definizione del modello FEM e l'impostazione del calcolo, l'ultima parte da affrontare è quella relativa ai carichi (esclusivamente di tipo termico) e ai vincoli applicati sul modello. Per quanto riguarda il discorso dei vincoli, la questione è abbastanza semplificata in quanto si è simulata la singola paletta fissata sulla girante della turbina: è stata semplicemente impedita la traslazione lungo l'asse della paletta (Z globale in questo caso) lasciando libere le traslazioni

nel piano XY per permettere eventualmente l'espansione sotto l'azione dei carichitermici della paletta in quella zona. Ovviamente, il vincolo è stato applicato solo in corrispondenza della sezione finale (dove appunto è fissata la paletta all'asse della turbina). Da notare che non sono stati applicati vincoli sulle rotazioni nodali dal momento che il modello è costituito per intero da elementi 3D e per elementi di questo tipo (HEXA e/o PENTA) non sono previsti gradi di libertà rotazionali (nodali).

Inoltre, per ovviare ad eventuali problemi di tipo numerico derivanti da ipotetiche traslazioni e rotazioni nel pianto XY del modello in questione, è presente il vincolo di incastro per i due nodi estremi in corrispondenza del bordo d'attacco e bordo d'uscita (Figura 7.9).

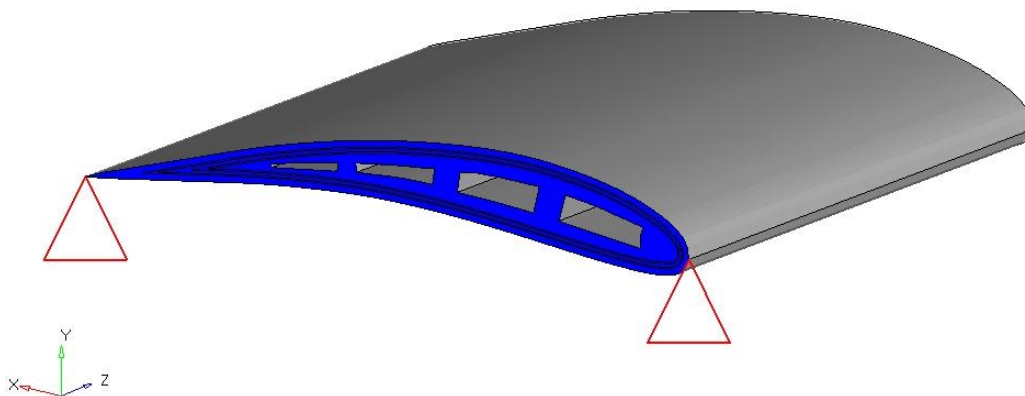


Figura 7.9 Vincoli applicati: traslazione in Z (BLU) e incastro “numerico” (ROSSO).

Passando invece ad analizzare la situazione dei carichi applicati sul modello, il discorso risulta più ampio e complesso in considerazione della volontà di simulare due diverse situazioni: riscaldamento prima (150sec) e raffreddamento poi (150sec). Come già detto, occorre sottolineare che nei calcoli sono previsti carichi esclusivamente termici e non meccanici. Come condizione iniziale è stata imposta una temperatura pari a 300K su tutto l'assieme. Poi, è stato applicato un flusso termico entrante sulla superficie esterna della paletta a simulare il riscaldamento dovuto al flusso di gas passante in turbina a valle della camera di combustione. In virtù dell'angolo di attacco della paletta e delle condizionaerodinamiche del flusso caldo lungo la superficie della pala, è stato imposto un flusso termico entrante non uniforme su tutta la superficie andando a suddividere la stessa in 3 diverse zone (Figura 7.10):

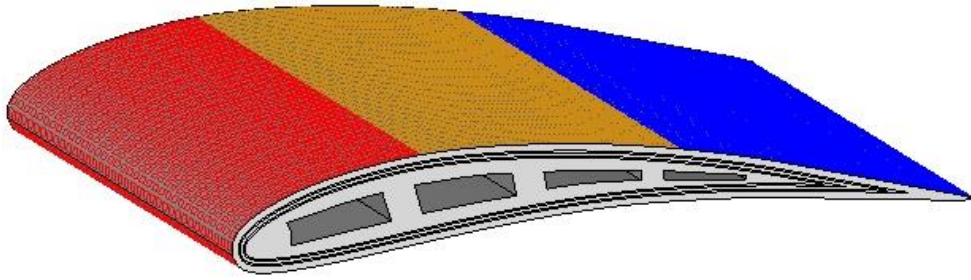


Figura 7.10 Zone a diverso flusso termico

In accordo con la distribuzione del flusso termico su una paletta di turbina, durante il processo di riscaldamento applicato sono stati applicati 500 kW/m^2 sulla zona in corrispondenza del bordo d'attacco (ROSSO) pari alla frazione massima di flusso applicato, 200 kW/m^2 sulla zona posteriore (BLU) e 150 kW/m^2 sulla zona intermedia. Il sistema è sollecitato da una quantità di calore sulla faccia esterna in cui bisogna tenere conto dei contributi forniti sia dal flusso termico in ingresso, sia del calore re-irradiato verso l'ambiente esterno sotto forma di irraggiamento. Si consideri inoltre che il flusso termico in ingresso, una volta attraversata la barriera termica, ha come sbocco solamente l'interno della paletta in corrispondenza dei canali di raffreddamento: tale scambio verrà schematizzato con irraggiamento e convezione (forzata essendo aria spillata dal compressore). Il valore del coefficiente di emissività per la superficie esterna è stato posto pari a 0.8, e lo scambio si ipotizza con un ambiente esterno a temperatura di 1100K. La convezione simulata in corrispondenza dei canali di raffreddamento all'interno della paletta stessa è caratterizzata da un coefficiente pari a 2000 che è un valore tipico di scambio in condizioni di convezione forzata mentre la temperatura del fluido di raffreddamento è pari a 900K. Le due facce poste agli estremi della paletta (faccia vincolata e faccia opposta) sono state considerate puramente adiabatiche.

Per quanto riguarda invece il raffreddamento (150 sec), si è mantenuta la stessa suddivisione delle zone di flusso termico andando a variare però l'intensità dello stesso. È stata simulata questa fase nel calcolo mediante 3 step temporali da 50 sec ciascuno: in ognuna delle 3 fasi di calcolo (da $t=150$ a $t=300$ s), i flussi termici sono stati dimezzati rispetto allo step precedente, considerando comunque sempre la presenza di irraggiamento e convezione forzata nei canali. Inoltre, durante gli ultimi 50 sec, per simulare l'eventuale raffreddamento in condizioni molto gravose e cioè quando il motore viene "spento", la convezione simulata in corrispondenza dei canali di raffreddamento all'interno della paletta stessa è caratterizzata da un coefficiente pari a 10 che è un valore tipico di scambio per convezione naturale (e non più forzata essendo il compressore fermo). Ovviamente, in ogni singola fase di raffreddamento, è stata diminuita anche la temperatura di parete di riferimento per l'irraggiamento: siamo partiti da 800 °K (per

t=150-200 s), scendendo a 700 °K (per t=200-250s) per arrivare a 600 °K nell'ultima frazione temporale (scambio in aria calma).

Sia per il processo di riscaldamento che di raffreddamento sono stati trascurati eventuali fenomeni di scorrimento a caldo (creep).

7.2 Analisi dei risultati numerici

Generalità sul post-processing dei risultati

Come già introdotto, una volta realizzati i modelli FEM, le simulazioni consentono di analizzare il comportamento in condizioni simili a quelle di esercizio della paletta e quindi (soprattutto) della barriera termica su di essa applicata. Partendo dal modello base, si sono quindi valutate le prestazioni della TBC sia dal punto di vista termico che meccanico: si analizzerà dapprima la simulazione dal processo di riscaldamento per poi analizzare il raffreddamento della paletta. La valutazione dei risultati sarà condotta essenzialmente sui seguenti output ottenuti dal solutore:

Andamento della temperatura in funzione del tempo;

Andamento della temperatura lungo lo spessore e valori massimi raggiunti in corrispondenza del substrato da proteggere;

Andamento degli sforzi di taglio lungo lo spessore e valutazione di eventuali criticità meccaniche che potrebbero provocare rottura per delaminazione;

Studio della evoluzione dello stato di sollecitazione del sistema durante la fase di raffreddamento e spegnimento del propulsore.

Per una corretta analisi dei risultati ottenuti, si è deciso di valutare i risultati nella sezione di mezzeria della paletta così da evitare possibili effetti di bordo.

Come accennato, si analizzerà prima la fase di riscaldamento (150s) e successivamente quella di raffreddamento (3 step da 50s, per un totale di 150s).

Post-processing risultati: modello 1(n°1 strato di YPSZ da 200µm).

Nell'analisi del problema transitorio, per prima cosa si è valutato se la durata della simulazione, definita arbitrariamente in 150 secondi, è sufficiente per portare il sistema in

condizioni stazionarie, oppure se il transitorio, nel tempo richiesto, non riesce ad estinguersi. A tal fine è stata monitorata la variazione di temperatura in funzione del tempo sulla paletta. prendere Considerando diversi nodi del tutto generici sia sulla parte strutturale della paletta che sui diversi strati del rivestimento, si nota come la temperatura parta da 300K (condizione iniziale imposta), fino a raggiungere circa 1250K (per lo strato più esterno) in circa 50s, per poi restare costante (Figura 7.11): questo vuol dire che, a partire da questo istante fino alla fine del transitorio, non si potranno registrare variazioni di temperatura o di stress (di natura termica).

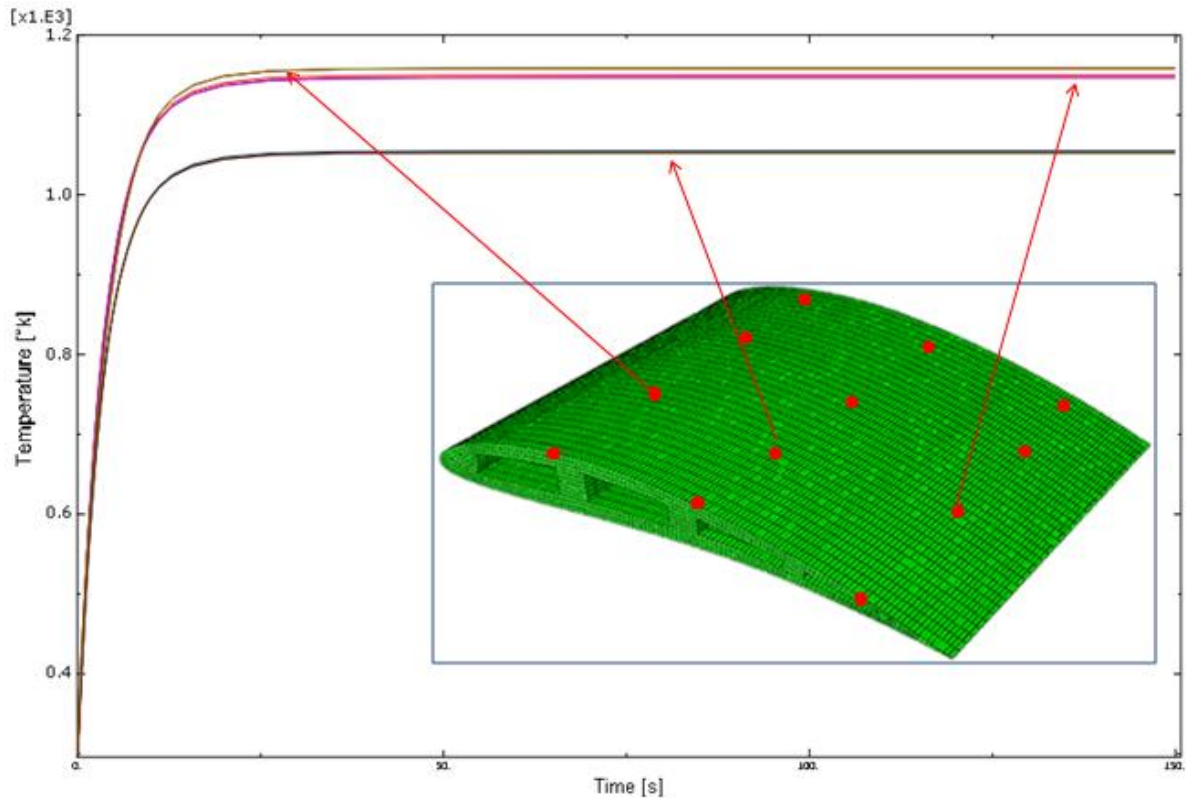
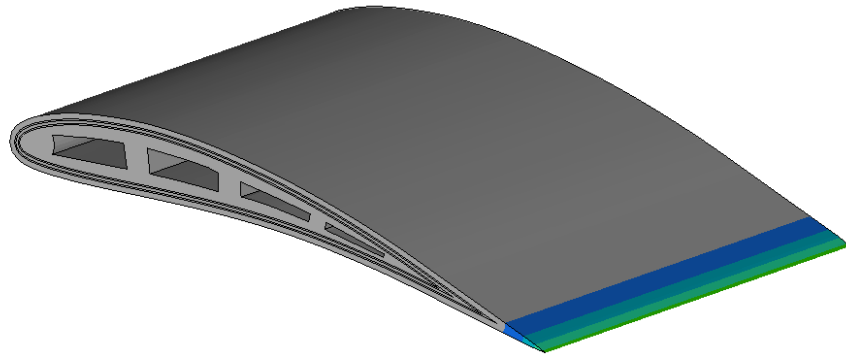
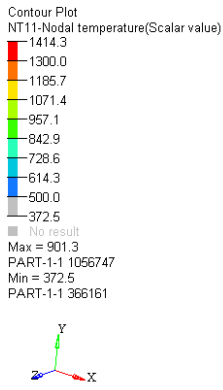


Figura 7.11 Andamento temperatura vs tempo

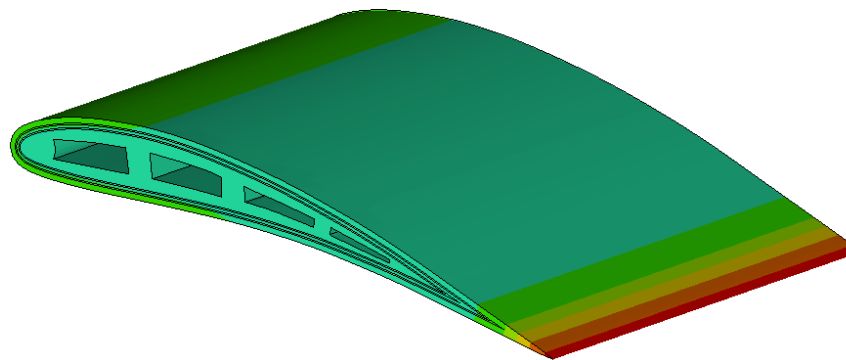
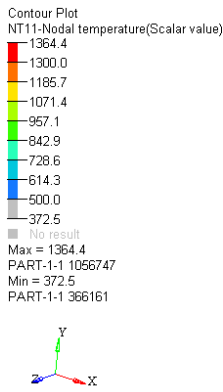
Dal momento che, dopo 50s il fenomeno diventa “stazionario”, si potrebbero valutare i risultati subito dopo l’inizio del plateau. Per completezza comunque, si è preso come riferimento l’ultimo istante temporale calcolato $t=150s$.

Di seguito vengono riportati i campi di temperatura a vari istanti temporali:



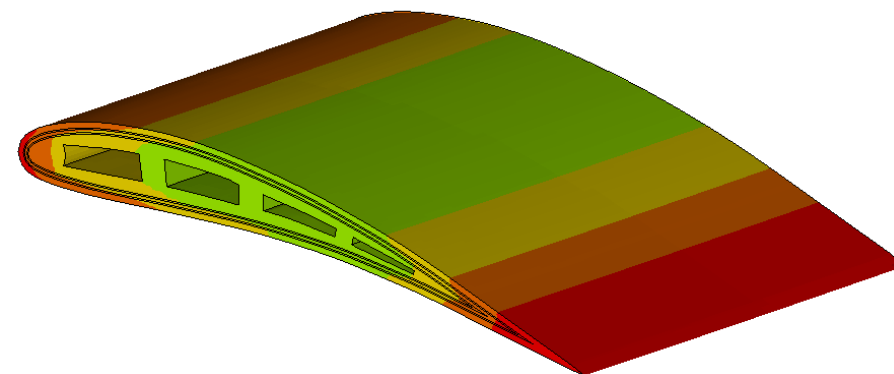
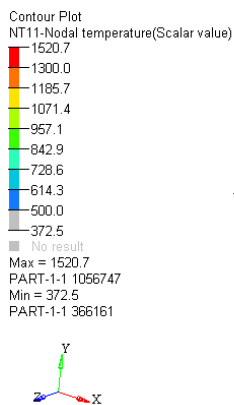
t = 0.5 s

Figura 7.12 Campo di temperatura per t = 0.5 s



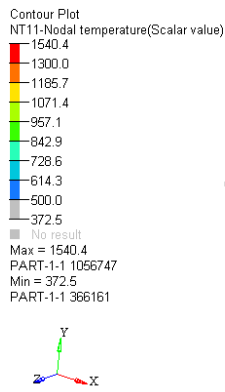
t = 3.0 s

Figura 7.13 Campo di temperatura per t = 3.0 s



t = 10.0 s

Figura 7.14 Campo di temperatura per t = 10.0 s



t = 50.0 s

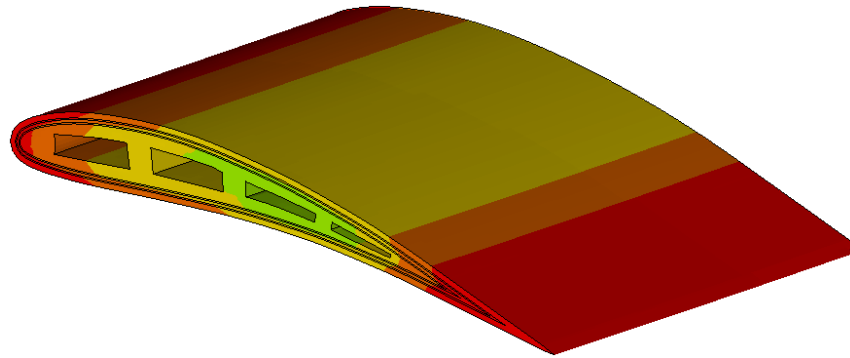
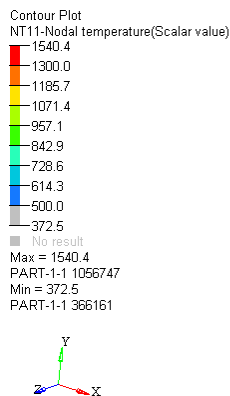


Figura 7.15 Campo di temperatura per t = 50.0 s



t = 150.0 s

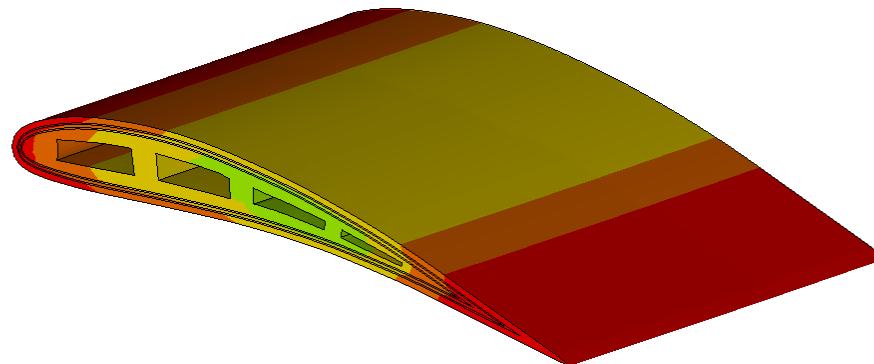


Figura 7.16 Campo di temperatura per t = 150.0 s

Si nota come, dopo l'istante $t=50s$ la situazione resti invariata come già discusso in precedenza. Risulta abbastanza chiaro dalle immagini che le zone maggiormente sollecitate dal punto di vista termico sono rispettivamente il bordo d'uscita della paletta e il bordo d'attacco.

Per valutare la capacità del rivestimento di proteggere il materiale base si è individuato il massimo valore di temperatura raggiunto in corrispondenza della sola superlega CMSX-4 (Figura 7.17):

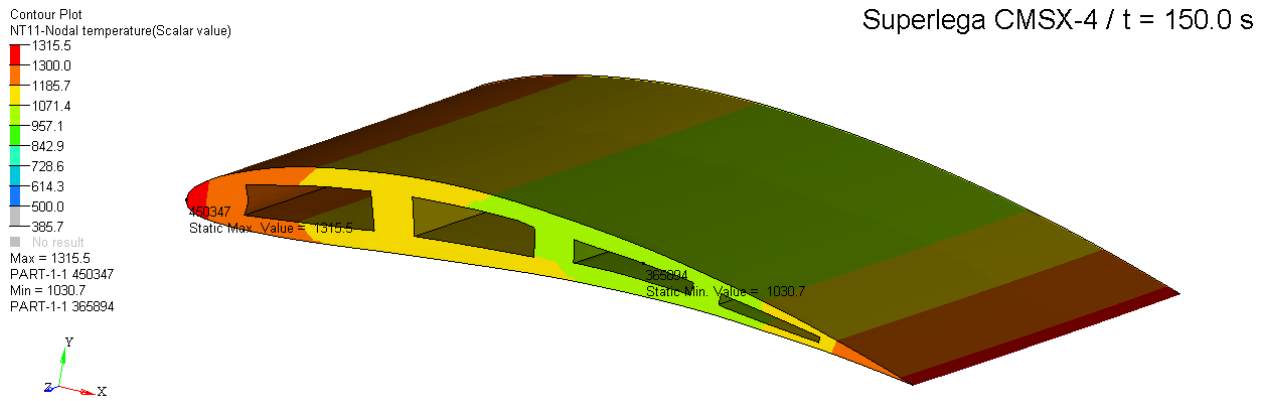


Figura 7.17 Campo di temperatura per t = 150.0 s per la superlega CMSX-4

Come è evidente, la temperatura massima registrata è in corrispondenza del bordo d'attacco (dove il carico termico è maggiore) mentre la zona meno sollecitata è in corrispondenza della zona centrale dove si ha, oltre al canale di raffreddamento adiacente, un flusso termico entrante minore rispetto le altre zone: come si vede la massima temperatura raggiunta è pari a 1315 K che risulta essere una temperatura operativa accettabile per la superlega in esame.

Dal momento che il sistema ha raggiunto temperature massime dell'ordine dei 1550 K (sullo strato di diboruro di zirconio), risulta molto interessante andare a vedere quanto risulta essere efficace il rivestimento in termini di abbattimento della temperatura. Per valutare questo aspetto fondamentale, si sono plottati i valori di temperatura lungo un "path" (in questo caso lungo lo spessore della barriera) scelto sul modello. Ovviamente, per ottenere delle indicazioni significative, si sono investigate le zone più sollecitate termicamente.

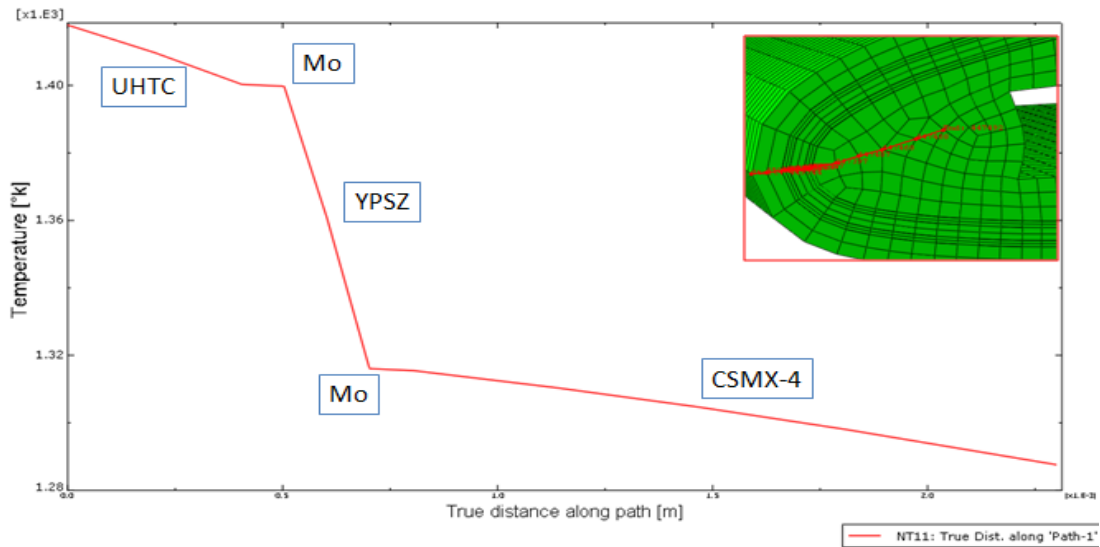


Figura 7.18 Andamento della temperatura nel bordo d'attacco.

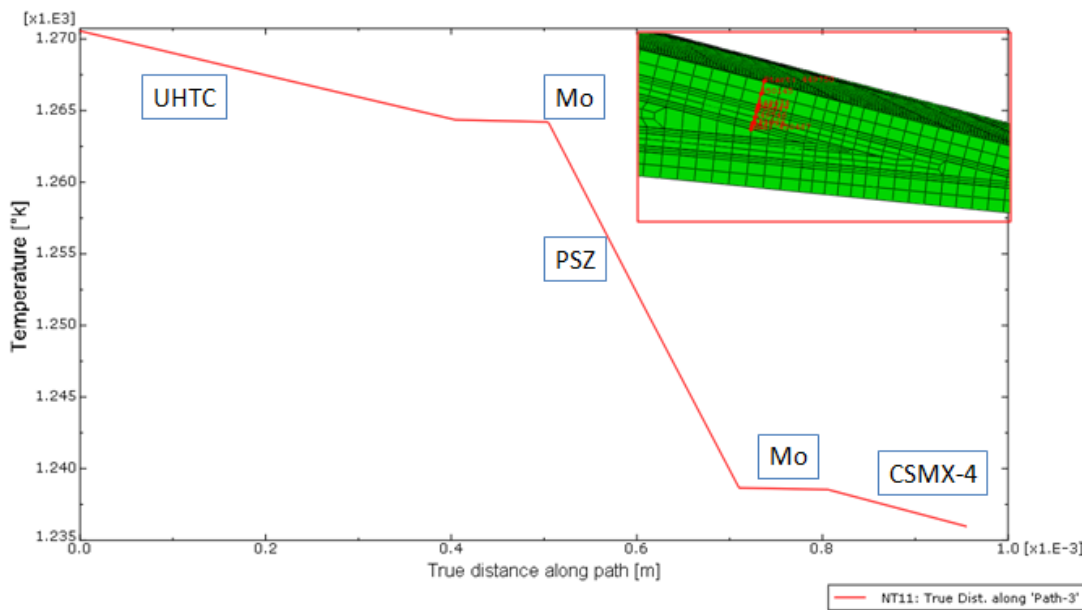


Figura 7.19 Andamento della temperatura zona bordo d'uscita

Come si può facilmente notare, entrambi i path sono stati visualizzati a partire dall'esterno (zona calda) verso l'interno: si nota in maniera abbastanza netta che c'è un primo (contenuto) abbattimento di temperatura attraverso lo strato di antiossidante, poi la temperatura si mantiene pressoché costante all'interno dello strato metallico (molibdeno) per proseguire con un brusco abbattimento di temperatura attraverso lo strato ceramico e poi di nuovo a valori di temperatura quasi costanti attraverso lo strato di Mo. Si può notare che, soprattutto nella zona anteriore della pala, si riesce ad ottenere un abbattimento di temperatura consistente, pari a circa 100K. Per quanto riguarda lo strato interno di superlega, la diminuzione di temperatura lungo lo

spessore è dovuta (cfr. ultimo tratto Figura 7.19) principalmente al flusso di aria di raffreddamento che scorre negli appositi canali.

Valutata l'evoluzione del campo termico della barriera in esame, restano da valutare le prestazioni del sistema dal punto di vista meccanico. In particolar modo, si vuole cercare di analizzare quali tipi di sollecitazioni vengano a comparire e soprattutto di quale entità. Per prima cosa, è interessante andare a verificare eventuali criticità derivanti dagli sforzi di taglio alle varie interfacce, analizzando quindi gli sforzi di taglio CSHEAR1 e CSHEAR2 rispettivamente sul dorso e sul ventre della paletta per i vari strati. CSHEAR1 (cioè taglio in direzione locale 1) è da considerarsi come diretto lungo la superficie (X globale – parallelo alla corda del profilo) dal B.A. verso il B.U, mentre CSHEAR2 è diretto perpendicolarmente al primo, uscente verso il lettore. Come già detto, focalizzando l'attenzione su una sezione definita in Z della paletta sulla mezzeria per trascurare eventuali effetti ai bordi:

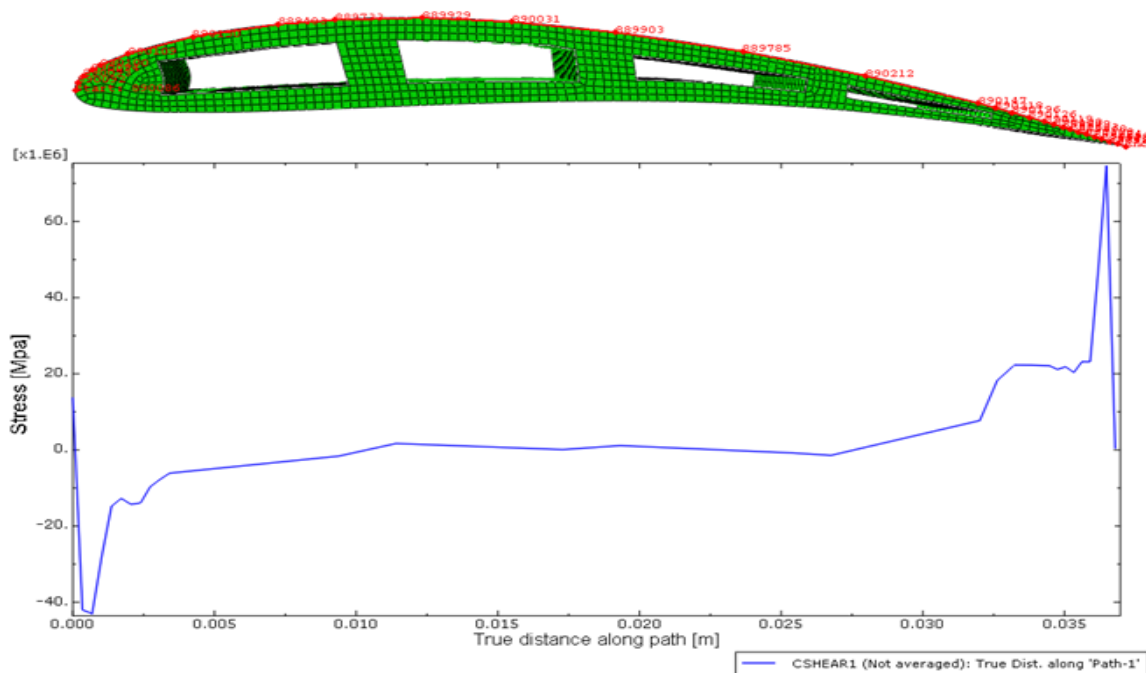


Figura 7.20 Andamento del taglio(CSHEAR1) sul dorso per $t = 150s$ – CMSX-4 vs Mo

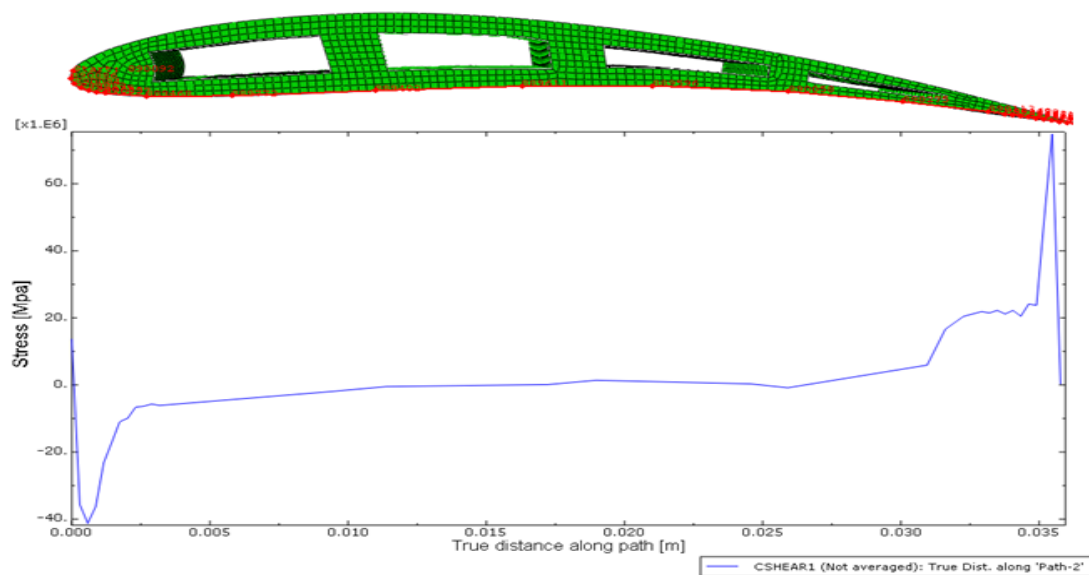


Figura 7.21 Andamento del taglio(CSHEAR1) sul ventre per $t = 150s$ – CMSX-4 vs Mo

Si vede chiaramente che le zone che risultano essere maggiormente critiche sono proprio le zone in prossimità del bordo d'attacco e del bordo d'uscita (si notino i due picchi sia sul dorso che sul ventre) nelle zone “estremali” della paletta, soprattutto il bordo di uscita. Per completezza si mostra l'altra componente del taglio rispettivamente per il dorso e per il ventre come già fatto:

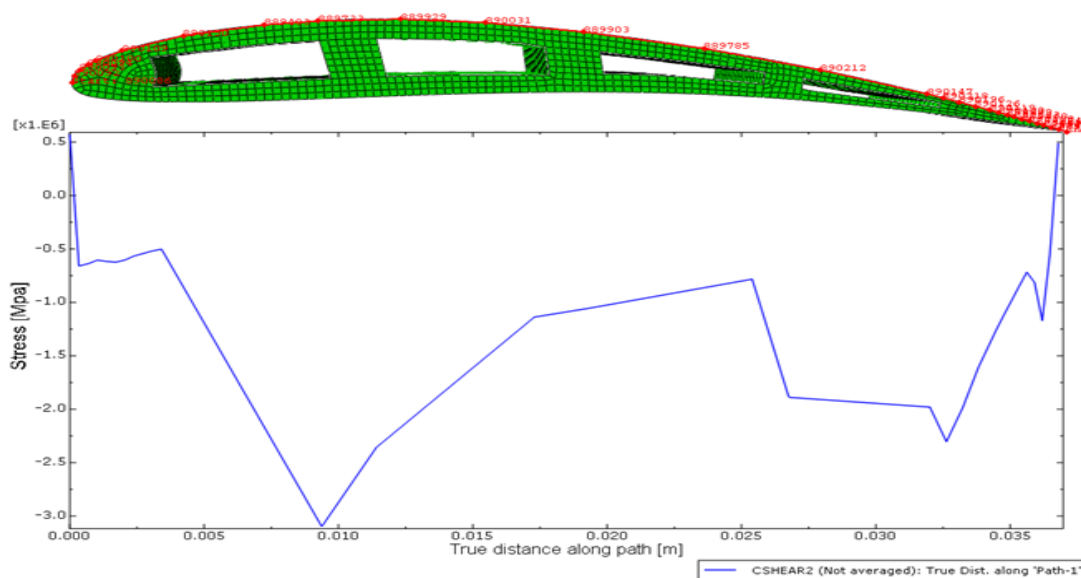


Figura 7.22 Andamento del taglio (CSHEAR2) sul dorso per $t=150 s$ – CMSX-4 vs Mo

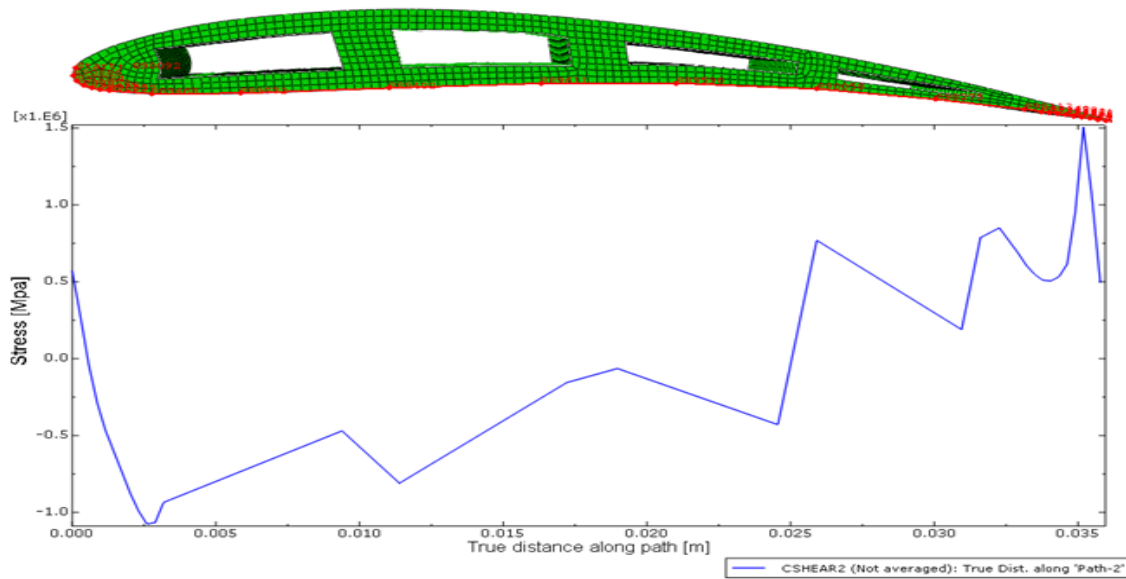


Figura 7.23 Andamento del taglio (CSHEAR2) sul ventre per t=150 s – CMSX-4 vs Mo

Si nota in questo caso, una forte discontinuità del taglio della zona centrale della paletta. Per questa direzione gli sforzi sono di entità molto inferiore rispetto all'altra componente CSHEAR1.

Si mostra ora l'andamento degli sforzi di taglio all'interfaccia tra molibdeno e strato isolante (YPSZ). Al solito, si definiscono (come fatto precedentemente) due path separati sul dorso e sul ventre per valutare anche qui i rispettivi andamenti:

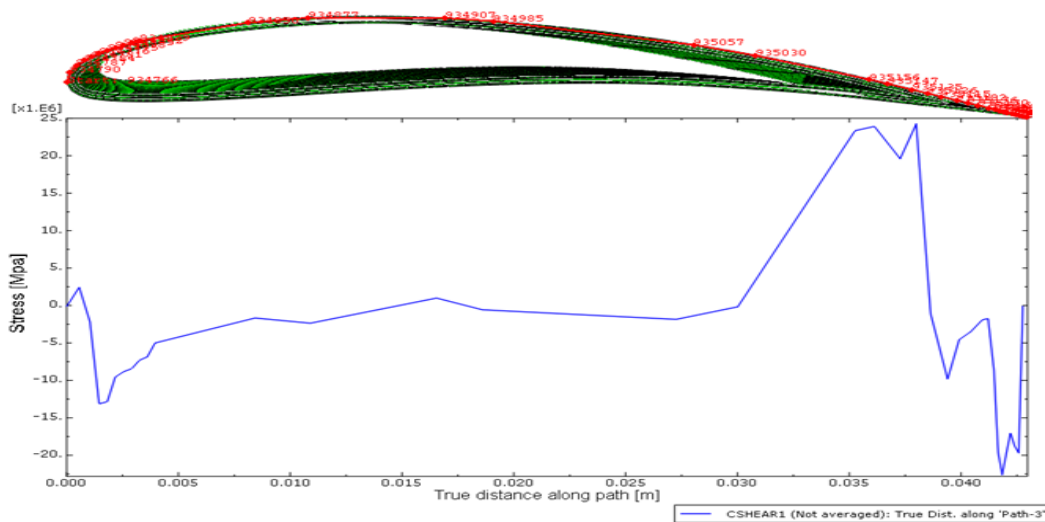


Figura 7.24 Andamento del taglio (CSHEAR1) sul dorso per t=150 s – Mo vs YPSZ

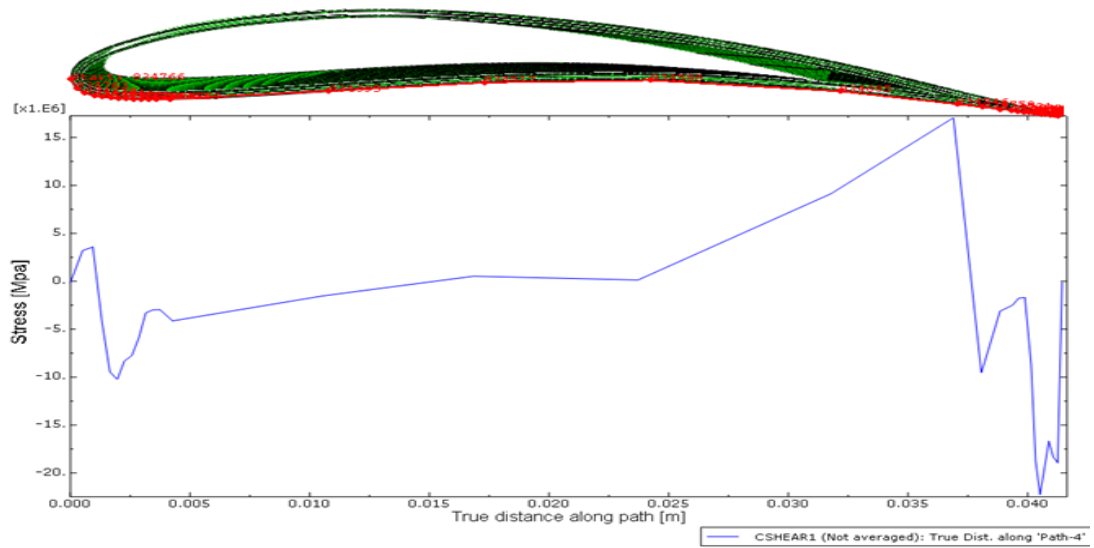


Figura 7.25 Andamento del taglio (CSHEAR1) sul ventre per t=150 s – Mo vs YPSZ

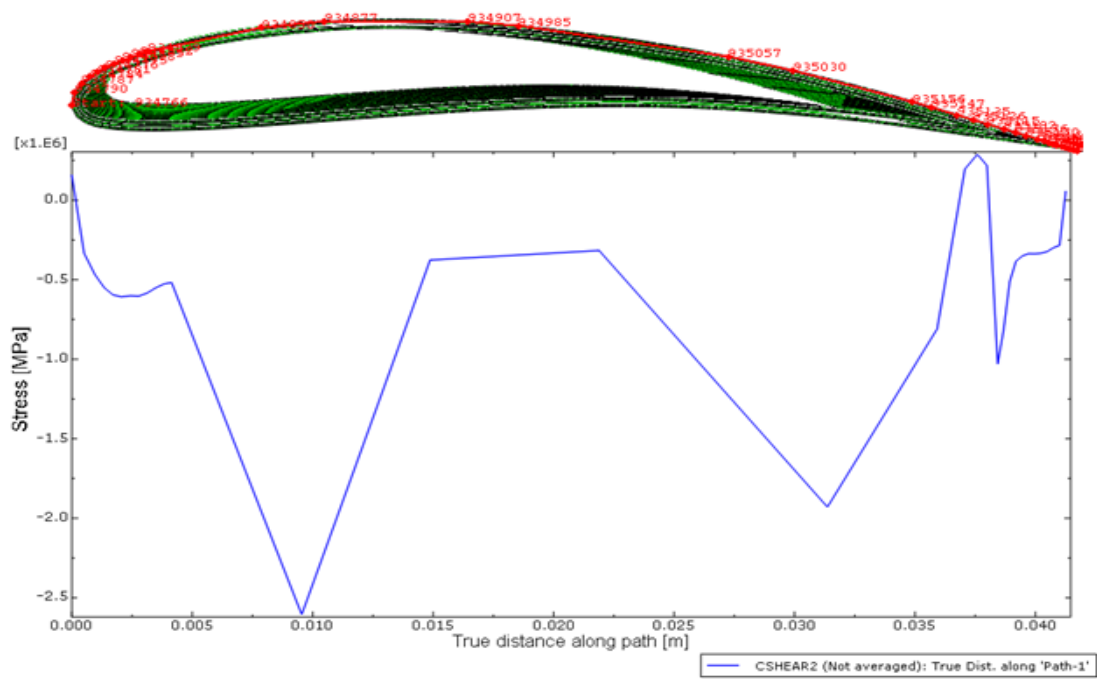


Figura 7.26 Andamento del taglio (CSHEAR2) sul dorso per t=150 s – Mo vs YPSZ

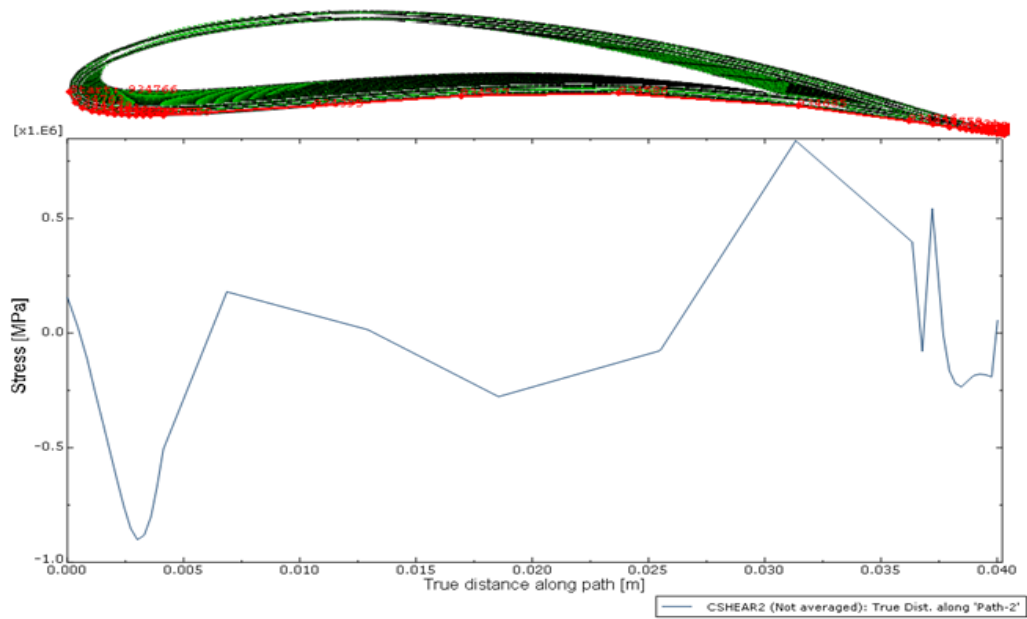


Figura 7.27 Andamento del taglio (CSHEAR2) sul ventre per t=150 s – Mo vs YPSZ

In questo caso, si nota come la parte più sollecitata sia nella zona più a monte rispetto a quanto registrato per l'interfaccia CSMX-4 vs Mo mentre l'intensità degli stress calcolati è all'incirca dimezzata. Da notare che, anche in questo caso, sono presenti discontinuità del taglio (seppur più contenute) nella zona del bordo d'attacco e del bordo d'uscita della paletta. Come per l'altra zona lo sforzo di taglio CSHEAR2 è praticamente trascurabile rispetto a CSHEAR2

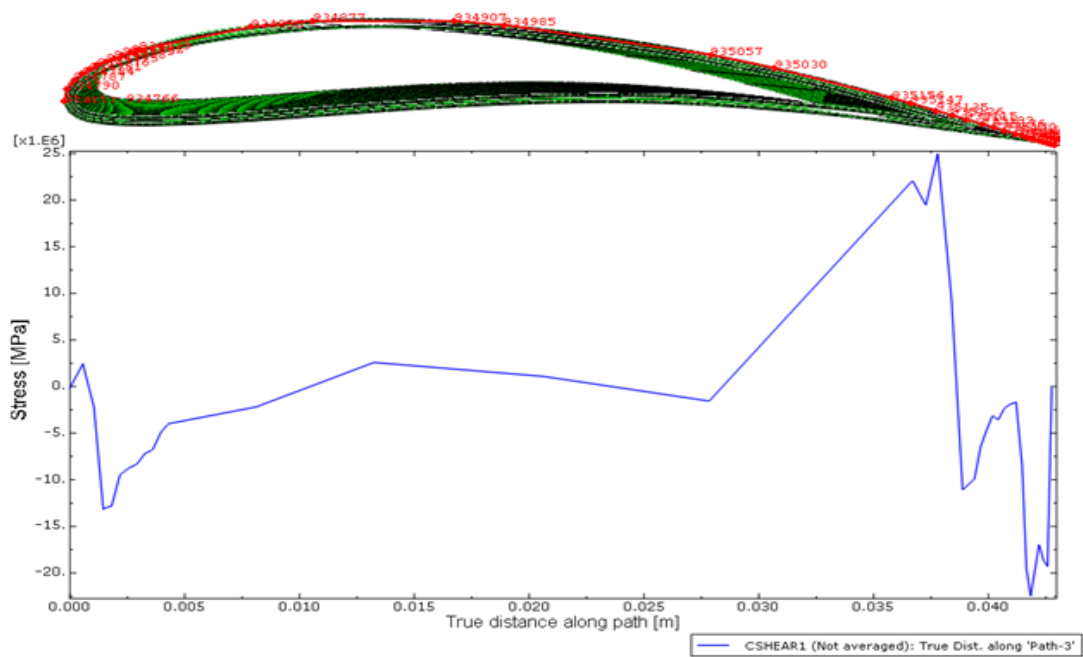


Figura 7.28 Andamento del taglio (CSHEAR1) sul dorso per t=150 s – Mo vs ZrB₂

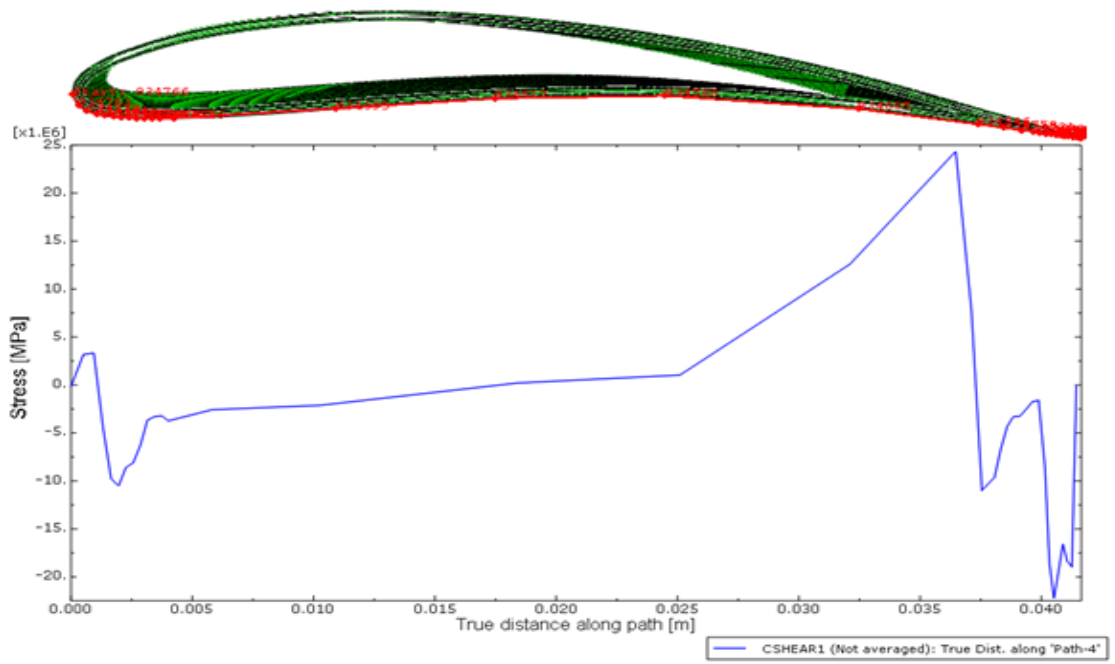


Figura 7.29 Andamento del taglio (CSHEAR1) sul ventre per t=150 s – Mo vs ZrB₂

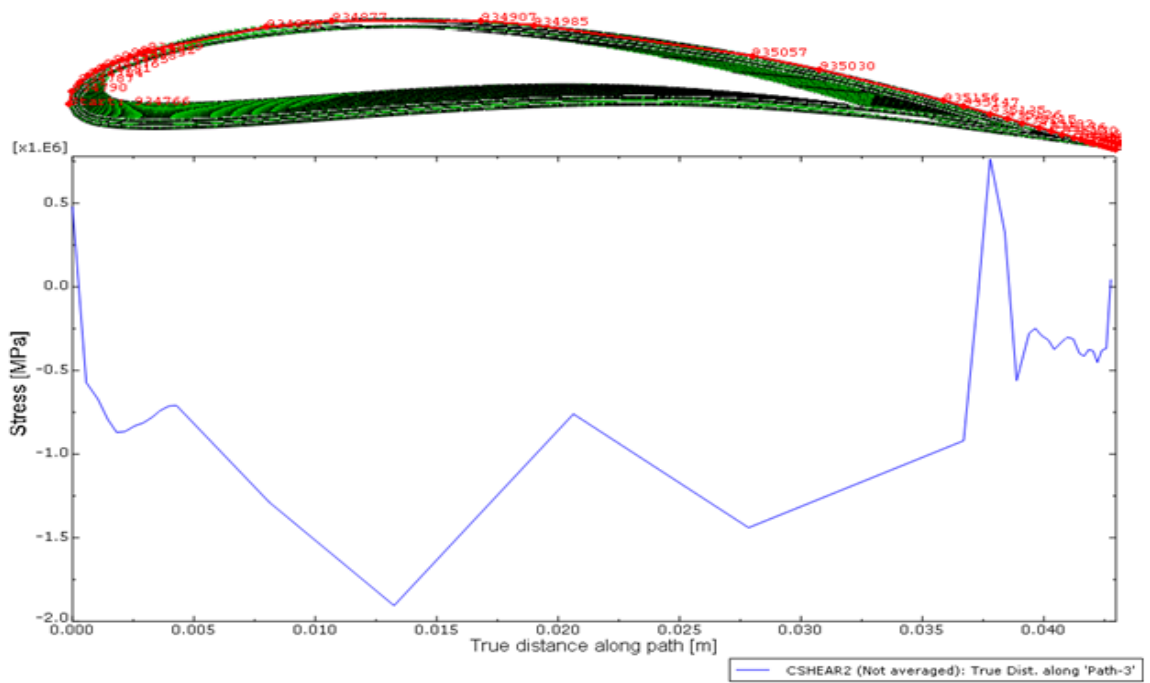


Figura 7.30 Andamento del taglio (CSHEAR2) sul dorso per t=150 s – Mo vs ZrB₂

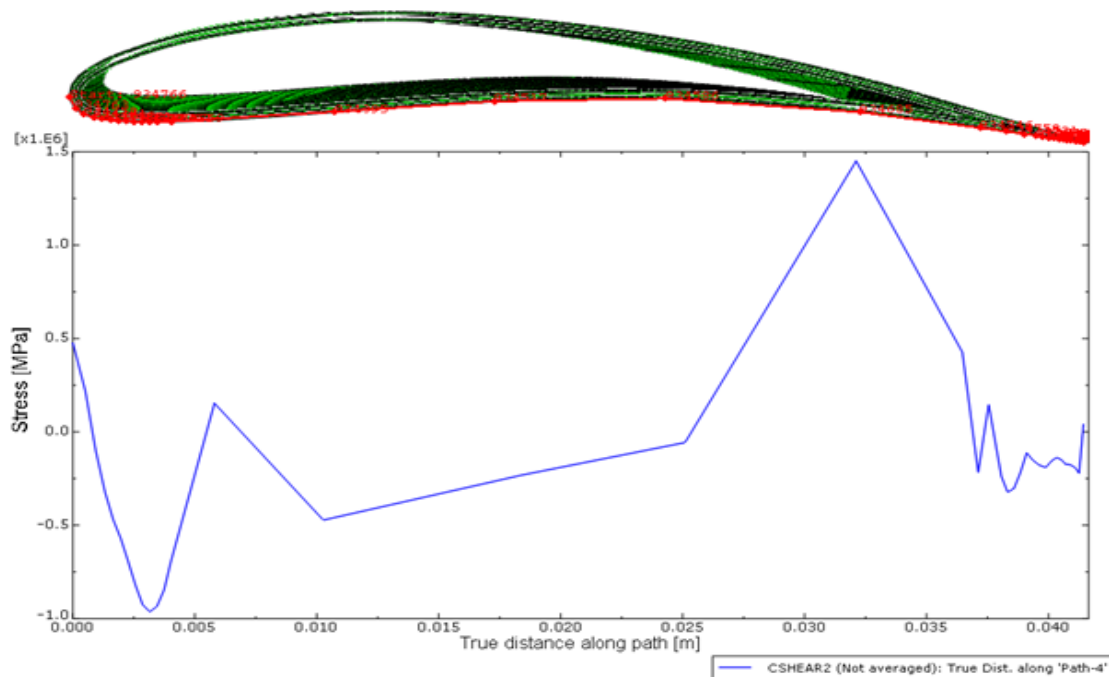


Figura 7.31 Andamento del taglio (CSHEAR2) sul ventre per $t=150\text{ s}$ – Mo vs ZrB_2

Per quanto riguarda l'interfaccia Mo vs ZrB_2 , le considerazioni da farsi sono molto simili a quanto visto per l'interfaccia Mo vs YPSZ.

Una volta analizzato il processo di riscaldamento, si valuta il comportamento del sistema modellizzato al raffreddamento. Ovviamente, in questo caso, non è quello termico il requisito più stringente, quanto l'insorgere di stati tensionali insopportabili. L'andamento della temperatura in funzione del tempo per tutto il processo di raffreddamento, valutata su nodi in diverse posizioni del modello, è mostrato nel grafico seguente (Figura 7.32):

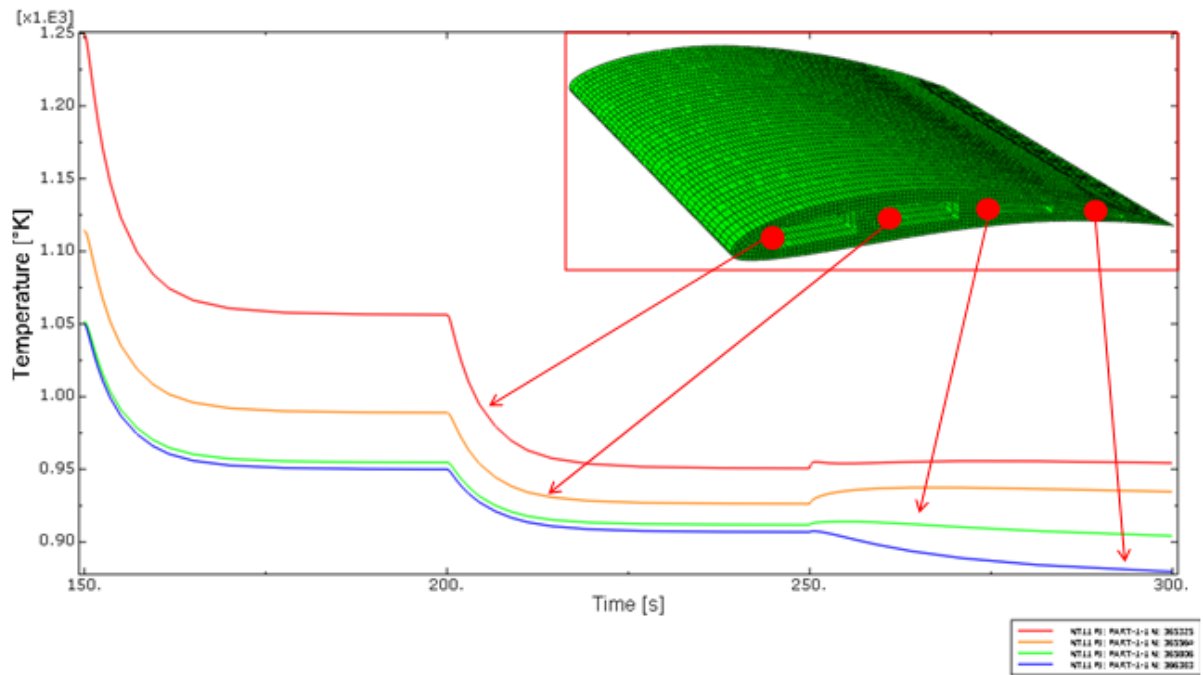


Figura 7.32 Andamento della temperatura in funzione del tempo – CMSX-4

Dagli andamenti risulta chiaro come il raffreddamento sia stato simulato con 3 successivi step temporali separati in cui si è andati a variare (ovviamente diminuendolo) il flusso entrante ma soprattutto si è fatto variare il coefficiente di scambio per quanto riguarda il fenomeno di convezione: nei primi due step è stato impostato un coefficiente di scambio tipico della convezione forzata, nell'ultimo è stato ipotizzato lo scambio in convezione naturale. I nodi in cui sono stati computati gli andamenti mostrati, sono stati scelti (come già fatto in precedenza) rispettivamente a partire dalla zona in prossimità del bordo d'attacco per finire in prossimità del bordo d'uscita. Si nota come, per tutte le posizioni nodali considerate, durante i primi due step temporali (150-250 s), la temperatura vada via via diminuendo, fino ad arrivare al terzo e ultimo step (250-300 s): in questi istanti per quanto riguarda la zona del bordo d'attacco (curva ROSSA) si vede come la temperatura tenda a risalire lievemente, per poi stabilizzarsi, in queste condizioni, quindi, il bordo d'attacco non riesce a raffreddarsi nel tempo dell'analisi (50 secondi dallo spegnimento del raffreddamento forzato). Per le zone centrali a 1/3 e 2/3 (curve GIALLA e VERDE), la situazione è pressoché analoga, a temperature globalmente più basse. Per la zona del bordo d'uscita invece (CURVA BLU) si notano temperature più basse e un raffreddamento naturale che comincia ad essere apprezzabile, nel tempo a disposizione.

Si può intuire inoltre come nel tempo la distribuzione di temperatura tra le diverse zone della paletta tenda a divenire più omogenea, in virtù anche del contributo degli strati di molibdeno alla conducibilità nel piano del rivestimento.

Questo fenomeno può essere meglio identificato se si procede ad una visualizzazione della temperatura ai vari istanti significativi del raffreddamento:

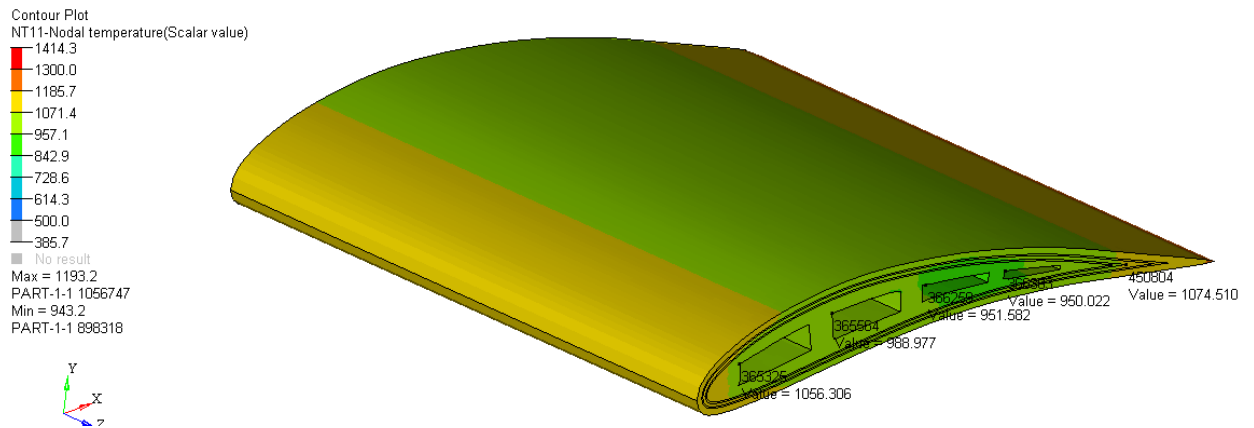


Figura 7.33 Campo di temperatura per t=200s

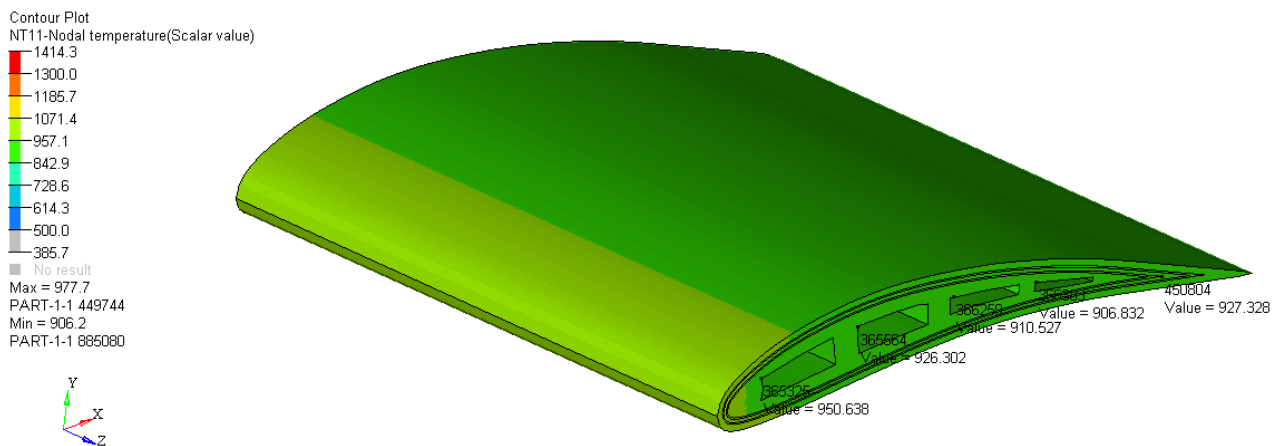


Figura 7.34 Campo di temperatura per t=250s

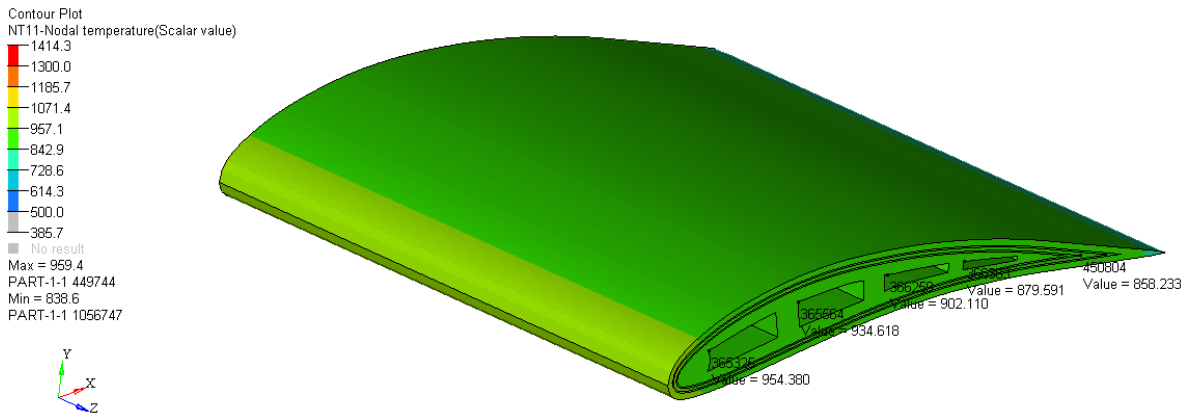


Figura 7.35 Campo di temperatura per t=300s

Gli andamenti di temperatura al variare del tempo visti appena sopra confermano il fatto che il raffreddamento della paletta in aria calma rappresenta una condizione piuttosto gravosa dal punto di vista termico, essendo lo scambio e quindi la variazione di temperatura piuttosto modesta. Per quanto riguarda invece i due intervalli precedenti (150-200s), non si registrano anomalie particolari dal momento che la struttura si raffredda in maniera efficiente. Come già fatto nei casi precedenti si analizzano i risultati del modello dal punto di vista meccanico: viene mostrato, nei tre istanti temporali scelti, (e sullo stesso path) lo stato di sforzo all'interfaccia tra substrato e bond-coat (Figura 7.36):

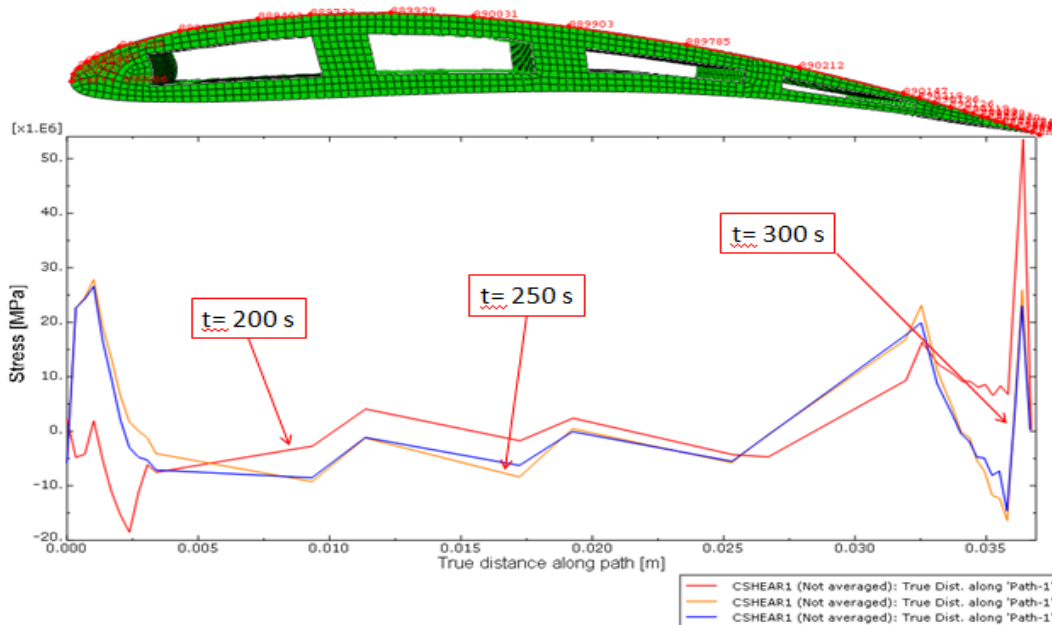


Figura 7.36 Taglio (CSHEAR1) sul dorso per t=200s/250s/300s – CMSX-4 vs Mo

Vediamo come, all'istante $t=200s$, lo sforzo (curva ROSSA) all'interfaccia presenta un certo andamento del tutto simile a quanto già visto in precedenza per $t=150s$. Negli istanti successivi invece si nota che l'andamento cambia (curva BLU e curva ARANCIO) soprattutto in corrispondenza dei picchi di stress alle estremità della pala, in particolare si intensifica lo stato tensionale al bordo di attacco e si riduce quello al bordo di uscita. Inoltre, il fatto che dal punto di vista termico la situazione cambi poco negli ultimi 50 s (da 250 s a 300 s), si può riscontrare anche negli andamenti degli sforzi di taglio che si sovrappongono praticamente. Per quanto riguarda invece il taglio nell'altra direzione (proiezione lungo Z globale), si nota che l'ordine di grandezza risulta trascurabile rispetto il taglio CSHEAR1. L'andamento, sul ventre viene riportato nella Figura 7.37

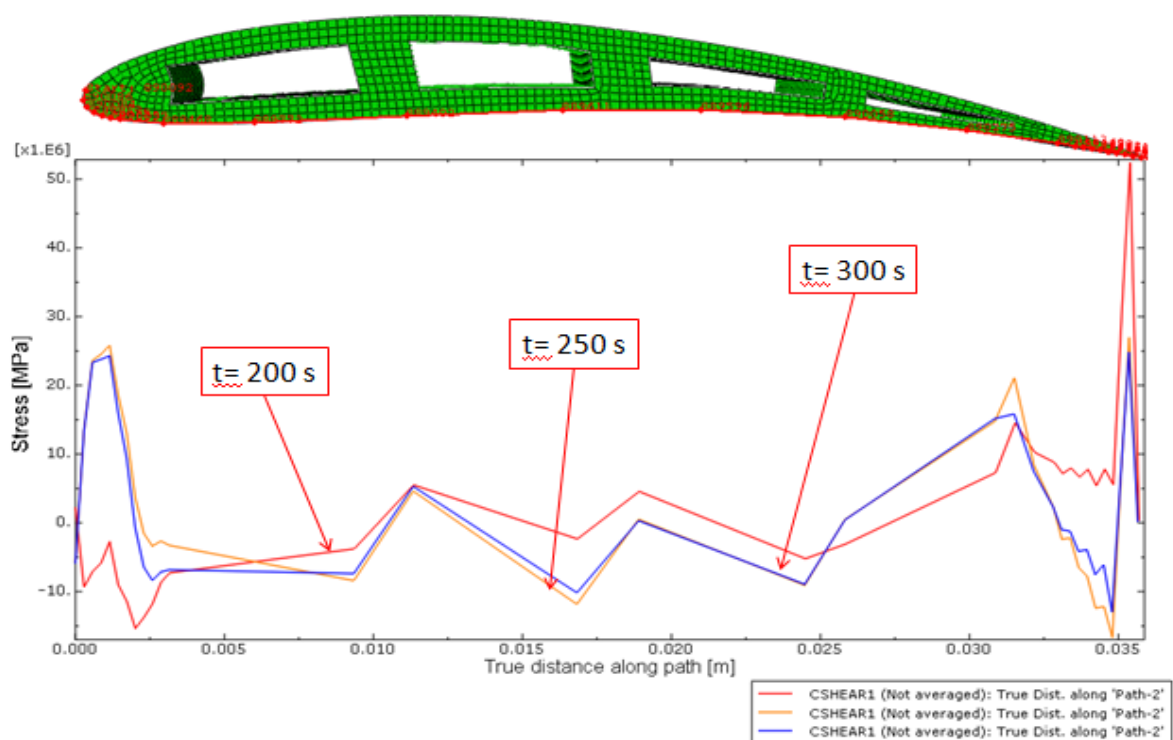


Figura 7.37 Taglio (CSHEAR1) sul ventre per $t=200s/250s/300s$ – CMSX-4 vs Mo

Analogamente, visualizzando lo stato di stress alle interfacce fra gli altri strati (Figg.7.38-7.41):

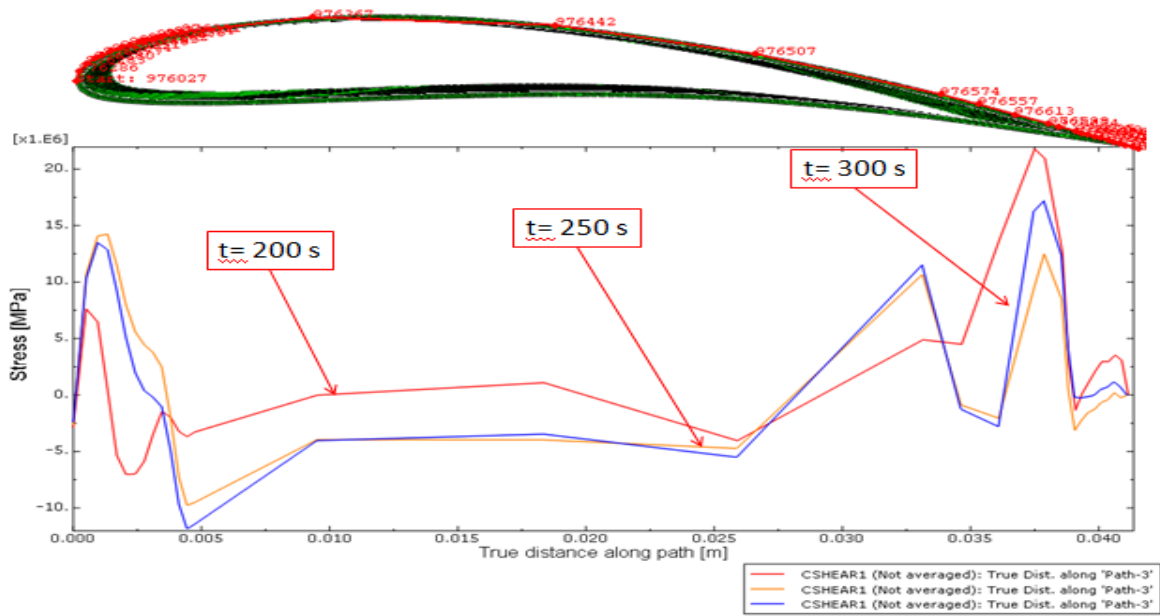


Figura 7.38 Taglio (CSHEAR1) sul dorso per $t=200$ s/ 250 s/ 300 s – Mo vs YPSZ

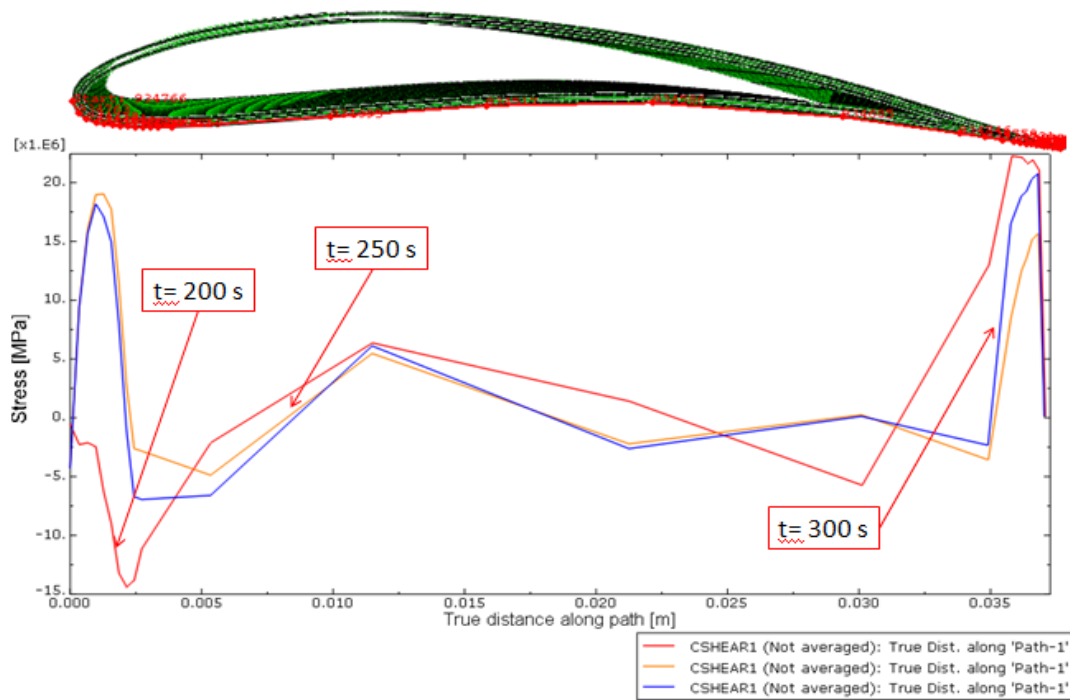


Figura 7.39 Taglio (CSHEAR1) sul ventre per $t=200$ s/ 250 s/ 300 s – Mo vs YPSZ

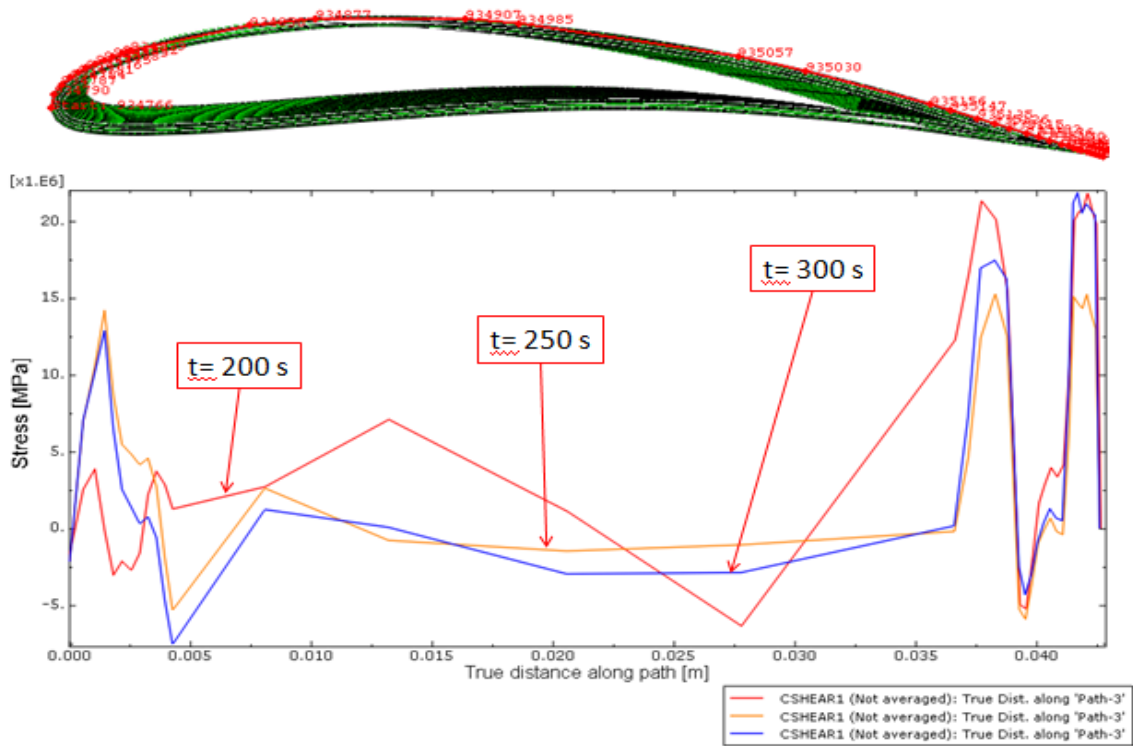


Figura 7.40 Taglio (CSHEAR1) sul dorso per t=200s/250s/300s – Mo vs ZrB₂

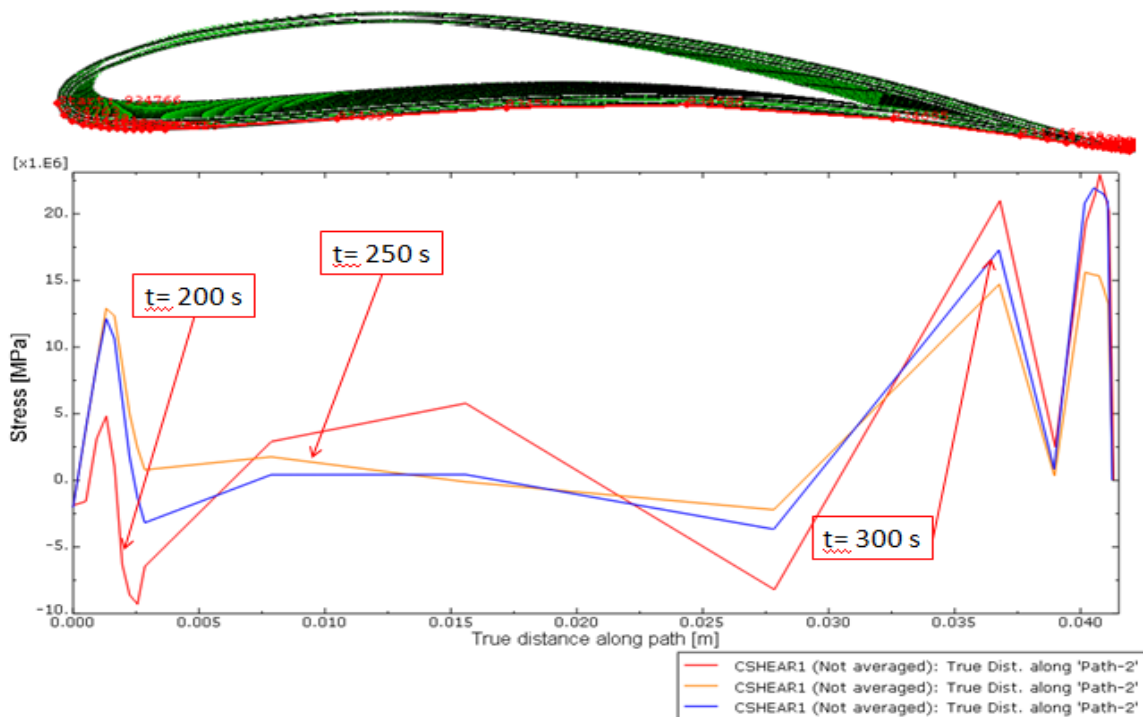


Figura 7.41 Taglio (CSHEAR1) sul ventre per t=200s/250s/300s – Mo vs ZrB₂

Dai grafici appena esposti si nota chiaramente come l'interfaccia più sollecitata sia certamente quella più interna. Per tutti gli strati, comunque, si assiste ad una globale diminuzione dello stato tensionale con uno spostamento nel tempo della zona più stressata.

Post-processing risultati: modello 2 (n°2 strati di YPSZ da 200µm).

In maniera analoga al caso illustrato precedentemente si procede al post-processing dei risultati derivanti dagli altri modelli costruiti.

Si modifica il layout della barriera incrementando la quantità di materiale isolante (PSZ). A tal fine si è aggiunto uno strato di zirconia (200µm), al solito accompagnata da un bond coat metallico di molibdeno (100µm). Si valuta quindi se questo incremento di PSZ porta ad un beneficio potenziale sulle prestazioni. Innanzitutto, viene considerato il transitorio e se, come nel caso precedente, si arriva in condizioni di stazionarietà (plateau) nel tempo a disposizione per il calcolo. Per verificare ciò, su dei nodi scelti in maniera casuale si monitora la temperatura al variare del tempo (Figura 7.42):

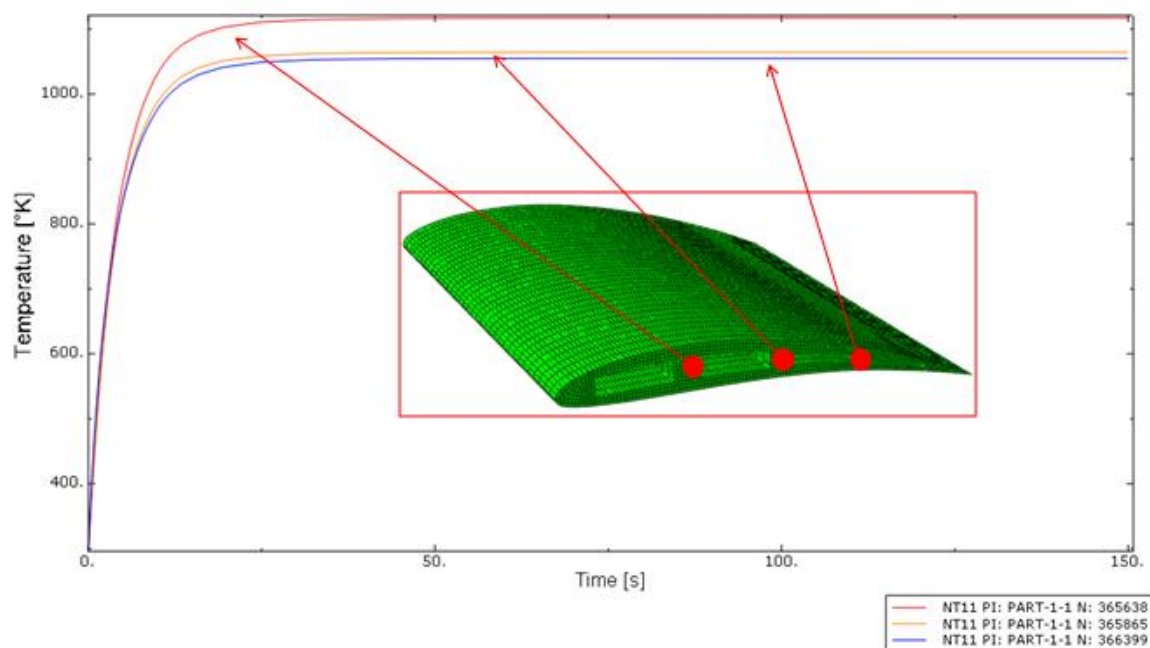
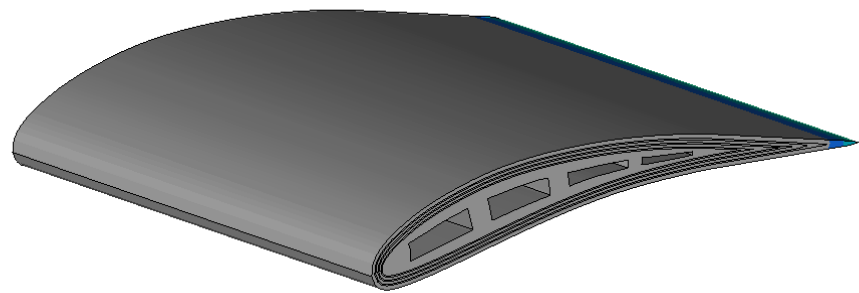
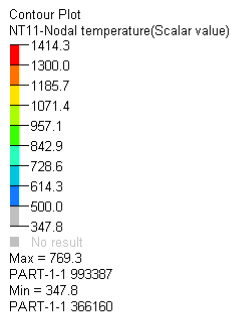


Figura 7.42 Andamento temperatura vs tempo

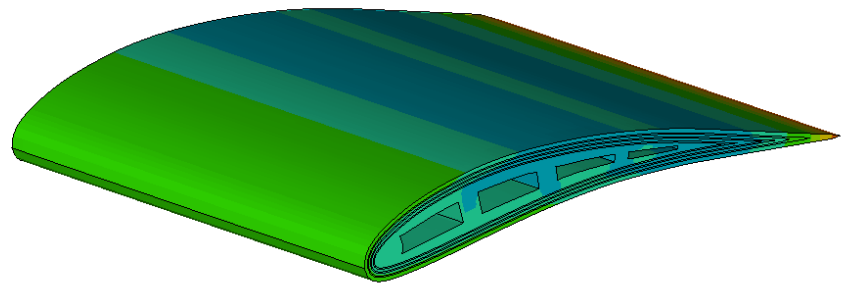
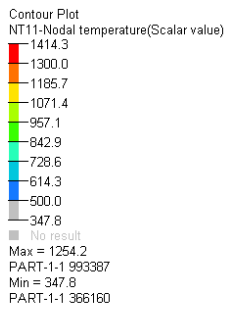
Come già visto in precedenza, il plateau si raggiunge dopo 50 s circa.

Si osserva quindi come evolve la simulazione in termini di temperatura: al solito, si parte da una condizione iniziale di temperatura imposta su tutto il modello di 300 K (Figg. 7.43-7.47):



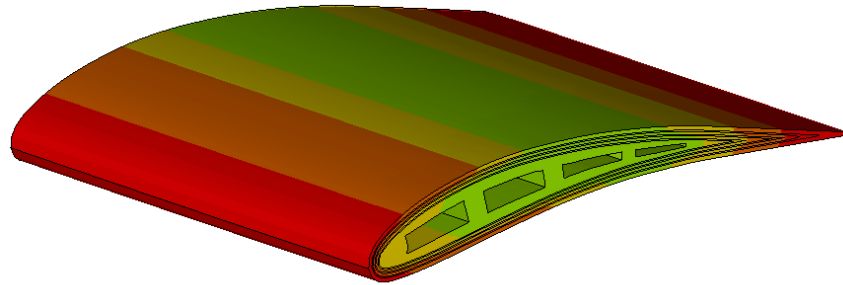
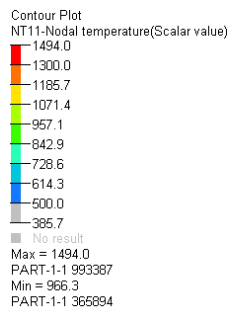
t = 0.5 sec

Figura 7.43 Campo di temperatura globale per t=0.5 sec



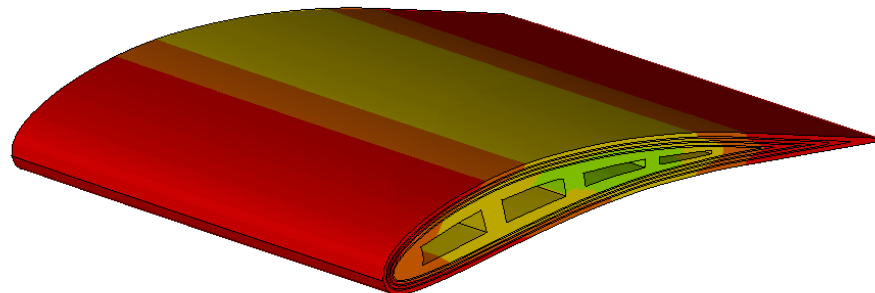
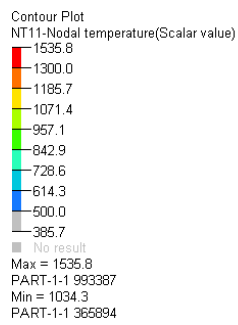
t = 3.0 sec

Figura 7.44 Campo di temperatura globale per t=3.0 sec



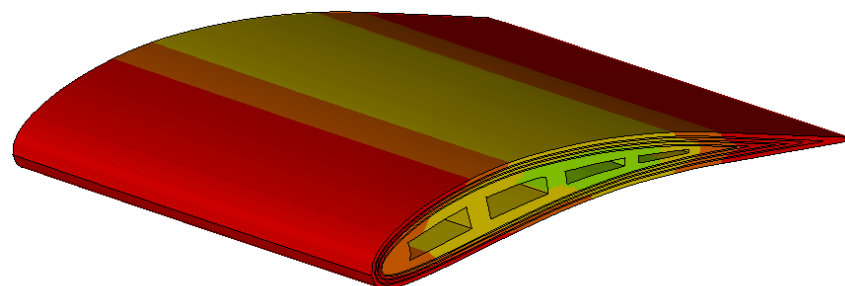
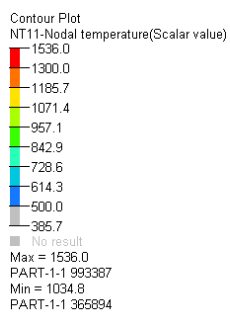
t = 10.0 sec

Figura 7.45 Campo di temperatura globale per t=10.0 sec



t = 50.0 sec

Figura 7.46 Campo di temperatura globale per t=50.0 sec



t = 150.0 sec

Figura 7.47 Campo di temperatura globale per t=150.0 sec

Si vede come, a partire da 50 s in poi la situazione resti praticamente invariata. Anche la temperatura massima raggiunta sullo strato esterno è pressoché identica al caso precedente (1536 K contro 1540 K).

Si analizza a questo punto la situazione relativa alla superlega in termini di temperatura massima raggiunta. Per facilitare la valutazione di questo aspetto, rispetto al caso base, si confronta la sola superlega riguardo alle due configurazioni viste fino ad ora (Figura 7.48):

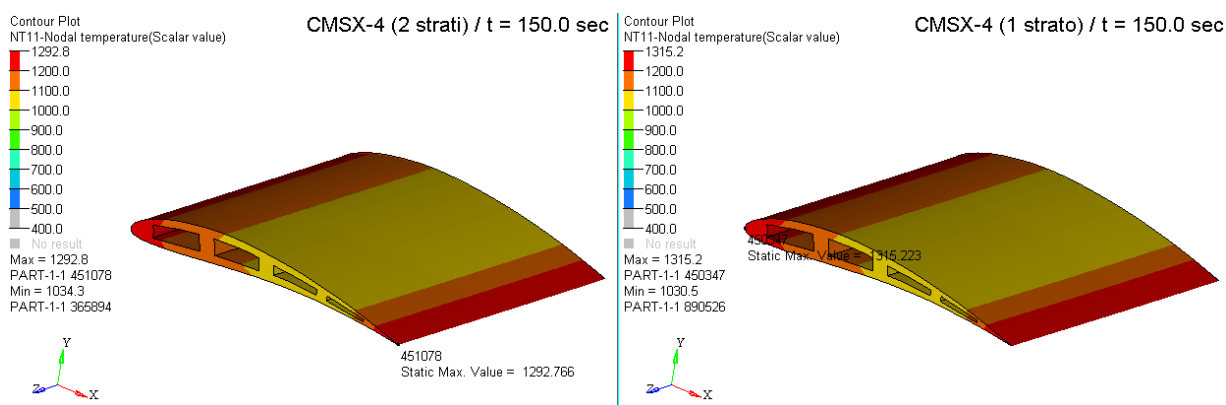


Figura 7.48 Campo di temperatura (CMSX-4) per $t=150.0$ sec

Come si vede dal confronto, l'effetto del doppio strato è testimoniato dalla diminuzione della temperatura massima registrata (1290 K a differenza dei 1315 K del caso base); inoltre si nota che il punto dove si raggiunge il massimo si sposta dal B.A. verso il B.U.

Si mostra, nel dettaglio, l'andamento della temperatura attraverso la TBC. Per farlo, al solito, si ricorre ad alcuni grafici sullo spessore (path) nelle zone termicamente critiche (bordo d'attacco e bordo d'uscita) (Figura 7.49):

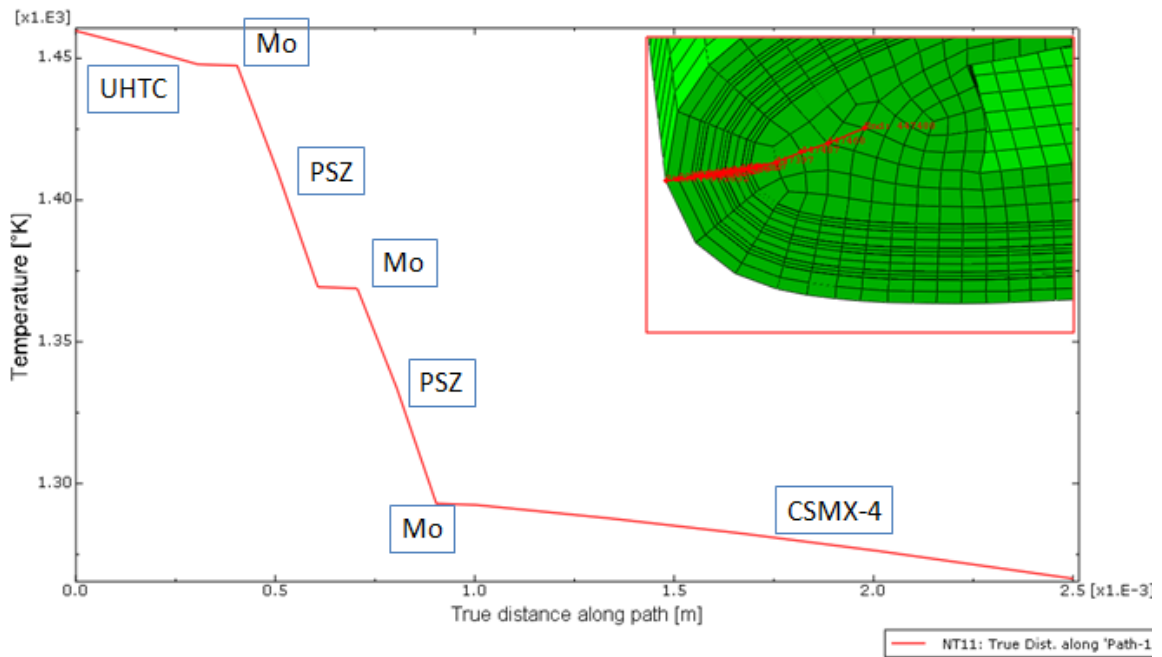


Figura 7.49 Andamento di temperatura lungo il path sulla distanza (B.A) – t = 150 s

Al solito, il grosso dell'abbattimento di temperatura si ha nei due strati di materiale ceramico (YPSZ). Inoltre, si vede come nella superlega man mano che ci si avvicina ai condotti di raffreddamento la temperatura diminuisce (come è logico che sia).

Allo stesso modo si procede per la zona del bordo di uscita (che risulta essere il punto più sollecitato dal punto di vista termico) (Figura 7.50). Le considerazioni sono analoghe a quanto visto sul bordo d'attacco in questo caso l'effetto dei canali di raffreddamento è molto meno evidente.

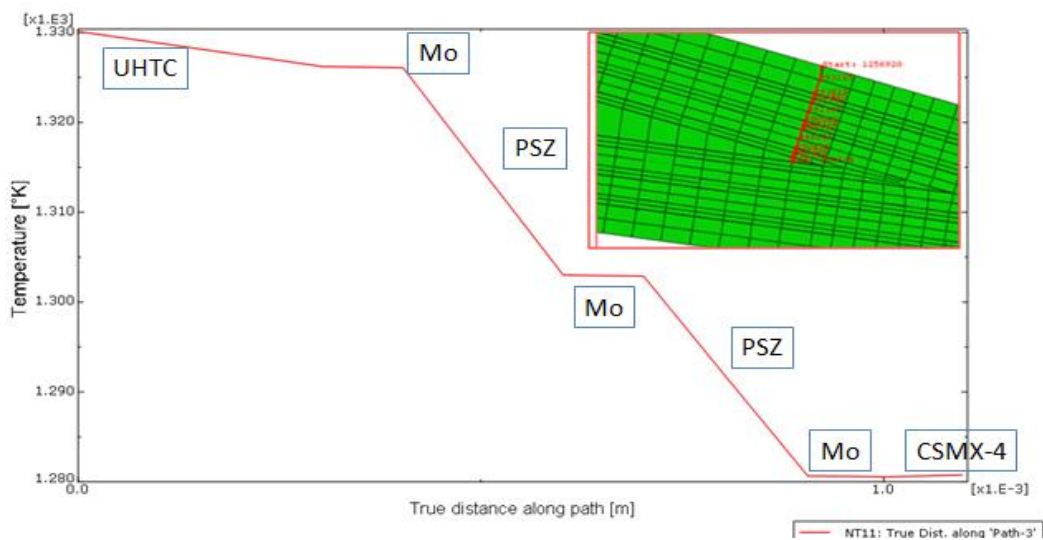


Figura 7.50 Andamento di temperatura lungo il path sulla distanza (B.U) – t = 150 s

Per valutare cosa accade dal punto di vista meccanico in questa nuova configurazione, al solito, si computano gli sforzi di taglio in corrispondenza delle varie interfacce (Fig. 7.51-7.56):

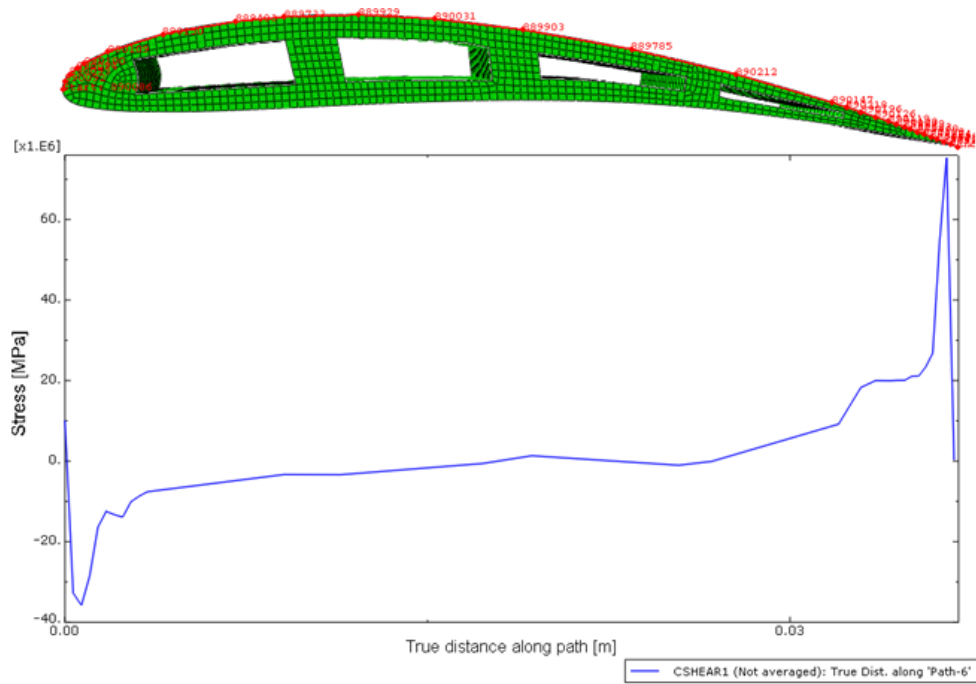


Figura 7.51 Taglio (CSHEAR1) lungo il path sul dorso per $t = 150$ s – CMSX-4 vs Mo

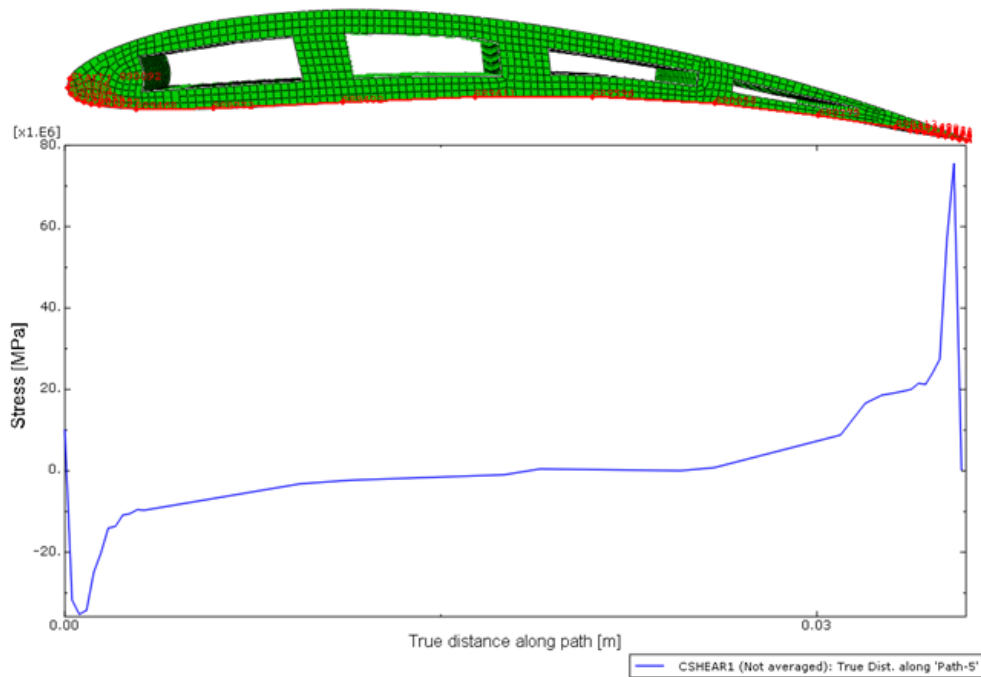


Figura 7.52 Taglio (CSHEAR1) lungo il path sul ventre per $t = 150$ s – CMSX-4 vs Mo

Come in precedenza, che gli sforzi di taglio CSHEAR2 lungo l'asse Z (lungo l'apertura della pala) sono praticamente trascurabili. Anche questa volta sono critiche le zone estremali della paletta. Andiamo ora a vedere, cosa accade all'interfaccia fra Molibdeno e PSZ (Figura 7.53 e Figura 7.54) e fra Molibdeno e ZrB₂ (Figura 7.55 e Figura 7.56):

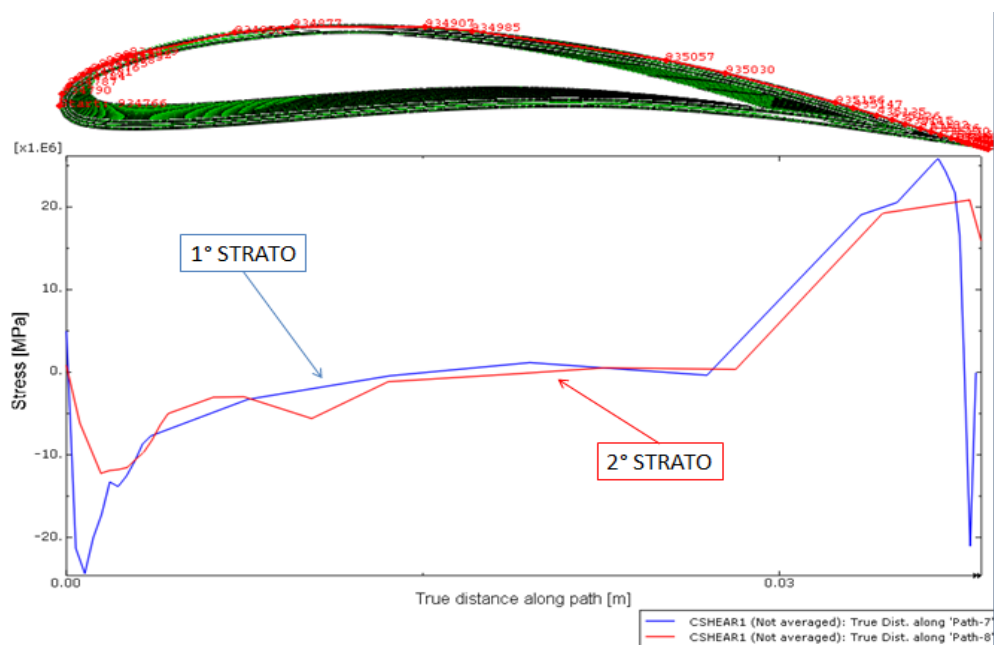


Figura 7.53 Taglio (CSHEAR1) lungo il path sul dorso per t = 150 s – Mo vs PSZ

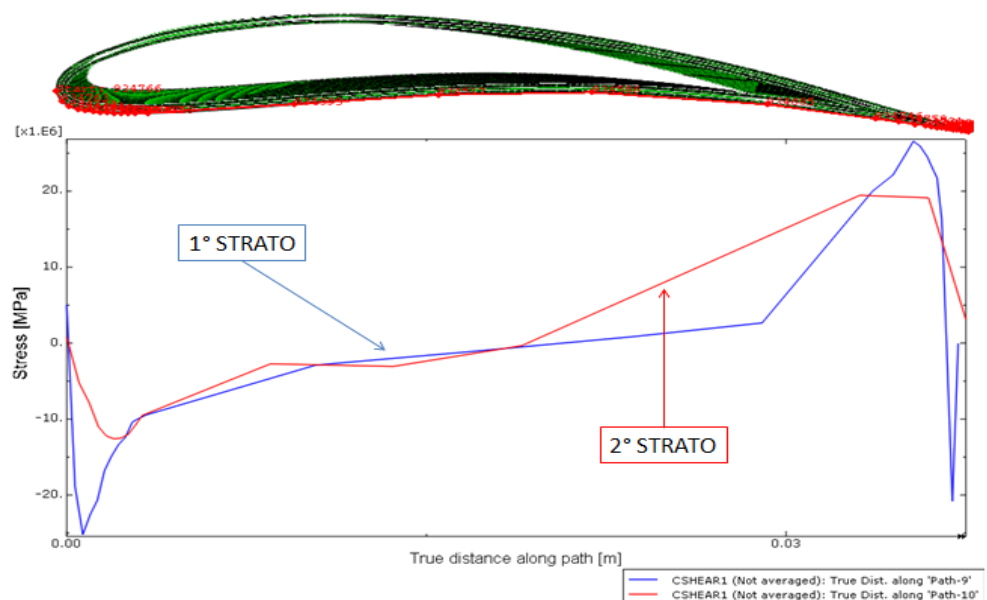


Figura 7.54 Taglio (CSHEAR1) lungo il path sul ventre per t = 150 s – Mo vs PSZ

Anche per le zone appena illustrate vale quanto detto in precedenza: le zone più interne sono sempre le più sollecitate.

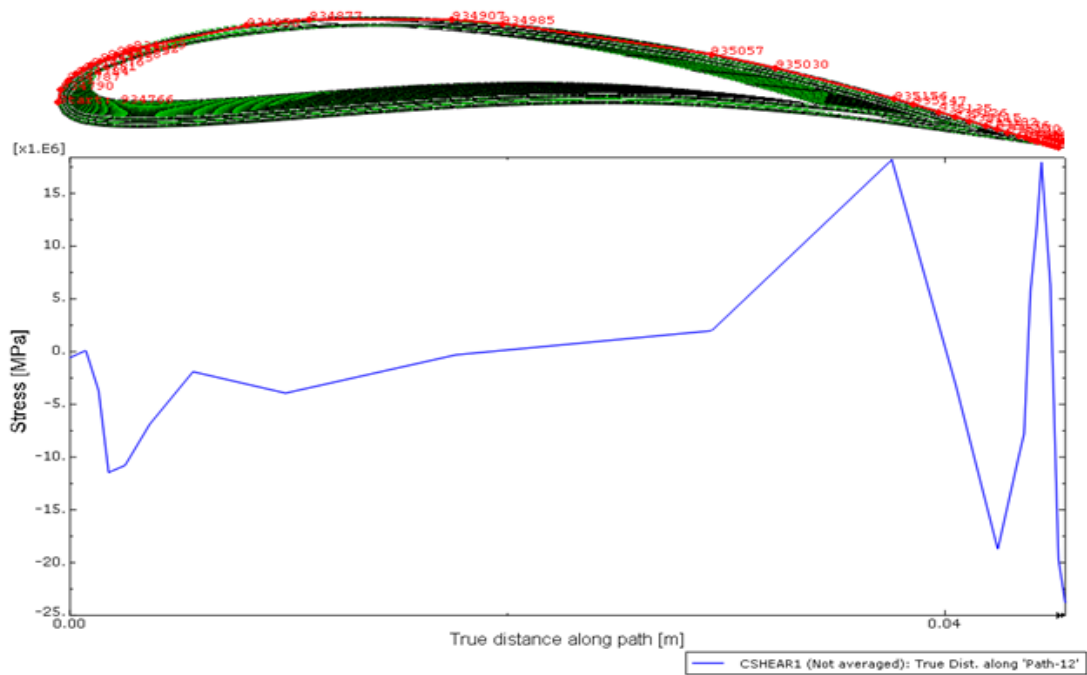


Figura 7.55 Taglio (CSHEAR1) lungo il path sul dorso per $t = 150$ s – Mo vs ZrB_2

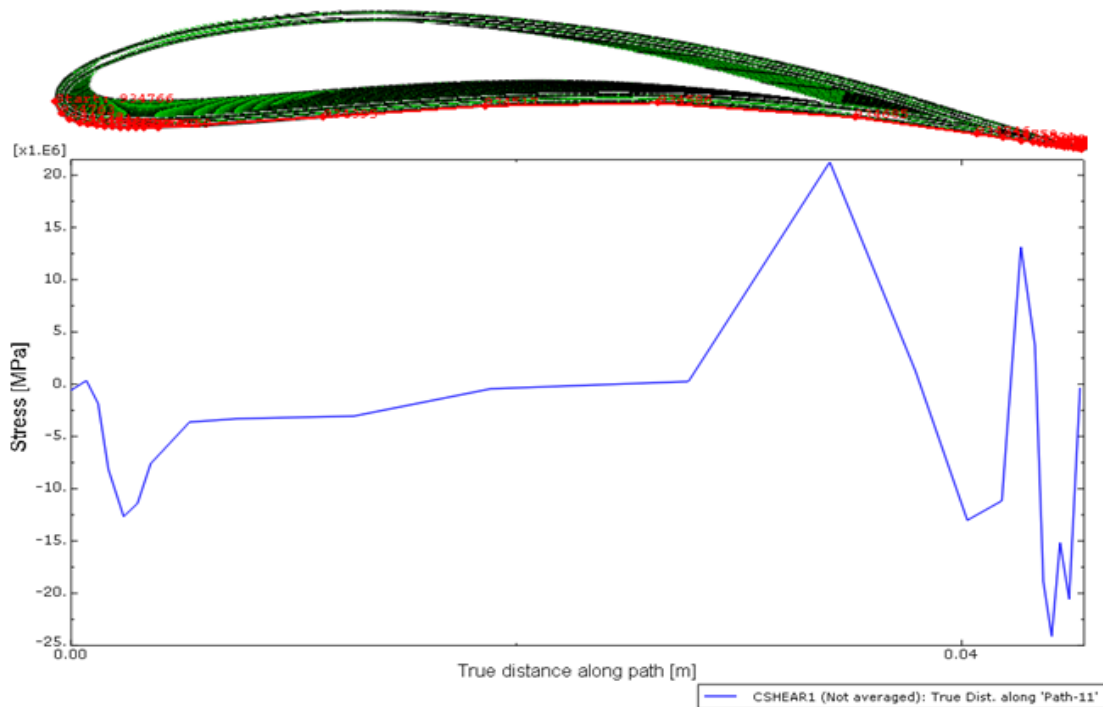


Figura 7.56 Taglio (CSHEAR1) lungo il path sul ventre per $t = 150$ s – Mo vs ZrB_2

Si vede che, la zona che risulta critica è quella che si trova a $\frac{3}{4}$ circa della corda del profilo, seguita dal bordo di uscita (CSHEAR1). Al solito, lo sforzo “principale” continua ad essere quello lungo la X (CSHEAR1 - proiezione sulla X) rispetto a quello in Z che risulta essere trascurabile (CSHEAR2) e quindi omettiamo l’andamento.

Terminata la fase di riscaldamento, si passa ora a vedere quali sono i risultati significativi per i 3 step (da 50 s l'uno) che simulano il raffreddamento della paletta.

Si osserva per prima cosa l'andamento della temperatura in funzione del tempo: al solito andando dal B.A. verso il B.U. L'andamento è riportato in Figura 7.57

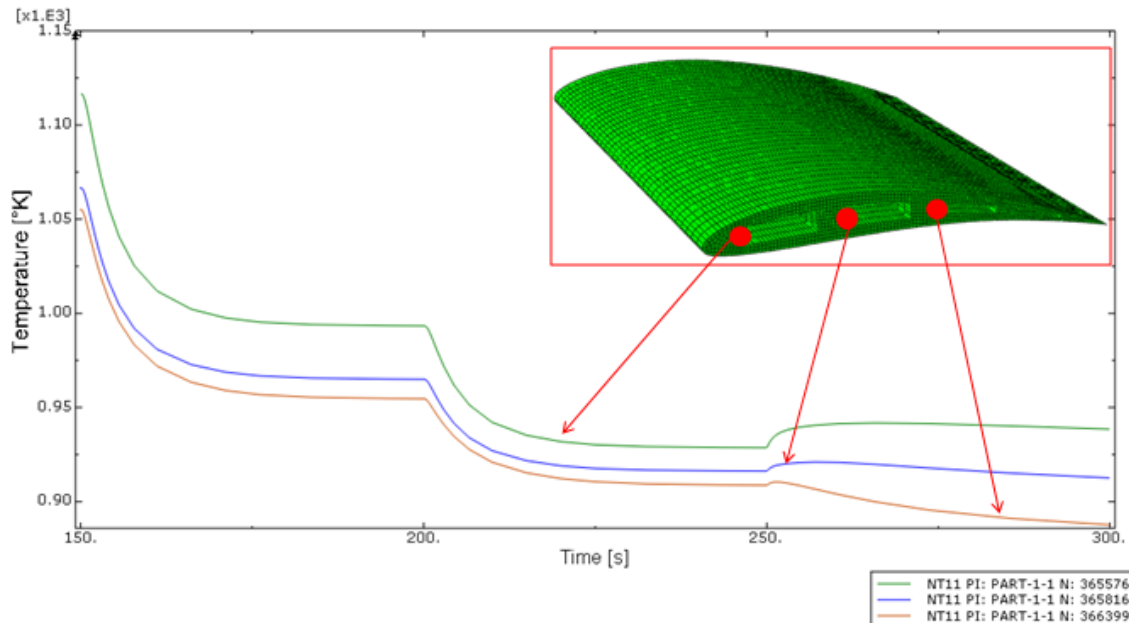


Figura 7.57 Andamento della temperatura al variare del tempo

Anche qui, si notano abbastanza chiaramente i 3 step temporali con i quali si simula il raffreddamento: è interessante notare che, come già visto in precedenza, per alcune zone della paletta (quelle dove il flusso entrante è maggiore) durante gli ultimi 50s la temperatura tende a salire (seppur in maniera trascurabile) piuttosto che scendere. Come già detto, questo comportamento rende conto del fatto che la convezione naturale non riesce a raffreddare in maniera efficiente la paletta, pur in presenza di flusso termico entrante diminuito. Infatti, per tutta la zona a ridosso del bordo di attacco, normalmente fortemente raffreddata dai canali interni (curve ARANCIO, BORDEAUX e VIOLA) si nota come la temperatura tenda a salire, mentre per la zona a ridosso del B.U. (curve BLU e VERDE) la temperatura tende a scendere. A questa componente va sommato, anche in questo caso, l'effetto del riscaldamento residuo da parte del rivestimento.

Per meglio visualizzare ciò che accade, si possono visualizzare graficamente sulla paletta i valori di temperatura ai vari istanti temporali significativi. Considerando, per semplificare il post-processing, solo la parte di superlega si ha:

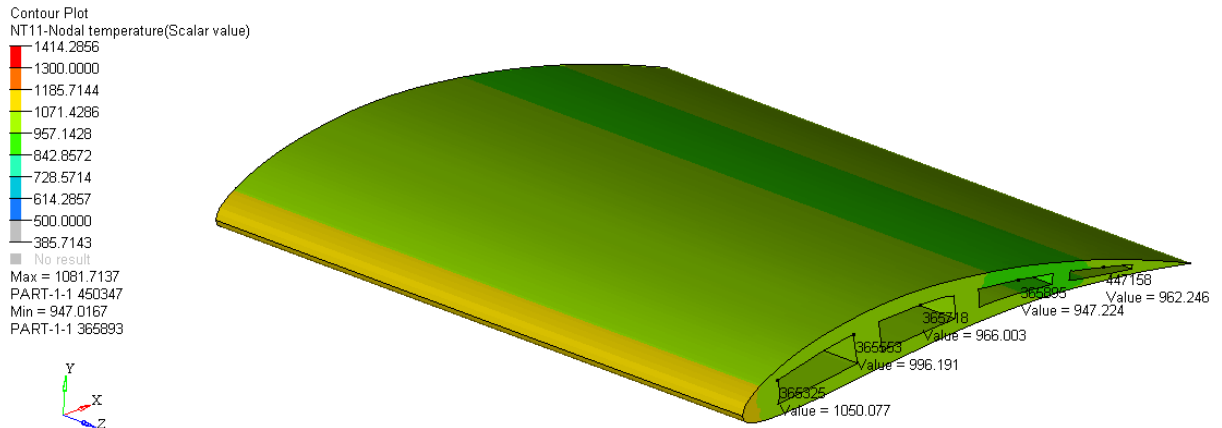


Figura 7.58 Andamento della temperatura per t=200s – CMSX-4

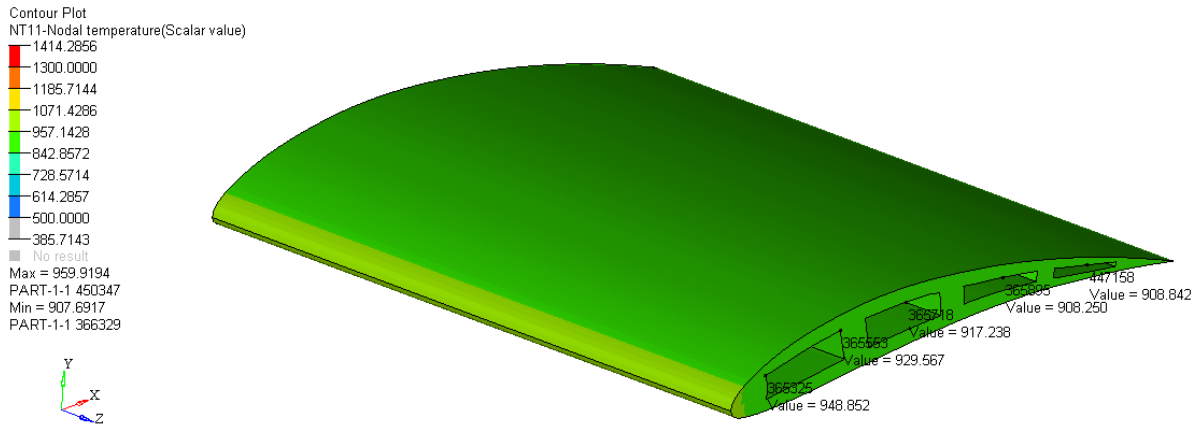


Figura 7.59 Andamento della temperatura per t=250s – CMSX-4

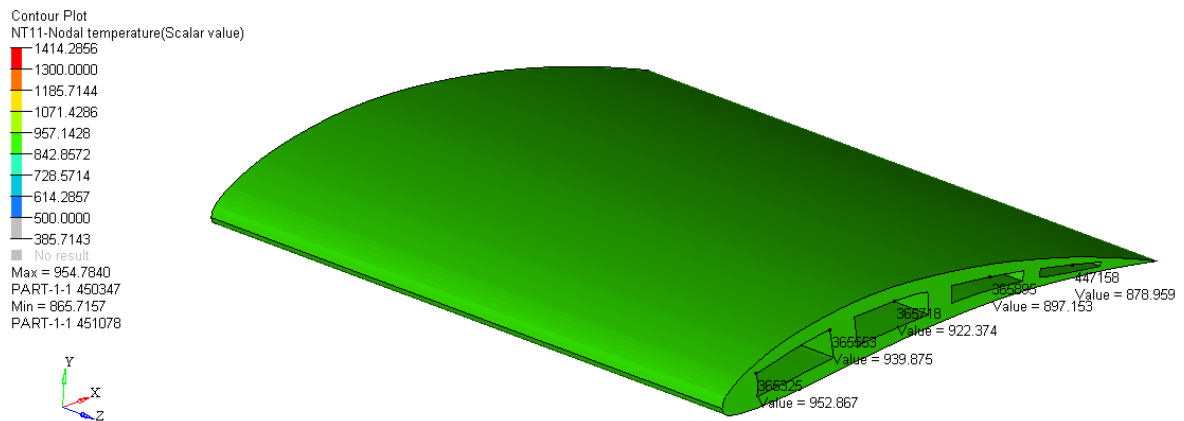


Figura 7.60 Andamento della temperatura per t=300s – CMSX-4

Dalle immagini, si conferma quanto già accennato sopra riguardo l'andamento disomogeneo della temperatura al variare del tempo durante i 150 s che simulano il processo di raffreddamento. Per analizzare lo stato tensionale alle varie interfacce durante il raffreddamento (non si sono riportati i valori del taglio lungo Z, trascurabili rispetto agli altri), e in particolare, considerando lo stesso path di nodi si traccia l'andamento del taglio per $t=200s, 250s$ e $300s$ dapprima tra substrato e bond-coat (Figura 7.61 e Figura 7.62):

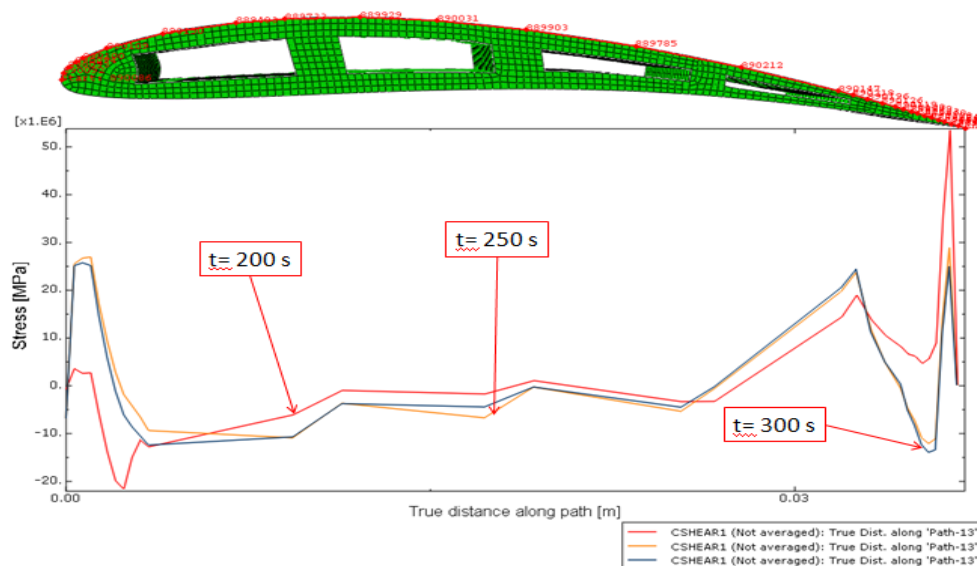


Figura 7.61 Taglio (CSHEAR1) sul dorso per $t=200s, 250s$ e $300s$ – CMSX-4 vs Mo

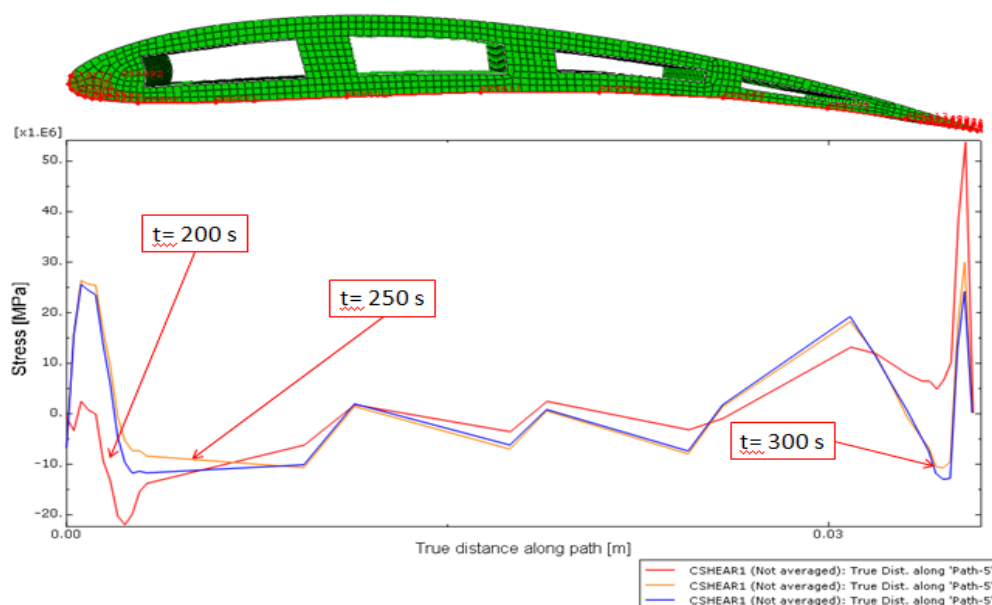


Figura 7.62 Taglio (CSHEAR1) sul ventre per $t=200s, 250s$ e $300s$ – CMSX-4 vs Mo

Si può vedere come, all'istante $t = 200s$ (curva ROSSA) si presenta una situazione in cui la zona più sollecitata è sul bordo di uscita del profilo. Nei due istanti successivi considerati $t = 250s$ (curva ARANCIO) e $t=300s$ (curva BLU), a divenire critico è il bordo di attacco, seppure

con intensità di sollecitazioni globalmente diminuite (comportamento analogo al modello base). Un comportamento simile, si manifesta all'interfaccia fra Mo e PSZ. Vengono riportati i soli sforzi all'interfaccia (ventre e dorso) per il primo strato di Mo, dal momento che per il secondo strato l'andamento risulta pressoché uguale seppur globalmente di minore intensità. In questo caso si ha (Figura 7.63 e Figura 7.64):

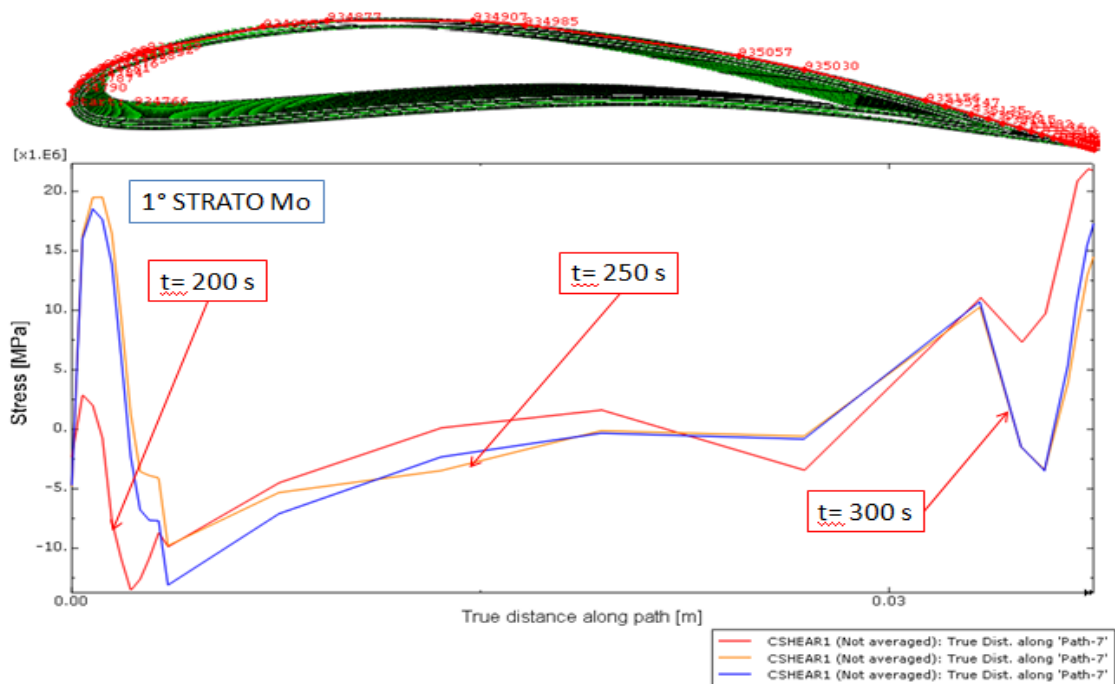


Figura 7.63 Taglio sul dorso per t=200s,250s e 300 s – Mo vs PSZ (1° strato)

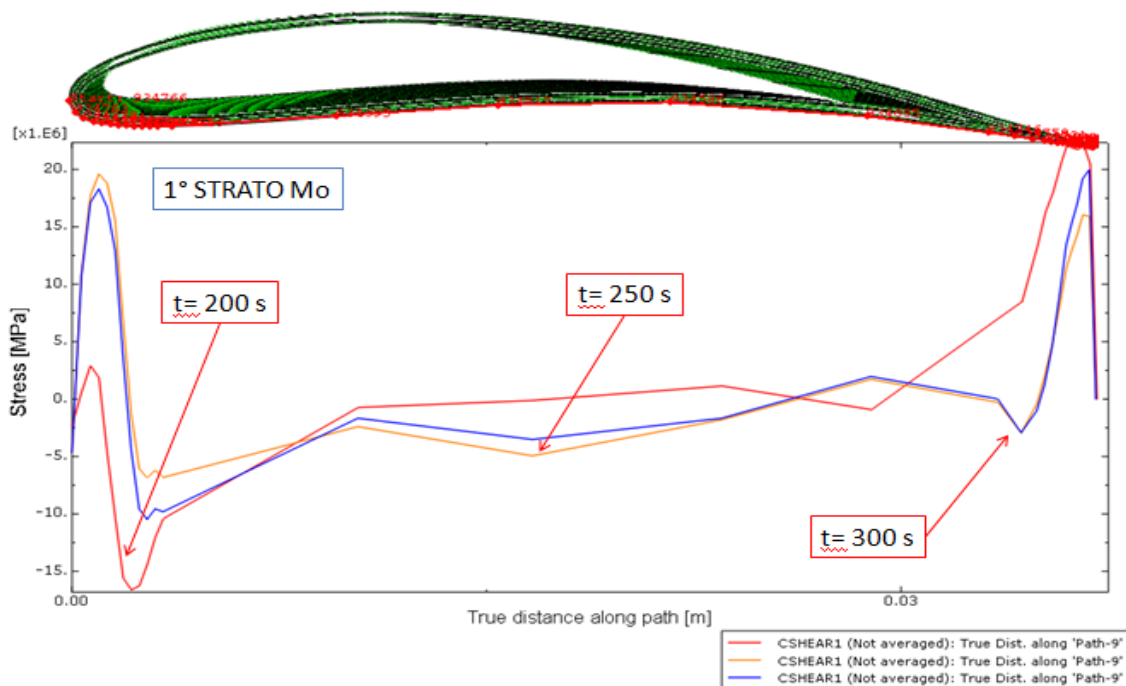


Figura 7.64 Taglio sul ventre per t=200s,250s e 300 s – Mo vs PSZ (1° strato)

Infine, sull'interfaccia più esterna cioè fra il bond coat metallico e lo strato di UHTC il taglio è quasi nullo nella prima metà della paletta B.A per poi mostrare forti discontinuità sulla zona posteriore (Figura 7.65 e Figura 7.66):

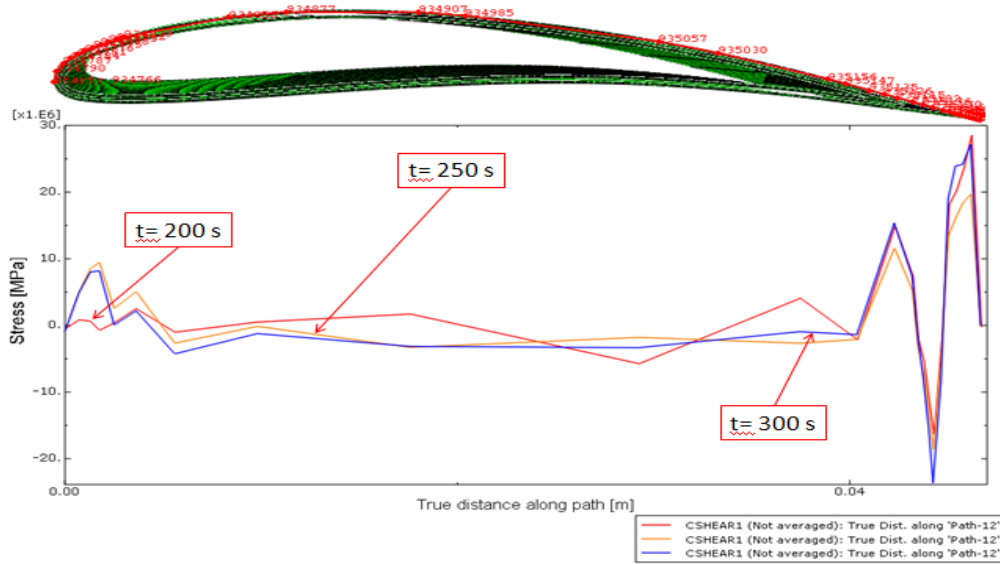


Figura 7.65 Taglio sul dorso per t=200s,250s e 300 s – Mo vs UHTC

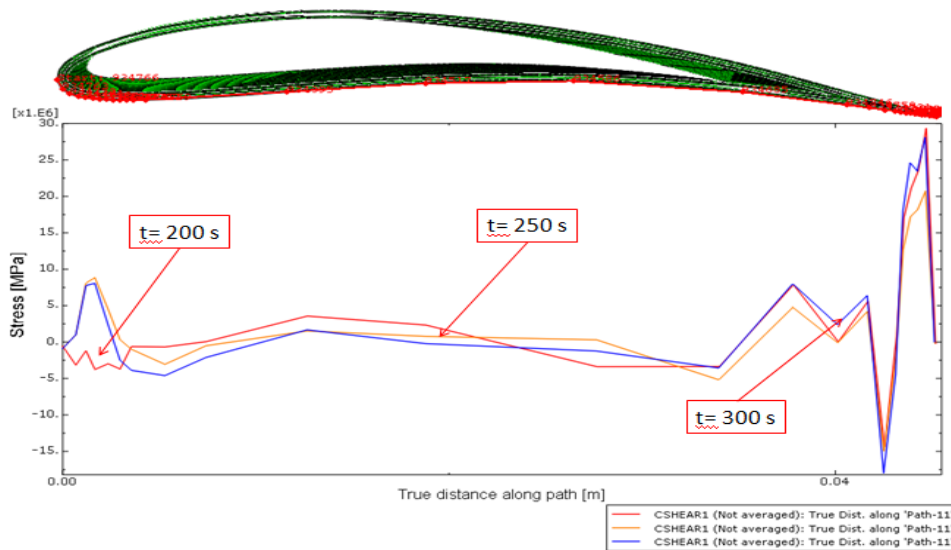
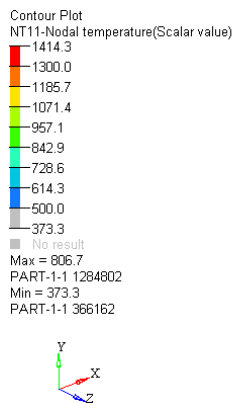


Figura 7.66 Taglio (CSHEAR1) sul ventre per t=200s,250s e 300 s – Mo vs UHTC

Post-processing risultati: modello 3 (n°2 strati di YPSZ da 100µm)

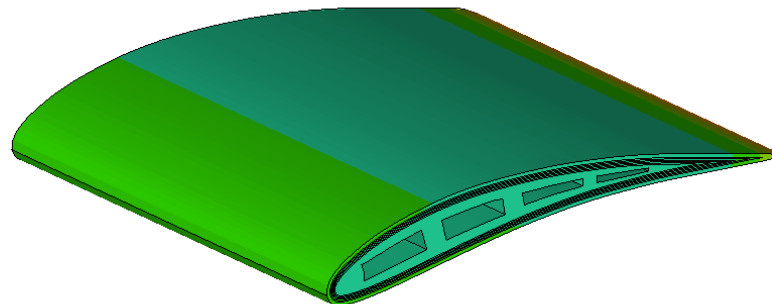
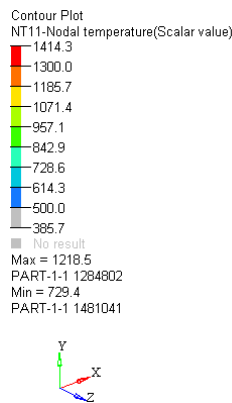
Nell'ultimo modello adottato, si è utilizzata la stessa "quantità" di isolante ceramico del caso 1 ma invece di andare a concentrare tutta la PSZ su un singolo strato da 200µm la si è suddivisa in due strati distinti da 100µm l'uno.

Per semplicità non si riporta l'analisi sull'insorgenza del plateau di temperatura (stato stazionario) per $t=50s$, perfettamente identica ai casi precedenti. Si mostrano, invece, gli andamenti delle temperature durante la fase di riscaldamento:



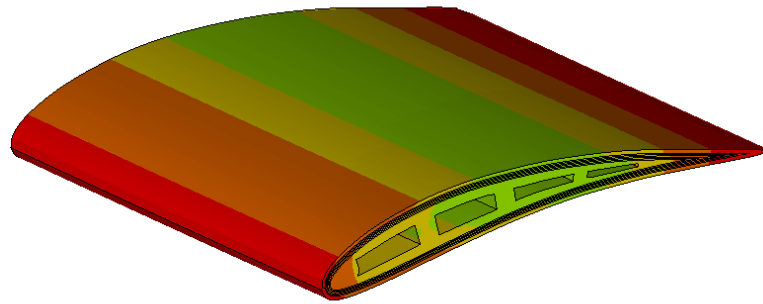
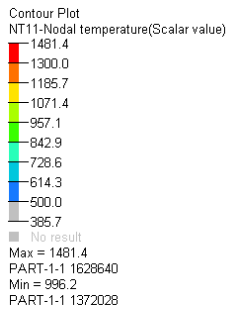
t = 0.5 sec

Figura 7.67 Campo di temperatura globale per t=0.5 sec



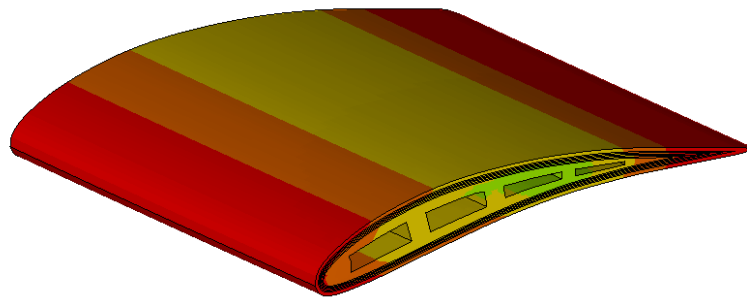
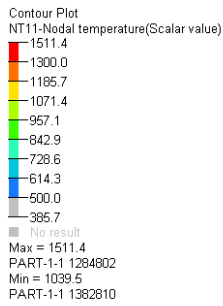
t = 3.0 sec

Figura 7.68 Campo di temperatura globale per t=3.0 sec



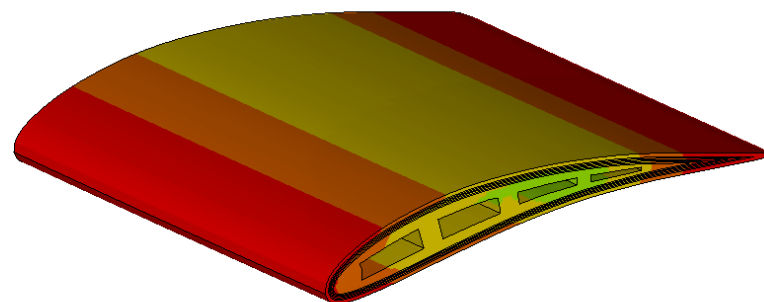
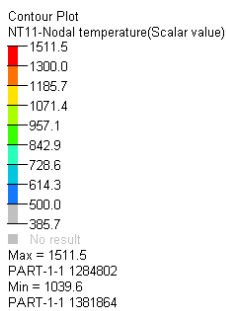
t = 10.0 sec

Figura 7.69 Campo di temperatura globale per t=10.0 sec



t = 50.0 sec

Figura 7.70 Campo di temperatura globale per t=50.0 sec



t = 150.0 sec

Figura 7.71 Campo di temperatura globale per t=150.0 sec

Si vede come, a partire da 50 s in poi la situazione resti praticamente invariata. Si nota inoltre come in questo modello (a parità di carichi termici e condizioni al contorno) la temperatura massima registrata sulla faccia esterna sia di circa 30 K inferiore rispetto agli altri casi.

Per quanto riguarda la superlega, si cercano eventuali differenze di temperatura rispetto al caso base, dove è stata utilizzata la stessa quantità di YPSZ seppur diversamente disposta sul modello di paletta. Per facilitare la valutazione di questo aspetto, rispetto al caso base, si confrontano sulla sola superlega le tre configurazioni analizzate finora (Figura 7.72):

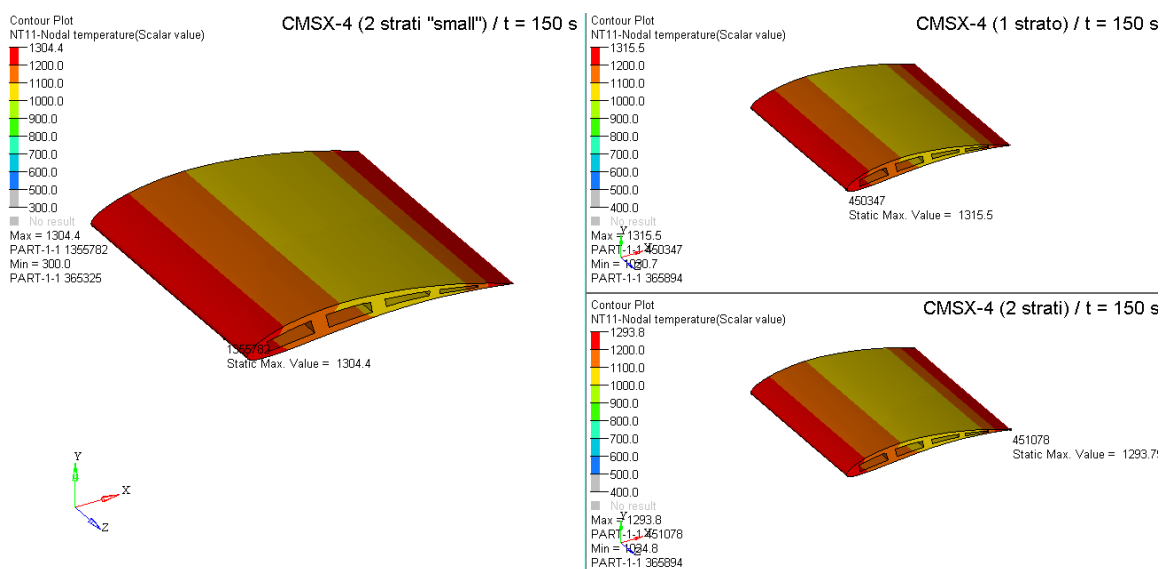


Figura 7.72 Campo di temperatura globale (CMSX-4) per $t=150.0$ sec

E' interessante notare come, anche utilizzando la stessa quantità di materiale ceramico (200 μm in totale), si può riscontrare alla fine della simulazione che la temperatura massima raggiunta sulla paletta risulti essere inferiore di circa 10 K rispetto al caso base (1 strato da 200 μm invece che 2 strati da 100 μm): questo fatto può essere spiegato considerando che le interfacce tendono, ad ostacolare la trasmissione di calore. L'andamento della temperatura attraverso il rivestimento è mostrato utilizzando al solito una visualizzazione lungo un path predefinito (Figura 7.73 e Figura 7.74).

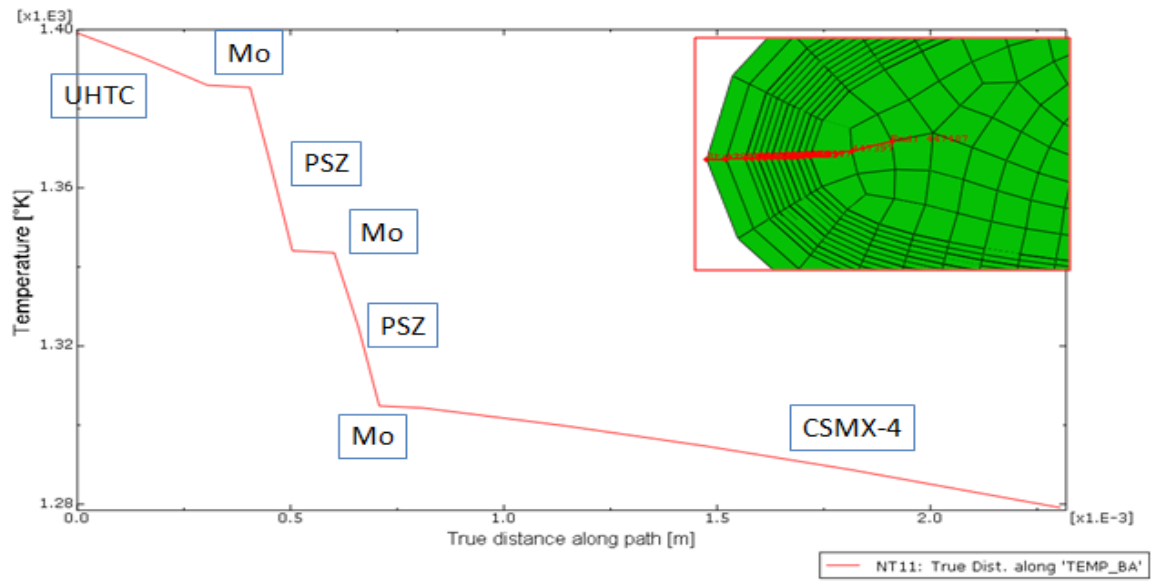


Figura 7.73 Andamento di temperatura lungo il path sulla distanza (B.A) – t = 150 s

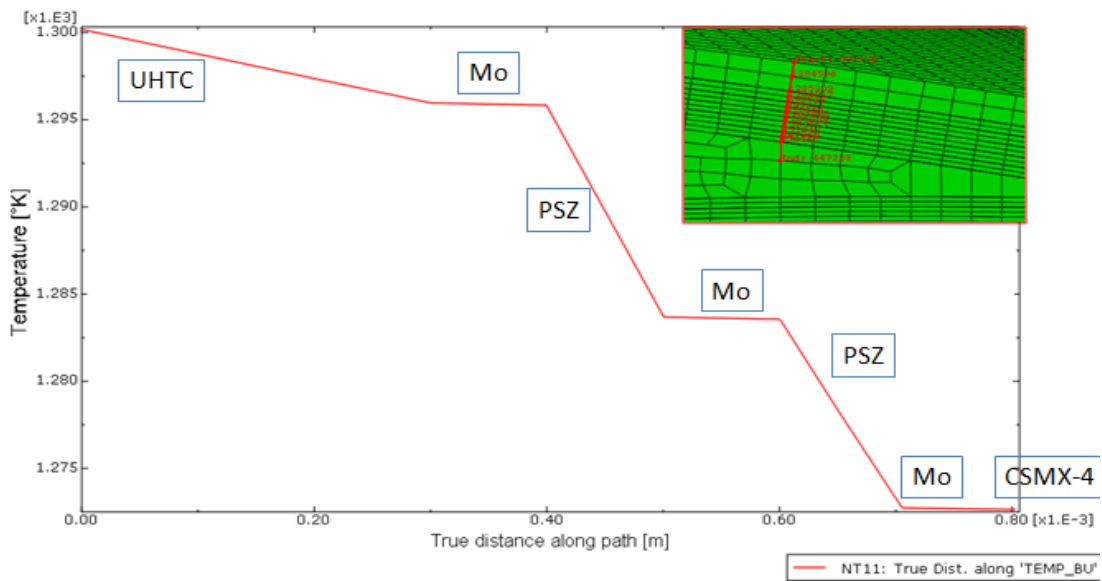


Figura 7.74 Andamento di temperatura lungo il path sulla distanza (B.U) – t = 150 s

Come nei casi precedenti si esamina finalmente l'andamento degli sforzi di taglio sia sul dorso che sul ventre alle varie interfacce. Per semplicità non sono stati riportati gli andamenti degli sforzi di taglio in direzione Z, anche in questo caso (come nei precedenti) trascurabili:

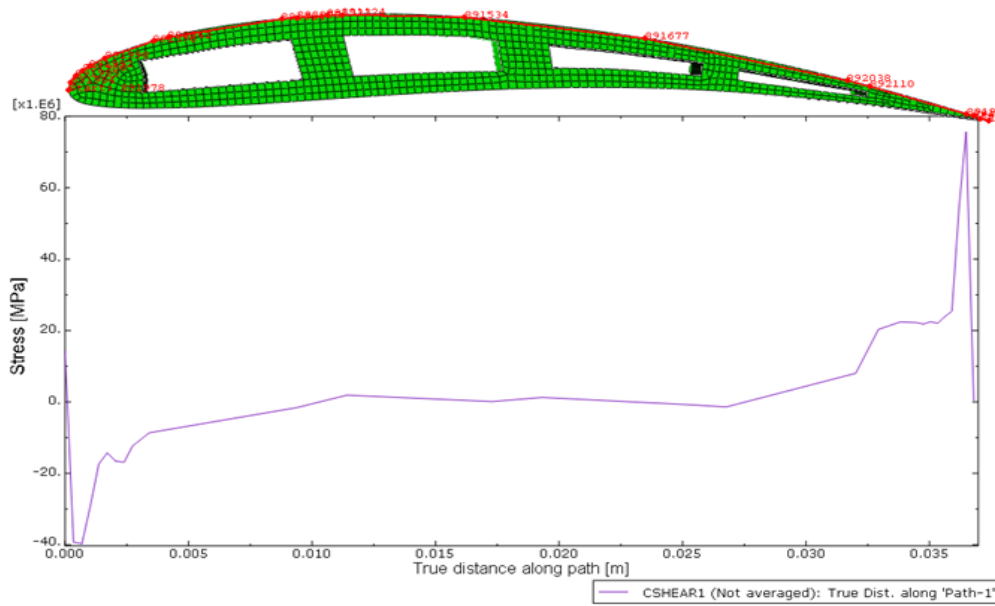


Figura 7.75 Taglio (CSHEAR1) sul dorso per t=150s – CMSX-4 vs Mo

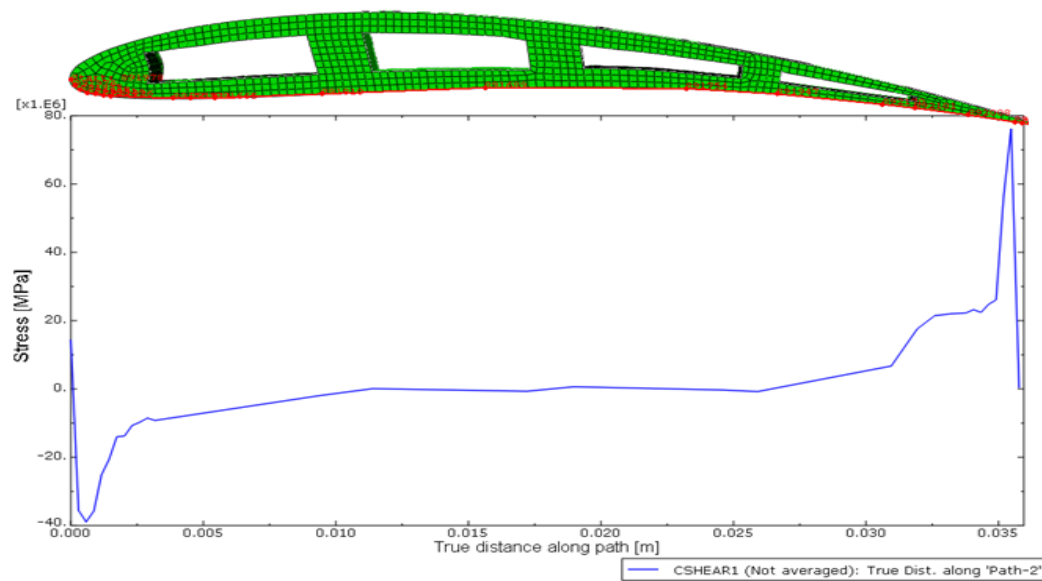


Figura 7.76 Taglio (CSHEAR1) sul ventre per t=150s – CMSX-4 vs Mo

Al solito, si registra il picco di sforzi di taglio in corrispondenza delle zone anteriore e posteriore del profilo con circa le stesse intensità. Di seguito si mostrano sforzi di taglio, all'interfaccia fra *bond coat* e strato isolante e infine fra *bond coat* e antiossidante. Si sono trascurati i tagli lungo Z, per ovvie ragioni:

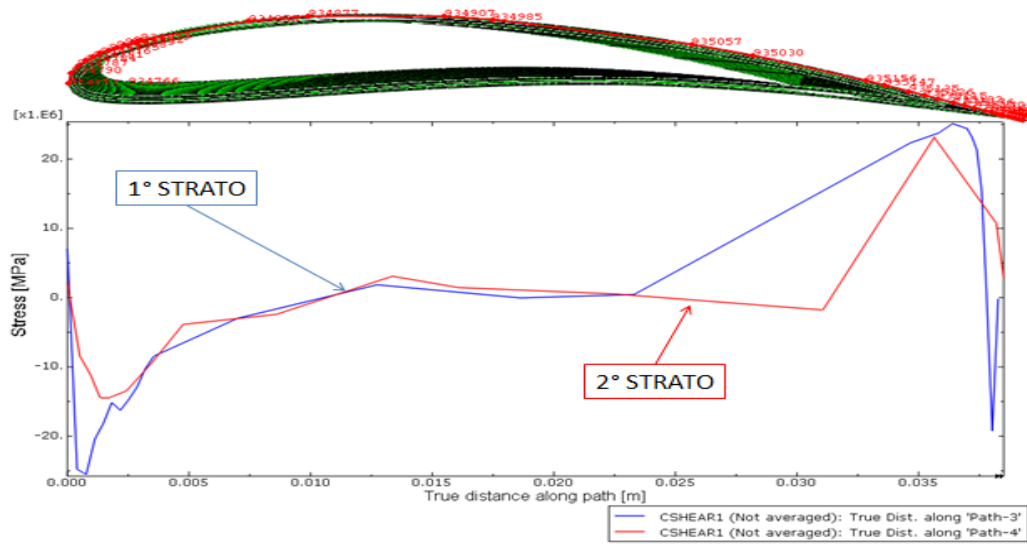


Figura 7.77 Taglio (CSHEAR1) sul dorso per t=150s – Mo vs PSZ

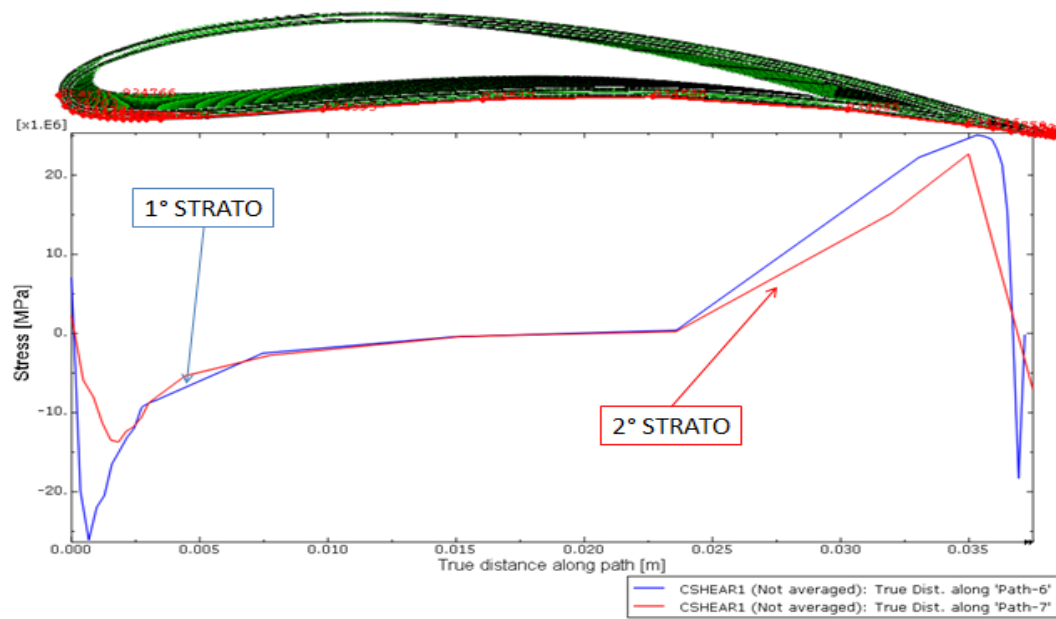


Figura 7.78 Taglio (CSHEAR1) sul ventre per t=150s – Mo vs PSZ

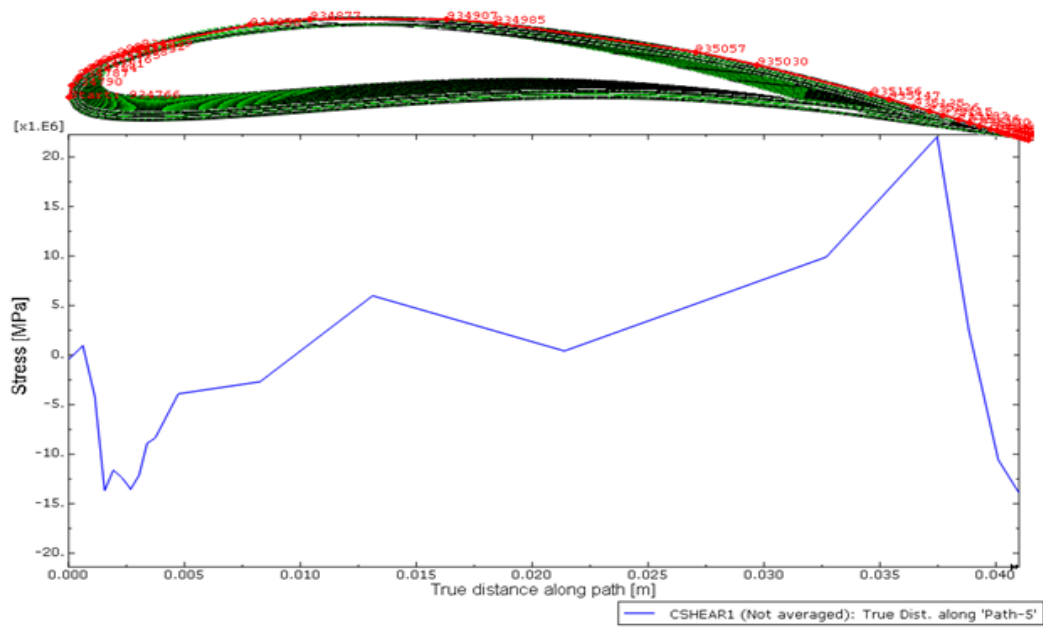


Figura 7.79 (CSHEAR1) sul dorso per t=150s – Mo vs UHTC

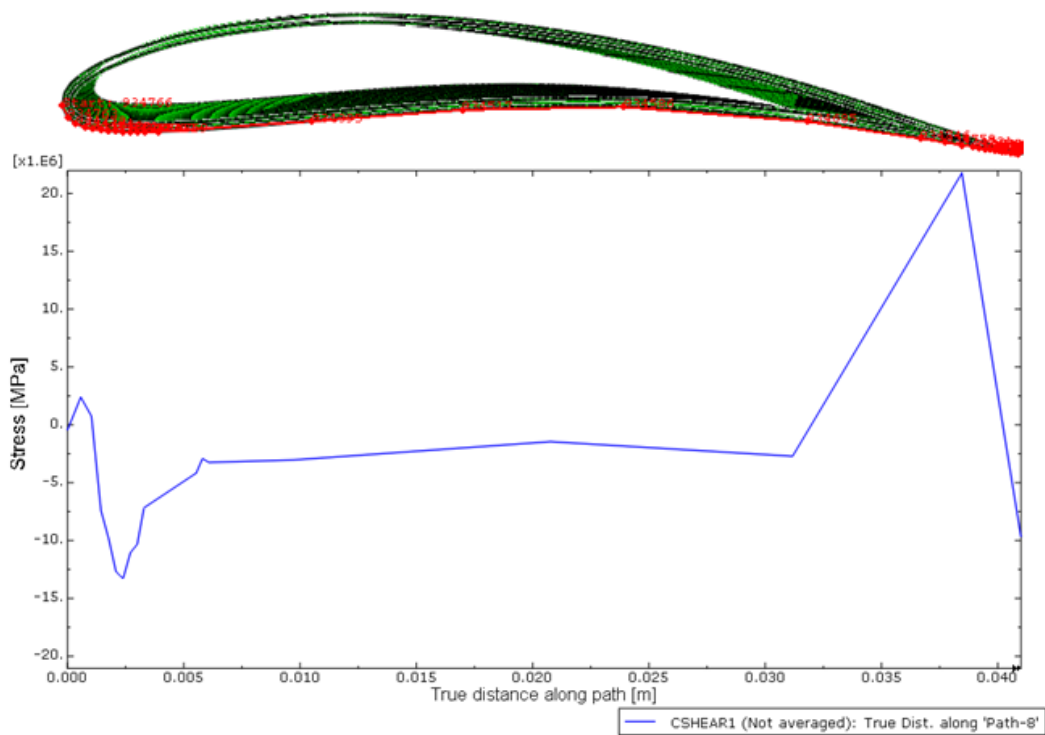


Figura 7.80 (CSHEAR1) sul ventre per t=150s – Mo vs UHTC

Dall'analisi dei risultati, si nota che al solito si hanno gli sforzi di taglio più intensi in corrispondenza del bordo di uscita per gli strati più interni mentre, man mano che ci si

allontana verso la superficie esterna, il picco di stress si sposta verso il punto di freccia massima. Inoltre, come negli altri casi, negli strati più esterni l'intensità del taglio tende a diminuire: questo ci porta a evidenziare che la zona più critica risulta essere proprio a ridosso della paletta, nella zona posteriore. Per semplicità non si riporta l'analisi sull'andamento del raffreddamento della pala da $t = 150-300$ dal momento che il comportamento, anche in questo caso risulta essere perfettamente identico ai casi precedenti. Gli andamenti sulla paletta, durante il raffreddamento sono esposti di seguito (Figure 7.81-7.82), per gli istanti $t = 200$ s, 250 s e 300 s:

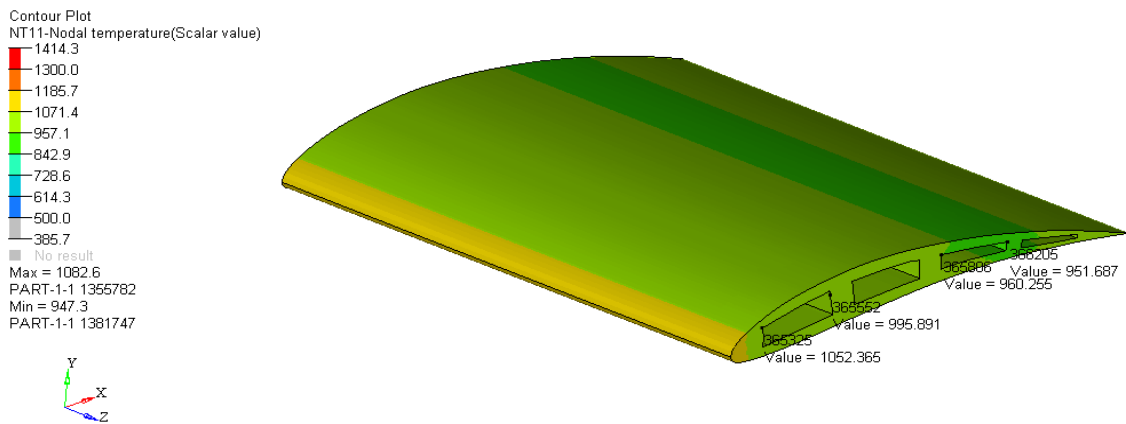


Figura 7.81 Campo di temperatura per $t=200s$ – CMSX-4

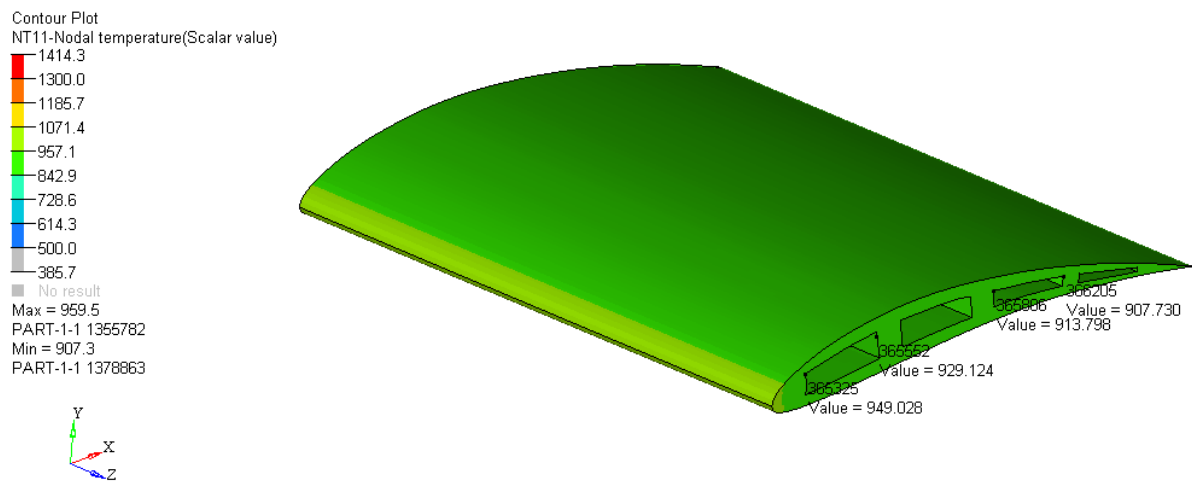


Figura 7.82 Campo di temperatura per $t=250s$ – CMSX-4

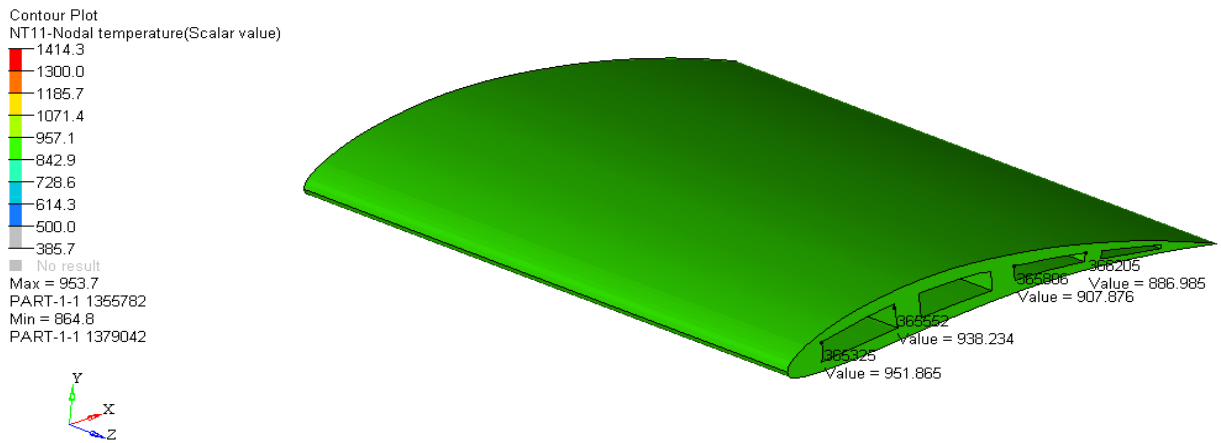


Figura 7.83 Campo di temperatura per t=300s – CMSX-4

Per quanto riguarda invece la situazione degli sforzi di taglio, durante la simulazione di raffreddamento della struttura, si plottano al solito i valori relativi misurati sul contorno della paletta (dorso e ventre) per i vari istanti temporali notevoli ($t = 200s, 250s$ e $300s$) e per le altre interfacce presenti sul modello (Figure 7.84-7.89). Come nel caso precedente, si sono omessi gli andamenti del taglio per il secondo strato di Mo (seconda interfaccia Mo vs YPSZ).

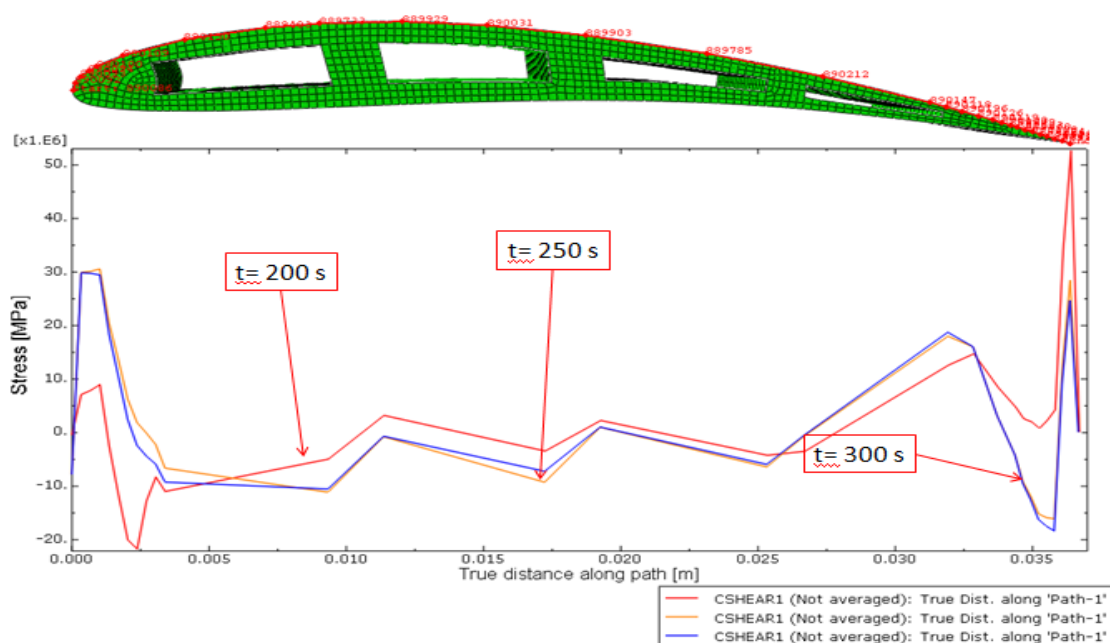


Figura 7.84 Taglio (CSHEAR1) sul dorso per $t = 200s, 250s$ e $300s$ – CMSX-4 vs Mo

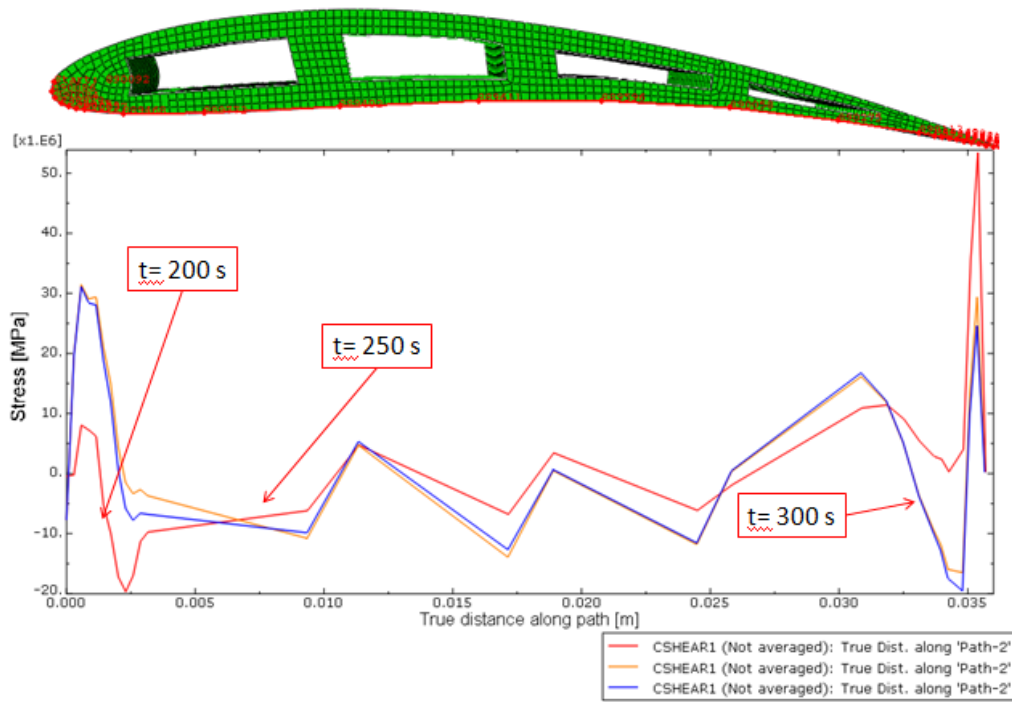


Figura 7.85 Taglio (CSHEAR1) sul ventre per $t = 200s, 250s$ e $300s$ – CMSX-4 vs Mo

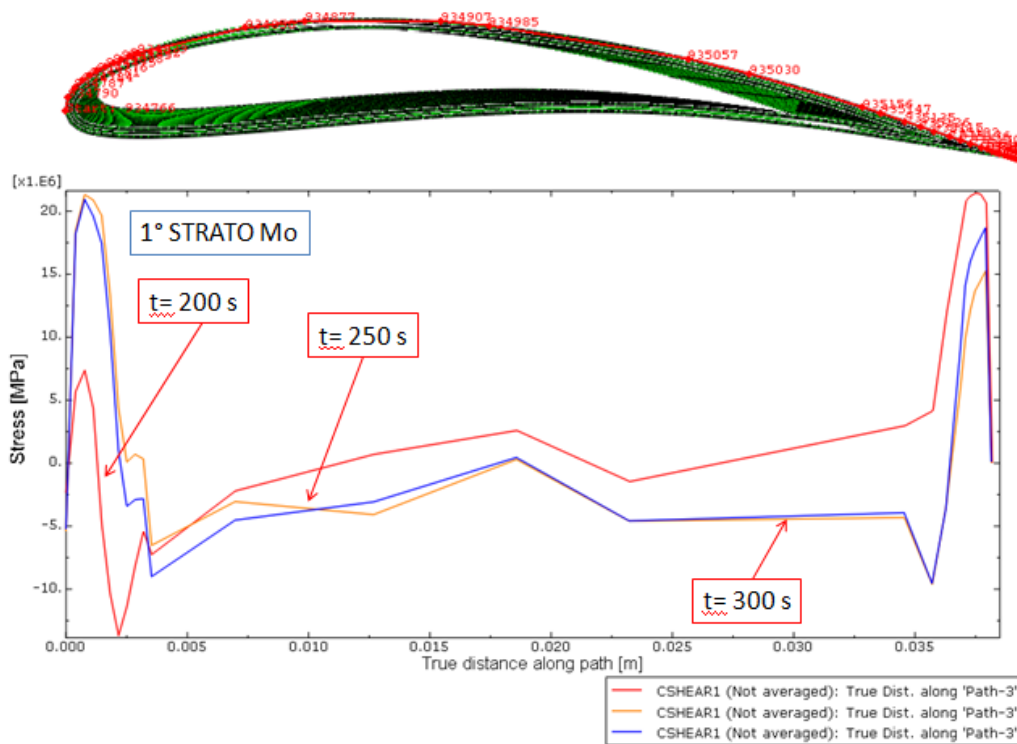


Figura 7.86 Taglio sul dorso per $t = 200s, 250s$ e $300s$ – Mo vs YPSZ (1° strato)

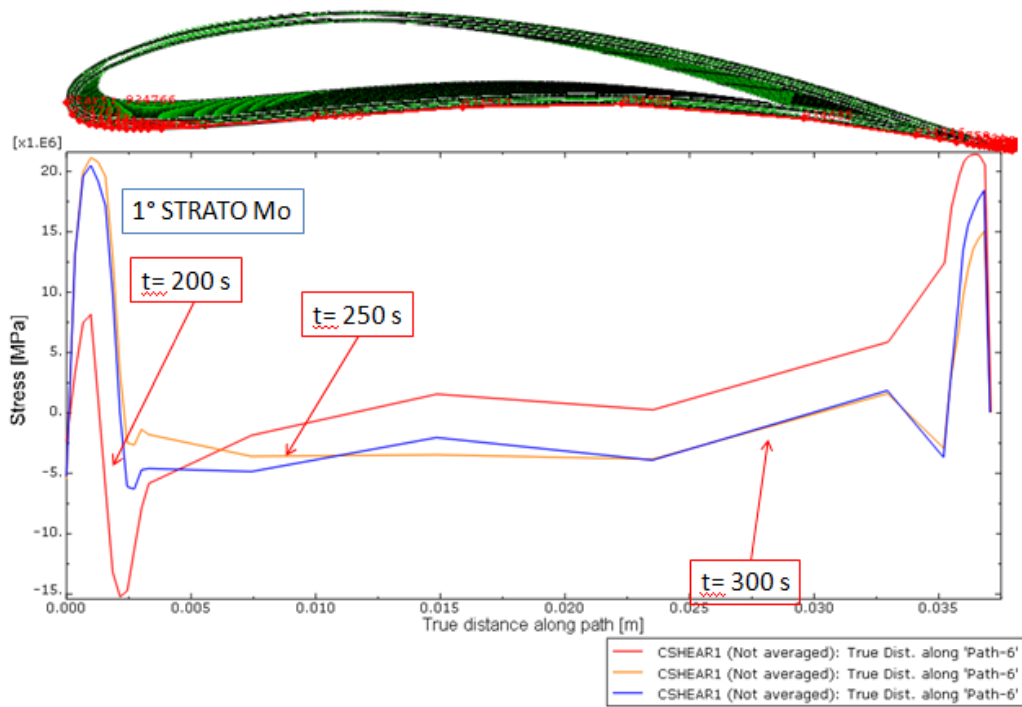


Figura 7.87 Taglio sul ventre per t = 200s,250s e 300s – Mo vs YPSZ (1° strato)

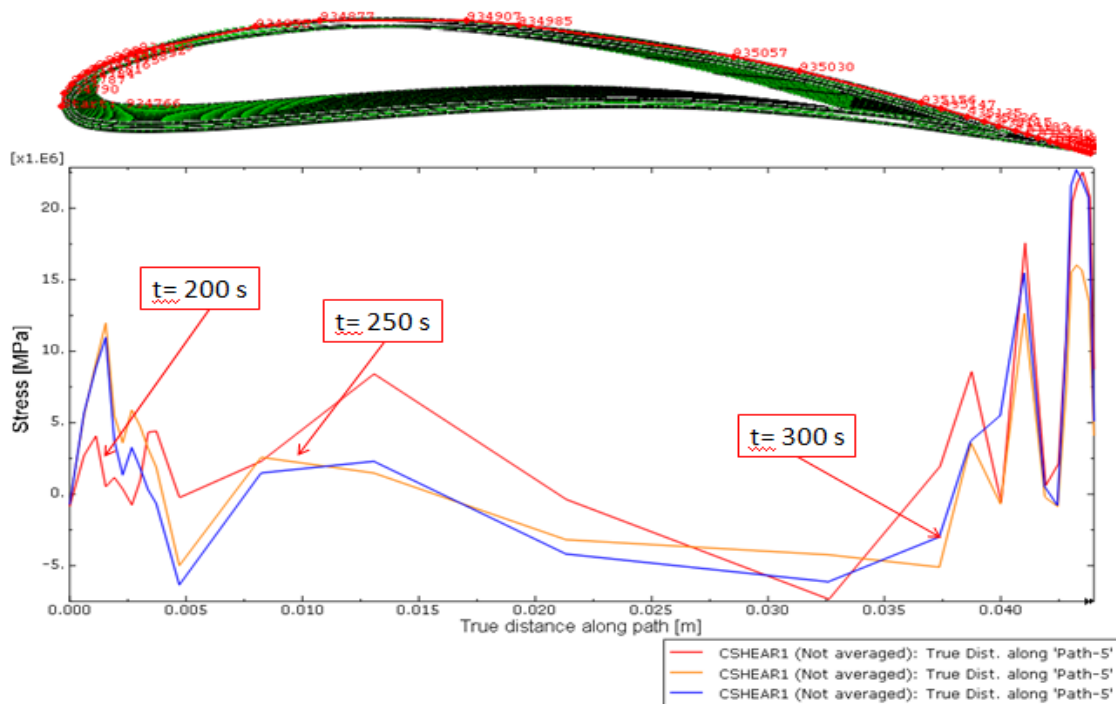


Figura 7.88 Taglio sul dorso per t = 200s,250s e 300s – Mo vs Zrb₂

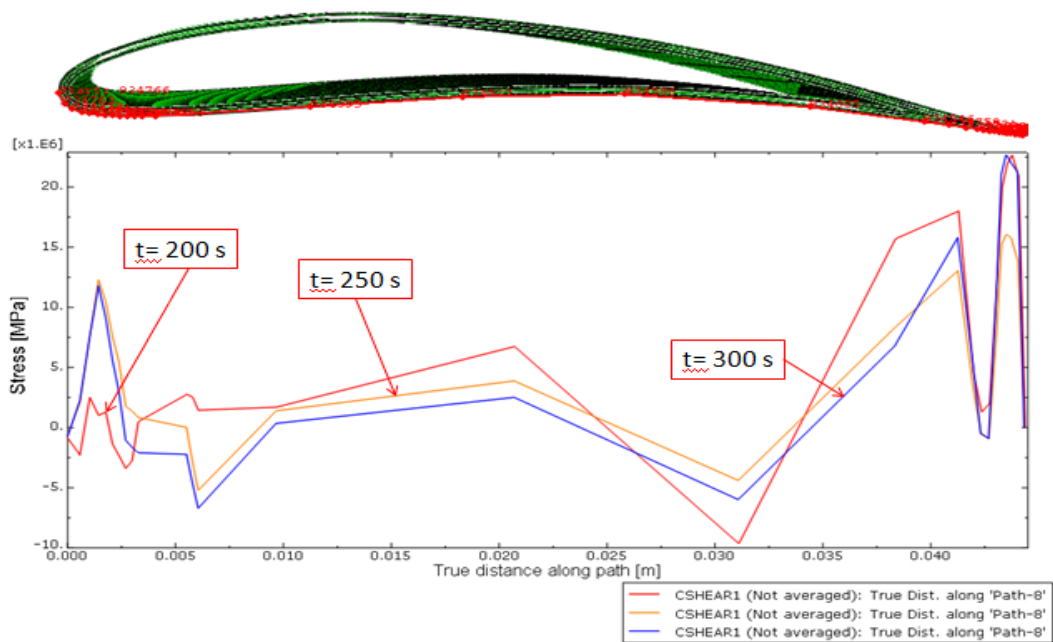


Figura 7.89 Taglio (CSHEAR1) sul ventrr per $t = 200s, 250s$ e $300s$ – Mo vs Zrb₂

Si nota come, man mano che tutta la struttura si raffredda, si modificano le zone dove si sono rilevate delle criticità dal bordo d'uscita al bordo d'attacco.

Confronto tra i modelli FEM

Alla luce dei risultati ottenuti, a questo punto è opportuno andare a fare dei confronti significativi per i tre modelli proposti ed analizzati. La cosa più importante in questo caso è fare un confronto sui diversi andamenti del gradiente termico per i vari modelli sia nella zona del bordo d'attacco che in quello di uscita. Inoltre, è opportuno andare a fare un discorso dello stesso tipo anche per gli sforzi all'interfaccia, limitandoci alle interfacce principali. Iniziamo dal gradiente termico lungo lo spessore della barriera (Figura 7.90, Figura 7.91):

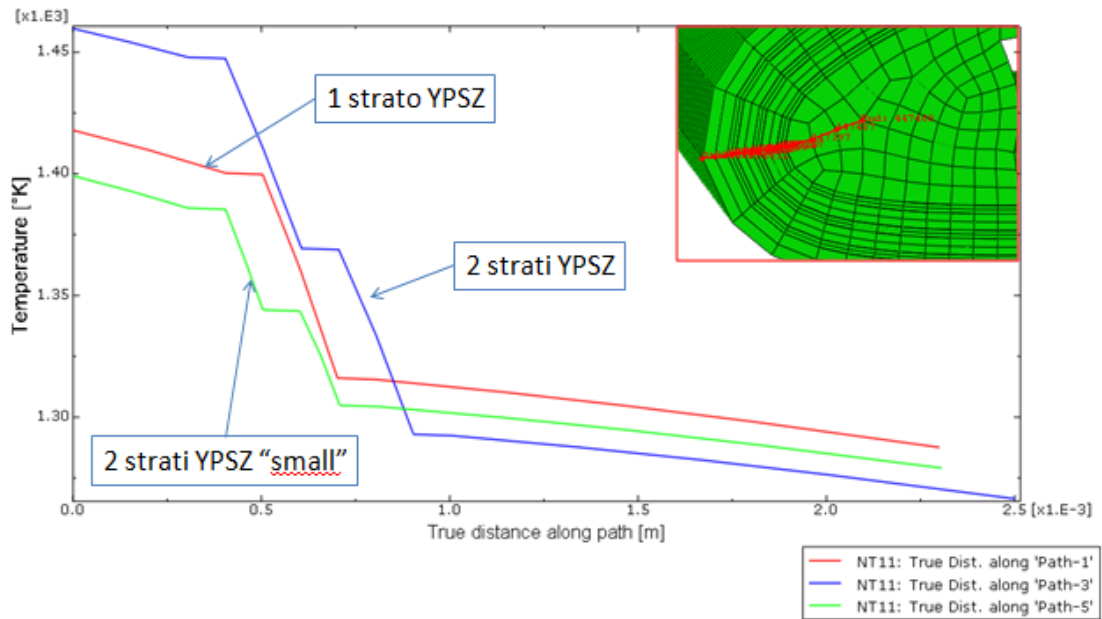


Figura 7.90 Gradiente di temperatura sul bordo d'attacco - CONFRONTO

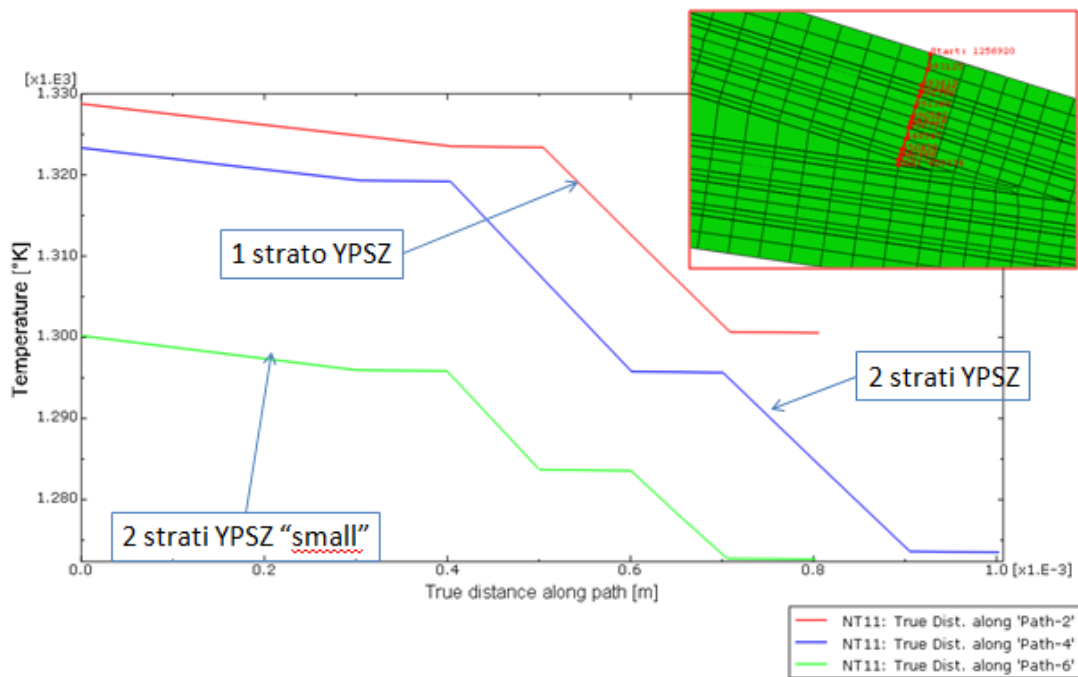


Figura 7.91 Gradiente di temperatura sul bordo d'uscita - CONFRONTO

Risulta abbastanza chiaro che, in entrambi i casi, il miglior abbattimento termico risulti essere quello derivante dal modello a 2 strati di YPSZ da 200 μ m ciascuno, anche se il modello in cui si hanno 2 strati di YPSZ da 100 μ m dà comunque risultati soddisfacenti. Inoltre, si può notare chiaramente come l'abbattimento termico, nelle due varianti apportate rispetto al caso base (curve BLU e VERDE), non risulta essere proporzionale alla quantità di YPSZ utilizzata.

Si va ad analizzare a questo punto invece la situazione degli stress interfacciali. Dal momento che è stato appurato come l'andamento per dorso e ventre sia molto simile, riportiamo di seguito solo gli andamenti dei sforzi di taglio relativi al dorso della paletta.

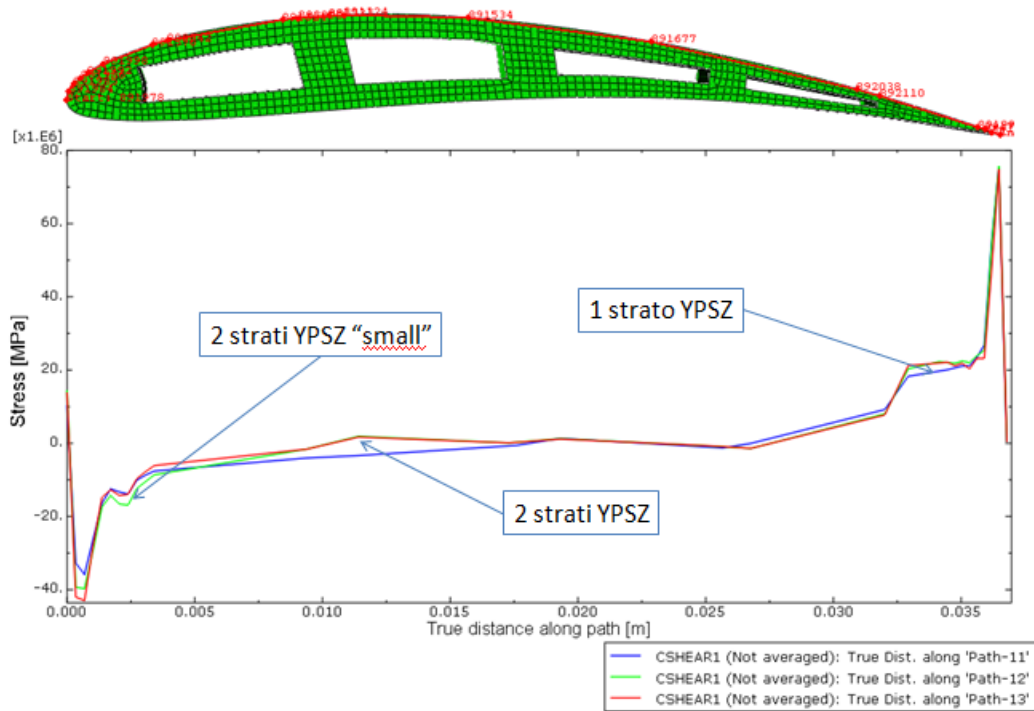


Figura 7.92 Taglio sul dorso per $t = 150s$ – CMSX-4 vs Mo - CONFRONTO

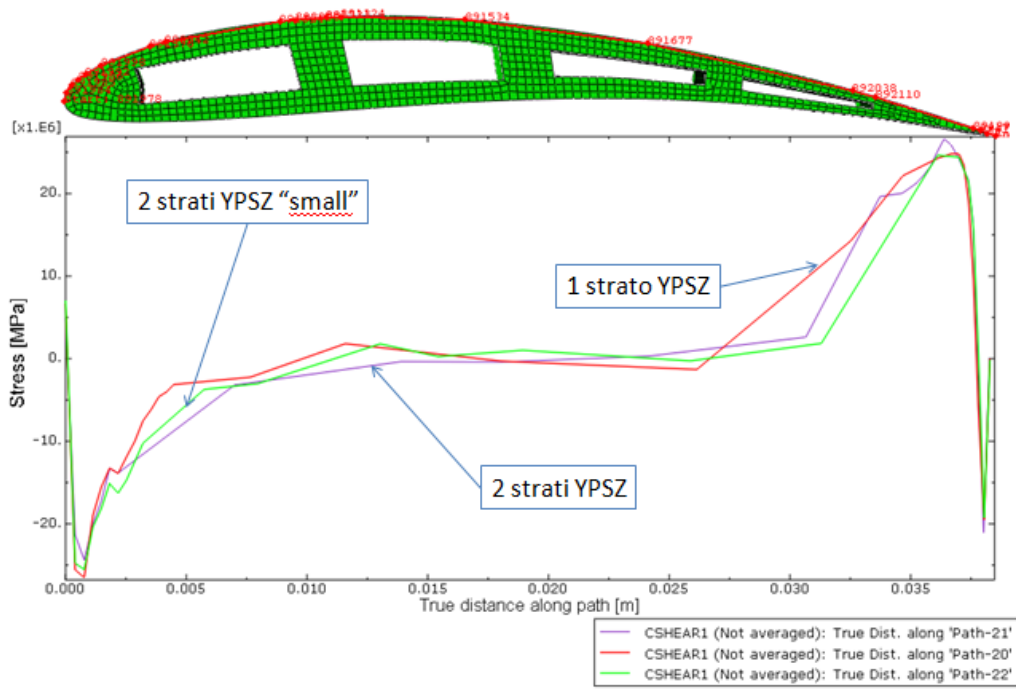


Figura 7.93 Taglio sul dorso per $t = 150s$ – Mo vs YPSZ - CONFRONTO

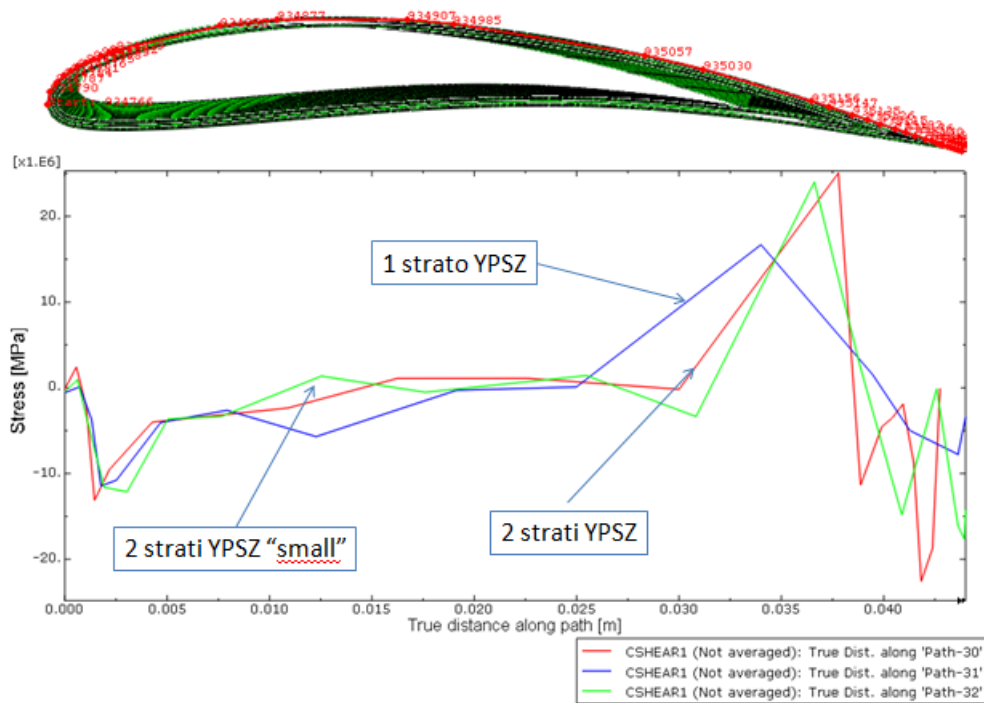


Figura 7.94 Taglio sul dorso per $t = 150s$ – Mo vs ZrB2 – CONFRONTO

Per quanto riguarda l'interfaccia più sollecitata (CMSX-4 vs Mo), si può constatare che al variare della disposizione degli strati non si registrano particolari differenze in termini di intensità e/o di picchi posizionati in zone diverse: la sola differenza apprezzabile è data dal fatto che relativamente al B.A lo sforzo interfacciale risulta leggermente più intenso nelle varianti con più strati. Lo stesso discorso vale per l'interfaccia Mo vs ZrB₂, dove si nota che il picco di stress in corrispondenza della zona del bordo d'uscita risulta essere più intenso nel caso delle varianti a più strati. Anche nel caso dell'interfaccia fra Mo e YPSZ si può asserire che in corrispondenza del bordo d'uscita e del bordo d'attacco i carichi più gravosi sono relativi ai modelli a più strati rispetto al caso base (anche se, la differenza fra i tre modelli è minima).

Si vada a vedere ora come variano gli sforzi all'interfaccia durante il processo di raffreddamento ($t=150-300$ s). Dai risultati discussi nei paragrafi precedenti si nota che per tutte le interfacce analizzate, durante il raffreddamento, il comportamento dello sforzo di taglio si modifica in maniera tale da presentare fino a $t=200$ s un picco di stress nella zona del bordo d'uscita. Da $t= 250$ s in poi invece il picco si sposta nella zona del bordo d'attacco. Si procede quindi con un confronto per l'interfaccia CMSX-4 vs Mo per gli istanti $t=200$ s, 250 s e 300 s. (Figura 7.95, Figura 7.96, Figura 7.97. Al solito, ci si limita a riportare gli andamenti per il solo dorso, dal momento che si è appurato l'andamento pressoché uguale fra dorso e ventre. Inoltre, risultando la prima interfaccia CMSX-4 vs Mo quella più critica in generale, ci limitiamo a discutere l'andamento degli sforzi solo per questa.

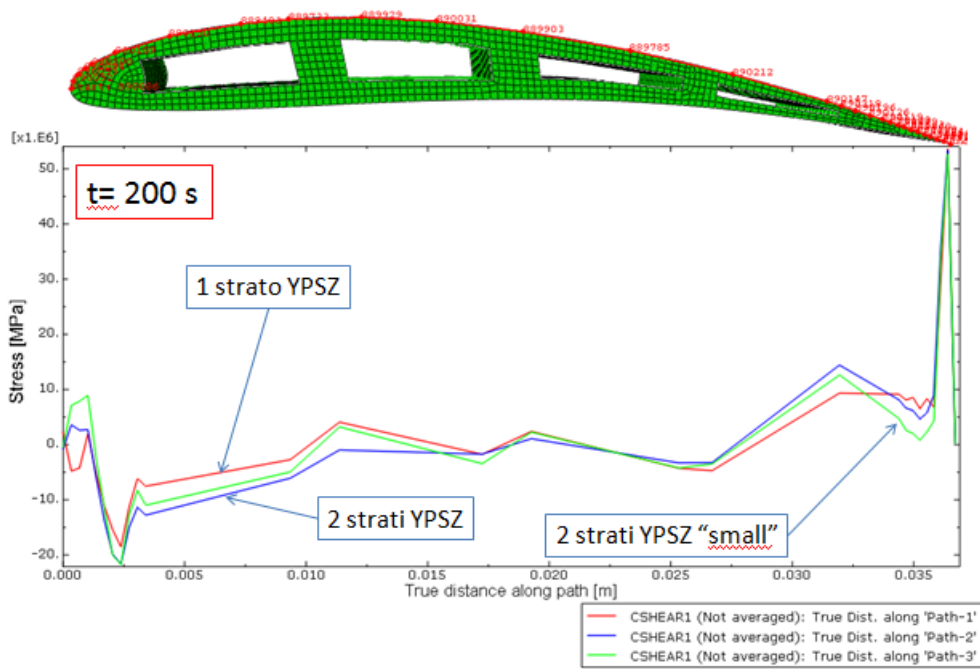


Figura 7.95 Taglio sul dorso per $t = 200\text{s}$ – CMSX-4 vs Mo– CONFRONTO

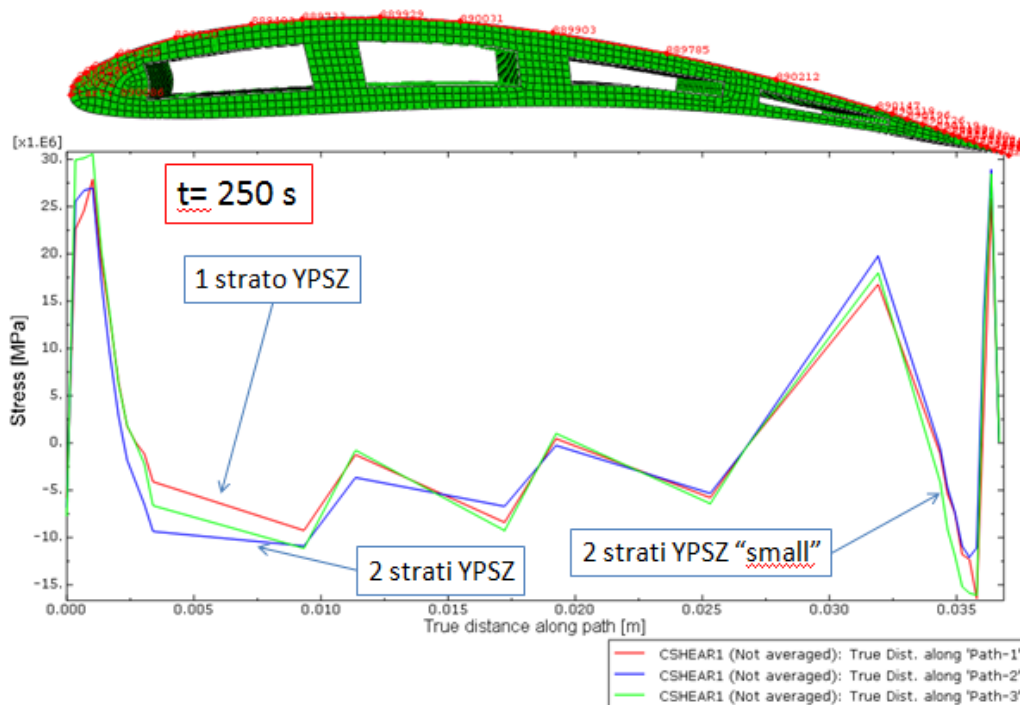


Figura 7.96 Taglio sul dorso per $t = 250\text{s}$ – CMSX-4 vs Mo– CONFRONTO

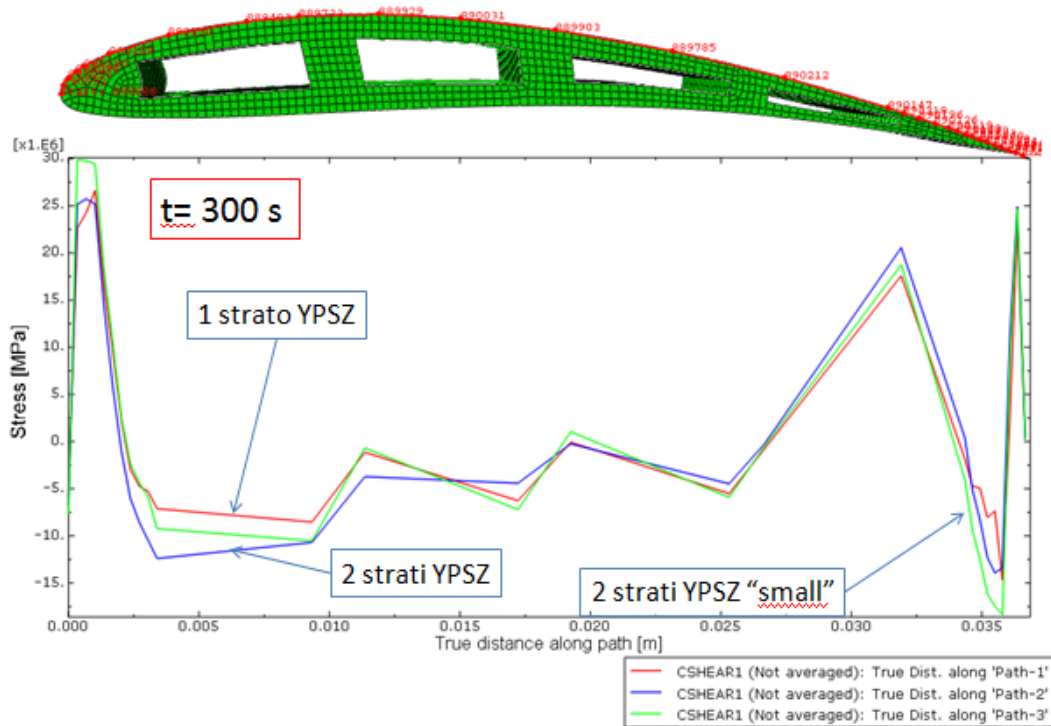


Figura 7.97 Taglio sul dorso per $t = 300s$ – CMSX-4 vs Mo– CONFRONTO

Come si può vedere dai grafici riportati l'andamento risulta essere simile per i tre casi presentando però discontinuità soprattutto nella zona anteriore cioè dal bordo d'attacco fino a 1/3 della corda.

A valle dei risultati ottenuti e delle valutazioni fatte nei paragrafi precedenti, si possono ricavare alcune conclusioni significative sia per lo studio in oggetto che per gli sviluppi futuri affinché il modello reale venga validato successivamente dalle prove sperimentali. Sinteticamente si può affermare:

Dal punto di vista termico, tutte le configurazioni analizzate risultano essere efficienti in quanto è stato possibile dimostrare dagli andamenti dei vari gradienti termici che la barriera termica abbassa la temperatura in maniera tale che le temperature massime registrate sulla pala (CMSX-4), siano in linea con gli ammissibili di progetto della superlega utilizzata.

L'abbattimento termico non risulta essere direttamente proporzionale alla quantità di materiale isolante. Si nota invece una maggiore efficacia all'aumentare del numero di strati (anche a parità di spessore totale), segno di un contributo significativo delle interfacce al potere isolante della TBC.

Dal punto di vista meccanico, in tutti e tre i casi analizzati, si nota l'insorgere di picchi di sforzi di taglio in X (parallelamente alla corda) alle interfacce, soprattutto nella zona del bordo d'uscita della paletta dove si raggiungono valori considerevoli seppur entro gli ammissibili previsti per i materiali utilizzati.

In generale, per tutti i casi, l'interfaccia maggiormente sollecitata è quella relativa alla superlega a contatto con il primo strato di bond coat metallico (Mo) mentre, per gli strati più esterni, gli sforzi interfacciali tendono a diminuire.

Altra peculiarità che va tenuta in considerazione è rappresentata dal fatto che al raffreddamento, per tutte le interfacce, i picchi di sforzi di taglio tendano ad "avanzare" dalla zona del bordo d'uscita verso il bordo d'attacco.

Conclusioni

Il lavoro esposto ha riguardato la progettazione e realizzazione di un sistema TPS di nuova generazione.

Allo stato attuale non sono ancora presenti sistemi di questo tipo nel panorama commerciale, altre proposte, a livello di ricerca accademica, vanno nella stessa direzione, ma non sono ancora mature.

La fase di caratterizzazione, quella più impegnativa in termini di tempo e di risorse economiche, si è praticamente conclusa per quanto riguarda i materiali “standard”. Alcune delle caratterizzazioni eseguite per i materiali termospruzzati (segnatamente le prove meccaniche ad alta temperatura), sono di rarissima se non di nessuna presenza in letteratura, rappresentando di per sé un discreto valore scientifico.

Per alcuni componenti, come il sistema Mo-Si-B, lo studio è in una fase più arretrata, pur avendo già consentito di mettere a punto parte dei processi produttivi, preliminari alle future fasi di preparazione delle polveri e termodeposizione.

Anche lo studio relativo alla realizzazione di zirconati di cerio e lantanio ha dato discreti frutti, consentendo di mettere a punto tutto il processo di realizzazione, dalle polveri commerciali, fino al rivestimento vero e proprio, consentendo anche di realizzare i campioni spessi per le prove meccaniche ad alta T. Anche in questo caso non sono tuttora disponibili sul mercato produttori di polveri idonee alla produzione di questi materiali, obbligando a realizzare, come detto, tutto il processo.

Il tema più controverso dell’attività, soprattutto sperimentale, è quello relativo alla caratterizzazione del molibdeno termospruzzato: purtroppo la sua estrema suscettibilità alla ossidazione ha limitato di molto le possibilità di indagine, fra l’altro proprio il materiale candidato alla sua sostituzione è quello più indietro nella fase di sviluppo.

Per quanto riguarda gli UHTC infine, non vi sono stati particolari difficoltà: entrambi i materiali sono stati gestiti senza particolari problemi e hanno consentito di portare avanti le attività previste. Si segnala il sensibile progresso in termini di attivazione di meccanismi di protezione dall’ossidazione a caldo, specialmente alle temperature più alte sperimentate (1700 °C).

Infine la fase di simulazione numerica ha consentito di condurre simulazioni termomeccaniche fortemente non lineari, sia in termini di proprietà dei materiali che di

dipendenza non lineare dalla temperatura. Gli output delle simulazioni hanno consentito di indirizzare la futura fase di scelta della configurazione di TPS da realizzare, portando a scartare alcune configurazioni poco performanti.

Purtroppo l'affidabilità delle simulazioni è stata ancora una volta parzialmente compromessa dal molibdeno: l'impossibilità di testarlo a più alte temperature fa sì che, durante la simulazione dell'esercizio, le sue proprietà meccaniche siano probabilmente sottostimate in termini di duttilità e capacità di plasticizzazione, portando il resto del sistema ad uno stato di sollecitazione molto intenso. Questo ha un notevole impatto sulla valutazione dello stato tensionale, anche perché è proprio lo strato metallico di molibdeno quello deputato ad attenuare le sollecitazioni all'interno del materiale.