



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA
FACOLTÀ DI INGEGNERIA

Dottorato di Ricerca in Ingegneria dei Materiali e delle Materie Prime
Ciclo XXV

**RIVESTIMENTI TERMOSPRUZZATI PER LA PROTEZIONE
DALL'OSSIDAZIONE AD ALTA TEMPERATURA DI PALETTE DI TURBINA**

Candidato
Giovanni Pulci

Relatore
Prof. Teodoro Valente

Anno accademico 2011-2012

A Marika e Ginevra

Introduzione	5
1. Sistemi di protezione per palette di turbine a gas	7
1.1. Motori e sistemi di generazione turbogas	7
1.2. Problematiche relative alle palette di turbine a gas	11
1.3. Rivestimenti protettivi per palette di turbina: Thermal Barrier Coatings (TBC)	14
1.4. Tecniche di deposizione per sistemi TBC	16
1.4.1 Diffusion coatings - alluminuri	16
1.4.2 Overlay coatings - rivestimenti MCrAlY e barriere termiche	17
2. Rivestimenti antiossidanti MCrAlY	23
2.1. Metodi di deposizione per sistemi MCrAlY	25
2.2. Ossidazione ad alta temperatura di sistemi MCrAlY: Termally Grown Oxide (TGO)	27
2.2.2 Ossidazione transitoria	30
2.2.3 Influenza delle tecniche di deposizione e delle condizioni di esercizio	31
2.3 Microstruttura ed evoluzione microstrutturale ad alta temperatura	36
2.4 MCrAlY modificati: effetto dell'aggiunta di elementi reattivi e refrattari	40
2.5 Strategie per aumentare la resistenza all'ossidazione	42
3. Sperimentazione su MCrAlY commerciali	44
3.1. Obiettivo della sperimentazione	44
3.2 Realizzazione dei rivestimenti MCrAlY	46
3.3 Tecniche di caratterizzazione	48
3.4 Studio della cinetica di ossidazione	57
3.5 Studio dell'evoluzione microstrutturale	74
3.6 Selezione del rivestimento con le migliori prestazioni	108
4. Modifica superficiale di NiCoCrAlY-Ta con Al₂O₃ PVD	109
4.1 Obiettivo della sperimentazione	109
4.2 Deposizione dei rivestimenti NiCoCrAlY-Ta HVOF + Al ₂ O ₃ PVD	110
4.3 Studio della cinetica di ossidazione	113
4.4 Studio dell'evoluzione microstrutturale	117
4.5 Sintesi dei risultati	123
5. Caratterizzazione termo-meccanica di NiCoCrAlY-Ta HVOF	124
5.1 Prove di flessione fino a 1100 °C	125
5.2 Prove di flessione su campioni trattati termicamente	132
5.3 Sintesi e confronto dei risultati	137
6. Modello FEM di pala di turbina con TBC	142
6.1 Descrizione del modello geometrico	142
6.2 Condizioni al contorno	144
6.3 Proprietà dei materiali	146
6.4 Modello 3D e modello semplificato 2D	152
6.4.1 Implementazione del modello 3D e soluzione del problema termico	153

<i>6.4.2 Semplificazione del modello 3D</i>	155
<i>6.4.3 Implementazione del modello 2D completo</i>	160
<i>6.5 Risultati</i>	168
Conclusioni	176
Bibliografia	179

Introduzione

L'innalzamento della temperatura massima dei gas immessi in turbina consente di incrementare sia l'efficienza che le prestazioni di un sistema turbo-gas. Per garantire l'integrità strutturale dei componenti che lavorano nelle zone termicamente più sollecitate, la ricerca studia e sviluppa tecnologie sempre più innovative, che mirano ad incrementare l'efficienza del sistema ma contemporaneamente anche ad aumentarne la vita utile.

Le palette di turbina, in particolare le palette dei primi stadi, rappresentano un componente critico in quanto non solo lavorano in un ambiente fortemente aggressivo, ma sono anche soggette a forti sollecitazioni meccaniche legate alla rotazione delle giranti della turbomacchina ed ai carichi aerodinamici. Oltre alla presenza di meccanismi di ossidazione e corrosione a caldo, le elevate temperature contribuiscono al degrado delle proprietà strutturali del componente e danno luogo a sforzi termo-meccanici legati ai gradienti di temperatura ed ai diversi coefficienti di dilatazione termica dei materiali utilizzati.

Le soluzioni adoperate per far fronte a queste tipologie di problemi sono molteplici; le più importanti sono: tecniche di raffreddamento interno ed esterno, sviluppo di materiali e tecniche metallurgiche avanzate e impiego di particolari rivestimenti protettivi (TBC-Thermal Barrier Coating).

I rivestimenti utilizzati per la realizzazione delle palette sono dei sistemi multilayer composti da uno strato più esterno in materiale ceramico (top coat) e da uno strato intermedio in lega metallica (bond coat) finalizzati, rispettivamente, alla protezione del componente dalle elevate temperature di esercizio e dall'ossidazione. Il ceramico inoltre protegge la palette da fenomeni di erosione superficiale.

Il presente elaborato è finalizzato allo studio del comportamento all'ossidazione di questi sistemi. In particolare si vuole proporre l'aggiunta di un nuovo strato interposto tra bond coat ed top coat analizzando, tramite uno studio sperimentale, come varia la cinetica d'ossidazione del componente. Nella parte finale del lavoro è presentato inoltre lo sviluppo di un modello agli elementi finiti in grado di simulare, in funzione dei diversi comportamenti all'ossidazione, lo stato tensionale che si genera nella palette.

Il lavoro è stato organizzato secondo la struttura di seguito descritta:

Fase 1:

1. Definizione dello stato dell'arte nel campo dei rivestimenti protettivi per palette di turbina (TBC - Thermal Barrier Coatings);
2. Selezione e deposizione di cinque rivestimenti antiossidanti MCrAlY commerciali;
3. Studio delle cinetiche di ossidazione ad alta temperatura e dell'evoluzione microstrutturale dei rivestimenti MCrAlY depositati;
4. Selezione del rivestimento con le migliori prestazioni in termini di resistenza all'ossidazione.

Fase 2:

5. Modifica superficiale del rivestimento selezionato tramite deposizione di un film di allumina PVD volto a migliorarne il comportamento in ossidazione;
6. Studio delle cinetiche di ossidazione ad alta temperatura e dell'evoluzione microstrutturale del rivestimento MCrAlY modificato.

Fase 3:

7. Studio delle proprietà meccaniche in temperatura del rivestimento selezionato;
8. Sviluppo di un modello agli elementi finiti di palette di turbina rivestita con TBC: analisi delle sollecitazioni indotte dall'ossidazione del sistema MCrAlY.

1. Sistemi di protezione per palette di turbine a gas

1.1. Motori e sistemi di generazione turbogas

La turbina a gas, nella sua configurazione più semplice, è costituita da un compressore calettato sullo stesso albero di una turbina e da una camera di combustione situata tra questi due componenti (fig. 1).

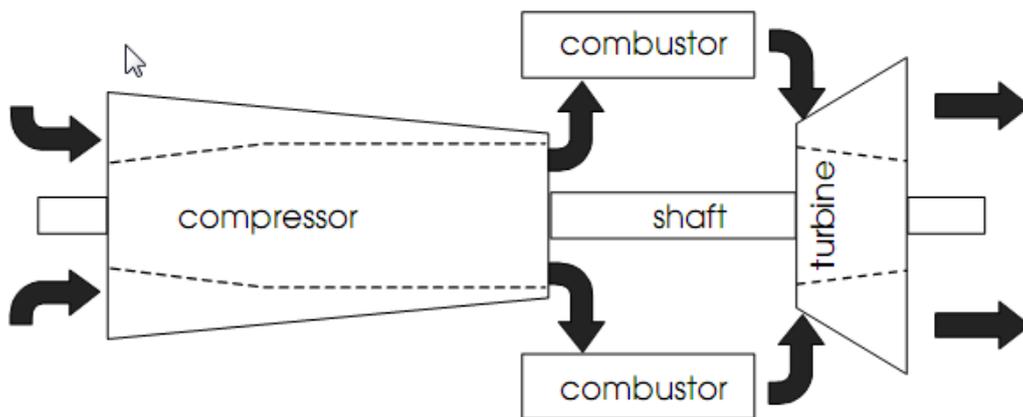


Figura 1 Schema di un ciclo turbogas

Per comprendere meglio il funzionamento di un ciclo turbogas si fa riferimento al ciclo ideale sul piano temperatura-entropia (figura 2)

Ciclo ideale

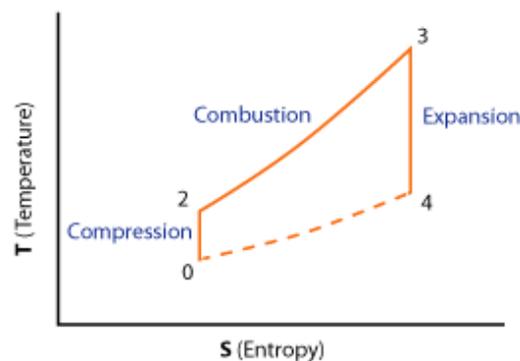


Figura 2 Ciclo turbogas ideale sul piano T-S

La definizione di ciclo ideale è basata sulle seguenti ipotesi:

- Gas ideale: si assume che la massa di fluido evolvente si comporti sempre come gas ideale sia dal punto di vista termico (cioè vale l'equazione di stato nella forma $p = \rho RT$) che calorico (calori specifici, e quindi γ , costanti)
- Attrito e dispersione di calore nulli (in realtà l'attrito provoca una riduzione di pressione totale, che tuttavia verrà trascurata)
- Perdite di pressione nulle (l'adduzione e la sottrazione di calore comportano in realtà variazioni di pressione totale. Sotto l'ipotesi di ciclo ideale, tali variazioni saranno considerate trascurabili)
- Espansione e compressione adiabatiche e reversibili (quindi isentropiche).
- Variazione di massa nulla: la massa di fluido evolvente resta costante senza variare nè per dispersione nè per adduzione di combustibile.
- Composizione chimica del fluido costante; in realtà essa varia a causa dell'iniezione di combustibile e della conseguente reazione. Tuttavia la portata di combustibile è solo una piccola frazione della portata d'aria, per cui la variazione di composizione, ed in particolare il conseguente effetto sul peso molecolare del fluido, risultano molto modesti.

Queste ipotesi non rispecchiano la realtà ma permettono di fare considerazioni valide utilizzando relazioni semplificate.

Facendo riferimento alla figura 2 verranno ora descritte le varie fasi del ciclo:

Tratto 0-2: compressione isoentropica.

Il fluido viene innanzitutto compresso, trasformazione che idealmente avviene senza scambio di calore con l'esterno (trasformazione adiabatica) e in modo reversibile (trasformazione adiabatica reversibile, dunque isentropica). La compressione provoca anche un aumento di temperatura ed una riduzione di volume specifico. Il fluido è compresso al fine di poter successivamente compiere lavoro, espandendosi dopo essere stato energizzato dallo scambio di calore.

Tratto 2-3: adduzione di calore a pressione costante.

In questa trasformazione la massa fluida evolvente riceve calore dall'esterno mantenendo idealmente la pressione costante. Ovviamente l'adduzione di calore comporta un aumento della temperatura e, avvenendo a pressione costante, anche un aumento del volume specifico. In questa fase non viene scambiato lavoro con l'esterno.

Tratto 3-4: espansione isoentropica.

Come compressione, anche questa trasformazione si svolge idealmente senza scambio di calore con l'esterno (adiabatica) ed in modo reversibile (isentropica). Il fluido, espandendosi, compie lavoro e la sua temperatura diminuisce, mentre il volume specifico aumenta.

Tratto 4-1: sottrazione di calore a pressione costante.

Il fluido, avendo recuperato la pressione iniziale al termine della trasformazione precedente, ma trovandosi tuttavia ad una temperatura più elevata di quella iniziale, deve essere raffreddato per tornare nelle condizioni iniziali. Anche questa trasformazione viene realizzata senza scambiare lavoro con l'esterno.

Il piano T-s risulta particolarmente utile in quanto dalle differenze di ordinata in una fase del ciclo si può ricavare facilmente, a patto che il flusso sia considerato caloricamente perfetto ($c_p = cost$), il lavoro e/o calore scambiato per unità di massa moltiplicando la differenza di temperatura per il calore specifico a pressione costante.

Si può notare, tramite la relazione di Gibbs (1), come la pendenza delle isobare sia proporzionale alla temperatura:

$$Tds = dh - \frac{dp}{\rho} = c_p dT - \frac{dp}{\rho} \quad (1)$$

che, nelle ipotesi di pressione costante, diventa (2):

$$\frac{dT}{ds} = \frac{T}{c_p} \quad (2)$$

La divergenza delle isobare fa sì che il lavoro prodotto dalla turbina sia maggiore del lavoro assorbito dal compressore; si capisce dunque l'importanza di ottenere un'elevata temperatura di immissione dei gas in turbina. Tale caratteristica permette di ottenere del lavoro utile sfruttato, in campo aeronautico, per espandere ulteriormente il gas nell'ugello in modo da generare la spinta necessaria al sostentamento dell'aereo. Nel caso degli impianti di terra il lavoro utile permette al flusso di espandersi di nuovo in una seconda turbina calettata su un generatore di elettricità [1]. In entrambi i casi l'esame del ciclo reale turbogas mostra come il rendimento reale della macchina sia direttamente dipendente dalla massima temperatura di immissione dei gas in turbina.

Propulsori aeronautici

I più comuni propulsori aeronautici generano la potenza propulsiva attraverso un ciclo basato su una turbina a gas (ciclo turbogas); tra questi i turboreattori (come il turbogetto semplice e il turbofan a flussi associati o separati) e le turboeliche.

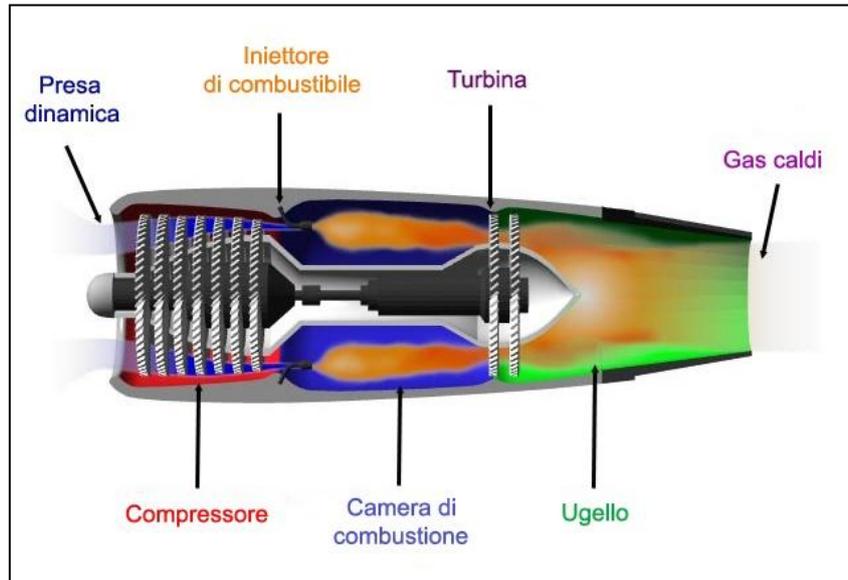


Figura 3. Sezione di un motore turbogetto

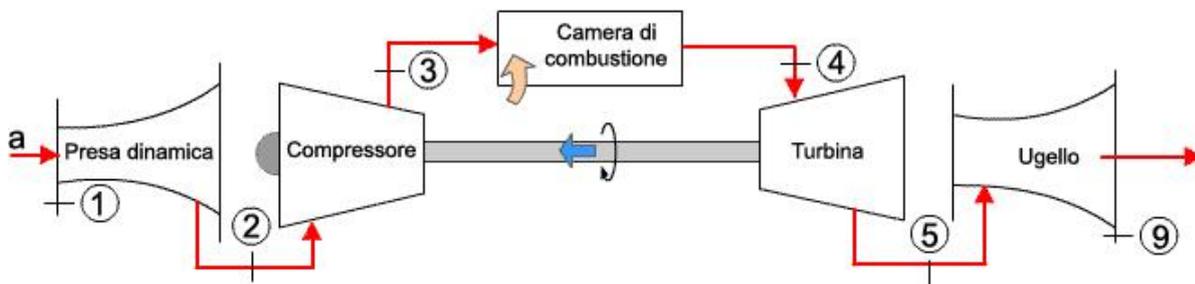


Figura 4 Schema semplificato di un motore turbogetto

Nei turbogetti semplici (fig. 3 e 4) la presa aerodinamica incamera aria dall'esterno e la conduce all'interno di un compressore che ne diminuisce la velocità e aumenta la pressione. L'aria, che esce dal compressore con una velocità inferiore ai 0.3 Mach, passa in camera di combustione dove viene mescolata in quantità opportune con il combustibile e in cui avviene la reazione di combustione facendo crescere notevolmente la temperatura del fluido che, a seconda del tipo di motore, raggiunge temperature in uscita dalla camera di combustione che variano dai 900 ai 1500°C. Il fluido, composto da aria mista a gas combusti, entra nella

seconda turbomacchina, la turbina, che lo espande, per passare poi all'ugello aerodinamico che, dopo aver fornito al fluido un'accelerazione grazie alla sua forma convergente, se il fluido ha velocità subsonica in uscita, o convergente-divergente se si desidera che il fluido raggiunga velocità supersonica, lo espelle con una velocità d'uscita molto maggiore rispetto a quella di entrata. Proprio questa differenza di velocità fornisce al velivolo la spinta necessaria.

Un'elevata temperatura di turbina è dunque un requisito essenziale al fine di ottenere un motore performante ed efficiente. E' importante sottolineare che tipicamente le temperature di ingresso in turbina dei motori aeronautici, specialmente quelli utilizzati in ambito militare, sono decisamente più alte rispetto agli impianti di terra per la generazione di energia e si collocano al limite superiore del range di temperatura precedentemente fornito (fino a 1400 - 1500 °C). Questo comporta uno stress differente per la turbina e conseguentemente differenti problematiche termo-meccaniche e termo-chimiche.

1.2. Problematiche relative alle palette di turbine a gas

La paletta di turbina è uno degli elementi più complessi all'interno di un motore turbogas: la sua resistenza alle sollecitazioni termiche e meccaniche determina la massima temperatura ammissibile di combustione e quindi il funzionamento dell'intero motore. Le pale sono sottoposte a forze centrifughe e forze aerodinamiche che provocano sollecitazioni e deformazioni delle stesse. Oltre alla continua variazione di temperatura in tutta la turbina, ci sono gradienti di temperatura anche nelle differenti parti di una singola paletta. Nei motori moderni le alte temperature e rapporti di compressione provocano disomogeneità della distribuzione di temperatura nelle pale di turbina. Il gradiente di temperatura sulla superficie delle pale subisce un incremento proporzionale all'aumento sia della temperatura di combustione sia del rapporto di compressione. La pala di turbina è soggetta a uno sforzo assiale dovuto alla forza centrifuga, a causa della rotazione, e a forze che ne causano un piegamento dovute all'azione dinamica dei gas. Inoltre si ha che le tensioni maggiori si manifestano nella zona della radice della pala, quelle minori all'estremità della superficie portante. Anche le vibrazioni sono causa di degrado dei materiali che costituiscono le turbine [2].

Le palette di turbina sono perciò sottoposte a forti stress e ad elevate temperature, ed in funzione delle condizioni operative possono innescarsi fenomeni di creep, corrosione, ossidazione ad alta temperatura ed erosione superficiale.

I processi di corrosione possono essere classificati secondo due distinte tipologie: corrosione localizzata (pit corrosion) e corrosione uniforme. La corrosione localizzata è particolarmente presente alla radice della pala che lavora con continuità a temperature dai 620 ai 760°C. Queste zone di danneggiamento poi possono espandersi e arrivare fino al centro della superficie portante della pala. C'è una stretta relazione tra il danneggiamento e le caratteristiche delle sollecitazioni e dell'ambiente, in particolare più alta è la velocità del flusso dei gas, minore sarà il danno della corrosione; più scarsa è la qualità del combustibile impiegato e peggiore sarà la corrosione; maggiore è il tempo di lavoro, maggiore sarà la profondità di penetrazione dei prodotti di corrosione; maggiore è la temperatura alla quale lavorano le pale di turbina e minore sarà la corrosione localizzata. La corrosione uniforme invece si manifesta se la temperatura dei gas è più elevata e si manifesta secondo tre differenti tipologie che, al crescere della temperatura, sono:

- Corrosione a caldo di II tipo;
- Corrosione a caldo di I tipo;
- Ossidazione ad alta temperatura [3].

La termo-corrosione di II tipo si manifesta in un range di temperatura di 650-800°C. La formazione di composti di Na_2SO_4 e CoSO_4 con un basso punto di fusione (la temperatura di fusione eutettica per $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{CoSO}_4$ è di 540°C) causa l'insorgere di piccole perforazioni localizzate. CoSO_4 è un prodotto della reazione tra la superficie della pala fatta in lega a base di cobalto e SO_3 che si trova nei gas combusti. Similmente per pale in superlega base nichel si ha la formazione di un composto eutettico $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NiSO}_4$. Un'alta pressione parziale del SO_3 in fase gassosa è richiesta per la reazione di termo-corrosione di II tipo.

La termo-corrosione di I tipo si manifesta con temperature di 850-950°C. Questo processo comincia con la condensazione di sali di metallo alcalino fusi sulla superficie dei componenti. Varie reazioni chimiche provocano attacchi al film protettivo di ossido e impoveriscono di cromo il substrato, causando un'accelerazione dell'ossidazione e la formazione di una scaglia porosa. Il sale che si va a formare in quantità maggiore è il Na_2SO_4 che è termodinamicamente stabile. Durante la combustione possono formarsi solfati di sodio a partire dal sodio e dallo zolfo, quest'ultimo presente nei combustibili. Altre impurità contenute nel combustibile, come vanadio, fosforo, piombo e cloruri, possono combinarsi con i solfati di sodio e formare sali con basso punto di fusione che ampliano le zone attaccate dalla corrosione. Il manifestarsi di questo tipo di termo-corrosione può essere suddiviso in 4 stadi successivi:

- Stadio 1: la crescita e la frattura localizzata della scaglia d'ossido causano un leggero incremento della rugosità della superficie, ma senza conseguenze sulle proprietà meccaniche o sulla composizione del rivestimento;
- Stadio 2: la rugosità della superficie è più evidente e aumentano le zone di rottura dell'ossido. Comincia un processo di impoverimento di cromo, ma ancora non si manifestano peggioramenti nelle proprietà meccaniche;
- Stadio 3: l'ossidazione del materiale comincia ad essere abbastanza profonda e le proprietà del componente sono compromesse. La pala di turbina deve essere sostituita;
- Stadio 4: la corrosione comincia ad avere effetti devastanti. Il danneggiamento si manifesta con la perdita di materiale strutturale.

A livello microscopico questo tipo di corrosione si manifesta con il distacco dello strato superficiale del materiale e con un vistoso cambio di colore dello stesso. Il fenomeno è caratterizzato dalla presenza di solfati e da regioni impoverite al di sotto della scaglia d'ossido ormai porosa ed inefficiente. Per resistere a questo tipo di corrosione è necessario usare rivestimenti con composti quali PtAl₂-(Ni-Pt-Al) oppure rivestimenti MCrAlY che contengono almeno 25% in peso di cromo e il 6% in peso di alluminio.

L'ossidazione ad alta temperatura, infine, è un processo la cui velocità dipende dalla disponibilità e dalla mobilità degli anioni e cationi che possono diffondere attraverso il reticolo cristallino o lungo i bordi grano dell'ossido. Tipicamente avviene a temperature maggiori di 950 °C e non riguarda la formazione di prodotti di corrosione, ma la formazione di un film protettivo di ossido (passivazione) conseguenza dell'ossidazione selettiva di un elemento o fase del substrato. Tale film, sopra un certo spessore, subisce un distacco indotto da sforzi termo meccanici e questo comporta l'esposizione agli agenti ossidanti della lega non protetta sottostante; inoltre, per lunghi tempi di esposizione, può esaurirsi nel substrato la fase responsabile dell'ossidazione selettiva e quindi può innescarsi l'ossidazione di un elemento/fase differente con formazione di una scaglia d'ossido meno protettiva. Questo determina una sensibile accelerazione del fenomeno ossidativo. La resistenza all'ossidazione può essere incrementata con l'aggiunta di elementi reattivi quali ittrio, niobio, cesio, renio e refrattari quali tantalio [3].

1.3. Rivestimenti protettivi per palette di turbina: Thermal Barrier Coatings (TBC)

Esposte al flusso dei prodotti di combustione ad alta temperatura, ricchi di elementi aggressivi e particelle solide, le palette di turbina possono subire erosione, termo-corrosione ed ossidazione. Inoltre le elevate temperature di ingresso in turbina dei gas combusti non sono compatibili con le proprietà termo-meccaniche dei materiali utilizzati per le palette (superleghe base Ni); per tale motivo le palette dei primi stadi della turbina (quelle che lavorano alle massime temperature) sono raffreddate con aria spillata nel compressore (active cooling) e protette con rivestimenti antiossidanti e con barriere termiche ceramiche: i Thermal Barrier Coatings (TBC).

I TBC sono un sistema multistrato di rivestimenti costituito da:

- Un top-coat ceramico, tipicamente in zirconia parzialmente stabilizzata con ittria (YSZ) direttamente a contatto con i gas caldi che raggiungono la paletta. E' lo strato più esterno del sistema ed ha il compito di proteggere dall'erosione superficiale e di fungere da barriera termica, tuttavia non garantisce protezione dall'ossidazione (è un conduttore ionico, quindi permeabile all'ossigeno).
- Un bond-coat metallico tra il substrato (la superlega) e il top-coat; è un rivestimento resistente alla corrosione ed all'ossidazione ed ha inoltre il compito di promuovere l'adesione della barriera termica al substrato e di compatibilizzare la differenza di coefficiente di espansione termica tra il substrato stesso ed il rivestimento in Y-PSZ [2].

Le figure che seguono mostrano uno schema ed una micrografia relativi ad un sistema TBC.

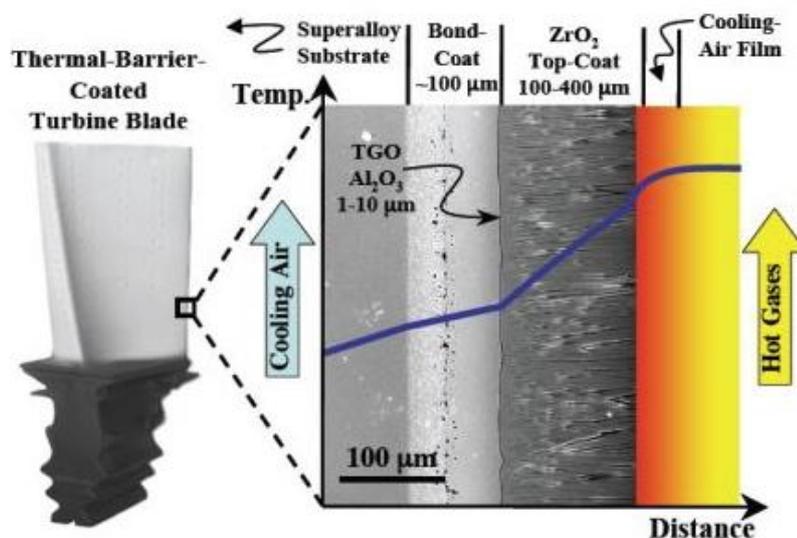


Figura 5. Schema di un sistema TBC

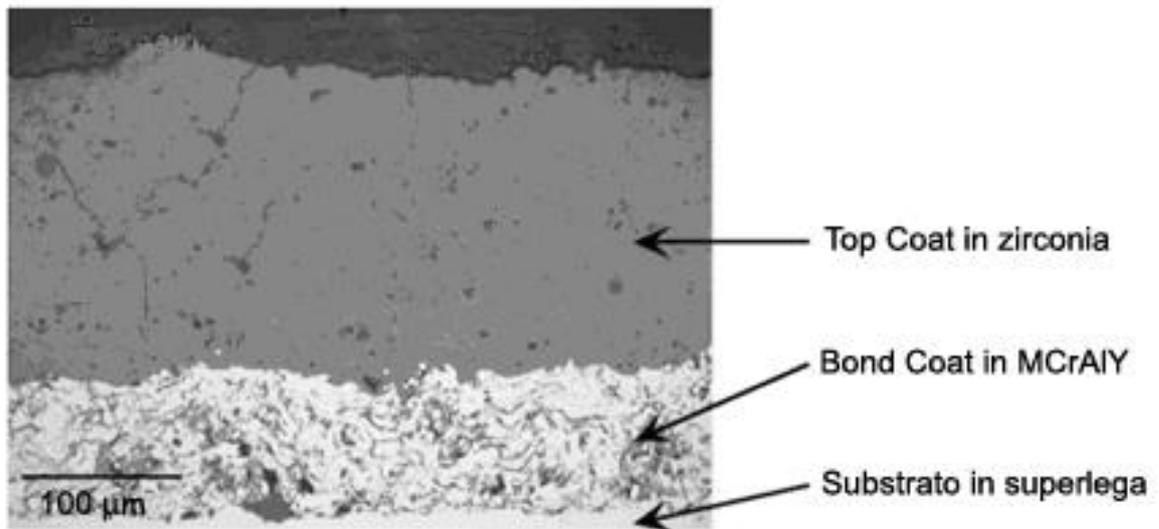


Figura 6. Sezione di un rivestimento TBC con bond coat in MCrAlY

Lo stato dell'arte nel campo dei sistemi di protezione termica prevede l'impiego di due classi di bond coat, entrambe aventi come base l'alluminio: alluminuri ottenuti per diffusione (*diffusion aluminide bond coats*) e sistemi MCrAlY [2]. I primi vengono ottenuti per reazione dell'alluminio metallico con il nichel presente nel substrato, con conseguente formazione di una nuova fase, il NiAl, resistente all'ossidazione; l'adesione di tale tipologia di rivestimenti è garantita dall'interdiffusione degli elementi tra substrato e bond coat.

I sistemi MCrAlY derivano direttamente da alcune leghe binarie (Ni-Al, Fe-Al, Co-Al) che, ad elevata temperatura e al di sopra di un certo tenore di alluminio, sviluppano una scaglia di allumina che ritarda l'ulteriore ossidazione. L'aggiunta di elementi come il cromo e l'ittrio a tali leghe binarie ha condotto allo sviluppo dei sistemi MCrAlY (in cui *M* sta per Ni, Fe, Co, ecc.).

Le prestazioni dei sistemi MCrAlY possono essere notevolmente superiori a quelle degli alluminuri ottenuti per diffusione; la schematizzazione di seguito riportata (fig. 7), [4] descrive proprietà e composizioni dei rivestimenti antiossidanti tipicamente utilizzati.

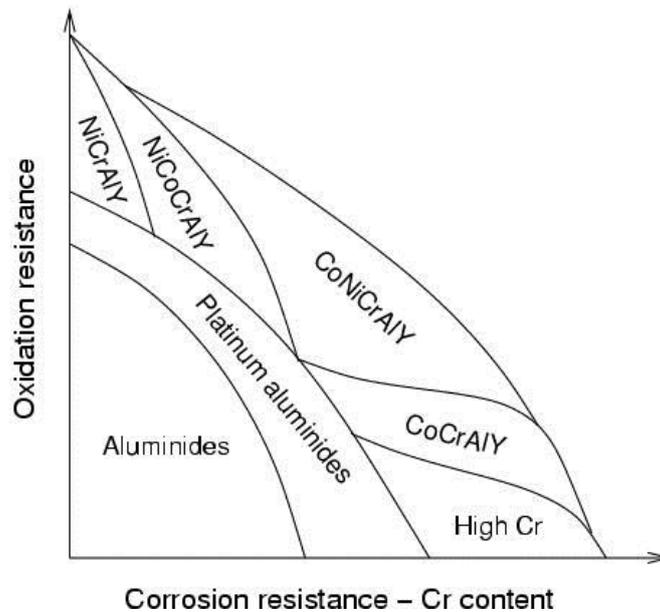


Figura 7 Proprietà e composizioni di rivestimenti antiossidanti.

1.4. Tecniche di deposizione per sistemi TBC

1.4.1 Diffusion coatings - alluminuri

L'adesione dei rivestimenti a base di alluminuri ottenuti per diffusione è garantita dall'interdiffusione degli elementi che compongono il substrato e il rivestimento stesso. I metodi di fabbricazione più largamente impiegati sono cementazione in pacco e deposizione chimica da fase vapore. Entrambi i metodi hanno in comune il mezzo attraverso il quale l'alluminio viene fatto arrivare sulla superficie del substrato: gli alogenuri di alluminio. Nel processo di pack cementation il substrato viene posto in un contenitore insieme alla polvere metallica, ad un attivatore, e ad un riempitivo inerte; il tutto viene riscaldato in atmosfera controllata. Gli attivatori utilizzati sono in genere gli alogenuri di ammonio o di sodio che all'aumentare della temperatura reagiscono con l'alluminio metallico presente e formano alogenuri di alluminio i quali, in virtù del gradiente di pressione parziale, diffondono verso la superficie del substrato. Invece se si parla di processo CVD (Chemical Vapour Deposition), gli alogenuri di alluminio vengono prodotti al di fuori della camera di deposizione; successivamente il processo seguita con modalità simile a quelle del pack cementation [5].

1.4.2 Overlay coatings - rivestimenti MCrAlY e barriere termiche

Sia in campo aeronautico che in quello delle turbine a gas per impiego industriale, il sistema di protezione termica maggiormente utilizzato (non solo per le palette ma anche in altre parti particolarmente sollecitate come condotti e camere di combustione) prevede la realizzazione di un rivestimento ceramico avente funzione di barriera termica (in genere zirconia stabilizzata con ittria) sovrapposto ad un bond coat in MCrAlY. Diversi produttori di componenti per turbina richiedono il rispetto di svariate specifiche per quel che concerne le caratteristiche microstrutturali e le proprietà dei rivestimenti. Criteri fondamentali di valutazione si basano sui livelli di porosità, spessore minimo e livello di finitura superficiale del riporto.

La metodologia adottata per la realizzazione dei riporti dipende molto dal componente da rivestire. Per le camere di combustione ed i condotti in cui fluiscono i gas caldi, ad esempio, si utilizzano tecniche di termospruzzatura sia per la barriera termica che per il bond coat. General Electric Power Systems, MHI, Siemens Westinghouse e Alstom, alcuni tra i principali produttori mondiali di sistemi turbogas, impiegano a questo scopo ancoranti in NiCoCrAlY.

Le tecniche di termospruzzatura sono metodologie di rivestimento superficiale con le quali si realizzano riporti spessi (generalmente spessore $> 10 \mu\text{m}$) a partire da polveri metalliche, ceramiche o da un mix di queste due (cermet): le particelle vengono fuse e accelerate verso il substrato dove solidificano rapidamente dando luogo a strutture lamellari sovrapposte. La particella fusa impatta sul substrato con un'elevata energia cinetica, dando luogo a una lamella comunemente detta splat. Queste lamelle ancorate tra loro formano il rivestimento. Tra le lamelle possono insediarsi porosità, particelle non fuse e ossidi. Le porosità sono dovute alla presenza di gas durante il processo di spruzzatura, mentre gli ossidi possono formarsi con l'interazione delle particelle in fase di deposizione e l'ossigeno contenuto nell'atmosfera. In base al tipo di sorgente termica impiegata distinguiamo tre tipologie di termospruzzatura: Electric Arc, Plasma, Combustion; ognuna di queste tecniche può essere ulteriormente suddivisa in diverse varianti [6]. Inoltre merita di essere menzionata una tecnica di deposizione sviluppata negli ultimi anni, chiamata Cold Spray, che può essere utilizzata per rivestimenti metallici e, in alcuni casi, cermet. Tale tecnica permette di accelerare il gas di trasporto delle polveri a velocità supersonica limitandone la temperatura a valori piuttosto bassi (generalmente inferiori a $600 - 800 \text{ }^\circ\text{C}$).

Vengono di seguito descritte nel dettaglio le tecniche di termospruzzatura utilizzate per la realizzazioni di sistemi TBC.

Plasma Spraying

Le particelle di materiale vengono fuse e accelerate attraverso un getto plasma stabilizzato da un'opportuna alimentazione di gas ed energia.

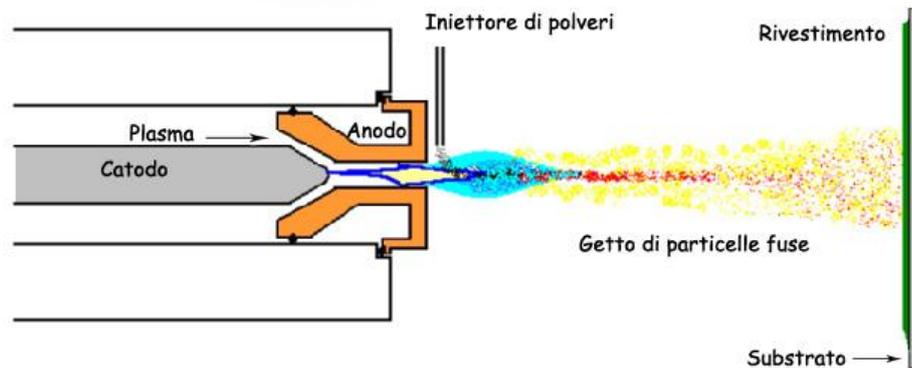


Figura 8. Schema di un impianto plasma spraying

Il plasma è un gas ad alto contenuto energetico la cui elevata energia è dovuta ai contributi di dissociazione molecolare e di ionizzazione atomica. Si presenta sotto forma di una fiamma all'uscita della torcia ed è costituito da elettroni liberi, atomi ionizzati e neutri e da molecole dissociate. La torcia che si utilizza per il plasma spray è costituita da due elettrodi: l'anodo in rame e il catodo generalmente realizzato in tungsteno. Questi sono disposti uno dentro l'altro così da formare un ugello a sezione anulare convergente. Il gas plasmogeno è in genere argon o azoto e fluisce nel condotto anulare attraverso l'arco elettrico generato dai due catodi per poi fuoriuscire sotto forma di fiamma. Le temperature massime raggiunte dal plasma sono comprese tra 10000 e 15000°C, ma si possono raggiungere anche temperature di 30000°C nelle applicazioni a più elevata potenza, di conseguenza le torce prevedono un sistema di raffreddamento ad acqua che impedisce agli elettrodi di fondere, questo però significa che una parte dell'energia fornita al plasma non viene utilizzata per fondere ed accelerare le polveri, ma viene assorbita dal sistema di raffreddamento. Il rendimento del processo è molto basso perché oltre il 50% della potenza elettrica viene assorbita dall'acqua del circuito di raffreddamento, ed un altro 35-40% va perduto in fenomeni di irraggiamento e convezione verso l'ambiente esterno, giungendo quindi alle polveri solo il 5% della potenza erogata. Il plasma contiene l'entalpia associata alla dissociazione molecolare nei loro atomi costitutivi e alla ionizzazione degli atomi. Un gas monoatomico ha un andamento lineare del contenuto energetico ad alta temperatura, per i gas biatomici invece il calore contenuto aumenta rapidamente con la temperatura non appena avviene la dissociazione molecolare. I gas plasmogeni

utilizzati per il plasma spray sono generalmente la miscela di un gas primario (Ar o N₂) ed uno o più gas secondari (He e H₂) 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). I gas primari inoltre, avendo un peso molecolare maggiore rispetto ai secondari (39,9 e 28 g/mol di Ar e N₂ contro 2 e 4 g/mol di H₂ e He), ed essendo presenti in maggior percentuale, controllano la portata in massa della miscela e con essa il trasferimento di quantità di moto alle polveri.

I gas secondari vengono invece impiegati per incrementare il contenuto entalpico e la conducibilità termica del getto; in particolar modo l'idrogeno contribuisce ad aumentare quest'ultima proprietà (3.7 W/m K per H₂ a 10000 K contro 0.6 W/m K dell'Argon).

La versatilità del processo di termodeposizione al plasma risiede nella possibilità di variare un gran numero di parametri di processo; in particolare di grande interesse applicativo risulta la possibilità di cambiare pressione e composizione dei gas all'interno della camera di deposizione.

Le polveri sono iniettate nel plasma tramite una corrente di gas vettore. La portata e il punto di immissione influenzano notevolmente velocità e temperatura delle particelle. L'immissione avviene o a valle dell'ugello o nella sua parte divergente, riducendo così il tempo di contatto delle particelle con il getto caldo. La loro velocità dipende dalla pressione dei gas plasmogeni: 120 – 350 m/s sono raggiunti a pressione ambiente, mentre per ottenere velocità maggiori bisogna operare in condizioni di pressione maggiore.

La granulometria delle particelle da depositare è un parametro molto importante: particelle troppo piccole rischiano di vaporizzare o galleggiare sul gas, mentre se fossero troppo grandi potrebbero fondersi solo parzialmente e rimbalzare sul substrato o uscire dalla traiettoria ottimale di spruzzatura. Per il Plasma Spray le particelle hanno dimensione che varia dai 5 agli 80 µm. Generalmente con polveri più piccole si ottengono rivestimenti più densi e con bassa rugosità, mentre con polveri di maggiore dimensione si ottengono riporti con migliore adesione al substrato.

La distanza tra ugello e substrato è decisa dal tipo di rivestimento che si vuole ottenere: brevi distanze permettono di ottenere alta densità e forte adesione al substrato, ma c'è il rischio che questo raggiunga temperature troppo elevate e si depositi una percentuale troppo alta di particelle non fuse.

L'angolo di deposizione deve essere minore di 90° per ottenere i risultati migliori e superiore ai 60° per evitare un effetto di ombreggiatura che fa aumentare la porosità.

La velocità relativa tra torcia e substrato deve essere tale che ad ogni passata si depositi uno strato di spessore consistente (10–30 µm) ed evitare un successivo surriscaldamento del

substrato. La temperatura del substrato non deve essere né troppo bassa, altrimenti le particelle depositate si raffredderebbero troppo velocemente, né troppo alta da indurre stress eccessivi nel riporto e all'interfaccia tra riporto e substrato.

È quindi evidente che numerosi sono i fattori da tenere in considerazione e che questi spesso sono tra loro contrastanti. È perciò necessario ottimizzare i parametri di deposizione.

Le tecniche Plasma Spraying sono generalmente distinte tra di loro in base al tipo di atmosfera presente nell'ambito di deposizione:

- APS, deposizione in aria (Air Plasma Spray);
- LPPS, deposizione a bassa pressione (Low Pressure Plasma Spray);
- VPS deposizione sottovuoto (Vacuum Plasma Spray);
- IPS deposizione in atmosfera inerte o protetta (Inert Plasma Spray);
- RPS deposizione in atmosfera reattiva (Reactive Plasma Spray).

L'Air Plasma Spray si realizza in aria a pressione di 1bar. L'aria frena le particelle e questo causa una riduzione della lunghezza della fiamma. Le polveri utilizzate hanno granulometria pari a 40 – 50 μm .

È La tecnica di elezione per la deposizione del top coat in zirconia parzialmente stabilizzata (YSZ).

I rivestimenti ottenuti in APS sono generalmente caratterizzati da elevata porosità (fino al 20%) causata dalla bassa velocità delle particelle; inoltre l'ossigeno presente al momento della deposizione può portare, nel caso di rivestimenti metallici, alla formazione di riporti con elevata percentuale di ossidi. Questo, oltre ad essere negativo in termini di composizione chimica del rivestimento, peggiora l'adesione del coating con il substrato e diminuisce la capacità di prevenire l'ossidazione una volta in esercizio. Le ricerche riguardo l'Air Plasma Spraying di sistemi MCrAlY sono state comunque molto intense dato il minor costo di acquisto, manutenzione e gestione degli impianti, oltre che il minor tempo di realizzazione rispetto alle altre tecniche plasma [7 , 8].

Il Vacuum Plasma Spray è la tecnica che permette di lavorare con valori di pressione in camera di deposizione inferiori a 50 mbar. Questo consente di allungare il dardo plasma e ottenere un aumento del tempo di residenza delle particelle nel getto favorendone un più uniforme riscaldamento. La torcia sarà posizionata a distanza maggiore dal substrato per evitare che questo raggiunga temperature troppo elevate; si possono ottenere riporti con il 95% di densità e con basso contenuto di ossidi (300–500 ppm).

La spruzzatura in atmosfera protetta (IPS) è un tipo di tecnica che prevede la presenza in camera di deposizione di un gas inerte così da evitare produzione di ossidi o composti indesiderati tra particelle e gas in camera. Avviene a pressione di 1 bar e con una fiamma ad alto contenuto di energia specifica.

Combustion Spray - HVOF

Il processo High Velocity Oxygen Fuel (HVOF) si basa su una combustione continua e controllata di un comburente e di un combustibile, in genere etano, propano, propilene, idrogeno o kerosene.

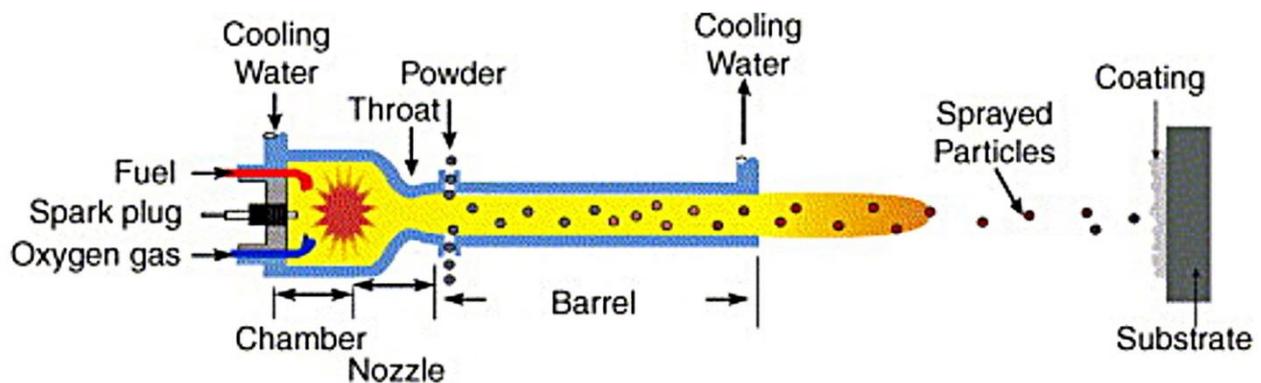


Figura 9. Schema di un impianto HVOF

A valle della camera di combustione è posto un ugello convergente-divergente che accelera i gas combusti a velocità supersoniche. La combustione avviene a pressione superiore a quella atmosferica, ed i gas raggiungono velocità che possono raggiungere 1000 m/s [9]. Le polveri raggiungono velocità prossime a quelle dei gas che le trasportano è perciò si ottiene un'ottima adesione tra rivestimento e substrato, un minor contenuto di ossidi e alta densità del riporto. Questa tecnica di deposizione si caratterizza dunque per l'alta velocità (superiore al plasma spray) alla quale le particelle vengono proiettate sul substrato, per la minore temperatura di fiamma rispetto alle tecniche plasma, per lo svolgimento del processo senza bisogno di operare in vuoto e per i rapidi tempi di realizzazione del rivestimento.

La temperatura dei gas combusti è decisamente inferiore rispetto al plasma spray (inferiore ai 3000 °C) e questo determina un limite nell'utilizzo dell'HVOF: possono essere depositati

rivestimenti metallici e cermet ma non materiali ceramici altofondenti; per questo la tecnica HVOF può essere utilizzata per la deposizione di rivestimenti antiossidanti MCrAlY ma non di barriere termiche a base di zirconia.

Nella tecnica HVOF distanza di spruzzatura, rateo di alimentazione delle polveri, rapporto combustibile/ossigeno, granulometria delle polveri, temperatura del substrato sono parametri di cui va tenuto conto per ottenere rivestimenti di alta qualità [10].

Cold Spray

La tecnica Cold Spray è infine un'ulteriore tecnica di deposizione, differente da quelle precedentemente descritte, basata su temperature di processo relativamente basse (< 600 - 800°C) e velocità del gas di trasporto elevatissima. Questo processo sfrutta l'energia accumulata in un gas compresso ad alta pressione per proiettare particelle di materiale ad elevate velocità a (500 – 1500 m/s). Il gas compresso, generalmente elio, preriscaldato da semplici resistenze è accelerato da un ugello convergente-divergente a velocità supersonica. Le particelle, immesse nel gas accelerato, raggiungono il substrato ad elevata velocità, deformandosi notevolmente nell'impatto, ma rimangono sempre allo stato solido nella fase di volo. Il materiale depositato in questo modo subisce un'ossidazione minima o nulla e favorisce il legame interparticellare, e tra particelle e substrato. Un risultato interessante è la bassa contrazione al raffreddamento e, dato lo sforzo elevato indotto dall'impatto, l'accumulo nel rivestimento di stress in compressione e non in trazione, come invece succede quando le particelle fondono. La bassa temperatura favorisce la conservazione dell'originale composizione chimica delle polveri, che cambierà solo per i successivi trattamenti termici. Questa tecnica può essere applicata solo a materiali molto duttili, come alluminio, acciaio, rame, titanio e leghe metalliche ed il substrato deve rispettare il requisito di resistere all'erosione causata dall'azione aggressiva delle particelle proiettate ad altissima velocità.

2. Rivestimenti antiossidanti MCrAlY

Il continuo sviluppo di moderni impianti turbo-gas, sia propulsivi aeronautici che terrestri per la produzione di energia, necessita di materiali in grado di sostenere temperature di esercizio, sollecitazioni meccaniche e fenomeni di degrado termo-chimico sempre maggiori. Le superleghe a base Ni, protette da un rivestimento ceramico funzionante da barriera termica, sono utilizzate in tutte le zone dell'impianto turbo-gas sottoposte alle più gravose condizioni di esercizio (la temperatura può superare i 1400 °C) [11].

L'introduzione di un rivestimento metallico antiossidante (*bond coat*) tra superlega e barriera termica ceramica (ZrO_2) risulta indispensabile in quanto: i) riduce le elevate sollecitazioni termo-meccaniche all'interfaccia dovute alla differenza tra i coefficienti di dilatazione termica (CTE) della zirconia e della superlega; ii) migliora l'adesione della barriera termica offrendo ad essa un miglior ancoraggio meccanico; iii) protegge il substrato dalla corrosione e dall'ossidazione, in quanto la zirconia ad elevate temperature è permeabile all'ossigeno e ad altre specie chimiche [12]. I rivestimenti MCrAlY derivano direttamente da alcune leghe binarie (Ni-Al, Fe-Al, Co-Al) che, ad elevata temperatura e al di sopra di un certo tenore di alluminio, sviluppano una scaglia di allumina che ritarda l'ulteriore ossidazione.

L'aggiunta di elementi come il cromo e l'ittrio a tali leghe binarie ha portato allo sviluppo dei sistemi MCrAlY (in cui *M* sta per Ni, Fe, Co, ecc.) [13].

La protezione offerta dai rivestimenti MCrAlY è data dall'ossidazione selettiva dell'alluminio presente nel rivestimento stesso e dalla conseguente formazione e lento accrescimento di una scaglia di allumina termodinamicamente stabile (TGO, $\alpha-Al_2O_3$) che si oppone alla diffusione dell'ossigeno e limita dunque l'ulteriore ossidazione del materiale sottostante [14, 15]. Caratteristiche del TGO quali microstruttura, meccanismo e velocità di accrescimento e adesione al substrato sono fattori critici che influenzano la durata del sistema di protezione termica; infatti la formazione dello strato d'ossido genera tensioni all'interfaccia tra bond coat e barriera termica ceramica sia a causa del diverso coefficiente di espansione termica (CTE) dell'ossido che della differenza di volume tra ossido e specie metallica di partenza [16, 17]. L'aumento dello spessore del TGO durante il funzionamento della turbina, incrementando le tensioni all'interfaccia e nel rivestimento, rappresenta una delle principali cause di danneggiamento e delaminazione della barriera termica.

Generalmente nei composti MCrAlY la quantità di Ni+Co non deve essere minore del 65% in peso, il cromo è presente in quantità del 17-30% e l'alluminio del 4-12%. [18, 11]. Al variare delle quantità di Ni e Co si ottengono rivestimenti con diverse caratteristiche: alte percentuali di Ni garantiscono una maggiore duttilità, mentre alte percentuali di Co migliorano la resistenza alla termo-corrosione [11].

Dopo la deposizione la composizione chimica degli MCrAlY è molto simile a quella delle leghe di partenza. L'esposizione all'alta temperatura e all'atmosfera ricca di ossigeno causa cambiamenti nella microstruttura che ne influenzano le proprietà; numerosi sono gli studi dedicati alla caratterizzazione di questi fenomeni [2].

Osservazioni sulla microstruttura di rivestimenti NiCoCrAlY mostrano la formazione di due fasi principali: una fase ricca di alluminio e con basso contenuto di cromo che ha una struttura cristallina ordinata di tipo B2 (fig.10) e una fase con minore tenore di alluminio e maggiore presenza di cromo che ha una struttura cristallina ordinata di tipo L1₂ (fig.11). Queste fasi sono rispettivamente la fase β -(Ni,Co)Al e la fase γ' -(Ni,Co)₃Al.

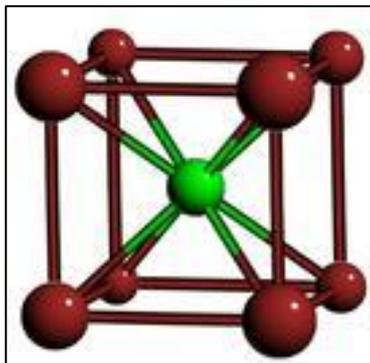


Figura 10 Struttura cristallina di tipo B2

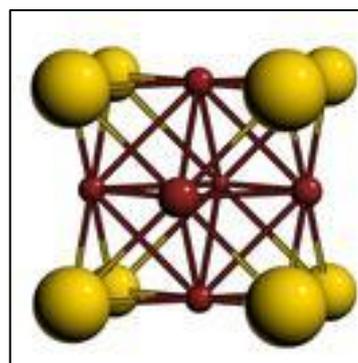


Figura 11 Struttura cristallina di tipo L1₂

A queste se ne possono aggiungere altre come la fase σ -(Cr, Co) caratterizzata da un alto contenuto di cromo o cobalto e scarse quantità di Ni e Al, la fase α -Cr e la fase γ -Ni che si accresce all'aumentare della temperatura prendendo il posto della γ' [19, 20, 12].

Le caratteristiche microstrutturali sono influenzate da vari parametri: composizione delle polveri di partenza, metodo di deposizione utilizzato, trattamenti post-deposizione, temperatura e tempo di ossidazione.

Uno studio sui rivestimenti NiCoCrAlY con aggiunta di Ta e Re depositati con metodologia HVOF [21] ha considerato tutti i composti che possono formarsi in seguito alla deposizione. Sono state prese in esame due tipi di leghe: 30Ni30Co20Cr12Al4Y4Re e

40Ni23Co20Cr9Al4Y4Ta. In entrambi subito dopo la deposizione si ha formazione di composti NiAl e Ni₃Al, grani di Cr₃Ni₂, σ-CrCo, α-Cr e precipitati di M_xY_y. L'unica fase del cobalto presente è la fase σ-CrCo, questo perché il cobalto tende a disperdersi nelle altre fasi come la β-(Ni,Co)Al e la γ-(Ni,Co); il nichel crea composti come Cr₃Ni, Ni₃Al, NiAl, NiO, Ni₃Ta; il cromo si unisce con gli altri elementi per formare Cr₃Ni, σ-CrCo, Cr₂O₃; l'alluminio forma i composti intermetallici Ni₃Al e NiAl, e ossido di alluminio Al₂O₃ (quest'ultimo presente anche in fase dispersa). Inoltre l'allumina Al₂O₃ può reagire con CoO e NiO producendo spinelli molto più stabili. Un'altra reazione frequente e importante per questi rivestimenti è quella tra Al₂O₃ e Y₂O₃ che si uniscono per formare AlYO₃ e Al₅Y₃O₁₂ [22].

2.1. Metodi di deposizione per sistemi MCrAlY

Gli elementi di turbina sottoposti alle maggiori sollecitazioni –in termini di temperatura e velocità dei gas in transito– sono senz'altro i primi stadi delle palettature, in particolare il primo stadio statorico e la prima schiera rotorica. Dal momento che i rivestimenti applicati su questi componenti devono resistere all'ossidazione e alla corrosione a caldo, i produttori spesso applicano riporti in MCrAlY e YSZ realizzati tramite termospruzzatura al plasma (APS, APS con shrouding, LPPS, VPS). La tecnica HVOF era utilizzata inizialmente per la deposizione di MCrAlY su palette del 3° e 4° stadio o per la riparazione di riporti danneggiati; attualmente viene usato con successo per quelle dei primi due stadi ed è in diretta competizione con il plasma spraying.

Per la realizzazione di rivestimenti MCrAlY la scelta tra Plasma Spray e HVOF si basa su numerosi fattori: costi impianto, piani di ammortamento, dimensione e forma del componente da rivestire, efficienza di deposizione e costo dei materiali di consumo. È tuttavia importante sottolineare che le due metodologie di deposizione sono caratterizzate da peculiarità dalle quali non è possibile prescindere. Ad esempio, la preparazione superficiale del substrato per la deposizione tramite VPS e LPPS è in genere diversa da quella eseguita nel caso di APS e HVOF.

Differenze significative esistono anche per quel che concerne i trattamenti post-deposizione. In particolare, dopo il VPS si procede spesso ad un trattamento termico che promuova l'interdiffusione tra riporto e substrato, operazione in genere non necessaria nel caso di rivestimenti APS o HVOF, in quanto l'adesione meccanica è migliore. Ulteriori differenze si riscontrano nelle dimensioni delle polveri di partenza impiegate: l'APS, in virtù della maggiore capacità termica del plasma in aria, può impiegare polveri aventi diametro maggiore (rispetto

a quanto accade per il VPS), le quali permettono di ottenere riporti aventi maggior rugosità superficiale, con effetti positivi sull'aderenza della barriera termica sovrastante. La maggior velocità del plasma e l'assenza di gas in camera di deposizione consentono, durante il VPS, di ottenere riporti più densi rispetto a quelli prodotti con APS; inoltre, il contenuto di ossidi prodotti dal processo di deposizione è forzatamente maggiore nel caso di APS e HVOF.

Nonostante gli indubbi vantaggi offerti dall'APS in termini di economia e semplicità di esercizio, la deposizione in aria porta con sé l'inevitabile ossidazione delle particelle in fase volo e del rivestimento in corso di accrescimento, il che ha influenza negativa sulla coesione dello stesso e sulla sua capacità, una volta in esercizio, di prevenire l'ossidazione del substrato [23].

I problemi tipici della deposizione al plasma in aria possono essere superati con la deposizione in bassa pressione (LPPS) o in vuoto (VPS); queste due metodologie danno, nell'ambito dei processi di termospruzzatura al plasma, i migliori risultati, consentendo di ottenere riporti aventi bassa porosità, ottima coesione e buona adesione al substrato, riducendo al minimo (quando non annullando) l'ossidazione indotta dal processo di deposizione. Si comprende dunque facilmente come esse siano impiegate con successo nella produzione di bond coat. A tal proposito, è utile ricordare che la metodologia di deposizione scelta per il bond coat può essere diversa da quella impiegata per depositare su quest'ultimo la barriera termica: non è raro imbattersi in sistemi di protezione termica in cui l'ancorante è stato depositato con LPPS e la barriera termica con EB-PVD [24].

La formazione della scaglia d'ossido protettiva non dipende solamente dalla composizione chimica del bond coat (es.: contenuto di alluminio e ittrio) e dalle condizioni di ossidazione (atmosfera, intervallo di temperatura; anche il processo di fabbricazione e la struttura del riporto hanno un ruolo determinante. Inizialmente i ricercatori si sono concentrati sui rivestimenti ottenuti per LPPS e VPS; solo recentemente sono stati condotti studi comparativi sul comportamento all'ossidazione di rivestimenti MCrAlY realizzati tramite VPS e HVOF [25, 26]. Da tali studi emerge che i rivestimenti MCrAlY ottenuti per HVOF si ossidano più lentamente di quelli depositati con VPS. Dal momento che la maggior resistenza all'ossidazione si ottiene attraverso la rapida formazione di una scaglia di allumina termodinamicamente stabile, gli autori suppongono che le particelle ossidate, formatesi durante la deposizione, favoriscano lo sviluppo molto più rapido di una scaglia di $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ stabile sin dalle prime fasi dell'ossidazione [14, 15].

2.2. Ossidazione ad alta temperatura di sistemi MCrAlY: Termally Grown Oxide (TGO)

La resistenza all'ossidazione dei bond coat del tipo MCrAlY si fonda sull'ossidazione selettiva dell'alluminio presente nel rivestimento stesso e sulla conseguente formazione e lento accrescimento di una scaglia di allumina termodinamicamente stabile chiamata TGO. Caratteristiche del TGO quali microstruttura, meccanismo e velocità di accrescimento, aderenza al substrato, spessore, coefficiente di espansione termica, tensioni residue, resistenza allo scorrimento viscoso, interdizione tra i diversi strati, sono fattori critici che influenzano la durata del sistema di protezione termica. Condizioni ottimali per la protezione sono una bassa velocità di accrescimento e buona adesione dell'ossido [27].

2.2.1 Sollecitazioni indotte dalla crescita del TGO e meccanismi di cedimento dei sistemi TBC

Il fenomeno di ossidazione dei rivestimenti causa sollecitazioni che possono essere di due tipi: tensioni dovute all'accrescimento e tensioni termomeccaniche.

Le tensioni dovute all'accrescimento dello strato ossidato dipendono da vari fattori: differenza di volume tra ossidi e specie metalliche di partenza, formazione di ossidi all'interno della scaglia stessa, stress epitassiali, variazioni composizionali all'interno della scaglia e geometria del componente [28].

Gli stress termici nascono invece a seguito dell'esposizione a cicli in atmosfera ossidante e sono causati dalla differenza di coefficiente di dilatazione termica tra ossido e materiale sottostante. Quando i sistemi di protezione termica vengono sottoposti a flussi di calore elevati, la temperatura sulla superficie esterna sale molto rapidamente e si instaurano elevati gradienti termici nello spessore: gli strati in prossimità della superficie tendono ad andare in compressione a causa degli strati sottostanti notevolmente più freddi che ne ostacolano la dilatazione. L'effetto congiunto di alta temperatura e sforzi di compressione porta a una deformazione visco-plastica che può avere effetti di sinterizzazione, consolidamento e creep all'interno degli strati interessati. Nel corso del riscaldamento, la deformazione porta a una riduzione dello stato tensionale di compressione. Il successivo raffreddamento porta gli strati più esterni in trazione e causa la fessurazione del riporto. A causa del gradiente termico che si instaura all'interno del riporto, l'entità del rilascio delle tensioni accumulate varia nello spessore; per questo motivo a valle del raffreddamento esiste anche un gradiente di sforzi che dà origine ad un momento flettente. L'azione di tale momento fa nascere cricche lungo l'interfaccia tra barriera termica e bond coat. Con il propagarsi di queste cricche, la sezione resistente diminuisce e di conseguenza gli sforzi all'interfaccia aumentano: in questo modo la

propagazione delle cricche avviene sempre più velocemente, fino a diventare catastrofica e provocare il distacco della barriera termica [28].

La formazione di Al_2O_3 è associata un aumento di volume rispetto all'alluminio pre-ossidazione. In merito tre osservazioni sono molto importanti [29]:

- a) L'accrescimento del TGO è controllato dalla diffusione verso l'interno dell'ossigeno, diffusione che avviene lungo i bordi grano. Per questo motivo il fronte di accrescimento avanza verso l'interno del bond coat;
- b) Se si considera un tratto di rivestimento in cui si forma ossido lungo un segmento piano, allora la crescita in volume è accompagnata da uno spostamento rigido verso l'alto del TGO il che evita lo sviluppo di stress. Se invece si considera un tratto curvo di rivestimento non si ha uno spostamento rigido e si accumulano stress sul contorno proporzionali al raggio di curvatura del profilo e al volume di accrescimento;
- c) L'accrescimento del TGO causa anche un'elongazione dello stesso nel momento in cui questo riesce a vincere il vincolo costituito dalla sua adesione con il bond coat. Lo sforzo di elongazione causa uno stato di stress di compressione negli strati dell'ossido.

Osservazioni di rivestimenti MCrAlY e TBC sottoposti a cicli di fatica termica [30] hanno evidenziato la connessione tra la crescita del TGO e la nucleazione di cricche nel TBC. All'aumentare dei cicli il numero di cricche aumenta, e tra le iniziali cricche di piccole dimensioni ($<20\mu m$) c'è coalescenza e quindi formazione di cricche più ampie che costituiscono danneggiamenti gravosi per il rivestimento.

Il bond coat e la barriera termica devono sottostare a un certo valore di stress che varia con il rateo di accrescimento dello spessore dell'ossido e con il raggio di curvatura dello stesso. Alla compressione radiale corrisponde uno stato di tensione tangenziale che può portare a una deformazione plastica.

L'efficacia e la durata di un sistema di protezione termica dipendono quindi da molti fattori; lo spessore, la continuità e l'aderenza del TGO sono senza dubbio quelli fondamentali. Altri fattori, pure molto importanti, sono, spessore, microstruttura, composizione, coefficiente di espansione termica, tensioni residue, stabilità di fase, resistenza allo scorrimento viscoso, rilassamento delle tensioni ed eventuale interdiffusione tra strati diversi.

Anche il processo di deposizione ha una notevole influenza sul meccanismo di frattura, in quanto determina la microstruttura del rivestimento. È stato evidenziato per esempio come i rivestimenti ottenuti tramite termospruzzatura al plasma siano più facilmente soggetti a fratture che corrono parallelamente all'interfaccia tra bond coat e barriera termica (fig. 12) [31].

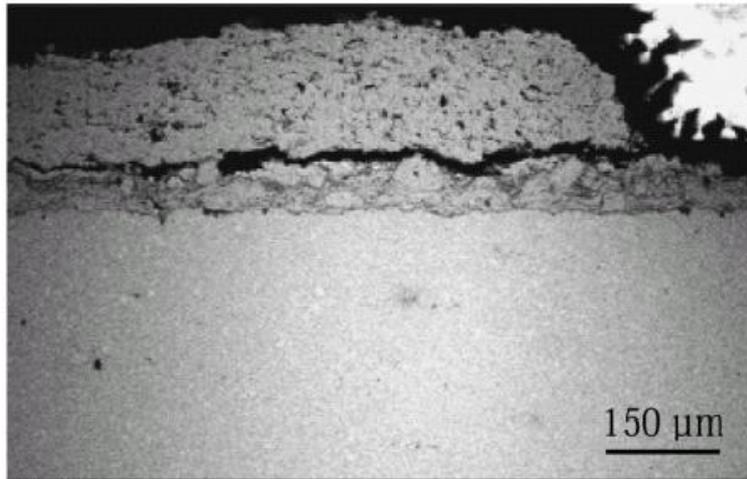


Figura 12 Cedimento della barriera termica. La propagazione della cricca è avvenuta lungo l'interfaccia tra barriera termica e bond coat.

La figura che segue, schematizza il rapporto tra evoluzione del TGO e danneggiamento del sistema TBC (figura 13).

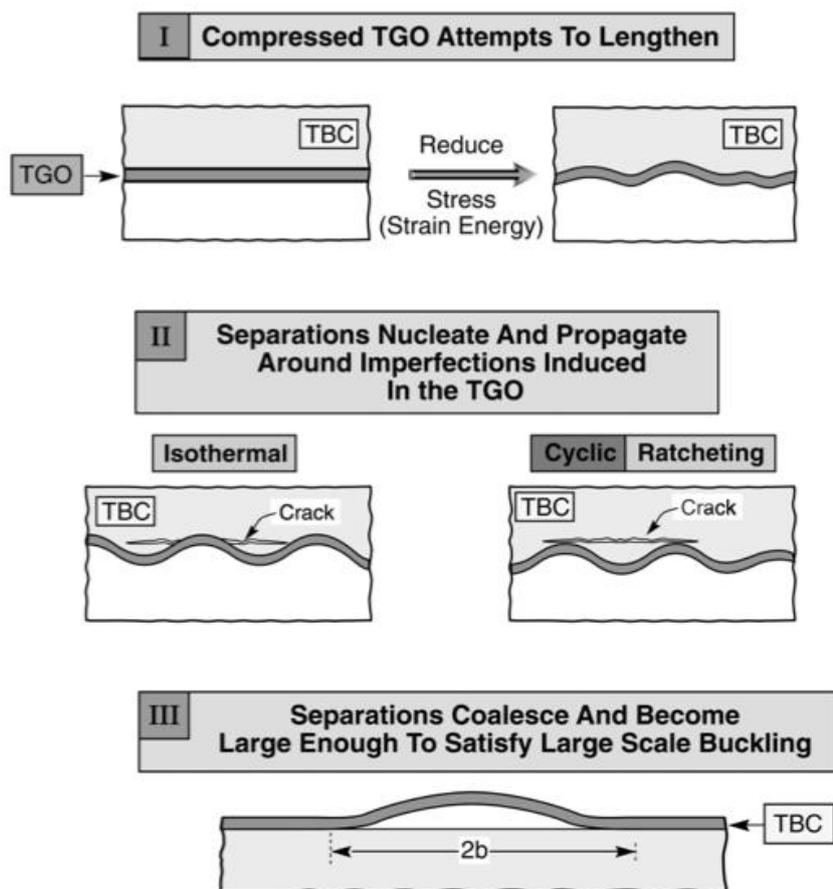


Figura 13 Meccanismi che possono portare al cedimento del sistema TBC

Il danneggiamento del sistema TBC indotto dall'accrescimento dello strato d'ossido segue un'evoluzione dovuta al sovrapporsi di differenti fenomeni:

- I) A causa della crescita dello strato d'ossido durante l'esercizio della paletta, nel TGO si instaurano degli sforzi di compressione significativi specialmente durante il raffreddamento. Per cercare di scaricare questi sforzi il film d'ossido compresso tende ad aumentare la sua lunghezza per mezzo di spostamenti fuori dal piano indotti sia da fenomeni di buckling del TGO che da deformazione visco-plastica del bond coat. Tali spostamenti producono degli sforzi all'interfaccia che promuovono il distacco della barriera.
- II) In presenza imperfezioni e di curvatura del TGO si ha la nucleazione, crescita e coalescenza di cricche all'interfaccia ossido - top coat.
- III) La TBC ha comunque una rigidità sufficiente a resistere ad un buckling localizzato (SSB–Small Scale Buckling) del TGO. Si ha invece un'eventuale rottura quando la zona di distacco è sufficientemente ampia (dell'ordine di alcuni millimetri). La durabilità della TBC dipende dal tempo/cicli necessari a raggiungere una zona di separazione di tale ampiezza.

Dalle considerazioni effettuate risulta dunque chiaro come la resistenza all'ossidazione del rivestimento ancorante (bond-coat) sia strettamente legata alla vita utile del sistema TBC e quindi a quella della paletta di turbina.

2.2.2 Ossidazione transitoria

Quando una lega metallica è esposta ad un ambiente ossidante, è possibile che si formino ossidi di tutti gli elementi costituenti la lega stessa, ammesso che, in quelle condizioni, la relativa variazione di energia libera sia negativa. La formazione di più di una specie di ossido nelle fasi iniziali dell'ossidazione è conosciuta con il nome di ossidazione transitoria e gioca un ruolo fondamentale nei rivestimenti MCrAlY. Con il progredire del processo ossidativo, ci si attende che l'ossido termodinamicamente più stabile predomini rispetto agli altri; tuttavia fattori come la cinetica di reazione intervengono nel determinare l'effettivo andamento del fenomeno e possono opporsi alla formazione di una scaglia d'ossido omogenea, ben aderente al substrato e termodinamicamente stabile. Si consideri il comportamento delle leghe Ni-Cr-Al. Negli stadi iniziali dell'ossidazione, durante i quali l'ossigeno diffonde attraverso il materiale, la superficie viene ricoperta da uno strato composto da NiO e da spinelli. Proprio per la rapidità del trasporto attraverso questi ossidi, l'attività dell'ossigeno all'interfaccia scaglia – metallo è maggiore di quella necessaria alla formazione di allumina e cromia.

Per questo motivo l'ossigeno diffonde all'interno della lega metallica e forma questi ossidi al di sotto della scaglia dove l'attività è quella critica. Poiché la concentrazione di ossigeno richiesta per la formazione di allumina è più bassa di quella necessaria per la formazione di cromia, l'allumina si può formare ad una distanza maggiore dalla superficie.. Con il precedere dell'ossidazione, le frazioni di volume di allumina e cromia, che dipendono dalle quantità di alluminio e cromo inizialmente presenti nella lega, determinano o meno il formarsi della scaglia protettiva: per leghe con più alta concentrazione dei due elementi la quantità di Cr_2O_3 e Al_2O_3 è sufficiente per impedire l'ulteriore diffusione dell'ossigeno all'interno del materiale; in leghe a minor tenore di alluminio e cromo, la quantità di ossidi non è sufficiente a formare la scaglia ed il processo ossidativo procede più velocemente. Gli ossidi meno stabili, come NiO, spinelli, e fasi metastabili dell'allumina (γ , δ , θ), non hanno la stessa azione protettiva che invece garantisce l' α - Al_2O_3 . Perciò evitare o minimizzare i processi di ossidazione transitoria migliora l'azione protettiva della scaglia d'ossido [27].

2.2.3 Influenza delle tecniche di deposizione e delle condizioni di esercizio

Per una buona resistenza all'ossidazione, i rivestimenti MCrAlY, soggetti a temperature elevate, devono assicurare la formazione di una scaglia d'ossido che si accresce lentamente nel tempo. Questa scaglia risulta essere principalmente composta da Al_2O_3 che può avere differenti strutture cristalline: γ -, δ -, θ -, α - Al_2O_3 . Osservazioni sulla sua evoluzione nel tempo [14] hanno portato alla conclusione che negli intervalli più bassi di temperatura si forma allumina in fase metastabile mentre a temperature più elevate ($> 900^\circ\text{C}$) si verifica la lenta crescita di α - Al_2O_3 (fase stabile) permettendo la formazione di una scaglia d'ossido compatta. È chiaro quindi che all'aumentare della temperatura l'allumina subisce una trasformazione da fase metastabile a fase stabile. Questi fenomeni si manifestano diversamente se vengono usate tecniche di deposizione Plasma Spraying o HVOF. In particolare i ratei di accrescimento del TGO su rivestimenti ottenuti con HVOF sono dimezzati rispetto a quelli ottenuti con plasma spraying. Nei rivestimenti HVOF che vengono realizzati con presenza di ossigeno, in fase di deposizione si forma α - Al_2O_3 finemente dispersa. Il suo effetto di nucleazione e ostacolo alla diffusione degli elementi favorisce la crescita, già dalle prime ore di ossidazione, di una scaglia d'ossido formata esclusivamente da α - Al_2O_3 e quindi molto stabile. Numerosi studi confermano questo comportamento [14, 15, 32, 33].

D. Toma, W. Brandtl e U. Koster [14] hanno studiato due rivestimenti NiCoCrAlYRe con stessa composizione ma realizzati con tecniche di deposizione diverse, cioè VPS e HVOF, e sottoposti

a ossidazione a 950, 1050, 1100°C per diversi intervalli di tempo. Il rivestimento VPS dopo 12.5 h di ossidazione a 950°C ha mostrato formazione di $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. (fig. 14)

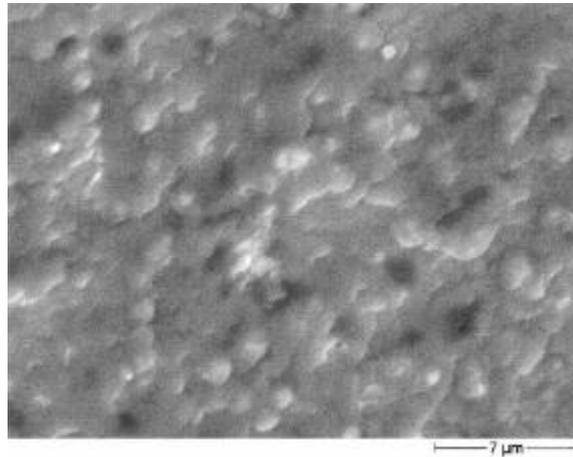


Figura 14. Superficie di un rivestimento MCrAlY realizzato con tecnica VPS ossidato a 950°C

A 1050°C dopo 5h $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sono state identificate mentre la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ è ancora presente, ma in percentuale minore, e scompare completamente dopo 12.5 h. In queste condizioni la quantità di $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ è prevalente, ma permane anche una scarsa presenza di $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Dopo 18 h l' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ è l'unica presente e con l'aumentare del tempo aumentano la sua densità e adesione al substrato (fig 15).

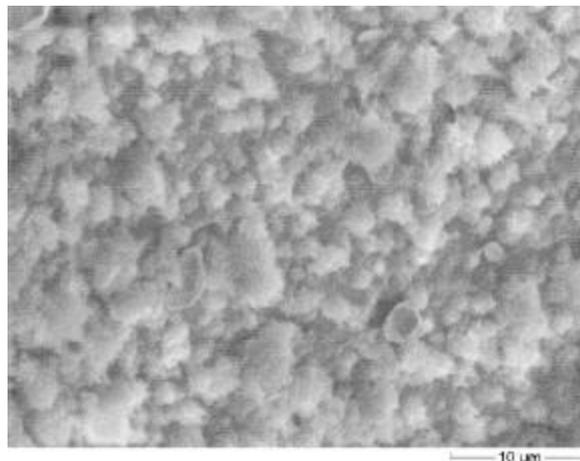


Figura 15. Superficie di un rivestimento MCrAlY realizzato con tecnica VPS dopo 32.5h di ossidazione a 1050°C

Campioni esposti a 1200°C hanno rivelato un'iniziale formazione di $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (dopo 2.5 h) e la comparsa di $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopo 5h. Contemporaneamente la fase $\beta\text{-NiAl}$, che funge da riserva di Al per la formazione della scaglia d'ossido, scompare. A 12.5 h il TGO è formato non solo da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ma anche da Cr_2O_3 . (fig. 16)

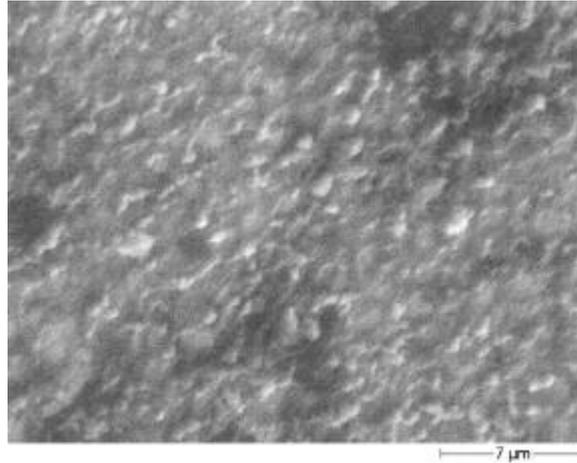


Figura 16 Superficie di un rivestimento MCrAlY realizzato con tecnica VPS dopo ossidazione a 1200°C

Gli autori hanno constatato che nei campioni realizzati tramite HVOF dopo 2.5h di ossidazione a 950°C c'è solo $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e all'aumentare del tempo e della temperatura di ossidazione ($T \leq 1200^\circ\text{C}$) lo strato di $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ si accresce lentamente diventando più denso e adeso, mentre non c'è presenza di altri ossidi. Questi risultati portano a concludere che le differenze del TGO tra VPS e HVOF hanno origine nei primi stadi di ossidazione.

Alcuni autori hanno riscontrato un comportamento discordante nei rivestimenti NiCoCrAlYRe realizzati con tecnica HVOF rispetto a quanto precedentemente riportato, pur confermando la tendenza alla formazione preferenziale di $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopo brevi intervallo di tempo [15]. Dopo 4h di ossidazione a 850°C i campioni osservati hanno mostrato una superficie caratterizzata da una struttura a creste e zone a più bassa rugosità, composta da γ - e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (fig.17). A 950°C dopo 4 h la superficie assume una struttura aciculare, sempre con zone a bassa rugosità (fig.18). La struttura aciculare è tipica della $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ che è quindi presente in queste condizioni, anche se in quantità limitate, e la γ è predominante. Dopo 167 h la struttura diventa a creste con presenza di whisker (fig. 19). L'ossido presente è l' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ che ha una caratteristica forma granulare equiassiale. Quando la temperatura è di 1050°C la struttura si presenta in forma aciculare con inclusioni di ossidi dopo 4h e dopo 167h l'unico ossido presente è l' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (fig. 20 e 21).

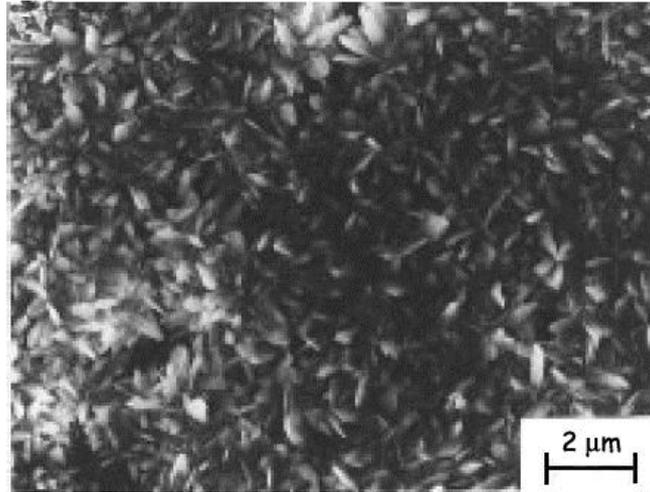


Figura 17. Micrografia della scaglia di ossido formata su un campione MCrAlY HVOF dopo 167h a 850°C

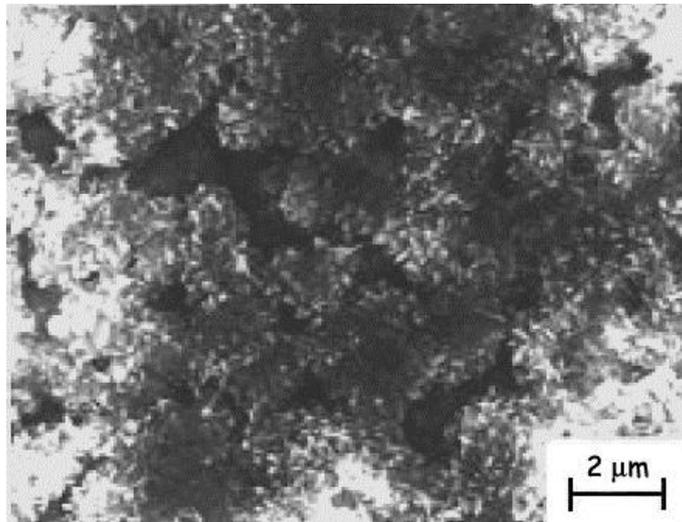


Figura 18. Micrografia della scaglia di ossido formata su un campione MCrAlY HVOF dopo 4h a 950°C

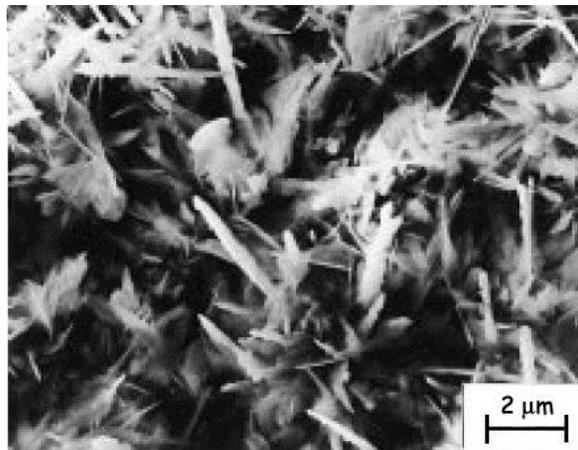


Figura 19. Micrografia della scaglia di ossido formata su un campione MCrAlY HVOF dopo 167h a 950°C

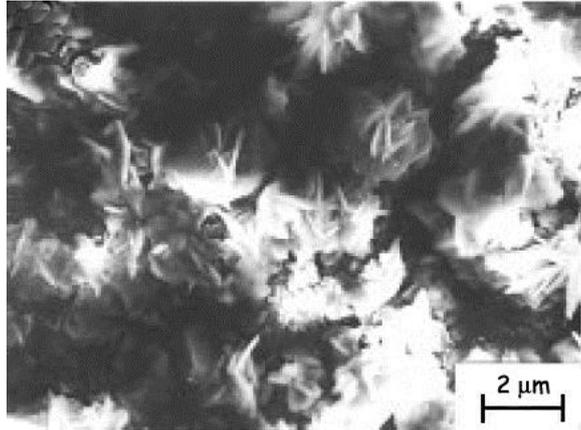


Figura 20. Micrografia della scaglia di ossido formata su un campione MCrAlY HVOF dopo 4 h a 1050°C

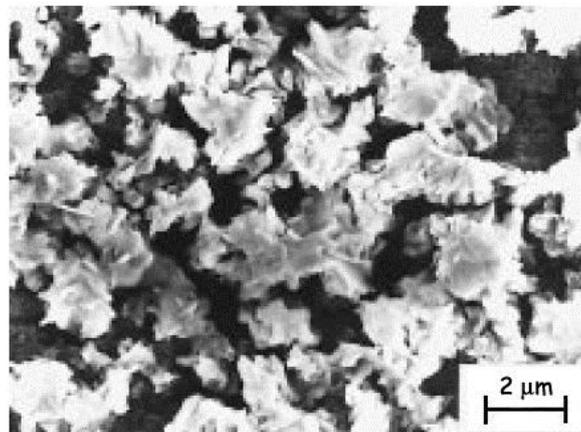


Figura 21. Micrografia della scaglia di ossido formata su un campione MCrAlY HVOF dopo 167h a 1050°C

I tempi di ossidazione transitoria possono dipendere da molti fattori, tra i quali sicuramente tempo e temperatura di ossidazione ricoprono un ruolo fondamentale. A tale proposito si consideri lo studio su rivestimenti $\text{Co}_{32}\text{Ni}_{21}\text{Cr}_{8}\text{Al}_{0.5}\text{Y}$ depositati con metodo APS e poi sottoposti a cicli termici di 45 min a 1050°C [16]. Il lavoro riporta la formazione di un TGO composto prevalentemente da fasi differenti rispetto alla Al_2O_3 . Dopo il primo ciclo si osservano cromia e spinelli come $(\text{Cr,Al})_2\text{O}_3 + (\text{Co,Ni})(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$, e la presenza di Al_2O_3 è molto limitata. La crescita del TGO diventa più eterogenea quando aumentano i cicli termici e presenta un andamento particolare:

- 1) Una rapida crescita all'inizio dell'ossidazione;
- 2) Una successiva crescita lineare;
- 3) Un'accelerazione della crescita dopo 200 cicli.

Dopo i 200 cicli il TGO è formato da vari tipi di ossidi, principalmente $(Cr, Al)_2O_3$, $(Co, Ni)(Cr, Al)_2O_4$ e NiO . La crescita accelerata è accompagnata alla formazione di zone impoverite di alluminio e cromo. La differenza nel comportamento di questi campioni rispetto a quanto riportato per l'ossidazione isoterma risiede nella diversa tipologia di test ossidativo. In questo caso si parla di ossidazione ciclica: ogni ciclo dura 45 minuti, probabilmente insufficienti per la formazione di ossidi stabili come l' $\alpha-Al_2O_3$.

2.3 Microstruttura ed evoluzione microstrutturale ad alta temperatura

Per comprendere il comportamento dei sistemi MCrAlY è necessario esaminare gli studi riguardanti l'evoluzione della microstruttura a temperature elevate (800–1200°C) nel tempo [19].

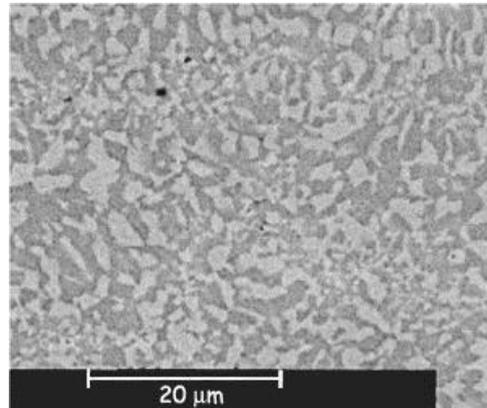


Figura 22. Micrografia di un rivestimento MCrAlY non ossidato. Le aree chiare rappresentano fase γ e quelle scure fase β

Una prima constatazione è che la fase γ' - Ni_3Al ad una certa temperatura, chiamata temperatura critica di transizione T_C e stimata tra gli 800 e i 1100°C, subisce una trasformazione nella fase disordinata γ -Ni. L'instabilità della fase γ' può essere spiegata dal fatto che nel range di temperatura considerato si ha una diminuzione del contenuto di alluminio e Co e Cr si sostituiscono al Ni. A seguito di trattamenti termici a circa 1000°C la fase γ' scompare e la fase γ con struttura fcc (face cubic centred) prende il suo posto, mentre la fase β rimane stabile anche ad alte temperature e si accresce, probabilmente perché all'aumentare della temperatura la trasformazione $\gamma' \rightarrow \gamma$ e la conseguente minore solubilità dell'alluminio nella fase γ -Ni favorisce la crescita della fase β -NiAl. Inoltre in condizioni di temperature più elevate ($> 880^\circ C$) l'instabilità della fase σ -(Cr, Co) causa un rilascio di cromo che va a formare la fase α -Cr [19, 20].

Alcuni autori [18] hanno effettuato un'attenta sperimentazione sull'evoluzione della microstruttura al variare del tenore di Al e Cr e della temperatura di ossidazione. Sono stati presi in considerazione campioni NiCrAl e NiCoCrAl con diversa concentrazione di Cr (17 e 20% in peso) e di Al (3%, 6%, 9%, 12% in peso) ed è stata osservata l'evoluzione della microstruttura al variare della temperatura di ossidazione da 950 a 1100°C.

Le leghe Ni-17Cr a 950°C hanno mostrato il comportamento riportato in tabella 1.

Contenuto di Al (wt.%)	3%	6%	9%	12%
Fasi	γ	$\gamma + \gamma'$	$\gamma + \gamma' + \alpha$	$\gamma' + \beta + \alpha$

Tabella 1. Fasi presenti in una lega Ni-17Cr a 950°C al variare del tenore di alluminio

Si deduce che la formazione di fase γ' è proporzionale all'aumento di Al, ma quando questo elemento è presente in quantità superiori al 9% la quantità di fase γ' è minore e si ha presenza di fase β . A bordo grano si osservano precipitati intermetallici Ni₃Y. Portando la quantità di Cr al 20% non si hanno cambiamenti sostanziali, ma solo una maggior quantità di fase α , maggiore quantità di fase γ' a temperature più basse e aumento di formazione di fase β alle più alte temperature. La variazione della temperatura, sebbene non modifichi le fasi che compongono la microstruttura, ne varia le quantità: al crescere della temperatura si ha aumento di fase β e riduzione di fase γ' con graduale aumento di fase γ che si stabilizza a temperature maggiori di 1000°C. Per capire le conseguenze dell'aggiunta di cobalto consideriamo una lega Ni₂₀Cr₁₀Co a 950°C (tabella 2)

Contenuto di Al (wt.%)	3%	6%	9%	12%
Fasi	γ	$\gamma + \gamma' + \beta + \alpha$	$\gamma + \beta + \alpha$	$\gamma + \beta + \alpha$

Tabella 2. Fasi presenti in una lega Ni₂₀Cr₁₀Co a 950°C al variare del tenore di alluminio

Si nota che la presenza del cobalto stabilizza la fase γ e facilita la formazione di fase β e di fase α . Inoltre aumentando il tenore di Co al 20% in peso non si ha più una presenza rilevabile di fase α e si ha invece formazione di fase σ -(Cr,Co). Ad esempio se si considera una lega

Ni₂₀Co₂₀Cr₁₂Al a 950°C si osserva la presenza di fasi γ , β e σ -(Cr-Co) e di precipitati di NiY; a 1000°C saranno presenti ampi grani di fase γ e β e precipitati aciculari di una fase nell'altra, mentre la fase σ scompare; a 1050°C la situazione è analoga alla precedente con l'eccezione dell'assenza di precipitati nelle fasi.

In uno studio sui NiCoCrAlY [20] è stata osservata la trasformazione della fase γ' in fase γ a circa 880°C, a questo cambiamento è stato registrato un aumento del coefficiente di dilatazione termica. La bassa solubilità dell'Al nella fase γ aiuta la formazione di fase β -NiAl. È chiaro che le quantità di elementi impiegati dipenderanno dalle specifiche esigenze. Per ottimizzare il comportamento alla corrosione e all'ossidazione bisogna considerare che alti contenuti di cromo (> 40% in peso) e bassi contenuti di alluminio (6-8% in peso) garantiscono protezione dalla termo-corrosione di II tipo (650-800°C), circa stesse quantità di cromo e alluminio favoriscono invece la protezione dalla termo-corrosione di I tipo (850-950°C) mentre la maggiore protezione dall'ossidazione è garantita da un rivestimento formato dal 25% di Cr e dal 14% di Al [11].

Caratteristiche e differenze dei sistemi NiCo- e CoNi-CrAlY

Le caratteristiche microstrutturali delle leghe CoNiCrAlY sono state analizzate da P. Poza e P.S. Grant [19]. Lo studio svolto su una lega CoNiCrAlY (32% Ni, 21% Cr, 8% Al, 0.5%Y, percentuali in peso) depositata su una superlega base nichel tramite VPS, ha evidenziato la formazione, nel campione non sottoposto a trattamento termico, di fasi analoghe a quelle trovate nei campioni NiCoCrAlY, precedentemente descritte: fase γ -(Ni,Co), una fase β -(Ni,Co)Al e il composto intermetallico γ' -Ni. La fase γ' si presenta come precipitati all'interno dei grani γ , mentre i grani di fase β possono presentarsi in dimensioni variabili: grani piccoli di fase β sono il frutto di un rapido raffreddamento in fase di deposizione, mentre grandi grani sono associati al più lento raffreddamento di particelle fuse più grandi. Dopo un trattamento termico si nota che i grani di fase β sono più grandi (~3 μ m) e sono circondati da una matrice di fase γ ; sono anche identificati inclusioni di Y₂O₃ e precipitati di fase γ' . Nella zona vicino la superficie, dove si forma Al₂O₃, si ha un impoverimento di fase β a causa del rilascio di Al che diffonde e unendosi con l'ossigeno forma allumina.

Uno studio sulle differenze di leghe NiCoCrAlY e CoNiCrAlY [20] può spiegare quale siano alcune proprietà e caratteristiche che li distinguono. Si considerano due leghe con 20% in peso atomico di Al, 20% di Cr e 0.2-0.3% di Y. La prima a base Ni con 10% di Co e aggiunta di

0,5 di Re, la seconda a base Co con meno del 30% di Ni. Entrambe sono state sottoposte a trattamenti termici: esposizione a 1100°C per 25 ore, 1000°C per 75 ore, 800°C per 300 ore.

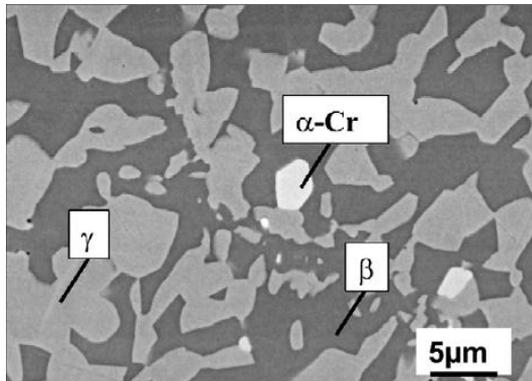


Figura 23 Microstruttura NiCoCrAlY dopo 25h di ossidazione isoterma a 1100°C

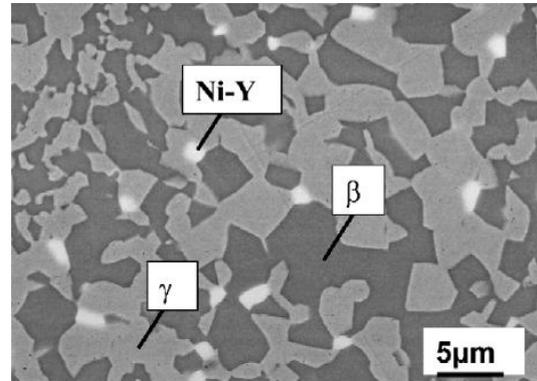


Figura 24 Microstruttura CoNiCrAlY dopo 25h di ossidazione isoterma a 1100°C

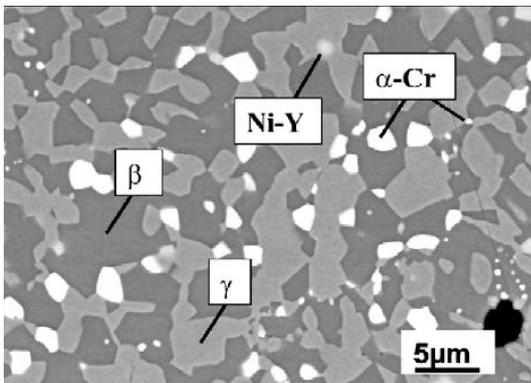


Figura 25. microstruttura NiCoCrAlY dopo 75h ossidazione isoterma a 1050°C

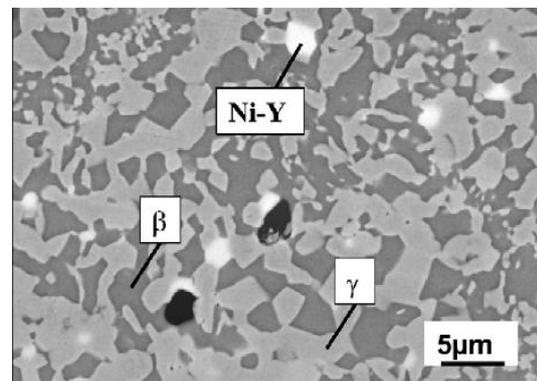


Figura 26. microstruttura CoNiCrAlY dopo 75h di ossidazione isoterma a 1050°C

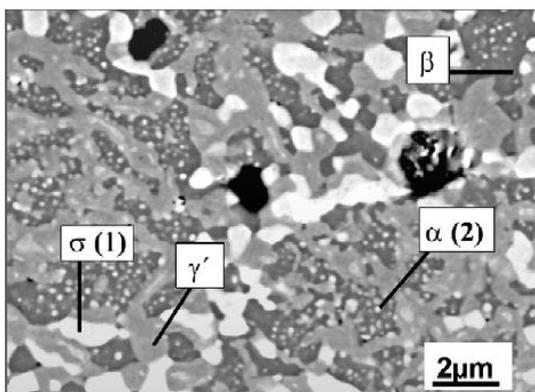


Figura 27. microstruttura NiCoCrAlY dopo di ossidazione isoterma a 800°C

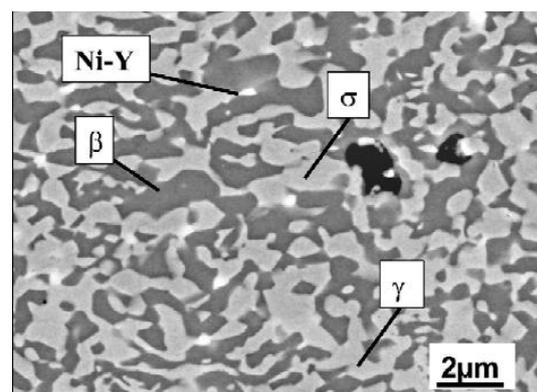


Figura 28. microstruttura CoNiCrAlY dopo 300h di ossidazione isoterma a 800°C

Nel primo e nel secondo caso (fig. 23-26) entrambe hanno mostrato una microstruttura composta da fasi γ e β , ma nella lega base Ni sono stati osservati precipitati di α -Cr assenti

nell'altra: il cobalto presente in percentuali maggiori rende il cromo più solubile nella fase γ e perciò meno disponibile alla formazione di fase α -Cr. Inoltre nella lega base cobalto sono presenti composti intermetallici Ni-Y, assenti nell'altra, conseguenza della maggiore presenza di cobalto che ne aiuta la stabilizzazione.

Nel terzo caso (fig. 27-28) le differenze sono maggiormente evidenti: la microstruttura del NiCoCrAlY ha una matrice γ' -Ni₃Al con grani di fasi σ , α e β e precipitati di α -Cr dispersi all'interno della fase β ; la microstruttura del CoNiCrAlY presenta una matrice di fase γ -Ni con grani di fase β e σ -(Cr,Co) e precipitati di Ni-Y. Si nota l'assenza di fase γ' dovuta all'effetto del Co che favorisce la formazione di fase γ .

2.4 MCrAlY modificati: effetto dell'aggiunta di elementi reattivi e refrattari

L'adesione e della scaglia d'ossido e la resistenza all'ossidazione dei sistemi MCrAlY possono essere migliorati attraverso l'aggiunta di elementi di lega. Quelli più frequentemente utilizzati sono ittrio, afnio, silicio e renio e tantalio [34, 35, 24].

L'aggiunta di ittrio garantisce un rallentamento della crescita del TGO, la formazione di una struttura a grana fine, un incremento della plasticità dello strato d'ossido, minore differenza tra le proprietà meccaniche di ossido e substrato. Inoltre, segregando a bordo grano, tende a riempire i vuoti o i pori, migliorando la coesione della scaglia. Un altro effetto benefico dell'ittrio è la formazione di ancoraggi meccanici chiamati peg formati da ossido di ittrio che ancorano la scaglia al bond coat sottostante. Questo fenomeno è ampiamente documentato in letteratura. Inoltre l'ittrio ha grande affinità con l'ossigeno, con il quale può reagire già in fase di deposizione (se ad esempio si considera la tecnica HVOF) e forma ossidi di ittrio Y₂O₃ che, reagendo con Al₂O₃, formano composti come Al_xY_yO_z che dispersi nel rivestimento accelerano la trasformazione dell'allumina da metastabile a stabile, cioè α -Al₂O₃, riducendo così il rateo di ossidazione [14, 15, 21].

L'ittrio può inoltre reagire con il nichel e formare composti intermetallici NiY che precipitano a bordo grano (fig. 29) [18, 20].

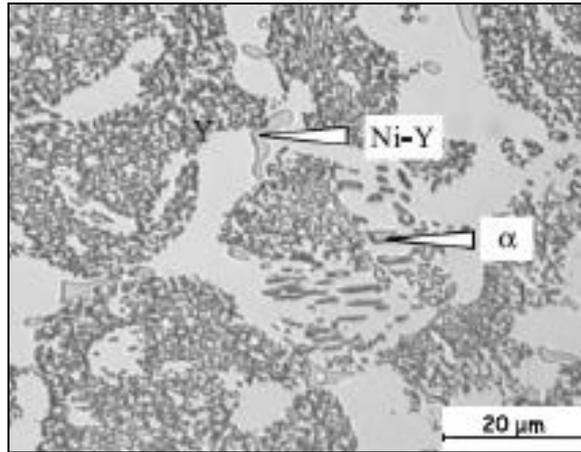


Figura 29. Microstruttura di un rivestimento NiCrAlY ossidato a 950°C. Si notano precipitati di NiY.

L'afnio e il silicio agiscono soprattutto diminuendo la diffusività degli elementi all'interno del bond coat e favorendo così un accrescimento lento ed uniforme della scaglia protettiva [34, 24, 11].

La modifica composizionale degli MCrAlY è stata vista come una possibile soluzione per diminuire la differenza nelle concentrazioni elementali tra il rivestimento e il substrato. Superleghe monocristalline base nichel contengono elementi pesanti come Re, W o Mo principalmente per migliorare la resistenza ai fenomeni di creep; per limitare l'interdiffusione, può essere aggiunto Re nel bond coat, riducendone così la differenza di concentrazione [18]. Concentrazioni troppo elevate di questo elemento possono portare a alla formazione di quantità eccessive di precipitati con conseguente infragilimento del rivestimento. Leghe realizzate con percentuali ottimali di Re (~3%) hanno mostrato un ottimo comportamento anche dopo 20000h di esposizione a 950°C, evidenziando un contenuto impoverimento di fase β (riduzione di circa il 30%); è proprio la fase β -NiAl ad ossidarsi selettivamente ed a fornire l'alluminio per la formazione dello strato d'ossido protettivo, pertanto il bond coat risulta ancora in grado di contrastare efficacemente l'ossidazione [28, 18].

Anche il tantalio è utilizzato come elemento aggiuntivo nei rivestimenti MCrAlY, con l'effetto di migliorare la compattezza e l'omogeneità dello strato d'allumina protettivo. Il tantalio generalmente in presenza di ossigeno si ossida e forma Ta_2O_5 e Ta_2O_{22} . Questi ossidi però si trovano solo in condizioni di ossidazione piuttosto aggressiva (temperature che si avvicinano ai 1200°C) e sono distribuiti nel rivestimento senza una collocazione preferenziale [21].

2.5 Strategie per aumentare la resistenza all'ossidazione

Trattamenti termici post-deposizione

Tutti i processi attualmente impiegati per la deposizione di bond coat appartenenti al sistema MCrAlY, non permettono di ottenere riporti in grado di entrare subito in esercizio: è necessario ricorrere a trattamenti termici da eseguire a valle della realizzazione del rivestimento. Si esegue così un processo di densificazione tramite pallinatura con sfere ceramiche seguita da un trattamento termico di distensione e ricristallizzazione. Uno dei trattamenti standard nel campo delle barriere termiche per impiego nei motori aeronautici prevede l'esposizione del componente rivestito in un range di temperatura compreso tra 1080 e 1100°C sottovuoto per tempi che vanno da una a quattro ore [7].

Preossidazione del bond coat

I trattamenti di preossidazione dei bond coat a base MCrAlY sono effettuati per ottenere un TGO adeso e protettivo prima che la barriera termica entri in servizio così da evitare la fase di ossidazione transitoria negli stadi iniziali dell'esposizione ad alta temperatura durante la quale si formano in superficie composti come NiO, spinelli, Cr₂O₃ e Al₂O₃ metastabile.

I trattamenti di preossidazione garantiscono maggiori prestazioni del rivestimento protettivo sia in termini di resistenza all'ossidazione che di minimizzazione degli sforzi meccanici interfacciali legati all'accrescimento dello strato d'ossido; i benefici apportati sono riconducibili essenzialmente ai seguenti fattori:

- 1) Operando il trattamento termico in atmosfera controllata e ad una temperatura ottimale si minimizza il fenomeno di ossidazione transitoria e si favorisce la formazione di un film protettivo continuo e coeso di α -Al₂O₃ stabile sulla superficie del bond coat;
- 2) Effettuando la preossidazione prima della deposizione del top-coat (ZrO₂-Y₂O₃) si permette al film di allumina di formarsi senza indurre stress meccanici di accrescimento nella barriera termica.

Le tensioni dovute all'accrescimento dello strato ossidato dipendono da vari fattori: differenza di volume tra ossidi e specie metalliche di partenza, stress epitassiali, variazioni composizionali all'interno della scaglia e geometria del componente; la possibilità di far accrescere il TGO senza il vincolo meccanico della barriera termica riduce dunque l'entità della tensione interfacciale tra MCrAlY e barriera termica, contribuendo così ad un aumento

della vita utile del sistema. Il trattamento di preossidazione comporta tuttavia due importanti svantaggi: i) è necessario un complesso processo di controllo dell'atmosfera di esposizione (controllo dell'ordine delle frazioni di Pascal) e ii) tale trattamento provoca comunque consumo di fase β -NiAl, con conseguente riduzione di Al in grado di formare il TGO in superficie. La pressione parziale di ossigeno alla quale effettuare il trattamento è ovviamente un parametro fondamentale e va selezionata in funzione della composizione del sistema; sia a livello di sperimentazione che in ambito industriale le esposizioni vengono solitamente effettuate in atmosfera controllata con $10^{-10} \text{ Pa} < P_{O_2} < 0.1 \text{ Pa}$: è evidente che un controllo così accurato dei parametri di processo incide direttamente sui costi di produzione, sulla ripetibilità del processo e soprattutto ostacola l'ottenimento di elevati volumi produttivi, andando dunque a discapito di una efficiente produzione industriale [36].

Alluminizzazione

Nei rivestimenti MCrAlY l'azione protettiva è garantita dall'ossidazione selettiva della fase β -NiAl, ricca di alluminio; questo comporta il graduale consumo di tale fase, sia per la diffusione dell'alluminio nel substrato sia per la formazione dell'ossido superficiale. Per tempi prolungati di esercizio il rivestimento subisce quindi un degrado microstrutturale con conseguente perdita della capacità protettiva e termine della sua vita utile. Inoltre l'accrescimento del TGO può portare a fenomeni di rottura della scaglia stessa con conseguente accelerazione dei fenomeni ossidativi e ulteriore impoverimento dell'alluminio presente nel rivestimento.

L'alluminizzazione ha lo scopo di fornire al rivestimento MCrAlY una riserva supplementare di Al destinata alla formazione dell'ossido protettivo: si tratta dunque di realizzare un *diffusion coating* di alluminio non sulla superlega, ma direttamente sulla superficie del rivestimento MCrAlY così da incrementarne superficialmente il contenuto di alluminio e fase β -NiAl. Come per i *diffusion coating* tradizionali, le tecniche di rivestimento sono principalmente il Chemical Vapour Deposition (CVD), il pack cementation, ed il pvd seguito da trattamento termico finalizzato alla diffusione dell'alluminio [37, 38].

Laser remelting

È un trattamento termico superficiale operato tramite laser di potenza direttamente sul bond coat, così da densificare e "sigillare" la superficie del rivestimento, migliorandone le prestazioni meccaniche, la resistenza alla corrosione e l'uniformità di formazione della scaglia d'ossido. La tecnica del laser remelting, seppur promettente, non è utilizzata in ambito industriale [39].

3. Sperimentazione su MCrAlY commerciali

3.1. Obiettivo della sperimentazione

I rivestimenti MCrAlY hanno la funzione di proteggere la pala di turbina dalla corrosione a caldo e dall'ossidazione ad alta temperatura e di garantire una buona adesione tra la superlega e la barriera termica ceramica.

La cinetica di formazione ed accrescimento della scaglia d'ossido protettiva (TGO, Thermally Grown Oxide) ha dunque un ruolo fondamentale nel determinare la vita utile del sistema TBC: l'obiettivo dell'attività sperimentale descritta nel presente capitolo è stato quello di studiare la cinetica di ossidazione ad alta temperatura e l'evoluzione microstrutturale di rivestimenti MCrAlY commerciali, opportunamente selezionati, realizzati sia con tecniche VPS che HVOF, così da poterne valutare le prestazioni in termini di resistenza all'ossidazione e poter selezionare il rivestimento più performante.

L'attività sperimentale ha riguardato cinque diversi tipi di rivestimenti MCrAlY soggetti ad ossidazione isoterma a 1150°C per intervalli di tempo di 15, 25, 35, 50, 100 ore. I rivestimenti, spessi circa 150 µm, sono stati depositati su una superlega base nichel (PWA 1483) con tecniche HVOF o VPS e presentano diversa composizione.

Serie N: rivestimento CoNiCrAlY Amdry 995.1 (VPS).

Serie O: rivestimento NiCoCrAlY + Ta, Re, Si, Hf Amperit 421.087 (VPS).

Serie P: rivestimento NiCoCrAlTaY PRAXAIR TAFA NI-482-1 (HVOF)

Serie Q: rivestimento NiCoCrAlY PRAXAIR TAFA NI-171 (HVOF).

Serie R: rivestimento NiCoCrAlTaY Amdry 997 (VPS).

Le polveri commerciali utilizzate per la deposizione dei coating sono realizzate da alcuni tra i maggiori produttori mondiali di materiali per termospruzzatura: Praxair, Starck e Sulzer-Metco.

In tabella 3 sono riportate le composizioni dei sistemi MCrAlY selezionati per la sperimentazione.

Campioni	N	O	P	Q	R
Polvere	Amdry 995.1	Amperit 421.087	Praxair Tafa Ni-482-1	Praxair Tafa Ni-130	Amdry 997
Processo	VPS	VPS	HVOF	HVOF	VPS
	wt.%				
Ni	32	Bal	Bal	Bal	Bal
Co	Bal	10.4	22 - 24	23	23
Cr	21	18.1	19 - 21	17	20
Al	8	6.5	7.5 - 8.5	13	8.5
Y	0.5	0.22	0.4 - 0.8	0.45	0.6
Ta	-	6.0	3.5 - 5.5	-	4
Re	-	2.0	-	-	-
Si	-	1.1	-	-	-
Hf	-	0.47	-	-	-

Tabella 3. Sistemi MCrAlY selezionati per la sperimentazione

Le polveri selezionate hanno le seguenti caratteristiche:

- Le composizioni N e Q sono polveri standard CoNiCrAlY e NiCoCrAlY senza aggiunta di elementi reattivi e refrattari;
- Le polveri P ed R sono NiCoCrAlY + 4% Ta (aggiunta di elemento refrattario), depositate per HVOF e VPS;
- La composizione O è un NiCoCrAlY con ridotto contenuto di cobalto, maggiore contenuto di Ni (circa 55 %) e modificato con l'aggiunta di elementi refrattari e reattivi (Ta, Re, Si, Hf).

Scopo dell'attività descritta nel presente capitolo è stato dunque il confronto, in termini di resistenza all'ossidazione ad alta temperatura ed evoluzione microstrutturale, delle prestazioni dei rivestimenti selezionati. La temperatura di esposizione selezionata (1150 °C in

aria) è piuttosto elevata per il materiale e comporta per lo stesso un regime di ossidazione ad elevata temperatura compatibile con le sollecitazioni termiche dei motori aeronautici maggiormente performanti (e.g. turbogetti di aeromobili militari).

3.2 Realizzazione dei rivestimenti MCrAlY

I rivestimenti MCrAlY oggetto della sperimentazione sono stati realizzati presso il Centro Sviluppo Materiali (CSM) S.p.A.

I campioni analizzati sono dischetti di superlega base nichel PWA 1430 di diametro pari a circa 13.45 mm e alti circa 4.2 mm rivestiti con coating MCrAlY di circa 150 μm di spessore.

La superficie del substrato è stata sottoposta a sabbiatura e il rivestimento depositato è stato poi rettificato, così da evitare che differenze di rugosità potessero incidere sul comportamento in ossidazione.

I campioni sono stati depositati con tecnica plasma spray VPS (serie N, O, R) e HVOF (serie P e Q). E' stato utilizzato un impianto plasma spray Sulzer Metco di tipo C.A.P.S. (Controlled Atmosphere Plasma Spray) dotato di torcia Sulzer F4-VB (fig. 30) ed un impianto HVOF cherosene-ossigeno Tafa - Praxair JP-5000 (fig. 31).

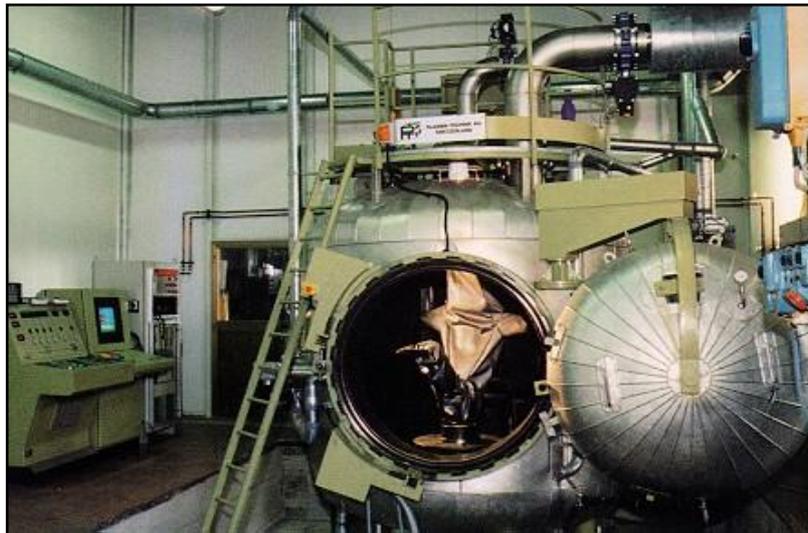


Figura 30 Impianto plasma spray CAPS



Figura 31 Impianto HVOF Tafa - Praxair JP-5000 (torcia e sistema di controllo).

Sono di seguito riportati i parametri relativi alle deposizioni.

Parametri Plasma Spray		
Torcia	Tipo	F4VB
	Diametro	6 mm
Iniettori	Diametro (mm)	1.8
	Angolo e distanza	90° 7mm
Plasma	Ar (slpm)	50
	H ₂ (slpm)	12
Alimentazione elettrica	A	600
	V	73
Substrato	Tipo	PWA 1430

Tabella 4 Parametri di deposizione plasma spray

Parametri HVOF		
Barrel	Lunghezza (inch)	4
Portate	O ₂ (scfh)	2000
	Cherosene (gph)	6
Combustione	Pressione (psi)	113
Substrato	Tipo	PWA 1430

Tabella 5 Parametri di deposizione HVOF.

3.3 Tecniche di caratterizzazione

Al fine di analizzare le caratteristiche microstrutturali dei rivestimenti e dell'ossido i campioni sono stati inglobati in resina epossidica, tagliati per l'osservazione in sezione e lucidati con carte SiC e sospensioni diamantate da 9, 6, 3, 1 μm .

La fase di preparazione è stata ottimizzata utilizzando procedure sviluppate ad hoc per ogni tipologia di campione in quanto la coesione della scaglia d'ossido è risultata essere fortemente dipendente dalla composizione del rivestimento e dalla tecnica di deposizione: l'ottimizzazione ha dunque avuto l'obiettivo di preservare quanto più possibile l'integrità del TGO durante le fasi di preparazione metallografica.

Lo studio ha riguardato la cinetica di ossidazione e l'evoluzione della microstruttura del rivestimento all'aumentare delle ore di esposizione. Per queste analisi sono stati utilizzati il microscopio ottico e il microscopio elettronico a scansione (SEM) e tecniche di diffrazione dei raggi X (XRD).

Le figure 32 e 33 mostrano rispettivamente il microscopio ottico e il microscopio elettronico a scansione utilizzati per la sperimentazione.

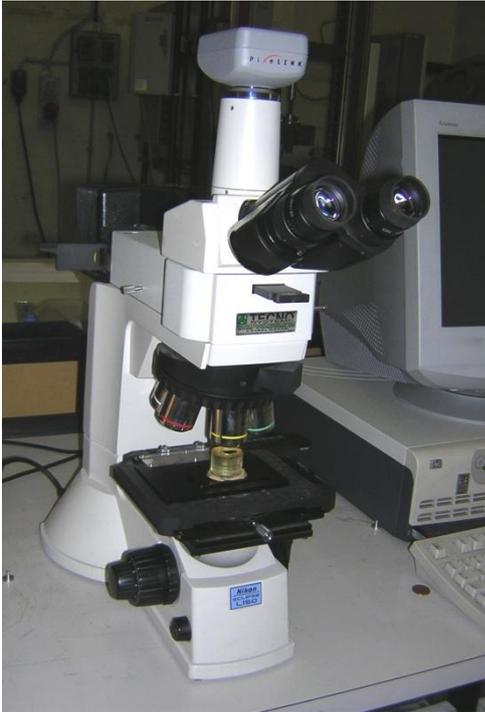


Figura 32. Microscopio ottico



Figura 33. Microscopio elettronico a scansione

Il microscopio ottico composto

Il microscopio ottico è una composizione di lenti: la prima, chiamata obiettivo, si pone davanti all'oggetto abbastanza vicina al fuoco mentre la seconda, chiamata oculare, sta ad una distanza tale per cui il fuoco coincide con l'immagine dell'oggetto. Perciò l'ingrandimento del microscopio sarà dato dal prodotto dell'ingrandimento tra obiettivo e oculare. La distanza tra le due lenti viene chiamata lunghezza di camera. La proprietà di un obiettivo di risolvere piccoli dettagli è chiamata "Numerical Aperture" e indicata con NA. Questa grandezza è significativa per la classificazione dei microscopi e si calcola come

$$NA = n \cdot \text{sen}\alpha$$

dove n è l'indice di rifrazione del mezzo interposto tra lente ed oggetto e α è l'angolo di accettazione della luce della lente frontale dell'obiettivo.

Il potere risolutivo di un sistema ottico consiste nella capacità di saper distinguere due punti dell'oggetto osservato come due punti distinti tra loro. L'occhio umano non riesce a distinguere due punti che si trovano a meno di 0.1 mm l'uno dall'altro, mentre usando il microscopio ottico il potere risolutivo sale a 0.2 μm . Questa grandezza è funzione delle lenti, dell'indice di rifrazione dei mezzi interposti fra campione e lenti e della lunghezza d'onda

della luce impiegata. Accrescendo il valore dell'angolo α dovrebbe aumentare il potere risolutivo, ma ad angoli crescenti si presenta il problema dell'astigmatismo che porta ad aberrazioni con conseguente diminuzione del potere risolutivo. Per risolvere questi problemi si usa un diaframma che serve per bloccare i raggi non parassiali. Il diaframma a sua volta causa problemi di diffrazione per cui la luce tende ad andare al di là dell'ostacolo creando interferenze che sfocano il punto di immagine. In definitiva è necessario trovare un compromesso.

La profondità di campo dice quanto si può spostare l'oggetto dal fuoco dell'obiettivo affinché l'oggetto stesso sia ancora a fuoco. La profondità di campo dipende dall'angolo NA: maggiore è NA, minore è la profondità di campo e questo ha lo svantaggio di essere in contraddizione con le condizioni ottimali di risoluzione.

Elementi principali di un microscopio ottico:

1. Oculari;
2. Torretta portaoculari;
3. Braccio e basamento;
4. Revolver portaobiettivi;
5. Obiettivi;
6. Tavolino traslatore;
7. Condensatore;
8. Fonte luminosa.

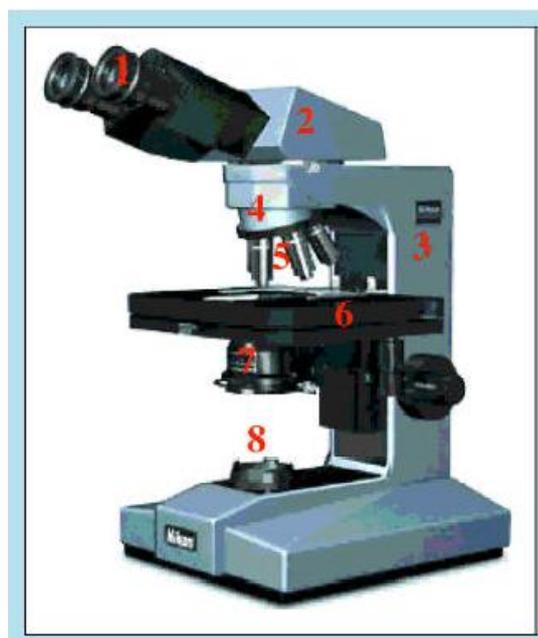


Figura 34. Microscopio ottico composto

Il microscopio elettronico a scansione (SEM)

Il microscopio elettronico a scansione fornisce un'immagine ingrandita della superficie di un campione con una risoluzione ed una profondità di campo molto superiori a quelle del microscopio ottico. L'immagine viene prodotta facendo compiere ad un sottile pennello elettronico un movimento di esplorazione (scansione) della superficie del campione e rappresentando su uno schermo l'intensità di emissione di elettroni secondari in funzione

della posizione. Tra le proprietà peculiari che ne hanno determinato il successo e la diffusione, vanno citate la semplicità di osservazione di superfici irregolari con ingrandimento da 20-50 X a 100.000 X e con grande profondità di campo, la possibilità di scegliere il meccanismo di formazione dell'immagine ed infine la possibilità di determinare la composizione chimica della zona esplorata.

Il SEM (Scanning Electron Microscope) sfrutta i principali processi che hanno luogo quando un fascio di elettroni con energia di qualche decina di keV colpisce la superficie di un materiale.

Una parte degli elettroni incidenti, detti elettroni primari, vengono riflessi mantenendo l'energia iniziale: prendono il nome di elettroni retrodiffusi. Gli elettroni primari non riflessi perdono la loro energia trasferendola agli elettroni del solido; questi ultimi possono ora diffondere verso la superficie ed una frazione di essi sfuggirà all'esterno; questi elettroni di energia molto bassa (qualche decina di eV) sono detti elettroni secondari. Convenzionalmente sono indicati come elettroni secondari quelli con energia inferiore ai 50 eV. Se gli elettroni incidenti hanno energia abbastanza elevata, essi sono in grado di ionizzare i livelli energetici più interni degli atomi del materiale; questi atomi possono tornare allo stato fondamentale mediante l'emissione di un fotone X o di un elettrone. Il primo processo è detto fluorescenza X, mentre il secondo è noto come emissione di elettroni Auger. Fotoni X e elettroni emessi hanno energie caratteristiche che dipendono dagli atomi dai quali provengono: da tali energie si ricavano informazioni sulla composizione chimica del campione. Con particolari materiali può aver luogo l'emissione di luce, fenomeno detto catodoluminescenza. Nei semiconduttori si manifesta inoltre una variazione di conducibilità elettrica indotta dagli elettroni incidenti. Infine se il campione è sufficientemente sottile gli elettroni sono in grado di attraversarlo ed in questo caso si avranno degli elettroni trasmessi. Nel SEM ognuno di questi effetti può essere sfruttato per produrre diversi tipi di immagine ed ottenere quindi diverse informazioni del campione. Bisogna tenere presente che le emissioni indotte dal fascio incidente provengono in generale da volumi di materiale molto diversi a seconda del tipo di emissione considerata: i retrodiffusi provengono da profondità superiori rispetto ai secondari a causa della loro differenza di energia. Nel SEM i diversi punti del campione vengono esplorati in successione da un sottile fascio elettronico: l'interazione degli elettroni con il campione dà luogo alle emissioni precedentemente citate, le quali vengono usate per formare altrettante immagini della zona esplorata. La struttura base dello strumento è illustrata in fig. 35.

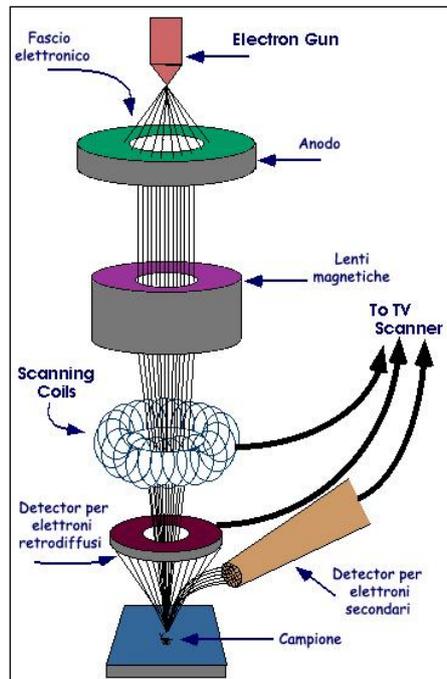


Figura 35. Schema semplificato di un microscopio elettronico a scansione

Un catodo, in genere un filamento di tungsteno incandescente, genera per effetto termoionico degli elettroni che sono quindi accelerati dal campo elettrico esistente tra il catodo e l'anodo collegato a massa. Questo complesso detto cannone elettronico, produce un fascio di elettroni ad elevata energia con un diametro di circa $50\mu\text{m}$ focalizzato da un sistema di lenti magnetiche. Il condensatore controlla la corrente del fascio e ne effettua una prima riduzione in diametro; l'obiettivo realizza la riduzione finale del fascio e lo focalizza sul campione. Nell'obiettivo sono incorporate due coppie di bobine di deflessione che fanno muovere il fascio secondo righe parallele successive, facendogli esplorare una piccola zona quadrata. Un dispositivo consente di spostare il campione relativamente al fascio per variare la zona in esame. Con un opportuno dispositivo vengono raccolti gli elettroni riemessi e il relativo segnale viene usato per realizzare l'immagine. La posizione dello spot sullo schermo è invece comandata dallo stesso generatore che alimenta le bobine di deflessione del fascio. Si ottiene così un sincronismo tra la scansione sul campione da parte del fascio primario e quella dello spot sullo schermo e quindi una mappa puntuale dell'intensità di emissione degli elettroni secondari dei diversi punti del campione; questa rappresentazione costituisce un'immagine della zona esplorata. La colonna dell'ottica elettronica deve essere sottovuoto. Nella maggioranza degli strumenti è possibile operare con tensioni che vanno da 1 a 50 kV e con correnti da 10^{-12} a 10^{-6} A. I campioni esaminati devono essere conduttori o resi tali mediante evaporazione di un sottile strato metallico: un campione non conduttore infatti si caricherebbe elettricamente causando distorsioni e contrasti anomali dell'immagine.

Particolarmente adatto per la metallizzazione è l'oro che si deposita in grani finissimi ed ha elevata efficienza di emissione di elettroni secondari.

Si considerano ora i vari metodi di rivelazione e le informazioni ottenibili nei vari casi:

- Elettroni secondari: una gabbia di Faraday polarizzata a +200V rispetto al campione attira gli elettroni secondari che vengono successivamente accelerati verso un elemento scintillatore ricoperto da un sottile strato di alluminio e mantenuto a circa +10kV. Con l'energia così acquisita gli elettroni sono in grado di produrre elettroni nello scintillatore che vengono rivelati da un foto moltiplicatore, la cui uscita modula l'intensità del segnale video. L'immagine che così si ottiene ha una notevole analogia con quanto si vedrebbe osservando il campione con un microscopio ottico. Ciò accade perché la variazione di emissione degli elettroni secondari nei diversi punti del campione è legata alla sua morfologia esterna; più precisamente l'efficienza di emissione di una certa zona dipende dall'angolo che essa forma con il fascio incidente. Un aspetto tipico delle immagini ottenute con gli elettroni secondari è la luminosità degli spigoli e delle creste del campione; infatti in tali zone gli elettroni secondari prodotti percorrono brevi distanze all'interno del materiale e subiscono quindi un minore assorbimento. Le immagini che si ottengono hanno una straordinaria profondità di campo di circa 100 μm . La risoluzione raggiungibile dipende in primo luogo dalla sezione del fascio con cui si esplora la superficie del campione: un minore diametro del fascio consente una minore risoluzione; Inoltre bisogna considerare che gli elettroni secondari provengono sempre da una zona piuttosto estesa attorno al punto d'impatto degli elettroni primari ($\sim 50\text{\AA}$);
- Elettroni retrodiffusi: questi sono rivelati dallo stesso sistema di rivelazione degli elettroni secondari opportunamente modificato eliminando la tensione della gabbia di Faraday e dello scintillatore. In questo modo il rivelatore diviene insensibile agli elettroni secondari, di energia insufficiente ad eccitare lo scintillatore, ma mantiene la capacità di rivelare i retrodiffusi che hanno energia elevata. Gli elettroni retrodiffusi seguono traiettorie rettilinee e sono quindi rivelati solo se il punto di produzione è in linea di collegamento ottico con il rivelatore. Le zone non "vedute" dal rivelatore daranno luogo ad ombre molto nette e perciò questo sistema è utile per differenziare le rugosità superficiali. Comunque al contrasto non contribuisce solo la morfologia, ma anche la composizione del campione. Se il campione è piano possono distinguersi elementi consecutivi della scala periodica entro un ampio intervallo di numeri atomici.

È perciò stato necessario usare due rivelatori che possano distinguere il contrasto dovuto alla morfologia da quello dovuto alla composizione;

- Elettroni assorbiti: un campione bombardato da un fascio di elettroni tende a caricarsi elettricamente e deve quindi essere connesso a terra in modo da poter la corrente necessaria al mantenimento della neutralità del campione. Questa “corrente di campione” può essere utilizzata per produrre delle immagini che danno sia informazioni morfologiche sia informazioni riguardo la composizione;
- Catodoluminescenza: questo metodo è applicabile solo a particolari tipi di campioni che emettono luce quando vengono bombardati da elettroni. I fotoni emessi vengono raccolti con un fotomoltiplicatore;
- Elettroni trasmessi: se il campione è sufficientemente sottile risulta possibile ottenere delle immagini anche con gli elettroni trasmessi, rivelandoli con il consueto scintillatore seguito da fotomoltiplicatore;
- Raggi X: costituiscono la sorgente d’informazione per la composizione chimica. Le lunghezze d’onda dei fotoni X emessi sono caratteristiche dell’elemento eccitato e consentono di giungere alla sua identificazione. La radiazione X può venire analizzata essenzialmente in due modi: analisi dispersiva e analisi non dispersiva dei raggi X. L’analisi dispersiva si effettua facendo incidere i raggi X su un cristallo da cui essi vengono diffratti a diversi angoli in funzione della loro lunghezza d’onda , secondo la legge di Bragg:

$$2 d \sin\vartheta = n \lambda$$

dove d è la spaziatura dei piani reticolari utilizzati per la riflessione, ϑ è l’angolo di diffrazione, n è l’ordine di riflessione e λ è la lunghezza d’onda X; poiché d è noto, una misura di ϑ fornisce λ , che permette di risalire all’elemento presente. Il metodo di analisi dispersivo ha una maggiore risoluzione di energia della radiazione X, ma contemporaneamente una minore efficienza di rivelazione. Un limite in questo tipo di microanalisi è dato dal fatto che alle tensioni necessarie per eccitare l’emissione X con ragionevole intensità, si ha un volume di generazione dei raggi X di dimensioni lineari dell’ordine del micron, indipendentemente dal diametro del fascio e della corrente impiegata. Inoltre il sistema dispersivo richiede di operare con valori elevati di corrente per avere un’emissione di raggi X di intensità sufficiente, mentre per quello non dispersivo sono sufficienti correnti minori e questo consente di ottenere risoluzioni di circa $0.3\mu\text{m}$;

- Elettroni Auger: emissione sfruttata per avere informazioni sulla composizione chimica. Gli elettroni Auger hanno energie caratteristiche dell'atomo da cui provengono ed è necessario effettuare un'analisi in energia della totalità degli elettroni emessi. A tale scopo viene impiegato uno speciale analizzatore di velocità, il quale mediante differenziazione elettronica, estrae dalla distribuzione di energia degli elettroni emessi in contributo degli elettroni Auger. A differenza dei raggi X, gli elettroni Auger provengono dai primi strati atomici e questo rende possibile sfruttare pienamente il potere risolutivo del SEM. Questo però porta anche allo svantaggio di un'estrema sensibilità alla contaminazione del campione e quindi l'esigenza di operare in ultravacuo (almeno 10^{-9} torr). Inoltre per avere la risoluzione massima con correnti sufficienti a dare un segnale Auger rilevabile si rende necessario l'uso di cannoni elettronici speciali ad elevata brillantezza.

Le immagini seguenti (figg. 36–39) mostrano un esempio di micrografia realizzata in elettroni retrodiffusi (BSE) e una in elettroni secondari (SE), spettro EDS e mappa EDS, realizzati sfruttando i raggi X, che danno informazioni sulla composizione del campione.

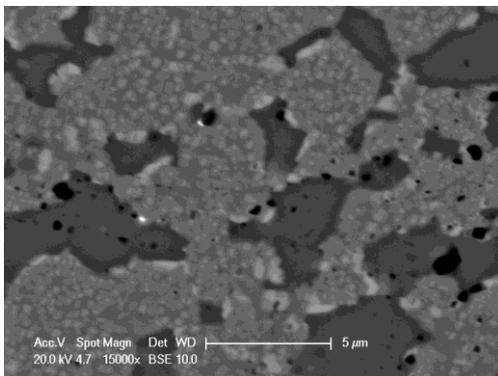


Figura 36. Immagine in sezione di un rivestimento MCrAlY (BSE, 15000X)

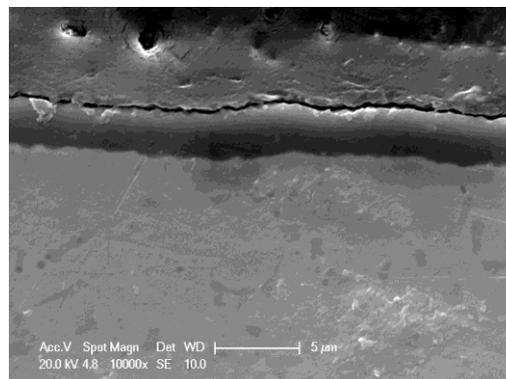


Figura 37. Immagine in sezione di un rivestimento MCrAlY (SE, 10000X)

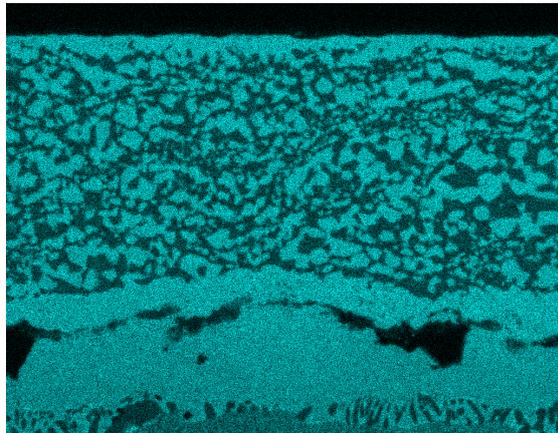
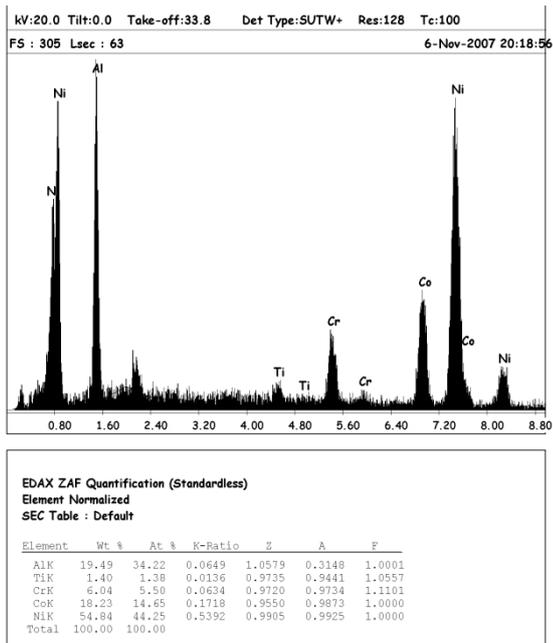


Figura 38. Analisi composizionale - spettro EDS. Figura 39. Mappa EDS: distribuzione elementale.

Diffrazione XRD

La diffrazione dei raggi x è una tecnica di indagine largamente usata per l'identificazione di fasi cristalline e per la determinazione dei parametri reticolari di nuovi materiali.

I piani atomici del materiale cristallino diffondono il fascio di raggi x, nel nostro caso monocromatico, secondo direzioni dipendenti dall'angolo di incidenza; tuttavia vengono apprezzate solo le componenti della radiazione che arrivano al rilevatore in fase, cioè percorrendo lo stesso cammino ottico e quindi distanze che differiscono di n-volte la lunghezza d'onda del fascio incidente, in cui n è un numero intero.

Pertanto, per un dato materiale cristallino, avente una precisa distanza interplanare d_{hkl} relativa alla famiglia di piani $\{h,k,l\}$, vi saranno angoli caratteristici di incidenza del fascio che daranno interferenza costruttiva e quindi picchi di diffrazione (figura 40).

La condizione perché ciò avvenga è espressa dalla legge di Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$$

dove:

d_{hkl} = distanza interplanare di ciascuna successione di indici hkl

θ = angolo di Bragg

λ = lunghezza d'onda della radiazione X

n = numero intero

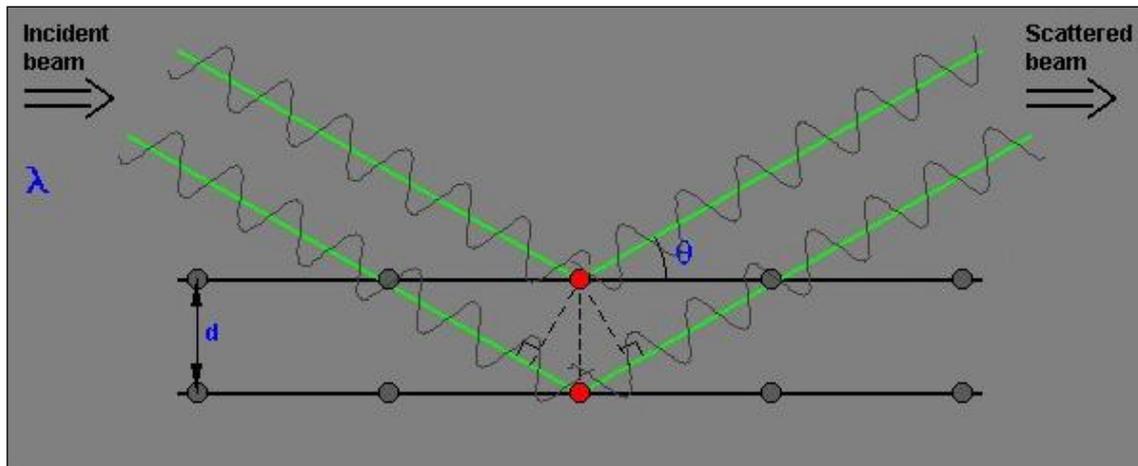


Figura 40 Radiazione x diffusa da due piani cristallini

Analizzando gli spettri di diffrazione, valutando quindi gli angoli θ ai quali compaiono i picchi e conoscendo la lunghezza d'onda della radiazione incidente, è possibile calcolare le distanze interplanari e riconoscere quindi la fase cristallina.

Nella pratica il riconoscimento avviene tramite confronto dello spettro in esame con una serie di spettri caratteristici di materiali noti, contenuti in banche dati informatiche.

Lo strumento utilizzato per le analisi sperimentali è stato il diffrattometro automatico *Siemens D500 Kristalloflex 810* che sfrutta la radiazione K_{α} del controcatodo in Cu.

3.4 Studio della cinetica di ossidazione

Tutti i rivestimenti, depositati su superlega PWA 1483, sono stati sottoposti a trattamenti di ossidazione isoterma a 1150 °C in aria.

I campioni ossidati, dopo taglio e preparazione metallografica, sono stati osservati in sezione sia al microscopio ottico che a quello elettronico (SEM).

Su ogni campione esposto sono state effettuate almeno 40 misure di spessore del TGO al fine di ottenere un valore medio quanto più possibile accurato; per effettuare tali misure è stato utilizzato un software di analisi di immagine.

La figura 41 mostra un esempio di misura del TGO ad ingrandimento 1000 X realizzata con il software Lucia Measurement.

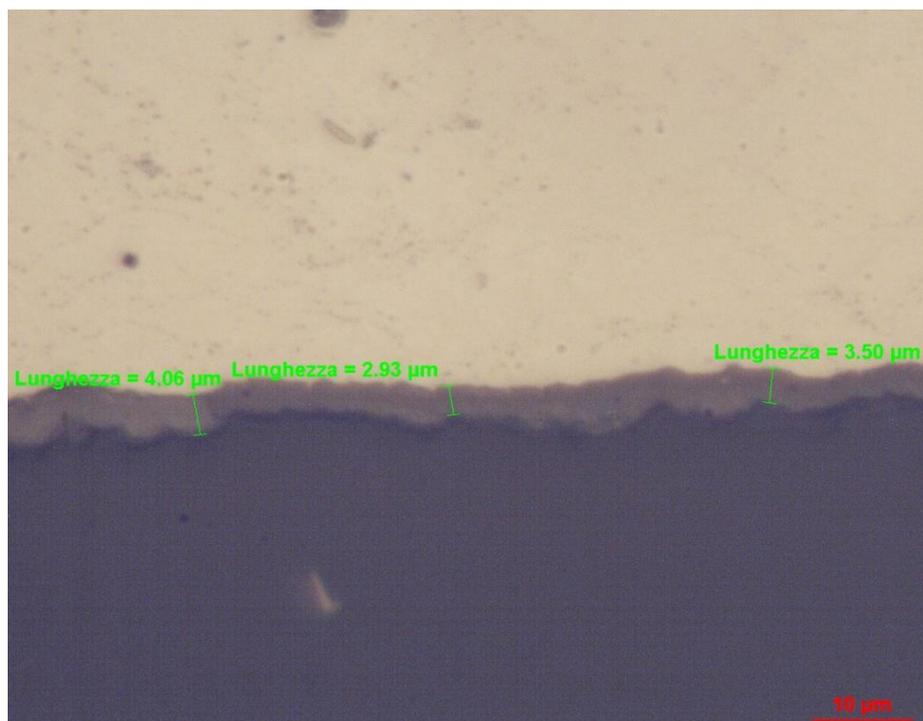


Figura 41. Misurazioni dello spessore del TGO su rivestimento MCrAlY (1000x).

Si riportano in tabella i risultati delle misurazioni dello strato d'ossido (TGO) effettuate con analisi d'immagine in microscopia ottica.

Tempo di esposizione (h)	Serie N		Serie O		Serie P		Serie Q		Serie R	
	Spessore medio TGO (μm)	Dev. St.	Spessore medio TGO (μm)	Dev. St.	Spessore medio TGO (μm)	Dev. St.	Spessore medio TGO (μm)	Dev. St.	Spessore medio TGO (μm)	Dev. St.
15	2,05	0,32	2,42	0,52	1,82	0,24	2,06	0,36	1,81	0,29
25	2,25	0,33	3,02	0,59	2,15	0,29	2,31	0,42	1,82	0,29
35	2,70	0,44	3,30	0,60	2,28	0,35	2,61	0,57	1,98	0,31
50	3,13	0,68	3,42	0,51	2,38	0,45	2,65	0,62	2,25	0,34
100	4,00	0,57	4,15	0,71	2,86	0,49	3,12	0,65	2,95	0,46

Tabella 6. Risultati delle misurazioni del TGO effettuate con analisi di immagine in microscopia ottica (40 misurazioni per campione).

E' interessante osservare l'evoluzione del TGO nel tempo ed in particolare cercare di mettere in evidenza l'eventuale presenza di ossidi metastabili nelle prime fasi di ossidazione transitoria: a tale scopo si mostrano in figura 42 le micrografie del TGO delle cinque tipologie di campioni dopo 15 ore di ossidazione a 1150 °C: tutti i campioni mostrano la presenza di una scaglia d'ossido compatta, coesa e ben adesa; la mappa EDS rivela che gli elementi presenti nel TGO sono essenzialmente alluminio e ossigeno portando dunque ad identificare la presenza preponderante di Al_2O_3 nella scaglia.

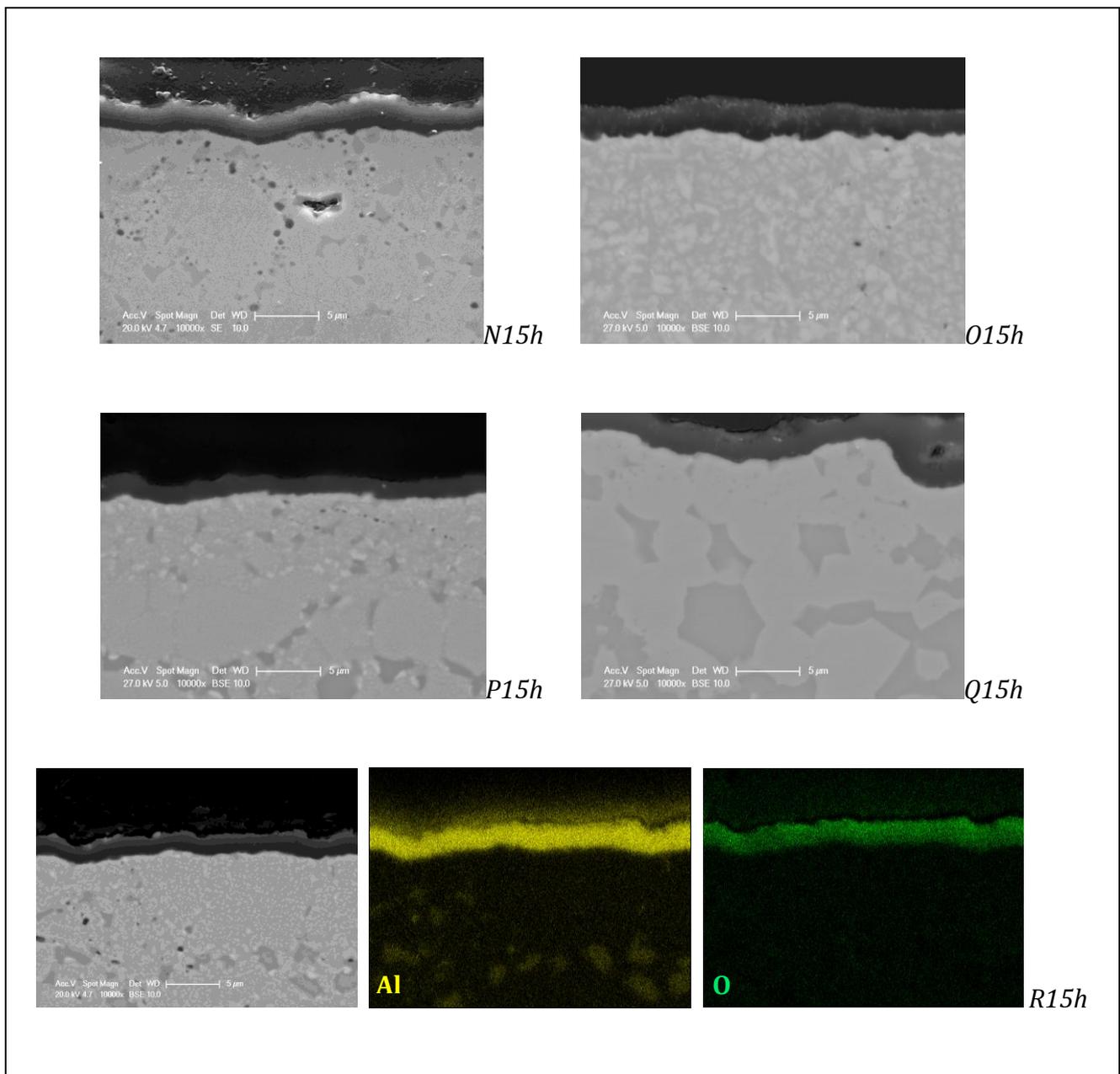


Figura 42. TGO su campioni esposti a 1150 °C per 15h (SEM, 10000x): del campione R15h è mostrata anche la mappa EDS che mostra la presenza dell'alluminio e dell'ossigeno nel TGO.

L'osservazione delle micrografie SEM evidenzia già dopo 15 ore di esposizione la grande compattezza della scaglia d'ossido, in grado di espletare un'azione passivante e dunque di bloccare la diffusione dell'ossigeno verso l'interno del rivestimento. Tale compattezza e coesione è tipica della scaglia di $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ed è dunque assai plausibile che già dopo 15 ore l'ossidazione non sia più di tipo transitorio; tale fenomeno è ampiamente descritto in letteratura [14, 15] ed è spiegabile considerando che tra i 900 ed i 1200 °C all'aumentare della temperatura diminuisce drasticamente il tempo di ossidazione transitoria ed in tempi assai brevi (< 5h a 1200°C per un NiCoCrAlYRe HVOF) si forma una scaglia stabile di $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sulla superficie esposta.

Le analisi SEM-EDS non forniscono tuttavia informazioni definitive sulla struttura cristallina della scaglia e pertanto non è possibile stabilire univocamente quale o quali fasi dell'allumina compongano il TGO e se sia già avvenuta la trasformazione delle fasi metastabili ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$) in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: evidenziare tale fenomeno è di fondamentale importanza in quanto la protezione offerta dai rivestimenti MCrAlY è data dall'ossidazione selettiva dell'alluminio presente nel rivestimento stesso e dalla conseguente formazione e lento accrescimento di una scaglia di allumina termodinamicamente stabile, compatta e ben adesa ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) che si oppone alla diffusione dell'ossigeno e limita dunque l'ulteriore ossidazione del materiale sottostante [14, 15].

Per tale ragione sono state effettuate analisi XRD sulla superficie dei campioni ossidati, così da poter identificare univocamente le fasi cristalline presenti sui campioni stessi. Le immagini che seguono mostrano gli spettri di diffrazione relativi ai campioni esposti per 15 h.

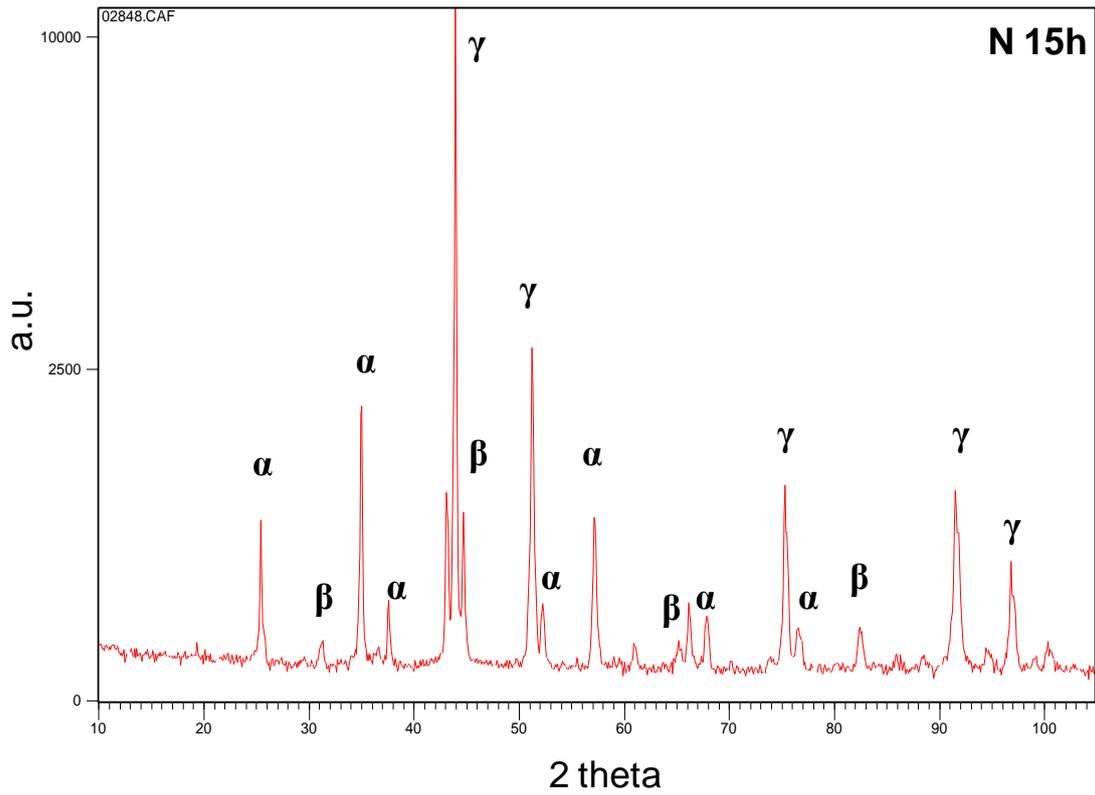


Figura 43 Spettro di diffrazione relativo alla superficie del campione N (CoNiCrAlY VPS) esposto per 15 h.

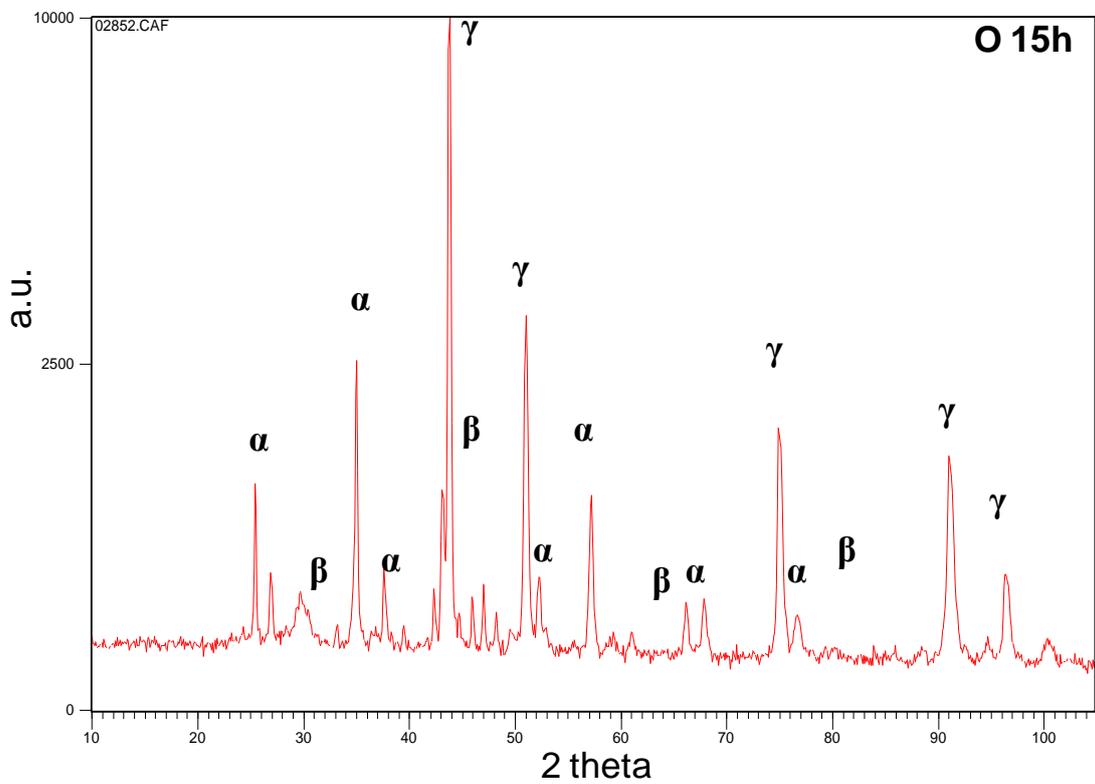


Figura 44 Spettro XRD della superficie del campione O (NiCoCrAlY-Ta Re Si Hf VPS) esposto per 15 h.

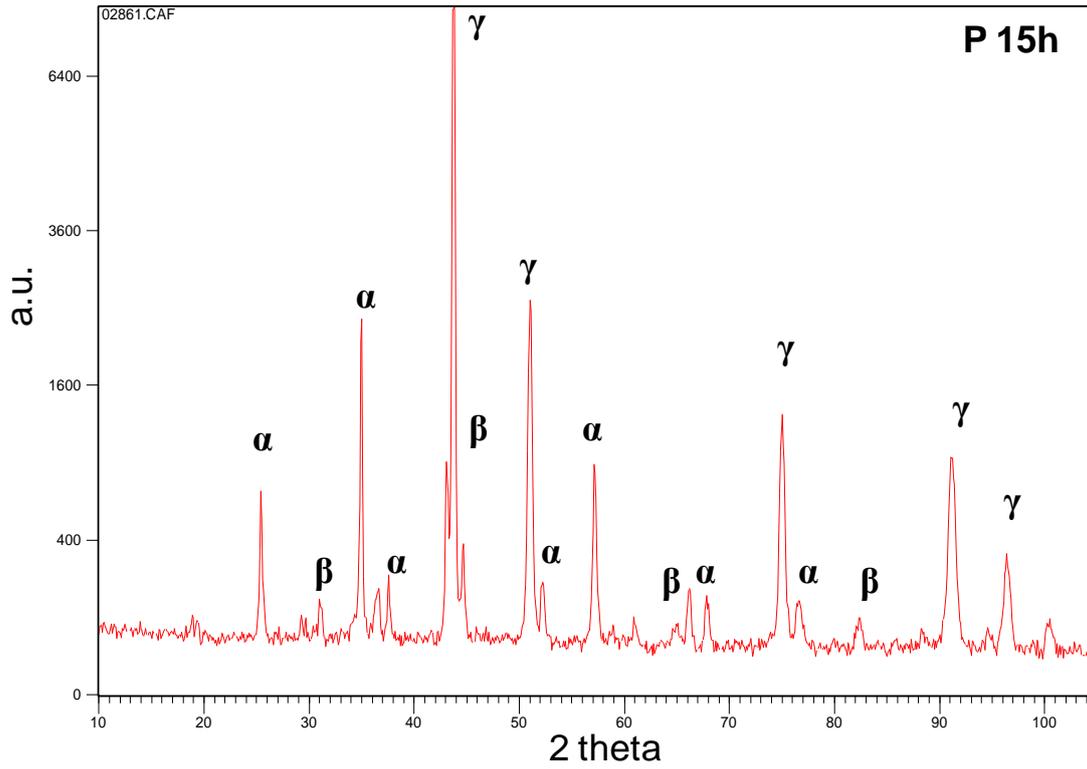


Figura 45 Spettro XRD relativo alla superficie del campione P (NiCoCrAlY-Ta HVOF) esposto per 15 h.

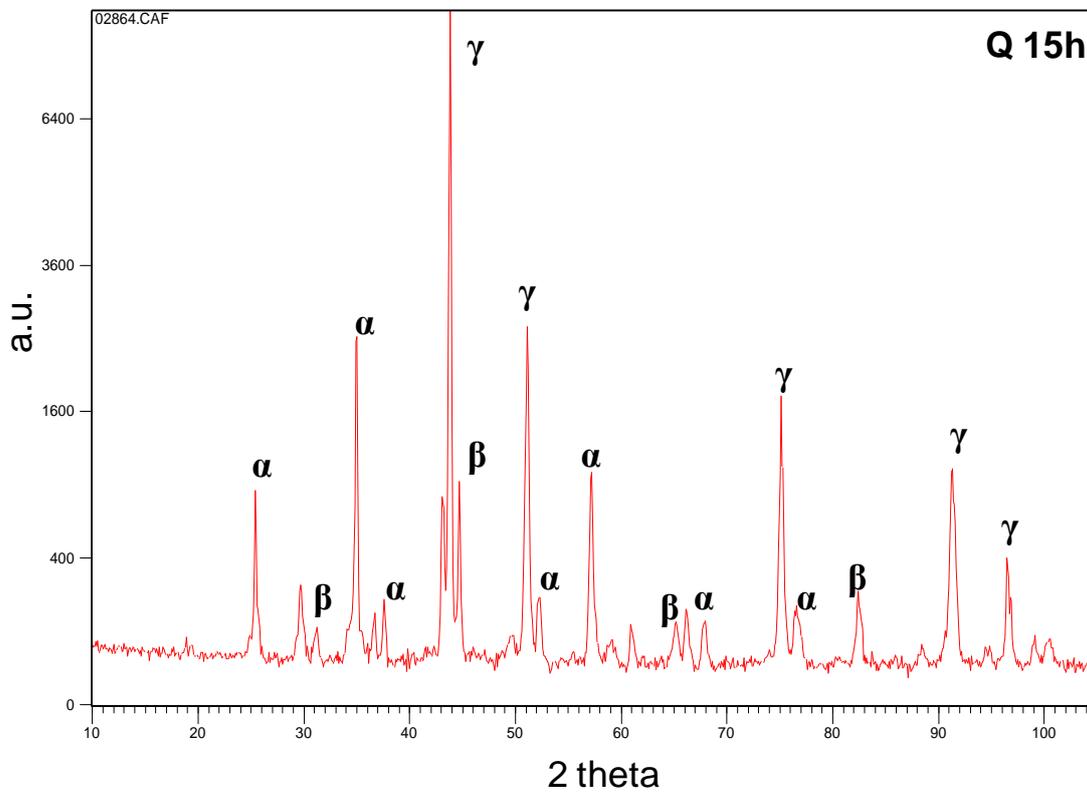


Figura 46 Spettro XRD relativo alla superficie del campione Q (NiCoCrAlY HVOF) esposto per 15 h.

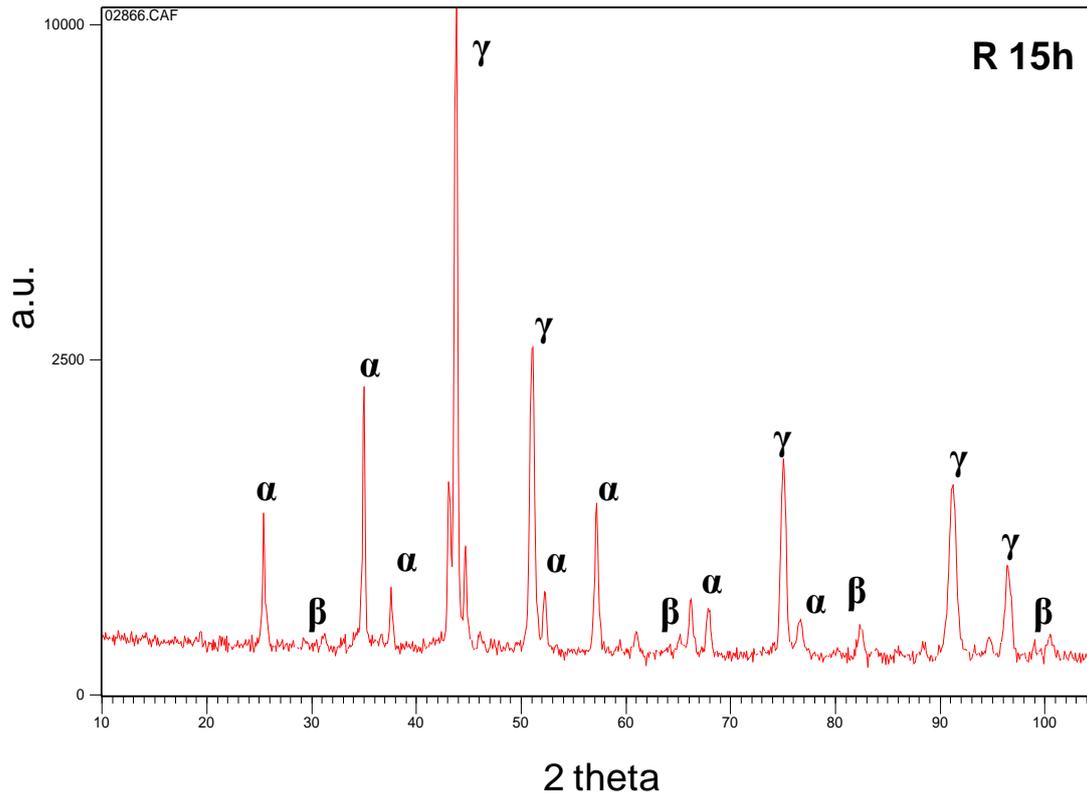


Figura 47 Spettro XRD relativo alla superficie del campione R (NiCoCrAlY-Ta VPS) esposto per 15 h.

Gli spettri XRD mostrano la presenza di $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (stabile) sulla superficie dei campioni: i risultati confermano dunque che a 1150 °C, già dopo 15 ore di esposizione, il TGO è prevalentemente costituito di $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ stabile (struttura del corindone), e quindi che non si è già più in regime di ossidazione transitoria. Gli spettri mostrano inoltre la presenza, al di sotto del TGO, delle fasi $\gamma\text{-Ni}$ e $\beta\text{-NiAl}$.

Essendo la diffusione dell'ossigeno nella scaglia il fenomeno controllante l'accrescimento del TGO, la cinetica d'ossidazione è stata modellizzata adottando un modello parabolico:

$$s = a \cdot \sqrt{t} + b$$

in cui s è lo spessore di TGO, t è il tempo di esposizione espresso in ore ed a e b sono parametri da calcolare.

In prima istanza è stata fatta una regressione dei dati sperimentali, includendo anche il dato di spessore d'ossido nullo al tempo zero; i grafici di seguito riportati mostrano i risultati delle regressioni (figg. 48–52).

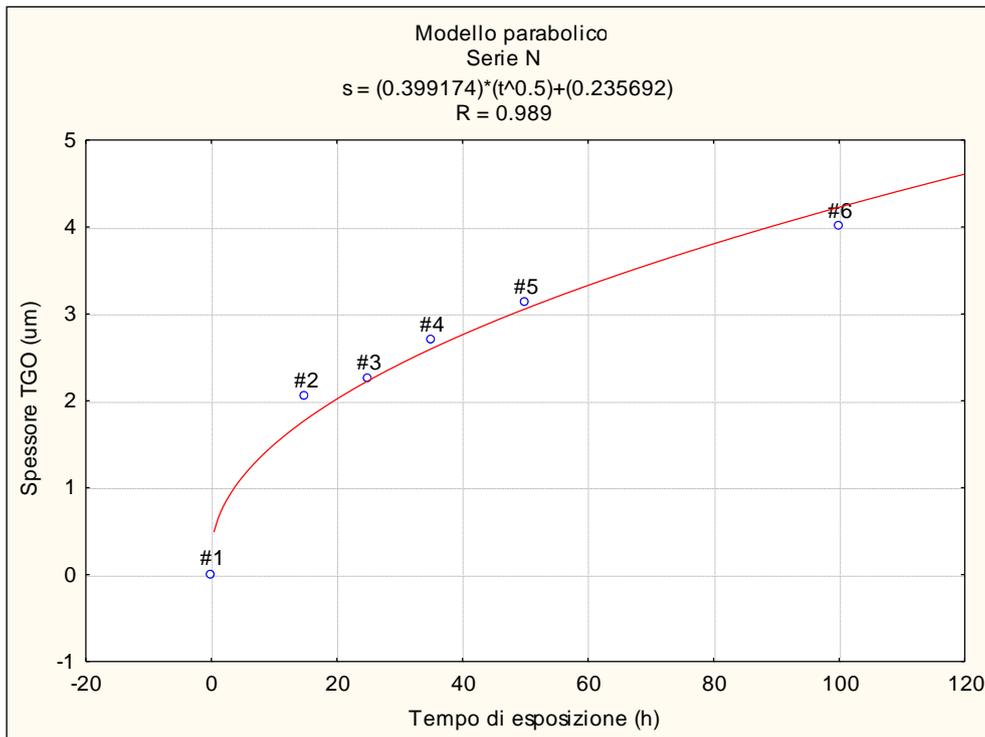


Figura 48. Campioni N: cinetica di ossidazione, regressione con modello parabolico.

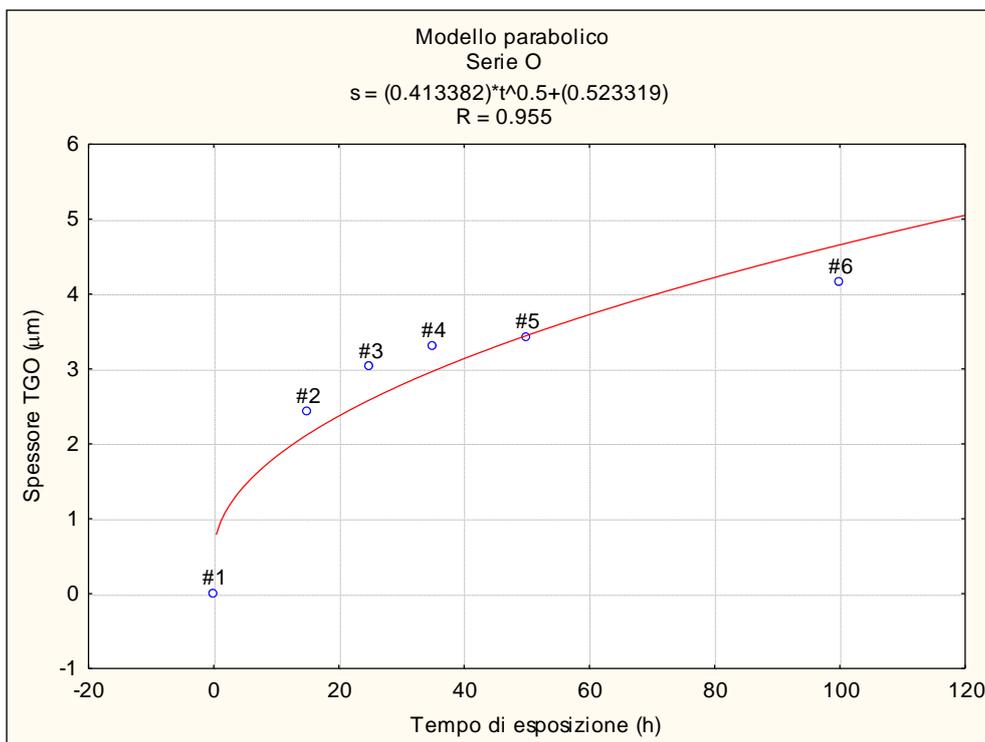


Figura 49 Campioni O: cinetica di ossidazione, regressione con modello parabolico.

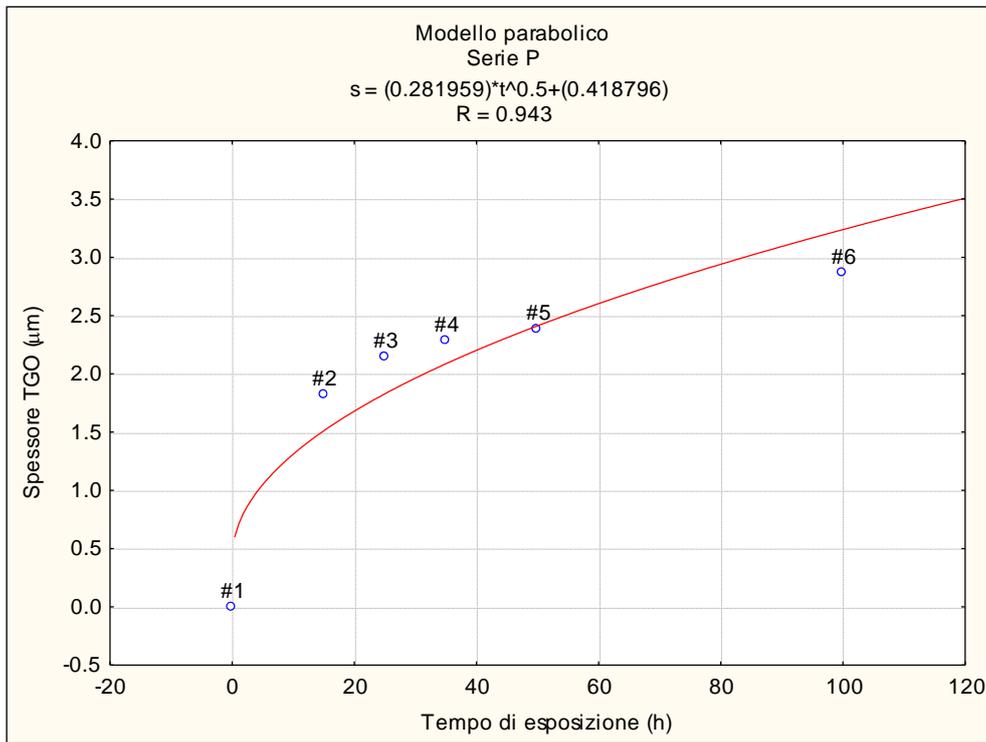


Figura 50 Campioni P: cinetica di ossidazione, regressione con modello parabolico.

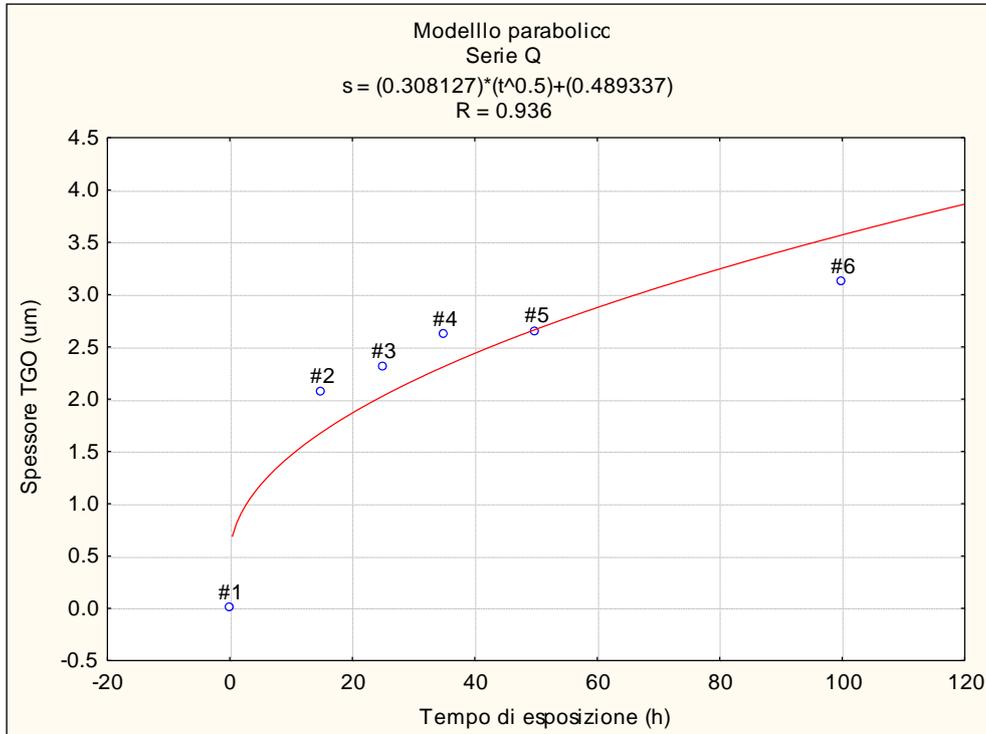


Figura 51 Campioni Q: cinetica di ossidazione, regressione con modello parabolico.

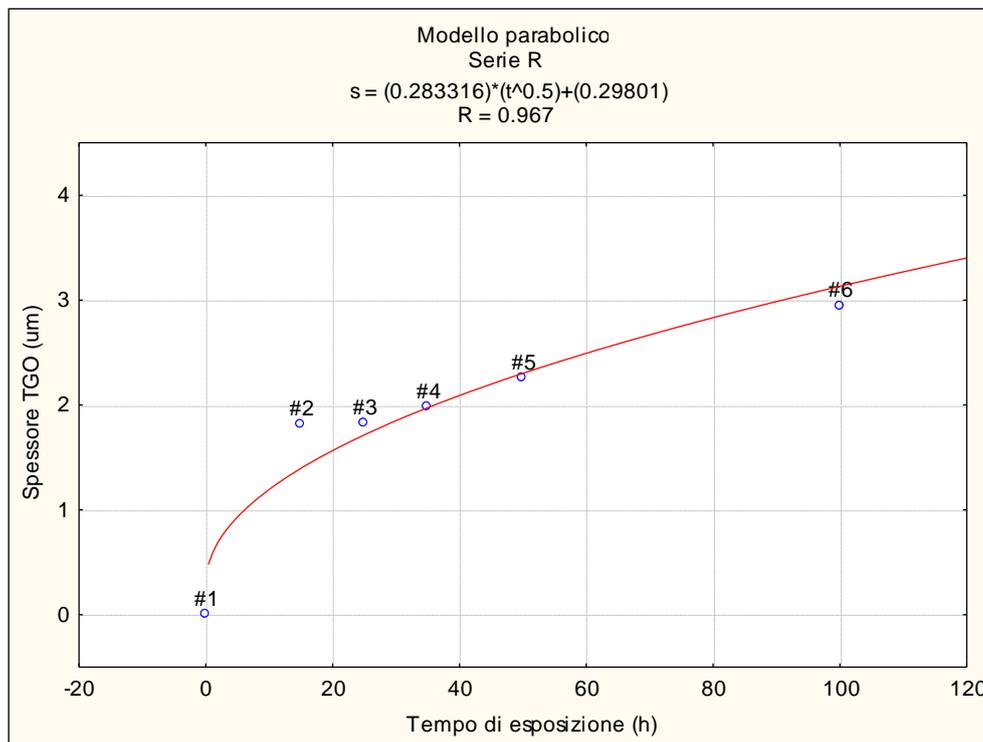


Figura 52 Campioni R: cinetica di ossidazione, regressione con modello parabolico.

Le curve di regressione ottenute con un modello parabolico per tempi di esposizione $t \geq 0$ presentano coefficienti di correlazione R sempre maggiori di 0,9 e dunque sembrerebbero adatte alla descrizione dei dati sperimentali; tuttavia la semplice osservazione dei grafici evidenzia in diversi casi un'incapacità del modello a descrivere fedelmente l'andamento dei dati sperimentali. Tale imperfezione del modello può tuttavia essere spiegata: è stato sottolineato la presenza di un TGO adesivo già dopo 15 h di esposizione, pertanto è giustificato l'utilizzo di un modello parabolico per tempi $t \geq 15$ h; tuttavia si ignorano le modalità di ossidazione nell'intervallo $0 < t < 15$ h nel quale sicuramente avviene la fase di ossidazione transitoria. Gli ossidi che si formano durante tale fase non sono protettivi perché scarsamente compatti e coesi e pertanto non rappresentano una barriera alla penetrazione dell'ossigeno nel rivestimento: risulta dunque scorretto utilizzare il modello parabolico, adatto per i fenomeni legati alla diffusione, nell'intervallo di tempo $0 < t < 15$ h, nel quale avviene l'ossidazione transitoria, presumibilmente svincolata dai fenomeni diffusivi. Per ovviare a questo problema è stata effettuata una nuova regressione dei dati sperimentali di spessore, escludendo stavolta il dato di spessore nullo al tempo $t = 0$: è stato cioè adottato il modello parabolico solo per tempi di esposizione $t \geq 15$ h. Le curve di regressione così ottenute, i parametri del modello ed i coefficienti di correlazione sono mostrati nelle figure che seguono (figg. 53–57).

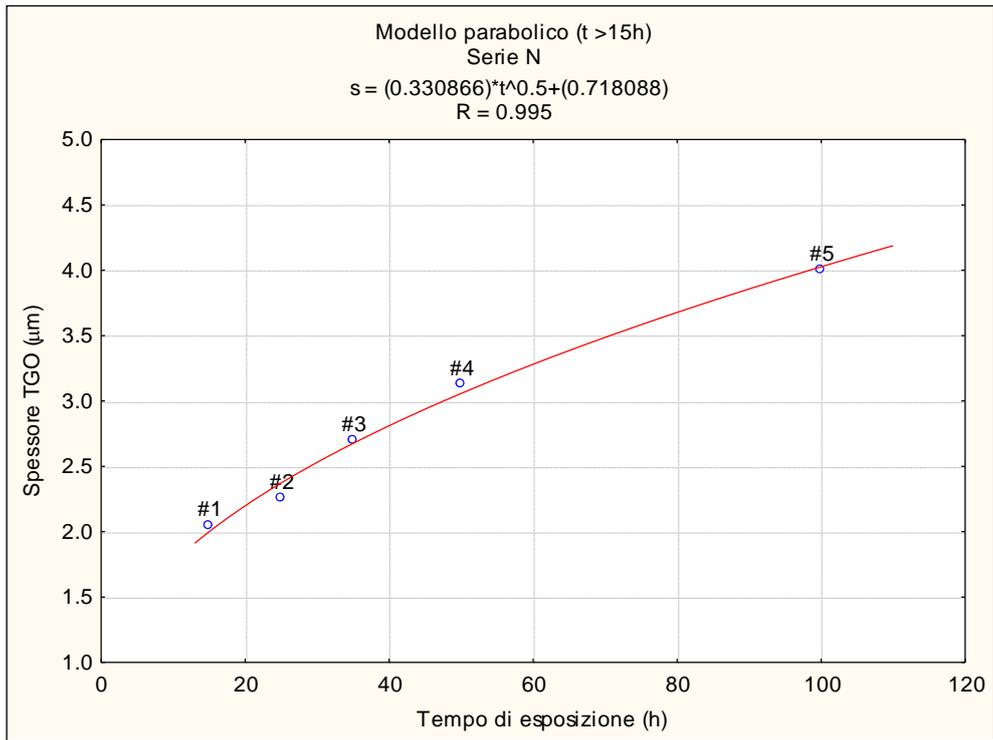


Figura 53 Campioni N: cinetica di ossidazione, regressione con modello parabolico per $t \geq 15h$.

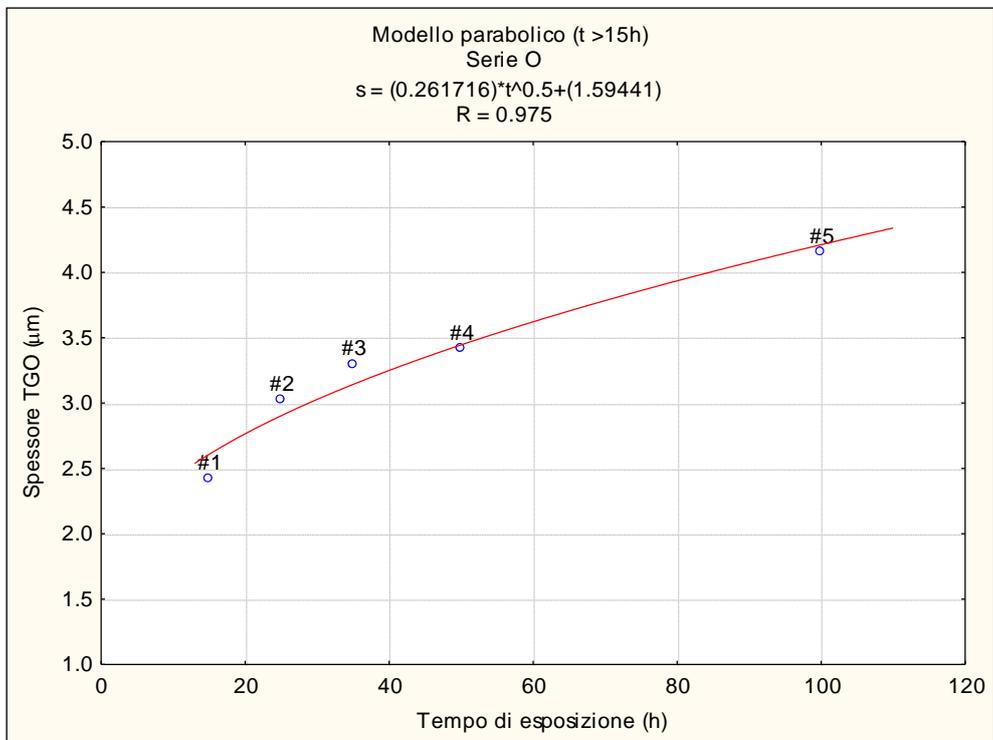


Figura 54 Campioni O: cinetica di ossidazione, regressione con modello parabolico per $t \geq 15h$.

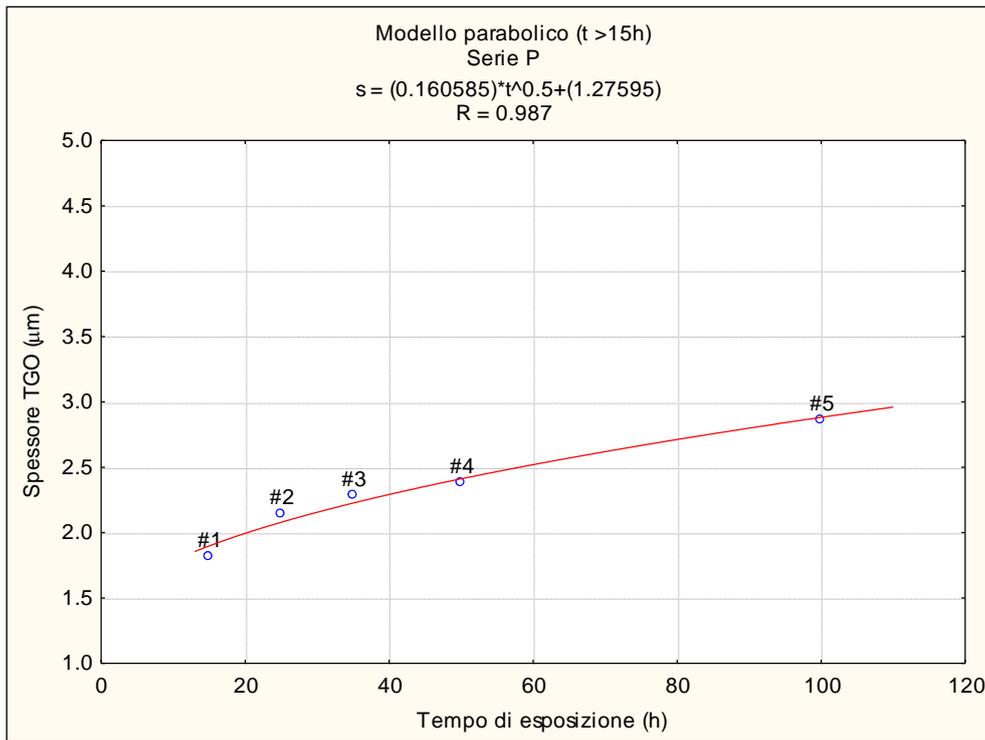


Figura 55 Campioni P: cinetica di ossidazione, regressione con modello parabolico per $t \geq 15h$.

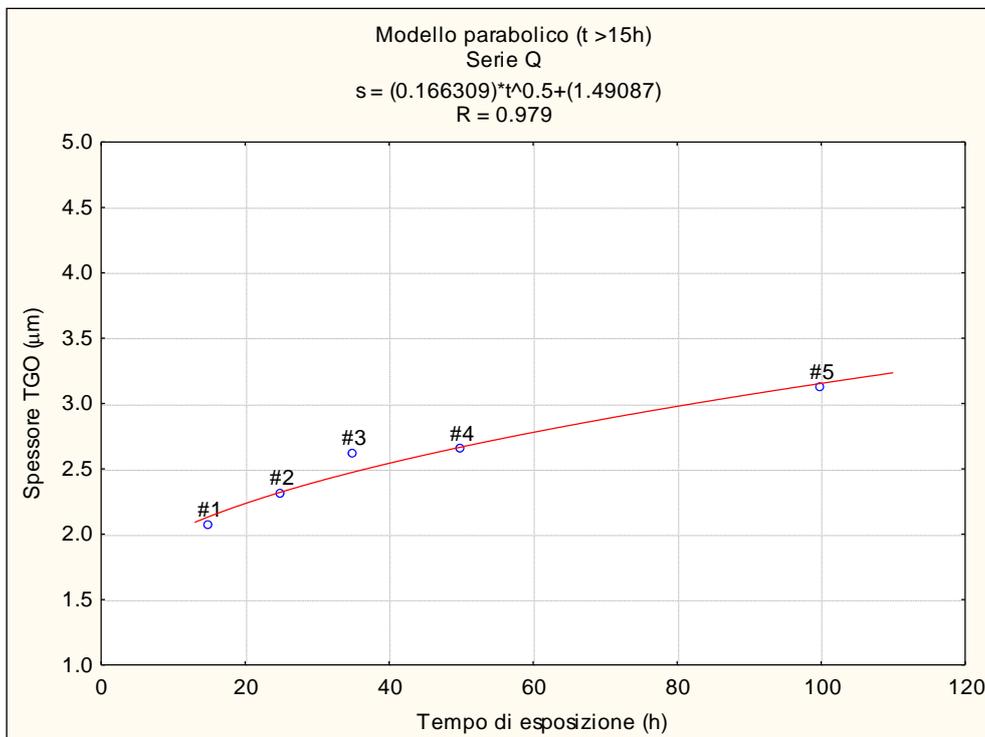


Figura 56 Campioni Q: cinetica di ossidazione, regressione con modello parabolico per $t \geq 15h$.

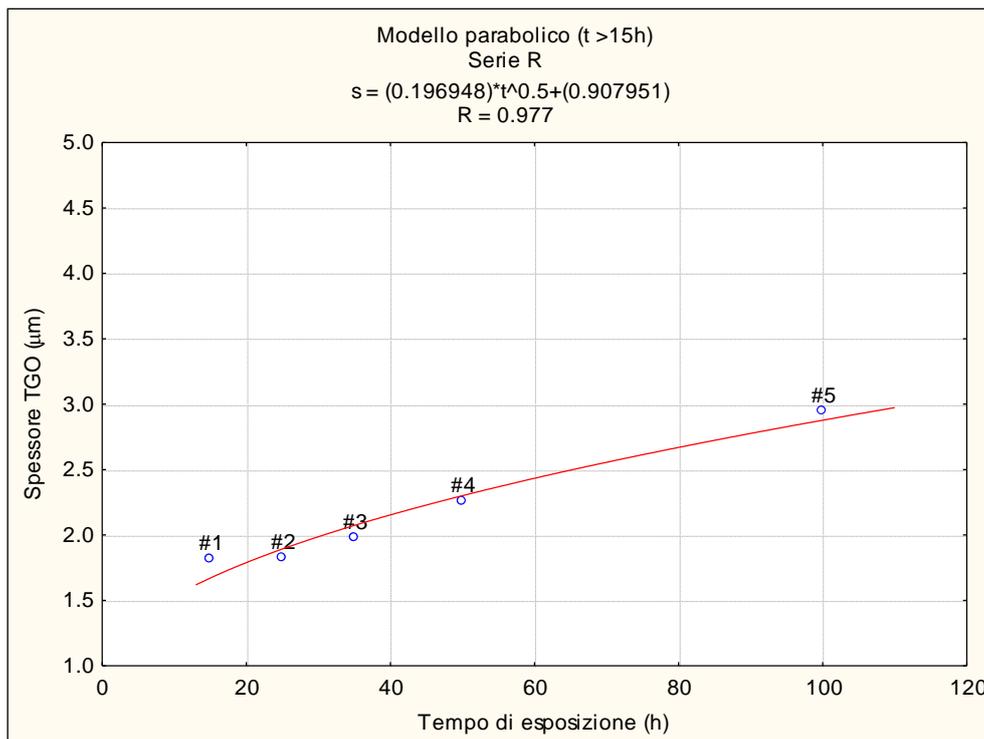


Figura 57 Campioni R: cinetica di ossidazione, regressione con modello parabolico per t ≥ 15h.

Si può notare come adottando il modello parabolico solo per tempi t ≥ 15 h le curve di regressione seguano molto più fedelmente i dati sperimentali: il coefficiente di regressione è maggiore in ogni caso.

Per avere un confronto di massima sugli andamenti dello spessore della scaglia per i diversi casi è stato realizzato un grafico che riporta le cinetiche d'ossidazione di tutte e cinque le tipologie di campioni (fig. 58) .

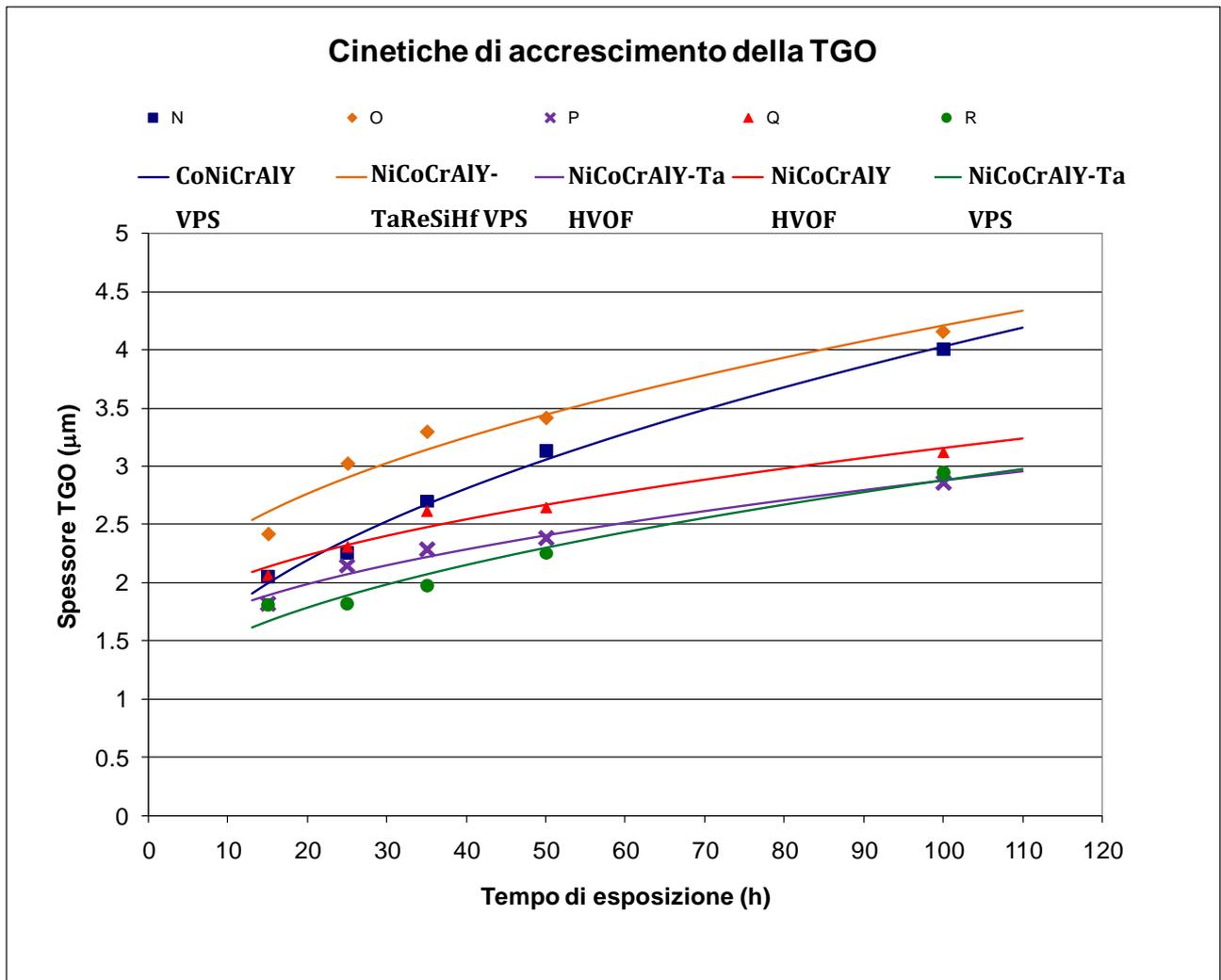


Figura 58 Cinetiche di ossidazione: regressione con modello parabolico per $t \geq 15$ h.

È interessante anche mostrare un confronto tra i rivestimenti N e Q che non hanno aggiunta di elementi reattivi e tra i rivestimenti P ed R che invece sono NiCoCrAlY con aggiunta di Ta.

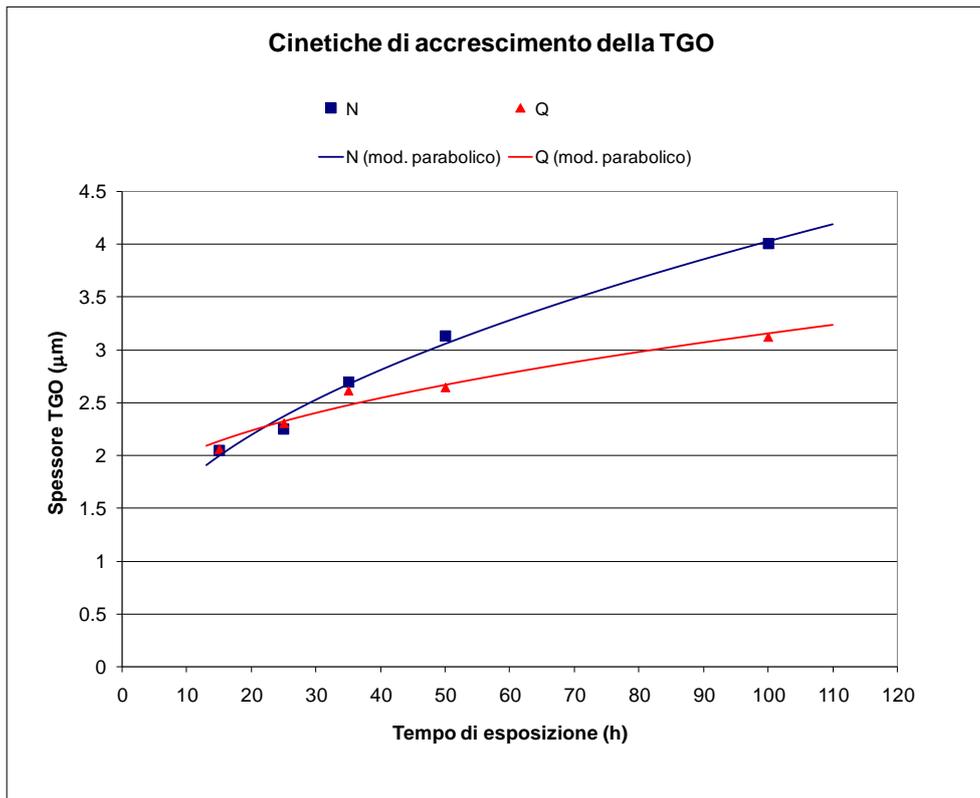


Figura 59 Confronto tra le cinetiche di ossidazione dei rivestimenti N e Q (CoNiCrAlY VPS e NiCoCrAlY HVOF).

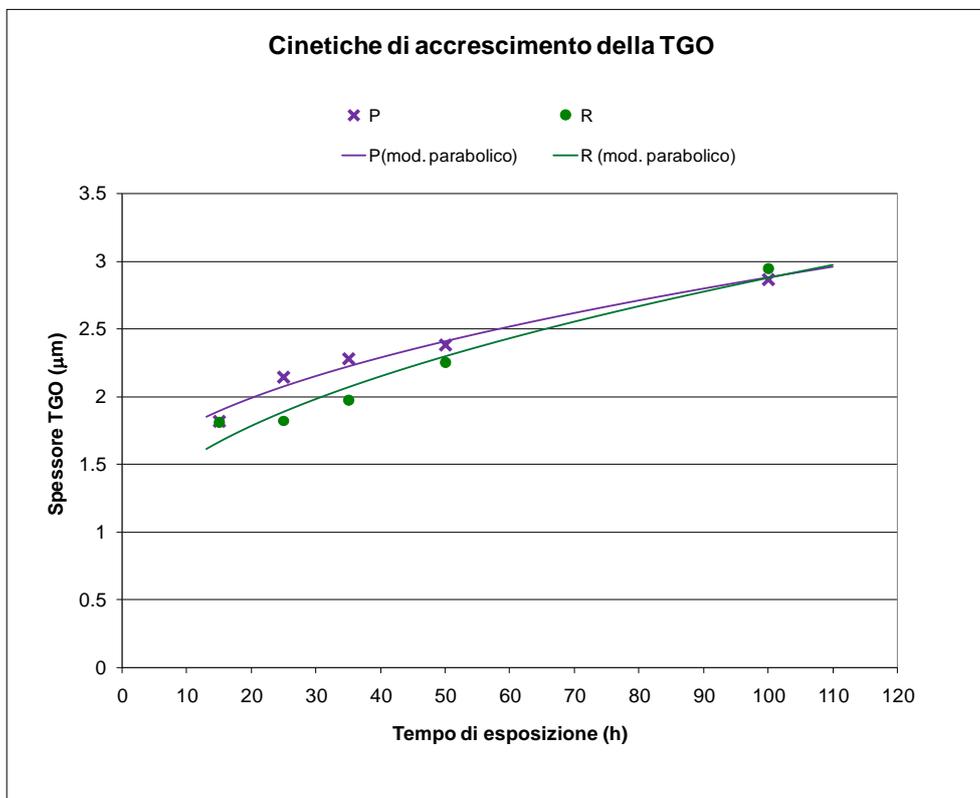


Figura 60 Confronto tra le cinetiche di ossidazione dei rivestimenti P e R (NiCoCrAlY-Ta HVOF e VPS).

Ad una prima analisi è possibile dire che i due rivestimenti NiCoCrAlTaY (P, HVOF ed R, VPS) hanno, tra i cinque, il miglior comportamento all'ossidazione, che appare pressoché indipendente dalla tecnica di termodeposizione. Risultano dunque evidenti i benefici indotti dall'aggiunta di Ta rispetto ai sistemi MCrAlY privi di elementi reattivi e/o refrattari (campioni N, CoNiCrAlY e Q NiCoCrAlY).

Pur mostrando sostanzialmente la stessa cinetica di ossidazione e microstruttura i campioni P ed R non hanno comunque mostrato un identico comportamento durante la sperimentazione: il TGO dei campioni P è infatti risultato essere molto più fragile e sensibile alla fase di preparazione metallografica, durante la quale, senza gli opportuni accorgimenti in fase di taglio e di lappatura, ha subito danneggiamenti di tale entità da risultare non osservabile. Quanto detto è ovviamente un'osservazione indiretta della fragilità del TGO di tutti i campioni P, tuttavia proprio tali differenze potrebbero risultare significative nel caso di tempi di esposizione più lunghi o cicli di shock termico più severi rispetto alle condizioni della presente sperimentazione.

Sono stati messi a confronto anche i campioni N e Q caratterizzati dall'assenza di elementi reattivi e/o metalli refrattari aggiunti alla composizione MCrAlY (M = Ni, Co); tuttavia le differenze emerse da tale confronto non possono essere attribuite soltanto alle tecniche di deposizione in quanto le due composizioni risultano essere profondamente diverse: i campioni N, al contrario dei Q, hanno più Co che Ni ed inoltre contengono una percentuale di Al molto inferiore (8% contro il 13 %wt. del campione Q).

I campioni Q evidenziano una cinetica di ossidazione simile, anche se costantemente maggiore, ai campioni P e R; il campione N invece mostra un andamento più simile al campione O e, ai maggiori tempi di esposizione, si discosta considerevolmente da Q evidenziando una scaglia d'ossido molto più spessa.

Le stesse considerazioni possono essere fatte confrontando i valori delle costanti paraboliche delle curve di regressione (la costante a del modello parabolico): i campioni N ed O hanno costanti simili e più elevate rispetto alle altre composizioni (rispettivamente 0,33 e 0,26 $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-0,5}$) così come simili sono le costanti dei campioni P, Q ed R (rispettivamente 0,16 ; 0,17 e 0,20 $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-0,5}$).

Il rivestimento O, pur avendo le maggiori percentuali di elementi reattivi e refrattari aggiunti, mostra il peggior comportamento all'ossidazione; la ragione di ciò probabilmente risiede nei valori molto bassi di Co e soprattutto Y nella composizione di partenza e nella particolare distribuzione ed evoluzione delle fasi nella microstruttura.

Un ultimo confronto tra i diversi campioni può essere fatto mostrando le micrografie SEM del TGO dei campioni ossidati per 100 ore. In fig. 61 le immagini (ingrandimento 10000X) mostrano i diversi spessori degli ossidi e anche una composizione molto differente, particolarmente evidente per i campioni P e O in cui il TGO, seppure prevalentemente formato da allumina, è ricco di alcuni elementi metallici presenti nel rivestimento. Nei campioni P e Q si notano alcuni peg, ancoraggi meccanici che migliorano l'adesione tra ossido e bond coat.

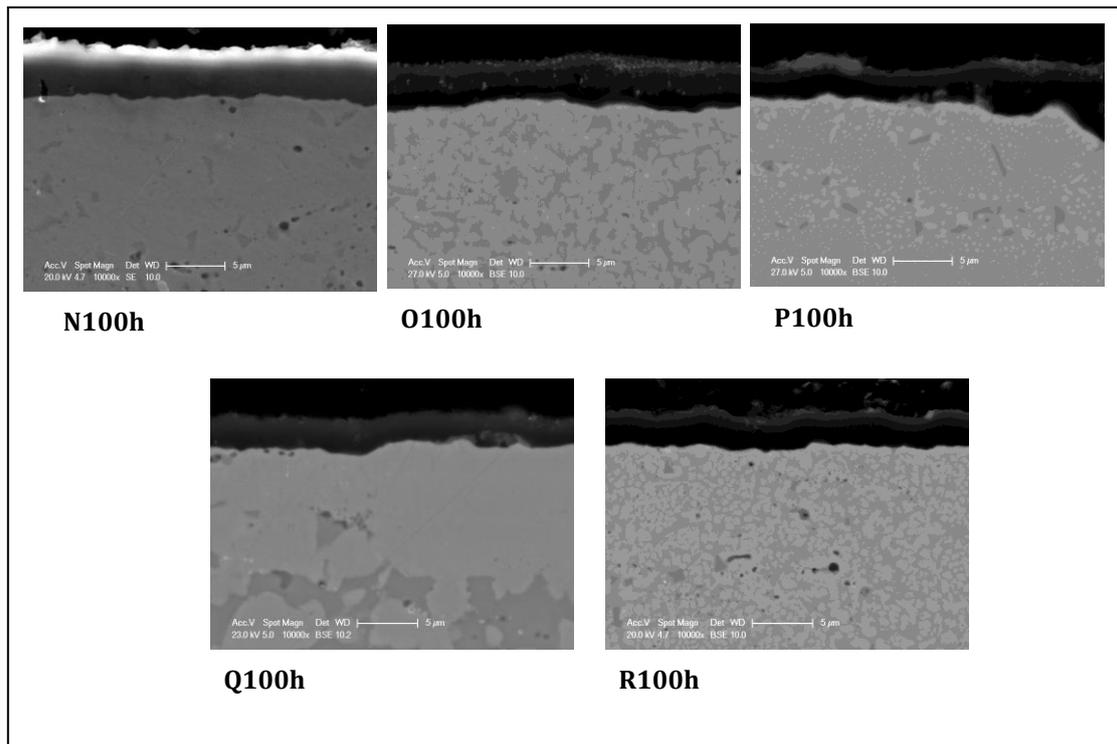


Figura 61. Confronto tra TGO di campioni ossidati per 100h (ingrandimento 10000X)

Come già emerso nelle osservazioni riportate è di fondamentale importanza correlare l'evoluzione microstrutturale delle varie tipologie di campioni con i diversi comportamenti all'ossidazione, al fine di comprendere appieno quali siano i meccanismi realmente controllanti i fenomeni ossidativi: il successivo paragrafo sarà pertanto orientato all'analisi microstrutturale dei rivestimenti.

3.5 Studio dell'evoluzione microstrutturale

L'analisi degli spettri di diffrazione dei 5 materiali precedentemente mostrati (fig. 43-47) porta ad una prima fondamentale considerazione: la quasi totale assenza di fase ordinata γ' - $(\text{Ni,Co})_3\text{Al}$, non solo nei campioni ossidati ma anche (e soprattutto) nei campioni tal quali termospruzzati. E' noto che la fase γ' - Ni_3Al ad una certa temperatura, chiamata temperatura critica di transizione T_C e stimata tra gli 800 e i 1100°C, subisce una trasformazione nella fase disordinata γ -Ni. A seguito di trattamenti termici a $T > 1000^\circ\text{C}$ la fase γ' scompare e la fase γ con struttura fcc (face cubic centred) prende il suo posto, mentre la fase β rimane stabile anche ad alte temperature e si accresce, probabilmente perchè all'aumentare della temperatura la minore solubilità dell'alluminio nella fase γ -Ni favorisce la crescita della fase β -NiAl. Probabilmente non è solo il trattamento a 1150 °C che favorisce la transizione ordine-disordine $\gamma' \rightarrow \gamma$ ma soprattutto il processo di termodeposizione.

Le immagini che seguono mostrano l'evoluzione degli spettri XRD dei campioni P e Q non esposti, ed esposti per 15 e 100 ore.

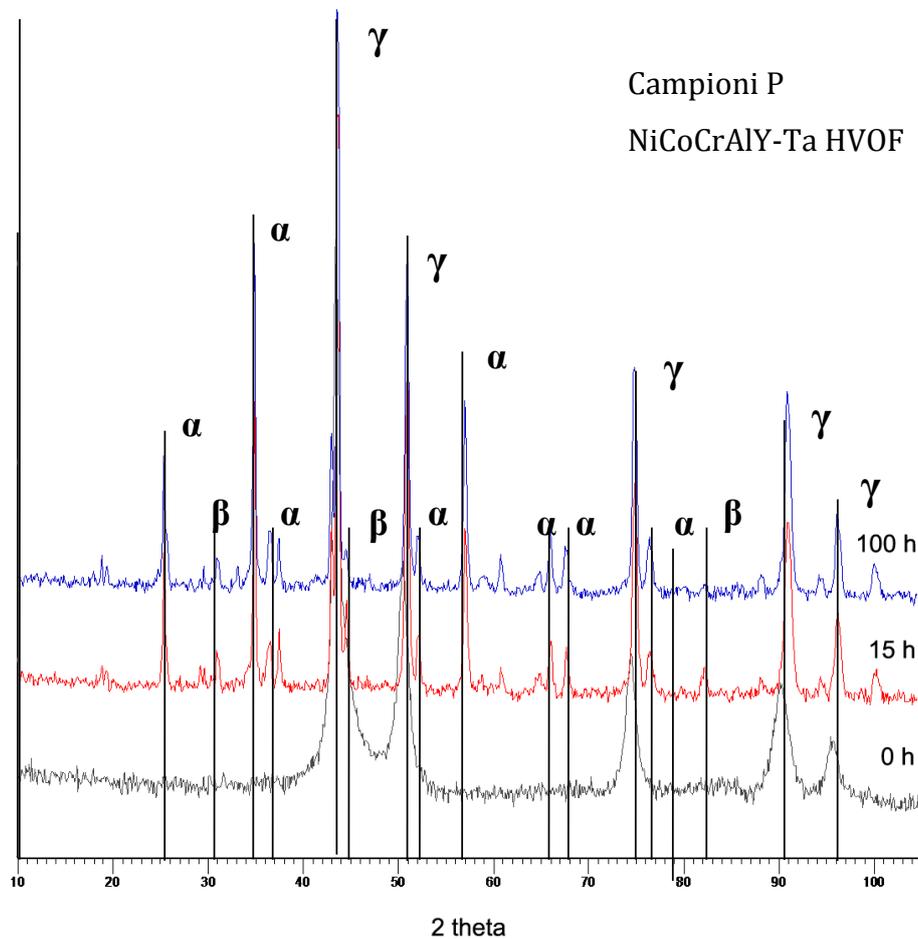


Figura 62 Spettri XRD di campioni P tal quali ed esposti per 15 e 100 ore.

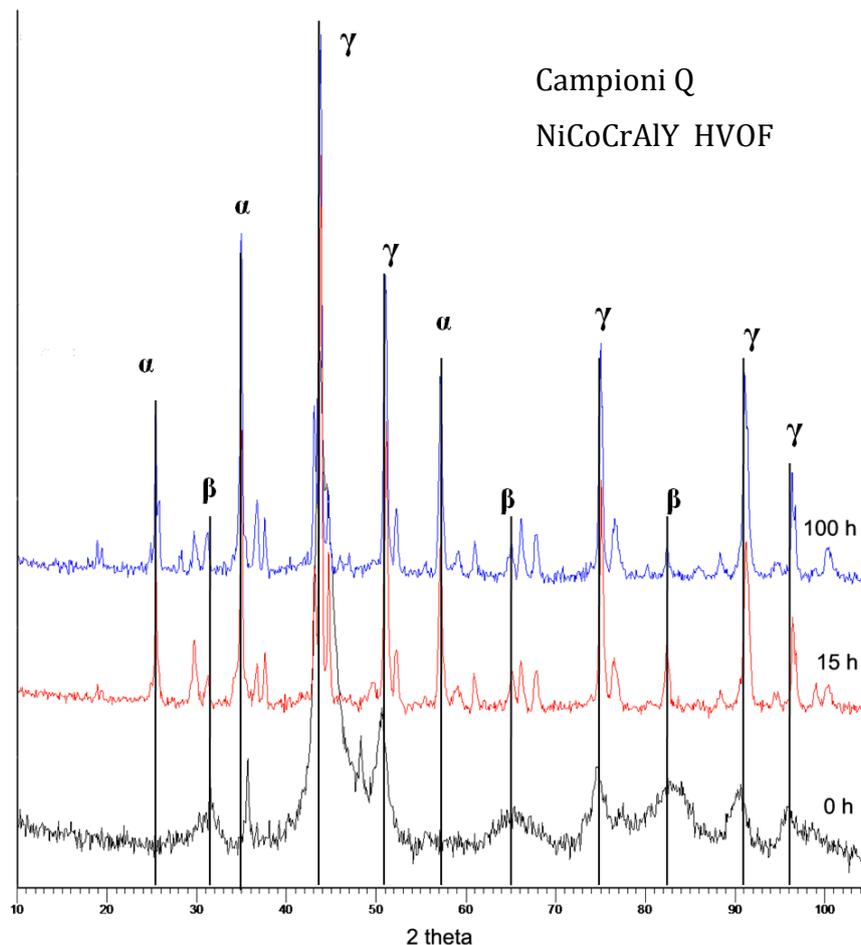


Figura 63 Spettri XRD di campioni Q tal quali ed esposti per 15 e 100 ore.

La fase γ -Ni è sempre presente nei rivestimenti analizzati, sia tal quali che post ossidazione: la presenza della γ -Ni a discapito della γ' è regolato oltre che dalla temperatura anche dalla percentuale di Co, che tende a stabilizzare la fase γ . Analoghe considerazioni possono essere fatte per gli spettri non riportati relativi agli altri rivestimenti. La tipica microstruttura osservata dopo ossidazione nei rivestimenti in oggetto è mostrata in fig. 64.

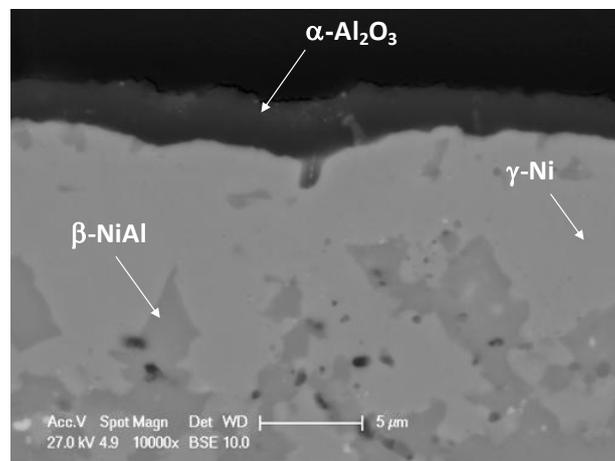


Figura 64 Tipica microstruttura di un campione MCrAlY dopo ossidazione ad alta temperatura (Q 35h).

Le osservazioni al microscopio elettronico hanno permesso di evidenziare l'evoluzione della microstruttura al crescere del tempo di esposizione in alta temperatura, e identificare quali siano gli elementi che costituiscono le fasi presenti nel rivestimento.

Verranno di seguito mostrate le immagini ottenute con il SEM e messi in evidenza gli aspetti fondamentale di tali osservazioni.

Serie N: rivestimento CoNiCrAlY Amdry 995.1 (VPS)

Osservazione al SEM: cross section (BSE 1200x)

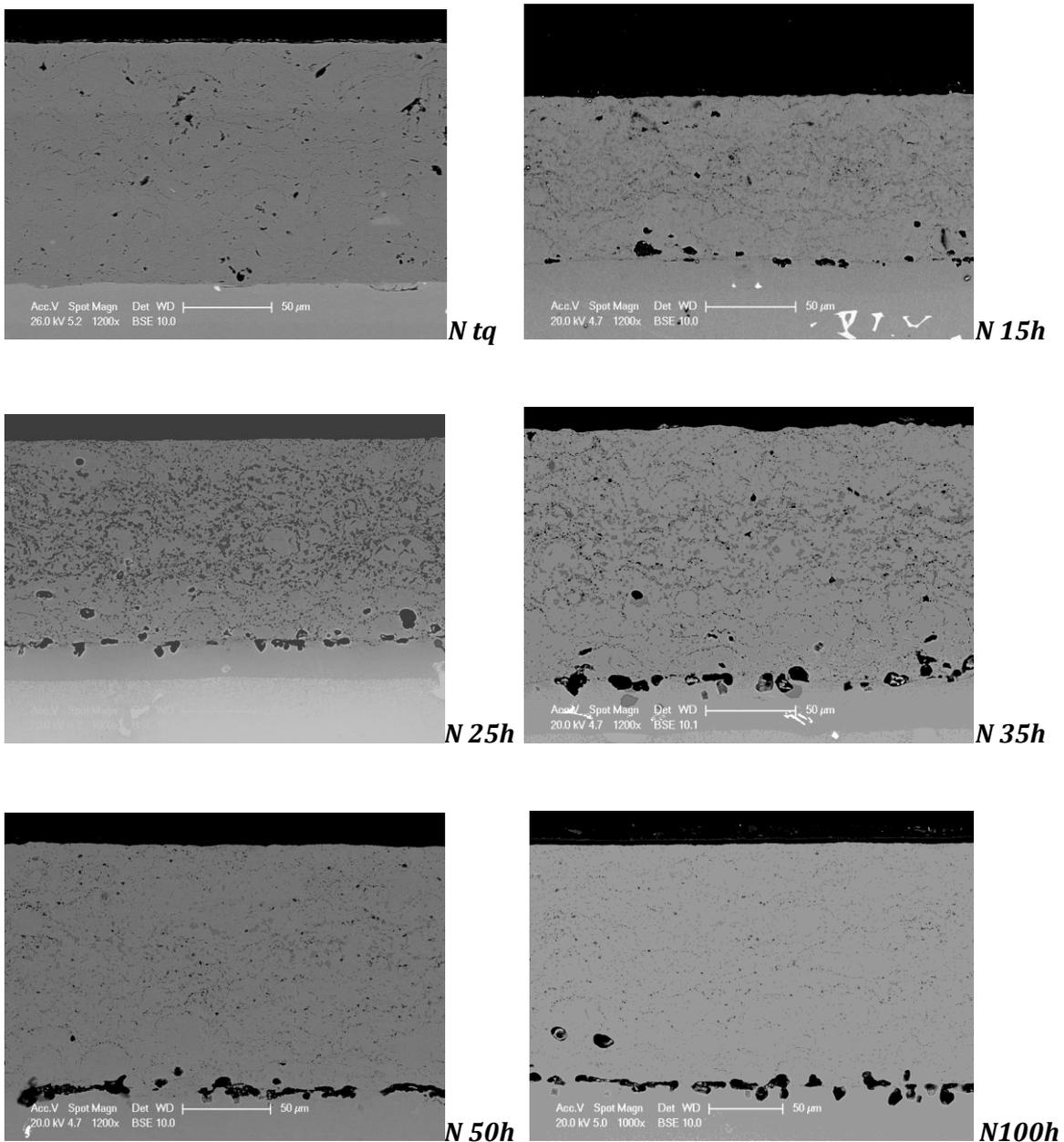


Figura 65 Evoluzione microstrutturale di campioni N (CoNiCrAlY VPS)

Osservazione al SEM: microstruttura (BSE 5000x)

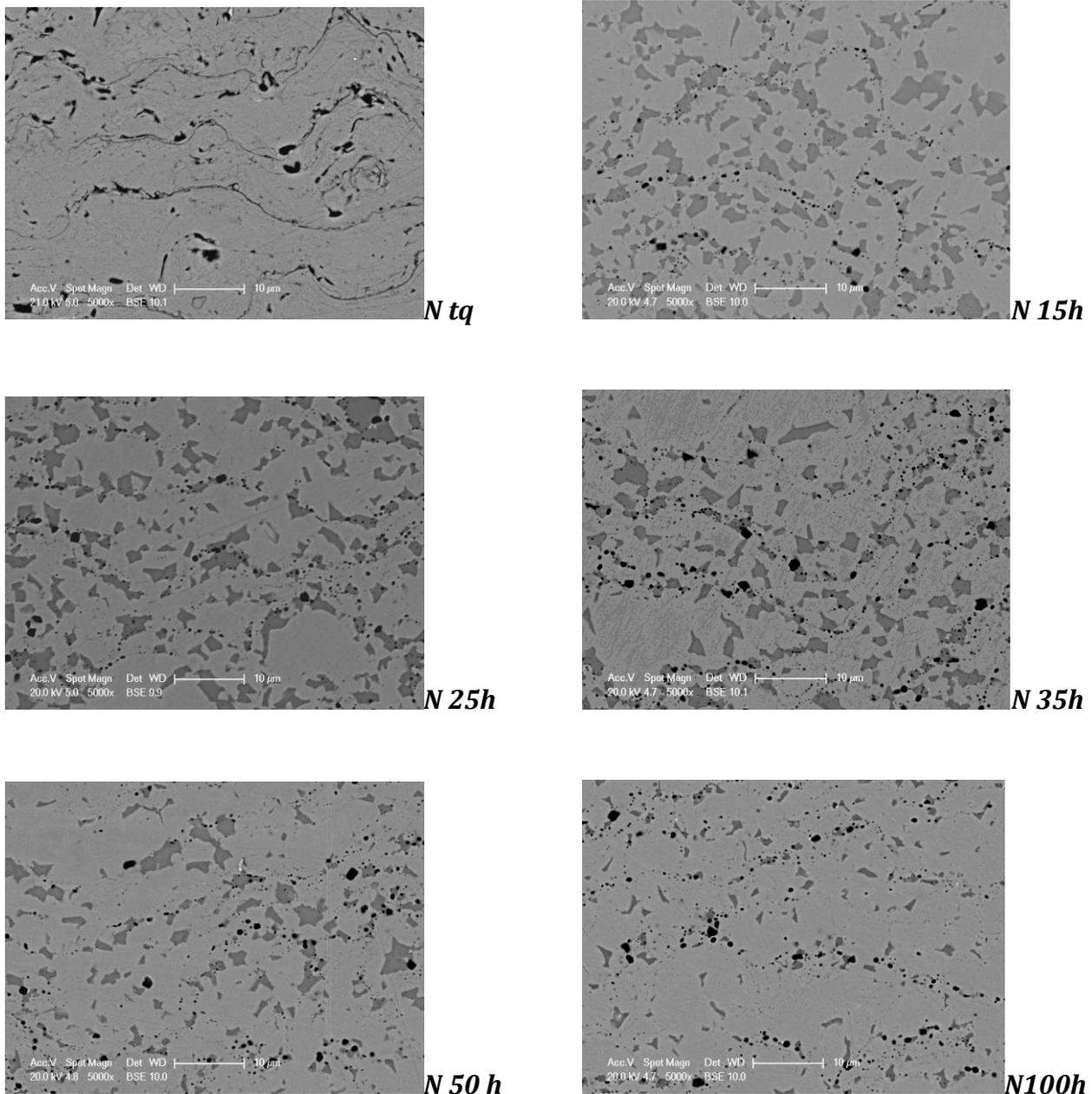


Figura 66 Evoluzione microstrutturale di campioni N (CoNiCrAlY VPS)

Le micrografie del campione non esposto N tq mostrano che il rivestimento è ben adeso al substrato e caratterizzato da una tipica microstruttura a splat e lamelle, caratteristica del processo di termodeposizione; inoltre prima dell'ossidazione la microstruttura appare essenzialmente monofasica.

Già dopo 15 ore di esposizione i campioni N mostrano una microstruttura bifasica caratterizzata da grani più scuri immersi in una "matrice" più chiara; è inoltre da rilevare la presenza di microporosità ed ossidi microdispersi in prossimità o a bordo grano della fase

scura. Le micrografie mostrano inoltre con evidenza il progressivo impoverimento di fase scura all'aumentare del tempo di esposizione.

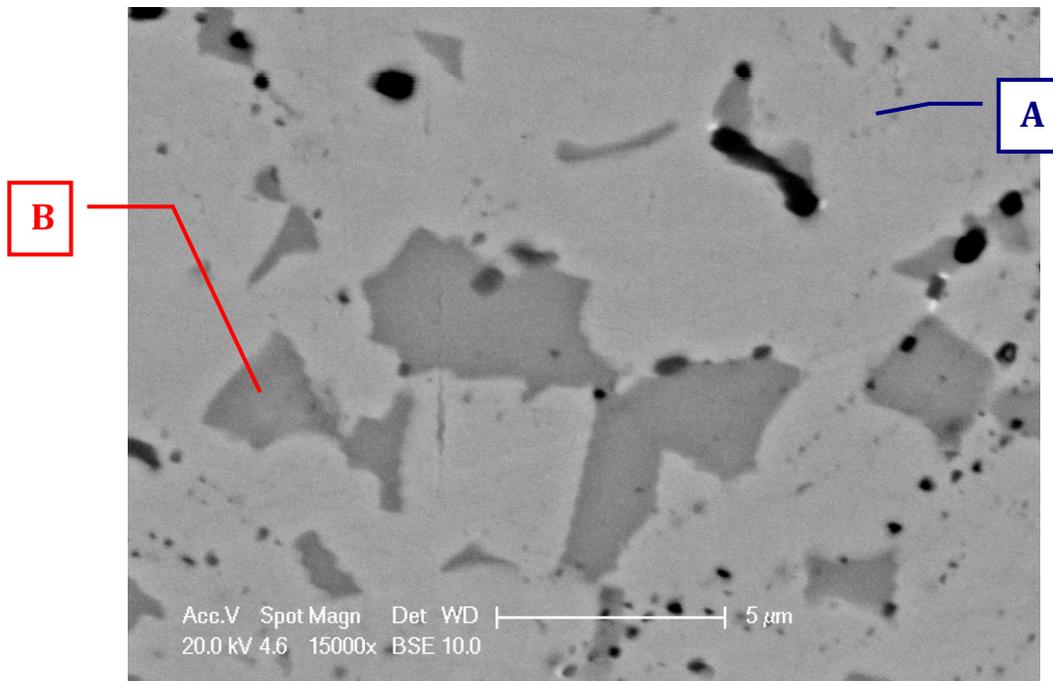


Figura 67. Microstruttura del campione N50h

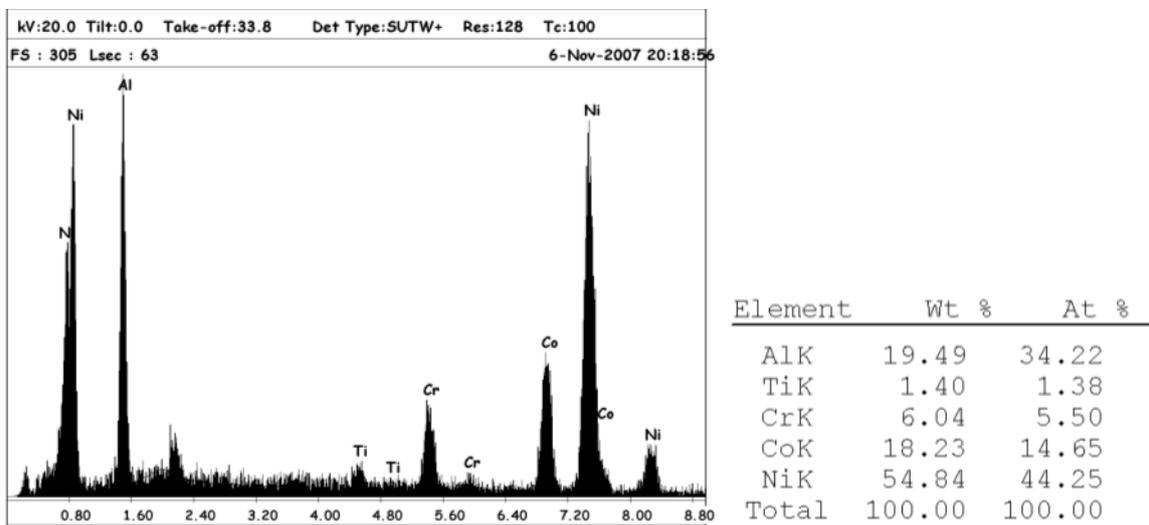


Figura 68 Analisi EDS della fase B.

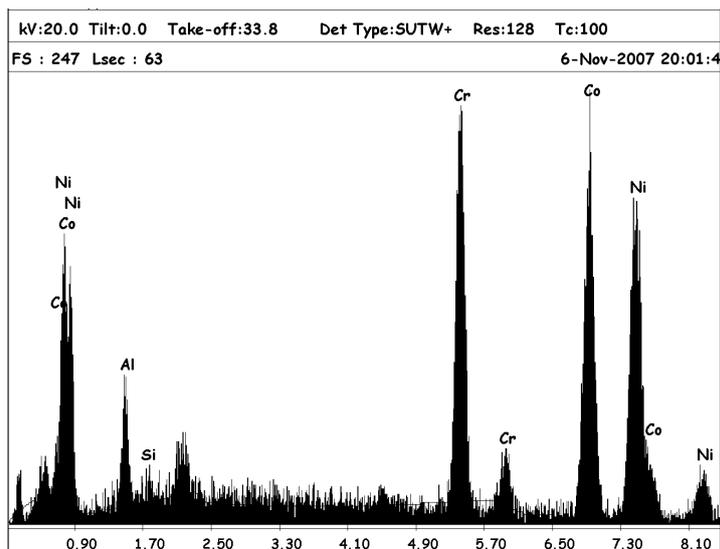


Figura 69 Analisi EDS della fase A.

L'analisi EDS evidenzia varie differenze composizionali tra le due fasi principali, che sono state indicate con A (fase chiara in fig.67) e B (fase scura in fig.67): la fase A risulta composta principalmente da Co e Cr, mentre il contenuto di Al è scarso rispetto alla fase B, che invece ha basso tenore di Co e Cr e risulta composta principalmente da Al e Ni.

Conoscendo la temperatura di esposizione, i risultati dell'analisi XRD, la composizione totale del rivestimento e quella delle due fasi individuate è possibile identificare queste ultime con buona sicurezza: la fase più chiara è la γ -(Ni,Co,Cr) mentre quella più scura è la β -NiAl; l'incertezza riguarda essenzialmente la fase γ in quanto è possibile, in rivestimenti di analoga composizione, trovare una fase ordinata γ' in aggiunta od in totale sostituzione alla γ .

Tuttavia diversi studi hanno mostrato come trattamenti termici a temperature maggiori di 1000 °C provochino la scomparsa della fase γ' e come elevati contenuti di Co stabilizzino la fase γ a discapito della γ' [20, 5].

La fase β , più ricca di Al, si ossida preferenzialmente rispetto alla γ e dunque risulta essere la riserva primaria di Al per il TGO in accrescimento; questo spiega il perché le dimensioni dei grani di β diminuiscano all'aumentare del tempo di ossidazione e anche perché la zona del rivestimento impoverita di β aumenti con il tempo.

A conferma di questi risultati si mostrano di seguito le mappe EDS a 15000X di un rivestimento N ossidato per 25 ore.

Campione N 25h : mappe EDS microstruttura (15000x BSE)

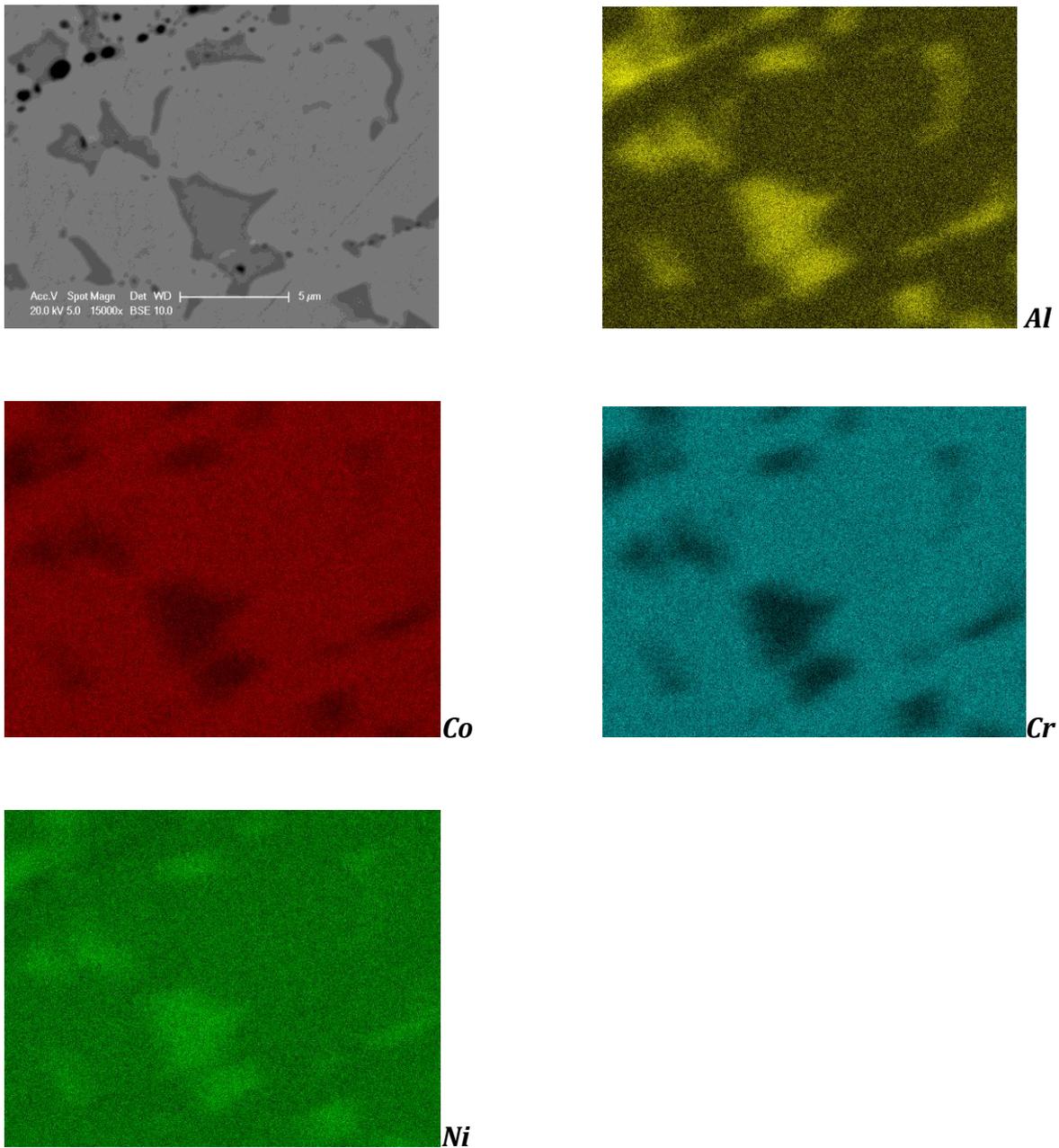
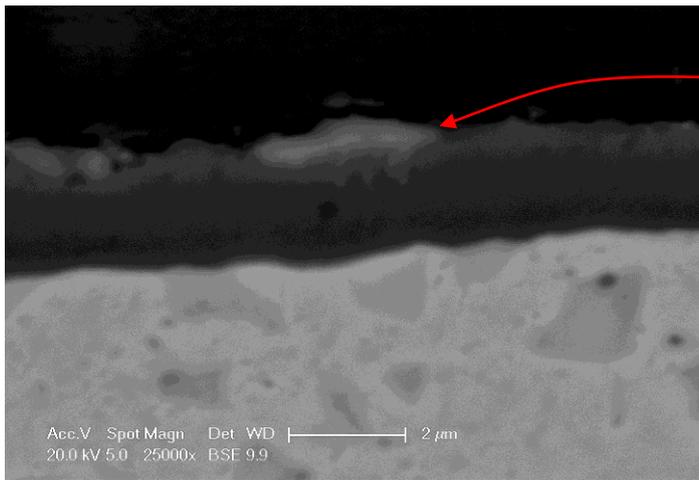


Figura 70 Mappa EDS di campione N esposto per 25 h.

Come ampiamente riportato in letteratura [12] la presenza di Y nei sistemi MCrAlY stabilizza la scaglia d'ossido e ne aumenta l'adesione ; i rivestimenti della serie N hanno mostrato la presenza nel TGO di zone ricche di Y che probabilmente si unisce all'ossigeno per formare ossidi di ittrio Y_2O_3 , come evidenziato dalle figg. 71 e 72 di seguito riportate.



Microanalisi EDS della fase chiara

EDAX ZAF Quantification
Element Normalized
SEC Table : Default

Element	Wt %	At %
O K	29.56	52.89
AlK	31.66	33.59
YL	33.31	10.72
CrK	2.00	1.10
CoK	1.56	0.76
NiK	1.91	0.93
Total	100.00	100.00

Figura 71 Particolare della TGO del campione N 25h (BSE 25000x).

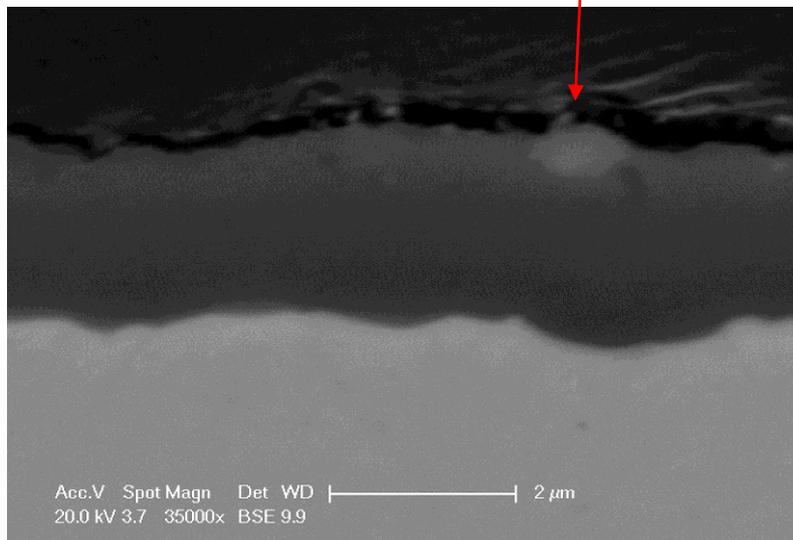


Figura 72 Particolare della TGO del campione N 25h (BSE 35000x)

I campioni in questione sono stati depositati su una superlega base nichel, che può effettivamente essere utilizzata per costruire palette di turbina. La scelta di tale substrato è molto importante perchè permette di analizzare le interazioni e i fenomeni di interdizione tra rivestimento e substrato. Questi fenomeni sono evidenti nelle immagini successive che mostrano l'interfaccia tra rivestimento e substrato. La mappa EDS così realizzata fa notare la presenza di Ti anche nel rivestimento, anche se questo elemento non è presente in fase di deposizione. Ciò significa che il diverso gradiente di concentrazione tra rivestimento e substrato e l'alta temperatura di esposizione, creano le condizioni per la diffusione del Ti nel rivestimento, che aumenta all'aumentare del numero di ore di esposizione. Inoltre all'interfaccia si nota che la superlega si impoverisce di Ni, mentre si arricchisce di Cr e Co.

Anche nella foto si nota chiaramente una zona, al di sotto del MCrAlY, differente sia dal rivestimento che dalla superlega.

Campione N 25h : mappe EDS rivestimento + interfaccia (1000x BSE)

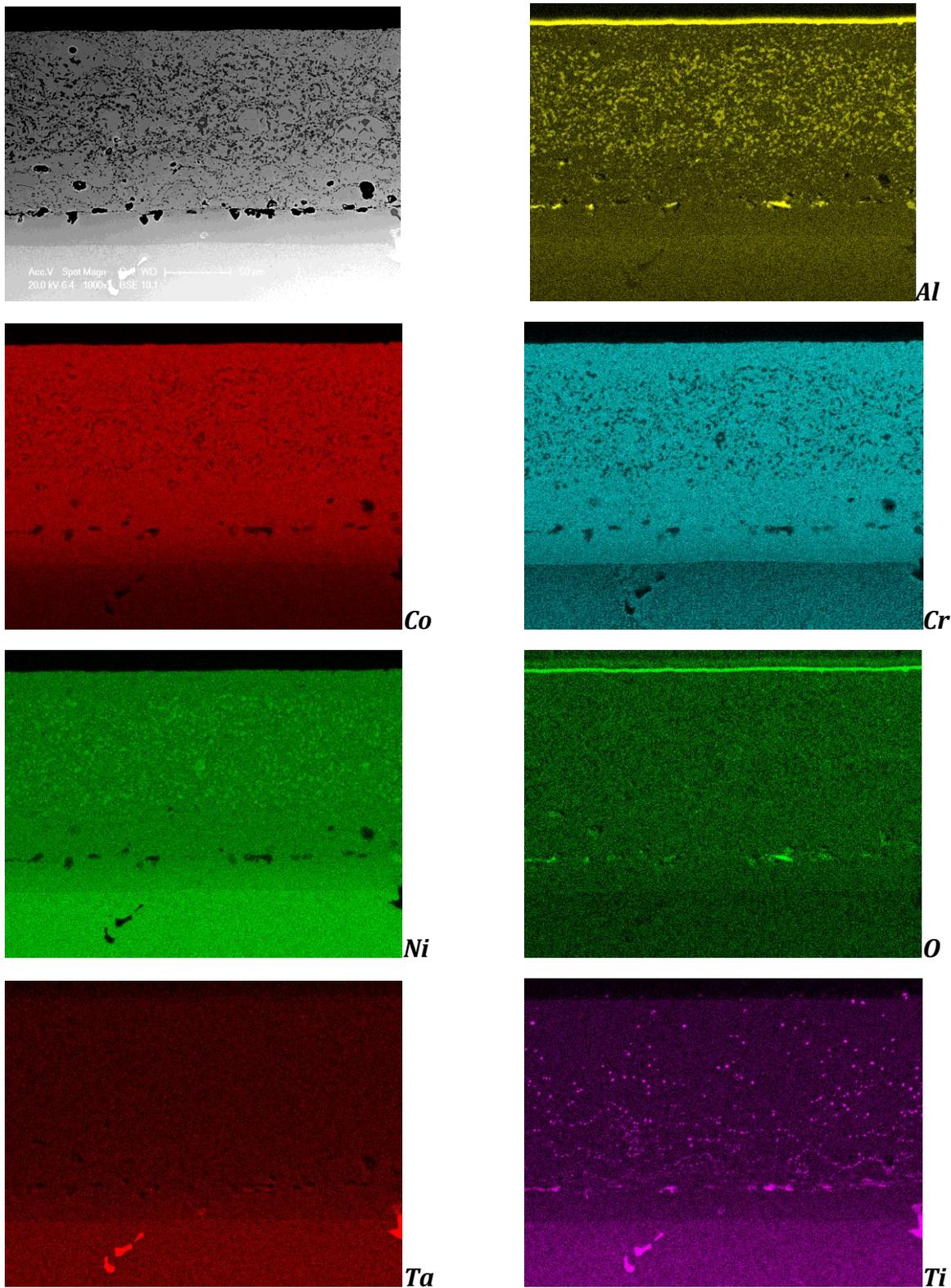
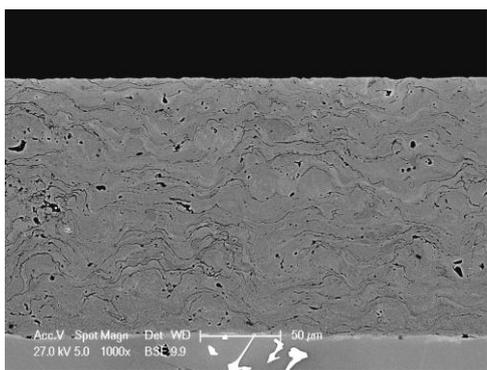


Figura 73 N 25h : mappe EDS del rivestimento e della zona di interdiffusione con il substrato

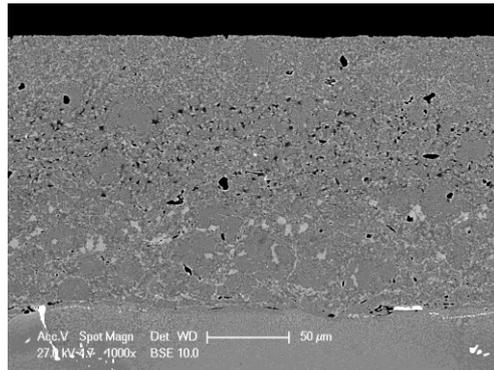
Un'altra osservazione importante è che l'impoverimento progressivo di fase β nel rivestimento MCrAlY avviene sia per la diffusione dell'alluminio verso il TGO sia a causa dell'interdiffusione con la superlega.

Serie O: rivestimento NiCoCrAlY + Ta, Re, Si, Hf Amperit 421.087 (VPS).

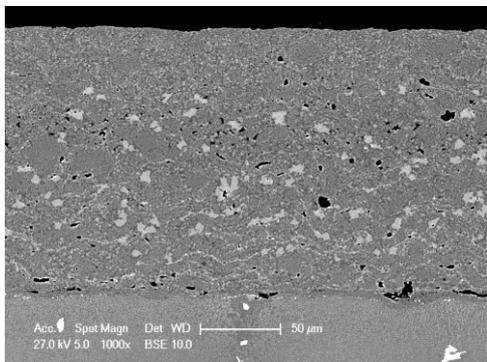
Osservazioni al SEM: cross section (BSE 1000x)



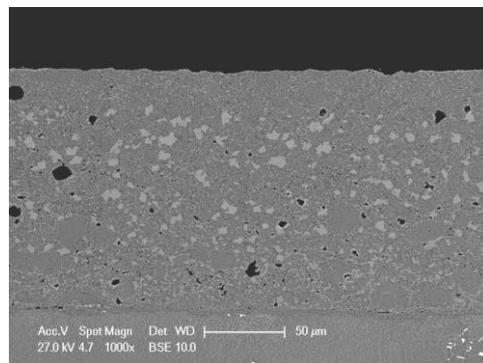
O1q



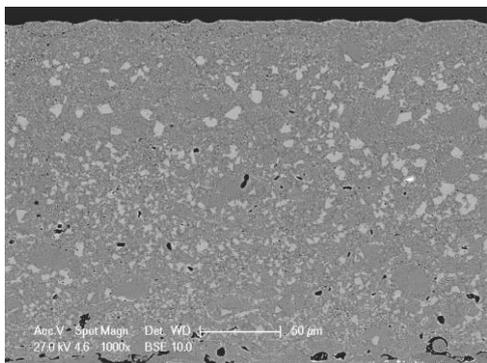
O15h



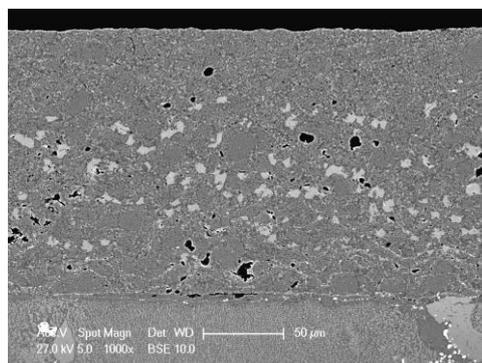
O25h



O35h



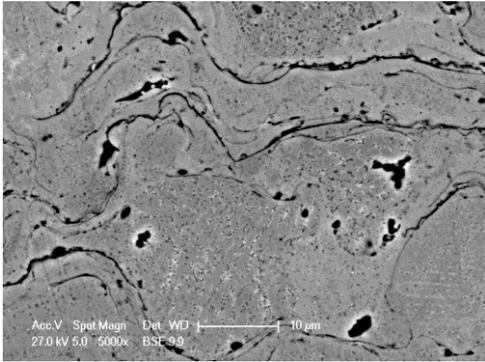
O50h



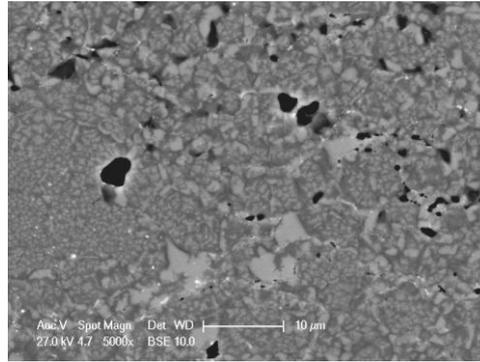
O100h

Figura 74 Evoluzione microstrutturale di campioni O (NiCoCrAlY + Ta, Re, Si, Hf -VPS)

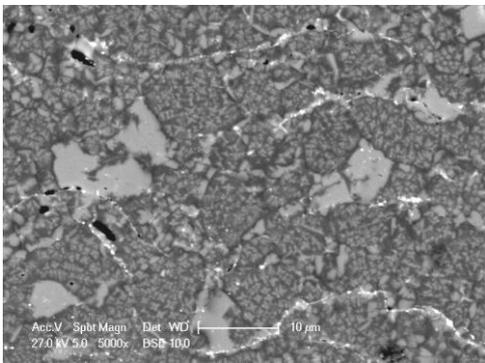
Micrografie SEM: microstruttura (BSE 5000x)



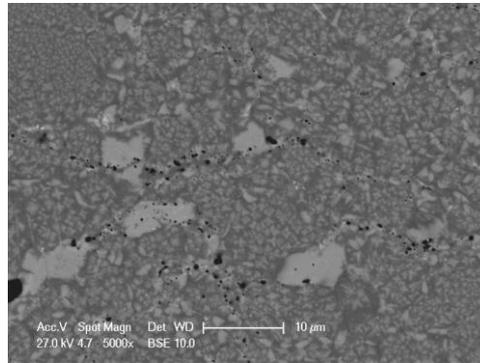
0tq



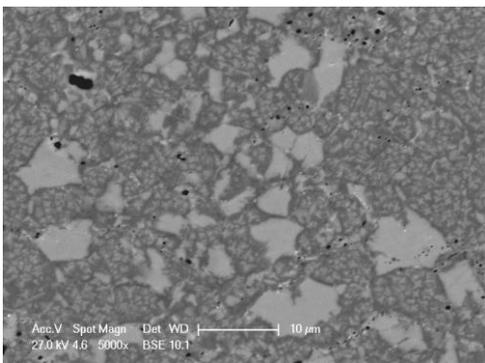
015h



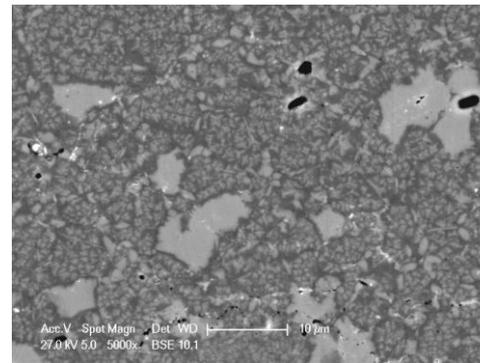
025



035h



050h



0100h

Figura 75 Evoluzione microstrutturale di campioni O (NiCoCrAlY + Ta, Re, Si, Hf -VPS)

I campioni O mostrano una microstruttura e fasi diverse da tutti gli altri campioni osservati. Le fasi che inizialmente si notano sono due: una fase bianca (in BSE) dispersa in una matrice di fase più scura. La fase bianca a grani grossi è costituita principalmente da Ni (~62%wt) e da notevoli quantità di Ta (~16%wt) e Al (~7-8%wt) mentre la fase grigia è costituita prevalentemente da Ni, ma sono presenti abbondantemente anche Co e Cr; anche Al e Ta sono presenti ma in quantità minori. Questa fase grigia è formata da una matrice più scura e una

fase dispersa di colore bianco in BSE che ha una caratteristica forma “a stella” (questa forma è quella che appare in sezione, perciò tridimensionalmente si tratta di strutture “a fiocchi”) e ricorda una struttura dendritica. In fig. 76 si mostrano nel dettaglio le fasi presenti con i relativi spettri EDS per la quantificazione degli elementi. La fase A è la fase chiara a grani grossi, la fase B è la matrice più scura, la fase C è costituita da piccoli grani aventi strutture di accrescimento dendritico.

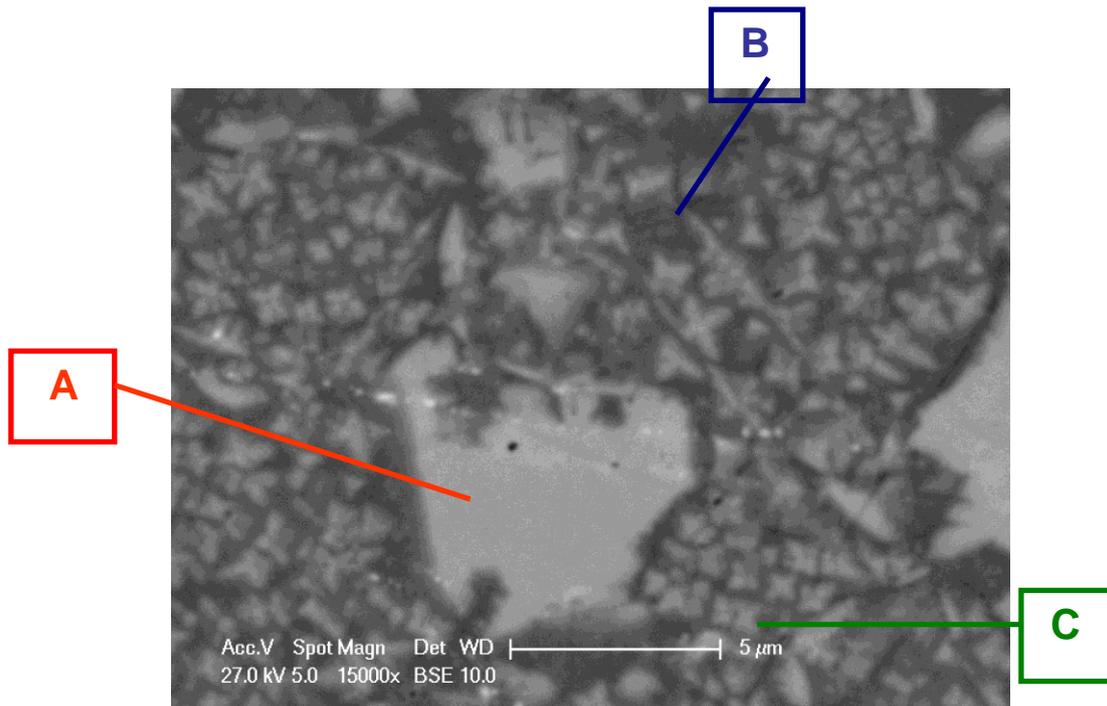


Figura 76. Micrografia SEM di un campione O 25 h (ingrandimento 15000X)

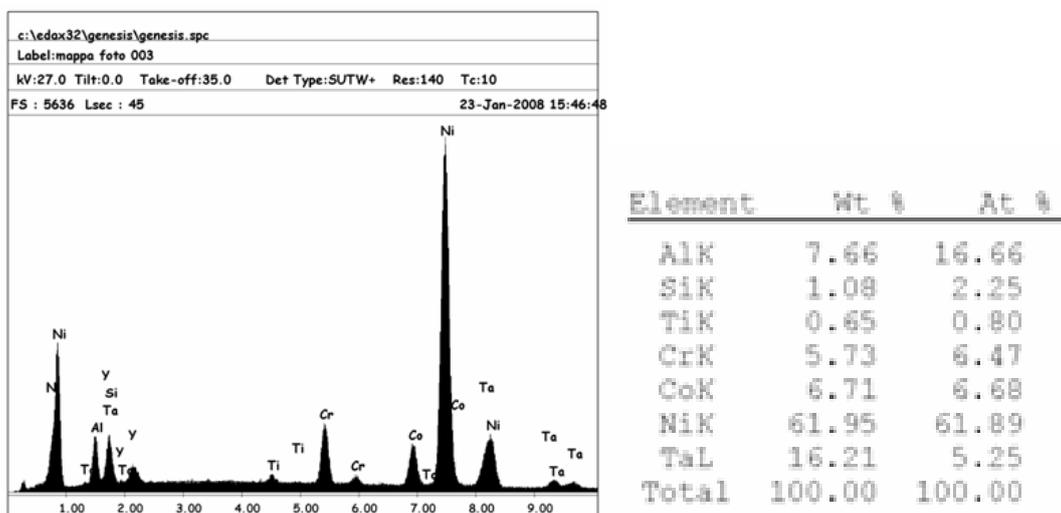
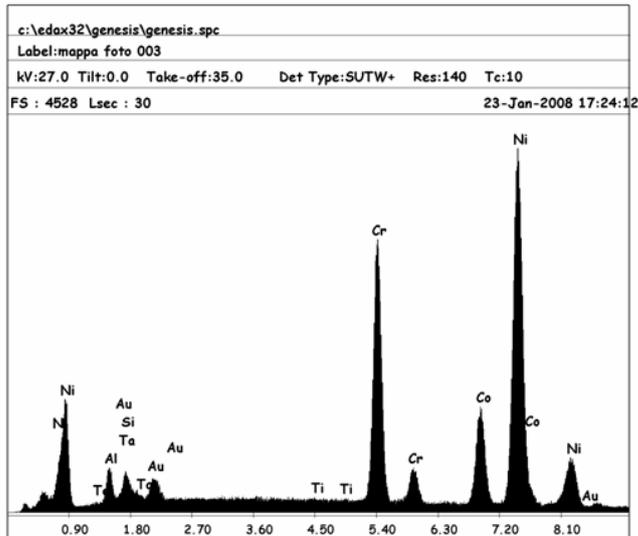
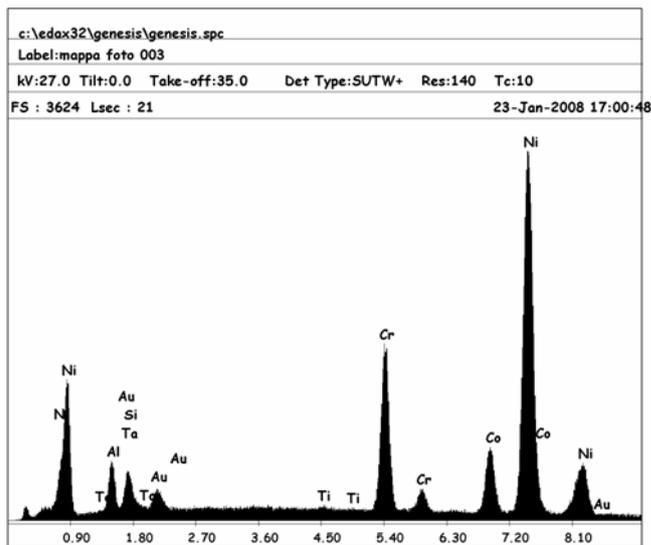


Figura 77 Spettro EDS della fase A



Element	Wt %	At %
AlK	5.00	10.18
TaM	5.28	1.60
SiK	1.86	3.63
TiK	0.12	0.14
CrK	20.15	21.28
CoK	13.44	12.52
NiK	54.15	50.65
Total	100.00	100.00

Figura 78 Spettro EDS della fase grigia B.



Element	Wt %	At %
AlK	7.03	14.65
TaM	10.77	3.35
SiK	1.54	3.08
TiK	0.26	0.31
CrK	13.29	14.37
CoK	9.29	8.87
NiK	57.81	55.37
Total	100.00	100.00

Figura 79 Spettro EDS della fase chiara dispersa C.

Per completezza di riportano anche le mappe EDS del campione O 25h realizzate a 15000X

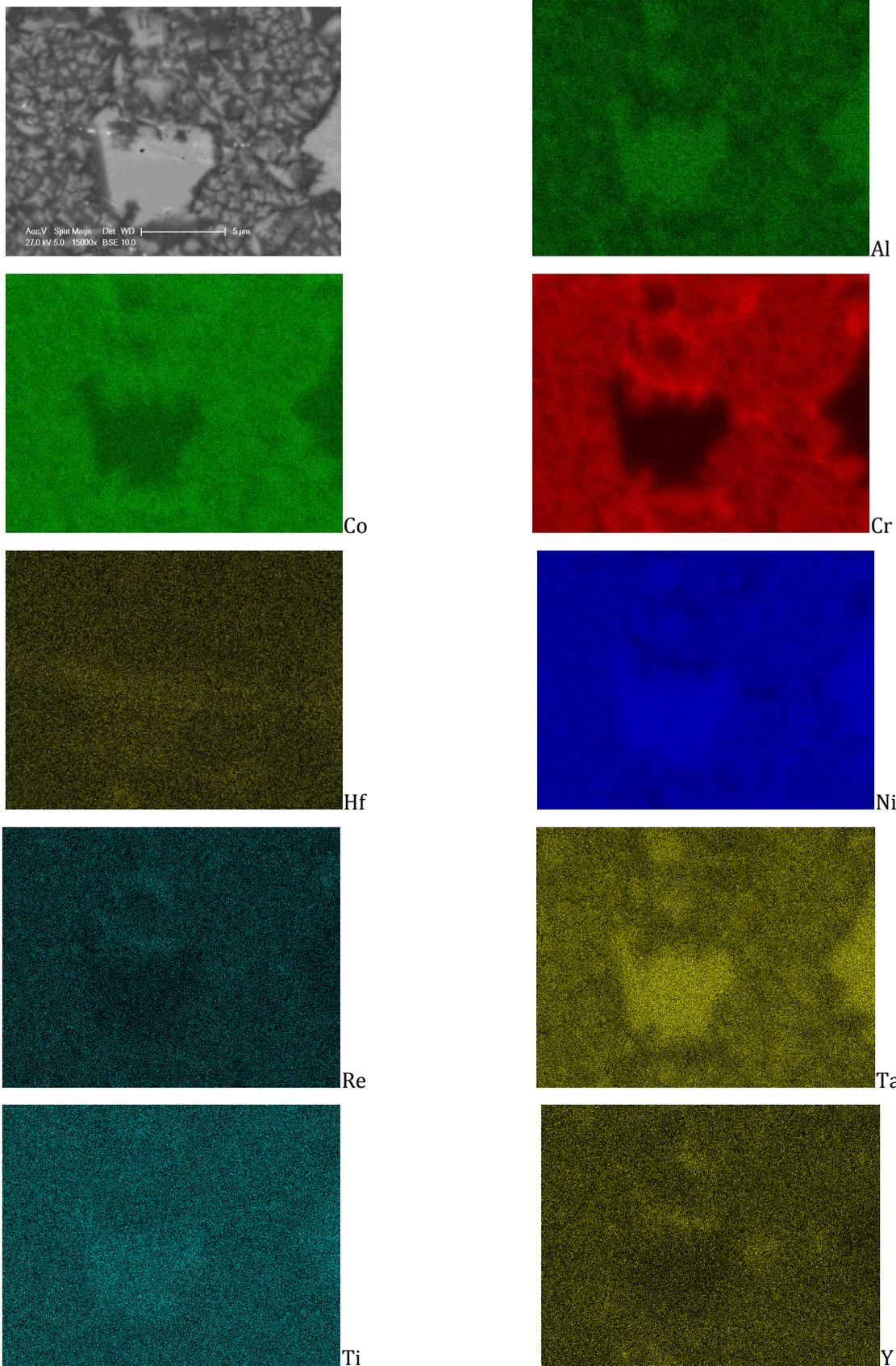


Figura 80 Mappe EDS del campione O 25h

L'analisi evidenzia come la fase chiara sia una fase ricca di Ni, Al e Ta, ed è interessante notare l'evoluzione di questa fase all'aumentare del tempo di ossidazione. Nel campione non

ossidato, non c'è presenza di questa fase, mentre è già ben evidente la sua formazione nel campione O 15h: in questo campione si nota la presenza di una quarta fase che presenta le caratteristiche di una fase β ricca di alluminio e che si ossida preferenzialmente. La scomparsa di questa fase nel campione O 25h lascia supporre che l'alluminio presente in essa sia migrato verso la superficie per formare allumina. Un'altra caratteristica dei rivestimenti O è la presenza di molti elementi reattivi, quali Ta, Hf, Si e Re, presenti non solo nel rivestimento ma anche nel TGO. La presenza di ossidi diversi dall'allumina nel TGO è mostrata dalla foto di un campione O 25h in cui sono riportate le percentuali di elementi presenti nelle diverse parti del TGO: la zona superiore più chiara è più ricca di elementi a più elevato numero atomico e in particolare di Y. Si nota anche la presenza all'interfaccia tra TGO e rivestimento di peg (ancoranti meccanici). (fig. 81)

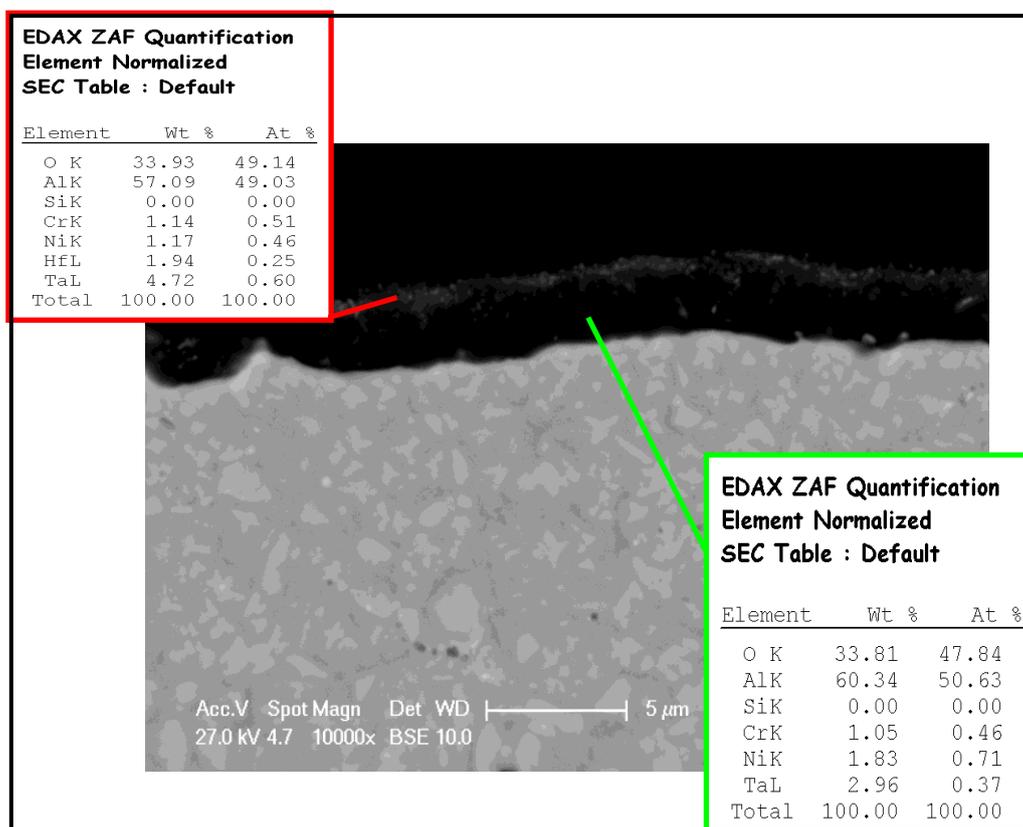


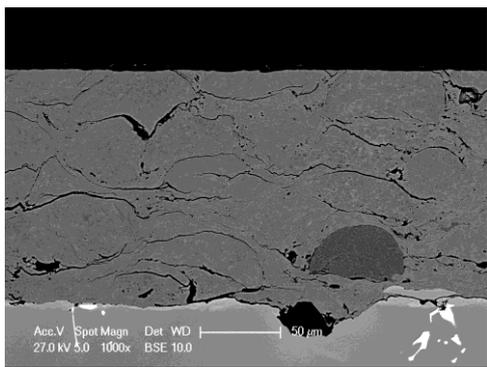
Figura 81. Micrografia SEM di un campione O25h. (Ingrandimento 10000X).

La ricchezza di elementi reattivi dei campioni O comunque non sembra essere così efficace: il TGO si accresce molto più rapidamente rispetto agli altri campioni e la scaglia è molto fragile. Il pregio di questi campioni è un rivestimento molto ben adeso al substrato e coeso già nel campione non ossidato, nel quale non si notano, tra l'altro, ossidi all'interfaccia. Comunque questo non porta vantaggi nella resistenza all'ossidazione. La scarsa resistenza all'ossidazione

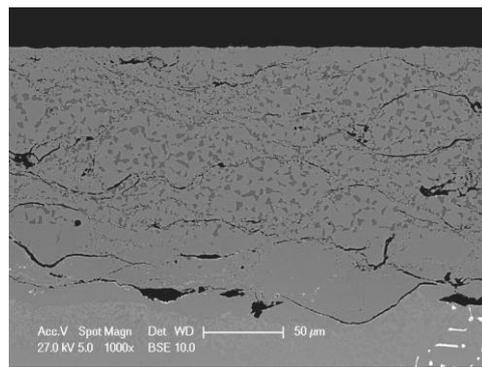
ad alta temperatura può essere imputata a due fattori: una maggiore durata di ossidazione transitoria durante la quale la scaglia è maggiormente permeabile all'ossigeno, testimoniata dalla presenza di ossidi di altri metalli nella TGO, oppure la presenza di un TGO già stabile che tuttavia blocca meno efficacemente la diffusione dell'ossigeno.

Serie P: rivestimento NiCoCrAlTaY PRAXAIR TAFA NI-482-1 (HVOF)

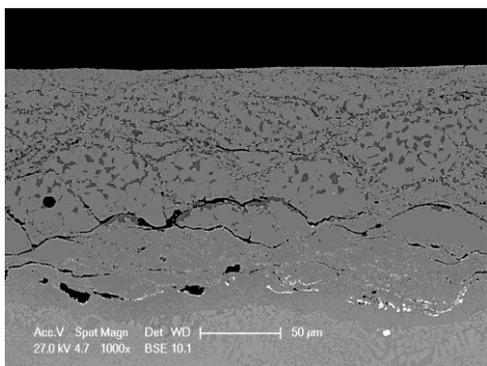
Campioni P rivestimento + interfaccia 1000X



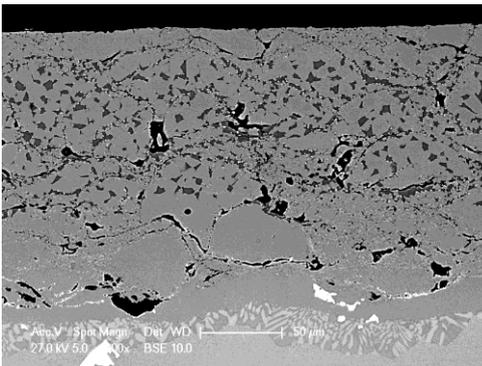
Ptq



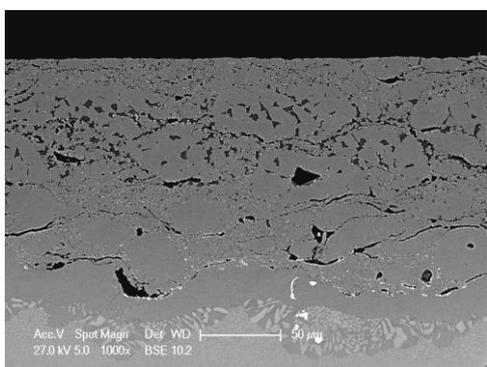
P15h



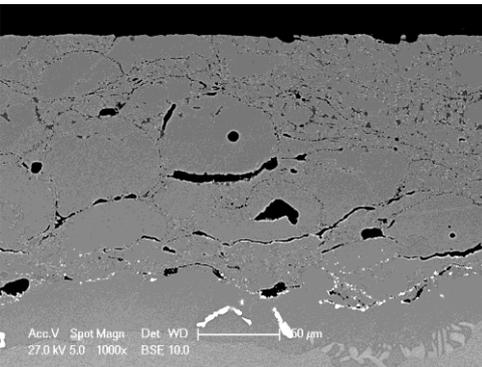
P25



P35h



P50h



P100h

Figura 82 Evoluzione microstrutturale di campioni P (NiCoCrAlY - Ta HVOF)

Campione P microstruttura 5000X

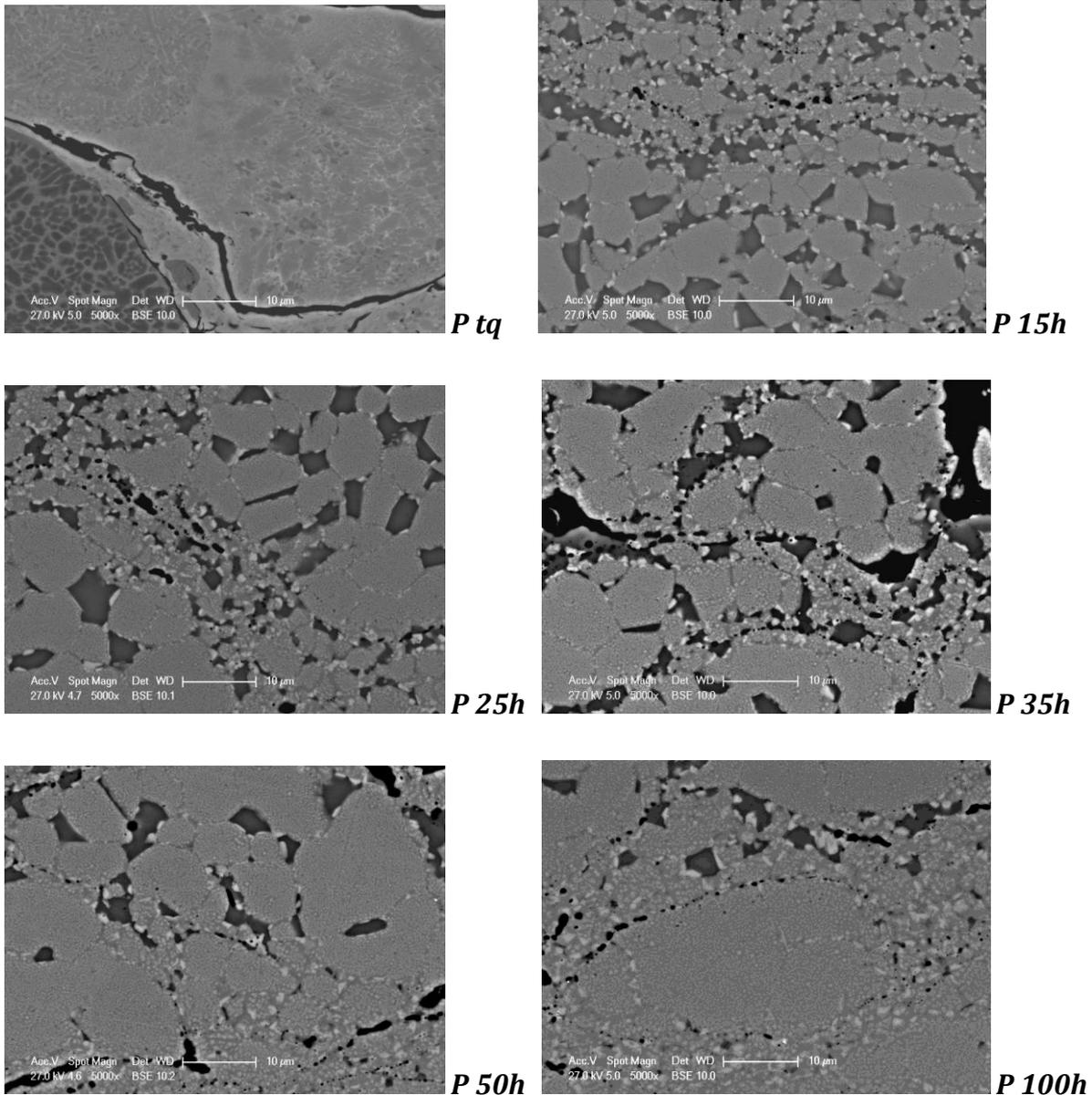


Figura 83 Evoluzione microstrutturale di campioni P (NiCoCrAlY - Ta HVOF)

Nel rivestimento P sono presenti tre differenti fasi: nelle micrografie dei campioni ossidati con ingrandimento 5000x distinguiamo una fase scura ricca di alluminio immersa in una fase più chiara composta da una matrice grigia in cui è presente una fase bianca microdispersa, ricca di elementi più pesanti. La presenza di fase microdispersa può avere un ruolo importante in quanto potrebbe contribuire ad inibire la diffusione di alluminio: questa fase può rappresentare un vero e proprio ostacolo alla migrazione degli elementi verso la superficie del campione. Nel campione non ossidato sono ben evidenti i contorni delle particelle depositate, gli splat, ed in particolare si distinguono nel rivestimento alcuni non fusi formati principalmente da Ni e Al e poveri di Ta, come mostrano le immagini delle mappe EDS.

Campione P tq mappa microstruttura 2500X

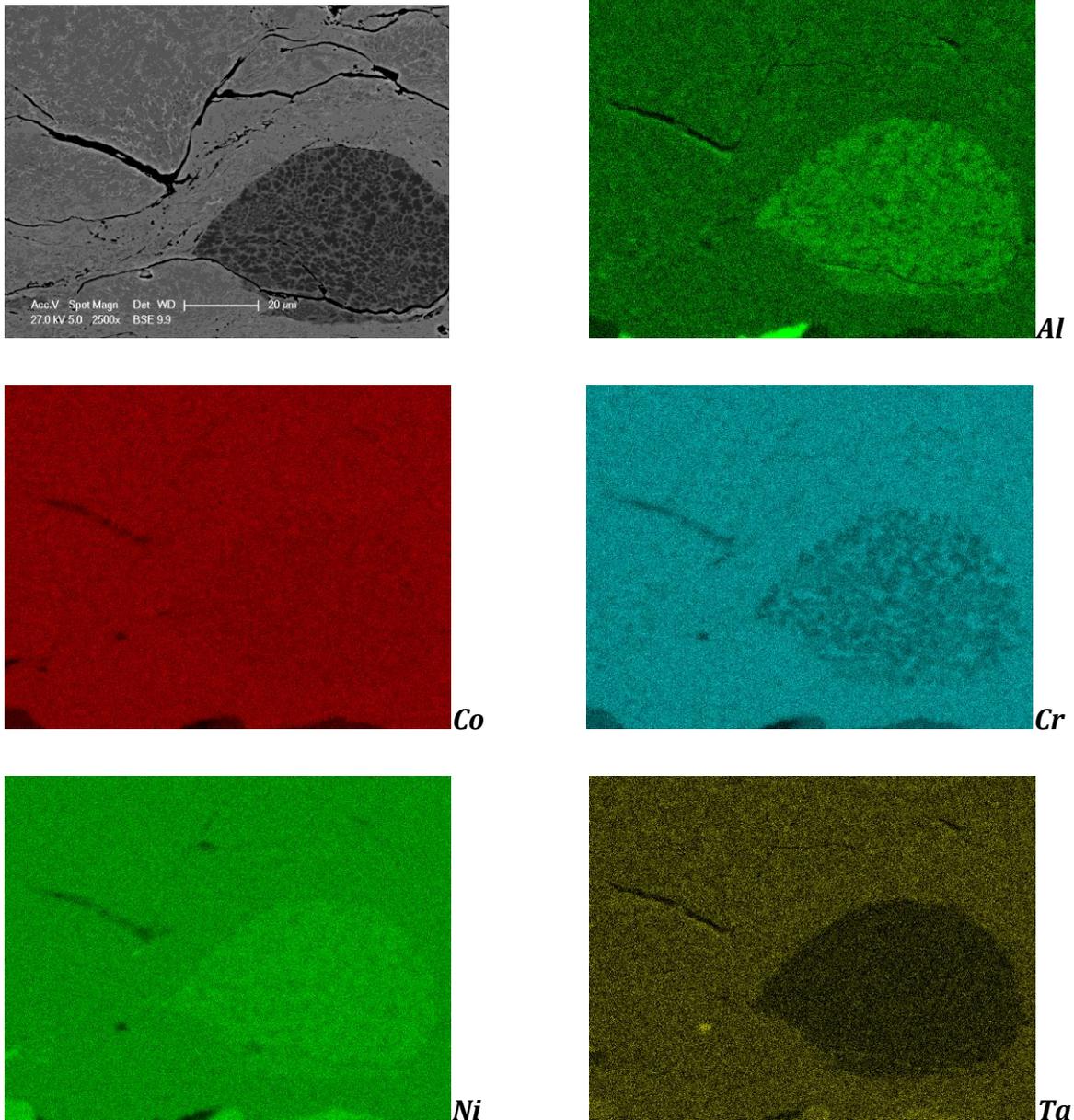


Figura 84 Mappe EDS di un campione P.

Si può notare nei rivestimenti P una scarsa coesione del rivestimento stesso e la formazione di ossidi al suo interno. La struttura lamellare è chiaramente interrotta da spazi vuoti che, costituendo una discontinuità, ostacolano la diffusione dell'alluminio verso la superficie. Si potrebbe interpretare questo fenomeno positivamente, ma in realtà presenta un grande svantaggio: è infatti auspicabile rallentare la diffusione dell'alluminio per favorire una più lenta formazione della scaglia d'ossido, ma alla superficie deve arrivare una quantità di alluminio sufficiente per reagire con l'ossigeno che penetra all'interno. Se non ci fosse

alluminio a sufficienza l'ossigeno reagirebbe con altri metalli andando a formare ossidi meno protettivi. Inoltre la scarsa coesione del rivestimento può portare ad una più facile delaminazione dello stesso e quindi a prestazioni inferiori del sistema di protezione e ad una minore vita utile della paletta di turbina. È interessante notare l'evoluzione microstrutturale del rivestimento: la fase scura, corrispondente alla fase β -NiAl si impoverisce all'aumentare del numero di ore di ossidazione, in quanto costituisce la riserva preferenziale di Al.

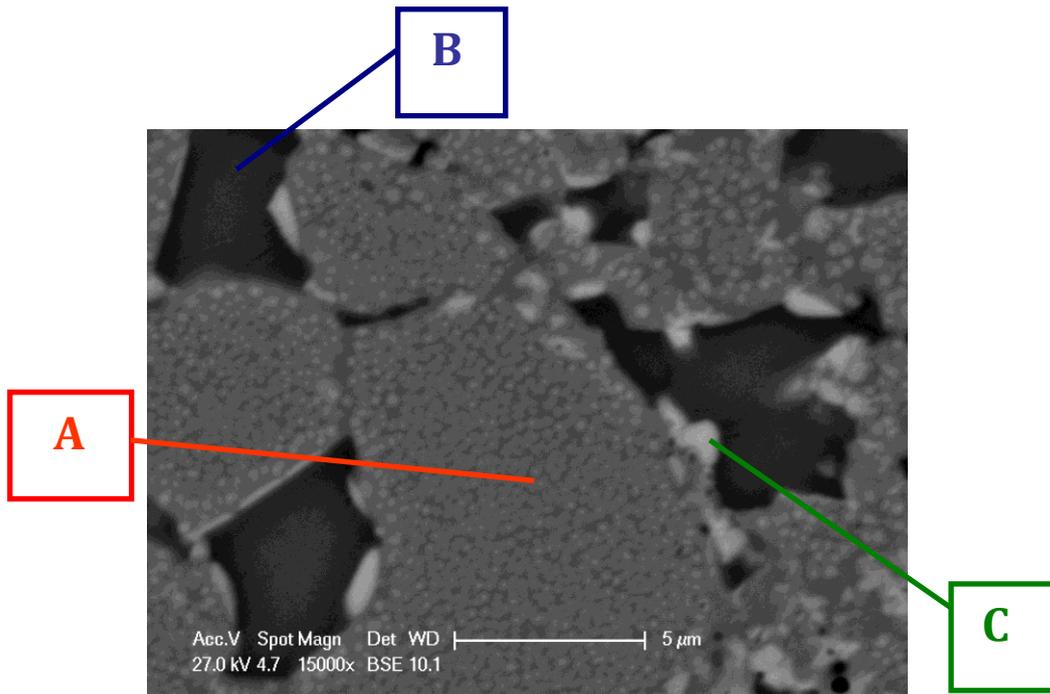


Figura 85. Micrografia SEM di un campione P 25h

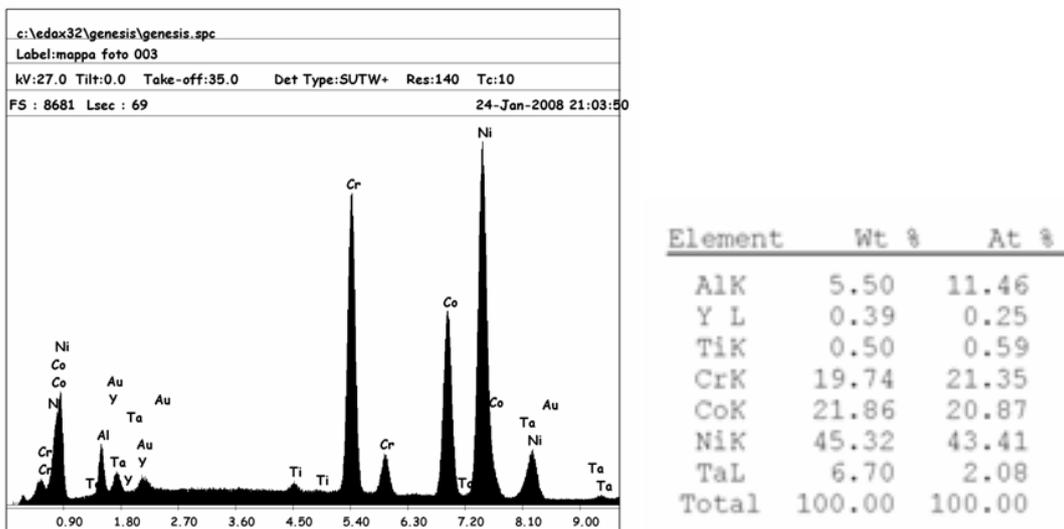
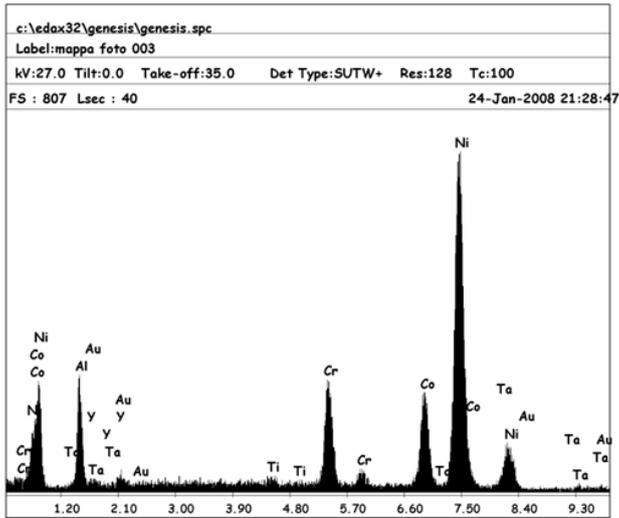
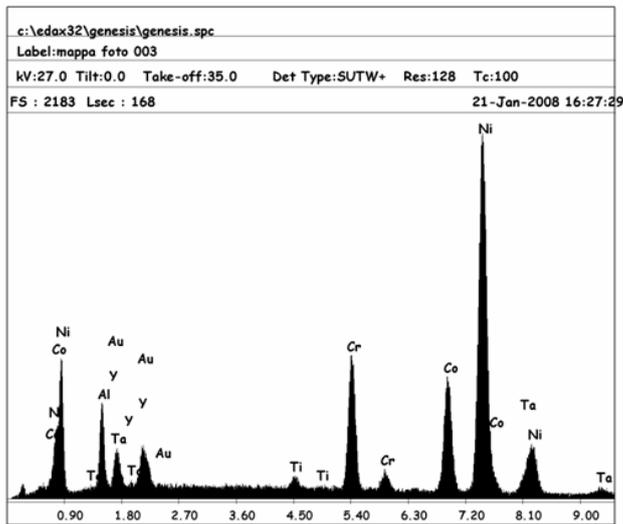


Figura 86 Analisi EDS della fase A (grigia)



Element	Wt %	At %
AlK	13.81	25.92
TaM	2.17	0.61
Y L	0.35	0.20
TiK	0.62	0.65
CrK	9.42	9.17
CoK	14.52	12.48
NiK	59.11	50.97
Total	100.00	100.00

Figura 87 Analisi EDS della fase B (scura)



Element	Wt %	At %
AlK	9.25	19.22
Y L	1.03	0.65
TiK	0.85	1.00
CrK	10.48	11.30
CoK	14.61	13.90
NiK	52.98	50.59
TaL	10.79	3.34
Total	100.00	100.00

Figura 88 Analisi EDS della fase C (chiara)

Si può notare dall'analisi EDS come la fase chiara, a bordo grano e microdispersa, sia particolarmente ricca di tantalio. Anche in questo caso nel TGO si ha formazione di ossidi di metalli diversi dall'Al come si può notare dalle mappe EDS ad ingrandimento di 10000X di un campione P 35h.

Campioni P 35h TGO a 10000X

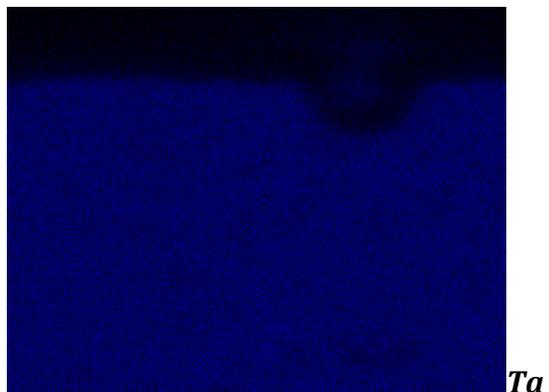
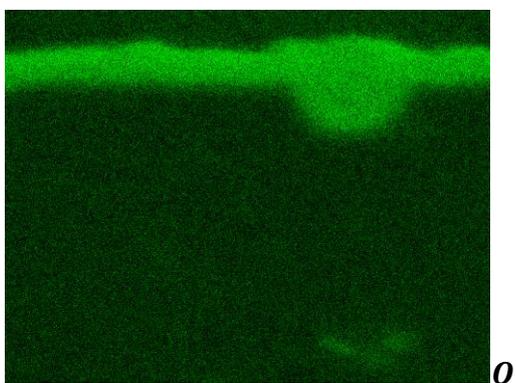
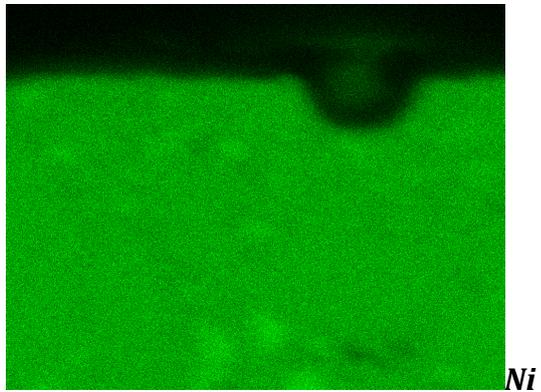
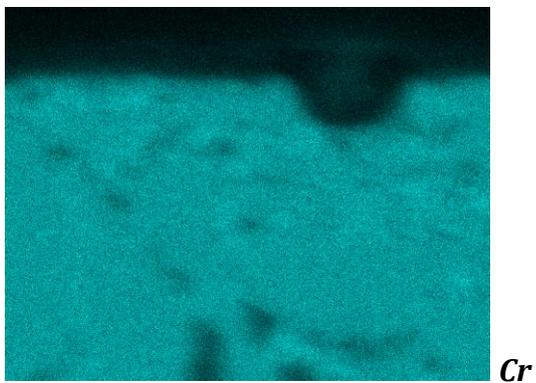
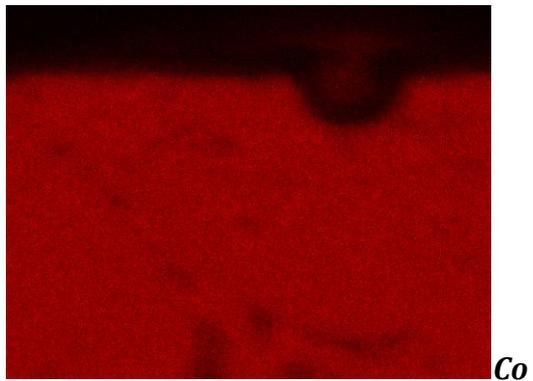
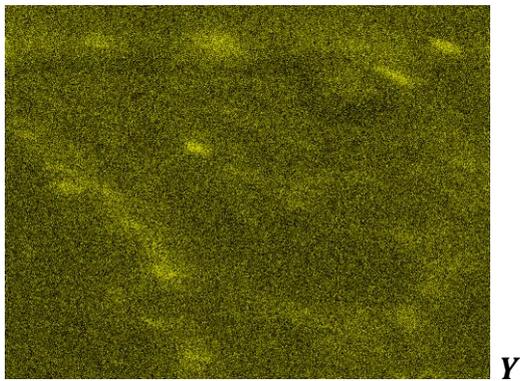
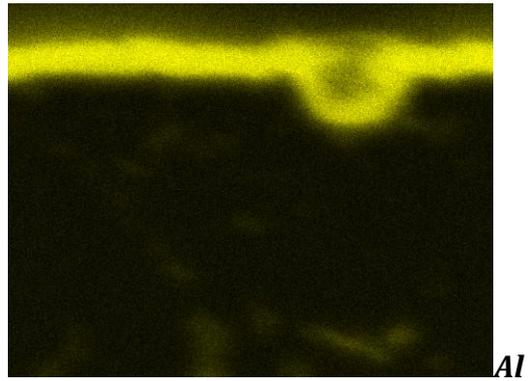
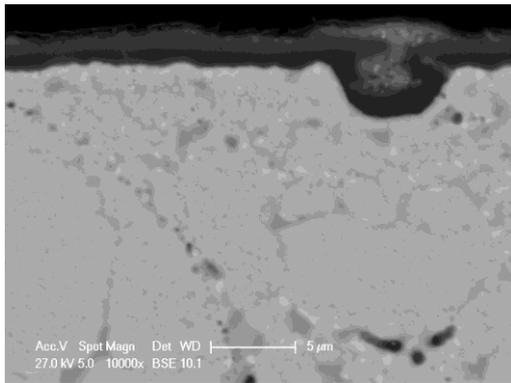


Figura 89 Mappe EDS di campioni P 35h

Questo fenomeno non è localizzato in un punto particolare ma è in realtà distribuito nell'intero TGO dei campioni P.

Questo può essere spiegato in due modi: o il TGO è ancora in fase di ossidazione transitoria per cui si formano ossidi meno stabili, oppure si tratta di ossidi che si formano in fase transitoria e permangono sulla superficie, mentre la TGO si accresce stabilmente: la seconda ipotesi è senza dubbio la più accreditata e trova anche una sua spiegazione pensando che l'accrescimento del TGO è prevalentemente verso l'interno, e che quindi il fronte di ossidazione si propaga lasciandosi alle spalle, verso la superficie, gli ossidi precedentemente formati.

Nelle mappe mostrate si nota chiaramente che ai bordi grano della fase grigia ci sono concentrazioni di ittrio, che potrebbe trovarsi sottoforma di composto intermetallico, ad esempio con il nichel, o di ossido Y_2O_3 o ancora come $Al_xY_yO_n$.

Serie Q: rivestimento NiCoCrAlY PRAXAIR TAFA NI-171 (HVOF)

Osservazione al SEM: cross section (BSE 1200x)

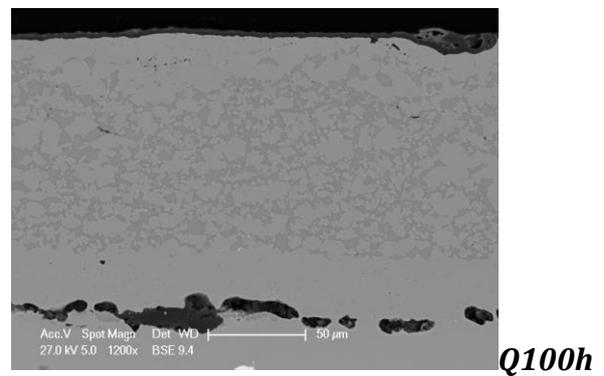
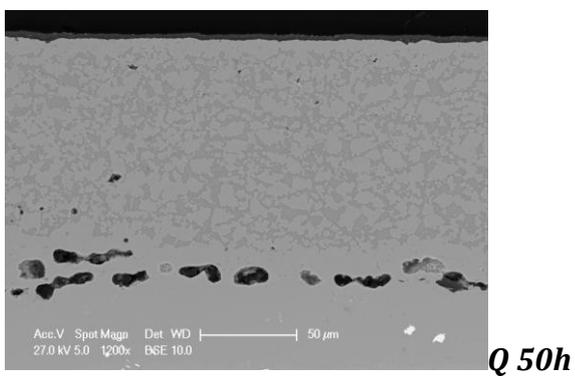
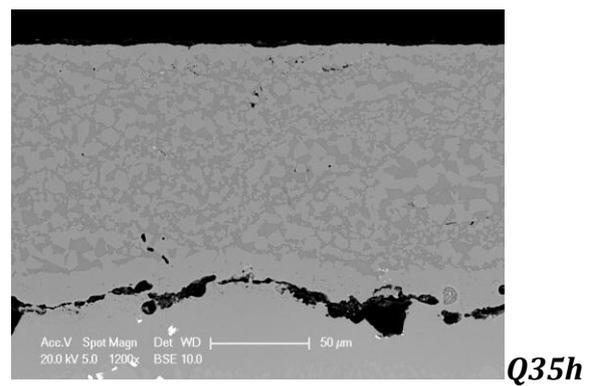
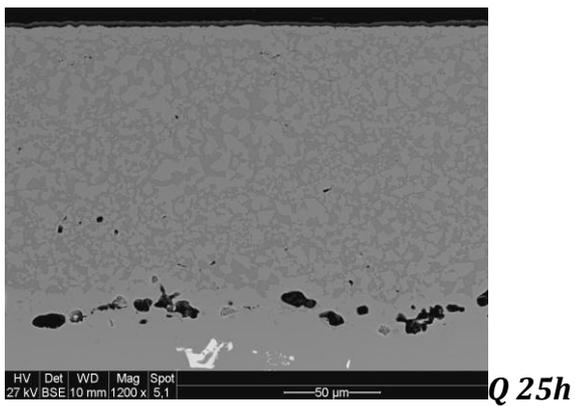
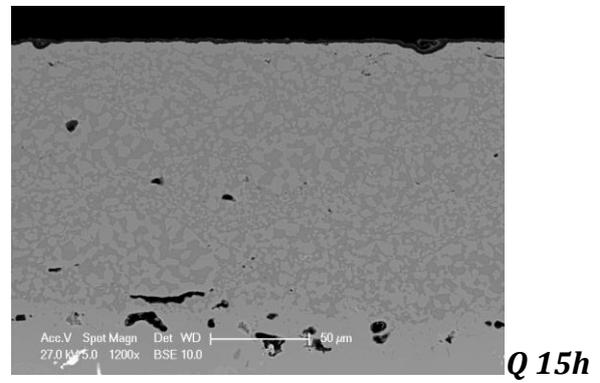
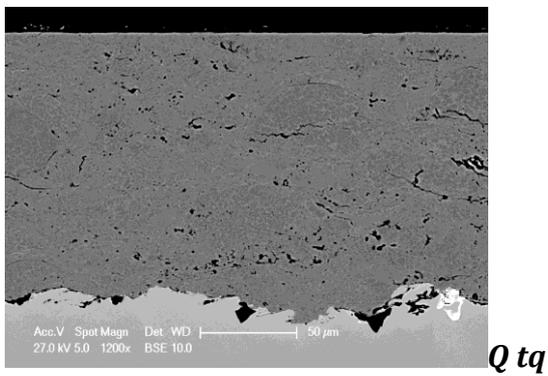


Figura 90 Evoluzione microstrutturale di campioni Q (NiCoCrAlY - HVOF)

Micrografie SEM: microstruttura (BSE 5000x)

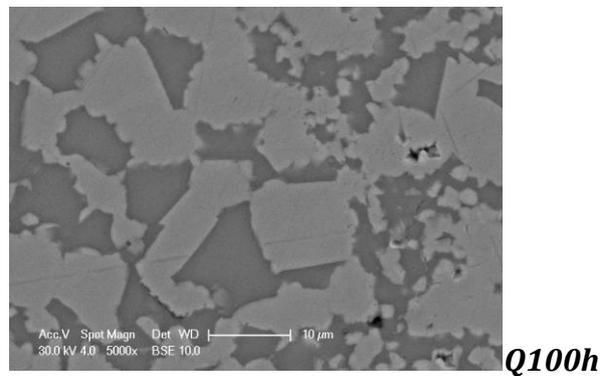
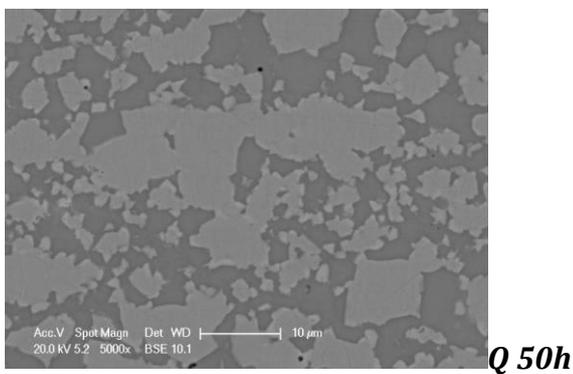
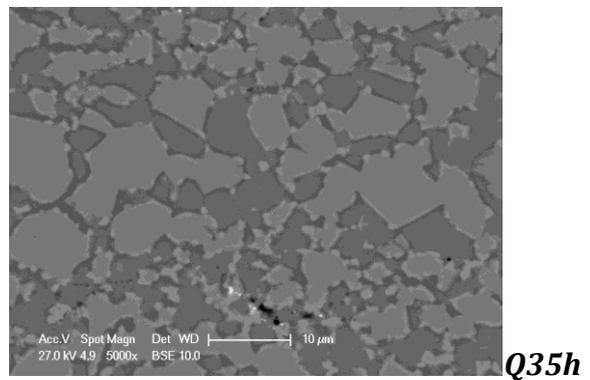
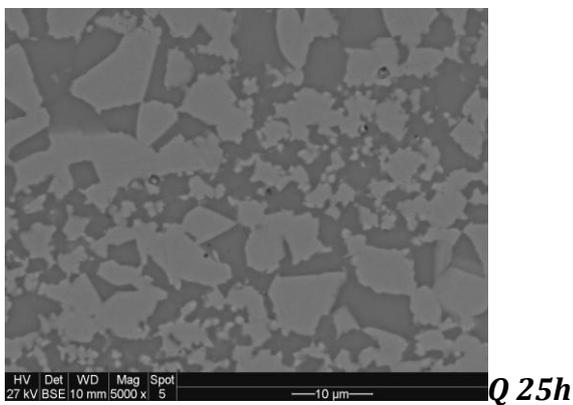
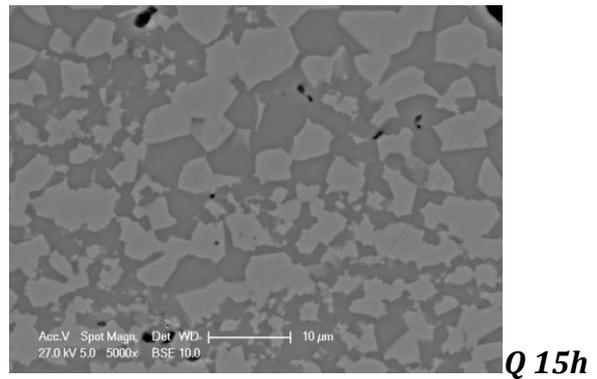
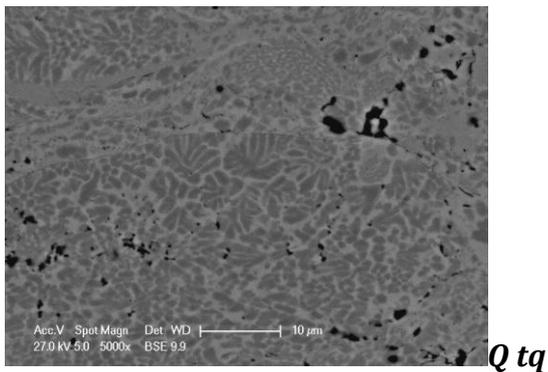


Figura 91 Evoluzione microstrutturale di campioni Q (NiCoCrAlY - HVOF)

I campioni Q mostrano una struttura bifasica che si può notare già nel campione con rivestimento non ossidato. Le due fase presenti, una fase scura in una matrice di fase chiara (in BSE), sono rispettivamente la fase β -NiAl e la fase γ . Comunque non è da escludere che nel campione non ossidato ci sia anche presenza di fase γ' , che in seguito all'esposizione ad elevata temperatura subisce una trasformazione nella fase disordinata γ . La maggiore presenza di fase β rispetto ai rivestimenti N è probabilmente dovuta al maggiore contenuto di

Al (13% contro 8%); l'esposizione ad alta temperatura provoca una diminuzione globale di fase β , una conseguente coalescenza della fase γ , e la formazione di zone impoverite di β , questa volta non tanto verso la superficie esposta, quanto soprattutto verso l'interfaccia. La fase β anche dopo 100h di esposizione è ancora abbondante nel rivestimento; questo comporta il vantaggio di avere una grande riserva di alluminio, ma non garantisce a priori una migliore protezione contro l'ossidazione che dipende anche da quanto la scaglia d'ossido è permeabile all'ossigeno. La figura 92 mostra la microstruttura del campione Q100h e successivamente si mostrano i risultati dell'analisi EDS delle fasi.

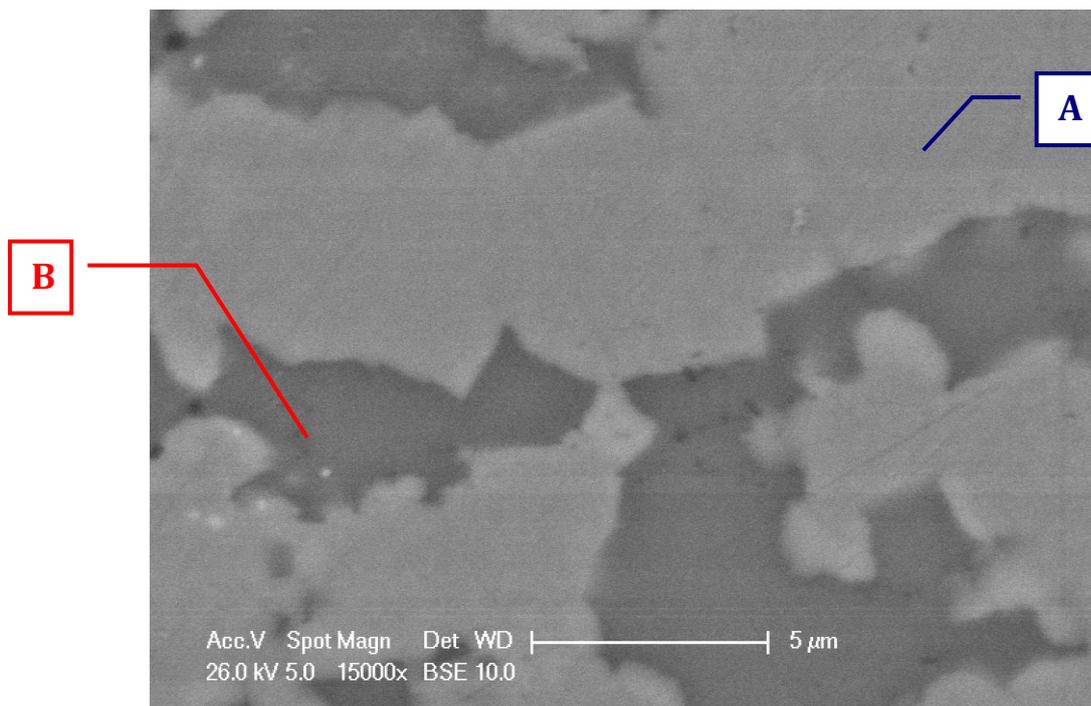


Figura 92 Microstruttura del campione Q 100h (SEM).

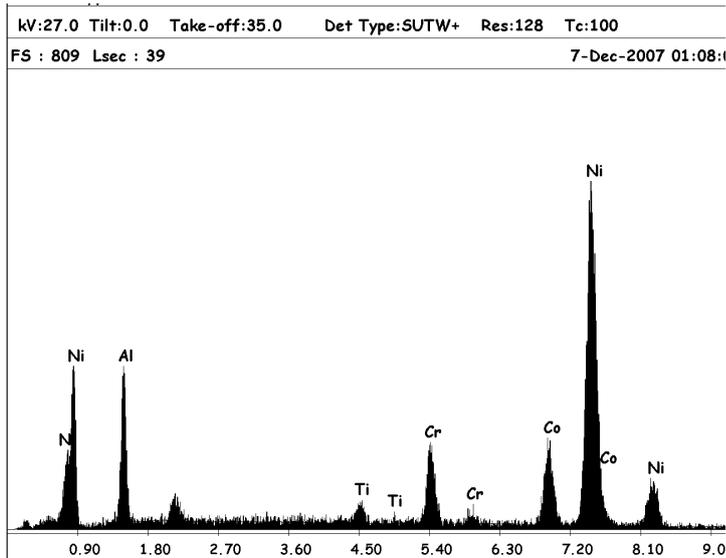


Figura 93 Analisi EDS della fase B (più scura).

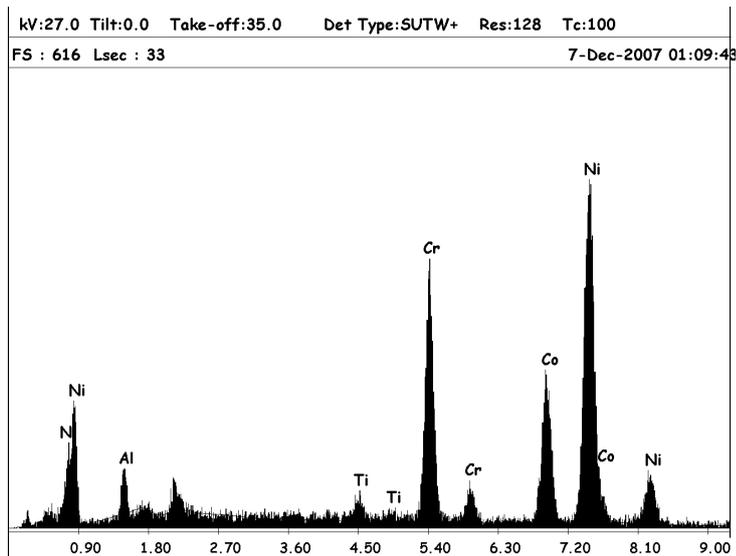


Figura 94 Analisi EDS della fase A (più chiara).

L'analisi EDS evidenzia una grande differenza tra le due fasi soprattutto per quanto riguarda il contenuto di Al, Cr e Co: la fase A è molto più ricca di Cr e Co e povera di Al. Questo risultato è confermato anche dalle mappe EDS del campione Q 35h di seguito riportate. Oltre alle due fasi principali si notano anche piccolissime zone (diametro $\leq 1\mu\text{m}$) molto scure, che sono porosità o ossidi, e zone di dimensioni ancora minori, molto chiare in BSE, ricche di ittrio, come mostrato nell'ultima mappa EDS.

Campione Q 35h : mappa microstruttura(15000x BSE)

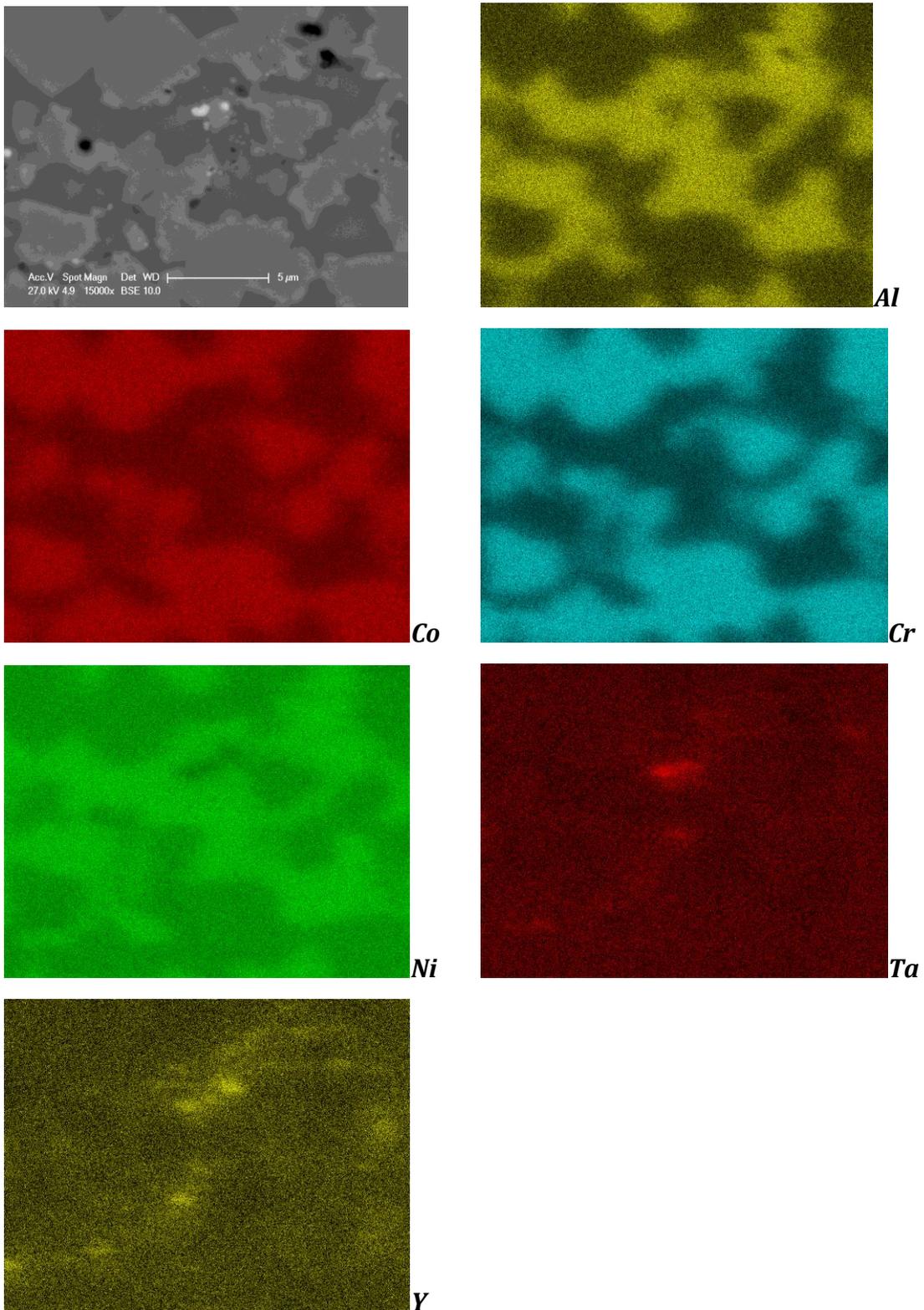


Figura 95 Mappe EDS del campione Q 35h.

Si è già accennato all'importanza di depositare rivestimenti MCrAlY sui substrati (superleghe) effettivamente utilizzati per le palette di turbina. Infatti l'interazione di rivestimento e substrato dà luogo a marcati fenomeni di interdizione; ne è un esempio per i campioni Q

l'interdiffusione del titanio e del cromo: il titanio è presente solo nella superlega (fig. 96), ma con l'esposizione ad alta temperatura se ne osserva la diffusione dal substrato al rivestimento. Il cromo invece è presente in quantità maggiore nel rivestimento, ma dopo 35 ore di ossidazione si può notare l'arricchimento di cromo della superlega. Dopo 100 h la la quantità di cromo presente nei campioni Q (23%wt di cromo nominale) è pari al 16%wt: una quantità consistente di cromo è diffusa nella superlega.

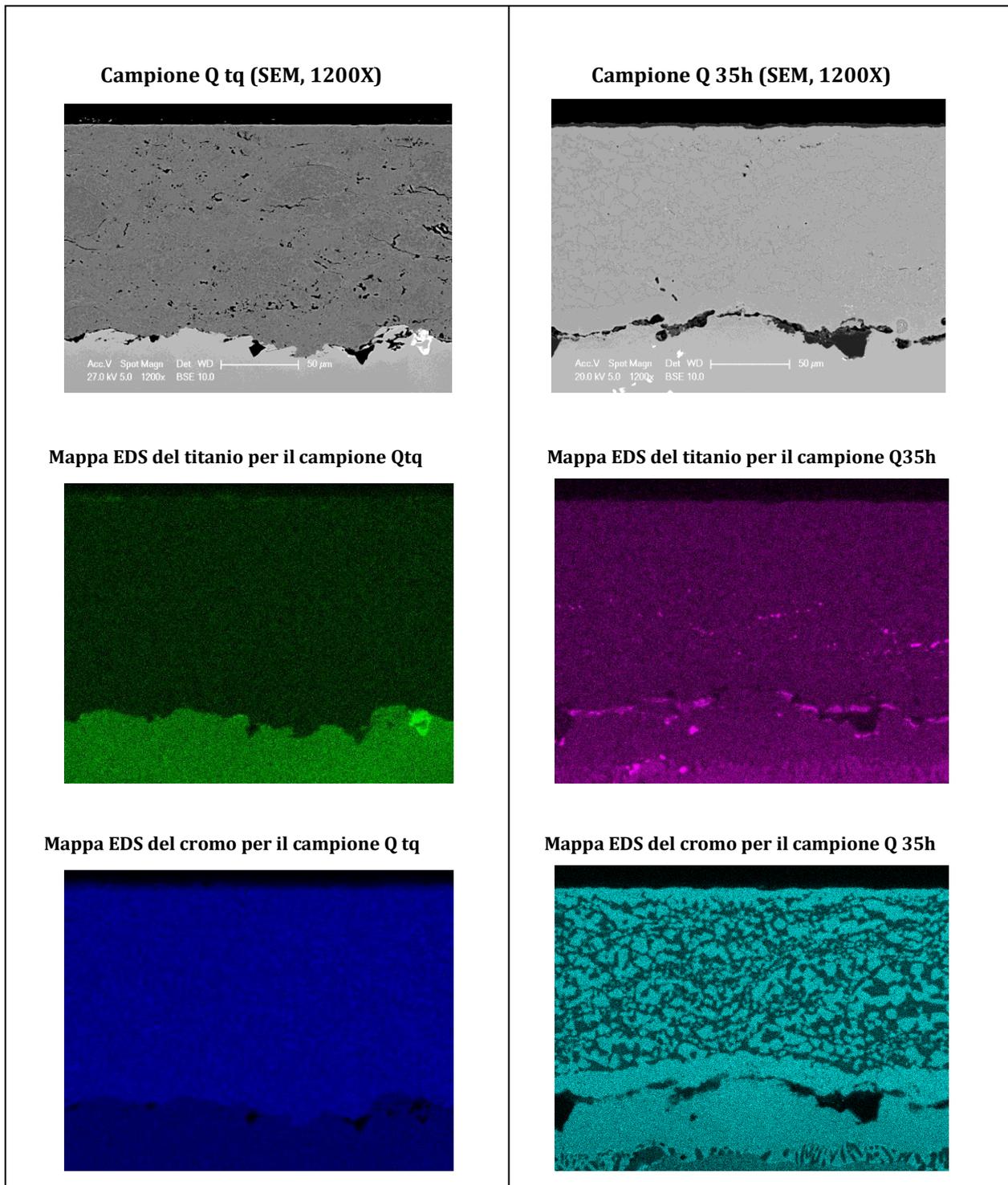
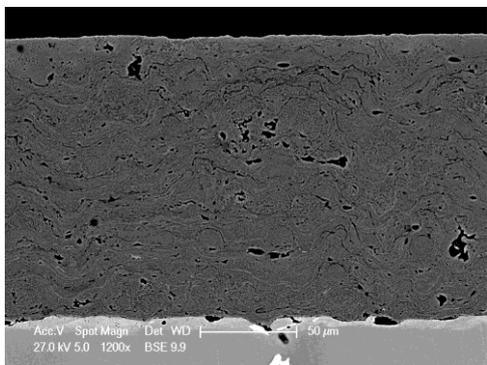


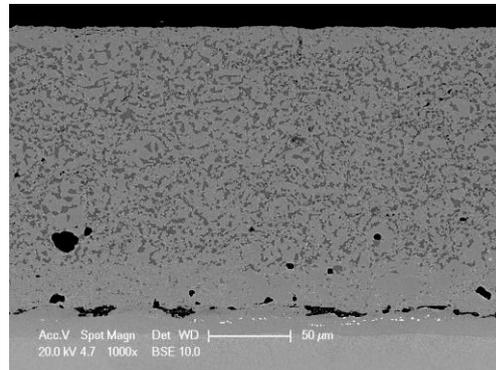
Figura 96. Fenomeni di interdiffusione per campioni Q

Serie R: rivestimento NiCoCrAlY-Ta Amdry 997 (VPS)

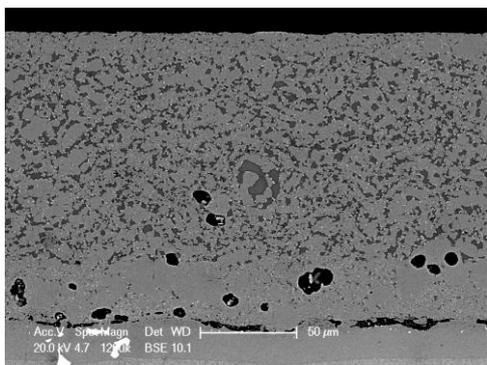
Osservazione al SEM: cross section (BSE 1200x)



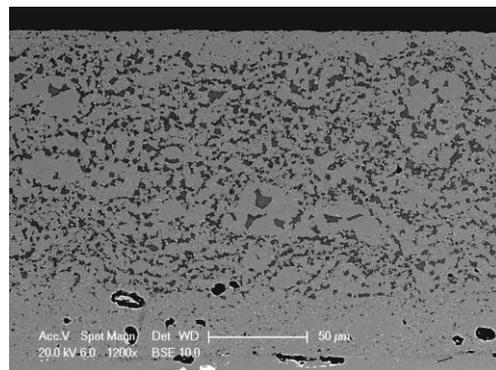
R tq



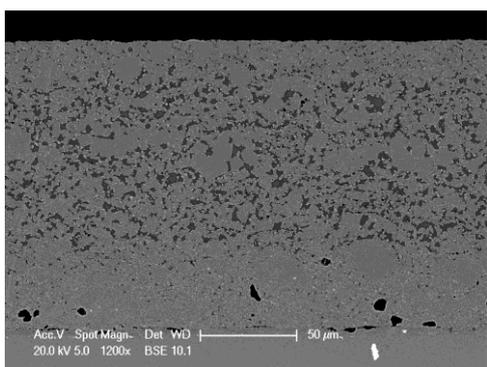
R 15h



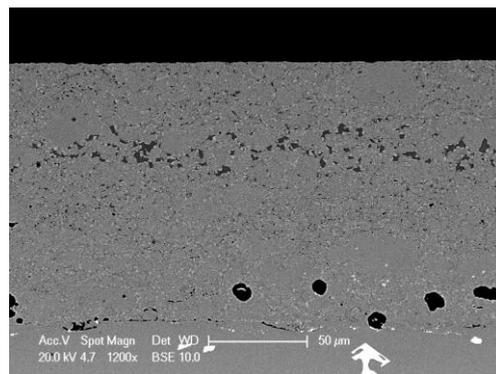
R 25h



R 35h



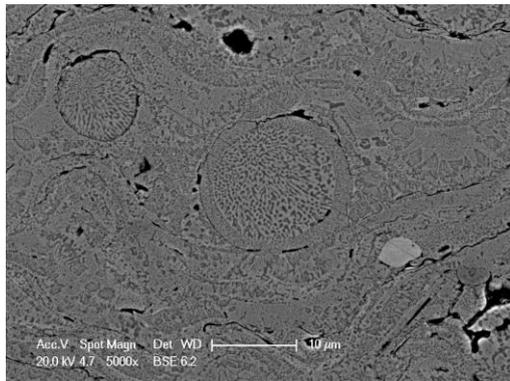
R 50h



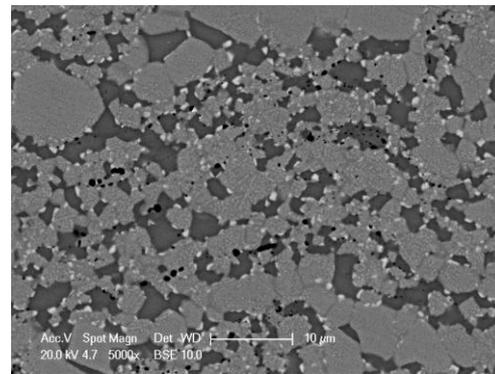
R 100h

Figura 97 Evoluzione microstrutturale di campioni R (NiCoCrAlY-Ta VPS)

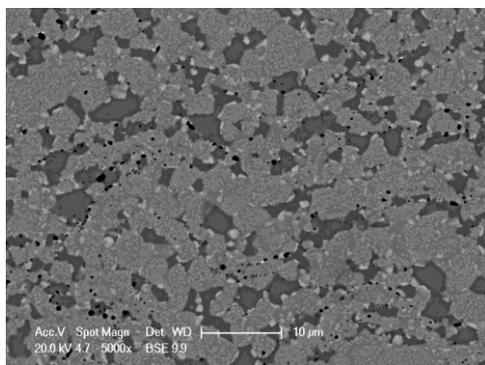
Micrografie SEM: microstruttura (BSE 5000x)



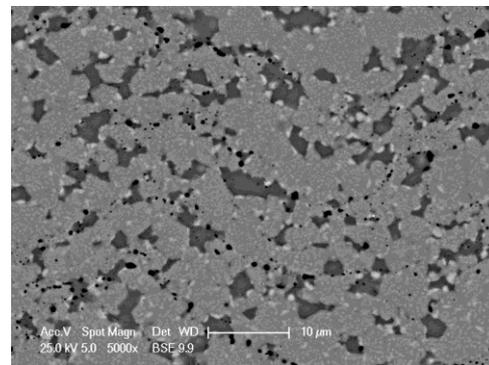
R tq



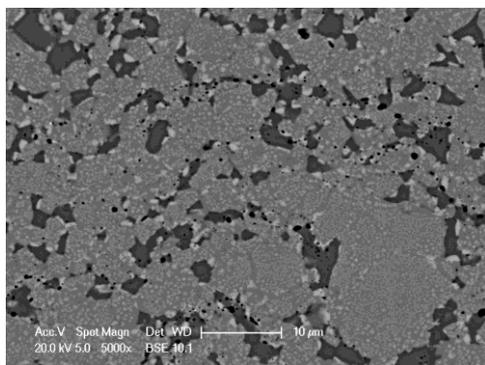
R 15h



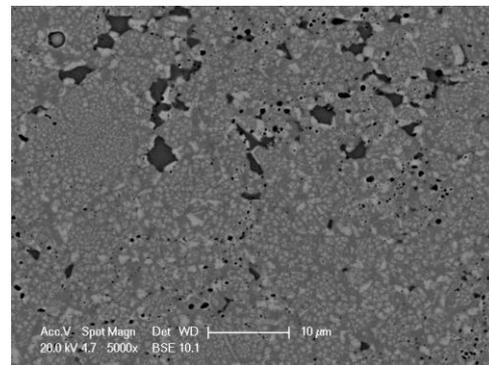
R 25 h



R 35h



R 50h



R100h

Figura 98 Evoluzione microstrutturale di campioni R (NiCoCrAlY-Ta VPS)

Analogamente ai rivestimenti P, nel rivestimento di tipo R sono presenti tre differenti fasi: nelle micrografie con ingrandimento di 5000x dei campioni ossidati distinguiamo una fase β scura ricca di alluminio immersa in una fase più chiara composta da una matrice grigia in cui è presente una fase bianca microdispersa, ricca di elementi più pesanti che tende a precipitare a bordo grano della fase β . La presenza di fase microdispersa ha un ruolo importante in quanto contribuisce ad inibire la diffusione di alluminio: questa fase può rappresentare un vero e proprio ostacolo alla migrazione degli elementi verso la superficie del campione.

Inoltre la fase ricca di Ta, nucleando ai bordi grano della fase più scura, che si ossida preferenzialmente, rallenta la diffusione dell'alluminio verso la superficie [40, 5] riducendo dunque, come osservato studiando le cinetiche di ossidazione, la velocità di accrescimento del TGO.

La foto del campione non ossidato mostra una classica microstruttura a splat e una buona coesione interlamellare; è inoltre evidente la presenza di non fusi nel campione non ossidato..

I meccanismi microstrutturali controllanti l'accrescimento della scaglia risultano essere: i) l'impovertimento della fase scura (indicata con B in fig. 99) all'aumentare del tempo di esposizione; ii) il rallentamento della diffusione dell'alluminio contenuto nella fase A a causa della microprecipitazione di una terza fase microdispersa; iii) l'interdiffusione tra bond coat e superlega sottostante.

Dalle micrografie SEM a 1000x si nota una particolare evoluzione delle fasi ricche di tantalio: all'aumentare del numero di ore di ossidazione queste tendono a migrare verso la superficie e verso l'interfaccia superlega-bond coat.

Le figg. 99 e 100 mostrano la microstruttura e la relativa microanalisi EDS.

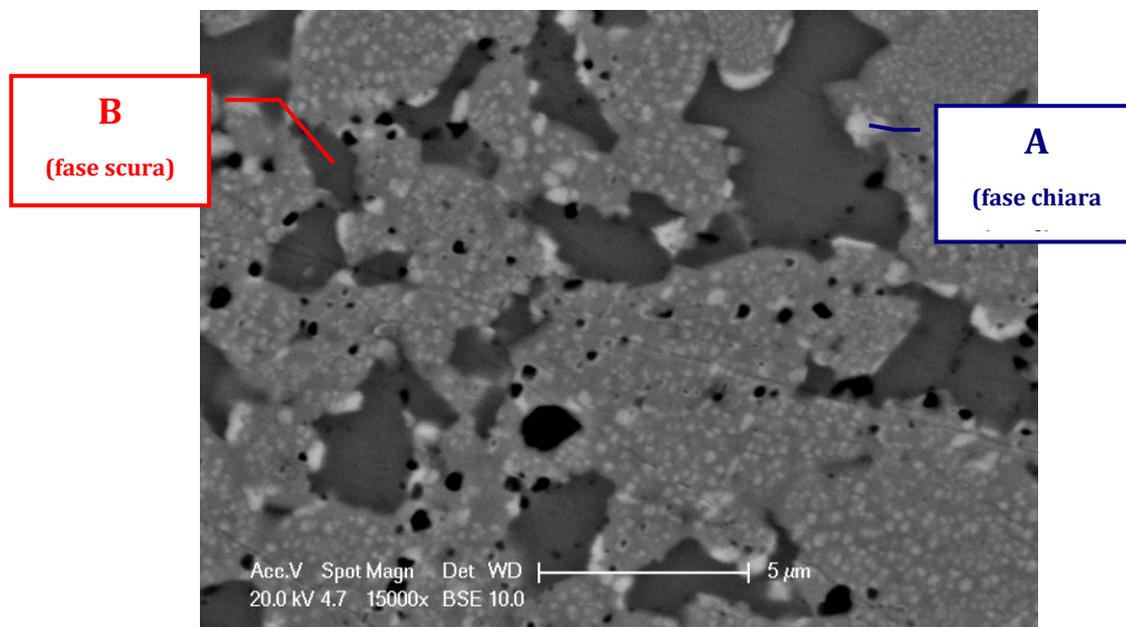


Figura 99 Microstruttura del campione R 15h (SEM, BSE 15000x).

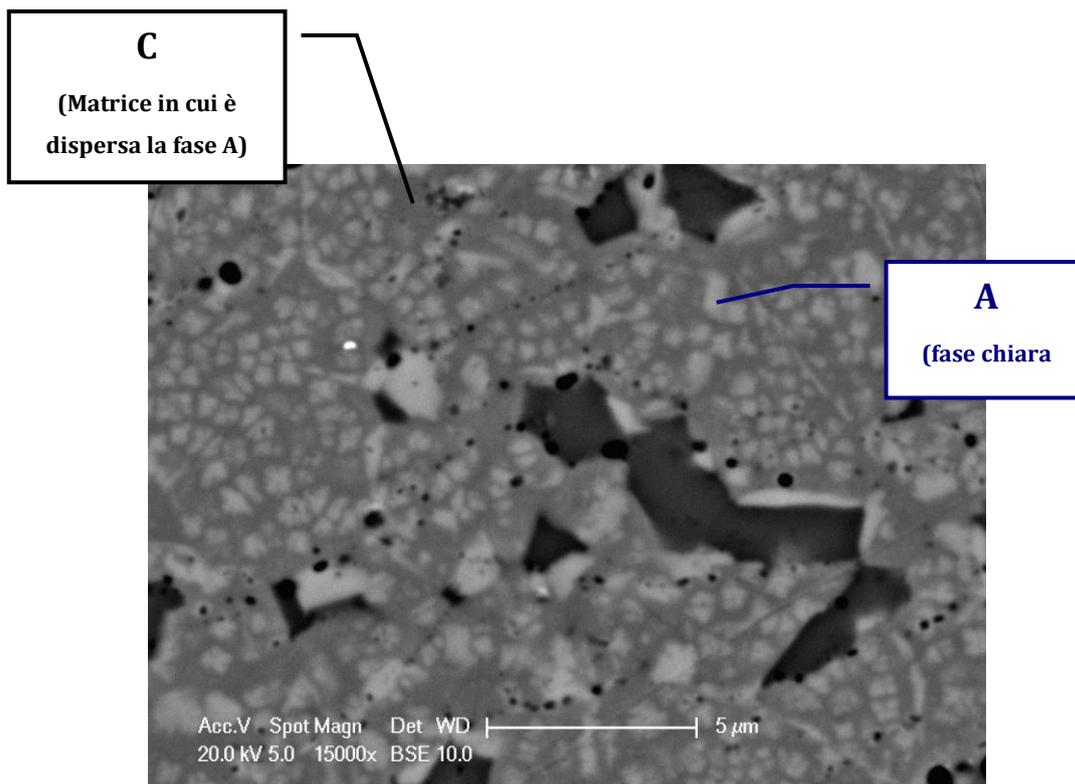
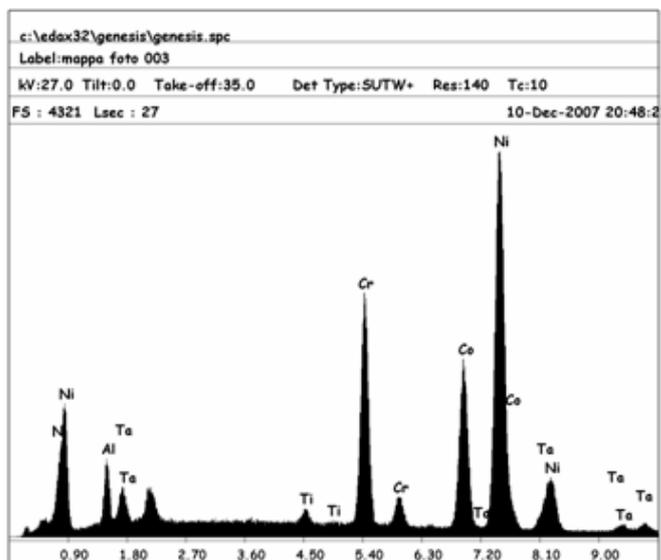
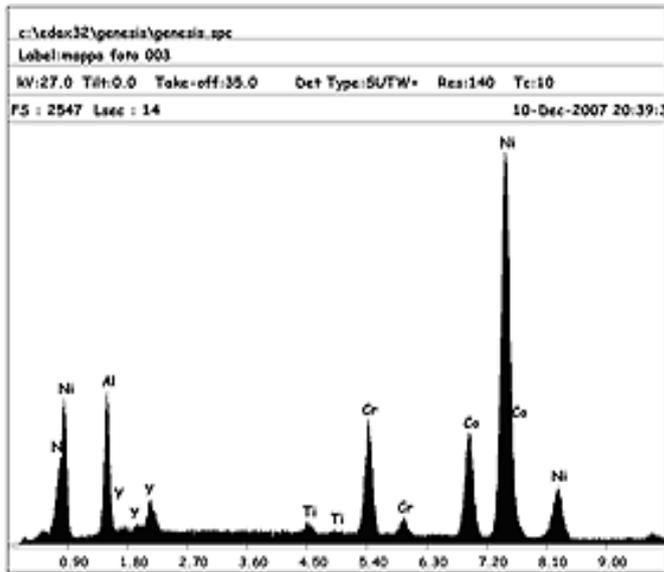


Figura 100 Microstruttura del campione R 100h (SEM, BSE 15000x).



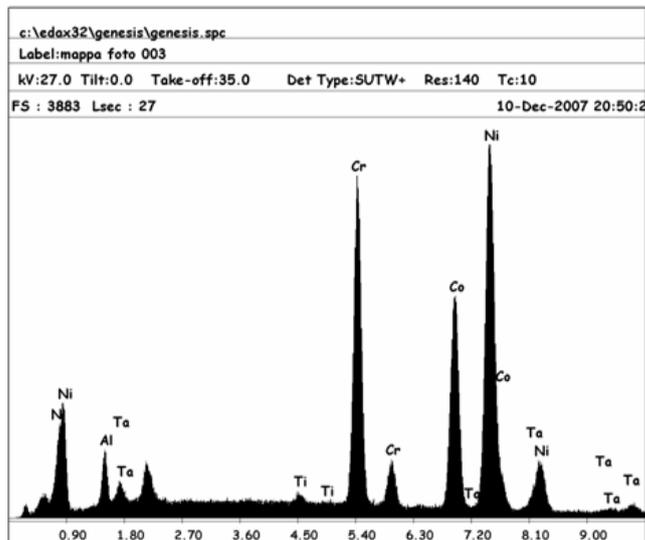
Element	Wt %	At %
AlK	7.20	14.87
TiK	0.83	0.96
CrK	15.04	16.12
CoK	19.13	18.09
NiK	50.13	47.59
TaL	7.68	2.36
Total	100.00	100.00

Figura 101 Analisi EDS della fase A



Element	Wt %	At %
AlK	17.45	31.23
Y L	0.39	0.21
TiK	0.68	0.69
CrK	8.21	7.63
CoK	14.27	11.70
NiK	59.00	48.54
Total	100.00	100.00

Figura 102 Analisi EDS della fase B (scura)



Element	Wt %	At %
AlK	6.18	12.58
TiK	0.49	0.57
CrK	19.80	20.90
CoK	23.89	22.25
NiK	45.32	42.38
TaL	4.31	1.31
Total	100.00	100.00

Figura 103 Analisi EDS della fase C (matrice grigia)

Dalle analisi EDS la fase B risulta essere composta principalmente da Ni e Al in percentuali tali da poter identificare tale fase con la β -NiAl. Un'ulteriore conferma a questa ipotesi è la diminuzione di questa fase all'aumentare del tempo di esposizione.

La fase A è particolarmente ricca di Ni, Co e Cr, e presenta una percentuale di tantalio maggiore rispetto alle altre due fasi. Quindi il colore bianco in BSE (elettroni retro diffusi) di questa fase è dovuto proprio alla maggiore presenza di tantalio che è un elemento ad elevato numero atomico. Nella fase C la presenza di Ni, Co e Cr è preponderante; il tantalio è presente ma in quantità minori rispetto alla fase A. A causa delle dimensioni nanometriche della fase microdispersa per i campioni R risulta difficile identificare univocamente le fasi presenti, eccezion fatta per la fase β ; ulteriori approfondimenti sperimentali saranno necessari per

giungere alla piena comprensione dell'evoluzione microstrutturale di questa serie. Inoltre si notano dalle micrografie piccole zone di colore nero, probabilmente ossidi e/o porosità. Anche nei campioni R sono state trovate zone di TGO ricche di Y, che stabilizza ed incrementa l'adesione dell'ossido: tuttavia, a differenza dei campioni N, le zone ricche di Y sembrano essere interne e trasversali al TGO (figg. 105 e 106), non esterne (verso la superficie libera). Tale diversa distribuzione dell'ittrio nella scaglia potrebbe essere una delle ragioni delle migliori prestazioni dei coating R.

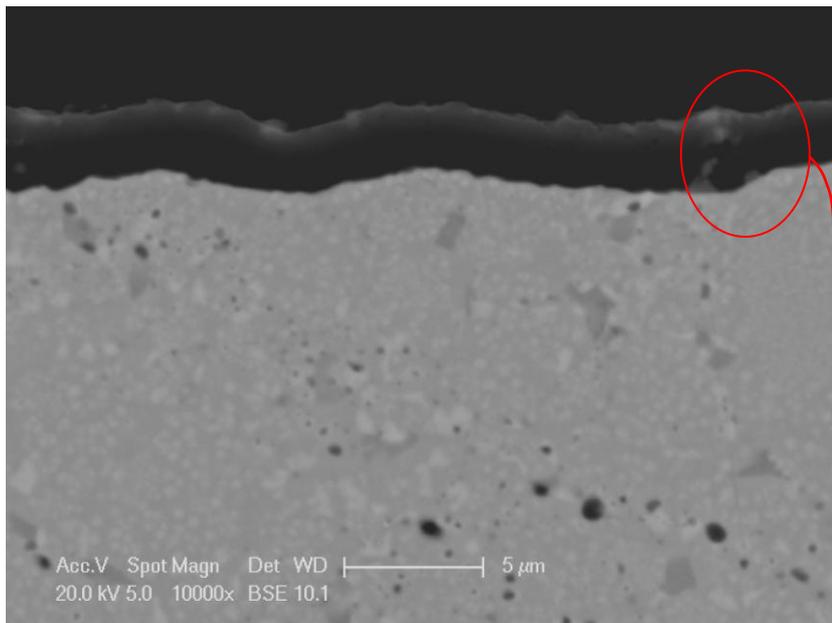


Figura 104 TGO del campione R 50h (BSE 10000x).

Zone ricche di Y

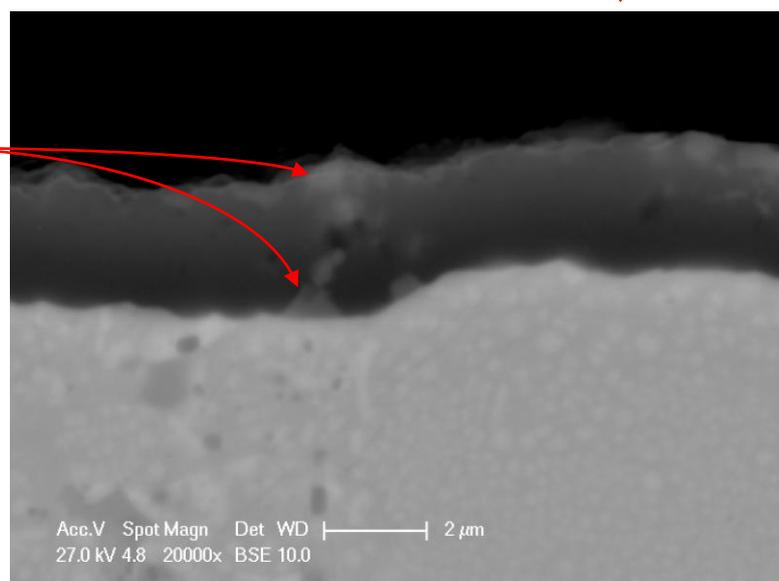


Figura 105 TGO del campione R 50h (particolare, BSE 20000x).

3.6 Selezione del rivestimento con le migliori prestazioni

I risultati di cinetica di ossidazione hanno evidenziato il miglior comportamento dei campioni P e R (NiCoCrAlY-Ta HVOF e VPS). La composizione di questi campioni è ricca di tantalio che promuove la formazione di fasi microdisperse che rallentano la diffusione dell'alluminio e quindi la crescita della scaglia d'ossido superficiale. I campioni O sono ricchi di elementi refrattari e reattivi, quali Ta, Si, Hf e Re, ma questo, benché promuova la formazione di un rivestimento ben adesivo e coeso, non determina un buon comportamento in ossidazione ad alta temperatura.

La scarsa resistenza all'ossidazione può essere attribuita alla minore quantità di Y e di Co presente nel rivestimento O: la presenza di ittrio in quantità ridotte (0.22% wt) non garantisce la coesione e la stabilità della scaglia d'ossido ottimali.

I campioni N e Q, sono gli unici senza aggiunta di elementi reattivi o refrattari, ma sono diversi sia per composizione sia per metodo di realizzazione. I campioni N sono CoNiCrAlY realizzati in VPS e mostrano cinetiche di ossidazione simili a quelle dei campioni O. I campioni Q, NiCoCrAlY realizzati con HVOF, hanno un comportamento migliore degli N, ma peggiore rispetto ai campioni ricchi di tantalio.

Scopo della seconda fase dell'attività sperimentale è stato il tentativo di migliorare la resistenza ad ossidazione ad alta temperatura dei rivestimenti per mezzo di un trattamento di modifica superficiale che sarà descritto nel capitolo successivo; per fare questo è stata selezionata la composizione più promettente tra quelle testate nella prima fase della sperimentazione. Come detto, i rivestimenti P ed R (NiCoCrAlY-Ta HVOF e VPS) hanno mostrato il miglior comportamento in ossidazione dando risultati sostanzialmente analoghi tra loro.

Per tale motivo è stato selezionato per il prosieguo della sperimentazione il rivestimento P NiCoCrAlY-Ta HVOF, caratterizzato da un'eccellente resistenza all'ossidazione ad alta temperatura e realizzato con una tecnica decisamente più semplice ed economica (HVOF) rispetto alla deposizione plasma spray in vuoto (VPS).

4. Modifica superficiale di NiCoCrAlY-Ta con Al₂O₃ PVD

4.1 Obiettivo della sperimentazione

Scopo della seconda fase delle attività sperimentali è stato lo studio di un trattamento di modifica superficiale del sistema MCrAlY basato sull'interposizione di uno strato ossidico depositato via PVD tra bond coat e barriera termica: in particolare la sperimentazione ha riguardato la deposizione di film di Al₂O₃ depositati su bond coat HVOF NiCoCrAlY-Ta con il fine di apportare lo stesso effetto protettivo della pre-ossidazione (ovvero ostacolare la diffusione dell'ossigeno e conseguentemente rallentare le cinetiche di ossidazione) senza tuttavia intaccare la fase β -NiAl. Questa infatti rappresenta la "riserva" di alluminio del rivestimento ed in esercizio ad alta temperatura tende a diffondere verso l'interfaccia tra TGO e bond coat ossidandosi in maniera selettiva e permettendo dunque allo strato d'ossido di accrescersi lentamente e uniformemente; l'esaurirsi della fase β -NiAl comporta, a seguito dell'inevitabile diffusione dell'ossigeno attraverso il TGO, l'innescarsi di processi ossidativi a danno di altre fasi presenti (e.g. γ' -(Ni,Co)₃Al o γ -Ni) con formazione di ossidi diversi (NiO, NiAl₂O₄) non in grado di espletare un'azione passivante e dunque meno protettivi dell' α -Al₂O₃. Dunque preservare la disponibilità di fase β -NiAl contribuisce all'aumento di vita utile del sistema: la deposizione di un film di α -Al₂O₃ via PVD in sostituzione del trattamento di preossidazione potrebbe dunque rappresentare una tecnica innovativa per creare una barriera all'ossidazione prima della messa in esercizio del bond coat.

Tale tecnica potrebbe inoltre minimizzare gli sforzi indotti dall'accrescimento della scaglia d'ossido nella fase iniziale dell'ossidazione, quando il rateo di accrescimento del TGO è molto elevato.

Riassumendo, le innovazioni introdotte da questa tecnica sarebbero:

- 1) Non comporta modifiche né microstrutturali né composizionali del bond coat e quindi non riduce la disponibilità di fase β -NiAl;
- 2) Il film PVD, coeso e ben adeso, crea una barriera alla diffusione dell'ossigeno, e quindi all'ossidazione del bond coat, paragonabile alla protezione data da un TGO fatto accrescere in maniera ottimale in fase di preossidazione;
- 3) Il processo di deposizione è facilmente controllabile, riproducibile e consente elevati volumi produttivi;

- 4) I parametri di processo sono indipendenti dalla composizione del sistema MCrAlY, al contrario di quanto avviene con il trattamento di preossidazione;
- 5) Essendo il film PVD depositato prima della barriera termica non induce stress di accrescimento in quest'ultima;
- 6) Il riporto PVD si accresce per stratificazioni esterne successive, al contrario di ciò che avviene con il TGO che invece nuclea e si accresce all'interfaccia con il bond coat: pertanto il film PVD genera minori stress (soprattutto di trazione) in fase di accrescimento.

Le attività sperimentali hanno riguardato lo studio della cinetica di ossidazione e l'analisi microstrutturale di sistemi NiCoCrAlYTa - HVOF + top coat YSZ (substrato CMSX4) con e senza film di Al₂O₃ PVD depositato sul bond coat.

4.2 Deposizione dei rivestimenti NiCoCrAlY-Ta HVOF + Al₂O₃ PVD

La sperimentazione ha riguardato la deposizione PVD - sputtering di Al₂O₃ su NiCoCrAlYTa HVOF (substrato CMSX4): tutte le deposizioni sono state effettuate presso il CSM SpA ed in particolare per il film di allumina è stato utilizzato l'impianto PVD-sputter Microcoat MA1000. Lo sputtering è un processo di deposizione di film sottili (dell'ordine del micron) per il quale si ha emissione di atomi, ioni o frammenti molecolari da un materiale solido, detto bersaglio (target), bombardato con un fascio di particelle energetiche (generalmente ioni di un plasma ionizzato) in una camera di deposizione in bassa pressione. Il materiale, scalzato dal target dalle particelle impattanti per trasferimento di quantità di moto, va a depositarsi sul substrato che deve essere rivestito.

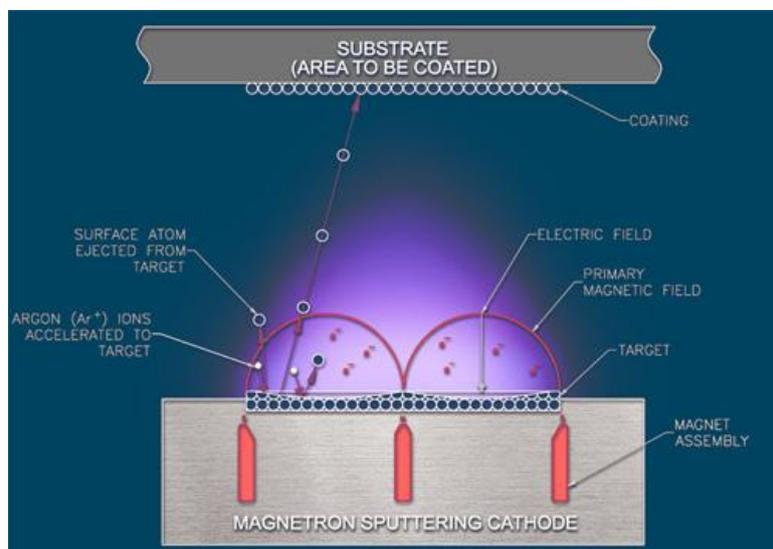


Figura 106 Schema di funzionamento di un impianto di deposizione PVD-Sputtering

Esistono diverse varianti dello sputtering:

- Magnetron sputtering: attraverso l'utilizzo di un campo magnetico si riesce ad ottimizzare l'efficienza di generazione del plasma e quindi a massimizzare l'efficienza di deposizione;
- DC (Direct Current): è il sistema tradizionale ed è caratterizzato da una tensione continua mantenuta tra target e substrato;
- RF (Radio Frequency): evita l'accumularsi di cariche positive sul target utilizzando una tensione alternata a radiofrequenza tra target e substrato; la deposizione avviene quando la carica del target è negativa.

Quest'ultimo sistema è stato utilizzato per realizzare i film di allumina.

I campioni utilizzati per la sperimentazione sono due serie di 10 dischetti (\varnothing 14.5 mm) in superlega CMSX4 rivestiti con due diversi sistemi multistrato:

- Un sistema classico superlega + TBC (CMSX4+ NiCoCrAlY-Ta + ZrO_2 - Y_2O_3) denominato nel prosieguo della sperimentazione **SP**;
- Un sistema multistrato innovativo (CMSX4+ NiCoCrAlY-Ta + Al_2O_3 PVD + ZrO_2 - Y_2O_3) denominato **CP**.

In questa fase della sperimentazione è stato dunque depositato per entrambi i sistemi anche il top coat di zirconia parzialmente stabilizzata, così da poter valutare l'effettivo comportamento in ossidazione del sistema completo TBC e l'effetto legato alla presenza del film di allumina PVD.

La figura che segue schematizza i due sistemi multistrato testati e confrontati.

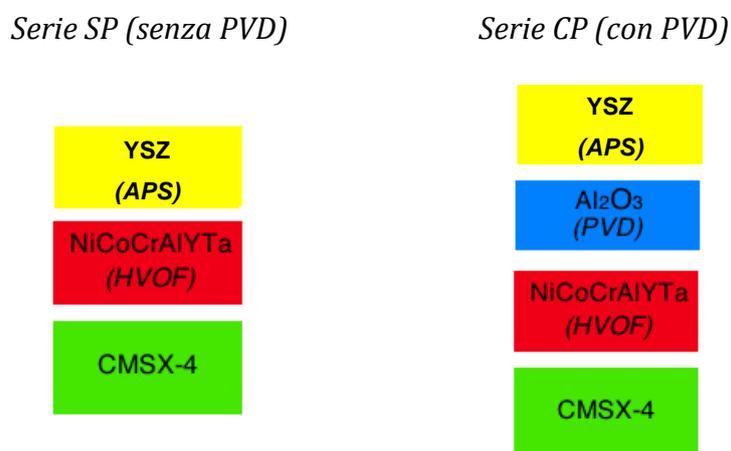


Figura 107 Campioni utilizzati nella sperimentazione

I rivestimenti HVOF NiCoCrAlY-Ta presi in esame in questa fase della sperimentazione sono analoghi a quelli descritti nel precedente capitolo e sono stati realizzati con l'impianto ed i parametri di deposizione precedentemente riportati.

La barriera termica YSZ (polvere SULZER 204-NS) è stata realizzata utilizzando l'impianto CAPS in modalità APS (Atmospheric Plasma Spray).

Il film di allumina, depositato con un impianto PVD-RF Sputter Microcoat MA1000, è stato realizzato utilizzando una potenza di sputtering di 2.3 kW, senza applicazione di Bias sul substrato, e con condizioni in camera di 450 °C e $0.7 \cdot 10^{-2}$ mbar.

L'immagine che segue mostra la morfologia del film di Al_2O_3 PVD (spessore di circa 2 μm) tra bond coat e barriera termica (campione non ossidato).

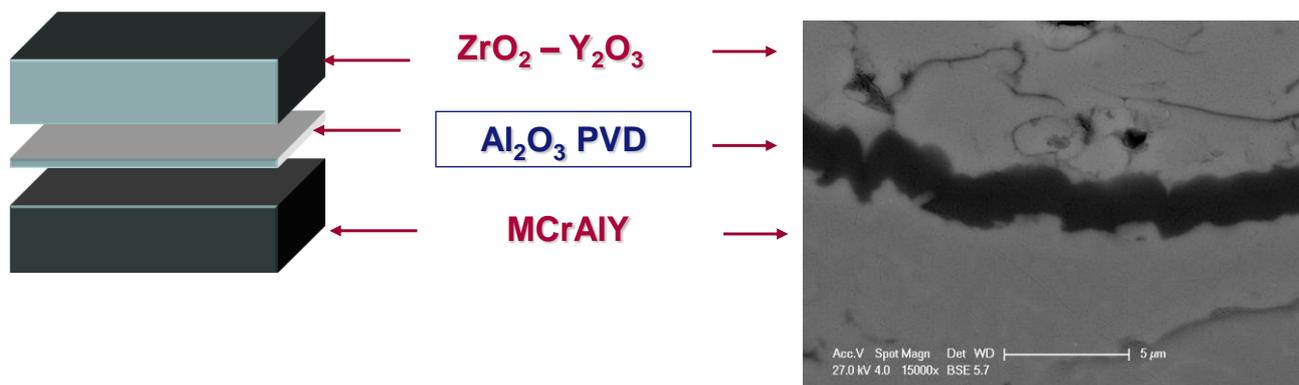


Figura 108 Film di Al_2O_3 PVD tra bond coat e barriera termica.

Si può notare come il film di allumina mostri un'eccellente adesione sia con il NiCoCrAlY-Ta che con il top coat e come il film stesso non appaia danneggiato dalla deposizione della barriera termica.

4.3 Studio della cinetica di ossidazione

I campioni sono stati sottoposti, presso il dipartimento ICMA dell'Università "La Sapienza" di Roma, ad ossidazione isoterma in aria a 1100°C per intervalli di tempo di 25, 50, 100, 200, 300 e 400 ore in modo da poter ricostruire con accuratezza la cinetica d'ossidazione dei due diversi sistemi (con e senza allumina PVD).

I risultati ottenuti appaiono molto significativi: oltre ad aver rilevato una cinetica di ossidazione più lenta nei campioni della serie CP (con PVD), quattro campioni della serie SP (senza PVD) hanno subito il distacco della barriera termica durante l'ossidazione (uno dopo 200 h, due dopo 300 h ed un altro dopo 400 h). Nessun campione della serie CP ha subito il distacco della barriera termica. In figura 109 sono mostrati i campioni all'interno del forno dopo le 300 ore di ossidazione.



Figura 109 Campioni dopo 300 h di ossidazione; a sinistra i campioni senza PVD che hanno subito il distacco della barriera termica

A sinistra sono posizionati i campioni della serie SP ed a destra quelli della serie CP; si può notare come nei primi sia avvenuto un distacco netto della barriera termica.

In figura 110 è mostrata una micrografia di un campione senza PVD che ha subito il distacco della barriera dopo le 300 ore di esposizione.

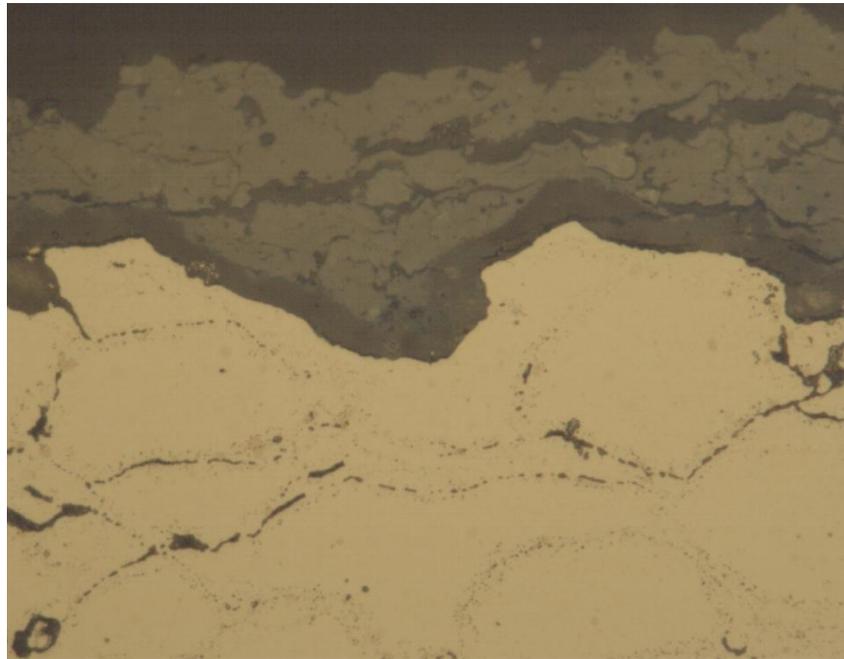


Figura 110 Immagine del campione SP ossidato per 300 h con distacco della TBC

E' presente zirconia residua adesa all'ossido termicamente accresciuto: la rottura è avvenuta nella barriera termica, in prossimità del TGO, a causa dell'accrescimento dell'ossido stesso.

Su ogni campione esposto sono state effettuate 60 misure dello spessore del TGO al fine di ottenere un valore medio quanto più possibile accurato; le misurazioni sono state fatte percorrendo tutta la lunghezza del campion. Gli spessori sono stati misurati utilizzando il microscopio ottico ed il software di analisi di immagine "Lucia Measurement".

Uno dei campioni della serie CP non è stato sottoposto al trattamento ossidante così da poter valutare lo spessore di allumina depositata per PVD; sono state prese 120 misure ottenendo un valore medio di $2,5 \pm 0,26 \mu\text{m}$. La conoscenza di questo dato iniziale è fondamentale perché ci permette di valutare lo spessore dell'allumina effettivamente formatasi durante l'ossidazione dei campioni CP a partire dallo spessore totale (PVD+TGO) misurato con l'analisi d'immagine.

In tabella 7 e 8 sono riportate le misure prese rispettivamente per la serie SP e per la serie CP:

TEMPO OSSIDAZIONE (h)	SPESSORE TGO (μm)	DEV.ST. (μm)
25	2,58	0,395
50	3,48	0,613
100	4,71	0,621
200	5,80	0,840
300	7,13	1,296
400	8,04	1,142

Tabella 7 Spessori del TGO nei campioni della serie SP (senza allumina PVD)

TEMPO OSSIDAZIONE(h)	SPESSORE Al_2O_3 PVD+TGO(μm)	DEV.ST. (μm)	SPESSORE TGO (μm)
0 (T.Q.)	2,51	0,261	//
25	4,92	0,820	2,41
50	5,83	0,783	3,32
100	6,48	1,027	3,97
200	7,44	0,784	4,92
300	8,42	0,965	5,84
400	9,90	1,335	7,39

Tabella 8 Spessori del TGO nei campioni della serie CP (con PVD)

Per ogni step di ossidazione il TGO della serie CP ha uno spessore minore rispetto alla serie SP. La presenza dello strato di allumina PVD ha dunque effettivamente rallentato la cinetica di ossidazione della TGO.

La cinetica di accrescimento del TGO è stata modellizzata con una regressione parabolica del tipo $s = a + b \cdot \sqrt{t}$ per $t \geq 25$ h.

Di seguito sono riportati i parametri relativi alla regressione con modello parabolico:

-serie SP: $a=0,92635 \mu\text{m}$; $b=0,35614 \mu\text{m}/\text{h}^{0.5}$; $r^2=0,9956$;

-serie CP: $a=0,93386 \mu\text{m}$; $b=0,30359 \mu\text{m}/\text{h}^{0.5}$; $r^2=0,9852$.

In entrambi i casi abbiamo un fattore di correlazione molto elevato.

In figura 111 sono riportati i grafici delle cinetiche di ossidazione della serie SP e della serie CP.

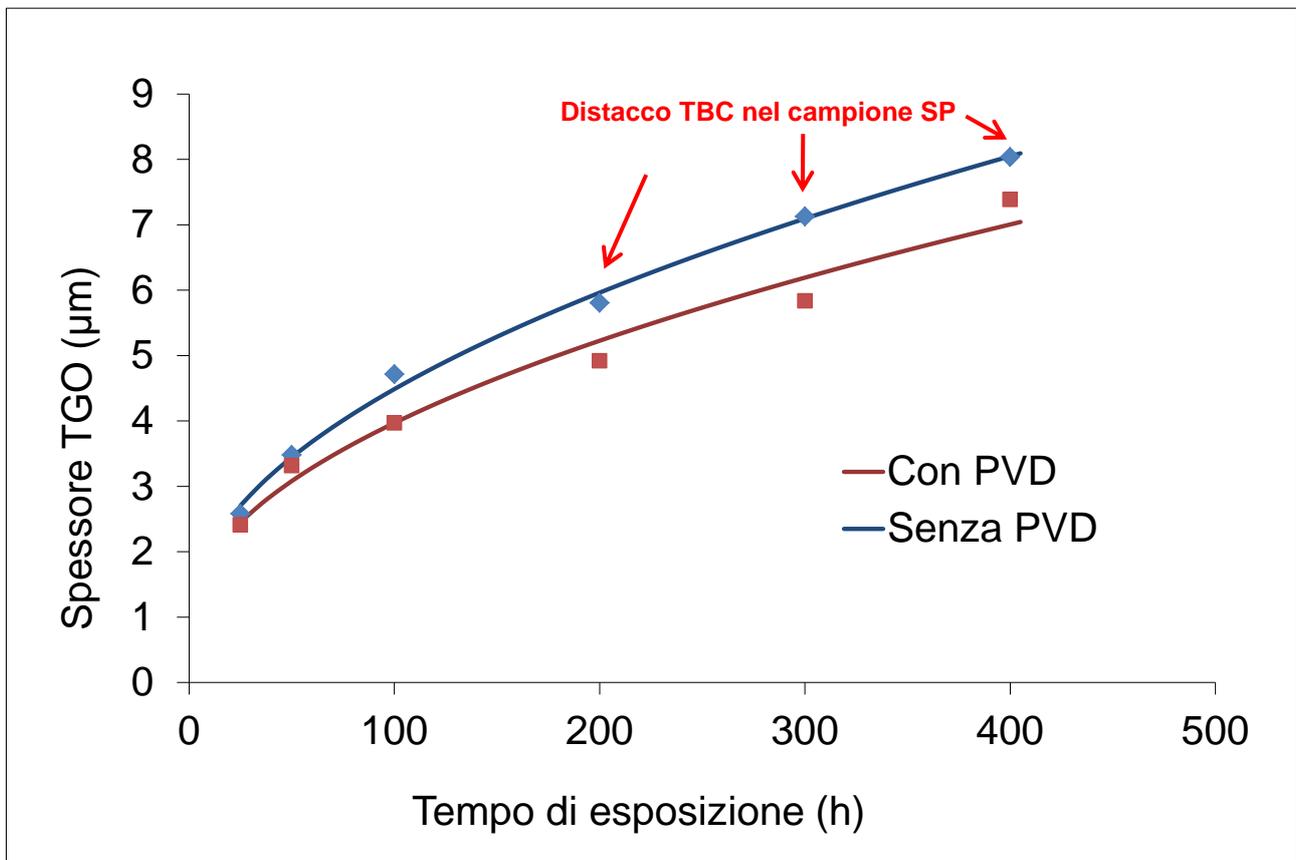


Figura 111 Cinetiche di accrescimento del TGO nelle due serie di campioni (con e senza PVD)

Si può chiaramente notare come il sistema con allumina PVD, oltre a non aver subito il distacco della barriera termica, mostri una cinetica significativamente rallentata.

4.4 Studio dell'evoluzione microstrutturale

Le osservazioni al microscopio elettronico hanno permesso di evidenziare l'evoluzione della microstruttura al crescere del tempo di esposizione ad alta temperatura e identificare quali siano gli elementi che costituiscono le fasi presenti nel rivestimento.

L'immagine in figura 112 mostra il film di allumina PVD di un campione CP non ossidato: la micrografia evidenzia l'eccellente coesione e adesione del film depositato, perfettamente integro nonostante la deposizione della barriera di YSZ.

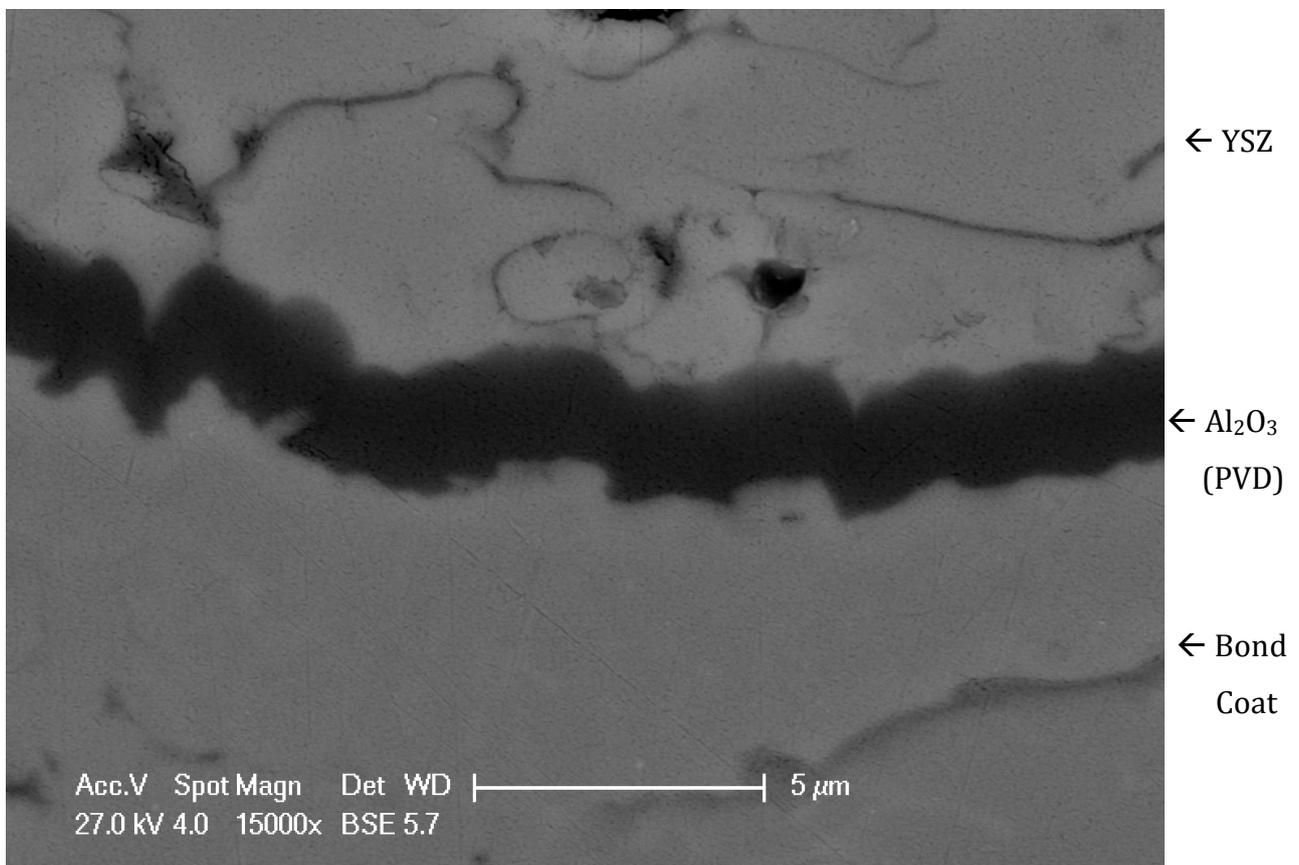


Figura 112 Immagine 15000x dello strato di allumina depositato per PVD

Le immagini che seguono si riferiscono ad un campione senza PVD (SP) dopo 25 h di ossidazione. Il TGO appare compatto ed adeso, caratteristiche che confermano la stabilità dell'ossido stesso evidenziando un regime di ossidazione non transitoria.

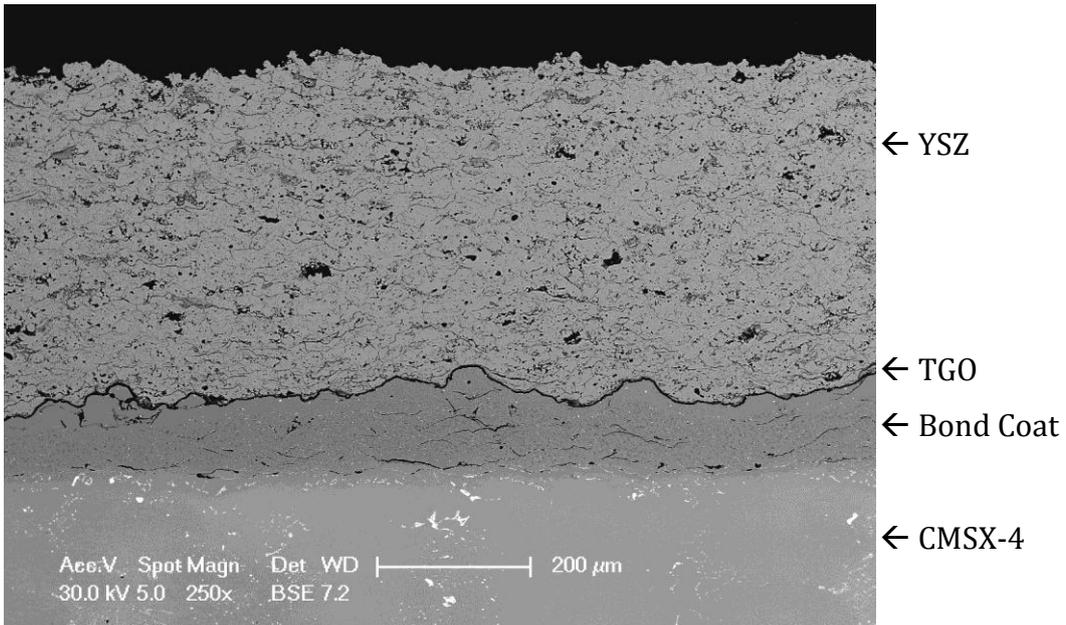


Figura 113 Micrografia del campione SP ossidato per 25h

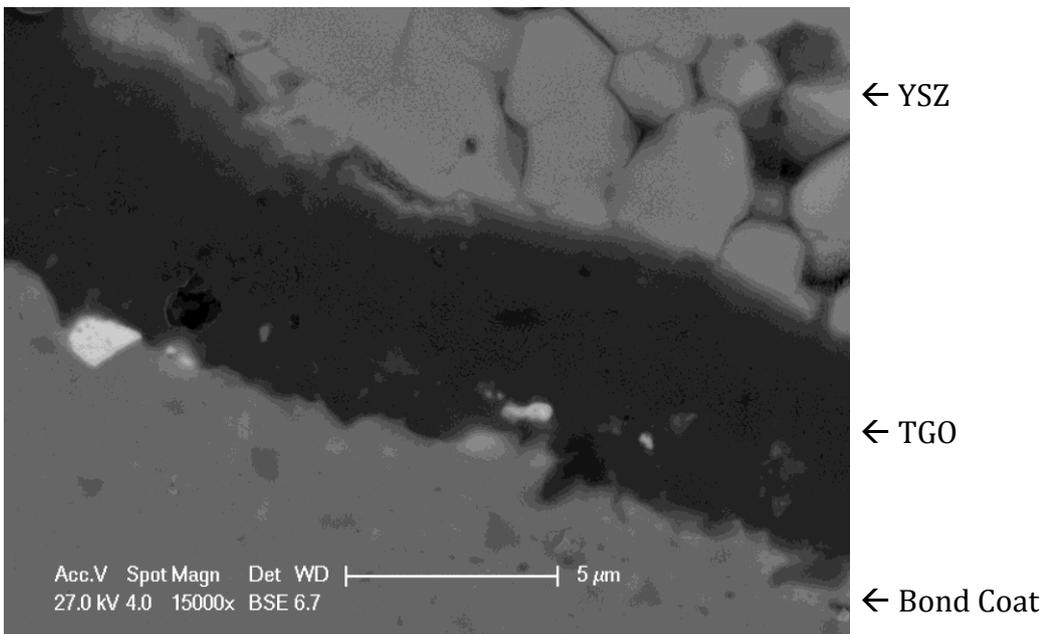


Figura 114 Micrografia del campione SP ossidato per 25h

In figura 115-116 sono riportate le micrografie SEM del campione con PVD esposto a 1100°C per 25 ore:

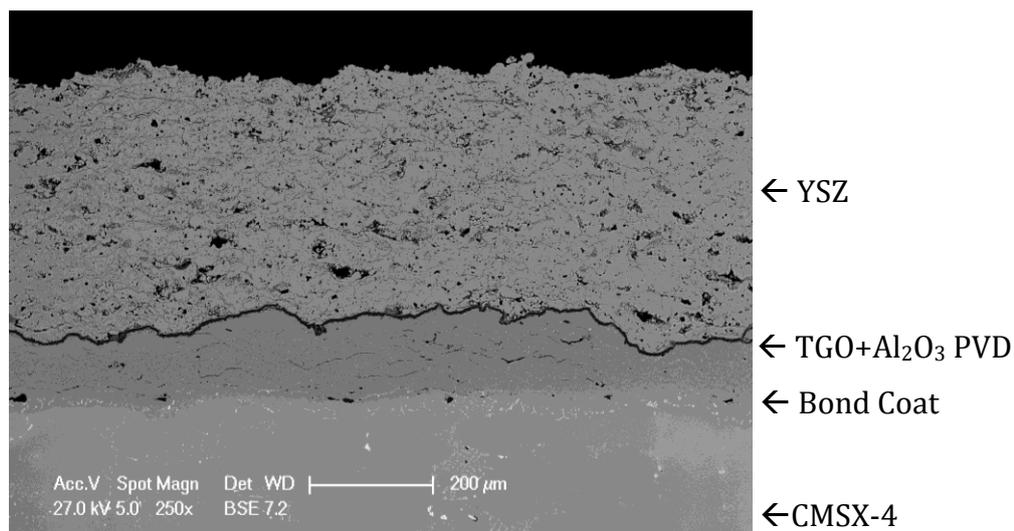


Figura 115 Micrografia del campione con PVD dopo 25 h di ossidazione

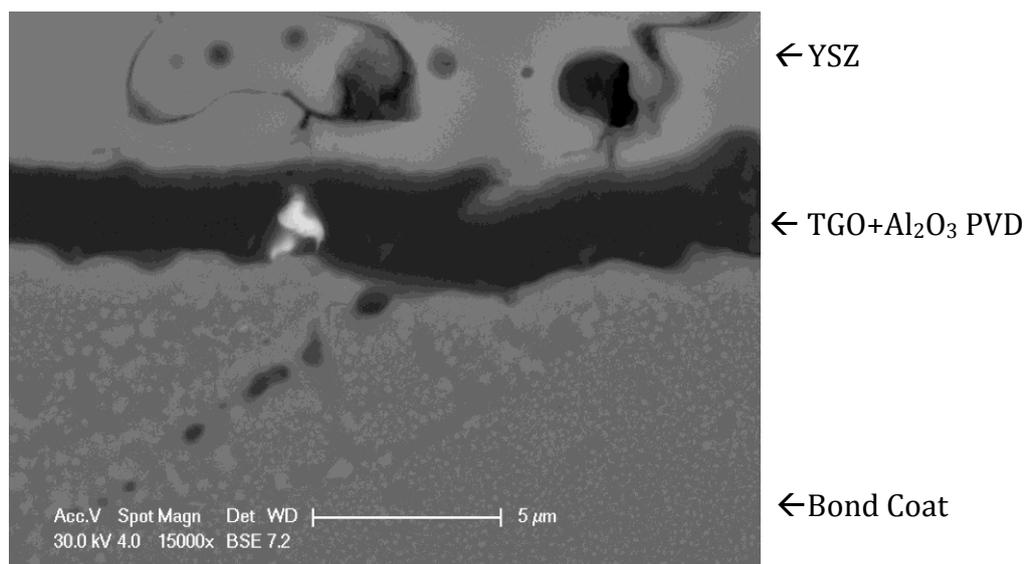


Figura 116 Micrografia del campione con PVD dopo 25 h di ossidazione

Anche ai più alti ingrandimenti non sono distinguibili lo strato d'ossido accresciuto termicamente e l'allumina depositata per PVD; è una conferma di come l'accrescimento della TGO formi uno strato d'ossido perfettamente adeso all' Al_2O_3 PVD e di come l'inserimento di questo non comprometta le proprietà meccaniche della TBC.

Le micrografie che seguono mettono a confronto le microstrutture dei campioni CP ed SP trattati a diversi tempi di esposizione.

50 h @ 1100 °C

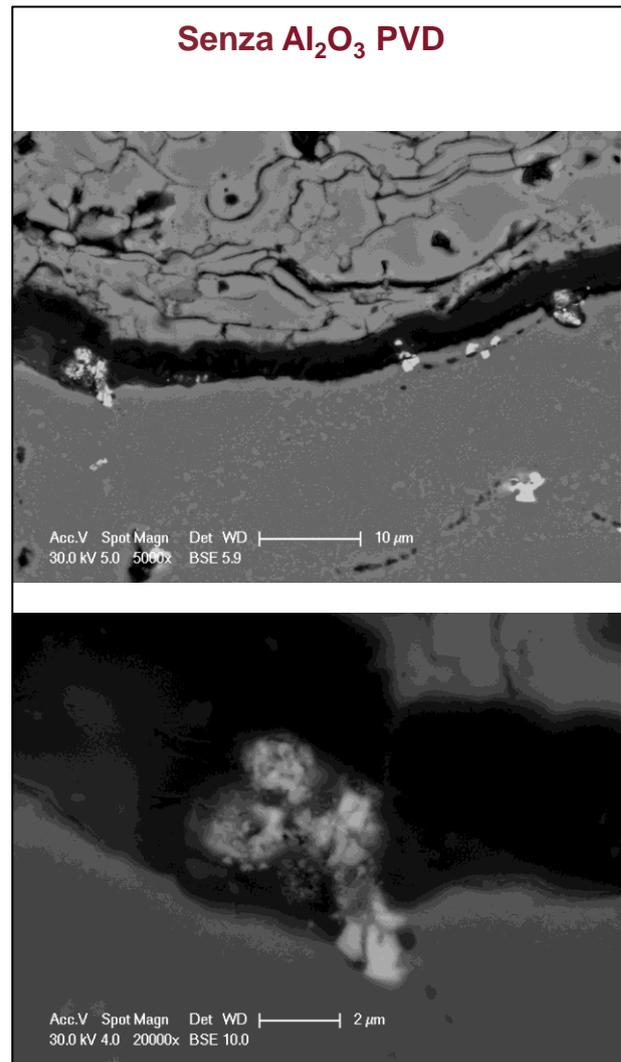
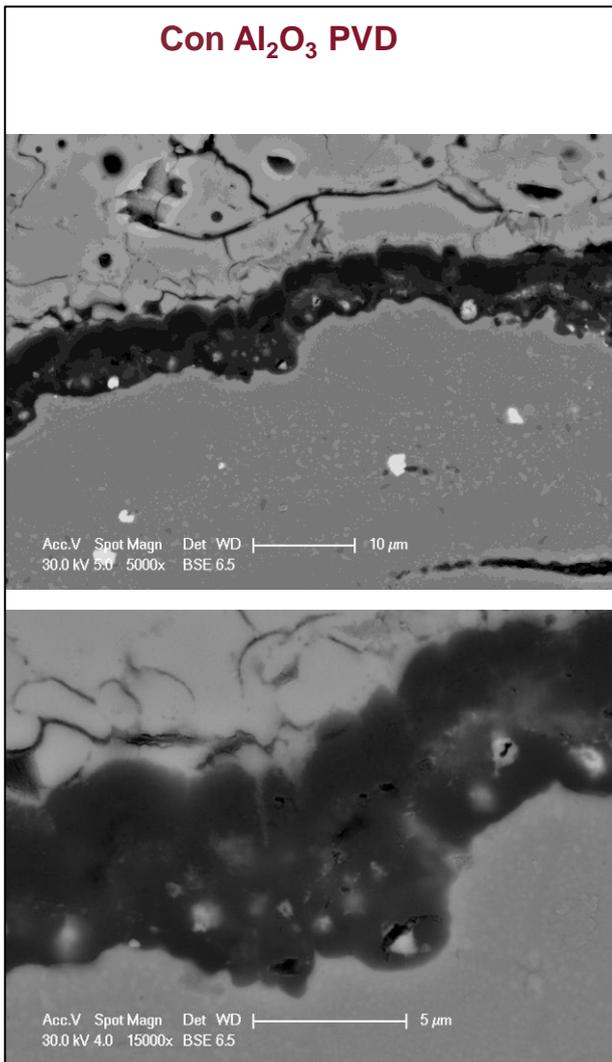


Figura 117 Scaglia d'ossido di campioni CP ed SP dopo 50 ore a 1100 °C.

100 h @ 1100 °C

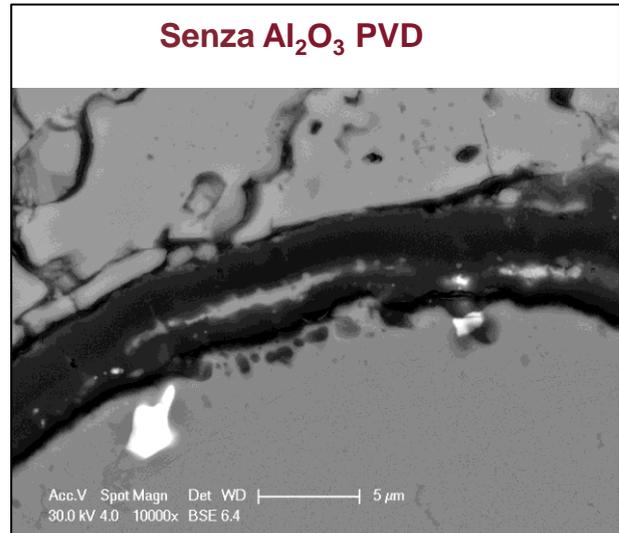
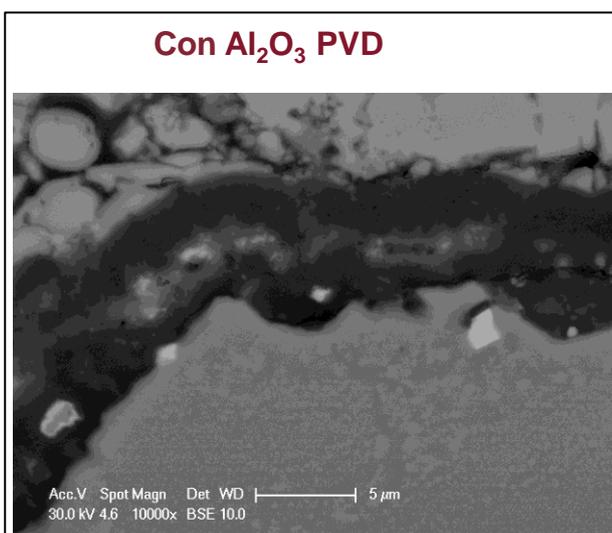


Figura 118 Scaglia d'ossido di campioni CP ed SP dopo 100 ore a 1100 °C.

200 h @ 1100 °C

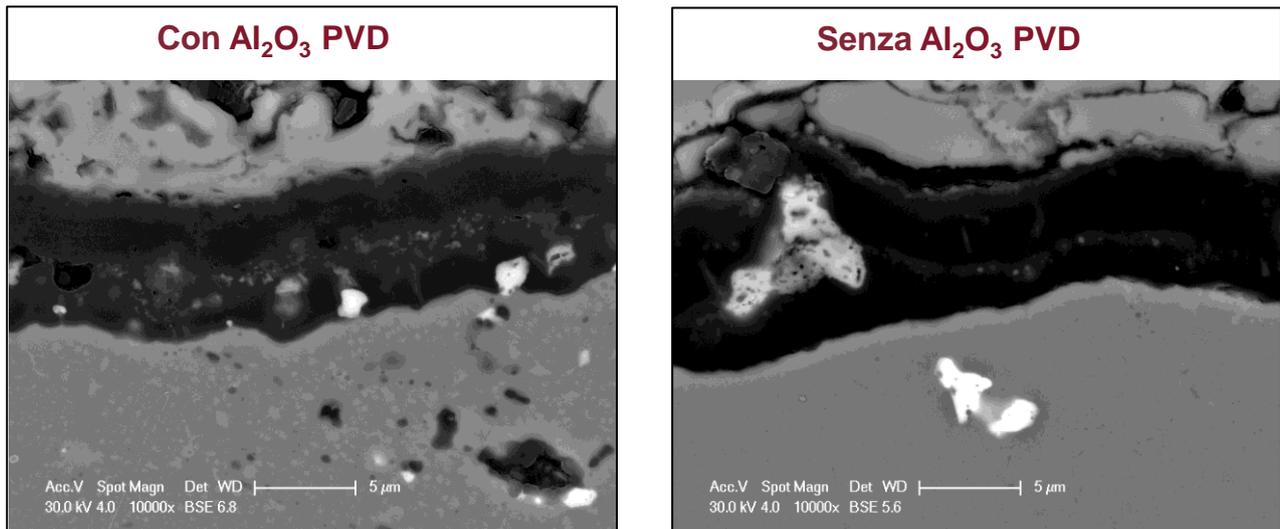


Figura 119 Scaglia d'ossido di campioni CP ed SP dopo 200 ore a 1100 °C.

Dalle micrografie mostrate si può notare come, all'aumentare del tempo di esposizione, in entrambi i casi aumenti nel TGO la presenza di fasi diverse dall'allumina.

Di seguito sono riportate delle mappe EDS relative ad un campione con PVD dopo 100 ore di ossidazione (figura 120).

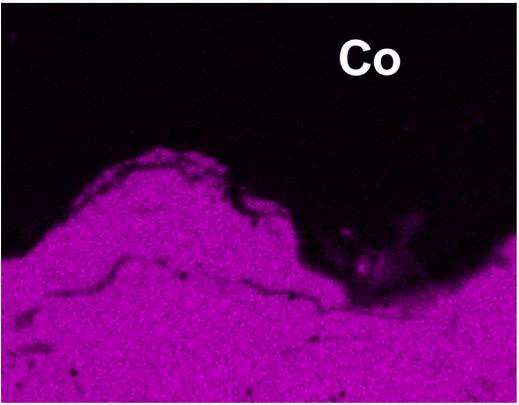
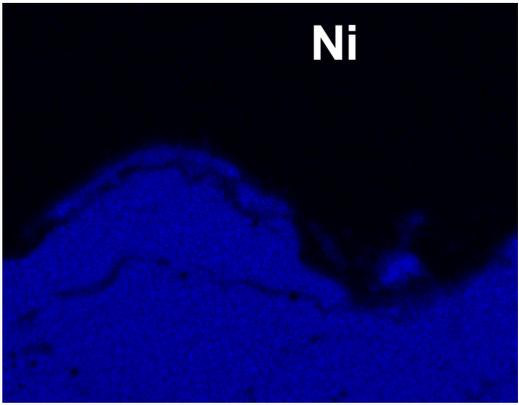
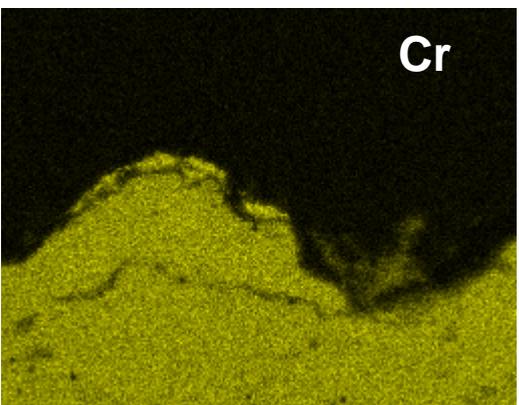
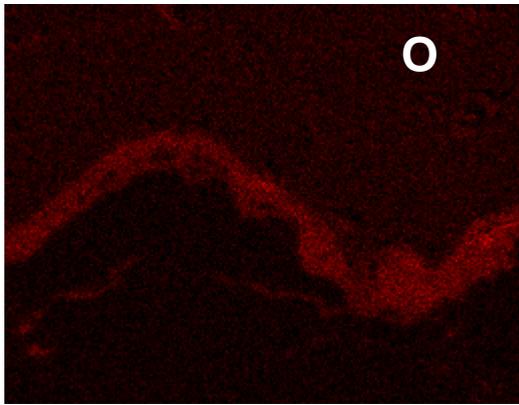
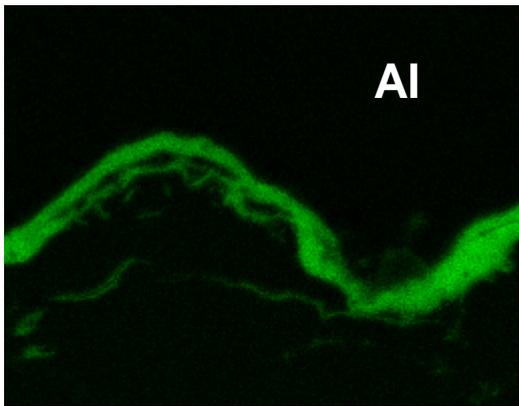
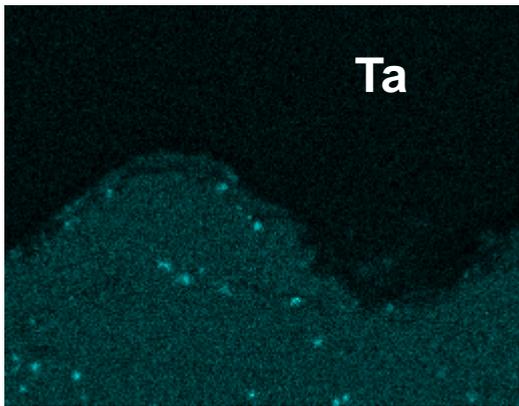
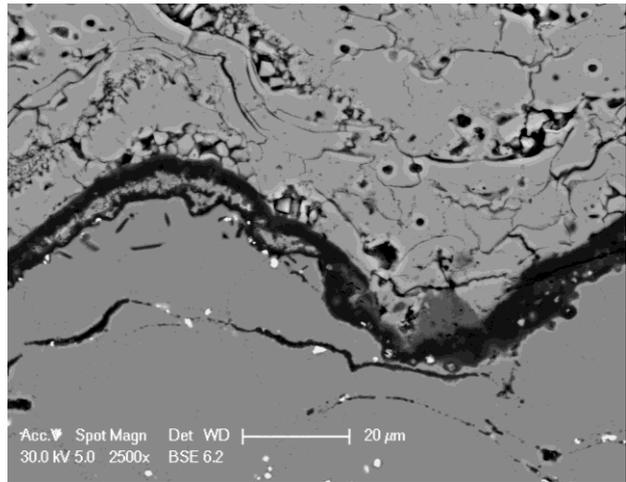


Figura 120 Mappe EDS relative ad un campione CP (con PVD) esposto per 100 h.

Dalle immagini si può vedere come, all'interno della scaglia di allumina, possa essere identificata la presenza di ossidi di Cr, Co e Ni, meno protettivi rispetto all'allumina stessa e probabilmente formati a causa della drastica riduzione della percentuale di Al in prossimità della scaglia. Sia le micrografie che le mappe EDS non forniscono in fatti l'evidenza della presenza di fase β -NiAl nelle zone del bond coat prossime al TGO.

4.5 Sintesi dei risultati

I risultati sperimentali descritti hanno evidenziato la possibilità di incrementare la resistenza all'ossidazione dei rivestimenti NiCoCrAlY-Ta HVOF tramite il trattamento di modifica superficiale del bond coat realizzato tramite deposizione PVD (RF-sputtering) di un film di allumina micrometrica. I risultati relativi alla cinetica di ossidazione a 1100 °C mostrano un apprezzabile miglioramento delle prestazioni antiossidanti per il sistema con film PVD. Inoltre il distacco della barriera termica occorso a quattro campioni senza film PVD durante le prove di ossidazione rafforza ulteriormente l'evidenza sperimentale relativa all'efficacia del trattamento proposto in termini di incremento di vita utile del sistema.

Al fine di poter giustificare i risultati di incrementata sopravvivenza da un punto di vista non solo qualitativo, ma anche numerico/analitico, è indispensabile tuttavia sviluppare un modello in grado di simulare gli effetti termomeccanici legati all'accrescimento della scaglia d'ossido nei sistemi TBC ed in grado di evidenziare eventuali differenze tra sistema senza e sistema con film di allumina PVD.

Tuttavia, per la realizzazione di un modello numerico accurato, in grado di descrivere e giustificare i benefici introdotti dal trattamento superficiale, è necessario implementare nel modello stesso tutte le non linearità presenti nel problema fisico considerato, come il comportamento plastico dei materiali ad elevata temperatura e la dipendenza non lineare delle loro proprietà rispetto alla stessa temperatura. Ecco perché, prima di sviluppare un modello numerico agli elementi finiti, è stata affrontata un'ulteriore fase sperimentale finalizzata allo studio delle proprietà meccaniche ad elevata temperatura dei rivestimenti NiCoCrAlY-Ta HVOF.

5. Caratterizzazione termo-meccanica di NiCoCrAlY-Ta HVOF

Le attività sperimentali descritte nel presente capitolo hanno avuto come obiettivo lo studio delle proprietà meccaniche dei rivestimenti NiCoCrAlY-Ta HVOF a temperatura ambiente e ad elevata temperatura.

Le prove meccaniche sono state effettuate presso il Laboratorio di Ingegneria dei Materiali e delle Superfici (LIMS) del dipartimento di Ingegneria Chimica, Materiali e Ambiente dell'Università Sapienza di Roma; le proprietà dei coating sono state indagate tramite prove di flessione a 4 punti su campioni di rivestimento ad alto spessore (1,5 mm) al fine di valutarne il comportamento meccanico in funzione della temperatura e stabilire l'intervallo di temperatura relativo alla transizione duttile - fragile.

Sono state inoltre effettuate prove di flessione su campioni NiCoCrAlY-Ta HVOF trattati termicamente al fine di studiare le modifiche delle proprietà meccaniche indotte dalla prolungata esposizione alle temperature di esercizio della pala di turbina.

Il rivestimento ad alto spessore NiCoCrAlY-Ta HVOF è stato depositato su due piastre metalliche di dimensione 80 x 80 mm; le piastre rivestite sono state lavorate in officina meccanica: tramite rettifica è stato asportato il substrato e tramite elettroerosione sono stati realizzati 20 campioni per piastra di dimensioni 50x4x1,5 mm. Si riportano a titolo esemplificativo le immagini dei campioni ricavati dalla piastra A.

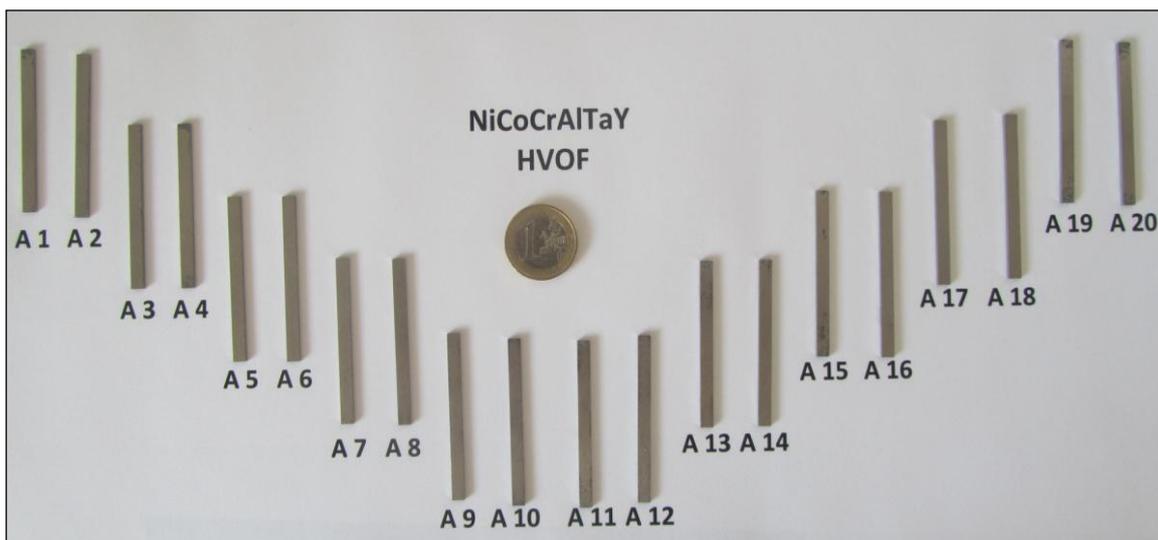


Figura 121 Campioni NiCoCrAlY-Ta ricavati dalla piastra A.

Le tabelle che seguono descrivono la matrice sperimentale delle prove di flessione.

Prove di flessione 4p condotte su campioni non trattati (as sprayed)	
N° campioni testati	Temperatura di prova (°C)
3	Ambiente (RT)
3	600
3	750
3	900
3	1100

Tabella 9 Prove di flessione sui campioni tal quali

Prove di flessione 4p su campioni pre-trattati termicamente a 1100 °C		
N° campioni testati	Durata trattamento termico a 1100 °C (ore)	Temperatura di prova (°C)
3	100	Ambiente (RT)
3	200	Ambiente (RT)
3	300	Ambiente (RT)
3	100	1100
3	200	1100
3	300	1100

Tabella 10 Prove di flessione sui campioni trattati termicamente

5.1 Prove di flessione fino a 1100 °C

Le prove di flessione a 4 punti su NiCoCrAlY-Ta HVOF sono state effettuate a temperatura ambiente, 600 °C, 750 °C, 900 °C e 1100 °C; questi valori di temperatura sono stati scelti al fine di studiare la variazione delle proprietà meccaniche dei materiali presi in esame in funzione della temperatura e di identificare la temperatura di transizione fragile - duttile.

Per ogni temperatura scelta sono stati testati tre provini.

Per i test è stata utilizzata una macchina Zwick-Roell modello Z 2.5 configurata per effettuare prove a 4 punti secondo la norma ASTM C - 1211 -02 (fig. 122).

Tale macchina consente di effettuare prove sia a temperatura ambiente sia ad elevata temperatura (fino a 1500 °C). I test sono condotti utilizzando una velocità di spostamento della traversa di 0,5 mm/min ed un precarico di 3 N; la deformazione è stata calcolata

utilizzando un estensometro Maytec per alta temperatura in grado di ricostruire la deformata del campione utilizzando tre tastatori mobili in allumina.



Figura 122 Sistema di flessione a 4 punti in SiC montato su macchina di prova Zwick-Roell Z 2.5.

Le tabelle 11 e 12 riassumono i risultati ottenuti dalle prove di flessione condotte sui campioni tal quali a differenti temperature: sono stati calcolati media e deviazione standard per ciascuna delle grandezze di interesse.

Il modulo di Young (indicato con E in tabella) è stato calcolato nel tratto lineare delle curve sforzo - deformazione ottenute dalle prove di flessione.

Il valore del carico di snervamento (indicato con σ_y in tabella) è stato calcolato dall'intersezione della curva σ - ε con una semiretta parallela al tratto elastico e passante per $\varepsilon = 0,02\%$ (RT e 600°C) oppure per $\varepsilon = 0,2 \%$ (750°C , 900°C e 1100°C).

Campione	T di prova (°C)	E (GPa)	σ rottura (MPa)	σ_y (MPa)
A1	RT	90,3	267,8	216,6
A2	RT	93,1	277,7	204,9
B1	RT	89,5	275,1	214,8
Media		90,9	273,5	212,1
Deviazione standard		1,9	5,1	6,3
A3	600	104,9	333,9	230,8
B2	600	110,6	337,6	221,1
B3	600	107,5	346,4	225,7
Media		107,7	339,3	225,9
Deviazione standard		2,8	6,4	4,8

Tabella 11 Modulo di Young, carico di rottura, carico di snervamento dei campioni testati a RT e 600°C

Campione	T di prova (°C)	E (GPa)	σ_y (MPa)
A4	750	83,3	164,6
A5	750	72,6	145,3
B5	750	77,7	116,5
Media		77,9	142,1
Deviazione standard		5,3	24,2
A6	900	35,7	-
A9	900	35,7	53,6
B8	900	34,3	51,5
Media		35,2	52,5
Deviazione standard		0,8	1,5
A8	1100	13,4	40,3
B9	1100	18,1	27,1
B19	1100	-	49,4
Media		15,7	38,9
Deviazione standard		3,3	11,2

Tabella 12 Modulo elastico, carico di rottura e di snervamento di campioni testati a 750, 900, 1100°C.

I grafici che seguono mostrano le le curve sforzo – deformazione relative ai test effettuati.

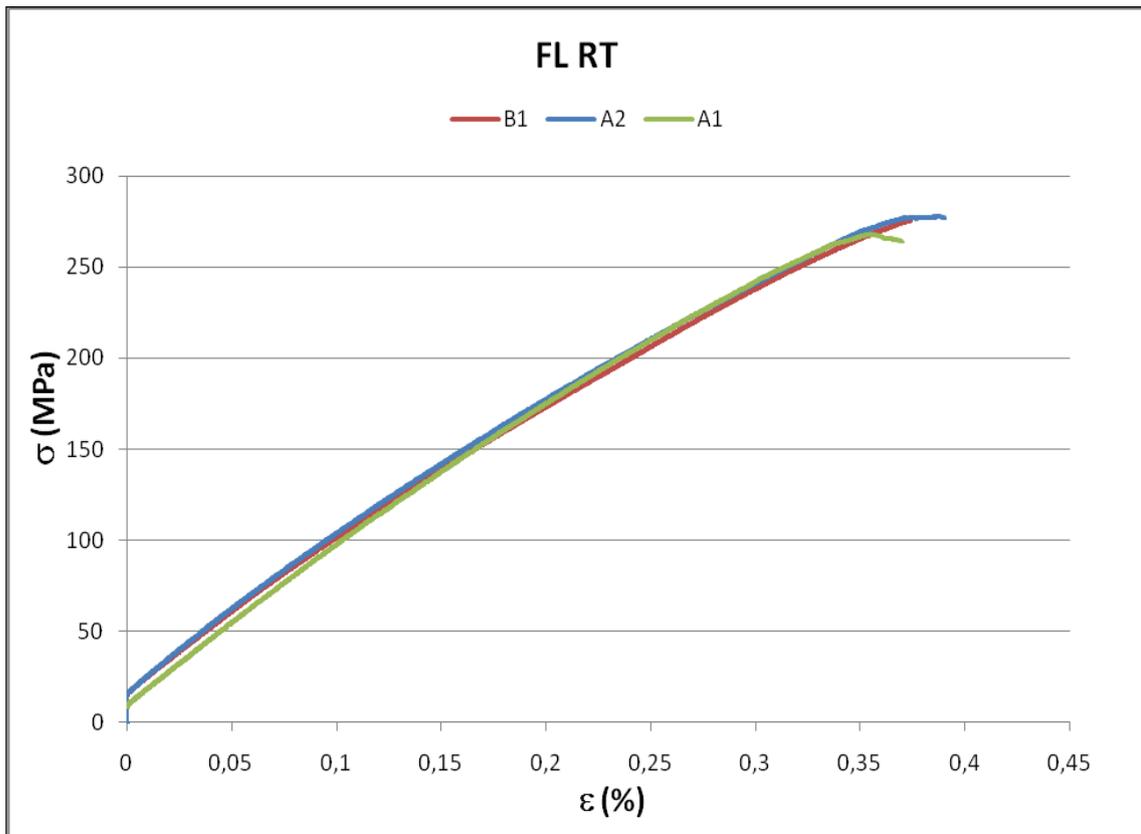


Figura 123 Curva σ - ϵ NiCoCrAlYTa; prova di flessione a T ambiente.

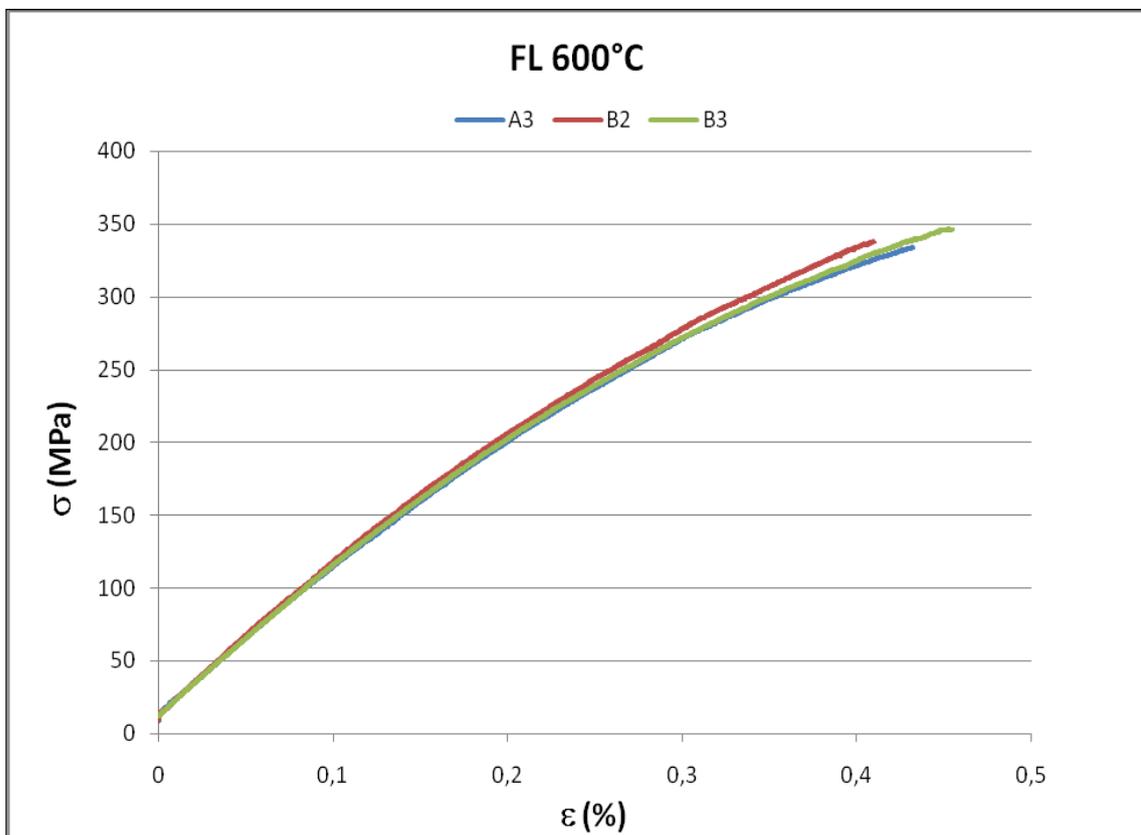


Figura 124 Curva σ - ϵ NiCoCrAlYTa; prova di flessione a 600°C.

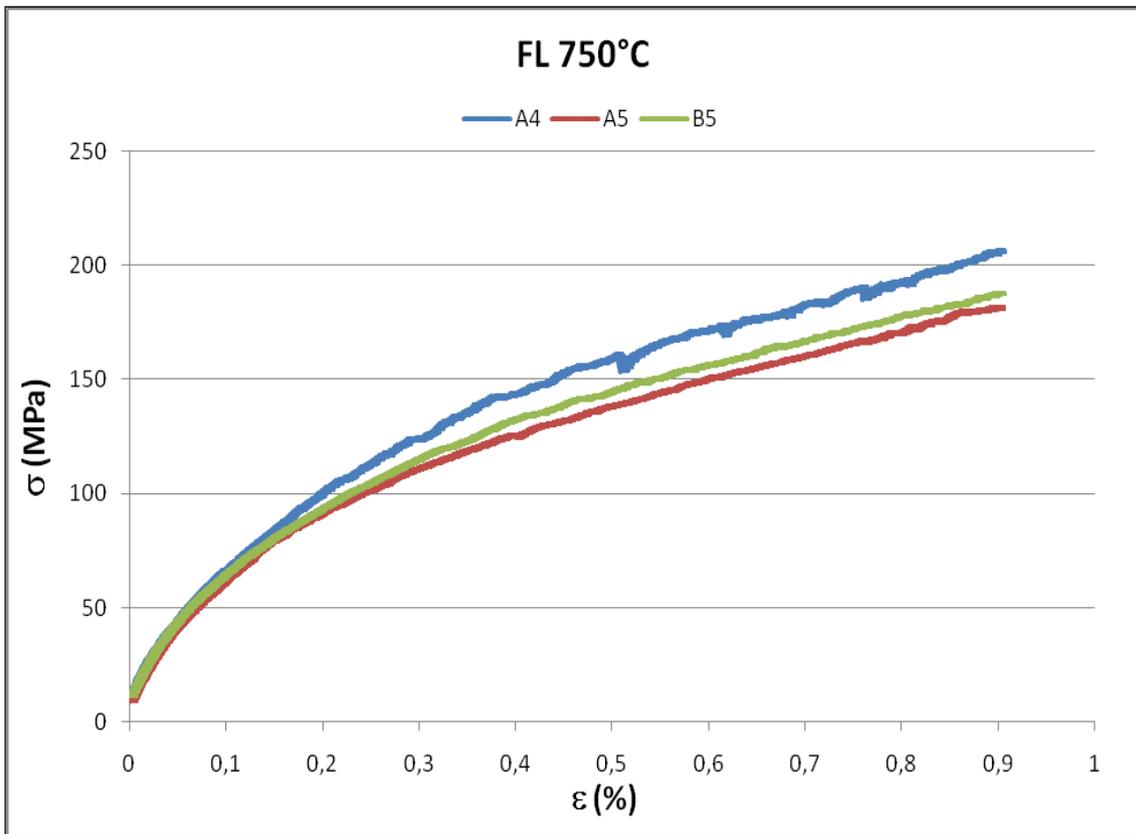


Figura 125 Curva σ - ϵ NiCoCrAlYTa; prova di flessione a 750°C.

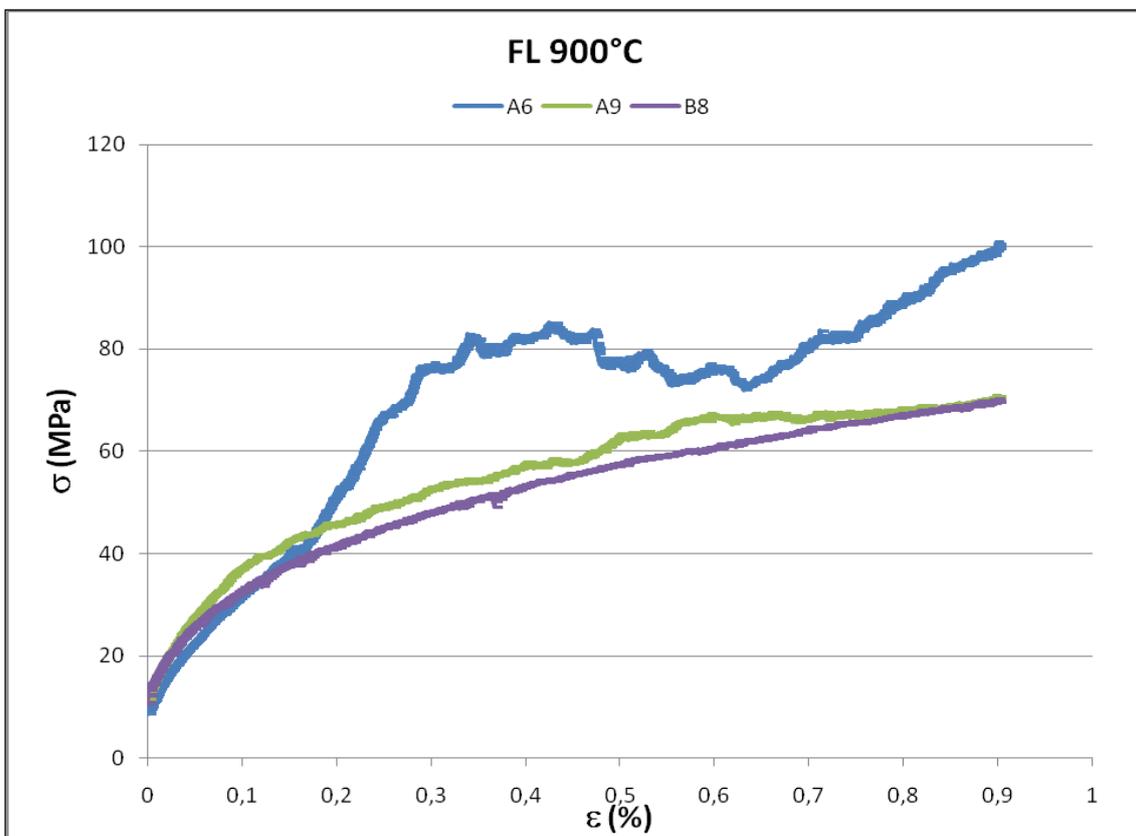


Figura 126 Curva σ - ϵ NiCoCrAlYTa; prova di flessione a 900°C.

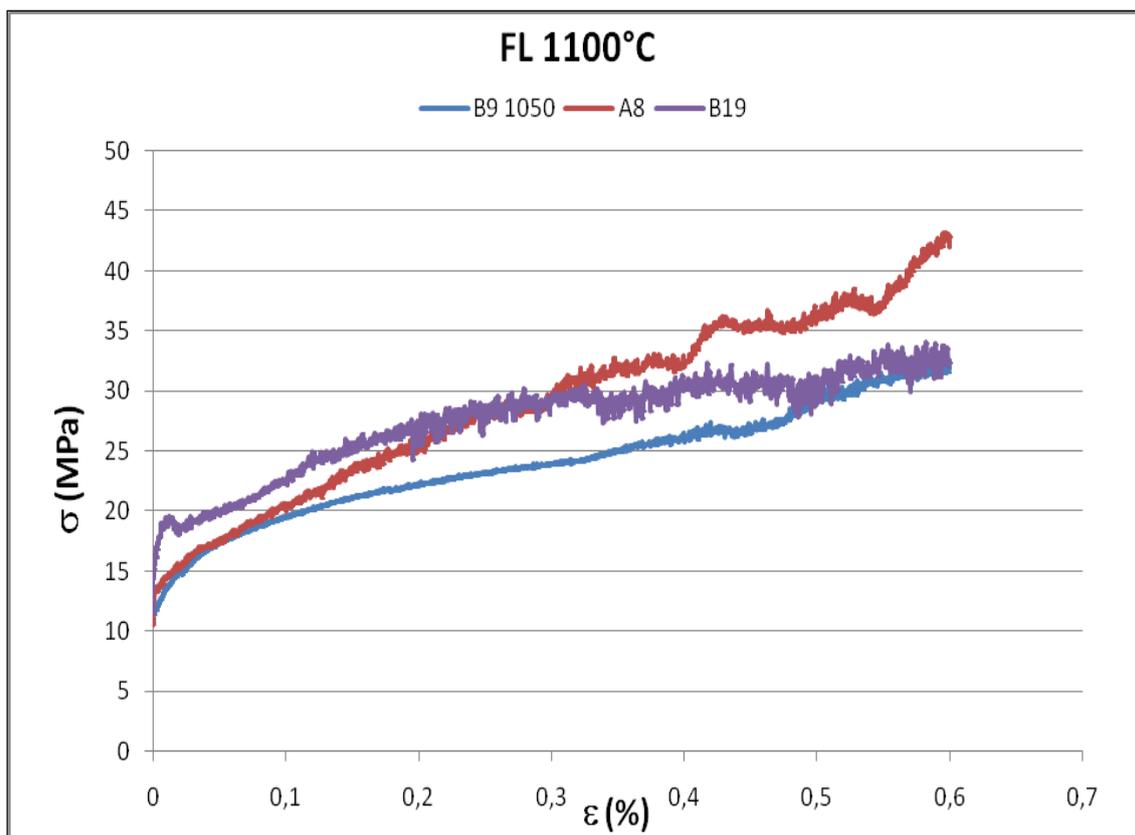


Figura 127 Curva σ - ϵ NiCoCrAlYTa; prova di flessione a 1100°C.

I dati riportati nella tabella 11 mostrano che le proprietà del materiale (modulo elastico, carico di snervamento e carico di rottura) aumentano passando da temperatura ambiente a 600°C; questo effetto può essere giustificato considerando gli effetti della densificazione indotta dall'esposizione in temperatura. Sia a 600 °C che a temperatura ambiente il comportamento del materiale è fragile; le due curve sono confrontabili fra loro e non si notano strani andamenti anomali.

L'intervallo di temperatura 600 - 750°C, come mostrano dati e grafici sopra riportati, è quello in cui nel materiale si ha la transizione fragile - duttile; infatti le curve $\sigma - \epsilon$ oltre i 600°C mostrano una evidente deformazione plastica del materiale.

All'aumentare delle temperatura della prova, quindi 750°C, 900°C, 1100°C, le proprietà del materiale vanno degradandosi; si registrano moduli elastici molto più bassi se confrontati con quelli che si hanno a 600°C.

I grafici 125-127 mostrano un'evidente deformazione plastica del materiale; il fenomeno può essere spiegato considerando le variazioni dei meccanismi di deformazione con la temperatura; avendo fornito (in forma termica) energia al campione c'è la possibilità di aver

attivato nuovi sistemi di scorrimento, fenomeni di climb delle dislocazioni e meccanismi di deformazione legati a fenomeni diffusivi.

I campioni testati a RT e a 600°C sono stati portati fino a rottura, mentre per tutti gli altri campioni la prova è stata interrotta non appena il provino ha toccato la parte inferiore del porta campioni (massima deformazione possibile per il sistema di prova).

Come esempio si riportano le immagini dei campioni testati a 600°C e a 900°C così da poterne apprezzare il differente comportamento.

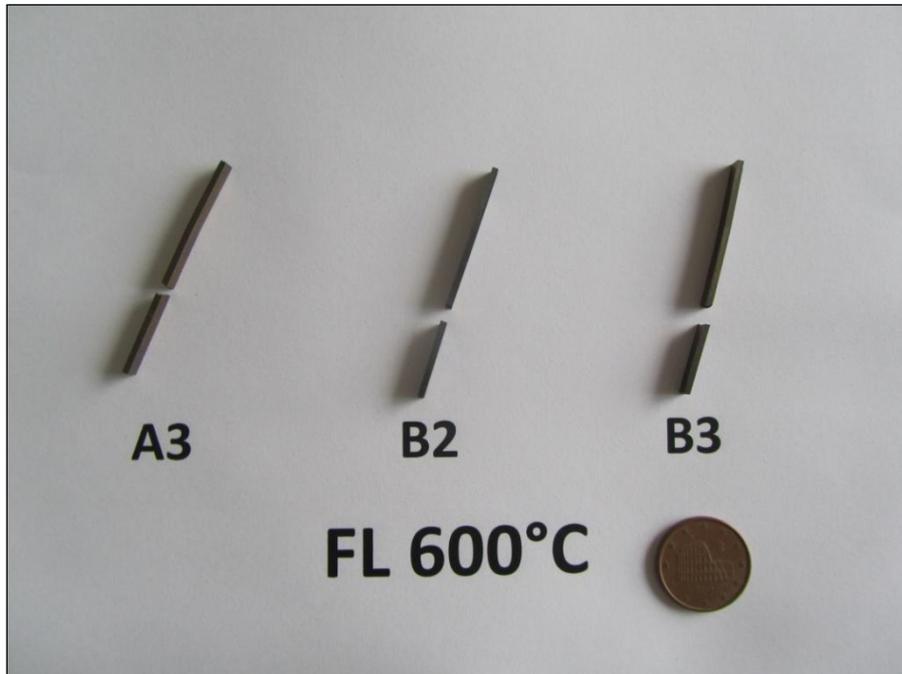


Figura 128 Campioni testati a flessione a 600°C

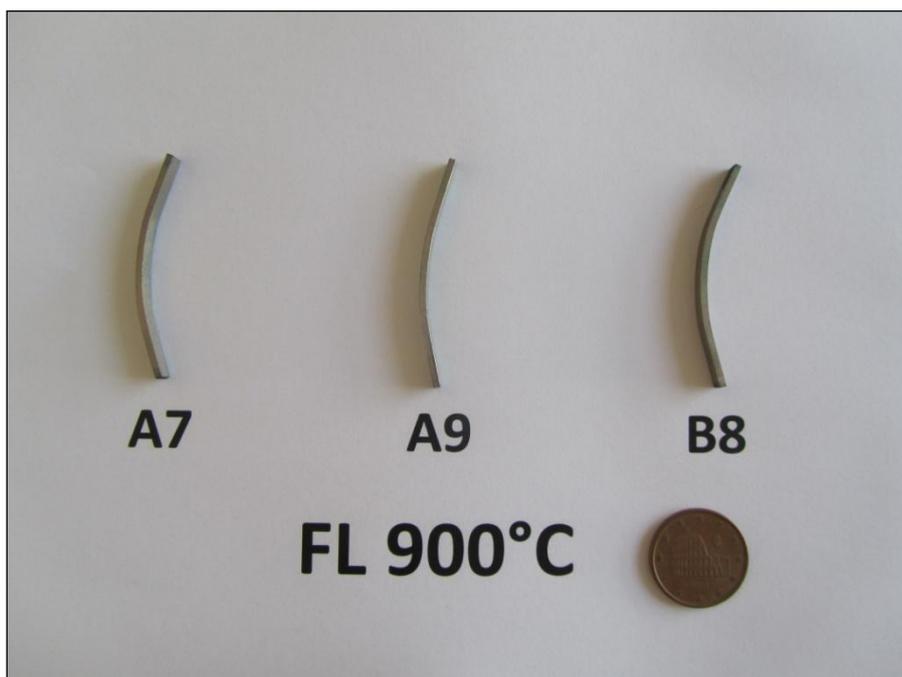


Figura 129 Campioni testati a 900°C

5.2 Prove di flessione su campioni trattati termicamente

Le prove effettuate dopo il trattamento termico hanno lo scopo di valutare le modifiche delle proprietà meccaniche indotte dalle reali condizioni di utilizzo, ovvero dopo ore di esposizione ad alta temperatura e in atmosfera ossidante.

Tre differenti lotti di campioni sono stati esposti a 1100 °C in aria per 100, 200 e 300 ore.

La figura 130 mostra i diciotto campioni preparati in forno prima dell'esposizione a 1100°C.

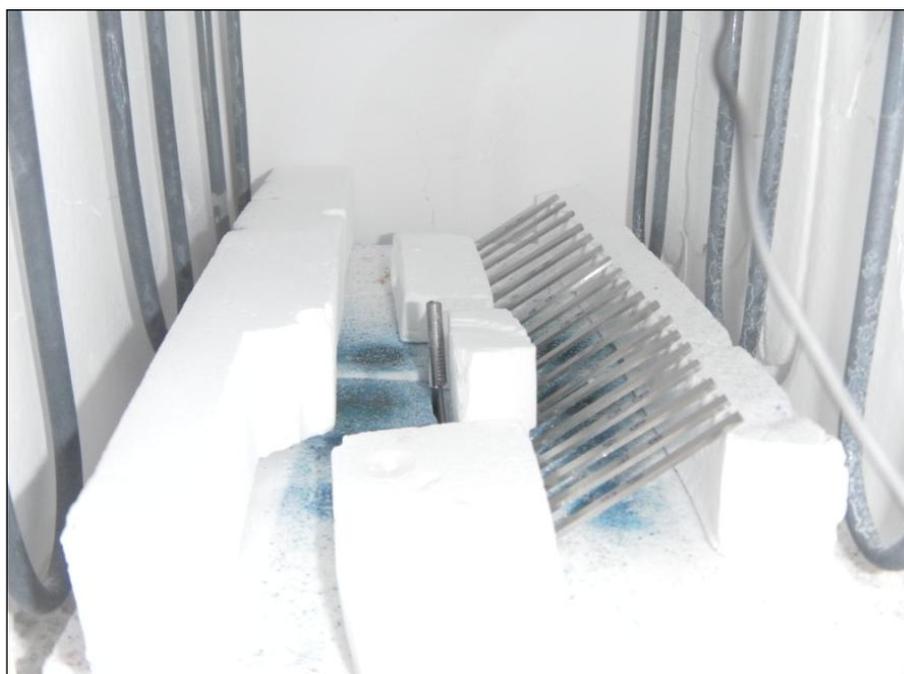


Figura 130 Campioni preparati per il trattamento termico

I 18 campioni sottoposti a trattamento termico sono stati testati a flessione utilizzando la macchina Zwick-Roll Z 2.5 precedentemente descritta.

I campioni sono stati testati sia a temperatura ambiente che a 1100°C così da poter valutare le modifiche indotte dal trattamento termico in termini di modulo elastico, carico di rottura e carico di snervamento.

La tabella 13 riassume i risultati ottenuti dalle prove condotte a temperatura ambiente, mentre la tabella 14 i risultati della prova fatta a 1100°C: sono stati calcolate media e deviazione standard per ciascuna delle grandezze di interesse.

Campione	T di test (°C)	Trattamento termico (h)	E (GPa)	σ rottura (MPa)	σ_y (MPa)
B16	RT	100	180,3	1009,9	1009,9
B17	RT	100	181,7	1004,8	963,0
B18	RT	100	176,8	1084,6	972,6
Media			179,6	1033,1	981,8
Deviazione standard			2,5	44,7	24,8
B10	RT	200	187,4	1124,1	993,1
B11	RT	200	185,5	1167,1	982,9
B12	RT	200	187,4	1161,6	1030,6
Media			186,8	1150,9	1002,2
Deviazione standard			1,1	23,4	25,1
A13	RT	300	184,8	1236,1	998,2
A14	RT	300	171,2	1117,8	1044,4
A15	RT	300	190,9	1117,6	973,6
Media			182,3	1157,2	1005,4
Deviazione standard			10,1	68,3	35,9

Tabella 13 Modulo di Young, carico di rottura, carico di snervamento dei campioni testati a RT e sottoposti a 100, 200, 300 h di trattamento termico.

Campione	T di test (°C)	Trattamento termico (h)	E (GPa)	σ_y (MPa)
B13	1100	100	22,7	34,1
B14	1100	100	12,9	45,4
B15	1100	100	14,2	49,7
Media			16,6	43,1
Deviazione standard			5,3	8,1
A17	1100	200	18,4	36,8
A18	1100	200	23,3	34,9
A19	1100	200	21,3	42,5
Media			21,0	38,1
Deviazione standard			2,5	3,9
A11	1100	300	26,2	52,4
A12	1100	300	30,5	45,8
A16	1100	300	21,8	54,5
Media			26,2	50,9
Deviazione standard			4,3	4,5

Tabella 14 Modulo di Young, carico di rottura, carico di snervamento dei campioni testati a 1100°C e sottoposti a 100, 200, 300 h di trattamento termico.

I grafici che seguono mostrano le curve sforzo - deformazione relative alle prove fatte sui campioni trattati termicamente.

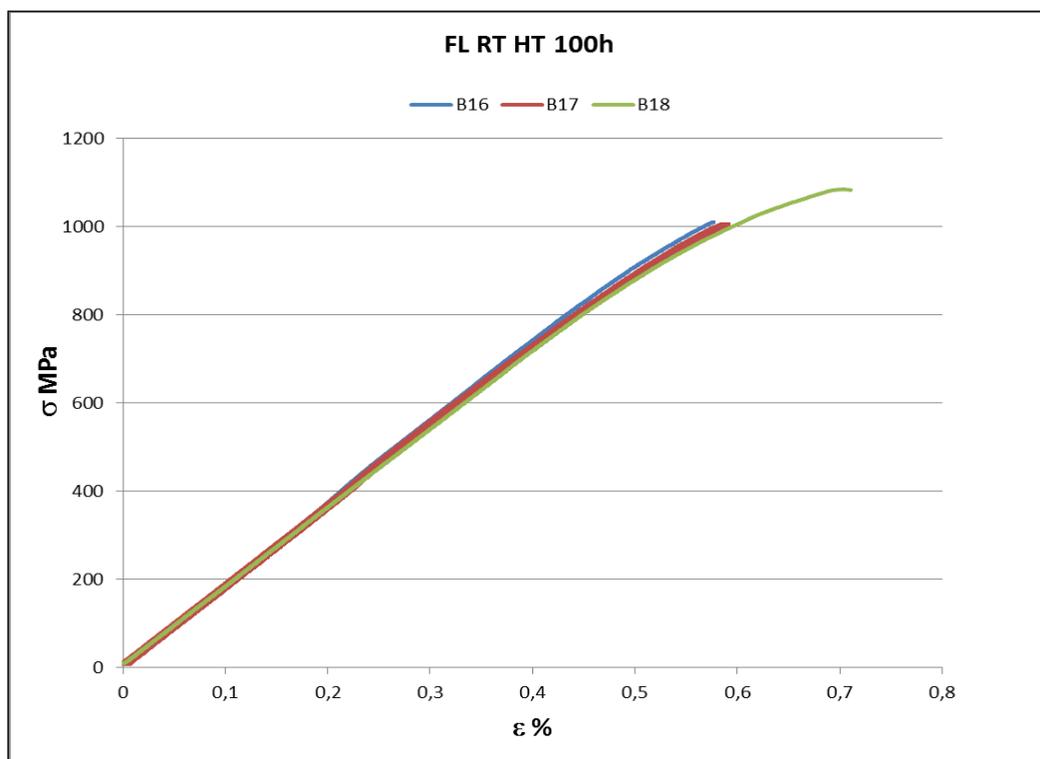


Figura 131 Curva σ - ϵ NiCoCrAlYTa; prova di flessione a RT HT 100h.

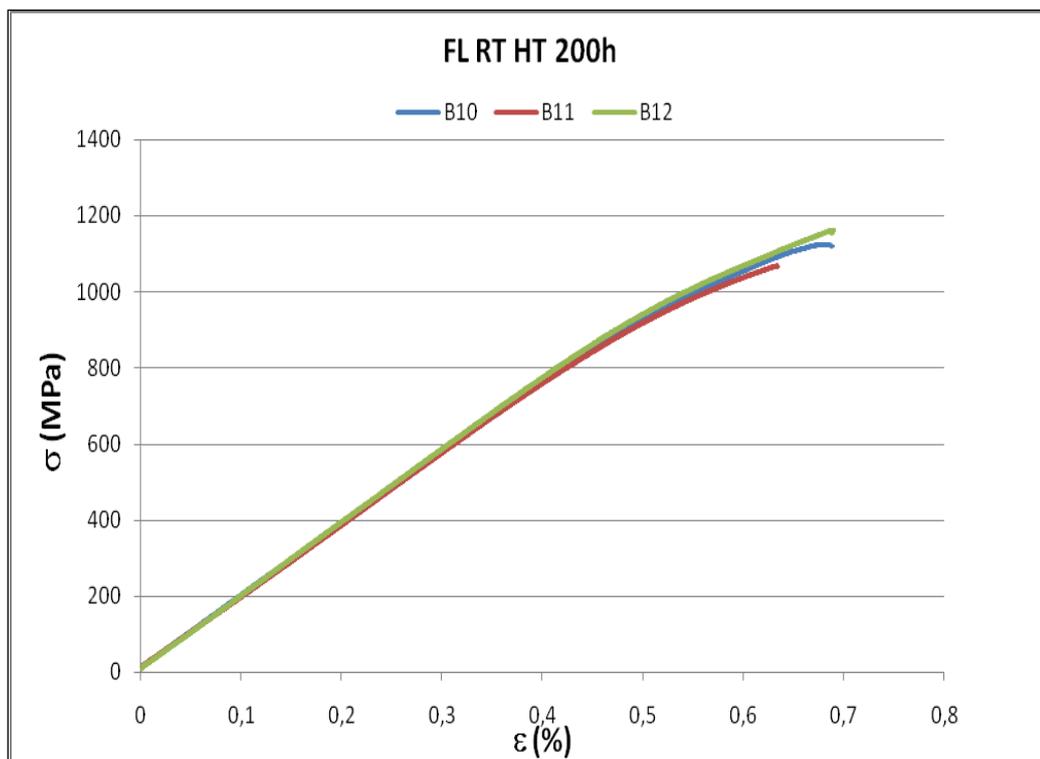


Figura 132 Curva σ - ϵ NiCoCrAlYTa; prova di flessione a RT HT 200h.

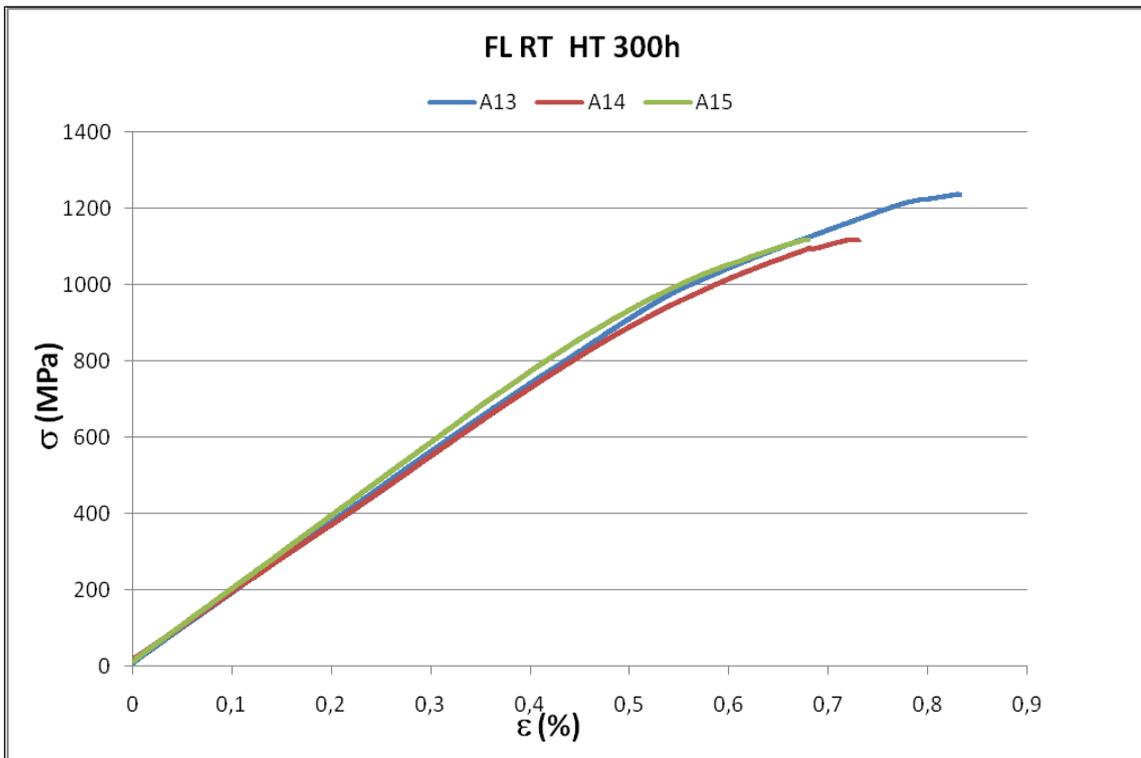


Figura 133 Curva σ - ϵ NiCoCrAlYTa; prova di flessione a RT HT 300h.

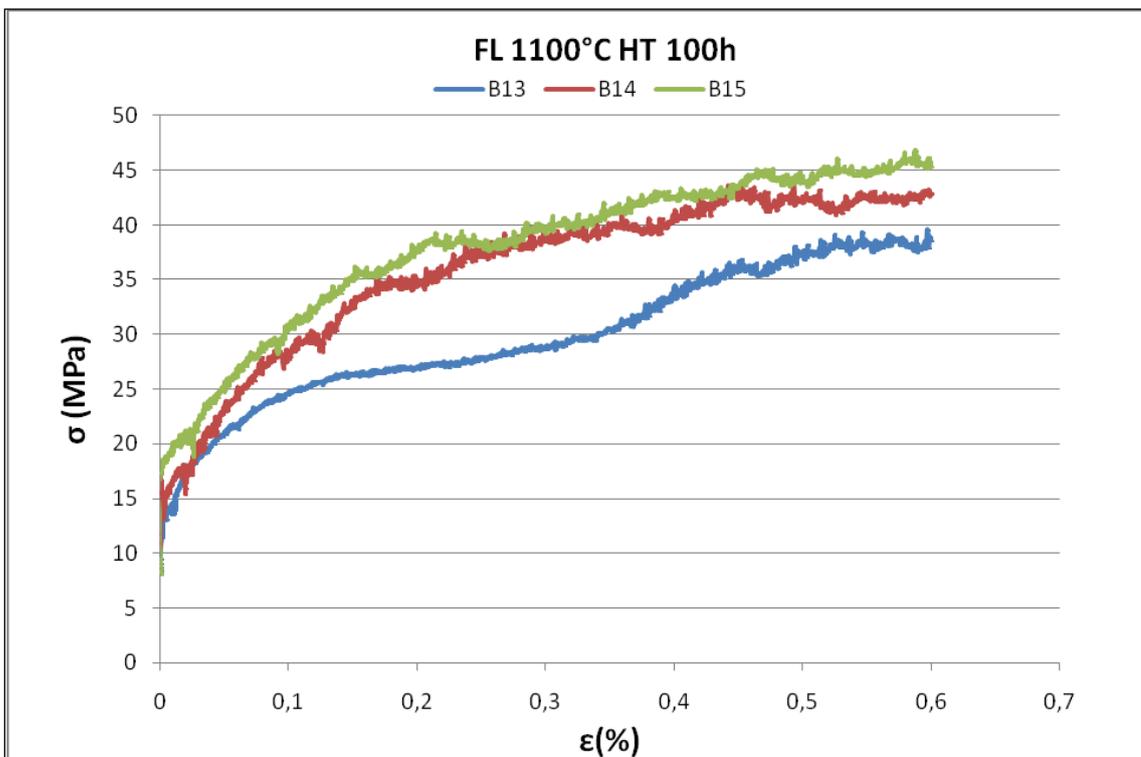


Figura 134 Curva σ - ϵ NiCoCrAlYTa; prova di flessione a 1100°C HT 100h.

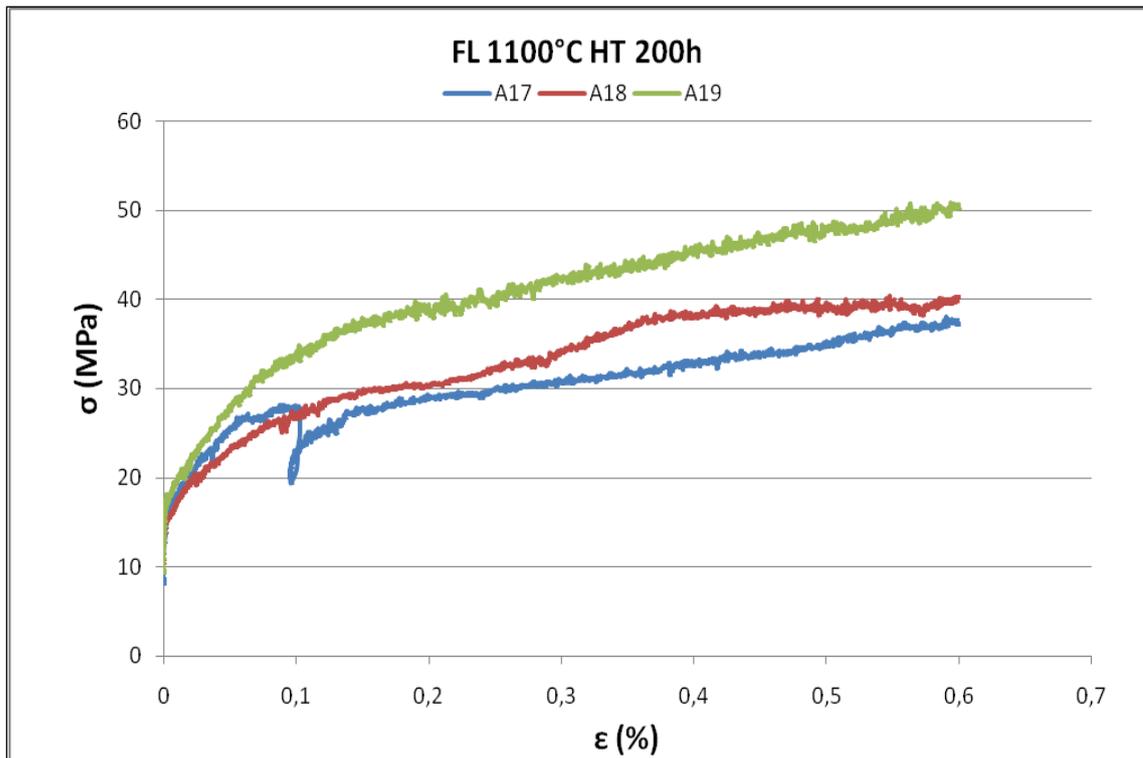


Figura 135 Curva σ - ϵ NiCoCrAlYTa; prova di flessione a 1100°C HT 200h.

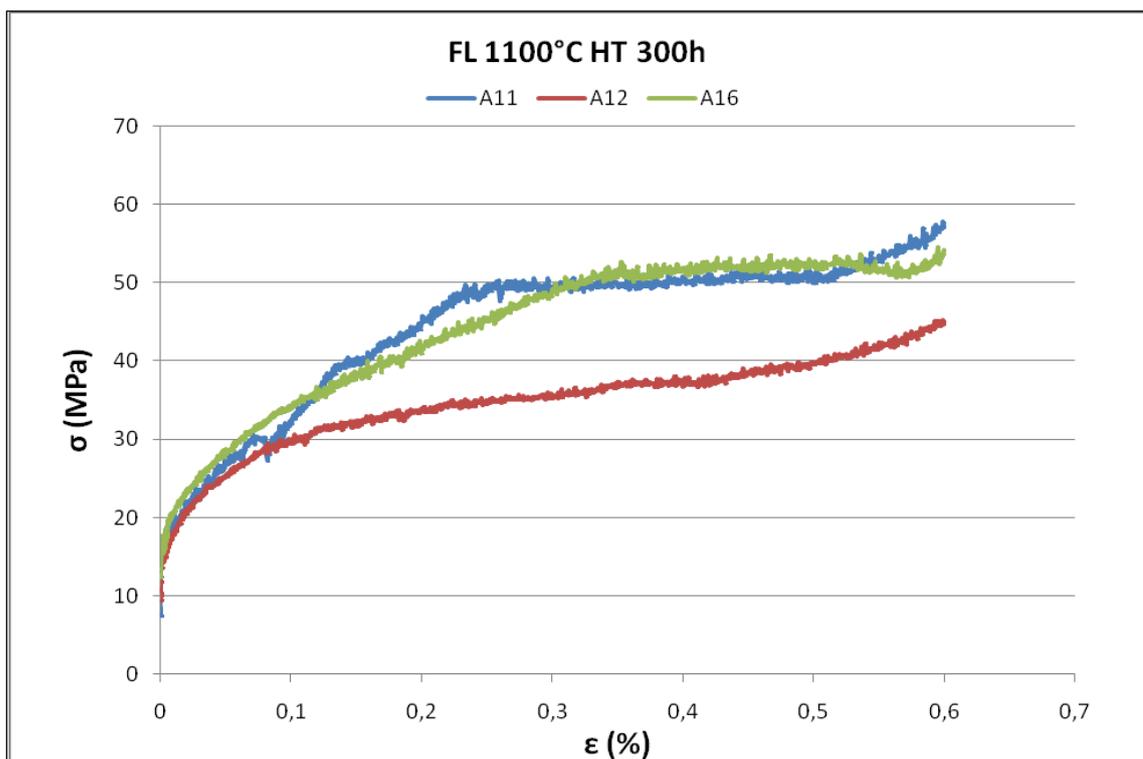


Figura 136 Curva σ - ϵ NiCoCrAlYTa; prova di flessione a 1100°C HT 300h.

Come prevedibile, i campioni testati a temperatura ambiente mostrano un comportamento fragile mentre i campioni testati a 1100°C vanno incontro ad evidente plasticizzazione.

I campioni trattati termicamente e poi testati a temperatura ambiente mostrano un sensibile incremento di proprietà meccaniche rispetto agli omologhi campioni non trattati termicamente.

I dati riportati in tabella 13 mostrano inoltre che fra 200 e 300 ore di trattamento ad elevate temperature non sono riscontrabili notevoli differenze nel valore dei moduli elastici, dei carichi di snervamento e di rottura. Si può notare però come fra 100 ore e 200-300 ore di trattamento si abbia un non trascurabile aumento delle proprietà meccaniche dei campioni testati a RT.

I campioni testati a 1100°C mostrano a queste temperature una drastica riduzione delle proprietà meccaniche; tuttavia anche in questo caso si nota come all'aumentare del tempo di trattamento ad alta temperatura le proprietà del materiale aumentino anche se non in maniera significativa (tabella 14).

5.3 Sintesi e confronto dei risultati

È interessante fare un confronto fra i campioni trattati e quelli non trattati termicamente: i grafici che seguono confrontano i risultati ottenuti nella prova condotta a temperatura ambiente.

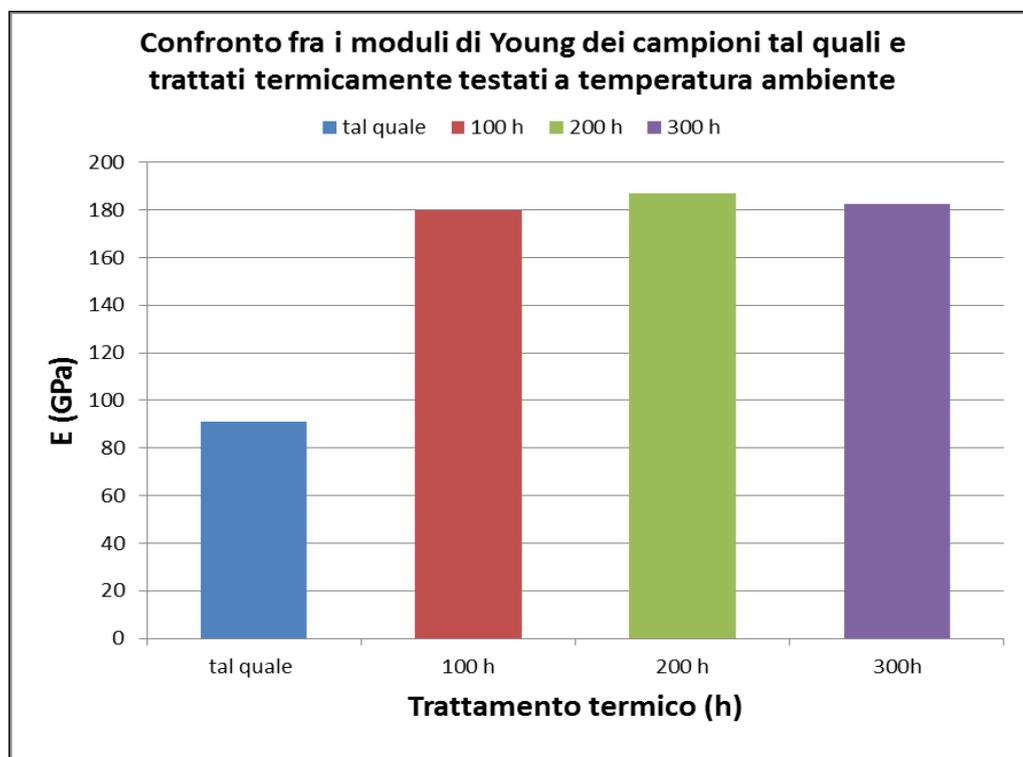


Figura 137 Confronto fra i moduli di Young dei campioni tal quali e trattati termicamente.

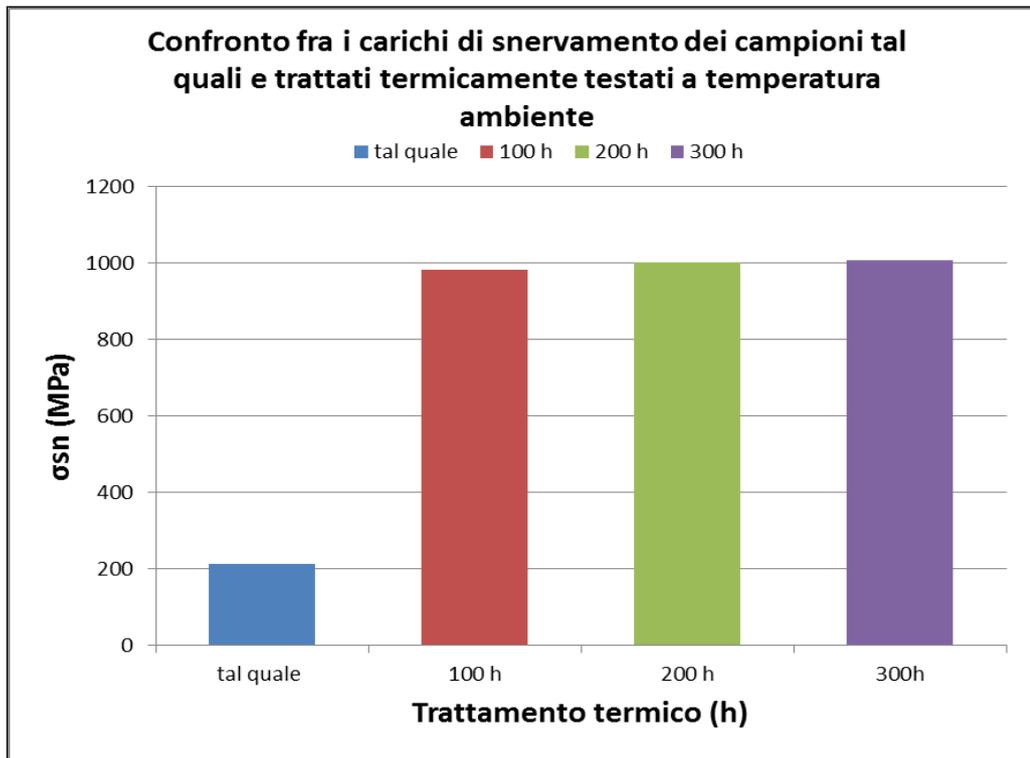


Figura 138 Confronto fra i carichi di snervamento dei campioni tal quali e trattati termicamente.

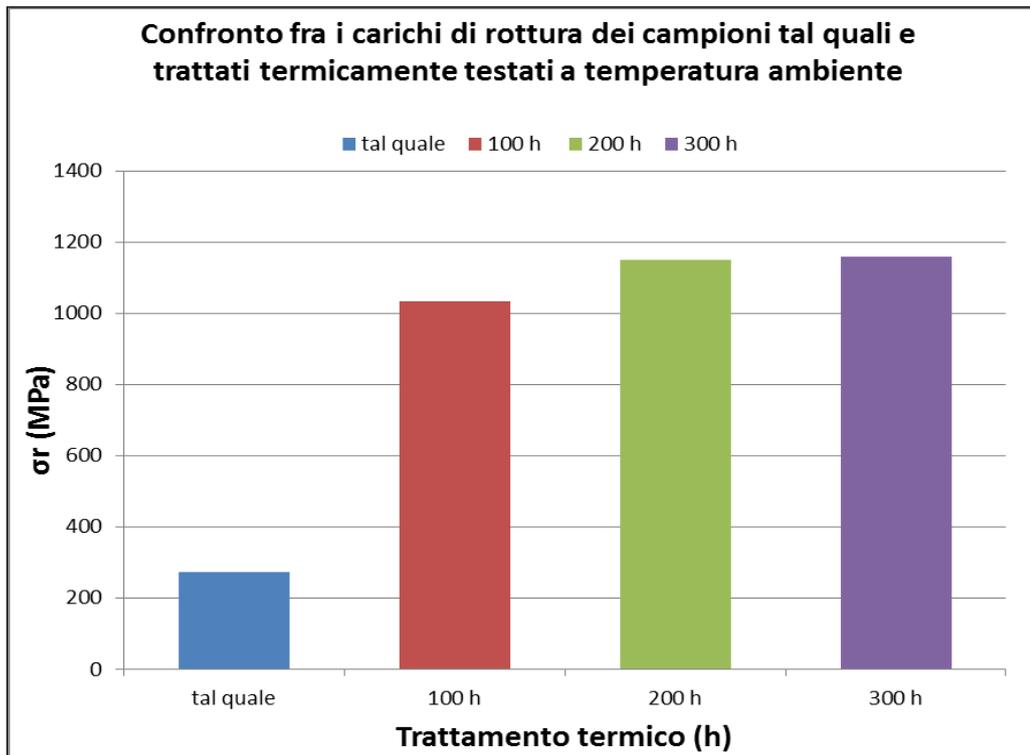


Figura 139 Confronto fra i carichi di rottura dei campioni tal quali e trattati termicamente.

I trattamenti termici permettono di raddoppiare il modulo elastico, quindi la rigidità del materiale, e di aumentare il carico di snervamento e di rottura del materiale anche del 300%:

grazie al trattamento termico si ha un effetto di sinterizzazione che porta ad una densificazione della microstruttura e quindi a migliori proprietà meccaniche.

Tale ipotesi è confermata dalle misure di porosità effettuate analizzando con analisi di immagine le micrografie ottiche dei campioni trattati termicamente e non.

La figura 140 mostra un esempio di misura di porosità con analisi di immagine.

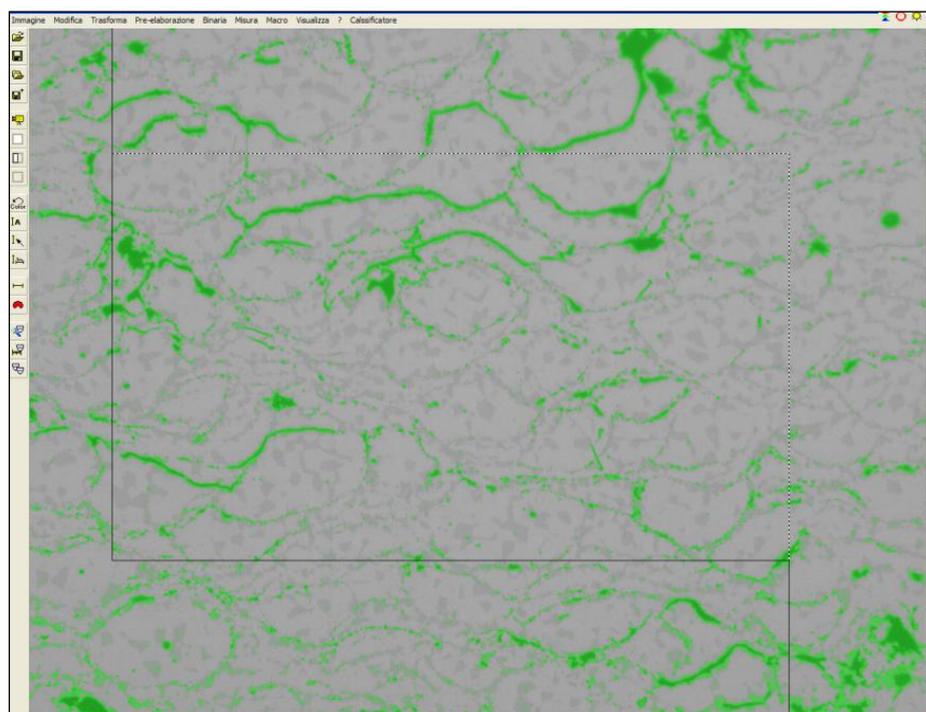


Figura 140 Esempio di misura di porosità con software di analisi di immagine

Sono state calcolate le porosità dei rivestimenti tal quali e sottoposti a trattamento termico per 100, 200, 300 h a 1100°C; per ogni campione sono state effettuate 30 misure. La tabella 15 mostra i risultati delle misurazioni.

Trattamento termico	Porosità (%)	Deviazione standard (%)
Tal quale	10,48 %	0,25
100 h	5,13 %	0,36
200 h	3,88 %	0,51
300 h	2,38 %	0,43

Tabella 15 Dati relativi alla porosità

I dati mostrano come il valore di porosità diminuisca drasticamente all'aumentare delle ore di trattamento termico. Questo effetto è senz'altro da attribuire ad un meccanismo di sinterizzazione ad elevata temperatura.

Il secondo confronto compara il comportamento meccanico a 1100°C di campioni trattati termicamente e non.

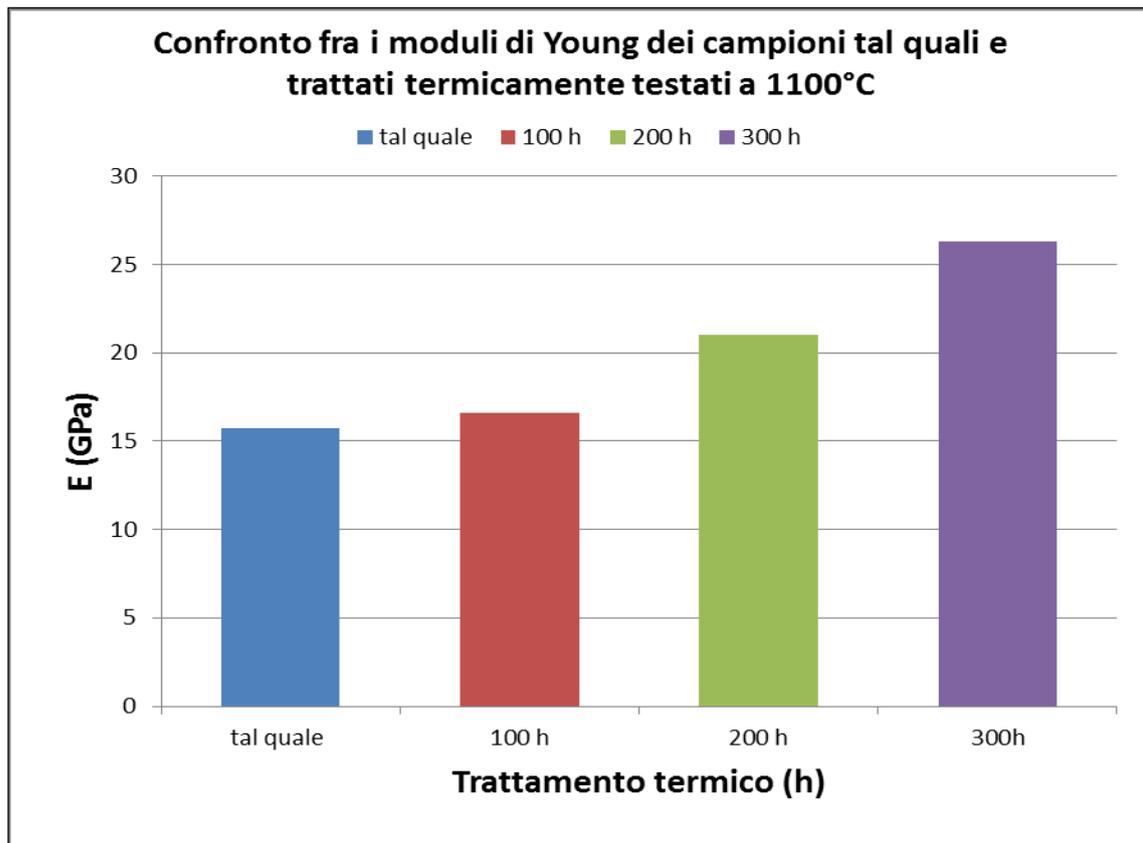


Figura 141 Confronto fra i moduli di Young dei campioni tal quali e trattati termicamente.

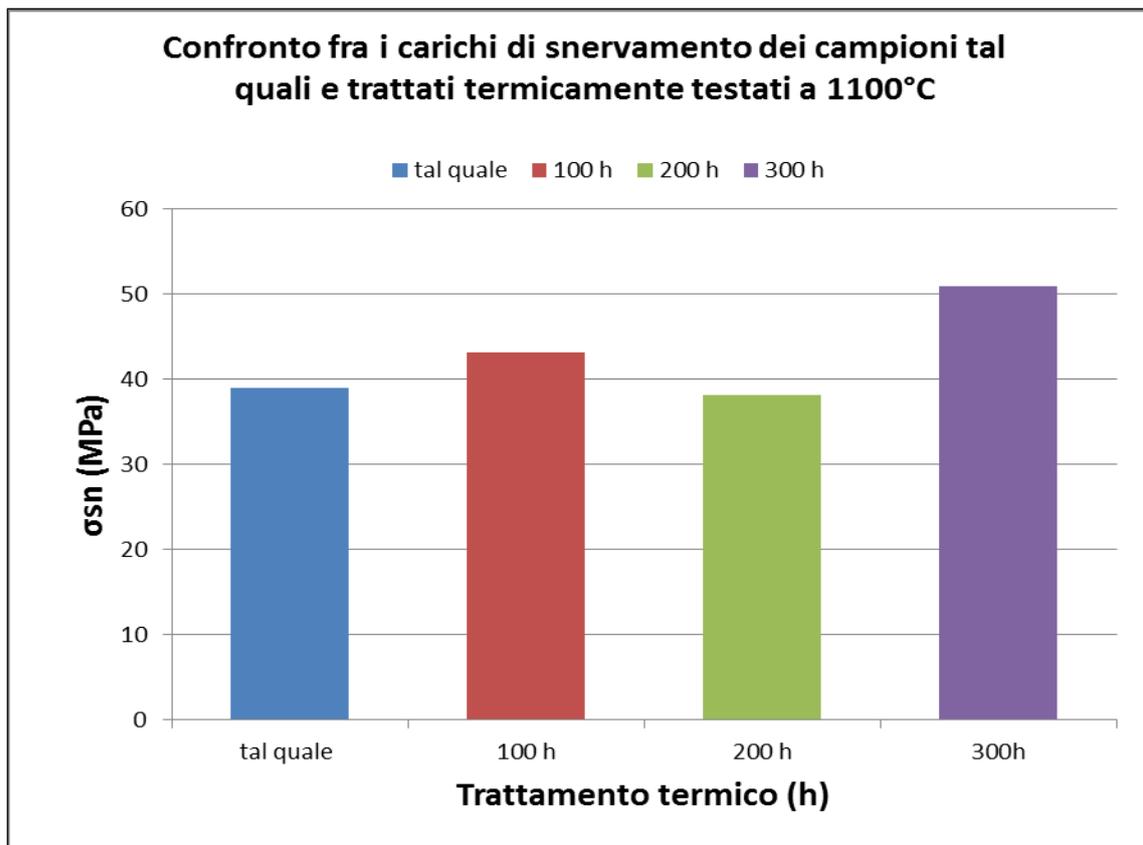


Figura 142 Confronto fra i carichi di snervamento dei campioni tal quali e trattati termicamente.

La figura 143 mostra come il trattamento termico incrementi il modulo elastico del materiale, anche se l'effetto non è evidente come quello mostrato dai campioni testati a temperatura ambiente.

Per il limite di snervamento invece non si osserva un trend altrettanto definito: i valori sono fra loro molto simili e solo il campione esposto per 300 h mostra un apprezzabile incremento del carico di snervamento; in questo caso i fenomeni di plasticizzazione sembrano essere influenzati in maniera preponderante dall'elevata temperatura di prova (1100°C) piuttosto che dall'evoluzione microstrutturale legata ai fenomeni di densificazione.

6. Modello FEM di pala di turbina con TBC

L'attività descritta nel presente capitolo riguarda lo sviluppo di un modello agli elementi finiti di una paletta di turbina volto a simulare lo stato di stress indotto dall'ossidazione del bond coat e dalle sollecitazioni termomeccaniche presenti nel sistema TBC. In particolare sono stati analizzati gli sforzi all'interfaccia top coat/TGO poiché proprio in queste zone si innescano preferenzialmente i meccanismi di danneggiamento che poi portano al cedimento del sistema TBC.

I modelli sviluppati implementano e simulano le due diverse cinetiche di ossidazione osservate nel capitolo 4 così da poter confrontare direttamente lo stato tensionale indotto dall'accrescimento del TGO nei sistemi con e senza allumina PVD.

6.1 Descrizione del modello geometrico

La paletta di turbina è soggetta essenzialmente a sforzi termomeccanici dovuti a:

- Gradienti termici ed ai diversi coefficienti di dilatazione termica lungo lo spessore della TBC;
- Tensioni causate dall'accrescimento del TGO;
- Carichi aerodinamici legati all'interazione con i gas caldi;
- Forza centrifuga legata alla rotazione della girante.

Numerosi studi hanno confermato che i primi due fenomeni (in particolare la crescita del TGO) sono le cause principali di distacco della barriera termica; nel modello, per semplificazione, non sono stati presi in considerazione i carichi aerodinamici e le accelerazioni centrifughe. Sono inoltre trascurati gli effetti dovuti al cambiamento di fase dei materiali, ai fenomeni di sinterizzazione e al creep (scorrimento viscoso a caldo).

Il codice FEM utilizzato per la simulazione è ABAQUS 6.8 mentre per compilare le subroutine è stato usato l'Intel Fortran Compiler 9.1.

Gli spessori del top coat e del bond coat utilizzati nel modello sono rispettivamente di 400 μm e 100 μm mentre i materiali utilizzati per definire le proprietà termo-meccaniche sono la YSZ, il NiCoCrAlY-Ta e la superlega CMSX-4. Per quanto riguarda lo spessore del TGO si è partiti da un valore di 0,5 μm al tempo $\tau = 0$ ed è stato simulato il suo accrescimento fino ad arrivare a valori critici per il cedimento della TBC (3-5-7 μm). Infine, nel modello che prevedeva la

presenza di allumina PVD, è stato inserito un ulteriore strato di $2,51 \mu\text{m}$ relativo proprio all' Al_2O_3 depositata.

Data l'estrema difficoltà del problema affrontato, per il modello geometrico e le condizioni al contorno della paletta di turbina si è fatto riferimento ad un articolo di K. B. Cassie [41] relativo ad un campione in scala di una paletta di primo stadio del motore SMR-95 del MIG-29 (figura 143).

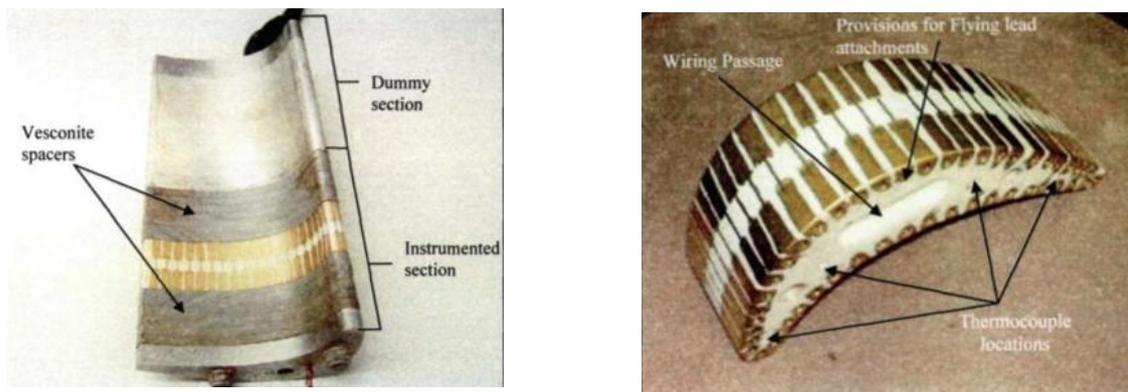


Figura 143 Paletta di turbina usata nel lavoro sperimentale di K.B. Cassie.

Purtroppo nel lavoro preso in esame non è descritta la geometria dei condotti di raffreddamento: a tale scopo per il modello proposto è stata utilizzata la geometria dei condotti interni descritta nel brevetto US Patent 7950903.

Le figure che seguono mostrano il disegno 2D ed il modello 3D della paletta utilizzata nella simulazione.

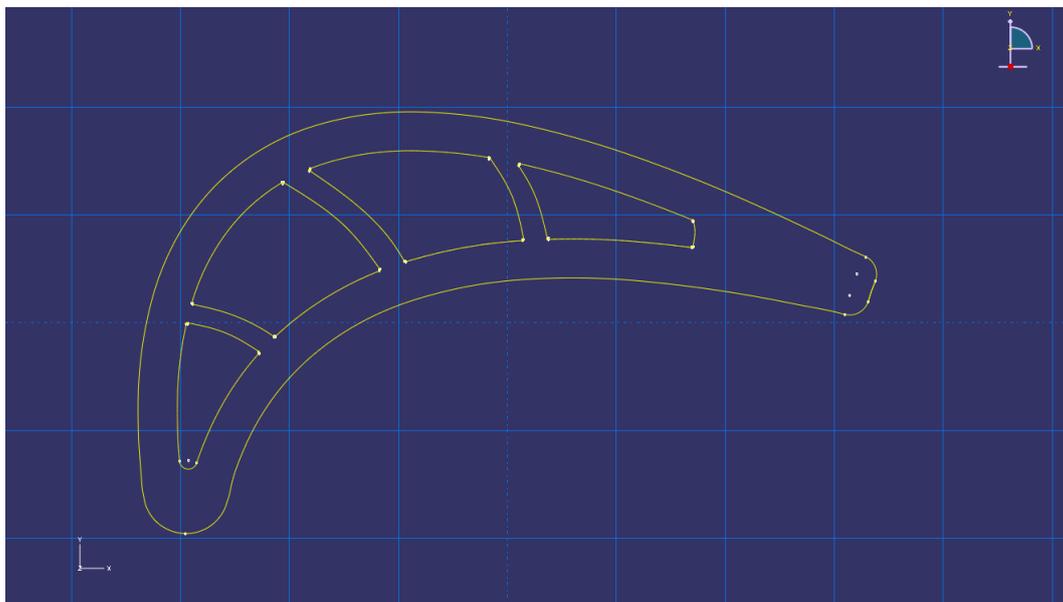


Figura 144 Geometrica della paletta e dei canali di raffreddamento.

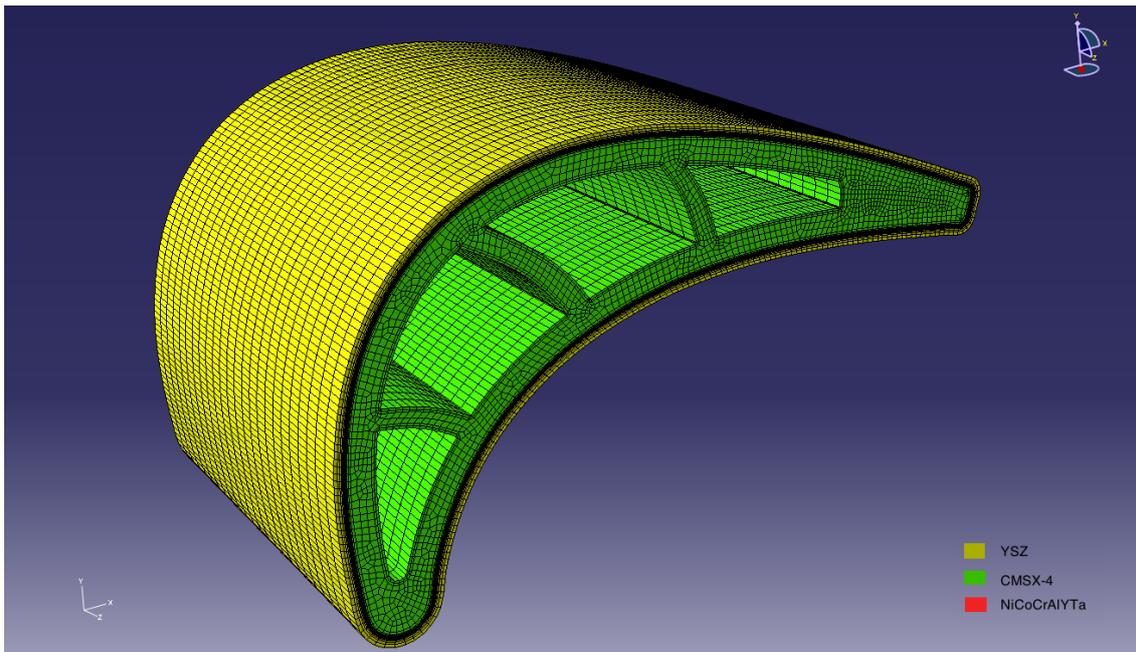


Figura 145 Modello 3D completo.

6.2 Condizioni al contorno

In un corpo che scambia calore per convezione con un gas esterno si genera un campo termico dipendente dalla geometria, dalle proprietà dei materiali di cui è composto il corpo stesso e dalle condizioni del gas che lo avvolge. Per questo motivo è stata imposta una condizione di scambio termico convettivo assegnando l'andamento del coefficiente di scambio termico sia lungo il profilo della paletta che sulla superficie esterna dei canali di raffreddamento e le relative temperature dei gas in gioco in modo da permettere al sistema, partendo da una condizione isoterma iniziale di 300 K, di evolvere fino al raggiungimento dell'equilibrio termico.

Di seguito sono riportate le condizioni utilizzate per la parete esterna e per la superficie dei condotti interni di raffreddamento.

Parete esterna

Sono state utilizzati come condizioni al contorno i dati sperimentali riportati nel già citato lavoro di K. B. Cassie [41].

Le condizioni sperimentali del gas e le dimensioni caratteristiche della paletta sono riportate in tabella 16.

Grandezza	Inlet	Outlet
Velocità relativa dei gas [m/s]	410.46	612.72
Pressione statica [kPa]	796.89	603.5
Temperatura statica [K]	1304.5	1216.1
n. Mach relativo	0.581	0.8997
n. Reynolds relativo	597713	756284
Angolo di incidenza flusso [°]	38.4	28.6
Chord [mm]	33.27	N/A
Pitch [mm]	21.33	N/A
$T_{wall}/T_{freestream}$	0.86	N/A

Tabella 16 Condizioni sperimentali del gas e dimensioni caratteristiche della paletta

Per quanto riguarda il coefficiente di scambio termico, in figura 146 è riportato l'andamento ottenuto sperimentalmente nel citato lavoro [41].

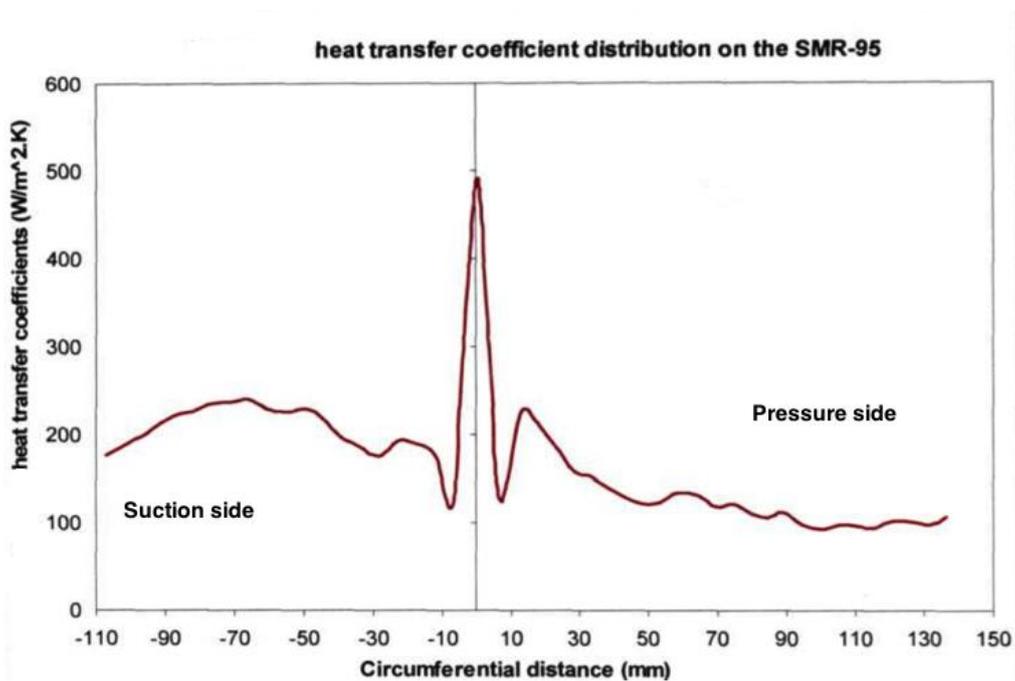


Figura 146 Andamento sperimentale del coefficiente di scambio termico

Questo andamento fa riferimento a una paletta con una geometria uguale a quella del modello implementato nel presente lavoro ma con un sistema TBC probabilmente differente.

L'andamento sperimentale del coefficiente di scambio termico (h) è stato interpolato per via numerica così da poter essere inserito nel modello come funzione dipendente dall'ascissa

curvilinea del profilo della pala; in fig. 147 è mostrato l'andamento approssimato di h inserito nel modello.

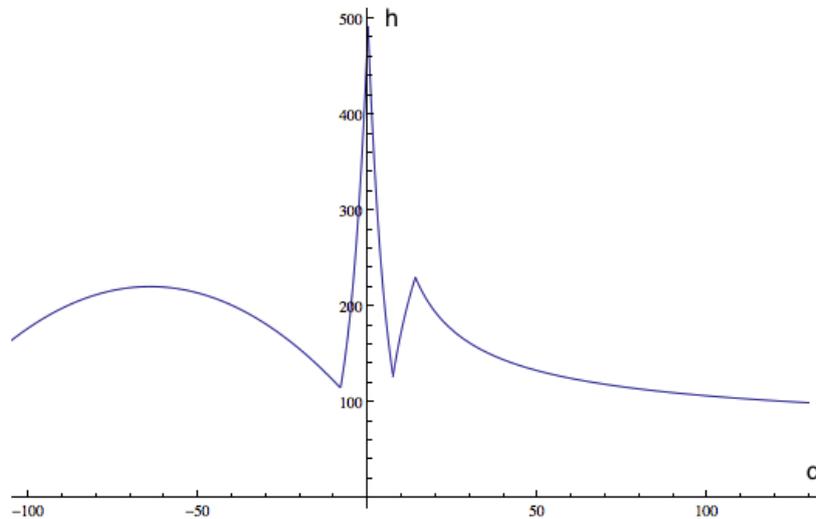


Figura 147 Grafico delle equazioni che approssimano l'andamento del coefficiente di scambio termico

L'espansione lungo il profilo della paletta e il relativo raffreddamento del flusso lungo il profilo non sono stati considerati nel modello; è stata quindi imposta una temperatura del gas costante su tutto il profilo.

Parete dei condotti di raffreddamento

Per la temperatura ed il coefficiente di scambio termico nei condotti di raffreddamento (900 K e $2000 \text{ W/m}^2\text{K}$) sono stati utilizzati valori di letteratura [42].

6.3 Proprietà dei materiali

Considerando le elevate temperature che si raggiungono durante la simulazione, è opportuno esprimere le proprietà termo-meccaniche dei materiali in funzione della temperatura stessa. Il codice di calcolo si ricava l'andamento di una certa proprietà al variare della temperatura interpolando linearmente i valori assegnati per temperature diverse.

Essendo alle temperature in oggetto possibili le deformazioni plastiche del top coat e soprattutto del bond coat, sono state considerate sia per zirconia che per il NiCoCrAlYTa proprietà meccaniche elasto-plastiche (quindi non lineari) dipendenti dalla temperatura.

I moduli di Young, gli sforzi di plasticizzazione e i coefficienti di scambio termico della YSZ sono stati ricavati sperimentalmente nel Laboratorio di Ingegneria dei Materiali e delle Superfici del dipartimento ICMA dell'università "La Sapienza" di Roma e riportati in un precedente lavoro di tesi [43]; per le proprietà meccaniche dei rivestimenti NiCoCrAlY-Ta sono stati utilizzati i dati ottenuti nel presente lavoro sperimentale e riportati nel capitolo 5. Per i restanti dati sono utilizzati valori di letteratura [44].

Di seguito sono riportate le tabelle con i dati utilizzati nella simulazione:

Proprietà della barriera termica (YSZ)

Densità: 6100 Kg/m³.

Conducibilità termica [W/m K]	Temperatura [K]
1,45993	337
1,27414	499
1,09495	683
1,01463	879
0,99735	1082
1,03192	1285
1,0126	1386
0,95465	1435
1,20678	1643
Calore specifico [J/(kg K)]	Temperatura [K]
490	298
550	473
590	773
640	1273
660	1473
Coefficiente di dilatazione termica (1/K)	Temperatura [K]
0,000009140	323
0,000008830	523
0,000007815	723
0,000008625	923
0,000009145	1123
0,000009425	1323
0,000008875	1523
0,000008400	1603

Tabella 17 Proprietà termiche della barriera termica YSZ.

Modulo elastico [GPa]	Coefficiente di Poisson	Temperatura [K]
13,7375	0,3	293
11,575	0,3	773
36,3425	0,3	1273
6,7444	0,3	1773
Yield stress [MPa]	Equivalent plastic strain	Temperatura [K]
16	0	773
28,37	0,00034735	773
15	0	1273
30	0,00015539	1273
44,35	0,00060292	1273
9	0	1773
15	0,00051047	1773
19	0,00195625	1773
27	0,0141648	1773
28,5	0,0290767	1773
25	0,0401856	1773

Tabella 18 Proprietà meccaniche della barriera termica.

Proprietà del substrato (CMSX-4)

Densità: 8753 Kg/m³.

Modulo elastico [GPa]	Coefficiente di Poisson	Temperatura [K]
137	0,3	298
136	0,3	373
134	0,3	473
127	0,3	573
125	0,3	673
122	0,3	773
120	0,3	873
116	0,3	973
109	0,3	1073
102	0,3	1173
94	0,3	1273

Tabella 19 Proprietà meccaniche del substrato.

Conducibilità termica [W/m K]	Calore specifico [J/(kg K)]	Coefficiente di dilatazione termica [1/K]	Temperatura [K]
9,2	420	0,0000100	298
11,1	444	0,0000107	400
15	477	0,0000121	600
18,8	503	0,0000134	800
22,6	577	0,0000147	1000
24,5	586	0,0000154	1100
28,3	604	0,0000167	1300
31,2	617	-	1450
33,1	627	-	1550
33,6	-	-	1655

Tabella 20 Proprietà termiche del CMSX-4

Proprietà dell'allumina (TGO)

Densità: 4 g/cm³

Modulo elastico [GPa]	Coefficiente di Poisson	Coefficiente di dilatazione termica [1/K]	Temperatura [K]
400	0,23	0,00000713	293,15
390	0,23	0,00000765	573
380	0,24	0,00000799	773,15
370	0,24	0,00000823	973,15
355	0,25	0,00000861	1173,15
320	0,25	0,00000888	1373,15

Tabella 21 Proprietà meccaniche e termiche dell'allumina.

Proprietà NiCoCrAlY-Ta

Conducibilità termica: 7 W/m K;

Densità: 8000 Kg/m³.

Coefficiente di dilatazione termica [1/K]	Temperatura [°C]
0,0000123	20
0,0000126	50
0,0000131	100
0,0000143	300
0,0000151	500
0,0000159	700
0,0000174	900
0,0000202	1100

Tabella 22 Coefficiente di dilatazione termica del bond coat.

Per calcolare le proprietà elastiche e plastiche del NiCoCrAlY-Ta sono state utilizzate le curve sforzo-deformazione ottenute a diverse temperature e descritte nel cap.5.

L'andamento sperimentale delle curve è stato approssimato con modelli lineari a tratti.

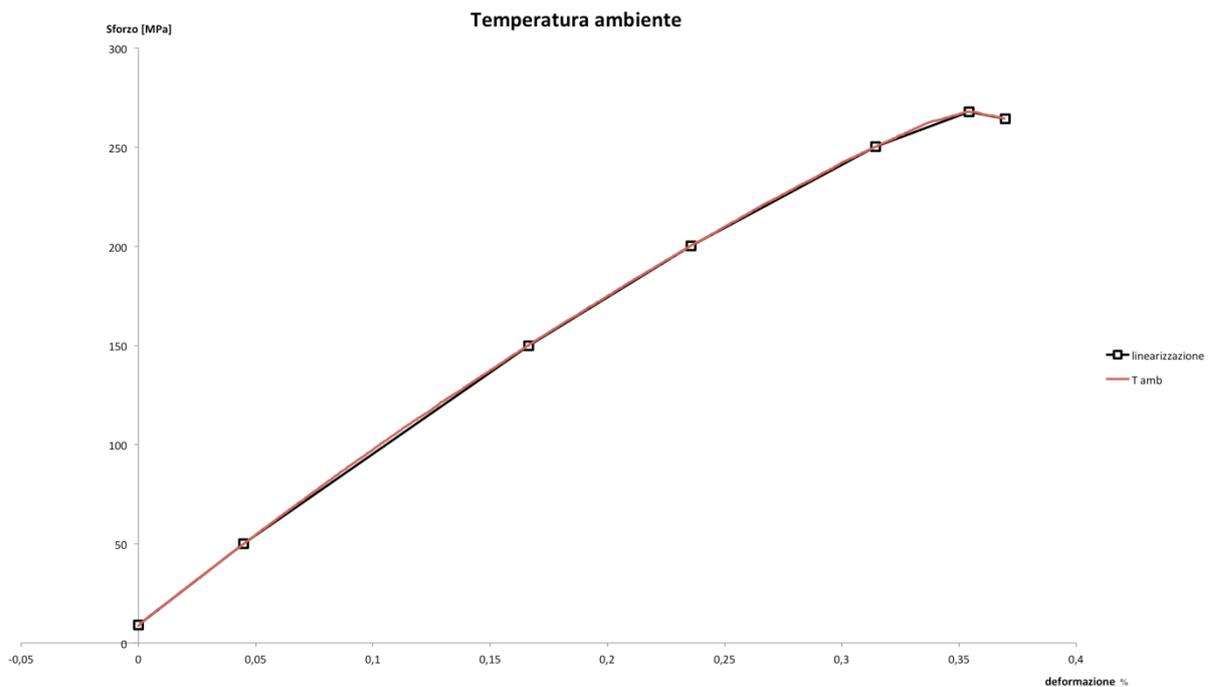


Figura 148 curva sforzo-deformazione a temperatura ambiente del NiCoCrAlYTa

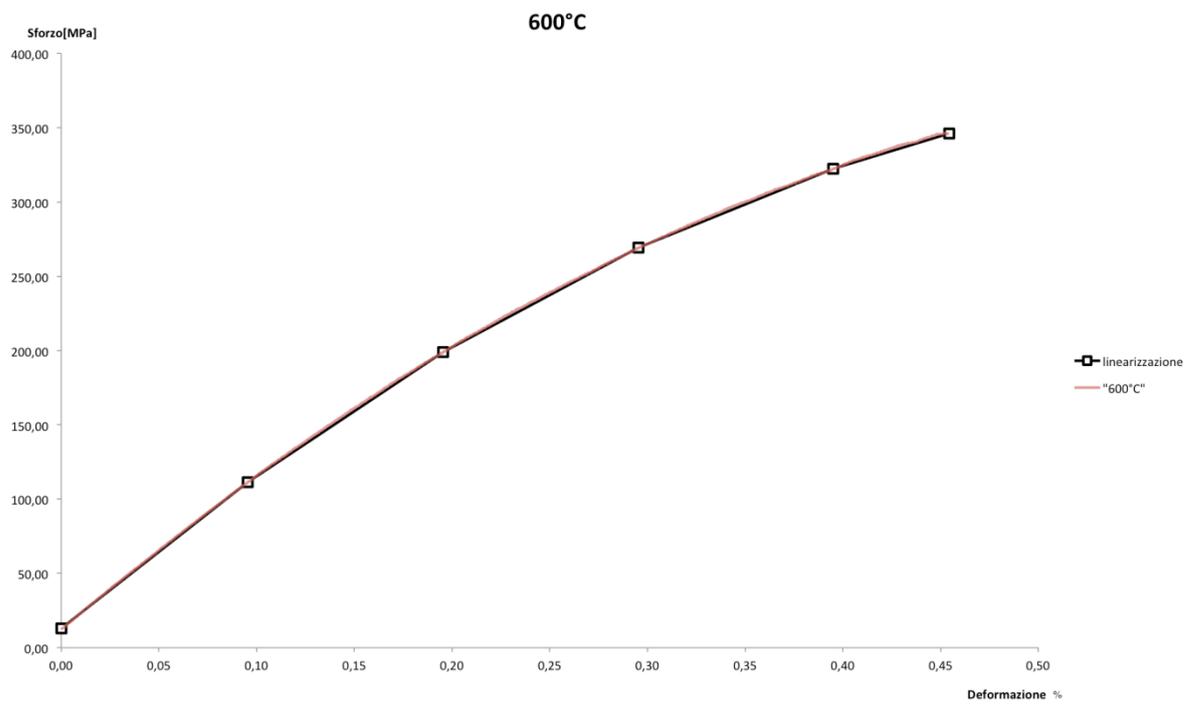


Figura 149 Curva sforzo-deformazione a 600°C del NiCoCrAlYTa

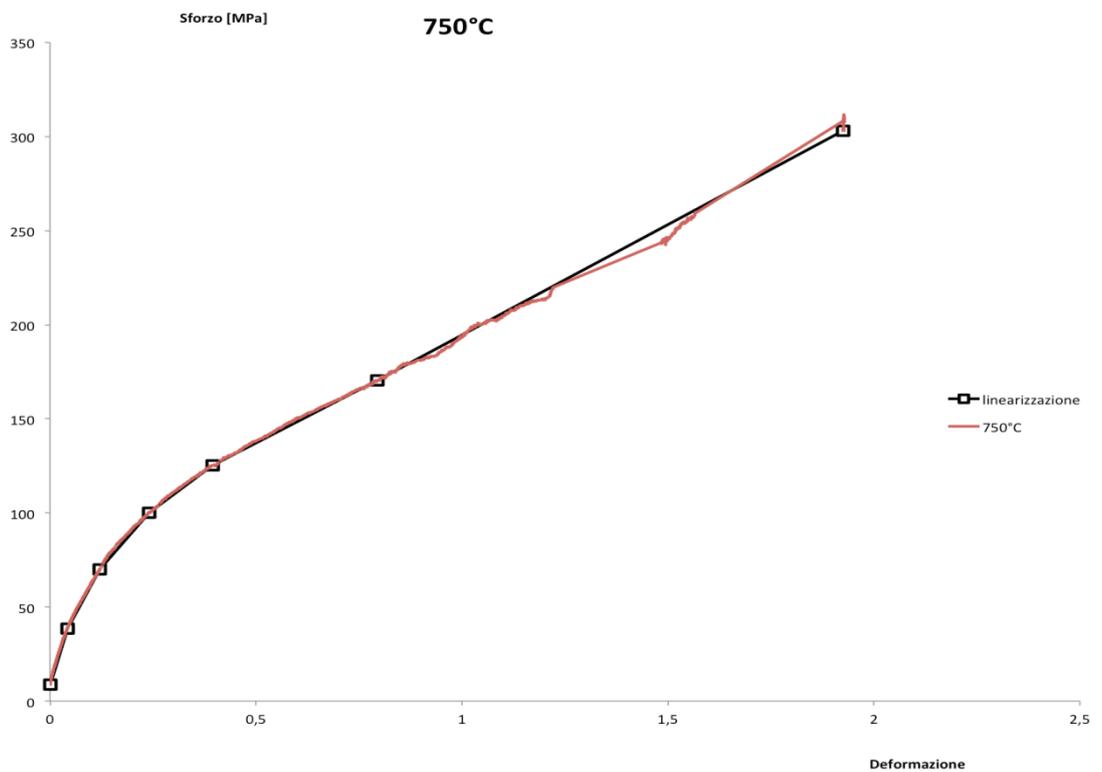


Figura 150 Curva sforzo-deformazione a 750°C del NiCoCrAlYTa

I dati evidenziati sulle curve rappresentano i punti utilizzati per definire le proprietà elasto-plastiche del materiale nel codice di calcolo.

Nella tabella seguente sono riportate le proprietà meccaniche del materiale.

Modulo di Young [Gpa]	Coefficiente di Poisson	Temperatura [K]
112.5	0.311	300
110.58	0.348	900
64.44	0.343	1050
Yield stress [MPa]	Equivalent plastic strain	Temperatura [K]
50,0509	0	300,15
150,0100	0,000329938	300,15
200,3420	0,000575442	300,15
250,1450	0,000919129	300,15
267,8490	0,00116263	300,15
264,2800	0,001347814	300,15
111,26	0	883,15
199,10	0,000154332	883,15
269,23	0,000519594	883,15
322,14	0,001037314	883,15
345,95	0,001414491	883,15
38,6708	0	1023,15
70,0766	0,000124239	1023,15
100,092	0,000848971	1023,15
125,50	0,002009249	1023,15
170,48	0,005304545	1023,15
303,11	0,014543091	1023,15

Tabella 23 Proprietà meccaniche del NiCoCrAlY-Ta.

6.4 Modello 3D e modello semplificato 2D

Scopo della simulazione è stato quello di quantificare lo stato tensionale nel sistema TBC indotto dall'accrescimento del TGO. Si tratta di un problema su scala micrometrica: costruire un modello di paletta intera con una tale risoluzione avrebbe avuto un costo computazionale troppo elevato. Se ad esempio si fosse costruita una mesh del TGO con quattro elementi lungo lo spessore e con un rapporto d'aspetto accettabile, il numero degli elementi sarebbe stato di circa 7 milioni. D'altronde utilizzare un rapporto d'aspetto troppo elevato non garantirebbe la bontà dei risultati soprattutto per quanto riguarda gli sforzi di taglio. La soluzione è quella di prendere una porzione di paletta e modellarla nel campo 2D introducendo delle condizioni al contorno opportune.

E' stato dunque utilizzato il modello 3D per ottenere il campo di temperatura sulla paletta, per poi esportare tale campo nel modello parziale 2D. Il modello 3D è stato costruito senza considerare la presenza di TGO (pochi micron di allumina hanno un'influenza del tutto trascurabile sul problema termico).

Lo sviluppo del modello è stato dunque diviso in tre passi successivi:

1. Implementazione del modello 3D e soluzione del problema termico;
2. Semplificazione del modello 3D;
3. Implementazione del modello 2D e analisi dei risultati ottenuti.

6.4.1 Implementazione del modello 3D e soluzione del problema termico

Il profilo esterno è stato ricavato costruendo una split line tramite le 435 coordinate presenti nel lavoro di K.B.Cassie [41].

Per la meshatura sono stati utilizzati 152040 elementi quadrangolari con un infittimento in prossimità dell'interfaccia tra i diversi strati del rivestimento, come si può osservare nelle figure 151 e 152.

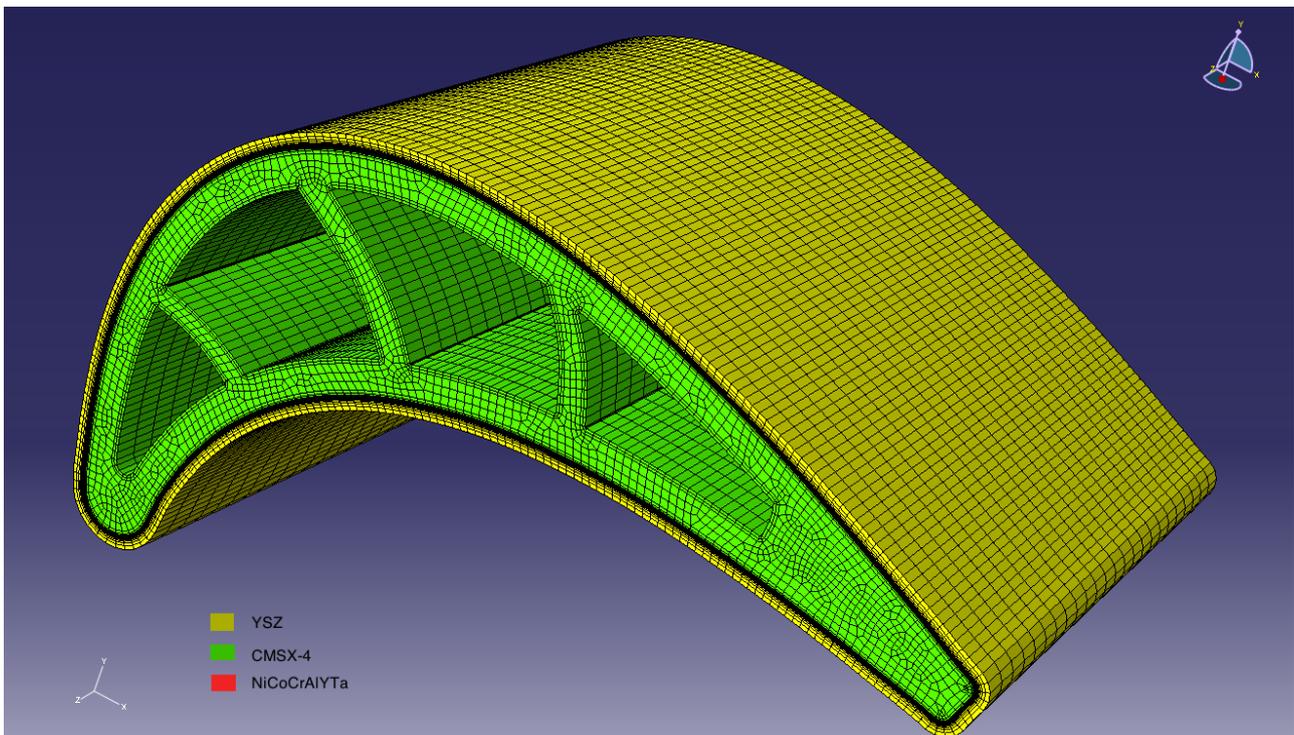


Figura 151 Modello 3D implementato

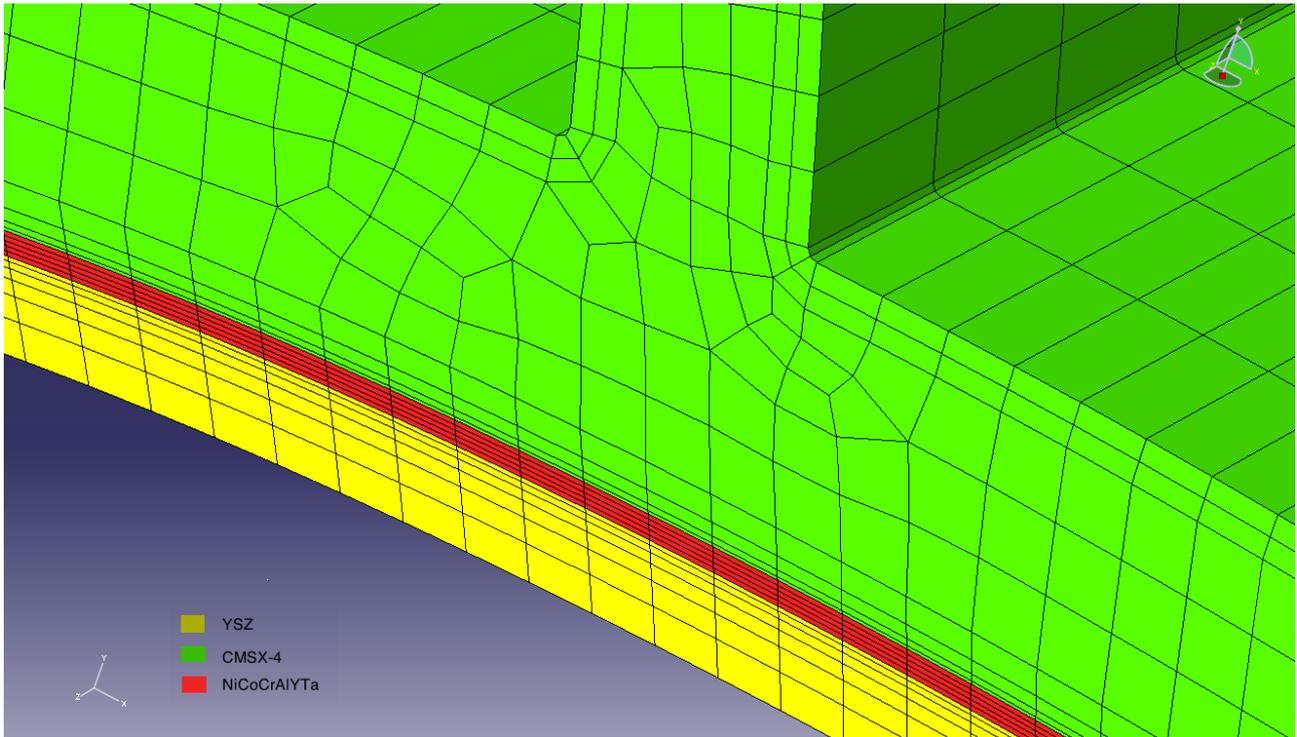


Figura 152 Modello 3D, particolare del sistema multistrato

Le figure 153 e 154 mostrano i risultati ottenuti nella simulazione termica 3D

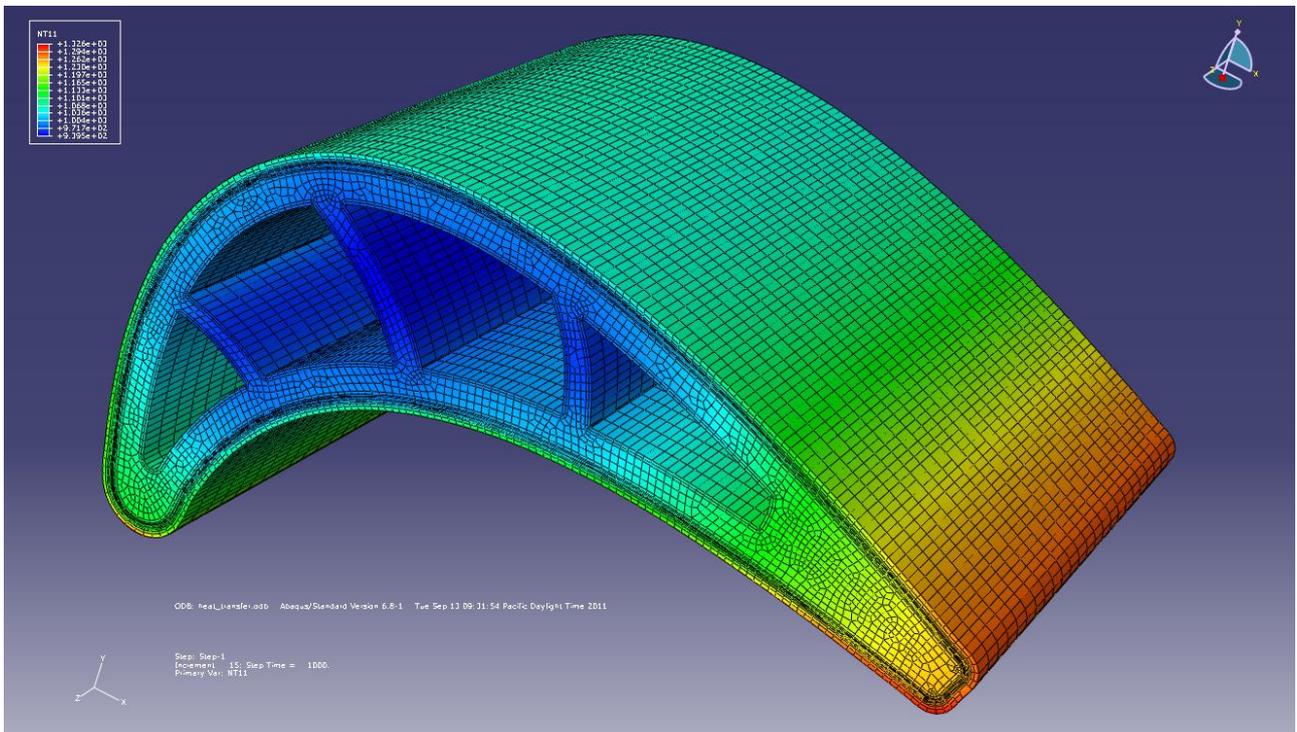


Figura 153 Campo termico, modello 3d

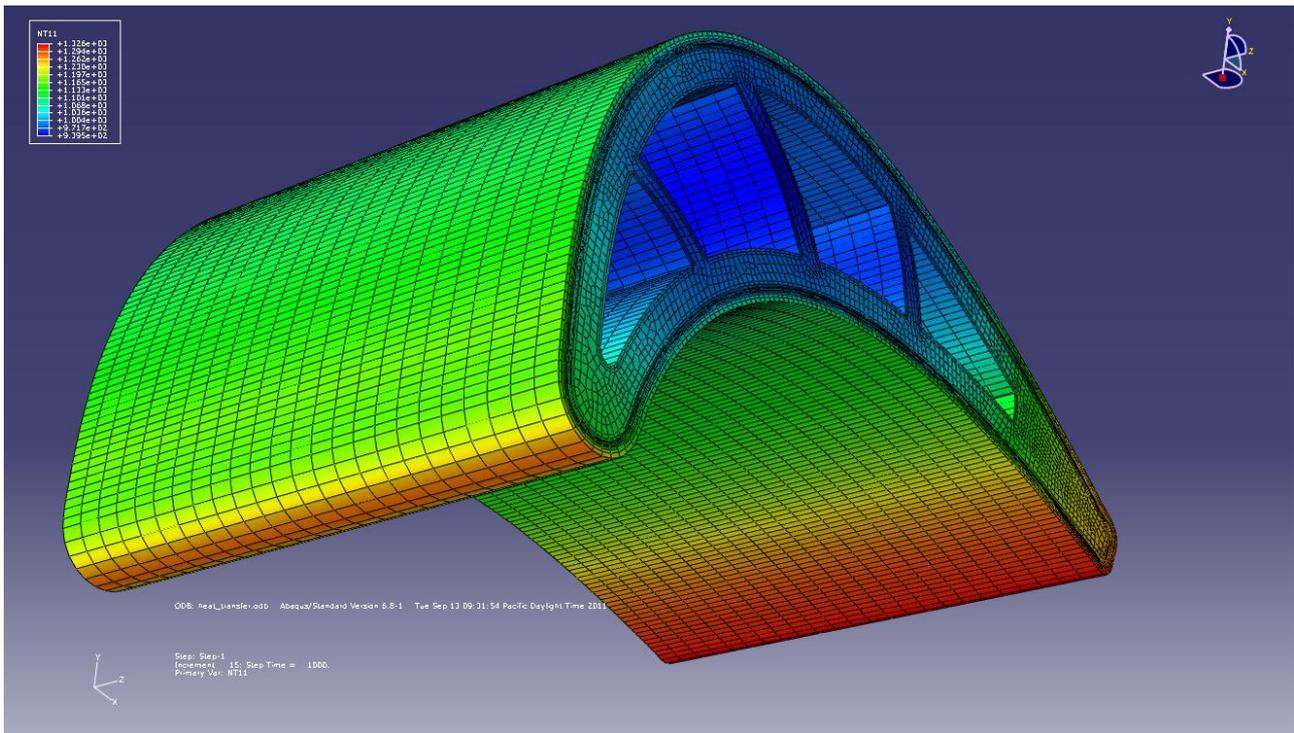


Figura 154 Campo termico, modello 3d

Si può chiaramente vedere come il bordo di attacco ed il bordo di uscita mostrino le temperature più elevate (circa 1300 K) essendo le zone con i coefficienti di scambio termico maggiori. Lungo lo spessore della zirconia si instaura un forte gradiente termico a causa delle sue caratteristiche di isolante termico. Questo permette al substrato di lavorare a temperature fino a circa 250 K inferiori. Nella superlega e nel bond coat invece i coefficienti di conduttività termica più elevati rendono decisamente meno marcati i gradienti di temperatura.

6.4.2 Semplificazione del modello 3D

Per semplificare il modello 3D, si è scelto di modellizzare una sezione della paletta in campo 2D. Nel passaggio da un modello completo ad un modello semplificato bisogna scegliere delle opportune condizioni al contorno e considerare gli effetti aggiuntivi o trascurati rispetto al modello intero. Il primo passo è stato l'implementazione di un modello 2D relativo ad una sezione del modello 3D senza TGO. Sono stati quindi calcolati nel modello 2D gli sforzi ottenuti imponendo il gradiente termico relativo alla sezione, estrapolando dal campo termico 3D. Questi sforzi sono stati confrontati con lo stato di stress, della stessa sezione, ricavato utilizzando il modello 3D; in questa prima fase, sia per il modello 2D che per il modello 3D utilizzati in questo paragrafo, non sono stati considerati i fenomeni di plasticizzazione.

Questa scelta è dipesa dalla complessità del problema che si sarebbe dovuto affrontare in caso di modello 3D non lineare.

Gli sforzi calcolati in questa prima fase quindi non sono realistici e non hanno un vero significato fisico; la plasticizzazione, fenomeno significativo a queste temperature, tende infatti a rilassare lo stato di stress dei rivestimenti e pertanto gli stress calcolati in questa prima fase risultano senz'altro sovradimensionati. Questa prima analisi ha dunque il solo scopo di verificare se il modello 2D semplificato presenta andamenti degli sforzi paragonabili a quelli che si avrebbero utilizzando un modello di paletta 3D completo.

Per la scelta della sezione da modellizzare nel campo 2D si è cercato di scegliere una zona lontana dai setti dei canali di raffreddamento in quanto la loro presenza altera la distribuzione degli sforzi. Inoltre si è preferito scegliere un punto lontano dalle zone del profilo che presentano una variazione di curvatura per minimizzare la sua influenza sugli sforzi.

La larghezza della porzione di TBC selezionata per la semplificazione 2D è di 20 μm .

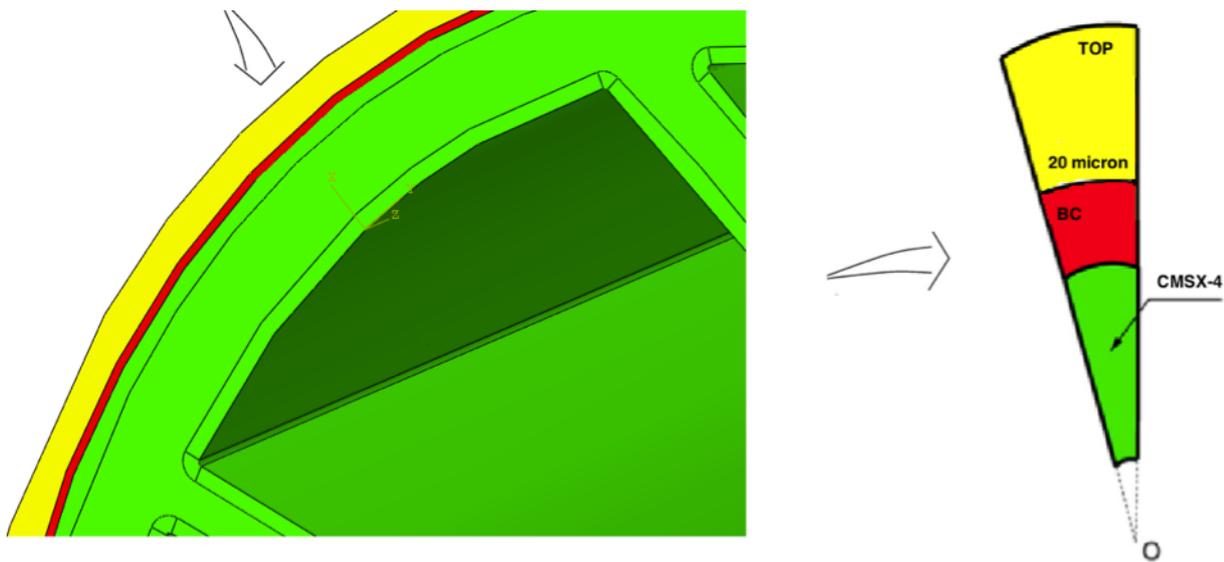


Figura 155 Semplificazione dal modello 3D al 2D

Gli elementi utilizzati per il modello 2D sono quadrangolari e del tipo CPEG (*Generalized Plain Strain*); tali elementi permettono un'isodeformazione lungo l'asse normale al piano della sezione. Per quanto riguarda le condizioni meccaniche al contorno del modello 2D, sono stati messi sul bordo destro e sinistro carrelli che permettono solo lo spostamento radiale. Il numero degli elementi utilizzati è pari a 3600. Come detto, in questa analisi preliminare le deformazioni plastiche non sono state considerate così da alleggerire di molto il costo

computazionale del modello. Sono stati confrontati gli andamenti degli stress tra modello completo ed il modello semplificato 2D.

-Sforzi $s_{\theta\theta}$

Sono stati calcolati gli sforzi tangenziali che si instaurano lungo lo spessore della paletta. In figura 156 sono riportate le $s_{\theta\theta}$ del modello 3D. A causa del maggior coefficiente di espansione termica la superlega ed il bond coat entrano in compressione e generano degli sforzi di trazione sulla barriera termica. Il bond coat ha un coefficiente di dilatazione maggiore rispetto alla superlega e di conseguenza presenta degli sforzi di compressione più elevati. Possiamo inoltre osservare come la presenza dei setti dei canali di raffreddamento influisca sugli sforzi alleggerendo lo stato di compressione della superlega e del bond coat.

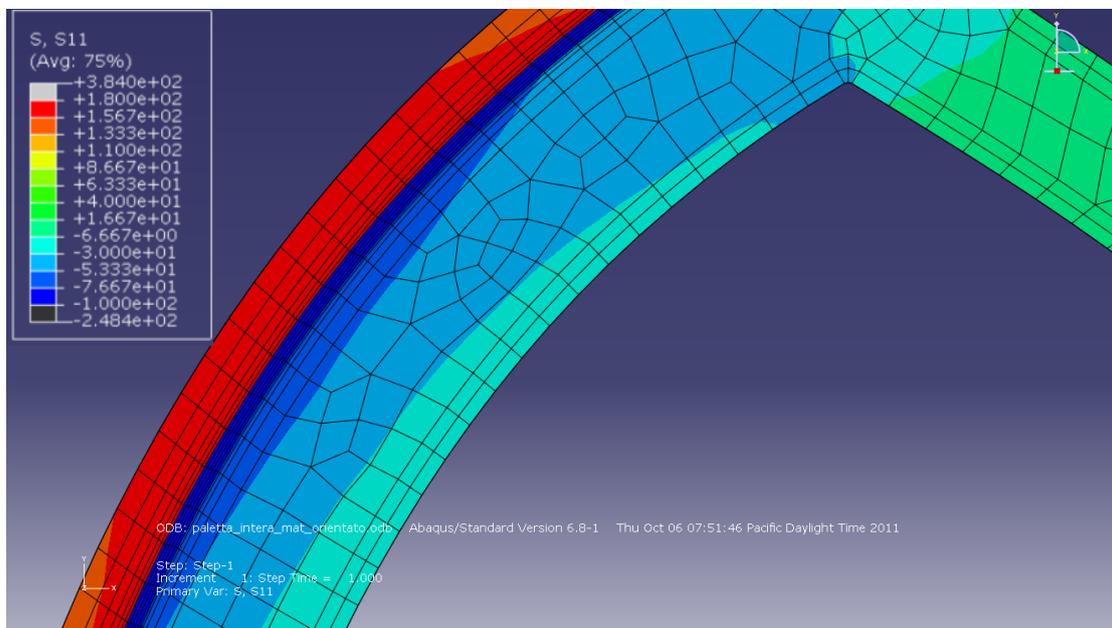


Figura 156 Distribuzione degli sforzi tangenziali, modello 3D

Si può riscontrare un comportamento analogo anche nel modello 2D:

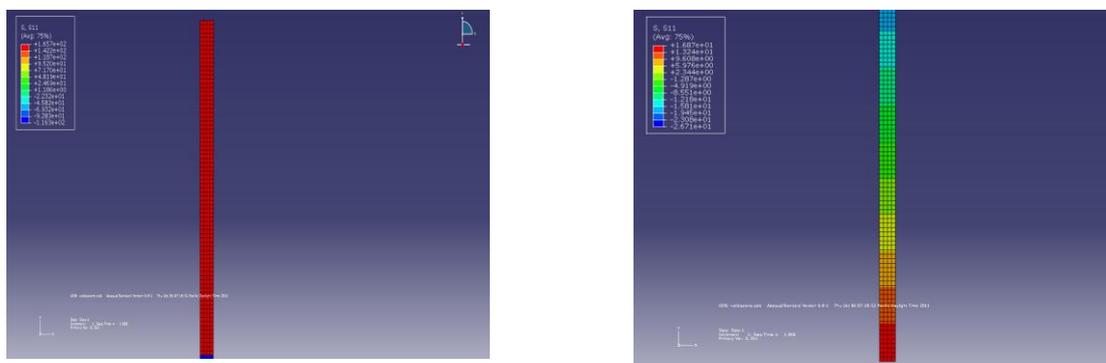


Figura 157 Distribuzione degli sforzi tangenziali, modello 2D

L'immagine a sinistra della figura 157 mostra gli sforzi sulla zirconia ed in basso si può intravedere l'interfaccia con il bond coat. Anche in questo modello la barriera termica entra in trazione a causa del minor coefficiente di espansione termica; per il bond coat vale il discorso opposto.

A destra invece è riportata la CMSX-4 e si può notare come il gradiente di temperatura induca un gradiente di sforzi dovuto alle diverse espansioni termiche del materiale.

In figura 158 sono riportati i *path* scelti per l'analisi dello sforzo $s_{\theta\theta}$:

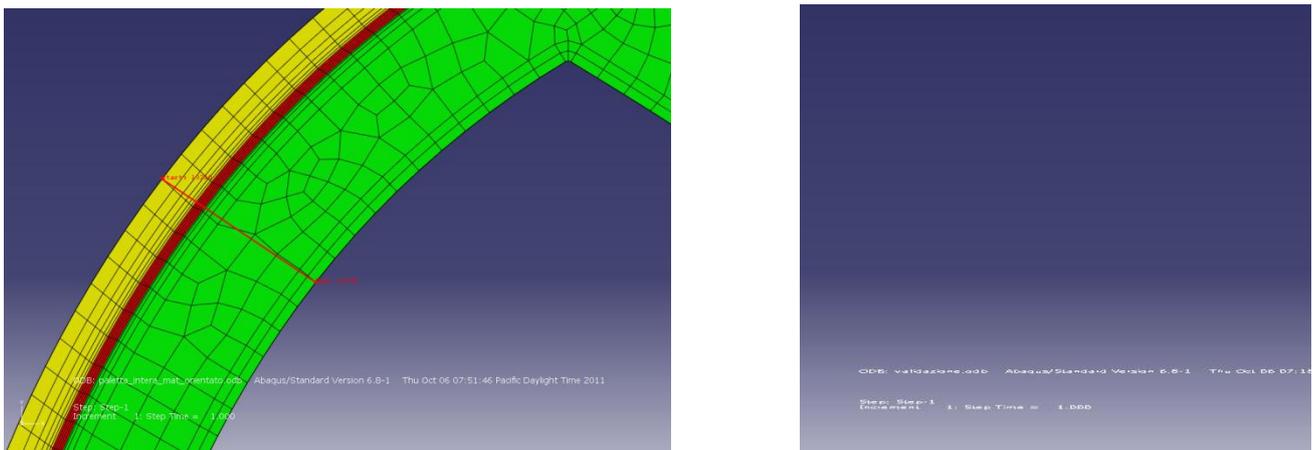


Figura 158 Path utilizzati per il confronto dei risultati

In figura 159 sono riportati gli andamenti degli sforzi tangenziali nel modello 3D e 2D.

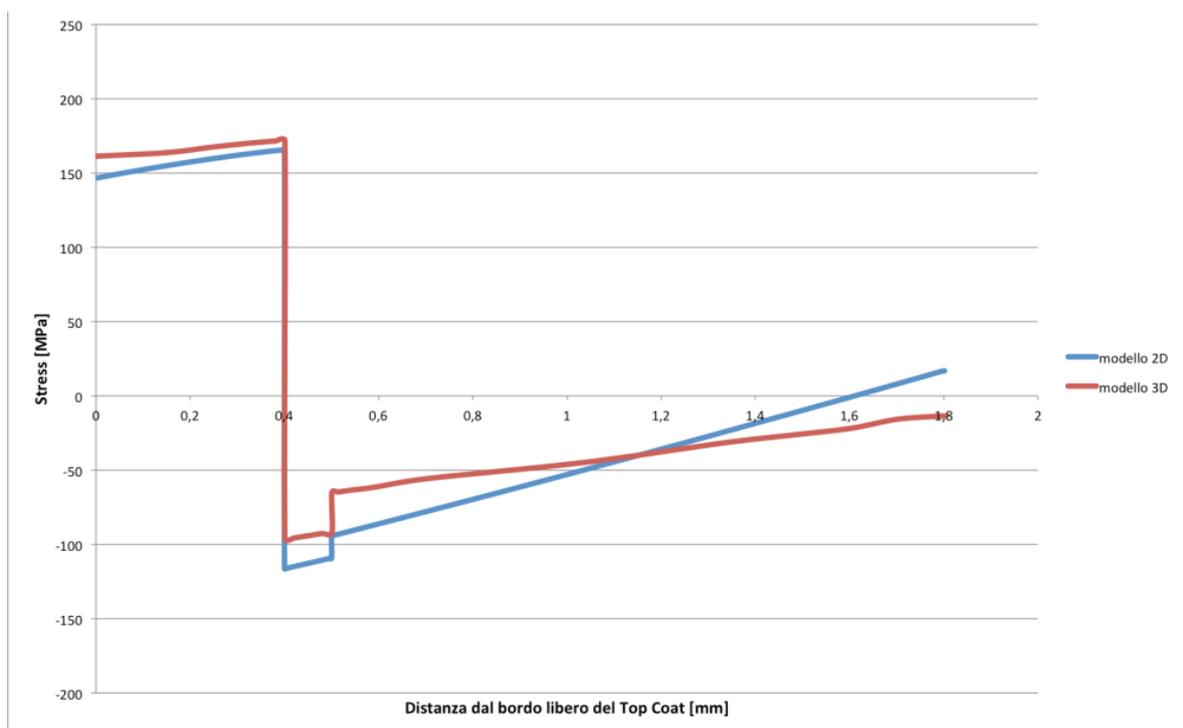


Figura 159 Andamenti degli sforzi tangenziali.

I grafici hanno andamenti confrontabili, legati al gradiente termico presente nel sistema TBC: gli strati esterni tendono ad espandersi di più rispetto agli strati sottostanti e causano un accumularsi di sforzi di trazione.

L'obiettivo di questo modello è simulare gli sforzi, durante l'esercizio della paletta, in prossimità della TGO. In questa zona l'errore del modello semplificato è di circa il 4%; possiamo dunque ritenere la semplificazione accettabile.

-Sforzi s_{rr}

Gli sforzi radiali indotti dal campo termico sono molto più contenuti a causa della libertà del movimento in direzione del raggio di curvatura. In figura 160 è riportata la distribuzione degli sforzi per il modello 3D.

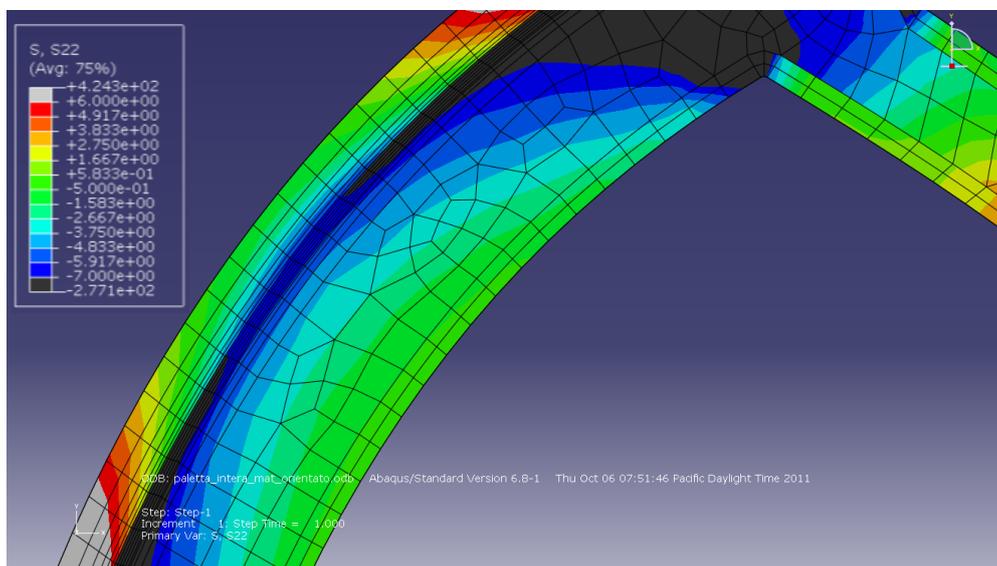


Figura 160 Distribuzione degli sforzi radiali

Di seguito sono riportati gli andamenti degli sforzi radiali dei modelli 2D e 3D.

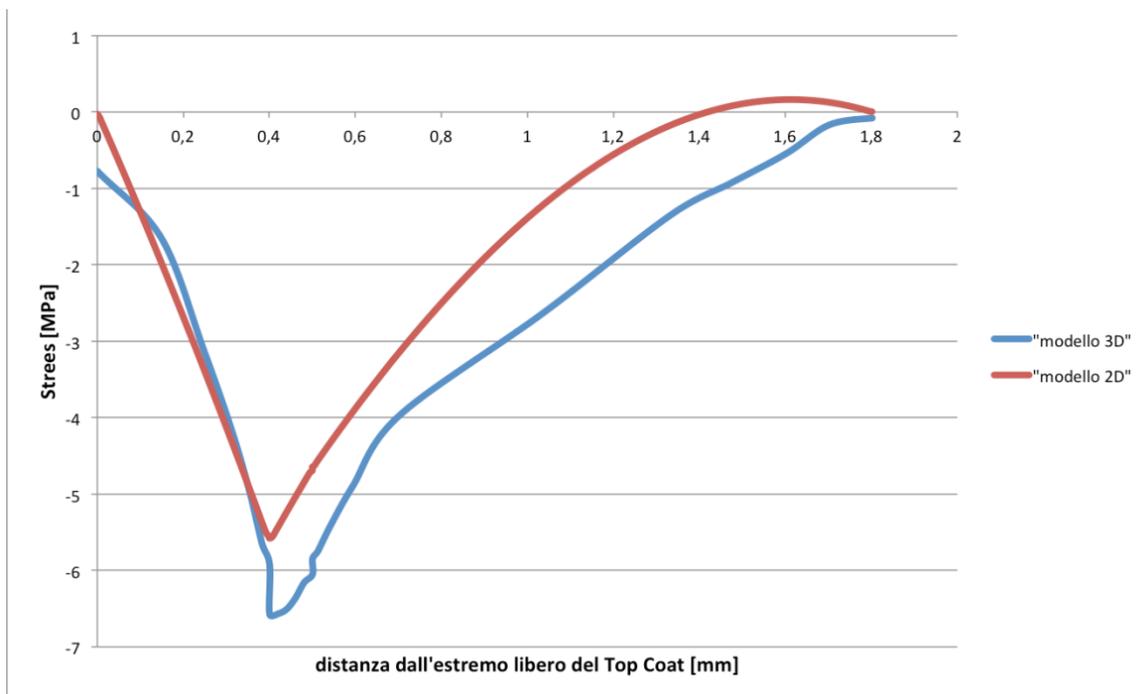


Figura 161 Andamento degli sforzi radiali.

Rispetto al modello 2D il sistema completo presenta degli sforzi di compressione maggiori a causa della presenza dei canali di raffreddamento. Gli andamenti sono comunque confrontabili: il modello semplificato può essere utilizzato come approssimazione del modello 3D.

6.4.3 Implementazione del modello 2D completo

Nel modello completo 2D è stata implementata la presenza e l'accrescimento nel tempo del TGO, l'eventuale presenza dell'allumina PVD e tutte le non linearità dei materiali, compresi i fenomeni di plasticizzazione.

Come descritto nei capitoli precedenti la scaglia d'ossido che si accresce sul bond coat ha un andamento ondulatorio, legato sia alla rugosità superficiale che al buckling della scaglia stessa.

In uno strato che si accresce su una superficie curva nascono degli sforzi aggiuntivi rispetto al caso di strato piano; per questo motivo è stato scelto di riprodurre nel modello la morfologia "ondulata" del TGO. Per avere un ordine di grandezza relativo a tali ondulazioni è stato preso come esempio il campione della serie SP sottoposto a 300 ore di ossidazione e sono state fatte misure del raggio di curvatura del TGO. Si può vedere in figura 162 come l'ordine di grandezza di tale raggio di curvatura sia di circa 10 μm .

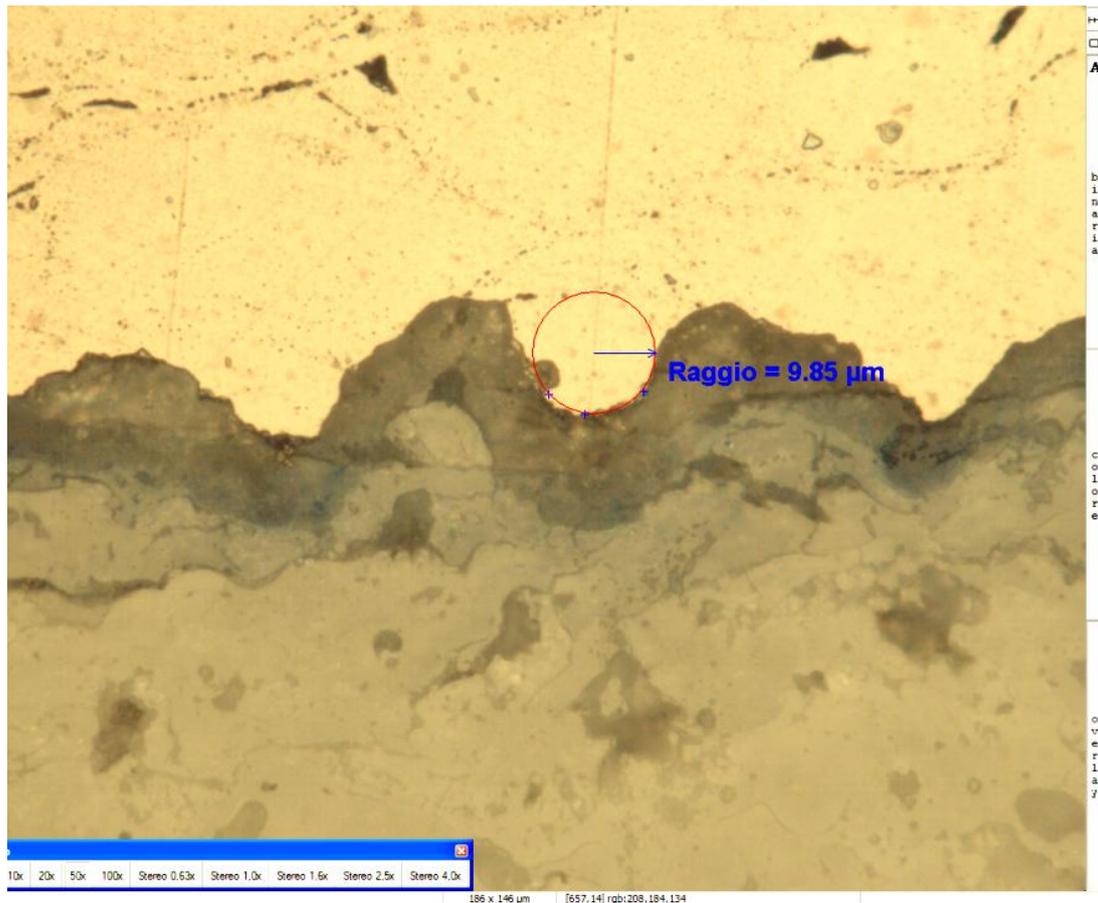


Figura 162 Immagine del campione SP ossidato per 300 h: misura del raggio di curvatura del TGO.

Data la simmetria del modello, per studiare il problema è stata considerata una singola semionda, alleggerendo così il peso computazionale della simulazione.

I modelli utilizzati per simulare le diverse cinetiche di ossidazione partono entrambi da un TGO molto sottile, di soli $0.5 \mu\text{m}$. Il TGO è stato fatto crescere in direzione radiale; non è stata quindi presa in considerazione l'accrescimento tangenziale della scaglia. Sono state inoltre utilizzate condizioni al contorno che vincolano la scaglia d'ossido a deformarsi solo radialmente. Nel modello che simula la cinetica in presenza di allumina PVD (campioni CP) è ovviamente presente anche lo strato pari a $2,51 \mu\text{m}$ di Al_2O_3 depositata.

Costruzione della mesh

La costruzione della mesh è stata fatta infittendo gli elementi nei pressi del TGO, laddove si vogliono studiare gli andamenti degli sforzi per le diverse cinetiche di ossidazione. In particolare nelle zone di interfaccia top coat/TGO e TGO/bond coat sono state create partizioni del modello così da poter costruire una mesh strutturata. In queste zone, così come nel TGO e nell'allumina PVD, sono stati utilizzati 10 elementi lungo gli spessori in modo da

poter ricostruire in maniera accurata l'andamento degli sforzi. La figura 163 mostra i due modelli, senza (sopra) e con film di allumina PVD (sotto, il rivestimento PVD è mostrato di colore bianco).

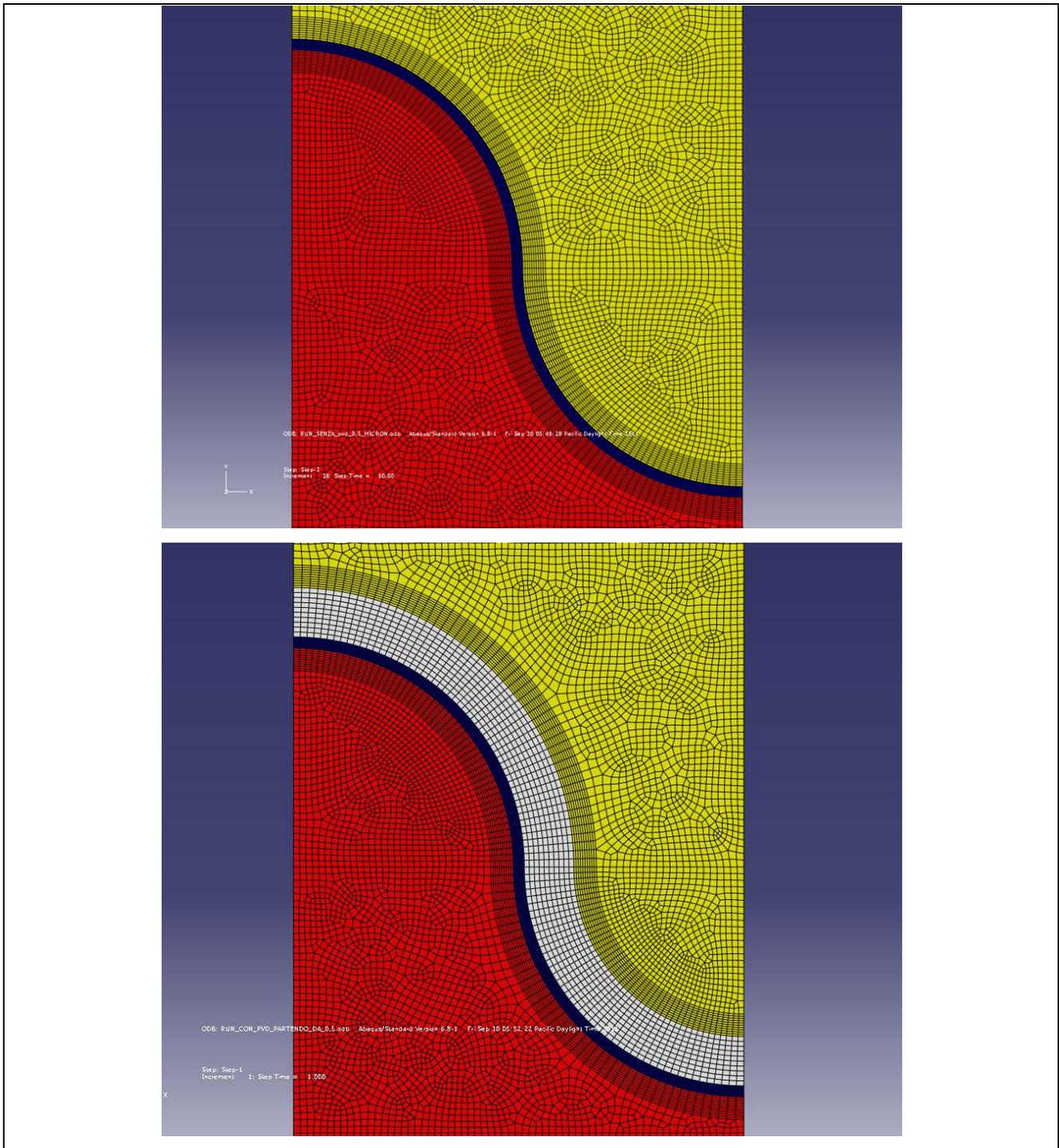


Figura 163 Modelli senza e con allumina PVD, particolari delle zone prossime al TGO

Per fare uno studio sulla convergenza della mesh, gli elementi lungo lo spessore sono stati raddoppiati e sono stati confrontati i risultati numerici. I grafici riportati fanno riferimento

alla distribuzione di stress che si ha sulla zirconia dopo 326 ore di ossidazione seguendo il profilo del TGO a $0,2 \mu\text{m}$ di distanza dallo stesso.

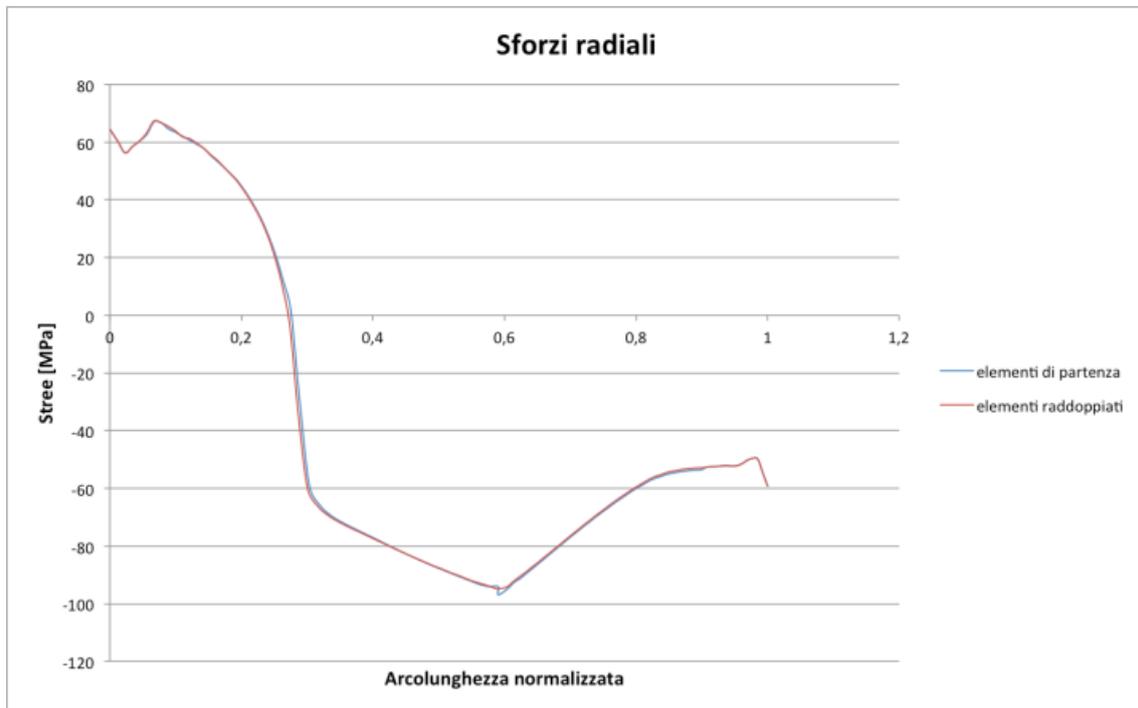


Figura 164 Analisi di convergenza della mesh: andamento sforzi radiali dopo 326 ore (campione SP)

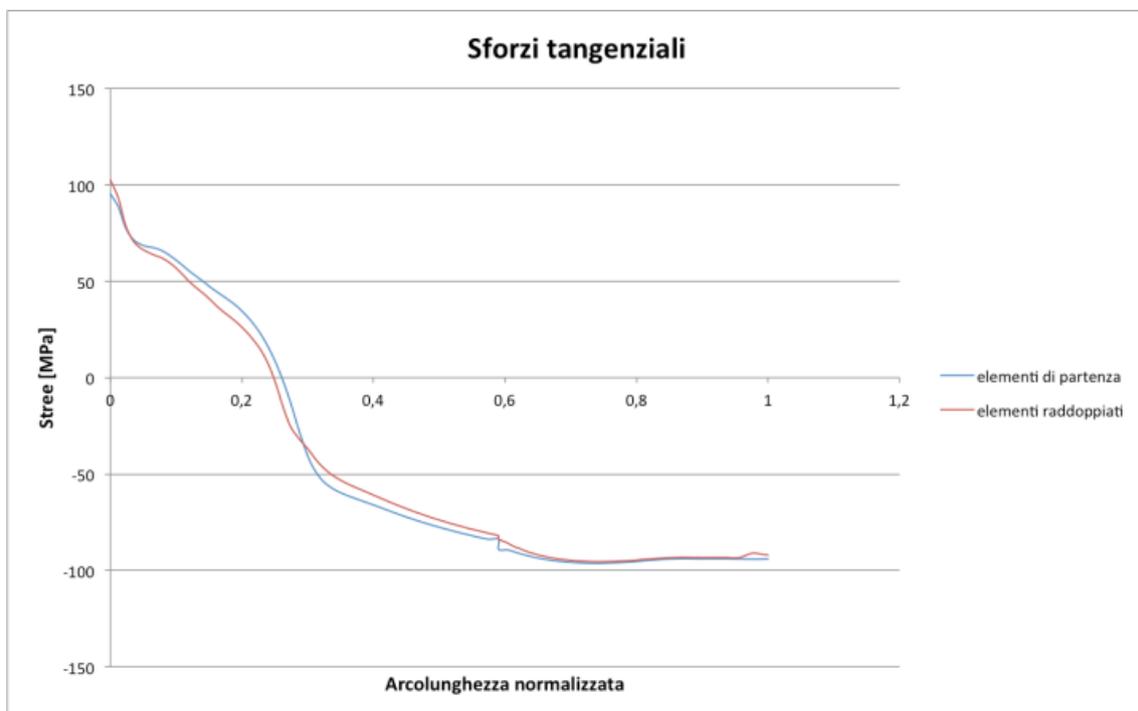


Figura 165 Analisi di convergenza della mesh: andamento sforzi tangenziali dopo 326 ore (campione CP)

Le variazioni percentuali tra modello di partenza e modello con mesh infittita sono modeste: è stata dunque raggiunta la convergenza rispetto alle operazioni di raffinamento della mesh.

Per la scelta relativa al tipo di elementi bisogna considerare che la scaglia d'ossido presenta una forte curvatura e che gli elementi all'interfaccia vengono deformati significativamente; sono inoltre presenti importanti fenomeni di plasticizzazione.

Tali caratteristiche del modello possono portare ad un problema di *locking*, ovvero di sovrastima della rigidità dell'elemento durante l'integrazione numerica. Per evitare tale problema sono stati scelti elementi *generalized plain strain* con integrazione ridotta (CPEG4R). Questa soluzione ha l'ulteriore vantaggio di alleggerire il costo computazionale della simulazione. Per l'intero modello sono stati utilizzati degli elementi quadrangolari strutturati eccezion fatta per le zone di transizione tra aree a diversa densità di elementi nelle quali è stata utilizzata una strategia di costruzione libera della mesh. In figura 166 è mostrato l'infittimento della mesh della barriera termica verso l'interfaccia con il TGO

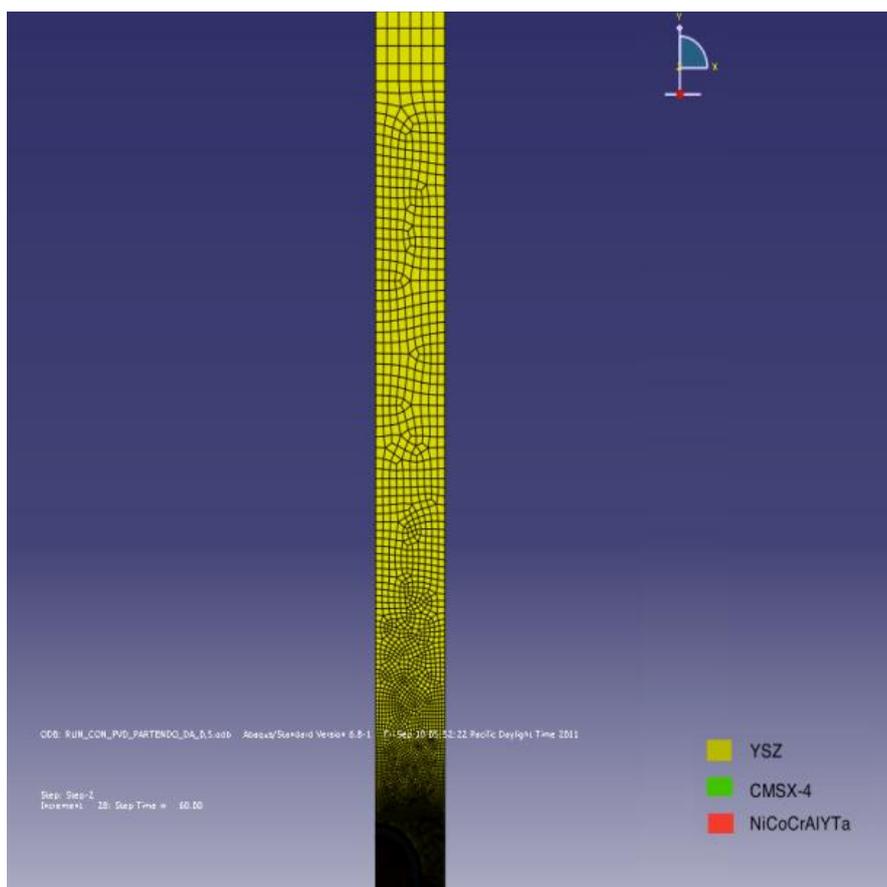


Figura 166 Particolare della mesh utilizzata per la barriera termica (YSZ).

Il numero degli elementi è pari a 13177 e 14299 rispettivamente per il modello con e senza PVD.

Step utilizzati

Il calcolo è stato effettuato utilizzando un primo step in cui il modello raggiunge le temperature di esercizio e un secondo step in cui inizia l'accrescimento del TGO.

Per quanto riguarda le condizioni termiche iniziali è stato imposto un campo di temperatura isoterma di 300 K; nel primo step è stato imposto invece il campo di temperatura ottenuto con il modello 3D, così da calcolare gli sforzi termomeccanici indipendenti dall'accrescimento del TGO. In figura 167 è riportato l'andamento della temperatura imposto nel modello 2D completo.

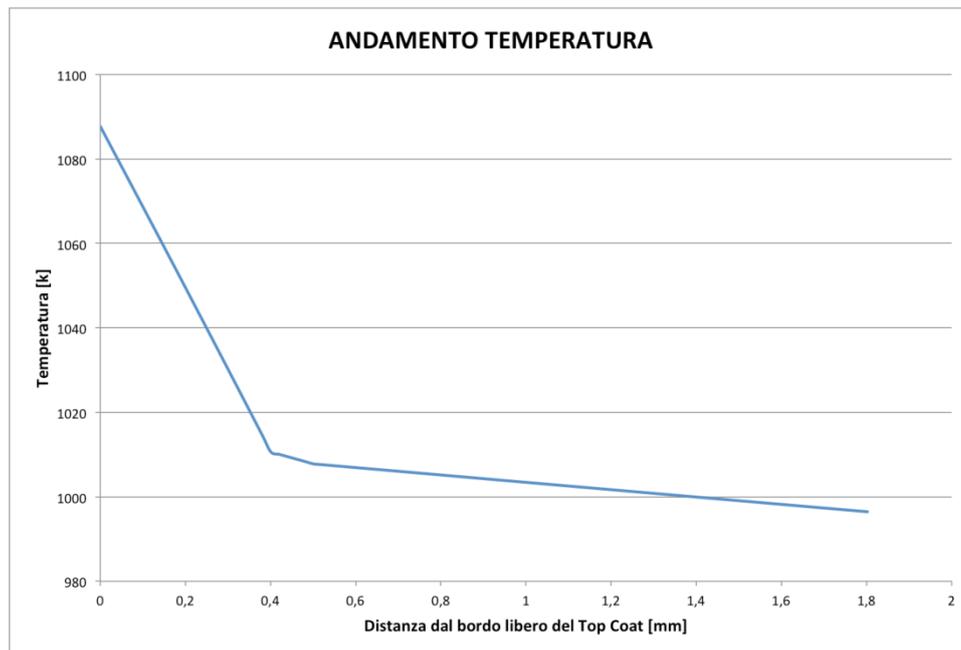


Figura 167 Gradiente della temperatura lungo la sezione del modello.

Nel tratto iniziale la zirconia, grazie alle sue capacità di isolamento termico, genera un abbattimento di temperatura caratterizzato da un gradiente piuttosto ripido (tratto 0 - 0,4 mm). La pendenza si riduce notevolmente in presenza del bond coat e della superlega a causa dei coefficienti di conducibilità termica molto più elevati.

Nel secondo step, per riprodurre le due diverse cinetiche di ossidazione (con e senza PVD), sono state create due diverse subroutine (*swelling subroutine*) che simulano l'accrescimento dello strato. Lo *swelling* è ortotropo con direzione radiale; non è stata dunque considerata l'espansione tangenziale.

Entrambi in modelli hanno al tempo $\tau = 0$ un TGO di $0,5 \mu\text{m}$; le cinetiche ricavate nel capitolo 4 sono state dunque opportunamente modificate.

Inoltre è importante sottolineare che lo sforzo derivante dall'accrescimento del TGO non è legato semplicemente alla formazione ed accrescimento di uno strato "extra", ma alla trasformazione (ossidazione) di parte del bond coat in un ossido (allumina) di volume maggiore. La nascita degli stress di accrescimento della scaglia è dunque dovuto alla differenza di volume molare dell'allumina e dell'MCrAlY e più in particolare è legato alla variazione di volume associata alla trasformazione della β -NiAl in Al_2O_3 . L'ossidazione è di tipo anionico (quindi vi è diffusione verso l'interno dell'ossigeno), dunque la formazione di nuovo ossido avviene all'interfaccia tra bond coat e TGO. Si prenda in considerazione il corpo in figura 168 che rappresenta il volume iniziale di β -NiAl.

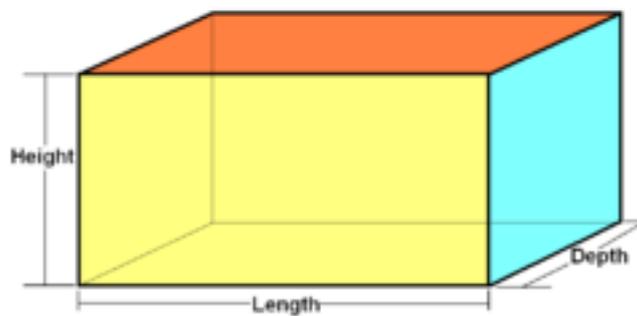


Figura 168 Elemento di volume non ossidato

Sia v^f il volume molare dell'ossido e v^i il volume molare del metallo o lega di base; il valore dello strain volumetrico è dunque:

$$\varepsilon_v = \frac{\Delta V}{V} = \frac{(v^f - v^i)}{v^i} = \frac{v^f}{v^i} - 1 = PBR - 1$$

Il rapporto tra i volumi molari dell'ossido e del metallo base è chiamato rapporto di Pilling-Bedworth (PBR, Pilling Bedworth Ratio) [45]; in particolare il rapporto dei volumi molari di Al_2O_3 e β -NiAl è pari a 1,78 [46], se questo rapporto fosse unitario lo strain volumetrico sarebbe nullo.

Il valore di deformazione volumetrica nella direzione di accrescimento dell'ossido è dunque dato da:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_i} = \frac{(L^f - L^i)}{L^i} = \frac{L^f}{L^i} - 1 = \sqrt[3]{PBR} - 1 \quad (1)$$

Nella precedente relazione L è la lunghezza dello spigolo dell'elemento cubico di volume V.

Il modello parte da uno spessore iniziale di ossido pari a 0,5 μm (al tempo del modello $\tau = 0$); pertanto le cinetiche d'ossidazione ricavate nel capitolo 4 saranno così modificate:

$$s_{TGO,SP} = 0,5 + 0,35614 \cdot \sqrt{\tau} \quad \text{Senza PVD} \quad (2)$$

$$s_{TGO,CP} = 0,5 + 0,30359 \cdot \sqrt{\tau} \quad \text{Con PVD} \quad (3)$$

nelle quali il tempo è espresso in ore e lo spessore in micron.

Dalle relazioni precedenti posso ricavare l'effettivo accrescimento del TGO al netto del consumo del metallo o della lega.

$$\Delta L = L^f - L^i = L^f \cdot \left(1 - \frac{1}{\sqrt[3]{PBR}}\right)$$

Posso dunque esprimere Δs , ovvero l'effettivo accrescimento del TGO al netto del consumo del metallo, in termini cinetici.

$$\Delta s_{CP} = 0,35614 \cdot \sqrt{\tau} \cdot \left(1 - \frac{1}{1,78^{1/3}}\right)$$

$$\Delta s_{SP} = 0,30359 \cdot \sqrt{\tau} \cdot \left(1 - \frac{1}{1,78^{1/3}}\right)$$

Le relazioni ottenute sono state implementate nelle subroutine utilizzate per lo *swelling* del TGO.

L'intervallo temporale imposto nel secondo step è relativo al tempo necessario ad accrescere il TGO di 3, 5 e 7 μm .

6.5 Risultati

In figura 169 sono riportate le deformate dopo le prime 60 h di ossidazione:

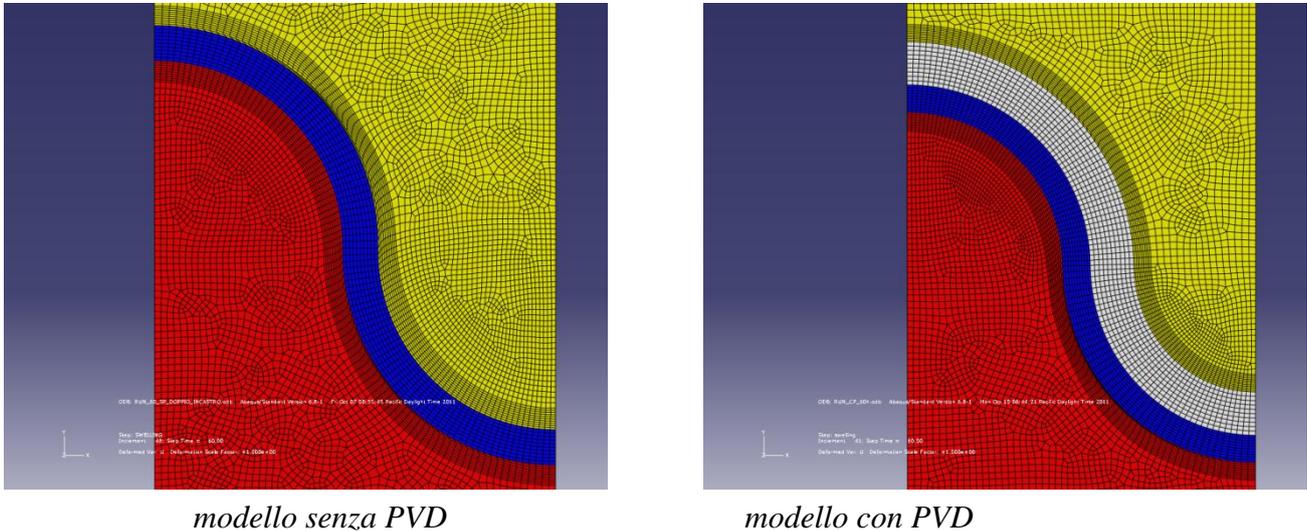


Figura 169 Deformate dopo 60 h di ossidazione

Stress indotti dopo 60 ore di ossidazione

In figura 170 sono riportate le distribuzioni degli sforzi radiali sullo strato di zirconia in prossimità del TGO.

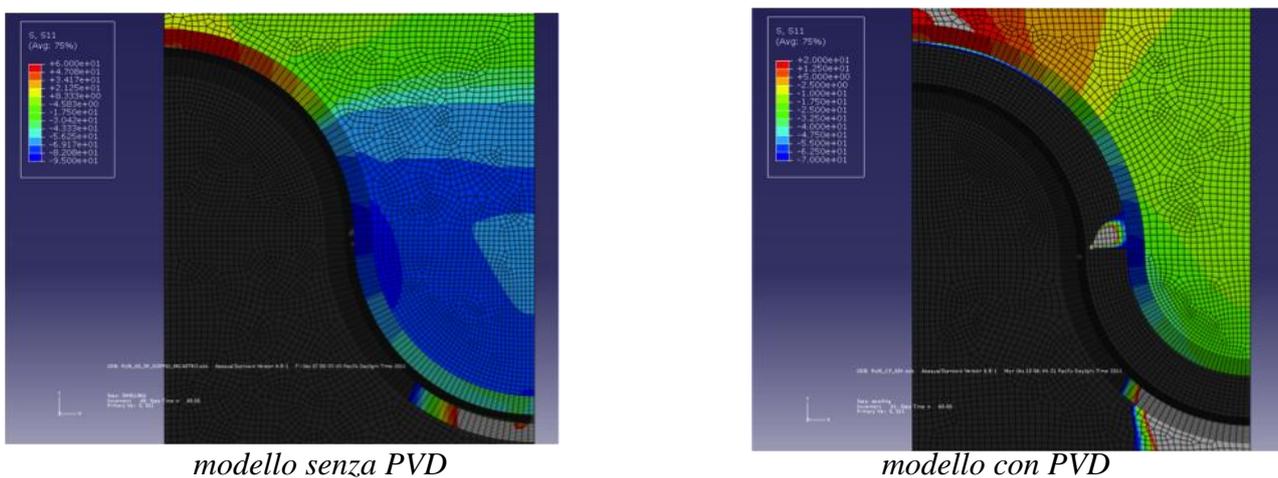
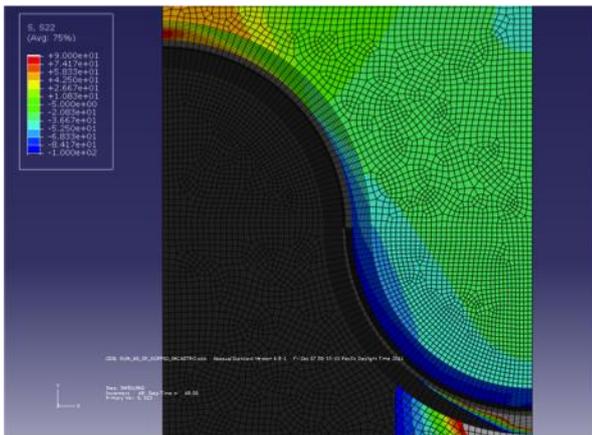


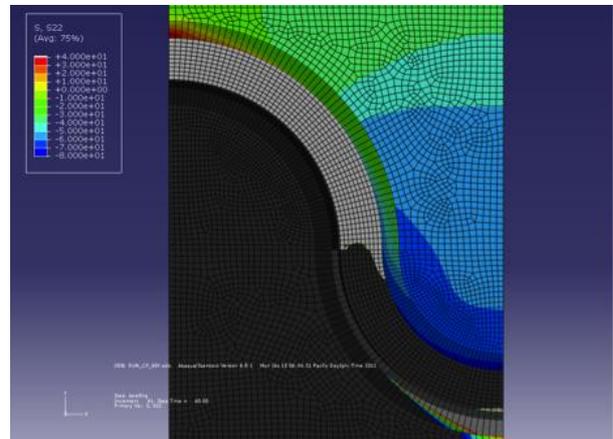
Figura 170 Distribuzione degli sforzi radiali

Entrambi i modelli presentano lo stesso andamento: nella zona della TGO a curvatura positiva gli sforzi sono di trazione ed al variare della curvatura la zirconia entra in compressione. La causa di questa distribuzione degli stress è legata alla geometria della scaglia d'ossido. L'accrescimento del tratto di TGO a curvatura positiva porta ad un aumento della lunghezza

dell'arco stesso e lo strato di YSZ adiacente al TGO è vincolato ad avere la stessa deformazione della scaglia. La curvatura ovviamente influenza anche la distribuzione degli sforzi tangenziali (figura 171).



modello senza PVD

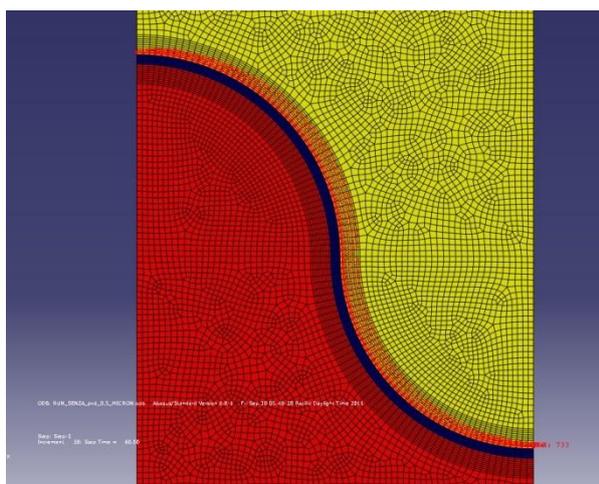


modello con PVD

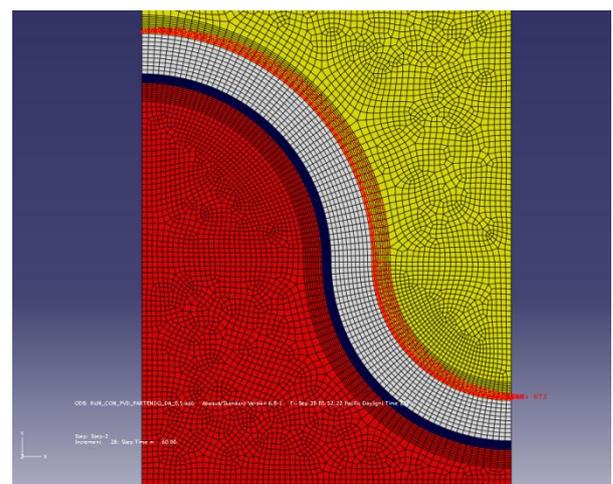
Figura 171 Distribuzione tangenziale degli sforzi

L'elongazione dell'arco di TGO nella zona a curvatura positiva genera degli sforzi tangenziali di trazione sullo strato di zirconia adiacente. Gradualmente, al variare della curvatura dello strato d'ossido, gli sforzi di trazione diminuiscono fino a diventare sforzi di compressione.

In figura 172 sono evidenziati in rosso i path utilizzati per graficare i risultati:



modello senza PVD



modello con PVD

Figura 172 Path utilizzati per graficare gli sforzi

Dai risultati ottenuti si può notare come gli sforzi in assenza di PVD siano nettamente maggiori.

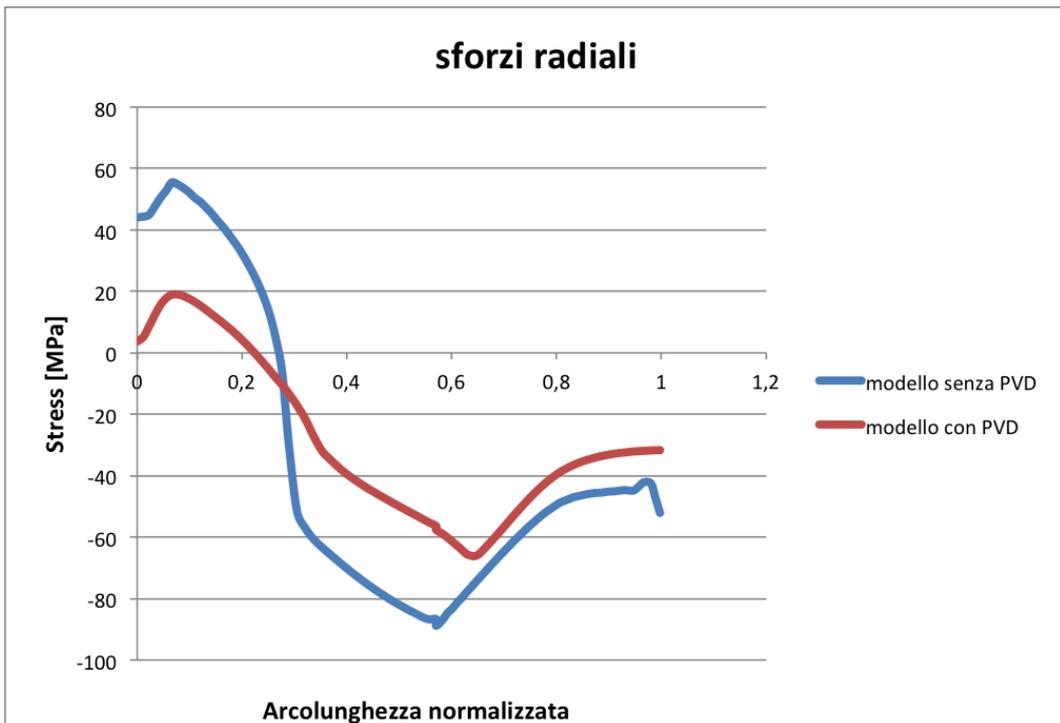


Figura 173 Andamento degli sforzi radiali

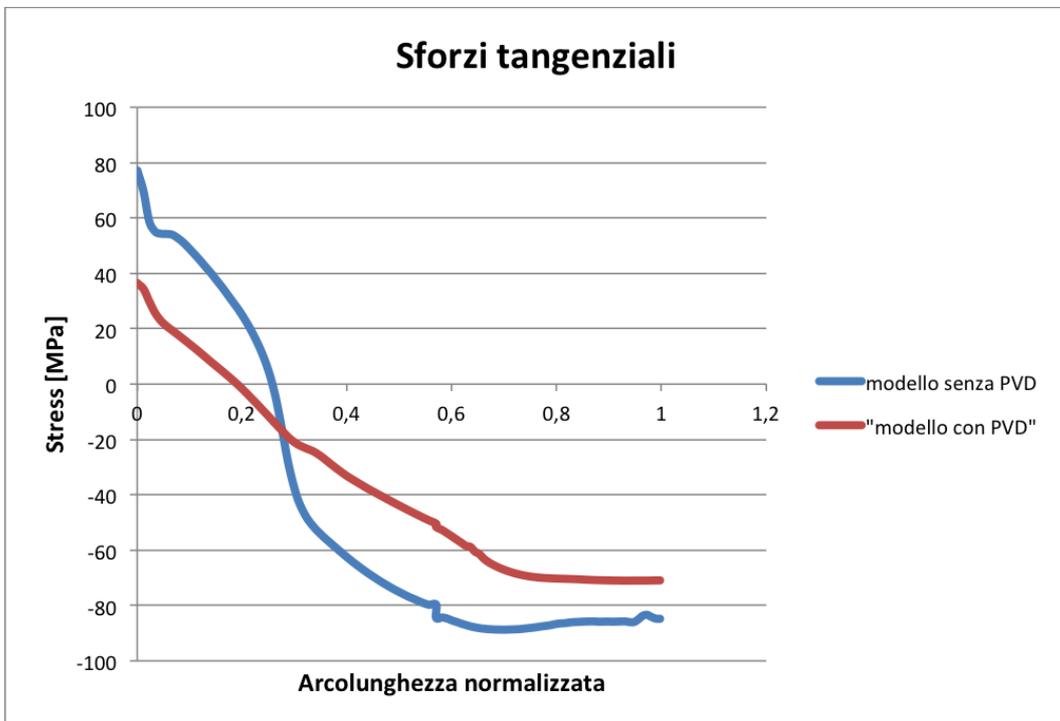


Figura 174 Andamento degli sforzi tangenziali

Nel modello senza PVD, lo sforzo radiale massimo a trazione è pari a 55 MPa mentre nel modello con PVD è pari a 20 MPa; la presenza dell'allumina depositata ha dunque portato ad una riduzione dello sforzo di circa il 65%. Si può riscontrare un effetto analogo sugli sforzi tangenziali: lo sforzo tangenziale massimo a trazione nel modello senza PVD è pari a 80 MPa mentre nel modello con PVD è ridotto di circa il 50%. Bisogna comunque considerare che lo spostamento della TGO nel modello senza PVD trasferisce direttamente i carichi sul top coat mentre nel modello con PVD il trasferimento avviene attraverso lo strato di allumina depositata che, anche se parzialmente, deformandosi assorbe parte del carico.

Im figura 175 è riportato l'andamento degli sforzi tangenziali sul top coat nel modello con PVD a partire dall'interfaccia con la TGO e fino ad arrivare ad 1 micron di distanza.

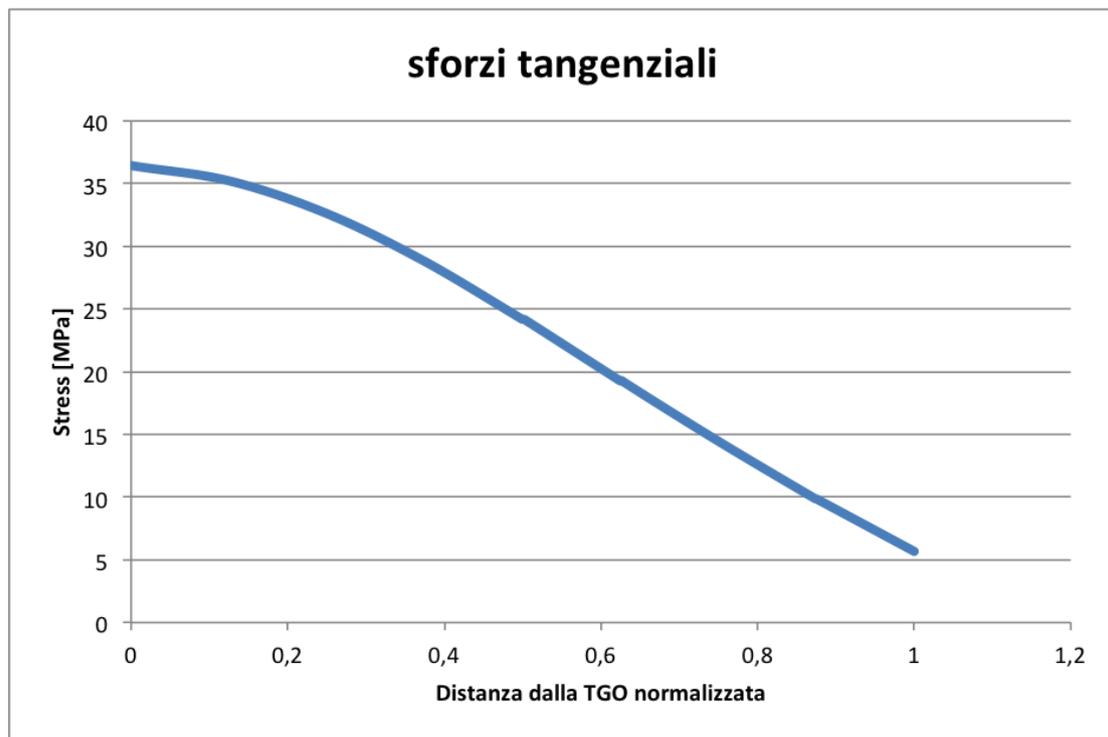


Figura 175 Andamento degli sforzi tangenziali

In prossimità della TGO gli sforzi a trazione radiali sono massimi in quanto il top coat è vincolato al substrato e deve assecondare la sua elongazione; allontanandosi dalla scaglia d'ossido questi sforzi diminuiscono così come la plasticizzazione in direzione tangenziale (figura 176).

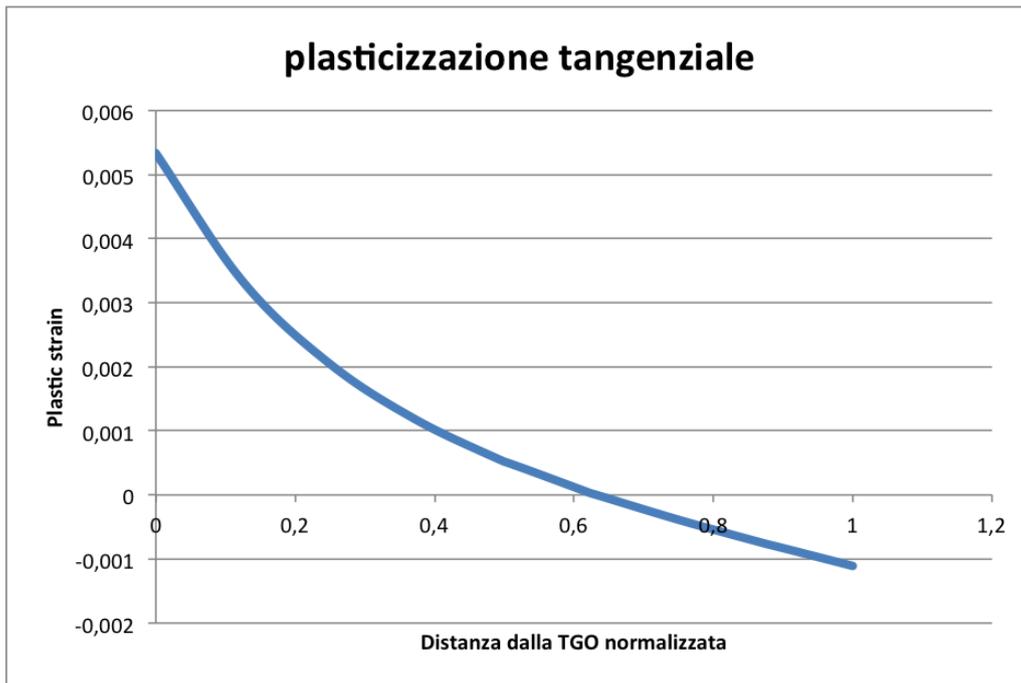
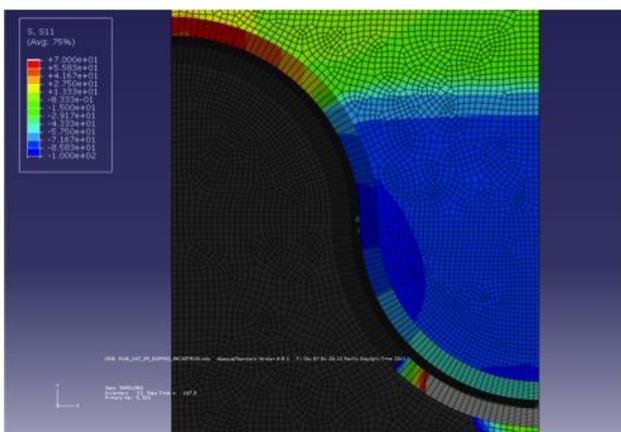


Figura 176 Andamento plasticizzazione tangenziale

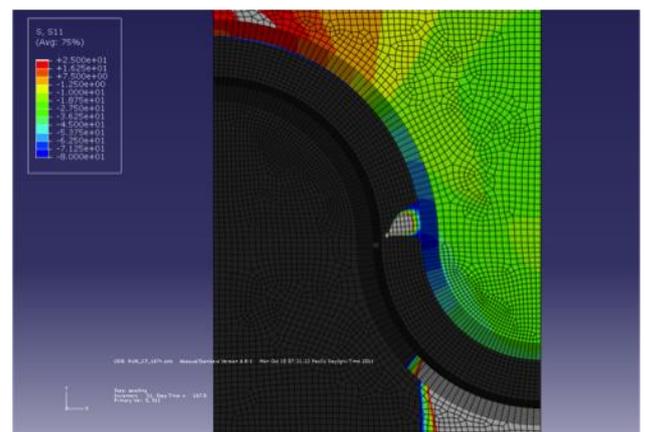
Stress indotti dopo 167 e 326 ore di ossidazione

La distribuzione degli sforzi dopo 167 e 326 ore di ossidazione è analoga allo stato di stress che si ha dopo 60 ore ma con valori sono più elevati a causa di un maggiore accrescimento della TGO.

-Sforzi radiali

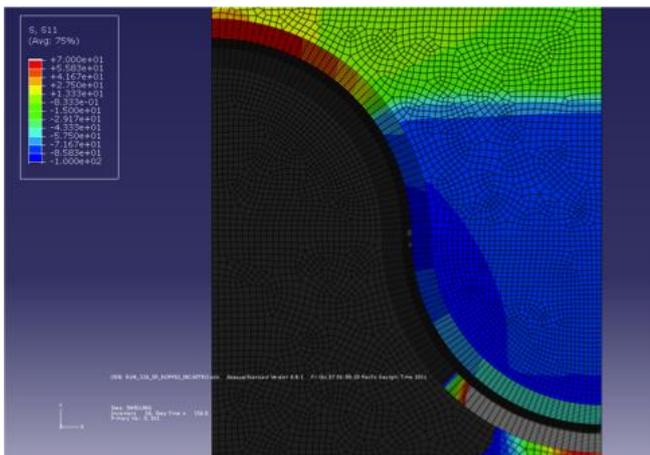


modello senza PVD dopo 167 h

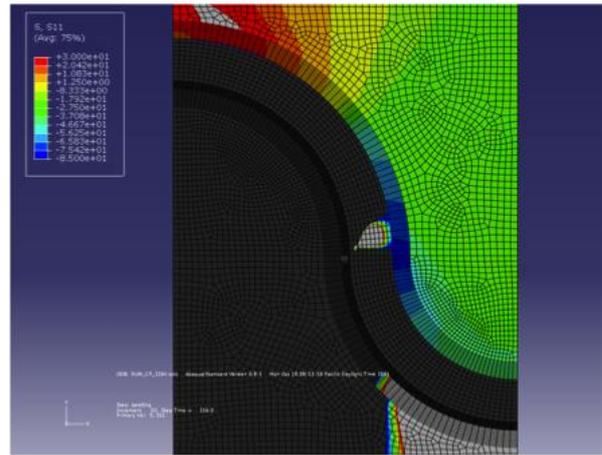


modello con PVD dopo 167 h

Figura 177 Distribuzione sforzi radiali

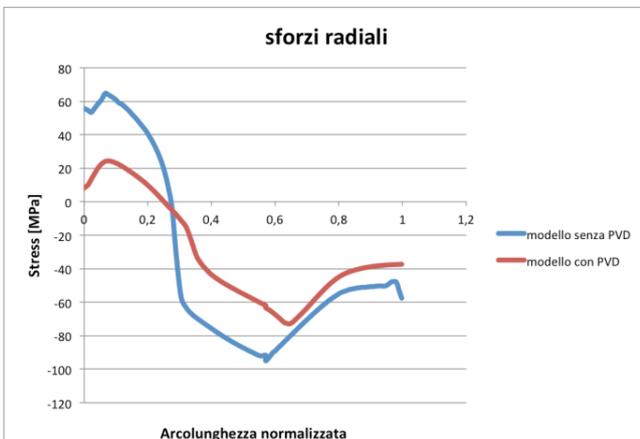


modello senza PVD dopo 326 h

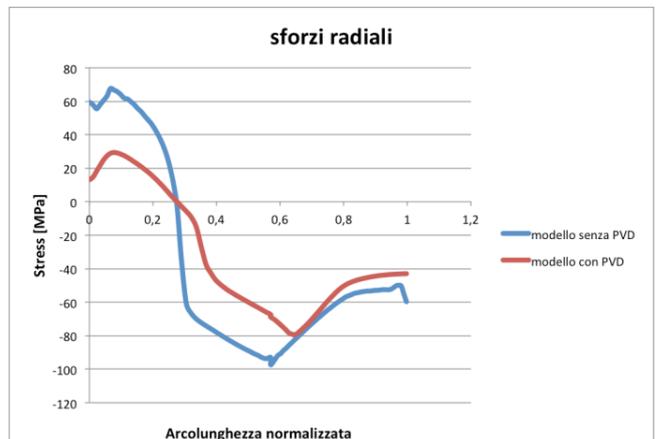


modello con PVD dopo 326 h

Figura 178 Distribuzione sforzi radiali dopo 326 h



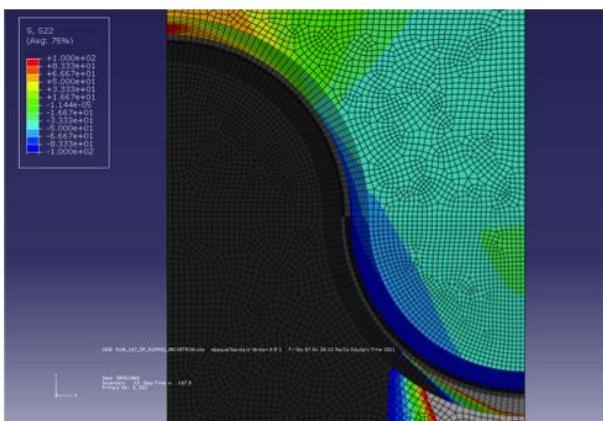
167 ore di ossidazione



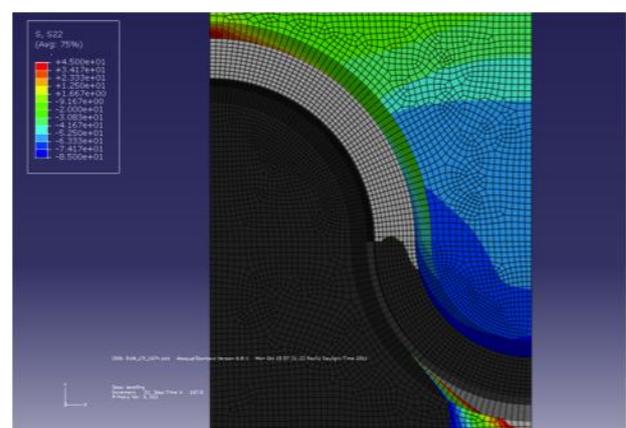
326 ore di ossidazione

Figura 179 Confronto degli andamenti degli sforzi radiali

-Sforzi tangenziali

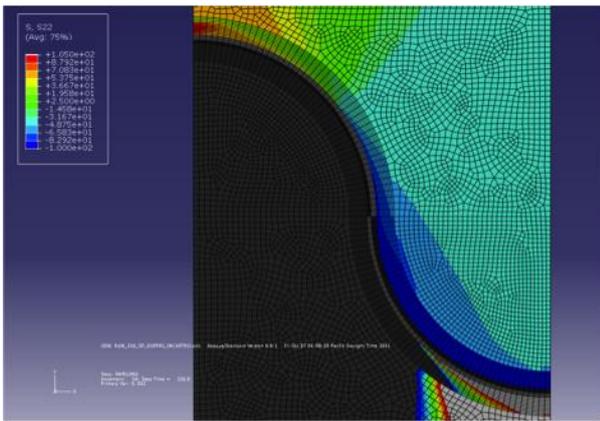


modello senza PVD dopo 167 h

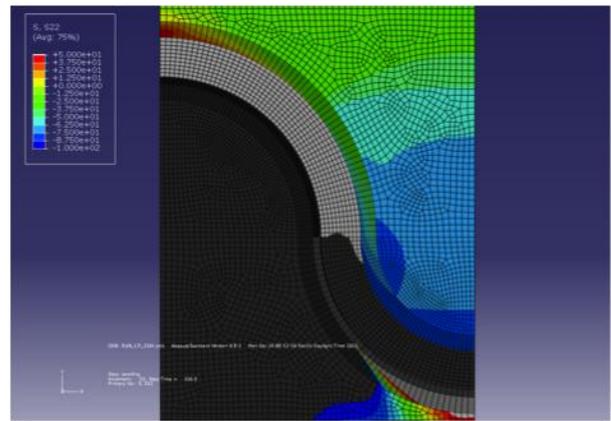


modello con PVD dopo 167 h

Figura 180 Distribuzione sforzi tangenziali

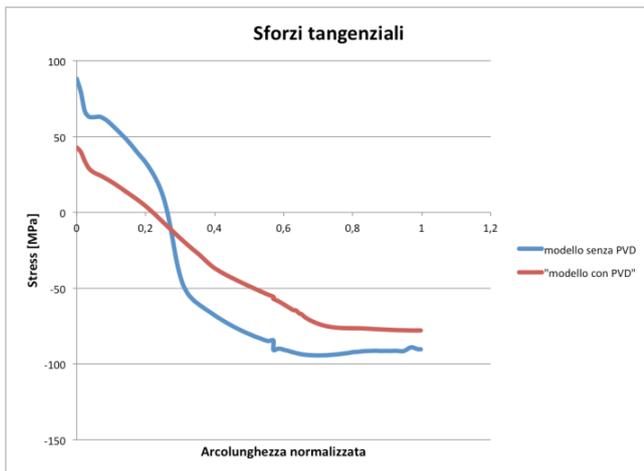


modello senza PVD dopo 326 h

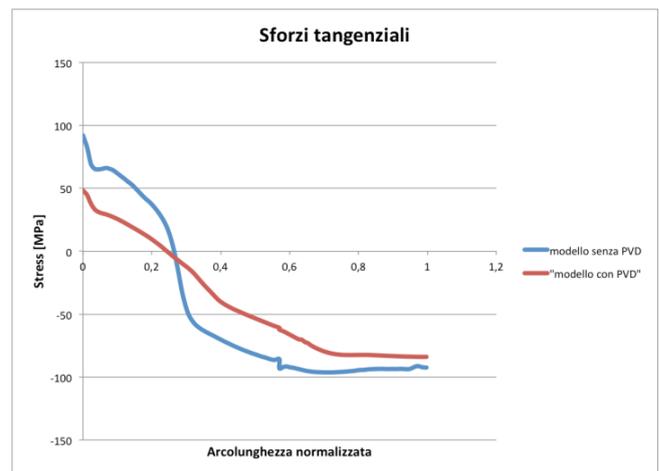


modello con PVD dopo 326 h

Figura 181 Distribuzione sforzi tangenziali



167 ore di ossidazione



326 ore di ossidazione

Figura 182 Andamento degli sforzi tangenziali

Si può notare come gli andamenti dello stato di stress per le diverse ore di ossidazione siano molto simili tra di loro; il motivo è legato all'andamento parabolico della cinetica di ossidazione, caratterizzata da un rateo di accrescimento che diminuisce con all'aumentare del tempo. Ad ogni modo, lo stato di stress calcolato nel modello con film PVD risulta essere sempre inferiore rispetto a quello senza rivestimento PVD, a prescindere dal tempo di esposizione ad elevata temperatura. A tal proposito in figura 183 è riportato l'andamento degli sforzi tangenziali del modello senza PVD per le prime 100 ore di ossidazione.

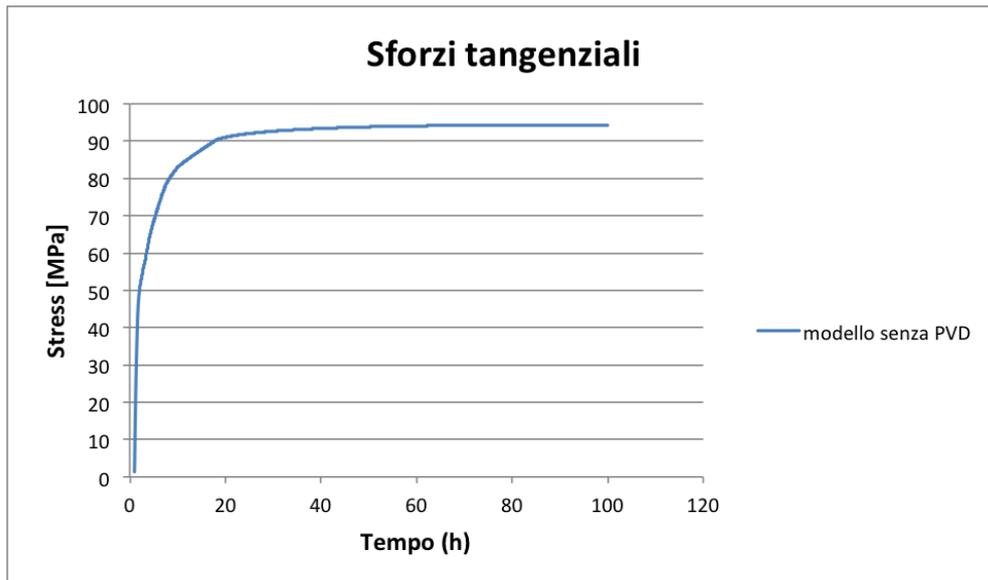


Figura 183 Andamento temporale dello sforzo tangenziale nella TGO nel modello SP

Già dopo 30 ore la curva tende ad un valore limite di circa 100 MPa.

Le simulazioni numeriche hanno dunque confermato l'efficacia del sistema protetto con Al_2O_3 PVD: sia gli sforzi tangenziali che gli sforzi radiali hanno, in prossimità del TGO, dei valori nettamente inferiori rispetto al modello senza PVD. Da queste simulazioni emerge quindi che la presenza dello strato di allumina depositata garantisce minori sollecitazioni e quindi un aumento di vita utile del sistema TBC, come confermato dai risultati sperimentali relativi alle prove di ossidazione isoterma descritte nel cap. 4.

Conclusioni

I sistemi TBCs (Thermal Barrier Coatings) sono utilizzati come rivestimenti per palette di turbina con lo scopo di proteggerle dall'ossidazione, dalla corrosione a caldo e dalle elevate temperature dei gas caldi in uscita dalla camera di combustione.

Il bond coat (lega metallica di tipo MCrAlY), depositato tra la barriera termica e superlega, garantisce l'adesione tra questi due strati e protegge la paletta dall'ossidazione a caldo. La sua funzione di protezione viene esplicata attraverso l'ossidazione passivante dell'alluminio presente nel composto; questo processo porta alla formazione di una scaglia d'ossido (TGO- Thermally Grown Oxide) il cui accrescimento determina l'insorgere di un campo di tensioni che può compromettere l'integrità strutturale, e quindi la durabilità, del sistema TBC.

La prima parte della sperimentazione ha riguardato cinque tipologie di campioni MCrAlY diversi per composizione e/o per metodo di deposizione (VPS oppure HVOF): l'attenzione è stata rivolta proprio alla cinetica di ossidazione dei rivestimenti e all'evoluzione della loro microstruttura nel tempo quando soggetti a ossidazione isoterma a 1150°C. Gli spessori del TGO dei campioni ossidati a 15, 25, 35, 50, 100 ore sono stati osservati al microscopio ottico e misurati con un software di analisi d'immagine. I risultati della cinetica di ossidazione così ottenuti hanno mostrato il miglior comportamento dei campioni NiCoCrAlTaY HVOF e VPS (serie P ed R). La composizione di questi campioni è ricca di tantalio che è in grado di promuovere la formazione di fasi microdisperse (individuate tramite microscopio elettronico a scansione) che rallentano la diffusione dell'alluminio e quindi la crescita della scaglia d'ossido superficiale. I campioni della serie O sono ricchi di elementi reattivi, quali Ta, Si, Hf e Re; benché questo promuova la formazione di un TGO ben adeso e coeso, tuttavia non migliora il comportamento all'ossidazione: i campioni O sono quelli per i quali la scaglia d'ossido è risultata più spessa. La scarsa resistenza all'ossidazione può essere attribuita alla minore quantità di Y e di Co nel rivestimento. I campioni N e Q (CoNiCrAlY e NiCoCrAlY) sono gli unici senza aggiunta di elementi reattivi o refrattari, ma sono diversi sia per composizione che per tecnica di realizzazione. I campioni N sono CoNiCrAlY realizzati in VPS e la scaglia d'ossido che formano risulta piuttosto spessa, con valori molto simili a quelli dei campioni O; in compenso la scaglia risulta essere ben adesa. I campioni Q, NiCoCrAlY realizzati con HVOF, hanno un comportamento migliore degli N, ma peggiore rispetto ai campioni ricchi di tantalio. Bisogna comunque considerare che la cinetica d'ossidazione non è l'unico parametro di cui tenere conto per valutare l'efficienza di un rivestimento MCrAlY. Nel caso dei campioni P e R

ad esempio, lo spessore della scaglia d'ossido di P è confrontabile con quello di R, ma questo presenta una fragilità maggiore, constatata anche in fase di preparazione metallografia. Inoltre i tempi di esposizione considerati, al massimo 100 ore, non possono descrivere il comportamento a lungo termine del rivestimento. Risulta quindi necessario osservare il comportamento dell'ossido per tempi di esposizione più elevati per poter stabilire con maggior precisione quale dei due rivestimenti abbia un comportamento migliore.

Nella seconda parte dell'attività descritta è stata analizzata una variante di un sistema TBC classico con l'aggiunta di uno strato di allumina PVD (Physical Vapour Deposition) interposto tra il top coat ed il bond coat in modo da creare artificialmente una scaglia d'ossido iniziale ben adesa e coesa. Questo trattamento ha lo scopo di evitare la fase iniziale del processo di ossidazione, caratterizzata da un rateo di accrescimento della scaglia molto elevato, e quindi minimizzare i fenomeni di danneggiamento del sistema TBC; la presenza iniziale dell'ossido infatti non genera degli sforzi sulla barriera termica in quanto questa viene depositata successivamente al film di allumina PVD.

Il lavoro è stato articolato in due fasi successive (una parte sperimentale ed una numerica) al fine di stabilire se è preferibile avere un sistema in presenza di allumina PVD con una cinetica più rallentata o un sistema con un accrescimento più veloce della TGO ma senza Al_2O_3 depositata.

1) Attività sperimentale: sono stati preparati presso il CSM (Centro Sviluppo Materiali) SpA due set da dieci campioni con le seguenti composizioni (partendo dallo strato più esterno):

-serie SP (Senza PVD): YSZ (APS)+NiCoCrAlYTa (HVOF)+ CMSX-4;

-serie CP (Con PVD): YSZ (APS)+ Al_2O_3 (RF Sputtering) + NiCoCrAlYTa (HVOF)+ CMSX-4.

I campioni sono stati sottoposti ad un trattamento termico in aria a 1100°C per 25, 50, 100, 200, 300, 400 ore in modo da ricostruire la cinetica di accrescimento del TGO. I risultati sono stati incoraggianti; oltre all'aver riscontrato un incremento di resistenza all'ossidazione nei campioni protetti dal film PVD, in quattro campioni (su dieci) della serie non protetta è avvenuto il distacco della barriera termica durante i test di ossidazione isoterma. Al contrario, tutti i campioni della serie CP (con PVD) sono rimasti integri.

Dall'osservazione SEM (Scanning Electronic Microscope) è stato possibile constatare l'eccellente compattezza ed adesione del film PVD. Altra osservazione di grande importanza: il rivestimento di allumina non è stato danneggiato dalla successiva deposizione della zirconia

plasma spray. Inoltre la presenza dell'allumina depositata non interferisce con la formazione di una TGO stabile: anche ad elevati ingrandimenti non è possibile distinguere l' Al_2O_3 depositata da quella prodotta a causa dell'ossidazione del bond coat.

2) Attività numerica: utilizzando il codice ad elementi finiti ABAQUS sono stati sviluppati due modelli FEM di paletta di turbina rivestita con i sistemi SP e CP, così da poterne analizzare gli sforzi termomeccanici ed avere un confronto diretto basato sulle cinetiche di ossidazione ricavate sperimentalmente per i due sistemi. Sono stati analizzati in particolare gli stati di stress generati dall'accrescimento del TGO simulando un'ossidazione fino a 326 ore. Gli sforzi del modello CP sono significativamente inferiori a conferma di quanto ottenuto sperimentalmente.

I risultati ottenuti sono positivi ma si tratta comunque di un lavoro preliminare, sia dal punto di vista numerico che sperimentale:

- I trattamenti termici sono isotermi mentre le palette dei motori aeronautici lavorano secondo cicli termici;
- La geometria dei campioni è lontana dalla reale forma della paletta;
- Le simulazioni fatte riportano gli andamenti degli sforzi dovuti ad un accrescimento continuo in condizioni statiche per un certo numero di ore; per poter stimare la vita utile della paletta sarebbe invece opportuno costruire un modello di durabilità che tenga in considerazione i complessi fenomeni di fatica termo-meccanica legati al ciclaggio termico caratteristico dei motori aeronautici;
- Dal punto di vista economico è necessario appurare se l'eventuale aumento della durata del sistema sia vantaggioso rispetto all'aumento dei costi di produzione dovuti al trattamento PVD aggiuntivo.

Si tratta comunque di un lavoro che lascia intravedere delle potenzialità per questa tipologia di trattamento e costituisce una buona base di partenza per sviluppi futuri.

Bibliografia

- [1] F. Nasuti, D. Lentini, F. Gamma, "Dispense del corso di ingegneria aerospaziale", anno accademico 2004/2005, dal sito dma.ing.uniroma1.it/lia3a/ ;
- [2] Y.A. Tamarin, Protective Coatings for Turbine Blades, capitolo 2, ASM International, ed. 2002;
- [3] R. Kowalewski, H. Mugharabi, Materials Science and Engineering A, 247 (1998) 295-299;
- [4] J.R. Nicholls, Journal of Materials, 1 (2000) 28-35;
- [5] K. Fritscher, C. Leyens, U. Schulz, Materials Science and Engineering A, 369 (2004) 144-150;
- [6] F. Casadei, R. Valle, "Protezione delle superfici mediante termospruzzatura", Innovare, Febbraio 2001;
- [7] Y.A. Tamarin, Protective Coatings for Turbine Blades, capitolo 1, ASM International, ed. 2002;
- [8] L. Pawlowski, "The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings", John Wiley & Sons Ltd, Baffins Lane, Chichester (1995);
- [9] U.C.M. Settles e G.S. Miller J.D, "On the gas dynamics of HVOF thermal spray", National Thermal Spray Conference, (1993) 167-172;
- [10] E. Lugscheider, C. Herbst, L. Zhao, Surface and Coatings Technology 108-109 (1998) 16-23;
- [11] M.J. Pomeroy, Materials and Design, 26 (2005) 223-231;
- [12] P. Poza, P.S. Grant, Surface and Coating Technology, 201 (2006) 2887-2896;
- [13] M.A. Phillips, B. Gleeson, Oxidation of Metals, Vol.50, Nos. 5/6, 1998;
- [14] D. Toma, W. Brandl, U. Koster, Surface and Coating Technology, 120 (1998) 8-15;
- [15] D. Toma, W. Brandl, U. Koster, Oxidation of Metals, Vol.53, Nos. 1/2, 2000;
- [16] W. Chen, X. Wu, B. Marple, P. Patnaik, Surf. and Coating Tec., 201 (2006) 1074-79;
- [17] M. Baker, J. Rosler, G. Heinze, Acta Materialia (2005) vol. 53, n°2, 469-476;
- [18] D.R.G. Achar, R. Munoz-Arroyo, L. Singheiser, W.J. Quadackers, Surface & Coatings Technology, 187 (2004) 272-283;

- [19] T. Rehfeldt, G. Schumacher, R. Vaßen, R.P. Wahi, *Scripta materialia* 43 (2000) 963–968;
- [20] J. Toscano, A. Gil, T. Hüttel, E. Wessel, D. Naumenko, L. Singheiser, W.J. Quadackers, *Surface & Coatings Technology* 202 (2007) 603-607;
- [21] D.B. Lee, J.H. Ko, and J.H. Yi, *Journal of Thermal Spray Technology*, vol.14, issue3 (2005), 315-320;
- [22] P.C. Tsai, C.S. Hsu, *Surface and Coatings Technology*, 183 (2004), p. 29-34;
- [23] Léger A. C.; Wigren J.; Hansson M. O., *Surface and Coatings Technology*, 108-109 (1998), p. 86-92;
- [24] Xu T.; Faulhaber S.; Mercer C.; Maloney M.; Evans A. *Acta Materialia*, 52 (2004), 1439-1450;
- [25] Brandl W.; Toma D.; Krüger J.; Grabke H.J.; Matthaus G., *Surface and Coatings Technology*, 94-95 (1997), p. 21;
- [26] Brandl W.; Toma D.; Grabke H. J. *Surface and Coatings Technology*, 108-109 (1998), p. 10;
- [27] C. Leyens, K. Fritscher, Gehrling, M. Peters, W. Kaysser, *Surface and Coatings Technology*, 82 (1996), p. 133-144;
- [28] S. Rangaraj, K. Kokini, *Acta Materialia*, 52 (2004), p. 455-465;
- [29] A. M. Karlsson, J. W. Hutchinson, A. G. Evans, *Materials Science and Engineering A*, 351 (2003) 244-257;
- [30] X.J. Wu, W.R. Chen, P.C. Patnaik, *Thermal Spray 2007: Global Coating Solutions*;
- [31] Khan A. N.; Lu J., *Surface and Coatings Technology*, 166 (2003), p. 37-43;
- [32] L. Zhao, M. Parco, E. Lugscheider, *Surface and Coatings Technology* 179 (2004) 272–278;
- [33] Q. Zhang, C.-J. Li, C.-X. Li, G.-J. Yang, X.-R. Wang, and H.-T. Wang, *Thermal Spray 2007: Global Coating Solutions*;
- [34] H. Tawancy, N. Sridar, N.M. Abbas, *Journal of Materials Science*, 35 (2000), p. 3615-3629;
- [35] W. Beele, N. Czech, W.J. Quadackers, W. Stamm, *Surface and Coatings Technology*, 94-95 (1997), p. 41-45;
- [36] W.R. Chen, X. Wu, B.R. Marple, R.S. Lima, P.C. Patnaik, *Surface & Coatings Technology*, 202 (2008), pp. 3787–3796;

- [37] B.C. Wu, c.h. Chao, e. Chang, t.c. Chang, *Materials Science and Engineering: A*, 124, (1990.) pp. 215-221;
- [38] y. Itoh, m. Saitoh, *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 127 (2005), pp. 807-813;
- [39] y.n. Wu, g. Zhang, z.c. Feng, b.c. Zhang, y. Liang, f.j. Liu, *Surface & Coatings Technology*, 138, (2001), pp.56-60;
- [40] N. V. Russel, F. Wingley, J. Williamson, *Journal of Material Science*, 35 (2000), p. 2131-2138;
- [41] K. B. Cassie, *An experimental and numerical convective heat transfer analysis over a transonic gas turbine rotor blade*, University of Kwa-Zulu Natal, Durban, (2006);
- [42] Zhen-Xue Han, B. H.Dennis, G. S. Dulikravich, *International Journal of Turbo and Jet Engines*, 18, (2001), 47-58;
- [43] L. Baiamonte, *Proprietà termomeccaniche di rivestimenti protettivi ottenuti per termospruzzatura*, Laurea specialistica in Ingegneria Aeronautica, Sapienza Università di Roma, (2009);
- [44] G. Pulci , J. Tirillò, F. Marra, F. Sarasini, F. Casadei, T. Valente , *Proceedings of Surface Modification Technology Conference(SMT25)*, Trolhattan (Sweden) June 2011.
- [45] H.L. Bernstein, *Metallurgical Transactions A*, 18A, (1987), 975;
- [46] C. Xu, W. Gao, *Material Research Innovations*, Volume 3, Issue 4, (2000), 231-235.