



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN
INGEGNERIA ENERGETICA

**Environmental Barrier Coatings (EBC)
a base di silicati di terre rare per motori
aerospaziali di nuova generazione**

Relatore:

PROF. ENRICO BERNARDO

Laureando:

CARLO BORGA

1132479

Correlatori:

PROF. STEFANO BORTOLIN

PROF. GIOVANNI PULCI

DOTT.SSA LAURA PAGLIA

Anno Accademico 2023/2024

Abstract

L'industria aeronautica richiede motori sempre più efficienti, spingendo la ricerca verso l'impiego di materiali innovativi per la sezione calda delle turbine a gas. I compositi a matrice ceramica (CMC) SiC/SiC si presentano come materiali promettenti per soddisfare tali esigenze, grazie alla loro ridotta densità rispetto alle leghe metalliche, alla migliori capacità meccaniche e alla resistenza agli shock termici. Tuttavia, l'esposizione a gas di combustione ad alta temperatura può causare recessione superficiale e rottura dei componenti. Pertanto, l'implementazione di rivestimenti protettivi, environmental barrier coating (EBC), è fondamentale per preservare l'integrità dei materiali CMC in ambienti di combustione. In questo contesto, gli EBC a base di silicati di terre rare come il disilicato di scandio ($\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) e il disilicato misto ittrio e itterbio (YYbSi_2O_7) emergono come una soluzione promettente. Questi rivestimenti multistrato, prodotti con la tecnica dell' Atmospheric Plasma Spray (APS), offrono una protezione efficace contro l'erosione superficiale e consentono di proteggere le proprietà strutturali e termiche dei materiali CMC. Questa tesi esplora l'importanza dei rivestimenti EBC a base di silicati di terre rare e esamina l'influenza dei parametri di deposizione nella composizione e microstruttura dei rivestimenti in silicati di terre rare, per lo sviluppo futuro di EBC in grado di preservare le prestazioni dei materiali CMC in condizioni operative aerospaziali impegnative.

Indice

1	Introduzione	1
2	Motori aeronautici	5
2.1	Ciclo Brayton-Joule	5
2.1.1	Ciclo ideale	6
2.1.2	Ciclo reale	9
2.2	Motori aeronautici (turbojet- turbofan)	11
2.2.1	Turbojet	12
2.2.2	Turbofan	13
2.2.3	Prestazioni dei propulsori	14
2.3	Temperatura di ingresso turbina	16
2.3.1	Tecniche di raffreddamento	18
2.3.2	Thermal Barrier Coatings	21
2.4	CMC	26
3	Enviromental Barrier Coatings (EBCs)	31
3.1	Stabilità fisica degli EBC	32
3.1.1	Stabilità di fase	32
3.1.2	Coefficiente di dilatazione termica	34
3.1.3	Modulo elastico	34
3.2	Stabilità chimica degli EBC	36
3.2.1	Compatibilità chimica	36
3.2.2	Resistenza alla corrosione da vapore acqueo	37
3.2.3	Resistenza alla corrosione da CMAS	39
3.3	Silicati di terre rare	40
3.4	Tecniche di deposizione	44
3.4.1	Plasma Spraying	44
3.4.2	Electron Beam Physical Vapor Deposition (EB-PVD)	47

4	Scopo del progetto	49
4.1	Deposizione e trattamento dei campioni	50
4.1.1	Deposizione dei rivestimenti	50
4.1.2	Trattamento termico	52
4.2	Caratterizzazione	53
4.2.1	Analisi SEM	53
4.2.2	Analisi EDS	55
4.2.3	Analisi XRD	56
4.2.4	Analisi di cricche e porosità	57
5	Risultati sperimentali	61
5.1	$\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	61
5.1.1	Rivestimenti in $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ as-sprayed	62
5.1.2	Rivestimenti in $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ trattati termicamente	66
5.1.3	Confronto	68
5.2	YYbSi_2O_7	70
5.2.1	Rivestimenti in $\text{YYb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ as-sprayed	71
5.2.2	Rivestimenti in $\text{YYb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ trattati termicamente	75
5.2.3	Confronto	76
6	Conclusioni	81
	Bibliografia	83

Capitolo 1

Introduzione

I motori turbogas hanno giocato un ruolo fondamentale nello sviluppo dell'aviazione e nella trasformazione della società moderna. Il loro utilizzo ha contribuito a ridurre le distanze e a facilitare gli scambi commerciali, promuovendo la crescita economica e la globalizzazione. L'impiego delle turbine come propulsori aeronautici ha rivoluzionato il trasporto aereo, consentendo voli più lunghi, più veloci e più efficienti. L'evoluzione delle turbine ha portato a miglioramenti significativi nelle prestazioni, nell'affidabilità e nell'efficienza del volo, aprendo la strada a nuove possibilità nell'aviazione commerciale e militare. Inoltre, le turbine hanno svolto un ruolo chiave nel campo dell'energia, alimentando centrali elettriche e facilitando la produzione di energia su larga scala. Questo ha avuto un impatto significativo sulla qualità della vita collettiva, consentendo una maggiore accessibilità all'elettricità e alimentando l'industrializzazione e lo sviluppo tecnologico.

Nonostante i notevoli vantaggi offerti dalle turbine a gas nell'aviazione e in altri settori, è importante considerare anche l'impatto ambientale associato al loro impiego. Le emissioni di anidride carbonica (CO_2), ossidi di azoto (NO_x), particolato e altri inquinanti provenienti dai motori aeronautici possono contribuire al cambiamento climatico e al deterioramento della qualità dell'aria. Numerose sono state le iniziative a livello internazionale ed europeo per regolare le emissioni del trasporto aereo. Il Protocollo di Kyoto, ratificato l'11 dicembre 1997, è stato l'accordo internazionale che ha iniziato a delineare gli obblighi delle nazioni sviluppate di ridurre il rilascio di specifici gas serra che contribuiscono al fenomeno del riscaldamento globale [1]. Il 19 novembre 2008, le attività di trasporto aereo sono state incorporate nel quadro comunitario per lo scambio delle quote di emissioni di gas serra, dalla direttiva 2008/101/CE approvata dal Consiglio e dal

Parlamento europeo [2]. Successivamente, nell'Accordo di Parigi del 2015 l'UE ha presentato la sua strategia a lungo termine per la riduzione delle emissioni, impegnandosi a diminuirle di minimo il 55% entro il 2030 rispetto ai livelli del 1990. In particolare, il regolamento ambientale noto come European Flightpath 2050 richiede una riduzione del 90% delle emissioni di NOx generate dal settore dell'aviazione entro il 2050 [3].

L'industria aeronautica si impegna costantemente a migliorare l'efficienza e le prestazioni dei propulsori turbogas, spingendosi ai limiti della tecnologia per raggiungere livelli sempre più alti di prestazioni. Una delle sfide principali affrontate è senza dubbio la ricerca di Temperature di Ingresso Turbina (TIT) sempre più elevate, poiché consentono maggiore efficienza termica nel ciclo termodinamico, incremento di potenza e riduzione del consumo di carburante. Tuttavia, questo obiettivo è accompagnato da sfide tecnologiche significative. Una delle principali limitazioni è la capacità dei materiali utilizzati nelle turbine di resistere alle alte temperature. Lo sviluppo delle superleghe a base nichel, insieme all'implementazione di sistemi di raffreddamento efficaci, come il film cooling, e delle Thermal Barrier Coatings (TBC, ovvero rivestimenti per la protezione dall'ossidazione e dalla corrosione alle alte temperature dei componenti della turbina) hanno permesso all'industria aeronautica di aumentare le temperature di ingresso dei gas fino a 1500 °C [4]. Tuttavia questa strategia sta giungendo al proprio limite intrinseco, dato che già ad oggi nei motori turbogas si raggiungono TIT superiori alla temperatura di fusione delle superleghe base nichel. Una delle possibili soluzioni è l'adozione di materiali ceramici ad alte prestazioni, dalle eccellenti proprietà termomeccaniche ad alta temperatura e dalla bassa densità. I materiali più promettenti per svolgere questo ruolo sono i compositi a matrice ceramica (CMC) SiC/SiC, che superano il problema della bassa tenacità alla frattura tipica dei materiali ceramici grazie all'integrazione di fibre ceramiche in carburo di silicio (SiC) all'interno di una matrice di SiC, offrendo un punto di fusione più elevato e una resistenza meccanica alle alte temperature superiore rispetto alle superleghe a base Ni. Il maggior ostacolo all'impiego esteso dei CMC all'interno dei motori turbogas è la corrosione del vapor d'acqua ad alta temperatura. Lo scopo di questo lavoro di tesi è la caratterizzazione attraverso l'analisi sperimentale degli *Environmental Barrier Coatings (EBC)*, ovvero sistemi di rivestimento multifunzionali, progettati per garantire la protezione termica, ambientale e chimica dei CMC dall'ambiente severo e corrosivo delle camere di combustione dei gruppi turbogas. In particolare sono stati studiati sistemi EBC a base di disilicato di

scandio ($\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) e di disilicato misto ittrio e itterbio (YYbSi_2O_7).

Capitolo 2

Motori aeronautici

Gli impianti motore con turbina a gas rappresentano una tecnologia fondamentale tra le macchine termiche a combustione interna. Sono particolarmente apprezzate per il basso rapporto peso/potenza, per la buona velocità di risposta alle variazioni di carico nonché per la relativa semplicità costruttiva rispetto ad altre macchine termiche. Le turbine a gas sono ampiamente utilizzate in vari ambiti, specialmente nella propulsione aeronautica e nella produzione di energia elettrica, ma anche per l'azionamento di macchine operatrici. In questo capitolo verranno approfonditi gli aspetti termodinamici di questi motori: la modellizzazione del ciclo termodinamico (ciclo Brayton-Joule), l'implementazione dei gruppi turbogas nella propulsione aeronautica, l'influenza della temperatura di ingresso turbina nelle prestazioni e i principali sistemi per il suo incremento. Infine si tratterà dei Ceramic Matrix Composites (CMC) come nuovo materiale da impiegare nella sezione calda delle turbine a gas.

2.1 Ciclo Brayton-Joule

I motori turbogas sfruttano l'energia prodotta dalla combustione di un carburante (solitamente idrocarburo) per generare energia meccanica. Il processo di combustione è continuo e ciò lo differenzia da altri sistemi a combustione interna, come quelli basati su cicli Otto o Diesel. Lo schema di un gruppo turbogas semplice è riportato in Fig.2.1.

Nella configurazione di impianto a circuito aperto e combustione interna, il compressore aspira aria dall'ambiente esterno aumentandone la pressione, attraverso diversi stadi di compressione. L'aria viene immessa in camera di combustione dove si miscela con il combustibile per poi reagire chimicamente a pressione

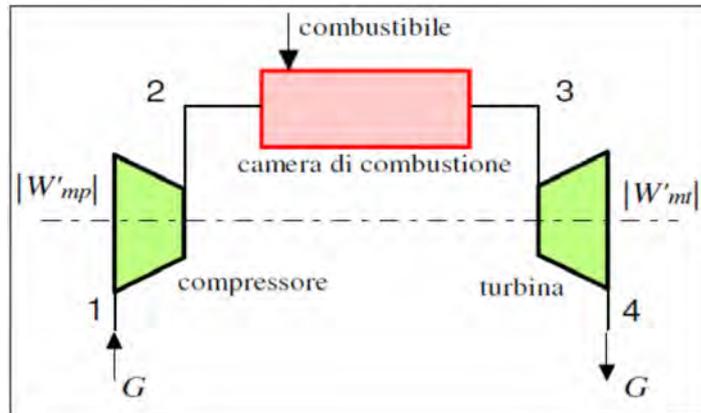


Figura 2.1: Schema di impianto di un ciclo turbogas a circuito aperto.

approssimativamente costante nel processo di combustione. I gas generati, ad alta temperatura ed alta pressione, vengono convogliati verso la turbina, dove l'entalpia dei gas viene convertita in energia meccanica attraverso uno o più stadi di espansione, fino alla pressione atmosferica. I gas esausti vengono infine scaricati all'ambiente. La turbina alimenta direttamente il compressore a cui è collegata ed il surplus di energia costituisce il lavoro utile del processo.

2.1.1 Ciclo ideale

Il ciclo di Brayton-Joule è il ciclo termodinamico che descrive il funzionamento delle turbine a gas. A differenza del ciclo reale, il ciclo Brayton-Joule ideale assume delle ipotesi semplificative:

- Il fluido di lavoro è considerato un gas ideale, dove C_p e composizione chimica sono costanti.
- I processi di compressione ed espansione sono adiabatici e reversibili, quindi ad entropia costante.
- Le perdite di carico sono trascurabili, il processo non dà luogo a perdite di pressione.
- Il circuito è chiuso: la reazione di combustione tra aria e combustibile viene modellizzata come un assorbimento di calore a pressione costante da una fonte esterna ad alta temperatura. Analogamente l'espulsione del fluido di lavoro in atmosfera è sostituito da una cessione di calore isobara all'ambiente esterno.

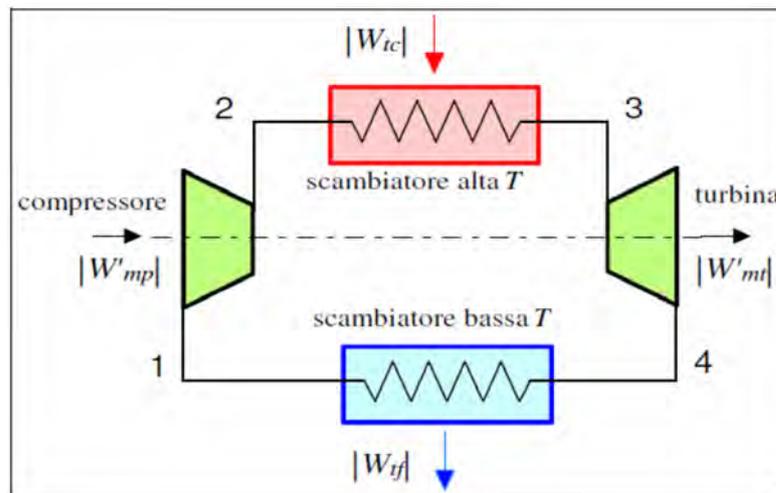


Figura 2.2: Schema di impianto di un ciclo Brayton Joule chiuso semplice.

Il ciclo Brayton-Joule ideale chiuso è composto da quattro processi termodinamici:

1. Compressione isoentropica (Processo 1-2): il fluido viene compresso adiabaticamente (senza scambio di calore con l'esterno) da un compressore ideale. Durante questo processo, temperatura e pressione del gas aumentano, mentre il volume diminuisce.
2. Riscaldamento isobaro (Processo 2-3): dopo la compressione, il fluido ad alta pressione viene portato nella camera di combustione. In questa fase viene immesso calore a pressione costante, quindi temperatura e volume del fluido aumentano.
3. Espansione isoentropica (Processo 3-4): il fluido ad alta temperatura e ad alta pressione viene espanso adiabaticamente attraverso una turbina ideale. Durante questo processo, l'energia interna del gas si trasforma in energia meccanica, generando lavoro. Durante l'espansione isoentropica, temperatura e pressione del fluido diminuiscono, mentre il volume aumenta.
4. Raffreddamento isobaro (Processo 4-1): il gas a bassa pressione viene raffreddato a pressione costante. Durante questo processo, il gas cede calore all'ambiente, riducendo la sua temperatura. Il raffreddamento isobaro riporta il gas alle condizioni iniziali di temperatura, pressione e volume, completando il ciclo.

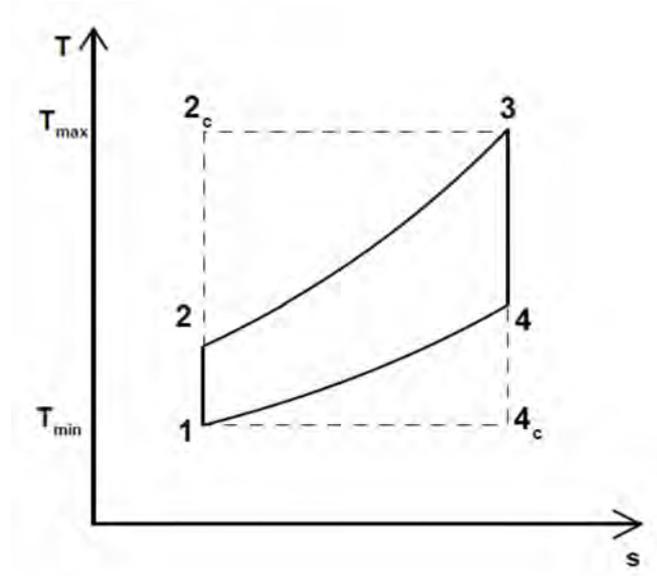


Figura 2.3: Diagramma T-s di un ciclo Brayton-Joule ideale (1234), a confronto con il ciclo di Carnot (12c34c) operanti tra le stesse temperature. L'area compresa all'interno dei diagrammi rappresenta il lavoro utile.

Il rendimento termodinamico del ciclo ideale, definito come il rapporto tra lavoro utile specifico L_u e calore specifico fornito Q_e si ricava essere:

$$\eta_{th} = \frac{L_u}{Q_e} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{1}{\beta_c^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}} \quad (2.1)$$

dove β_c è il rapporto di compressione $\beta_c = \frac{p_2}{p_1}$, mentre γ è il coefficiente di dilatazione adiabatica cioè il rapporto tra calori specifici a pressione e volume costanti $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$. È importante notare come il rendimento ideale non dipenda dalla temperatura massima del ciclo, ma cresca solamente al crescere del rapporto di compressione, parametro di processo determinato dal compressore.

Il lavoro utile specifico L_u si può calcolare come:

$$L_u = c_p T_1 \left(1 + \frac{T_3}{T_1} - \beta_c^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - \frac{T_3}{T_1 \beta_c^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}} \right) \quad (2.2)$$

A differenza del rendimento, il lavoro utile dipende non soltanto da β_c ma anche dal rapporto di temperature massima e minima di ciclo. Inoltre la dipendenza da β_c non è direttamente proporzionale monotona, ma presenta un massimo per:

$$\beta_{c,max} = \sqrt{\left(\frac{T_3}{T_1} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}} \quad (2.3)$$

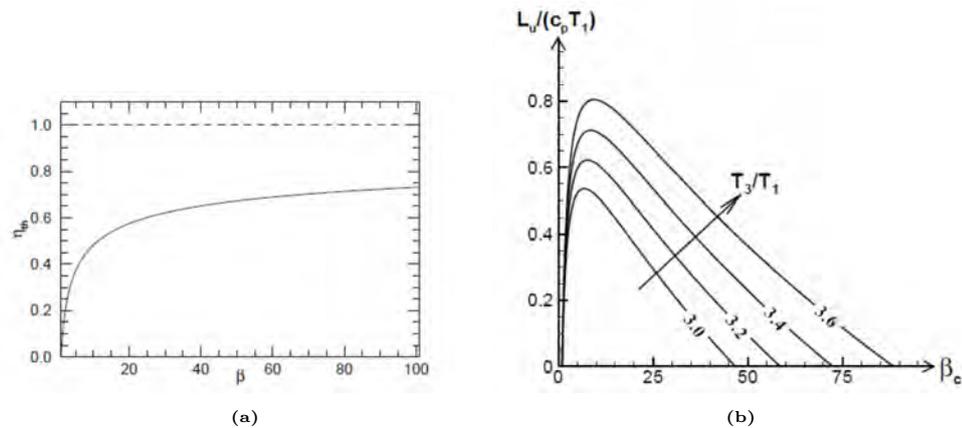


Figura 2.4: Andamento al variare del rapporto di compressione del rendimento termodinamico (a) e del lavoro utile (b) per un ciclo Brayton-Joule ideale.

2.1.2 Ciclo reale

Lo studio del ciclo Brayton-Joule reale prende in considerazione l'influenza delle irreversibilità sulle prestazioni del ciclo termodinamico. Nel diagramma T-s di Fig.2.5 viene riportato l'effetto di distorsione del ciclo dovuto alla non idealità dei processi. Le principali fonti di degradazione dell'energia sono la non isentropia delle fasi di compressione ed espansione del fluido di lavoro, che divengono processi adiabatici ma non reversibili.

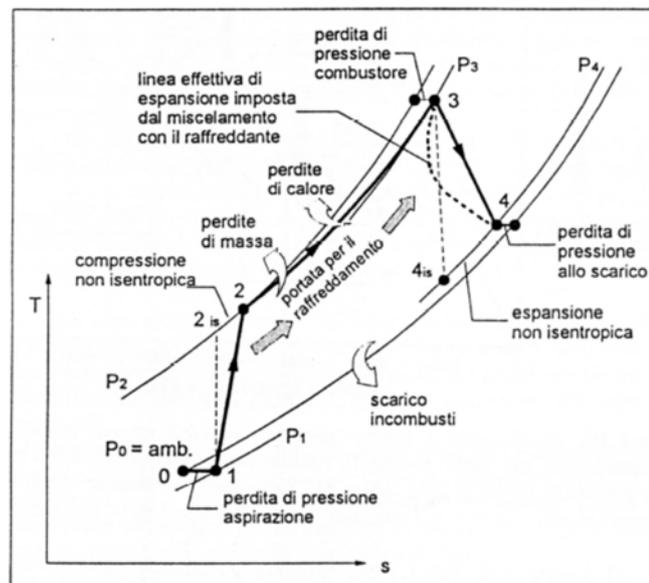


Figura 2.5: Diagramma T-s di un ciclo Brayton-Joule reale, in cui sono indicate le principali cause di scostamento dal ciclo ideale [5].

Per compressore e turbina si definiscono dei rendimenti isoentropici, rispettivamente η_c e η_t :

$$\eta_c = \frac{T_{2is} - T_1}{T_2 - T_1} \quad \eta_t = \frac{T_3 - T_4}{T_3 - T_{4is}} \quad (2.4)$$

Entrambi i rendimenti isoentropici assumono valori minori di 1 (valori tipici $\eta_c \approx 0,85 \div 0,90$ e $\eta_t \approx 0,90 \div 0,95$ [5]). Il rendimento termodinamico e il lavoro utile specifico possono essere rielaborati tenendo in considerazione i rendimenti isoentropici e si ottengono:

$$\eta_{th} = \frac{\eta_t \frac{T_3}{T_1} \left(1 - \frac{1}{\beta_c^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}} \right) - \frac{\beta_c^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1}{\eta_c}}{\frac{T_3}{T_1} - 1 - \frac{\beta_c^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1}{\eta_c}} \quad (2.5)$$

$$L_u = c_p T_1 \left[\eta_t \frac{T_3}{T_1} \left(1 - \frac{1}{\beta_c^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}} \right) - \frac{\beta_c^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1}{\eta_c} \right] \quad (2.6)$$

Il lavoro utile ha un andamento simile al caso ideale, ma a parità temperatura massima di ciclo T_3 (e conseguentemente del rapporto T_3/T_1), $\beta_{c,max}$ assume valori inferiori rispetto a quelli calcolati dall'Eq.2.3. A differenza del ciclo ideale inoltre, anche il rendimento termodinamico presenta un massimo al variare del rapporto di compressione, il cui valore è sempre superiore a $\beta_{c,max}$. In base alla scelta di β_c è quindi possibile progettare macchine che massimizzino o il rendimento o il lavoro utile, a seconda dell'applicazione. I motori aeronautici lavorano generalmente in condizioni di massimo rendimento ($\beta_c \approx 20 \div 40$), per ridurre il carico di combustibile e non appesantire l'aeromobile. Gli impianti stazionari di potenza lavorano in condizioni di massimo lavoro utile ($\beta_c \approx 10 \div 20$) per contenere gli ingombri e ridurre i costi di impianto, con l'obbiettivo di minimizzare il tempo di ritorno dell'investimento.

Inoltre η_{th} è anche funzione della temperatura di ciclo massima T_3 . Come si evince dalla Fig.2.6, aumentare il rapporto T_3/T_1 porta benefici sia in termini di lavoro utile che di rendimento termodinamico. Questo spiega i costanti sforzi di ricerca e sviluppo nell'aumentare la Temperatura di Ingresso Turbina (TIT) per ottenere motori turbogas sempre più prestanti.

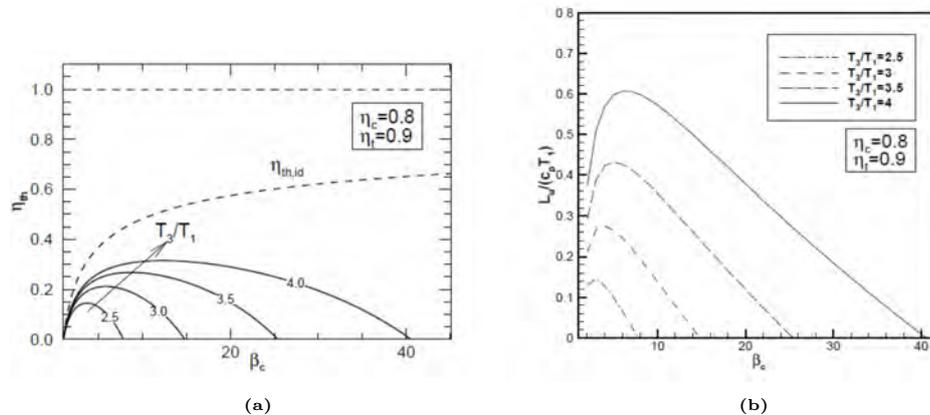


Figura 2.6: Andamento al variare del rapporto di compressione del rendimento termodinamico (a) e del lavoro utile (b) per un ciclo Brayton-Joule reale.

2.2 Motori aeronautici (turbojet- turbofan)

Dalla seconda metà del secolo scorso, i gruppi turbogas hanno sostituito in misura sempre maggiore altri tipi di motori aeronautici, divenendo ad oggi il principale mezzo di propulsione nel settore dell'aviazione, sia militare che civile. I propulsori aeronautici moderni alimentati da gruppi turbogas si dividono in due grandi categorie:

turboreattore: i gas ad alta pressione e alta temperatura in uscita dalla turbina, vengono accelerati da un ugello, ed espulsi a una velocità molto più elevata dell'aria che entra nel motore per generare la spinta. Il fluido propulsivo quindi funge anche da fluido di lavoro del ciclo termodinamico.

turboeliche: il motore turbogas mette in rotazione un elica che genera la spinta incrementando la quantità di moto del fluido propulsivo (aria), che resta quindi completamente esterno al motore. Il fluido di lavoro del ciclo termodinamico contribuisce solo marginalmente alla spinta, poiché la portata d'aria elaborata dall'elica è molto superiore a quella elaborata dalla turbina.

La famiglia dei turboreattori è attualmente la più diffusa ed utilizzata per la propulsione aerea. L'elevata potenza specifica (per unità di peso), l'ottima versatilità, il ridotto consumo specifico e la capacità di operare a velocità supersoniche, hanno suscitato un notevole interesse commerciale, favorendo lo sviluppo della tecnologia e la creazione di motori sempre più efficienti.

2.2.1 Turbojet

Il motore turbojet è costituito essenzialmente da un gruppo turbogas di base (compressore, camera di combustione e turbina), a cui si aggiungono la presa dinamica (o diffusore) a monte del compressore e l'ugello a valle della turbina. In Fig.2.7 è riportato uno schema semplificato, dove è possibile notare come la turbina alimenti il compressore tramite l'albero di trasmissione. Il lavoro utile del ciclo perciò, viene interamente convertito in contenuto entalpico dei gas di scarico, che vengono espulsi ad alta velocità per generare la spinta.

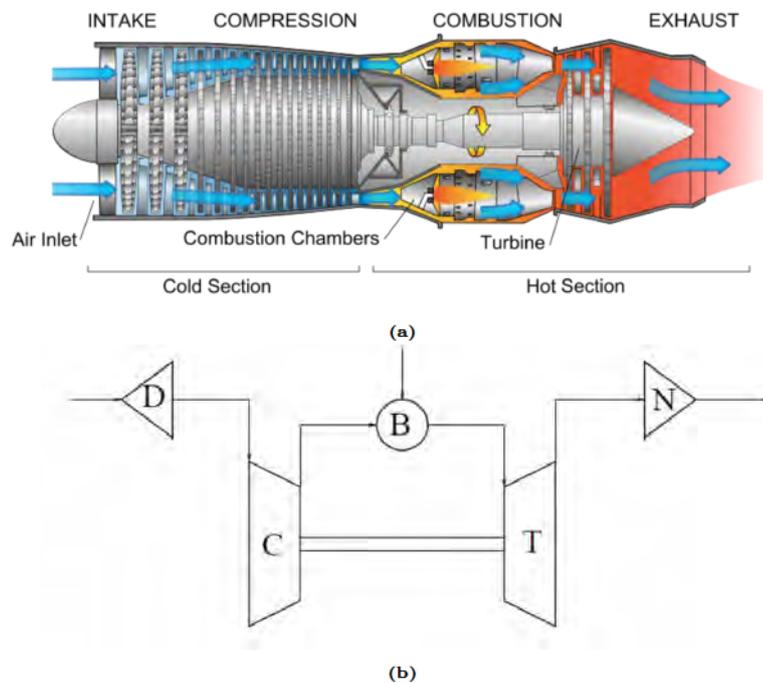


Figura 2.7: Sezione di un motore turbojet (a) e relativo schema di impianto (b). D è il diffusore, C il compressore, B la camera di combustione, T la turbina e N l'ugello.

A differenza del turboelica, il turbojet semplice ha la capacità di operare a velocità supersoniche (numero di mach maggiore di 1), campo in cui risulta ad oggi il motore più efficiente. Tipicamente i velivoli supersonici, soprattutto in ambito militare, impiegano motori turbojet con postcombustore, che sfruttano l'ossigeno residuo nei gas di scarico per una seconda fase di combustione. Ciò permette di ottenere una maggiore spinta a discapito di un deciso aumento del consumo specifico di carburante, per cui l'impiego del postcombustore deve essere temporaneo.

2.2.2 Turbofan

Il motore turbojet elabora una piccola portata d'aria conferendole una grande accelerazione, con ottima efficienza a velocità supersoniche. Il motore turboelica al contrario conferisce una piccola accelerazione ad una grande portata d'aria, e ciò lo rende molto più efficiente a basse velocità di volo. Il motore turbofan nasce dall'idea di sfruttare i vantaggi delle due tecnologie, per estendere il campo di impiego dei turboreattori migliorandone l'efficienza in campo subsonico (si veda sottocapitolo *Prestazioni* 2.2.3). Nei turbofan parte del lavoro utile del ciclo viene sfruttato per mettere in rotazione una ventola intubata (fan), che comprime una portata d'aria secondaria, la quale non attraversa il gruppo turbogas come il flusso primario del ciclo, ma viene convogliata direttamente verso l'ugello. Se i due flussi vengono espulsi separatamente si parla di turbofan a flussi separati, come in Fig.2.8. Altrimenti se il flusso primario e secondario vengono miscelati all'ugello si parla di turbofan a flussi associati.

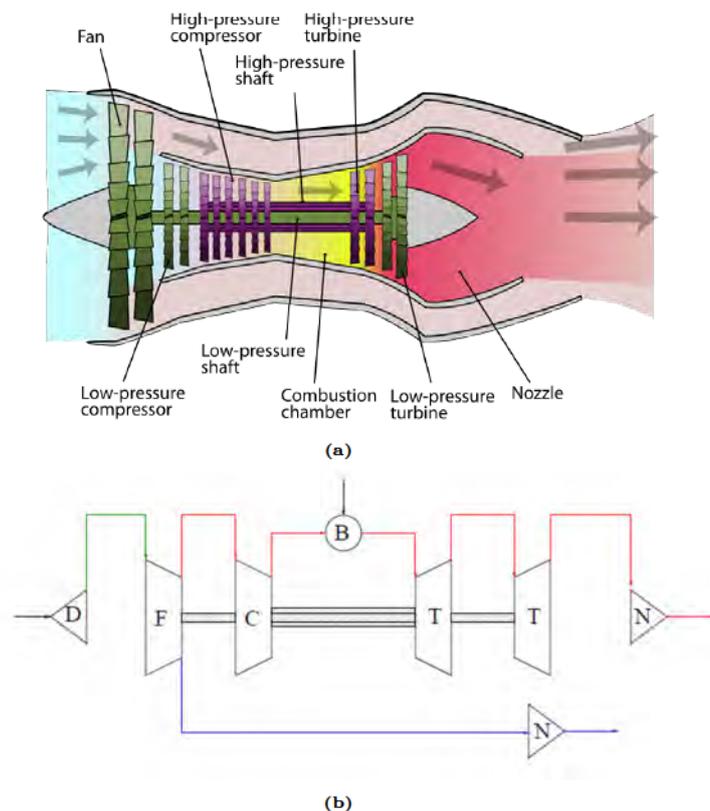


Figura 2.8: Sezione di un motore turbofan a flussi separati (a) e relativo schema di impianto (b) dove il percorso rosso è quello del fluido primario mentre quello blu del secondario. Rispetto al turbojet di Fig.2.7, è presente il fan F, e sono separati due gruppi compressore-turbina, uno di alta pressione e uno di bassa pressione. La configurazione a doppio albero di trasmissione può essere adottata anche nei turbojet, e serve a migliorare la risposta del motore alle variazioni di carico.

I turbofan sono definiti anche da un parametro aggiuntivo, il rapporto di by-pass (BPR), ovvero il rapporto tra le portate d'aria secondaria e primaria. I turbofan a basso BPR ($BPR < 5$) sono impiegati estensivamente nei moderni aerei da combattimento, specie nella configurazione con postcombustore. I turbofan ad alto BPR ($BPR > 5$) sono i più diffusi nell'ambito del trasporto aeronautico sia civile e militare, che opera generalmente a velocità transoniche (numeri di Mach compresi tra 0,8 e 1,2) ovvero il campo in cui questi motori risultano i più efficienti.

2.2.3 Prestazioni dei propulsori

Il ruolo di un propulsore è di trasformare la potenza disponibile (energia chimica del combustibile) in potenza del getto. Sono stati definiti diversi parametri per valutare le prestazioni di un turboreattore. Facendo riferimento alla Fig.2.9 , un motore alla velocità di volo V_0 aspira una portata d'aria \dot{m}_a alla pressione ambiente p_a e viene alimentato da una portata di combustibile \dot{m}_f . La portata di gas in uscita dall'ugello \dot{m}_e viene espulsa alla velocità di getto u_e e alla pressione p_e (assunta uguale a p_a nei casi di ugello adattato).

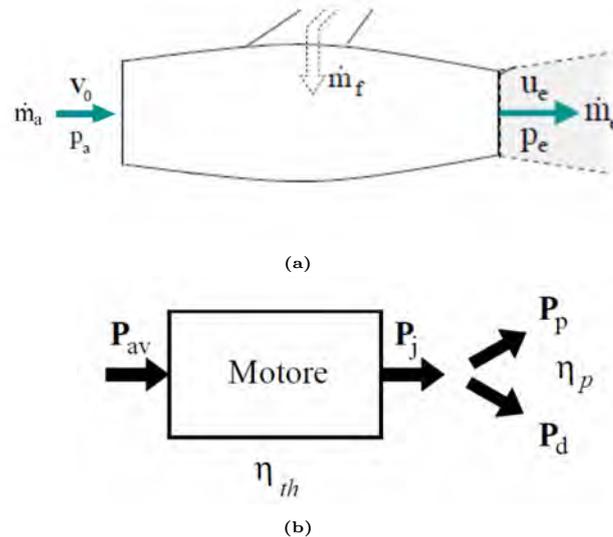


Figura 2.9: Schematizzazione del volume di controllo di un turboreattore, in cui vengono messi in evidenza gli input e output di portata di massa (a) e di potenza (b).

Nei turboreattori solitamente si assume che la portata di carburante sia trascurabile rispetto alla portata di massa d'aria ($\dot{m}_f \ll \dot{m}_a$), per cui valgono:

$$f = \frac{\dot{m}_f}{\dot{m}_a} \simeq 0 \quad \dot{m}_e = \dot{m}_f + \dot{m}_a \simeq \dot{m}_a \quad (2.7)$$

Con queste ipotesi la spinta può essere espressa come:

$$F = (\dot{m}_a + \dot{m}_f)u_e - \dot{m}_a V_0 \simeq \dot{m}_a(u_e - V_0) \quad (2.8)$$

La potenza inizialmente disponibile è costituita essenzialmente dall'energia chimica del combustibile $P_{av} = \dot{m}_f Q_f$, dove Q_f è il potere calorifico del combustibile. La potenza che il motore conferisce al fluido propulsivo è indicata come potenza di getto P_j . Una parte di questa potenza, definita potenza propulsiva P_p è utile a vincere la forza d'attrito e mantenere il moto a velocità costante ($P_p = FV_0$, dove F è la spinta, pari alla forza di attrito per un moto rettilineo uniforme). L'altra parte è la potenza dissipata P_d , dovuta alla maggior velocità di getto u_e rispetto alla velocità di volo V_0 . Per esempio si pensi al caso delle prove al banco dei propulsori, dove il motore è vincolato a terra: l'intera potenza del getto viene dissipata in energia cinetica ceduta all'atmosfera.

Si definiscono i seguenti parametri:

Spinta Specifica I_a : È definita come la spinta per unità di portata di massa.

$$I_a = \frac{F}{\dot{m}_a} \simeq u_e - V_0 \quad (2.9)$$

Rendimento termico η_{th} : Indica l'efficienza con cui il motore converte l'energia chimica del combustibile in lavoro utile ai fini propulsivi. Non dipende dalle condizioni di volo, ma è una misura diretta dell'efficienza del ciclo termodinamico.

$$\eta_{th} = \frac{P_j}{P_{av}} \quad (2.10)$$

Rendimento propulsivo η_p : Indica con che efficienza la potenza del getto viene utilizzata per spingere il velivolo.

$$\eta_p = \frac{P_p}{P_j} = \frac{2}{2 + \frac{F}{\dot{m}_a V_0}} \quad (2.11)$$

Dall'espressione 2.11 si evince che, a parità di velocità di volo V_0 , il rendimento cresce se si fornisce una piccola spinta ad una grande massa d'aria (basso F e elevata \dot{m}_a), piuttosto che una grande spinta ad una piccola massa d'aria. L'andamento del rendimento propulsivo ha dato l'idea per lo sviluppo dei motori turbofan, che utilizzano parte del lavoro utile generato

dal gruppo turbogas per movimentare un secondo flusso d'aria attraverso la ventola.

Rendimento globale η_o : Indica l'efficienza globale del sistema, come la percentuale della potenza disponibile che viene convertita in potenza propulsiva.

$$\eta_o = \eta_{th}\eta_p \quad (2.12)$$

Consumo specifico SFC: Indica la portata di combustibile adoperata dal motore per un unità di spinta.

$$SFC = \frac{\dot{m}_f}{F} \quad (2.13)$$

Nella progettazione dei propulsori si cercano di ottenere alti valori di rendimenti e basso valore di consumo specifico.

2.3 Temperatura di ingresso turbina

La temperatura di ingresso alla turbina (TIT) gioca un ruolo cruciale nel determinare efficienza di un turboreattore. L'aumento della TIT infatti non è solamente fondamentale per aumentare il lavoro utile specifico del ciclo turbogas, che permette di ridurre volume e peso dei propulsori, ma anche per migliorare l'efficienza termodinamica, consentendo al motore di operare a rapporti di compressione più elevati (si veda sottocapitolo *Ciclo Brayton-Joule* 2.1). Per valutare l'influenza della TIT nelle prestazioni globali dei propulsori, in Fig.2.10 sono riportati i diagrammi delle prestazioni di un turbojet semplice al variare di β_c e di TIT, che coincide con la temperatura massima di ciclo T_3 .

L'aumento di TIT, accompagnato da un'opportuna scelta del rapporto di compressione, migliora tutti i parametri di prestazione, sia di rendimento che di consumo specifico. Un'elevata TIT è quindi un requisito fondamentale per ottenere un propulsore efficiente e performante: per ogni aumento di 100 K nella temperatura di ingresso della turbina, l'efficienza del motore aumenta del 2-3% [6]. Risulta facile comprendere come l'incremento della TIT sia storicamente il principale fattore di miglioramento dell'efficienza dei cicli turbogas in generale, ed in particolare dei turboreattori. Da Fig2.11 si ricava un aumento della TIT di circa 20 °C/anno, decisamente maggiore dei circa 5°C /anno di incremento della temperatura di esercizio dei materiali della sezione calda della turbina [7].

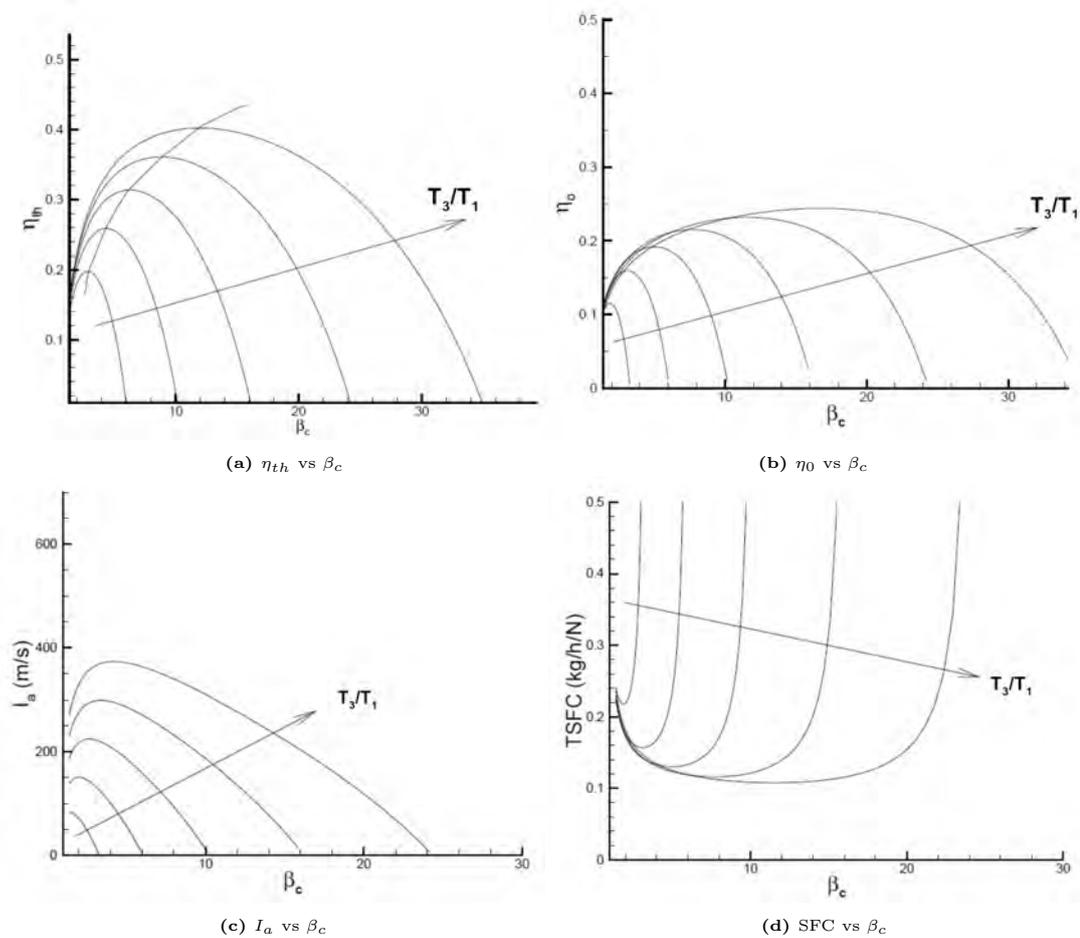


Figura 2.10: Grafici di prestazione di un turbjet semplice al variare del rapporto tra la temperatura ingresso turbina T_3 e la temperatura ambiente T_a

Il principale limite alla TIT infatti sono le capacità termomeccaniche dei materiali che costituiscono le palette della turbina di alta pressione che sono sottoposte a forti stress meccanici, a temperature elevate, fenomeni di creep, corrosione, ossidazione ad alte temperature ed erosione superficiale. Attualmente gli organi della turbina vengono costruiti in superleghe a base Nichel, in particolare in superleghe monocristalline ad elevata resistenza a fatica e ai fenomeni di creep. Sebbene questi materiali siano ancora oggetto di intensi studi e innovazioni, se ne stanno ormai raggiungendo i limiti intrinseci. Già ad oggi le TIT operative dei turbogas sono molto superiori alla temperatura di esercizio delle superleghe base nichel ($\sim 1000^\circ\text{C}$ [8]). La temperatura attuale di ingresso della turbina del motore aeronautico militare di quarta generazione F135 raggiunge i $1550\text{-}1650^\circ\text{C}$, cioè ben superiore anche alla temperatura di fusione delle superleghe a base nichel ($\sim 1450^\circ\text{C}$) [6]. Per proteggerle dall'esposizione a temperature troppo elevate sono state implementate diverse strategie e soluzioni, tra cui le tecniche

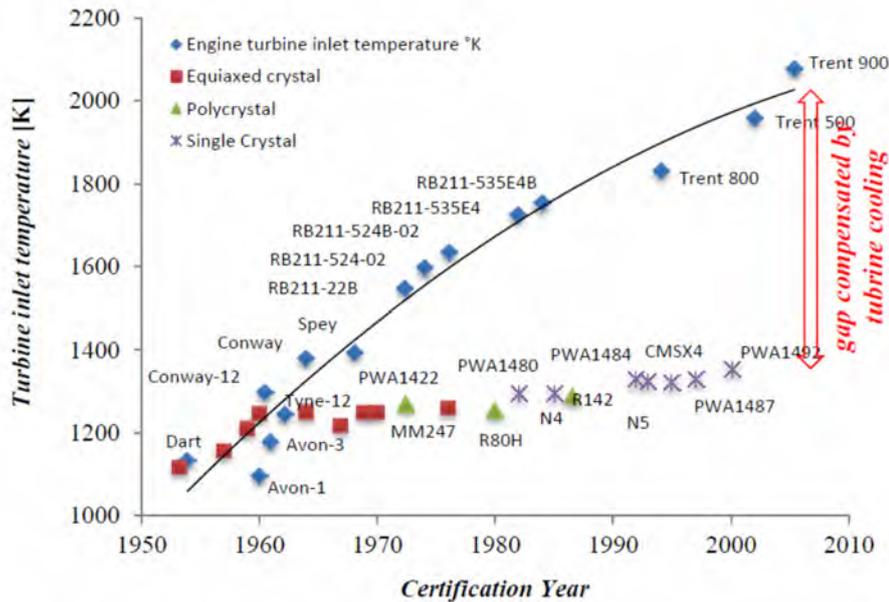


Figura 2.11: Evoluzione storica della temperatura di ingresso della turbina e della temperatura di esercizio dei materiali della sezione calda (figura ottenuta dai dati del motore a reazione Rolls Royce).

di raffreddamento e le Thermal Barrier Coatings (TBC).

2.3.1 Tecniche di raffreddamento

Nei primi anni di sviluppo delle turbine a gas, gli organi statorici e rotorici delle turbine erano spesso realizzate con materiali che non erano in grado di resistere a carichi termomeccanici intensi, con conseguenti guasti frequenti e prestazioni ridotte. Per risolvere questo problema, sono state introdotte varie tecniche di raffreddamento per proteggere i componenti dallo stress termico, con approcci e strategie sempre più sofisticati per incrementare potenza e temperatura delle turbine a gas (Fig.2.12).

Nelle turbine a gas contemporanee una certa frazione di portata d'aria aspirata dal turbogas viene spillata dal compressore di alta pressione per alimentare vari sistemi di raffreddamento integrati nelle palette di statoriche e rotoriche della turbina. Si dividono in due categorie principali: il raffreddamento interno e il raffreddamento esterno (Fig.2.13). Il raffreddamento interno si divide principalmente in tre strategie diverse, utilizzate per refrigerare diverse parti della palette [10]:

1. Jet impingement cooling: utilizza un getto di fluido freddo ad alta velocità che impatta ortogonalmente sulla superficie da raffreddare, dando luogo ad

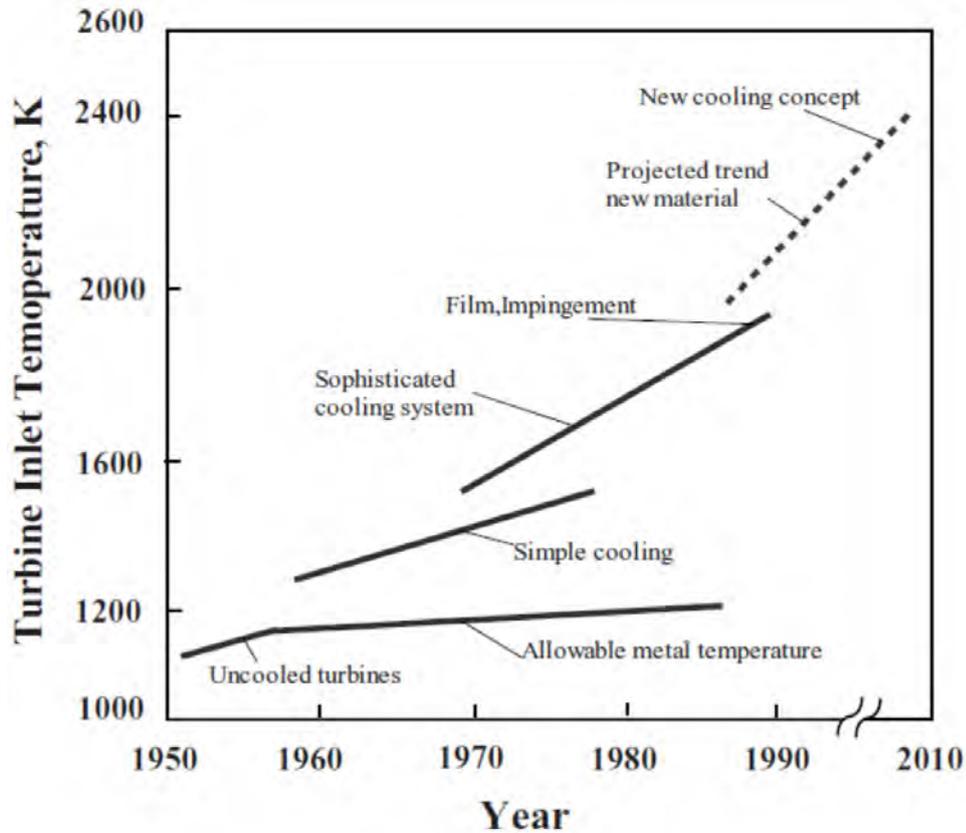


Figura 2.12: Andamento storico della temperatura di ingresso della turbina e implementazione delle tecniche di raffreddamento [9].

un intenso trasferimento convettivo di calore. Data l'alta efficacia refrigerante è utilizzata in aree con carichi termici elevati come il bordo anteriore delle palette (leading edge).

2. Rib turbulated cooling: la sezione centrale delle palette è costituita da una serpentina interna, che viene attraversata dall'aria refrigerante. Per aumentare lo scambio termico, nelle pareti interne sono poste numerose nervature (ribs), che rompono lo strato limite del flusso di aria per aumentare la turbolenza. I vortici e i ricircoli creati aumentano molto i coefficienti di scambio termico, per un'asportazione più efficace del calore.
3. Pin-fins cooling: Nel Pin-fins cooling il raffreddamento è garantito da una fitta disposizione di alette cilindriche, cubiche, piramidali o emisferiche che aumentano la superficie di scambio termico. Inoltre il flusso attorno alle alette dei perni crea flussi e vortici secondari, che migliorano i coefficienti di scambio termico. Il bordo posteriore (trailing edge) è sottoposto a notevoli sollecitazioni meccaniche ed è anche la zona più sottile del profilo alare. Il

jet impingement cooling è inadatto per il raffreddamento di questa zona, data la necessità di avere strutture cave che porrebbero importanti problemi strutturali. Le pin-fins riescono a migliorare l'efficienza del trasferimento del calore e contemporaneamente a soddisfare i requisiti strutturali critici del trailing edge .

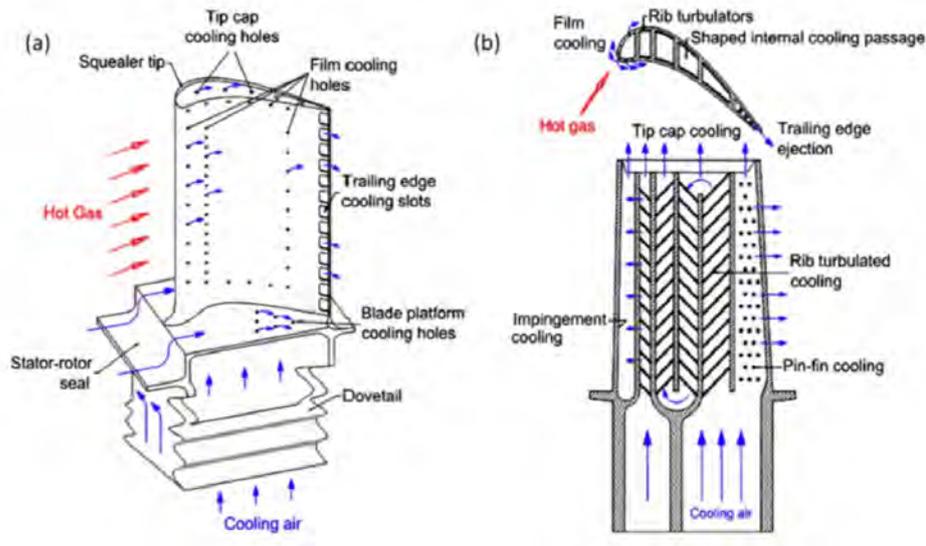


Figura 2.13: Rappresentazione schematica delle principali tecniche di raffreddamento a film esterno (a) ed interno (b) [11].

L'aria refrigerante dopo aver attraversato i percorsi interni della palette esce all'esterno tramite fori discreti, formando un film sulla superficie della pala. Questo strato di aria funge da barriera termica contro i gas ad alta temperatura ed alta velocità derivati dalla combustione, proteggendo il materiale sottostante. Il raffreddamento a film quindi, a differenza dei metodi di raffreddamento interno che asportano il calore internamente, protegge direttamente la superficie del profilo alare isolandolo termicamente. Esistono vari tipi di configurazioni per il raffreddamento a film, che differiscono per la forma e la geometria dei fori, oltre che per il loro numero e la loro disposizione (fila singola o a più file), ognuna delle quali influisce in modo diverso sull'efficienza di raffreddamento. Quanto più il film è distribuito e uniforme, tanto più la protezione termica è efficace. In quest'ottica una nuova strategia di raffreddamento è in fase di studio: il *transpiration cooling*. L'idea alla base è quella di costruire palette di materiali traspiranti ad alta porosità, che permettano la fuoriuscita di aria refrigerante in modo diffuso ed uniforme dalla superficie [6].

Sebbene i progressi nell'ambito della refrigerazione delle palette siano stati fondamentali nel permettere di ottenere motori turbogas sempre più prestanti,

stanno giungendo a limiti intrinseci difficilmente sormontabili. L'aria spillata dagli stadi di alta pressione del compressore è a temperature normalmente comprese tra i 450 e 650 °C [10], ed è destinata ad aumentare ancora in ottica di ulteriori incrementi dei rapporti di compressione. Dato che la temperatura di esercizio delle superleghe base nichel è di circa 1000°C, la portata di aria refrigerante deve essere aumentata notevolmente se si vogliono raggiungere temperature massime di ciclo sempre più elevate. L'aria refrigerante però è causa di due fonti di irreversibilità:

1. Riduzione della temperatura di ingresso turbina.
2. Perdite di carico fluidodinamiche dovute alla miscelazione del flusso refrigerante con flusso dei gas caldo.

Come si può vedere da Fig.2.14 i sistemi di raffreddamento iniziano in modo rilevante sulle prestazioni dei turbogas. Se la frazione di aria spillata per la refrigerazione raggiunge valori troppo elevati è possibile che si vadano a perdere i benefici dati dall'aumento di TIT in termini di efficienza termodinamica [12].

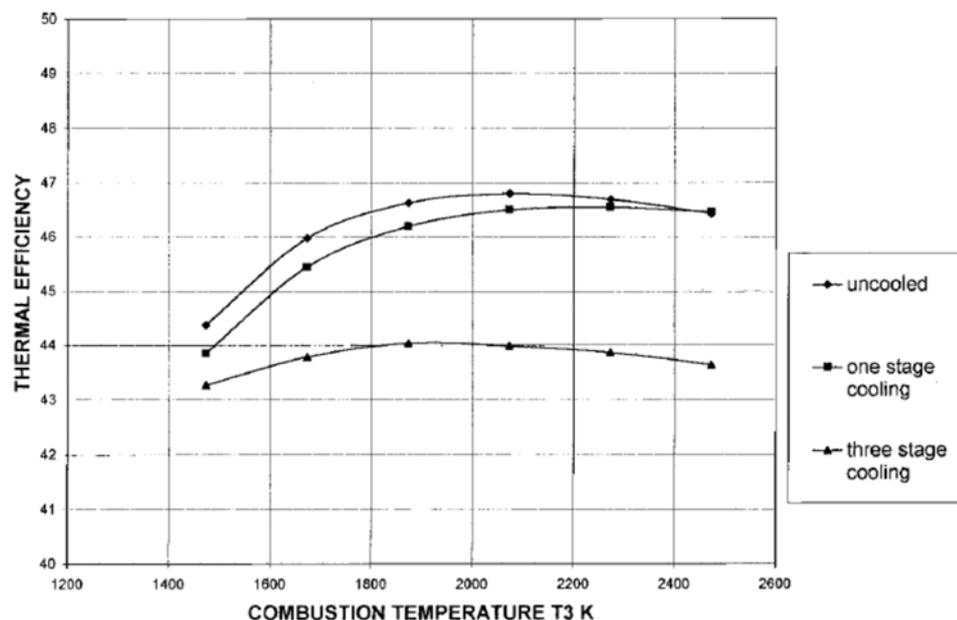


Figura 2.14: Effetto della refrigerazione sul rendimento termodinamico di un turbogas.

2.3.2 Thermal Barrier Coatings

Lo scopo principale dei Thermal Barrier Coatings (TBC) è proteggere i componenti delle turbine ad alta pressione nei motori aeronautici e nelle turbine a gas

dalle alte temperature di esercizio. I TBC sono costituiti da un rivestimento superficiale in ceramica a bassa conduttività termica, che riduce la temperatura del substrato metallico e attenua i picchi di temperatura durante l'esercizio. Questi rivestimenti contribuiscono a migliorare le prestazioni del motore permettendo di aumentare la temperatura di ingresso in turbina dei gas combusti e riducendo il flusso d'aria di raffreddamento richiesto, garantendo in ultima analisi prestazioni affidabili, migliore efficienza e maggior longevità complessiva dei componenti della sezione calda del turbogas. Le caratteristiche principali di un materiale candidato ai TBC includono bassa conduttività termica, alta temperatura di fusione, stabilità di fase nel range di temperatura di esercizio e compatibilità chimica con con il substrato metallico.

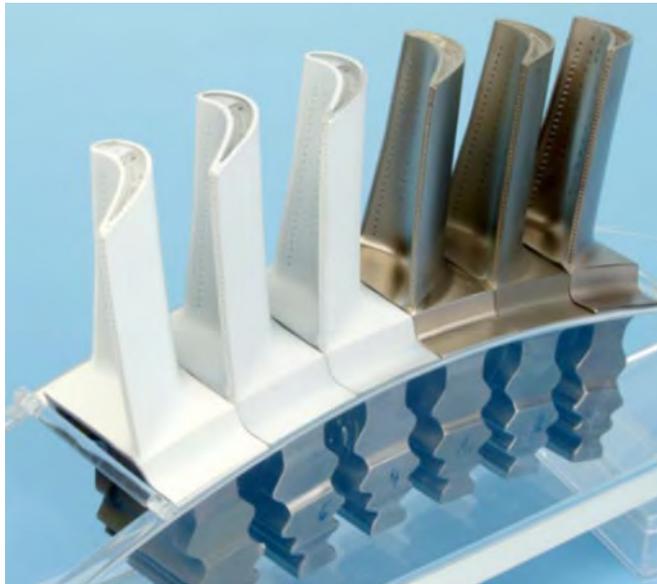


Figura 2.15: Thermal barrier coatings applicate alle palette degli stadi di alta pressione della turbina.

Allo stato dell'arte i sistemi TBC sono composti da tre strati di rivestimento in materiale diversi, che svolgono ruoli differenti (Fig.2.16):

Bond coat: il bond coat garantisce una buona adesione del rivestimento superiore ceramico al substrato con cui è termochimicamente compatibile. Inoltre rende graduale il passaggio dalle caratteristiche termo-meccaniche del substrato a quelle del top coat, e a conferire duttilità del rivestimento, per migliorare tenacità e resistenza a fatica termica dell'intera TBC. È generalmente un rivestimento metallico (NiCrAlY, CoCrAlY, CoNiCrAlY or PtAl), con contenuti di alluminio intorno al 8-13%. Funge sostanzialmente da serbatoio di alluminio per alimentare lo strato superiore di TGO [14].

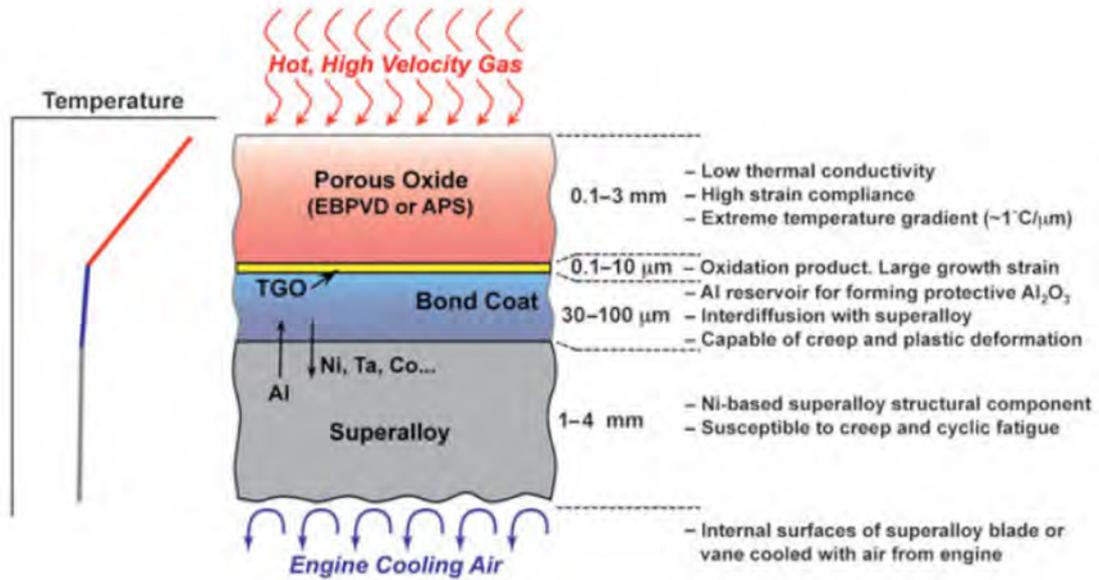


Figura 2.16: Architettura di un sistema TBC [13].

Thermally grown oxide (TGO): Il TGO è lo strato di ossido che si crea all'interfaccia top coat/bond coat all'esposizione della TBC in un ambiente ossidante ad alta temperatura. L'alluminio e il cromo del bond coat reagiscono con l'ossigeno che attraversa il top coat per formare ossidi come $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e Cr_2O_3 che formano uno strato protettivo all'ossidazione ad alta temperatura del substrato metallico [13].

Top coat: Il top coat è lo strato del rivestimento superficiale, a diretto contatto con ambienti ad alta temperatura e alta pressione. Fornisce principalmente isolamento termico, creando elevati gradienti termici e riducendo la temperatura del substrato metallico. È costituito da uno strato ceramico, tipicamente zirconia (ZrO_2) parzialmente stabilizzata per il 7% in peso in ittria (Y_2O_3), conosciuta come 7YSZ o YSZ, dalla bassa conducibilità termica ($\sim 2,3 \text{ W/mK}$ a 1000°C) e alto punto di fusione ($\sim 2400^\circ\text{C}$).

Questo composto è stato formulato dalla NASA negli anni '70, e ha dimostrato di aver la miglior resistenza e longevità quando sottoposta ai cicli termici dei test al burner rig, Fig.2.17. Con questa composizione specifica è la soglia alla quale si forma la fase tetragonale metastabile "non trasformabile" (t') dopo un rapido raffreddamento dalla regione della fase cubica (f) (Fig.2.18). Questa forma metastabile rende molto più difficoltosa la transizione di fase da tetragonale a monoclinica ($t \rightarrow m$), tipiche della YSZ a basse concentrazioni di Y_2O_3 . Questa transizione di fase comporta una

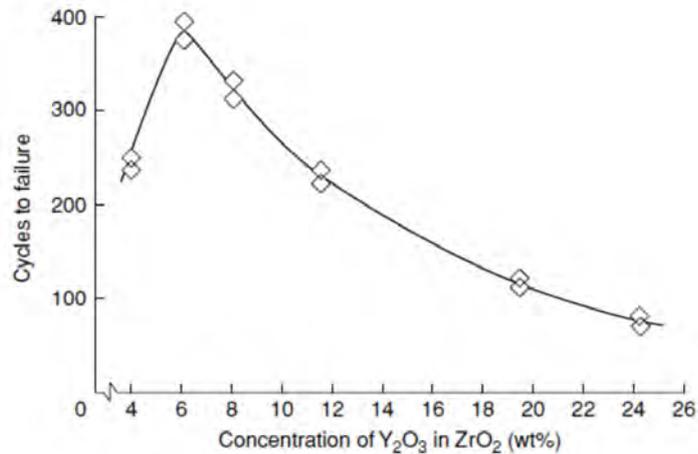


Figura 2.17: Risultati dei test al burner rig, che dimostrano come il contenuto ottimale di ittria nella zirconia per la longevità del rivestimento sia intorno al 7% in peso [15].

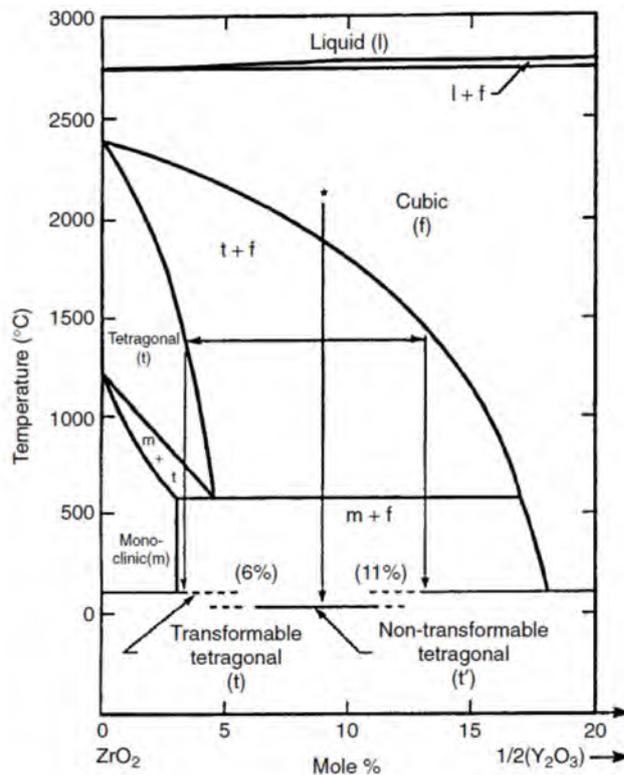


Figura 2.18: Diagramma di fase ZrO₂-Y₂O₃, che evidenzia le zone di fase monoclinica (m), tetragonale (t) e cubica (f), e i range di composizione della fase tetragonale "non trasformabile" (t') [15].

variazione del 4% del volume e comporta aumento delle tensioni interne al materiale con eventuale fessurazione e delaminazione del rivestimento. La combinazione di Y₂O₃ con ZrO₂ nella struttura t', viene definito «zirconia parzialmente stabilizzata» per differenziarla dalla «zirconia completamente stabilizzata», che emerge a concentrazioni più alte di Y₂O₃ in cui la fase

cubica rimane stabile dalla temperatura ambiente al punto di fusione. [15]

Attraverso queste architetture si riescono a ottenere nelle odierne turbine a gas gradienti termici tra superficie della TBC e substrato metallico di 100-150°C, ma ulteriori sviluppi promettono di arrivare a riduzioni di temperatura maggiori di 200°C [16]. In Fig.2.19 si può apprezzare il grande contributo dato dalle TBC a base di YSZ.

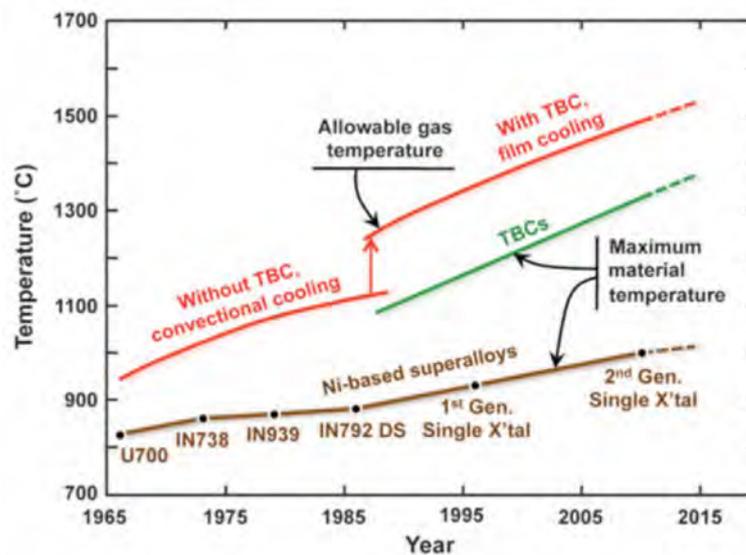


Figura 2.19: Progressione delle capacità di temperatura delle superleghe a base nichel e dei materiali di rivestimento TBC negli ultimi 50 anni. Le linee rosse indicano la progressione delle temperature massime consentite per i gas nei motori, con un grande aumento ottenuto grazie all'impiego dei TBC [13].

Sebbene YSZ dimostri eccellente stabilità termica fino a 1200 °C, l'impegno oltre queste temperature soffre di due limitazioni: da una parte si osserva un parziale ritorno alle fasi stabili tetragonali e cubiche, a cui segue la dannosa transizione da tetragonale a monoclinica durante i cicli termici. La stabilizzazione delle fasi è attribuibile alla diffusione di Y attraverso la zirconia, processo accelerato all'aumentare della temperatura. Dall'altra parte l'esposizione prolungata a temperature elevate causa processi di sinterizzazione del YSZ, che diminuiscono la porosità del rivestimento e ne aumentano il modulo elastico. La combinazione di questi fenomeni culmina in una diminuzione della tenacità dei TBC e ne compromette la capacità di sopportare i cicli termici [17].

2.4 CMC

I materiali ceramici strutturali monolitici a base di ceramica (ad esempio, ossido di alluminio (Al_2O_3), carburo di silicio (SiC) o nitruro di silicio (Si_3N_4)) presentano tipicamente valori più elevati di resistenza meccanica ad alte temperature rispetto alle superleghe a base Nichel. Tuttavia, mancano di tenacità sufficiente per poter essere impiegati in applicazioni in cui siano sottoposti a sollecitazioni di cicli termo-meccanici. La fragilità dei ceramici massivi è dovuta ai legami chimici covalenti e/o ionici che li caratterizzano. Questi legami sono estremamente forti e non permettono ai piani cristallini di scorrere l'uno sull'altro, impedendo la deformazione plastica. Il meccanismo di rottura dei ceramici quindi avviene improvvisamente, con la formazione di cricche (iniziate dai difetti strutturali intrinseci del materiale) che si propagano ad alta velocità durante i cicli termo-meccanici naturalmente presenti nelle turbine a gas, soprattutto in quelle aerospaziali.

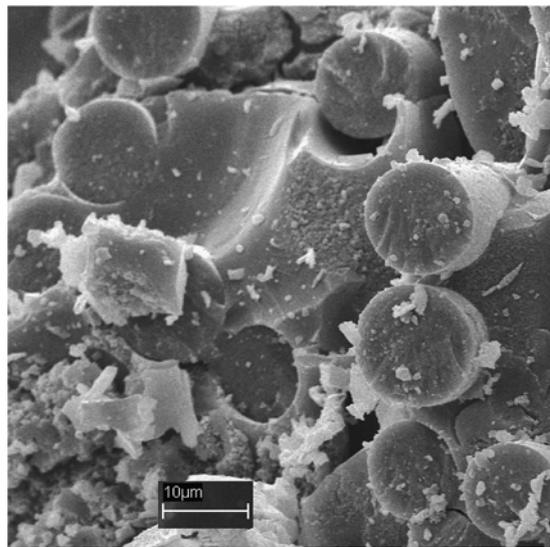


Figura 2.20: Immagini SEM della superficie fratturata di un composito Hi-Nicalon S™/SiC dopo il test di trazione. Le fibre sono state rivestite di ZrO_2 per ottimizzare l'adesione all'interfaccia fibra/matrice [18].

La soluzione per l'utilizzo di materiali ceramici nelle zone calde dei motori turbogas è lo sviluppo dei CMC (Ceramic Matrix Composites). I sistemi CMC ottemperano contemporaneamente sia all'elevata resistenza meccanica ad alte temperature dei materiali ceramici monolitici che all'indispensabile elevata tenacità alla frattura, grazie alla combinazione di due componenti, la matrice ceramica e i rinforzi in fibra ceramica, comunemente realizzate con lo stesso materiale.

1. Matrice ceramica: offre una buona resistenza alla compressione, all'usura e alla corrosione e agisce come legante nel tenere insieme i rinforzi di fibra ceramica. Tuttavia, come le ceramiche tradizionali, tende ad essere fragile e poco resistente alla trazione.

2. Rinforzi in fibra ceramica: si tratta di fibre solitamente molto sottili e lunghe, disposte strategicamente all'interno della matrice ceramica a seconda di tipologia e direzione delle sollecitazioni termomeccaniche. Forniscono così una struttura a rete che può assorbire e distribuire gli sforzi meccanici in modo più efficace rispetto alle ceramiche massive. Le fibre conferiscono ai CMC resistenza alla trazione, alla flessione e alla frattura.

3. Interfaccia tra matrice e fibre: Un'altra caratteristica fondamentale è l'interfaccia fibra/matrice, costituita da un sottile film di un materiale di interfase (es. allumina, zirconia, in genere nitruri di silicio...). L'elevata tenacità dei CMC è attribuibile a meccanismi di distacco e scorrimento. Durante l'applicazione di carichi meccanici o termo-meccanici, la matrice ceramica si cricca a causa dei difetti preesistenti nel materiale. Dato che la frattura segue il percorso a minore resistenza, grazie all'interfaccia debole, viene favorito il distacco tra matrice e fibre. La matrice può quindi scorrere microscopicamente lungo le fibre di collegamento, trasferendo il carico dalla zona fratturata alle fibre circostanti. In questo modo, le fibre integrate riescono a fare da ponte alla frattura (*crack bridging*) la cui propagazione viene rallentata e bloccata, preservando così l'integrità macrostrutturale dei CMC [19].

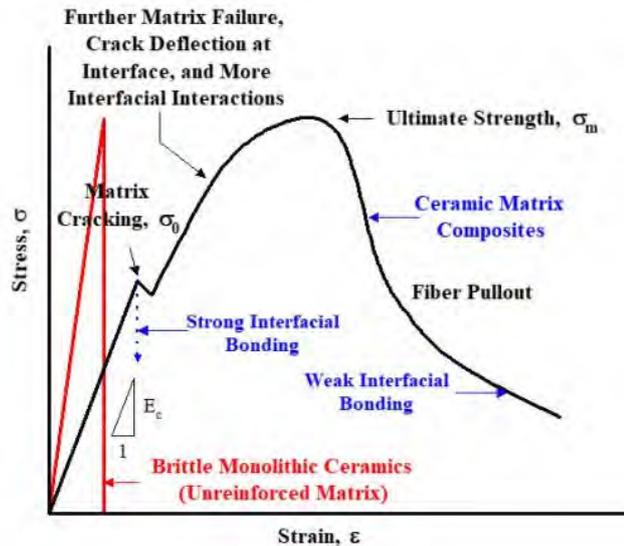


Figura 2.21: Curva sforzi-deformazione di una ceramica monolitica e di una CMC [20].

Analizzando le curve sforzi-deformazione della prova a trazione (Fig.2.21) si può osservare come i ceramici monolitici presentino esclusivamente una regione elastica, con frattura tipicamente fragile, senza alcuna deformazione plastica. Nei CMC invece, dopo una prima regione elastica in cui la deformazione è proporzionale allo sforzo, si raggiunge il limite elastico, a cui segue un andamento della curva tipico della deformazione plastica dei metalli. Nella pratica i CMC non presentano deformazioni plastiche, ma l'energia richiesta per la propagazione della cricca aumenta a causa dei meccanismi che ne deviano e ne allungano il percorso. [20] In tabella 2.1 sono confrontati i valori di resistenza meccanica dei CMC SiC/SiC, dei CMC ossido-ossido $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ e delle superleghe metalliche a base di Nichel a diverse temperature.

Sebbene ad oggi siano in studio diverse tipologie di CMC per le applicazioni nelle turbine a gas, quello che sembra finora più promettente è il CMC a base di carburo di silicio (noto anche come SiC/SiC CMC). È composto da fibre di SiC incorporate in una matrice di SiC, entrambi intrinsecamente fragili, ma la cui combinazione produce un materiale dalle eccellenti proprietà termomeccaniche, che rende questo materiale particolarmente adatto per applicazioni ad alta temperatura.

Testing Temperature, °C	Ni-based super-alloys, MPa	Oxide-oxide CMCs, MPa	SiC/SiC CMCs, MPa
1100	~ 90	~ 150	~ 150
1200	Material failure	~ 30	~ 130
1300	Material failure	Material failure	~ 115

Tabella 2.1: Carico di rottura dopo 500 ore in aria di superleghe base nichel, CMC in ossido/ossido e CMC in SiC/SiC a diverse temperature [21].

L'altro grande vantaggio dei CMC è il basso valore di densità. La tabella 2.2 mostra che le densità delle CMC risulta essere approssimativamente 1/3 di quello delle superleghe a base nichel. L'alto rapporto resistenza meccanica/densità li rende particolarmente adatti per applicazioni come il settore aerospaziale, dove la riduzione del peso è fondamentale per migliorare l'efficienza degli aeromobili [8].

I CMC presentano inoltre un'eccellente resistenza all'ossidazione in atmosfera secca grazie alla formazione di uno strato protettivo di biossido di silicio SiO_2 , definito TGO (Thermally Grown Oxide). La velocità di ossidazione è limitata dalla diffusione dell'ossigeno attraverso lo strato di ossido, con conseguente cineti-

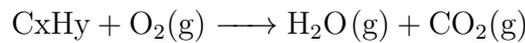
Material	Density, g/cm^3
Ni-based super-alloys	~ 8.5
SiC/SiC CMCs	~ 2.6
Al_2O_3 and $Al_6Si_2O_{13}$ (mullite) oxide-oxide CMCs	~ 2.7

Tabella 2.2: Confronto tra la densità delle superleghe a base nichel, dei CMC in SiC/SiC e dei CMC in ossido/ossido.

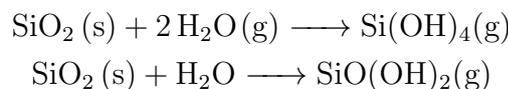
ca parabolica; all'aumentare dello spessore dello strato, la velocità di ossidazione diminuisce, diventando trascurabile quando lo strato di ossido raggiunge spessori di alcune decine di micrometri [22].



Tuttavia, in presenza di vapore acqueo o specie corrosive, come ad esempio durante la combustione di idrocarburi, lo strato protettivo degrada velocemente, compromettendo l'integrità dei CMC. All'interno della zona calda del motore a turbina, viene generato vapore acqueo come sottoprodotto della combustione:



In ambienti ad alte temperature, il vapore acqueo reagisce con il sottile strato di silice, generando composti gassosi in Si-O-H, come l'acido ortosilicico ($Si(OH)_4$):



A temperatura di 1350 °C, velocità del gas di 300 m/s, pressione parziale del vapore di 0,1 atm e pressione totale di 1 atm, il processo di volatilizzazione può portare la recessione della superficie del componente fino a $\sim 1 \mu m/h$, inaccettabile per componenti che devono essere progettati per operare almeno 30000 ore senza manutenzione [23].

Inoltre, le turbine a gas e i motori degli aeromobili (soprattutto in fase di decollo e atterraggio) possono ingerire polvere, frammenti di pista, sabbia in ambiente desertico e cenere vulcanica. Questi particolati sono tipicamente costituiti da una combinazione di CaO , MgO , Al_2O_3 e SiO_2 , e vengono raggruppati in un'unica categoria denominata CMAS (Calcio-Magnesio-Alluminio-Silicati). Alle alte

temperature della camera di combustione i CMAS possono reagire con lo strato protettivo di silice SiO_2 , e formare una miscela eutettica a basso punto di fusione, capace di condensarsi sulla superficie del SiC sotto forma di sale fuso. L'attacco corrosivo è facilitato dalla diffusione di ioni nel sale fuso, che possono distruggere lo strato protettivo di ossido sulla superficie del SiC, interrompendone l'integrità e provocando ossidazione e degradazione accelerate della matrice di SiC sottostante [22, 24].

Alla luce di queste problematiche, si rende necessaria la creazione di una barriera fisica che protegga il CMC dall'ambiente chimicamente aggressivo della camera di combustione e dei primi stadi di espansione della turbina. La soluzione a questo problema è attualmente affrontata dai cosiddetti sistemi EBC (Environmental Barrier Coatings).

Capitolo 3

Environmental Barrier Coatings (EBCs)

L'idea alla base degli Environmental Barrier Coatings (EBC) è creare una struttura densa e avvolgente attorno ai vari componenti in CMC che operano in ambienti difficili e ostili, come quelli delle camere di combustione delle turbine a gas. Un rivestimento che funga da barriera protettiva sia da fattori di deterioramento ambientali che da stress termici/termomeccanici. A differenza delle thermal barrier coatings (TBC) quindi, gli EBC non solo devono avere bassa conducibilità termica e ottime proprietà fisiche ad alta temperatura, ma contemporaneamente devono essere resistenti alla corrosione da vapore acqueo e da CMAS, nonché fungere da schermo verso possibili danni causati da corpi estranei.

Sin dagli inizi degli anni '90, gli Environmental Barrier Coatings hanno suscitato grande interesse nelle comunità scientifiche e industriali, ma la creazione di un EBC di successo è un compito complesso che ha richiesto, e continua a richiedere, una ricerca estesa. Allo stato dell'arte, gli EBC sono generalmente costituiti da una struttura a tre strati: lo strato di ancoraggio (bond coat), intermedio (intermediate layer) e superiore (top coat). Lo strato di ancoraggio migliora la forza adesiva tra il substrato e lo strato successivo; lo strato intermedio, oltre a proteggere lo strato di adesione, regola la discrepanza del coefficiente di dilatazione termica tra bond coat e top coat; lo strato superiore funge da principale scudo contro l'ambiente esterno [25].

In questo capitolo verranno analizzati in modo approfondito i requisiti che un EBC efficace deve soddisfare, i principali materiali su cui si focalizza la ricerca e le tecnologie di manifattura ad oggi utilizzate per ottenere questi rivestimenti.

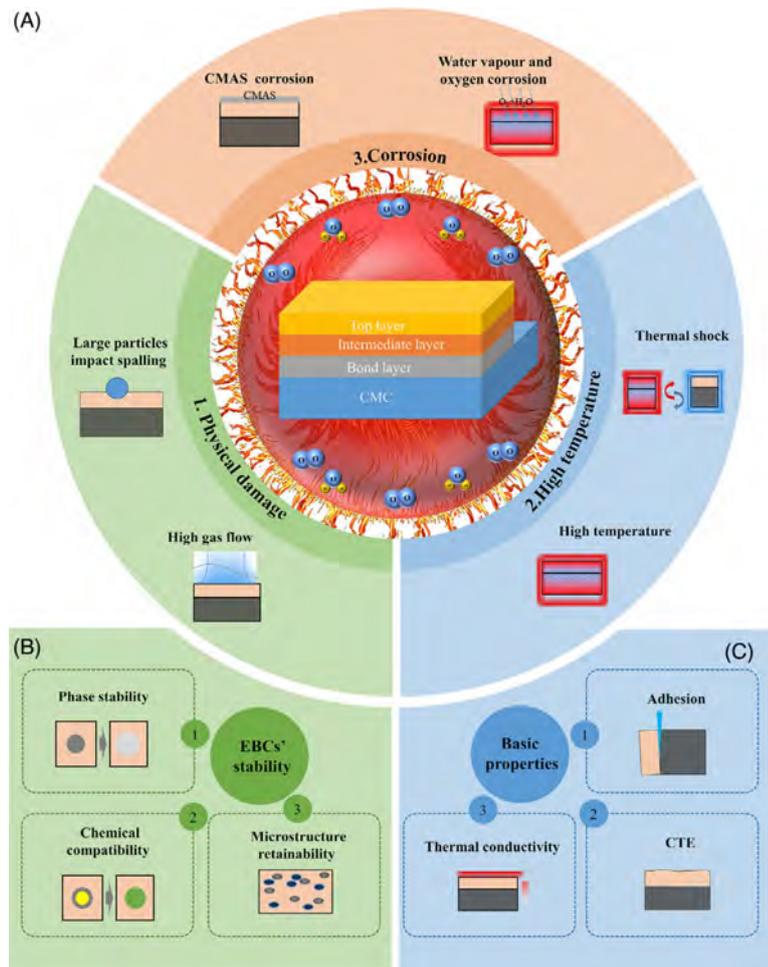


Figura 3.1: Rappresentazione schematica dei principali fenomeni di erosione e degradazione in camera di combustione (A) e delle caratteristiche e delle proprietà necessarie per ottenere un sistema EBC efficace (B,C).

3.1 Stabilità fisica degli EBC

Gli EBC devono formare una barriera per i CMC contro le minacce di ambienti difficili quali le camere di combustione delle turbine a gas. A differenza dei TBC, gli EBC devono essere densi e compatti, al fine di evitare che gli ossidanti sfruttino vie preferenziali, quali porosità e cricche verticali, per penetrare all'interno del rivestimento e reagire col substrato. In quest'ottica, la riduzione al minimo delle tensioni interne al sistema EBC guida la selezione dei materiali adatti a questo impiego.

3.1.1 Stabilità di fase

La stabilità di fase è un requisito fondamentale nella selezione di materiali per gli EBC per garantire l'integrità e la longevità del rivestimento protettivo in con-

dizioni operative. Le variazioni di volume dovute alla cristallizzazione di fasi amorfe e metastabili in seguito all'esposizione alle alte temperature operative e le sollecitazioni associate sono dannose per l'integrità del rivestimento poiché possono potenzialmente provocare fessurazioni o delaminazione del rivestimento. Inoltre diverse strutture cristalline dello stesso materiale possono avere CTE significativamente differenti tra loro, non tutti compatibili con il CTE del CMC (vedi sottocapitolo *Coefficiente di dilatazione termica* 3.1.2). Evitare trasformazioni di fase è quindi particolarmente importante poiché fonte di potenziali tensioni aggiuntive all'interfaccia rivestimento-substrato derivanti dal mismatch tra coefficienti di espansione termica.

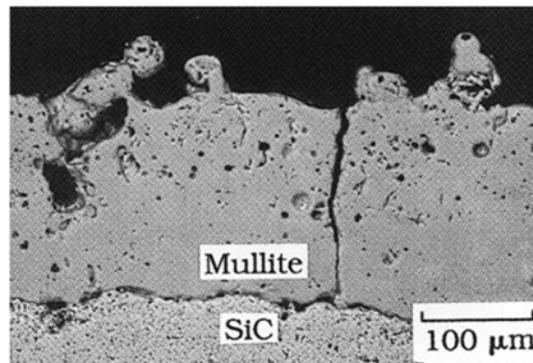


Figura 3.2: Immagine SEM della sezione di SiC rivestito da mullite, sottoposto a cicli termici da 1400°C alla temperatura ambiente per 20 h. Le fratture sono dovute alla cristallizzazione della mullite [26].

I rivestimenti in mullite della prima generazione di EBC sono un ottimo esempio di quanto nocive siano le transizioni di fase. La mullite è il composto stabile del sistema binario $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$, la cui composizione non è fissa e può essere descritta come $\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}$ (dove $0 \leq x \leq 0,9$). Il composto $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ è quello più comune e anche quello studiato come rivestimento EBC [17]. La mullite è particolarmente apprezzata per la bassa densità, bassa conducibilità termica, CTE simile al SiC e la buona resistenza alla corrosione da CMAS. Tuttavia la deposizione attraverso plasma spray a pressione atmosferica (APS) produce rivestimenti prevalentemente amorfi metastabili, che esposti a temperature maggiori di 1000 °C cristallizzano in fasi a bassa energia libera. Come mostrato in Fig.3.2, la contrazione di volume conseguente creava profonde crepe verticali e cedimento del rivestimento [27].

3.1.2 Coefficiente di dilatazione termica

Il coefficiente di dilatazione termica (Coefficient of thermal expansion, CTE) determina essenzialmente il comportamento di un materiale in termini di espansione o contrazione al variare della temperatura. Avere un coefficiente di dilatazione termica appropriato è della massima importanza quando si considerano i materiali per i sistemi EBC, in quanto garantisce compatibilità e stabilità favorevoli tra i vari strati che compongono il sistema di rivestimento. Nel caso in cui i coefficienti di dilatazione termica dei diversi strati all'interno di un sistema EBC differiscano troppo, il sistema è suscettibile allo sviluppo di sollecitazioni e deformazioni termiche, con conseguente possibilità di delaminazione, fessurazione e, infine, rottura del rivestimento. Di conseguenza, i materiali che possiedono coefficienti di dilatazione termica vicini a quelli del materiale del substrato, come il SiC, sono molto apprezzati per i sistemi EBC, poiché mitigano efficacemente lo stress termico e promuovono la longevità e le prestazioni prolungate del rivestimento. Le tensioni dovute al mismatch termico σ_t sono date da:

$$\sigma_t = \frac{(\alpha_c - \alpha_s)E_c\Delta T}{(1 - \nu_c)} \quad (3.1)$$

dove α_c e α_s sono il CTE del rivestimento e del substrato in SiC, mentre E_c e ν_c sono rispettivamente il modulo di Young e il rapporto di Poisson del rivestimento [28].

Nella prima generazione di EBC, si sono studiate diverse soluzioni per l'utilizzo come top coat della zirconia stabilizzata in ittria (YSZ), visto il grande successo come thermal barrier coating. L'architettura a doppio strato di questi EBC prevedeva l'utilizzo di mullite come bond coat. Tuttavia, l'elevato disallineamento dei CTE tra YSZ ($\sim 10 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) e mullite ($\sim 5 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), nonché la trasformazione di fase residua nel rivestimento di mullite spruzzato al plasma, inducevano la rottura durante l'esposizione ai cicli termici (Fig. 3.3). Le profonde crepe create diventavano dei percorsi preferenziali per l'ingresso del vapore limitando fortemente la durata del CMC e portando allo scarto della YSZ a favore di altre composizioni [30].

3.1.3 Modulo elastico

Il modulo elastico (o modulo di Young) di un materiale descrive la capacità del materiale di deformarsi sotto stress e tornare alla sua forma originale quando la sollecitazione viene rimossa. Quando il modulo di Young è alto aumenta l'energia

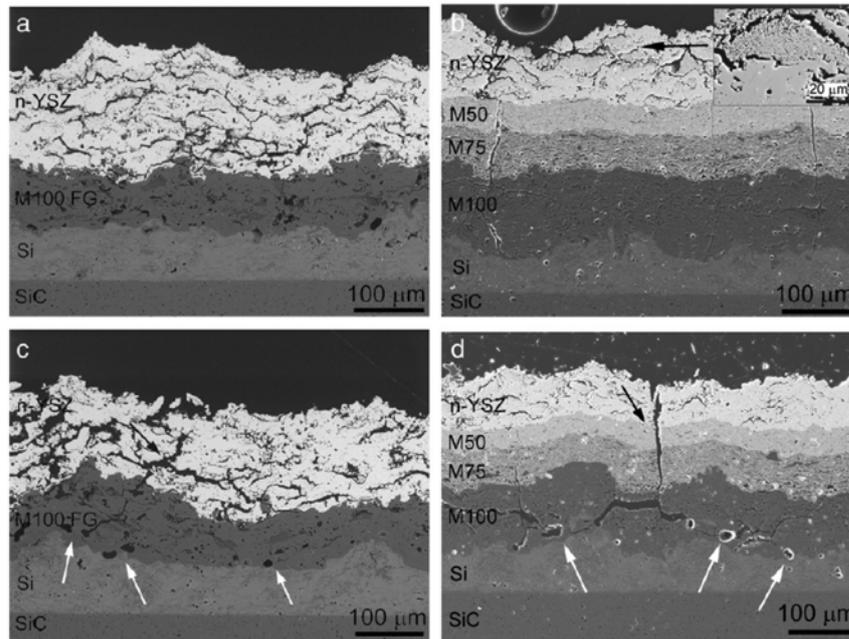


Figura 3.3: Immagine SEM della sezione due tipi di rivestimento mullite/YSZ, dopo l'esposizione a 50 cicli termici da 1300°C alla temperatura ambiente per 100 h (a,b); dopo l'esposizione a 100 cicli termici da 1300°C alla temperatura ambiente per 200 h (c,d). In c e d, le frecce nere indicano le macrofessurazioni mentre quelle bianche la presenza pori dovuti alla volatilizzazione. La figura (b) evidenzia un'area parzialmente sinterizzata di YSZ [29].

elastica immagazzinata, e se la velocità di rilascio dell'energia (G) eccede il valore critico (G_c), si giunge a cedimento del materiale. In ipotesi di tensioni interne omogenee e planari, si può calcolare la velocità di rilascio dell'energia di una cricca infinita come:

$$G = \frac{\sigma^2 h}{E_c} \quad (3.2)$$

dove h è lo spessore del rivestimento [31]. Alla tensione interna del rivestimento σ contribuiscono diverse componenti, tra cui σ_t derivante dall'equazione 3.1, che è direttamente proporzionale al modulo di Young. Sostituendo σ con σ_t in 3.2, si ottiene che G è direttamente proporzionale a E_c . Nelle TBC il modulo elastico è ridotto grazie all'introduzione di porosità e all'ingegnerizzazione della microstruttura del rivestimento. Al contrario, gli EBC devono avere bassi livelli di porosità per impedire al vapore acqueo di intaccare il CMC. Il modulo elastico di questi rivestimenti quindi raggiunge valori simili a quello del materiale integrale. Un basso modulo di Young quindi rientra tra i criteri di scelta dei possibili materiali candidati agli EBC.

Sempre dall'equazione 3.2 si deduce anche come non devono essere eccessivi anche gli spessori dei vari strati del rivestimento, per non comprometterne l'inte-

grità. Negli attuali sistemi EBC lo spessore di ogni strato è solitamente compreso tra i 100 e i 250 μm .

3.2 Stabilità chimica degli EBC

3.2.1 Compatibilità chimica

La compatibilità chimica tra i vari strati del rivestimento è un requisito fondamentale per i sistemi EBC-CMC. Materiali chimicamente stabili a temperatura ambiente, potrebbero non esserlo se esposti ad alte temperature per periodi prolungati. Le reazioni chimiche tra strati adiacenti dell'EBC e tra EBC e CMC possono portare alla formazione di composti indesiderati con inadeguate proprietà fisiche (CTE, punto di fusione, volume specifico, ecc...), che possono indurre sollecitazioni aggiuntive al rivestimento e portare alla delaminazione dello stesso.

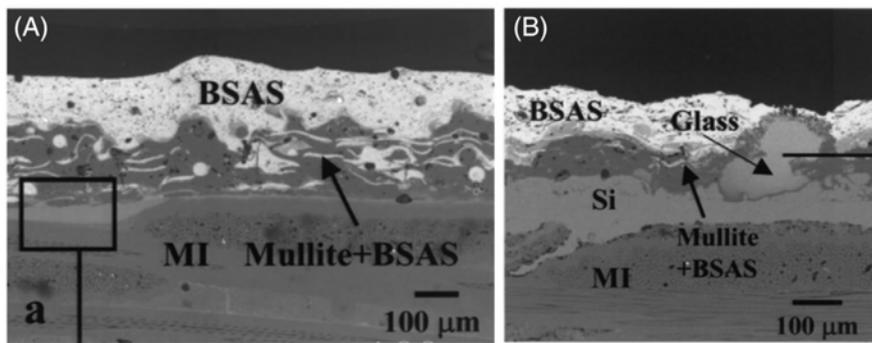


Figura 3.4: Immagini SEM della sezione di un composito SiC/SiC con rivestimento Si/(mullite+BSAS)/BSAS dopo test di corrosione a 90% H₂O-10% O₂ a (A) 1300°C/1000h; (B) 1400°C/300h. La formazione della miscela eutettica vetrosa che si forma all'interfaccia tra strato intermedio in mullite+BSAS e bond coat in silicio è accelerata dall'incremento di temperatura [32].

L'architettura della seconda generazione di EBC, era costituita da tre strati. Per lo strato di bond coat si è cominciato ad utilizzare silicio al posto della mullite, poiché quest'ultima non formava un forte legame chimico con il substrato in SiC/SiC, ma l'adesione derivava solamente dall'aggrappaggio meccanico. Al contrario il silicio aderisce egregiamente al substrato in SiC, presenta una eccellente resistenza all'ossidazione grazie alla capacità di formare uno strato protettivo di silice, dimostra un'ottima adesione al substrato e possiede CTE simile al SiC. La seconda generazione di EBC prevedeva poi uno strato intermedio in mullite e il top coat in Bario-Stronzio-Alluminio-Silicato (BSAS: $(1-x)\text{BaO} \cdot x\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, $0 \leq x \leq 1$). Il BSAS è un composto derivato dalla mullite e introdotto nell'ambito del programma di ricerca di materiali per

propulsione ad alta velocità (HSR-EPM). Ideato per sostituire L'YSZ come top coat, possiede CTE più simile al SiC dell'YSZ ($\sim 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), e dimostra eccellente resistenza alla corrosione, al creep e a temperature elevate. Questo sistema EBC ha dimostrato buone prestazioni nel proteggere il SiC/SiC CMC, raggiungendo oltre 24.000 ore di funzionamento senza guasti quando applicato a componenti della camera di combustione di tre gruppi turbogas stazionari Solar Turbine (temperatura massima $\sim 1250^\circ\text{C}$) [33]. Tuttavia, quando sottoposto a cicli termici superiori ai 1300°C in atmosfera umida (90% H_2O - 10% O_2 in volume), il BSAS reagisce estensivamente con lo strato TGO (Fig.3.4), formando un prodotto di vetroso a basso punto di fusione e porosità interfacciale, attribuita al gorgogliamento dei sottoprodotti gassosi della reazione BSAS-silice. Il sottoprodotto vetroso ha compromesso l'integrità del top coat BSAS, causando lo spallamento del rivestimento. La temperatura operativa degli EBC basati su BSAS è limitata così a 1300°C [32].

3.2.2 Resistenza alla corrosione da vapore acqueo

Il principale compito dei sistemi EBC è fungere da barriere ermetiche che impediscano l'ingresso di agenti ossidanti, come ossigeno e vapore, nei compositi a matrice ceramica (CMC) sottostanti. La resistenza degli EBC alla corrosione da vapore acqueo, il meccanismo di degradazione predominante all'interno della camera di combustione, è fondamentale per garantire prestazioni e longevità all'intero gruppo turbogas. Il parametro chiave per valutare la buona inerzia chimica tra EBC e H_2O è l'attività della silice (a_{SiO_2}), ovvero alla tendenza del biossido di silicio all'interno del rivestimento a reagire con il vapore acqueo per formare il composto volatile $\text{Si}(\text{OH})_4$; una minore attività indica una minore reattività e quindi una migliore stabilità. La velocità di recessione in peso (k) dato dalla volatilizzazione della silice può essere calcolata come:

$$k_{\text{laminar}} = a_{\text{SiO}_2} \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot v^{1/2} \cdot (P_{\text{H}_2\text{O}})^n \cdot P^{-1/2} \quad (3.3)$$

$$k_{\text{turbolent}} = a_{\text{SiO}_2} \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot v^{4/5} \cdot (P_{\text{H}_2\text{O}})^n \cdot P^{-1/5} \quad (3.4)$$

dove k è calcolato per regime laminare o turbolento del flusso di gas a velocità v , pressione parziale di vapore acqueo $P_{\text{H}_2\text{O}}$ e pressione totale P , con n esponente della pressione parziale di vapore. E è l'energia di attivazione della reazione, R la

costante dei gas universale e T la temperatura. Si assume che il fenomeno di corrosione da vapore acqueo nei rivestimenti EBC sia dominato dalla volatilizzazione della silice, ipotesi che ben approssima i dati sperimentali, dato che ad oggi tutti i possibili materiali candidati contengono Si-O [34]. Ad esempio, i rivestimenti BSAS subiscono una recessione significativa se esposti a temperature superiori a 1300 °C. Lee et al. [32] hanno condotto uno studio per quantificare questo effetto di degradazione, simulando l'ambiente operativo dei componenti dei motori aeronautici rivestiti con BSAS. I parametri di simulazione includevano una pressione totale di 0,6 MPa, una pressione parziale di vapore acqueo di 0,06 MPa e una velocità di flusso di gas di 24 m/s. Dopo l'esposizione a queste condizioni per 1000 ore a 1500 °C, la recessione del rivestimento BSAS è stata stimata fino a 268 μm di spessore. Questa scoperta sottolinea i limiti dei rivestimenti BSAS nelle applicazioni ad alta temperatura ed evidenzia la necessità di materiali con stabilità termica e resistenza alla volatilizzazione superiori.

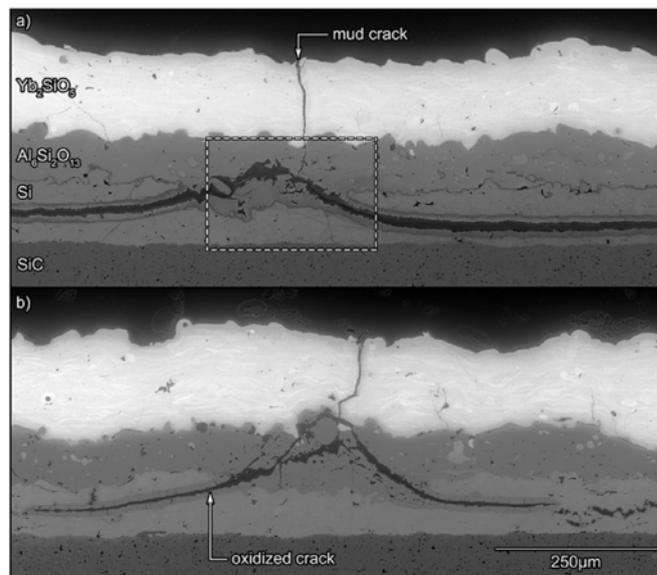


Figura 3.5: Micrografie al SEM della sezione trasversale del rivestimento EBC a base di monosilicato di itterbio dopo 250 cicli da 1 ora di esposizione al vapore acqueo. Si noti lo strato di ossido che si è formato sulle facce della cricca biforcata all'interno della silicio [35].

Gli agenti ossidanti sono causa anche di un altro fenomeno che è considerata la principale causa di cedimento da ossidazione degli EBC: il TGO. In modo analogo al caso delle TBC, la lunga esposizione alle alte temperature permette agli ossidanti raggiungere per diffusione attraverso il rivestimento, lo strato di bond coat in silicio e reagire formando uno strato di silice, definito Thermal Grown Oxide (TGO). Il processo, normalmente lento a causa della bassa porosità delle EBC, ma può essere decisamente accelerato dalle imperfezioni del rivestimento, come

le cricche verticali originate per accumulo eccessivo di stress interni, che fungono da vie preferenziali per l'accesso di ossigeno e vapore acqueo al bond coat. La reazione tra silicio e ossidanti ad alta temperatura induce il rapido accrescimento dello strato di β -cristobalite, la forma cristallina della silice ad alta temperatura, caratterizzata da alti valori di CTE ($\sim 10 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) rispetto a quello del CMC ($\sim 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$). A questo si accompagna la trasformazione di fase con il raffreddamento della β -cristobalite in α -cristobalite a temperature inferiori a circa 220°C , con contrazione del volume di circa il 4,5%. Lo stress meccanico all'interno dello strato TGO indotto dalla combinazione di questi fattori, porta alla formazione di fessure parallele all'interfaccia rivestimento-substrato che compromettono irreparabilmente l'integrità strutturale del sistema EBC (Fig.3.5). Diversi approcci sono stati adottati per limitare questo fenomeno, tra cui l'aggiunta di allumina Al_2O_3 e suoi composti in piccole percentuali nel top coat [36], e il drogaggio del bond coat in silicio con ossido di zirconio (HfO_2), che permette inoltre di innalzare la temperatura operativa del silicio, normalmente limitata dal punto di fusione a 1414°C [37].

3.2.3 Resistenza alla corrosione da CMAS

Sotto il termine CMAS (calcio-magnesio-alluminosilicato) viene raggruppato l'insieme di particolati aerodispersi, composto da sabbia, cenere vulcanica e polvere, che viene ingerito dai motori turbogas degli aerei durante il decollo, l'atterraggio o il volo attraverso regioni desertiche o vulcaniche. Negli studi di laboratorio le composizioni analizzate includono CaO , MgO , Al_2O_3 e SiO_2 , con CaO e SiO_2 come componenti principali. Tuttavia, la variabilità del rapporto Ca/Si all'interno del CMAS influenza in modo significativo la sua interazione con gli EBC [26]. Ad esempio la sabbia è costituita prevalentemente da SiO_2 ad alto punto di fusione (1700°C), assai differente dai composti minerali che formano la cenere vulcanica. L'eterogeneità del CMAS rende particolarmente arduo valutare e mitigare dei suoi effetti corrosivi sui sistemi EBC, per garantirne durata e prestazioni.

In generale il CMAS, è noto per i suoi bassi punti di fusione, intorno ai 1200°C , ovvero notevolmente inferiore alle temperature operative degli EBC, la cui prossima generazione ci si aspetta operi a temperature di superficie maggiori di 1600°C [4]. Quando il CMAS entra in contatto con gli EBC, può fondersi parzialmente o completamente a causa delle alte temperature operative. Il CMAS fuso reagisce chimicamente con il materiale delle EBC, sia aderendo in superficie sia infiltrandosi negli EBC attraverso porosità presente nel materiale o per diffusione

lungo i bordi di grano. Il BSAS è particolarmente suscettibile alla corrosione da CMAS, formando composti come anortite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_8$) e fase celsiana [38]. I composti indesiderati ottenuti da queste reazioni aumentano modulo elastico e stress interni, che portano a delaminazione e cedimento dell'intero rivestimento. L'attuale generazione di EBC a base di silicato non è sufficientemente resistente a questa forma di corrosione, il che evidenzia un'area critica per il miglioramento della tecnologia EBC.

3.3 Silicati di terre rare

Agli inizi degli anni 2000, sotto iniziativa del programma di ricerca della NASA UEET (ultraefficient engine technology), è stata individuata una nuova classe di materiali capaci di resistere a temperature di 1482°C sulla superficie: i silicati di terre rare.

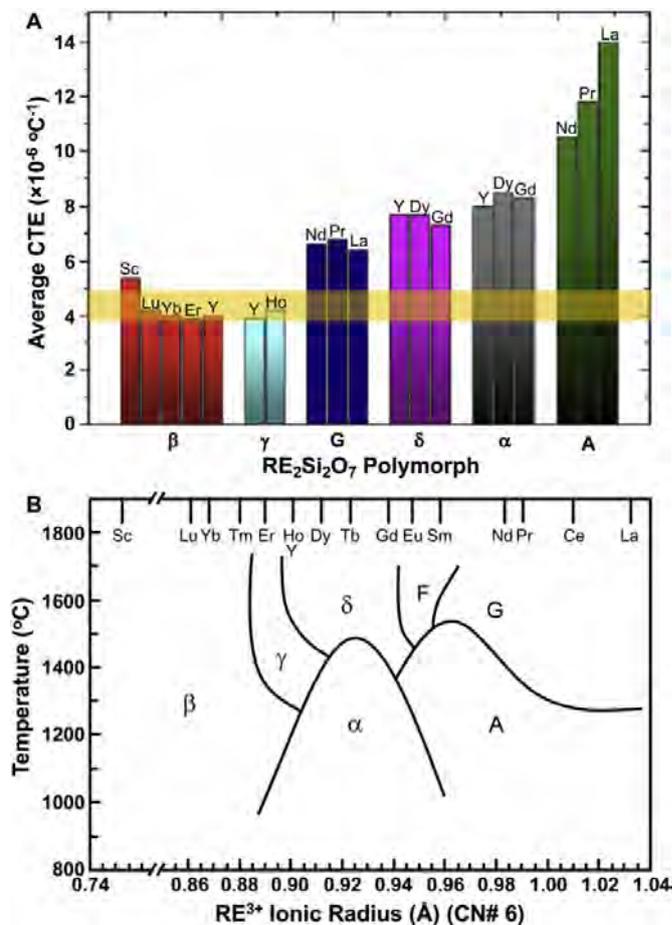


Figura 3.6: I coefficienti di espansione termica media di diversi polimorfi piro-silicati $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. La banda orizzontale rappresenta il CTE dei CMC a base di SiC. (B) Diagramma di stabilità dei vari polimorfi piro-silicati $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ [39].

Questi materiali sono particolarmente apprezzati per la loro stabilità alle alte temperature e resistenza alla corrosione da vapore acqueo, caratteristiche che li rendono adatti nell'impiego per rivestimenti protettivi in applicazioni ad alta temperatura. All'interno di questa classe, sono emerse due composizioni significative per l'applicazione come EBC: i monosilicati di terre rare RE_2SiO_5 e i disilicati di terre rare $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, dove RE rappresenta un elemento di terra rara. In particolare, elementi come scandio (Sc), lutezio (Lu), itterbio (Yb), ittrio (Y) ed erbio (Er) sono stati identificati come particolarmente efficaci in questi composti, offrendo proprietà promettenti per applicazioni nella sezione calda delle turbine a gas [26].

Il primo requisito che qualsiasi potenziale composto deve soddisfare per essere un possibile candidato all'utilizzo come EBC è di avere una stretta corrispondenza del coefficiente di espansione termica con il substrato in SiC. Come riportato in Fig. 3.6 (A) i polimorfi β di RE_2SiO_5 (RE = Sc, Lu, Yb, Er, Y) e γ di RE_2SiO_5 (RE = Y, Ho) presentano valori di CTE) molto simili a quelli del carburo di silicio (SiC). Tuttavia la maggior parte dei silicati di terre rare subiscono trasformazioni di fase nel range di temperatura 25-1700°C Fig. 3.6 (B). Ad esempio il disilicato di ittrio $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ attraversa transizioni di fase multiple $\delta \rightarrow \gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ in fase di raffreddamento da 1800°C alla temperatura ambiente, con grandi variazioni del CTE (da $\sim 4 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ delle fasi γ e β a $\sim 8 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ per le fasi δ e α [39]). I disilicati di terre rare a raggio ionico piccolo sono gli unici che non esibiscono trasformazioni polimorfiche: $\beta\text{-Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ e $\beta\text{-Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

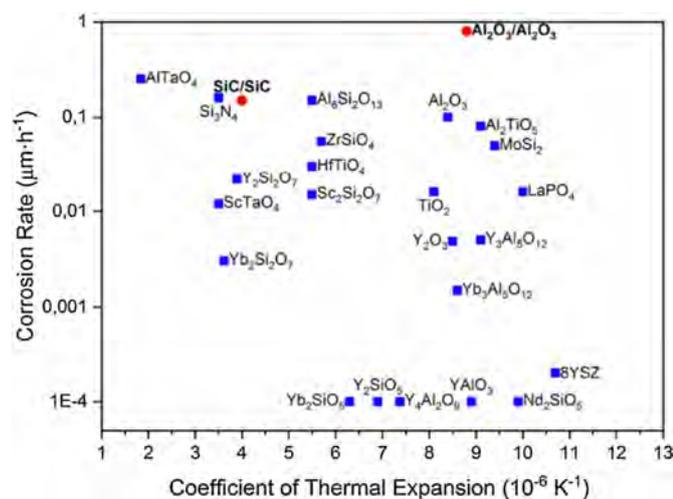
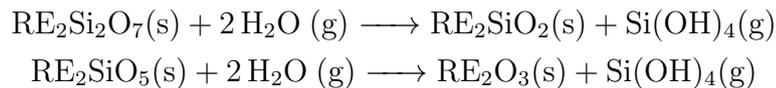


Figura 3.7: La velocità di recessione e i coefficienti di dilatazione termica di vari ossidi e silicati di terre rare (in blu) comparati con quelli dei CMCs (in rosso) [8].

L'altro requisito fondamentale di un materiale per essere impiegabile come

EBC è la resistenza alla corrosione da vapore acqueo. Come già osservato nel sottocapitolo *Resistenza alla corrosione da vapore acqueo* 3.2.2, il parametro chiave per valutare la buona inerzia chimica tra EBC e H₂O è l'attività della silice (a_{SiO_2}), che deve essere più bassa possibile. Alle alte temperature i silicati reagiscono con il vapore acqueo secondo le reazioni:



In Fig.3.7 si può vedere come la velocità di recessione dei monosilicati RE₂SiO₅ sia circa due ordine di grandezza inferiore a quella dei disilicati RE₂Si₂O₇, confermando che un minore contenuto di SiO₂ all'interno della molecola si traduce in migliore resistenza alla corrosione da vapore acqueo [8]. Tuttavia i monosilicati di terre rare hanno CTE decisamente più elevati, che male si accoppiano con quello del substrato in SiC/SiC. L'utilizzo dei monosilicati come top coat rende quindi necessario uno strato intermedio di transizione in disilicato per mitigare gli stress termici dovuti dalla discrepanza tra CTE.

Prendendo in considerazione tutti questi aspetti, diventa facile comprendere come i silicati di itterbio siano ad oggi il materiale più promettente e più utilizzato per la fabbricazione di sistemi EBC [40]. In Fig.3.8 è schematizzato il processo di corrosione da vapore acqueo di uno strato di disilicato di itterbio. La volatilizzazione del silicio sotto forma di Si(OH)₄ comporta la transizione da YbDS a YbMS, con conseguente diminuzione del volume del 26%. Il restringimento volumetrico combinato con l'aumento di CTE genera forti sollecitazioni all'interno del rivestimento, causando la formazione di cricche verticali. L'accesso facilitato degli ossidanti al bond coat in silicio determina la rapida crescita dello strato di TGO [41], che se eccessivo diventa dannoso per l'integrità del sistema EBC.

L'altra potenziale minaccia per l'integrità del rivestimento sono i CMAS. In letteratura sono riportati numerosi studi sulle interazioni fra CMAS e EBC, tuttavia risulta difficile effettuare confronti diretti per la mancanza di una procedura standard nei test e la grande variabilità delle possibili composizioni di CMAS. Tuttavia due importanti meccanismi di degradazione sono stati osservati:

Danneggiamento chimico: il deposito vetroso di CMAS fuso reagisce direttamente con la superficie dell'EBC, comportando la dissoluzione del top coat nel CMAS e conseguente precipitazione di apatite RE-Ca-Si nella caratteristica struttura aghiforme (Fig.3.9 (A)). I nuovi composti presentano valori diversi di CTE, durezza e occasionalmente temperature di fusione

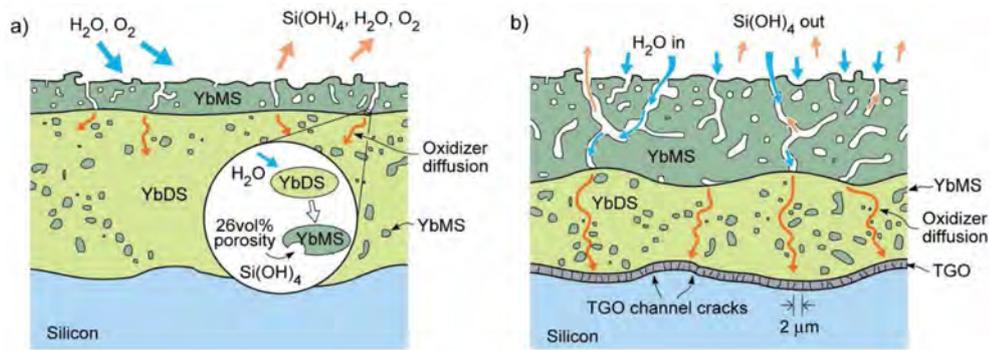


Figura 3.8: Rappresentazione schematica della volatilizzazione della silice dal YbDS e della formazione di YbMS. (a) mostra lo stadio iniziale del processo, mentre (b) mostrerà lo stadio finale [41].

minori rispetto all'EBC originario. Tutte queste trasformazioni generano stress interni al rivestimento, fino a causare spallamenti e delaminazioni del rivestimento.

Danneggiamento meccanico: grazie all'alta temperatura i CMAS fusi penetrano all'interno del rivestimento EBC per diffusione attraverso il bordo dei grani, pori o cricche verticali che poi riempiono. L'aumento di densità nelle zone dove il CMAS è penetrato genera tensioni interne al rivestimento, che si accumulano durante i cicli termici di riscaldamento e raffreddamento. Una volta superato il limite di tenacità del materiale, si verificano spallamenti e delaminazioni dell'EBC (Fig.3.9(B)).

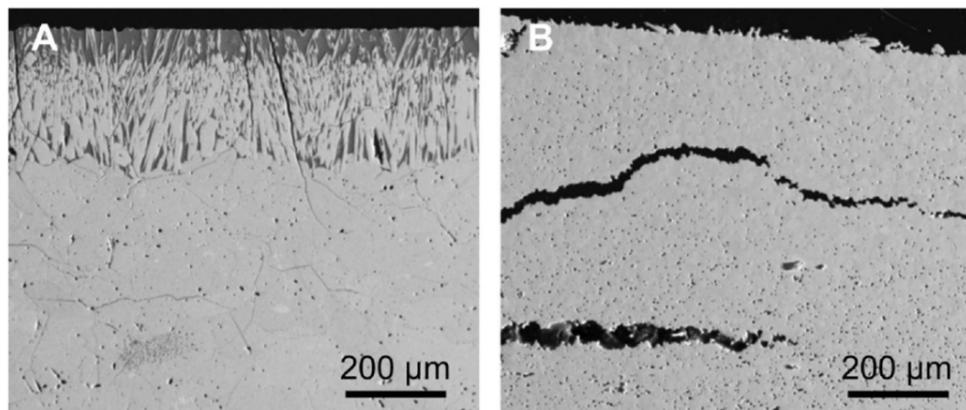


Figura 3.9: Micrografia SEM di campioni di disilicato di terre rare esposti al CMAS a 1500 °C er 24h: $Y_2Si_2O_7$ (A); $Yb_2Si_2O_7$ (B) [26].

In generale il livello di interazione tra CMAS e EBC dipende molto dal contenuto di CaO nei CMAS e dal materiale costituente il top coat dell'EBC. Come si può osservare in Fig 3.9, un contenuto maggiore di Ca permette al CMAS

di penetrare più in profondità nel silicato. D'altra parte, composizioni con una bassa quantità di CaO sono altrettanto indesiderabili, in quanto maggiormente aggressive nei confronti della superficie del top coat [26].

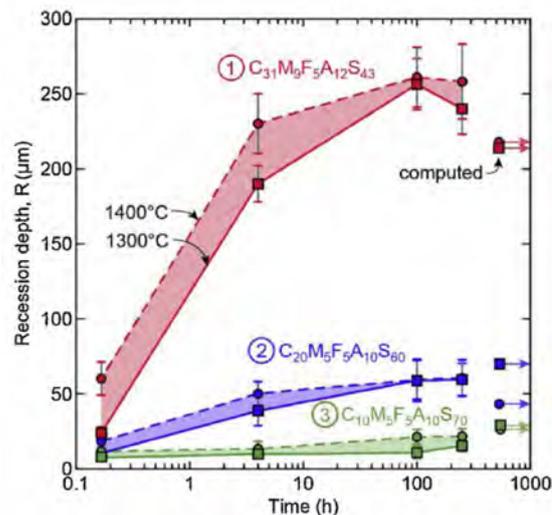


Figura 3.10: Dati sperimentali sulla profondità di recessione della superficie YDS dopo l'attacco CMAS con diverse composizioni. (1) indica una composizione ricca di CaO, (2) una composizione intermedia di CaO e (3) una composizione povera di CaO [26].

3.4 Tecniche di deposizione

La scelta della tecnica di deposizione dei rivestimenti EBC è fondamentale, poiché influenza direttamente la microstruttura e la composizione del rivestimento finale, determinandone prestazioni e durata. In questa sezione verranno analizzate le due principali tecniche con cui si producono le TBC e le EBC: Plasma Spraying e Electron Beam Physical Vapor Deposition (EB-PVD).

3.4.1 Plasma Spraying

Il plasma spray è una tecnica di rivestimento che sfrutta un getto di plasma, uno stato della materia formato da un gas intensamente caldo e altamente ionizzato, in grado di raggiungere temperature che vanno da 5000°C a 25000°C, per fondere le particelle di polvere da apportare al substrato. Le particelle di materiale fuso o semifuso sono spruzzate sul substrato, dove si solidificano rapidamente per formare un rivestimento. Le altissime temperature raggiunte dal plasma rendono possibile depositare un'ampia gamma di materiali come metalli, leghe, ceramiche e materiali compositi.

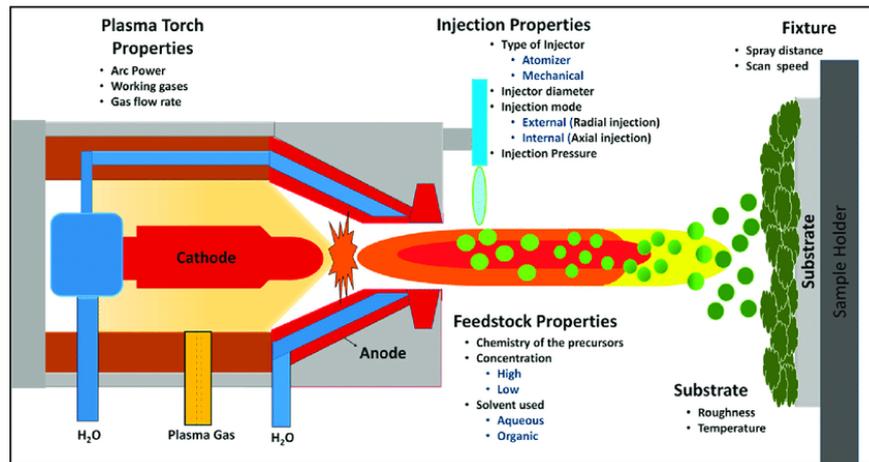


Figura 3.11: Rappresentazione schematica del processo plasma spray, in cui sono mostrati i componenti principali della torcia.

Il getto di plasma è generato da una torcia (chiamata anche 'pistola al plasma'), che è composta da un anodo di rame e un catodo di tungsteno, entrambi raffreddati ad acqua. Un flusso di gas, composto tipicamente Ar, H_2 , He, N_2 o loro miscele, viene ionizzato dall'arco elettrico creato tra anodo e catodo e diventa plasma. A questo punto la polvere di materiale del rivestimento viene iniettata nel getto all'uscita dell'ugello. Le particelle fuse o semifuse vengono proiettate verso il substrato e a causa dell'impatto si appiattiscono, formando i tipici *splat* (Fig.3.12), ovvero conformazioni lamellari di materiale.

Man mano che il rivestimento si accumula, le lamelle sovrapposte possono formare piccoli vuoti o incapsulare impurità, che sono dannosi per l'integrità meccanica del rivestimento e la sua aderenza al substrato. La microstruttura lamellare presenta potenziali difetti come porosità, particelle non fuse e ossidi, derivanti dall'iterazione delle particelle con l'ossigeno nell'atmosfera. Inoltre poiché il plasma spray comporta un riscaldamento e un raffreddamento rapido, possono essere prodotte alcune zone amorfe nel rivestimento spruzzato. Questi difetti sottolineano l'importanza di ottimizzare i parametri di processo APS, tra cui i più importanti sono la distanza torcia-substrato, potenza della torcia, pressione dei gas e portata di polvere. Lo spessore dei rivestimenti va da qualche decina di μm fino a diverse centinaia, a seconda del numero di passaggi della torcia. Esistono diverse tecniche di plasma spray, che si differenziano in base alle condizioni ambientali presenti durante la deposizione e ai parametri specifici utilizzati nel processo di spruzzatura:

APS – Atmospheric Plasma Spraying: è una tecnica di spruzzatura al plasma che si svolge in atmosfera ambiente e nessuna particolare condizione. I

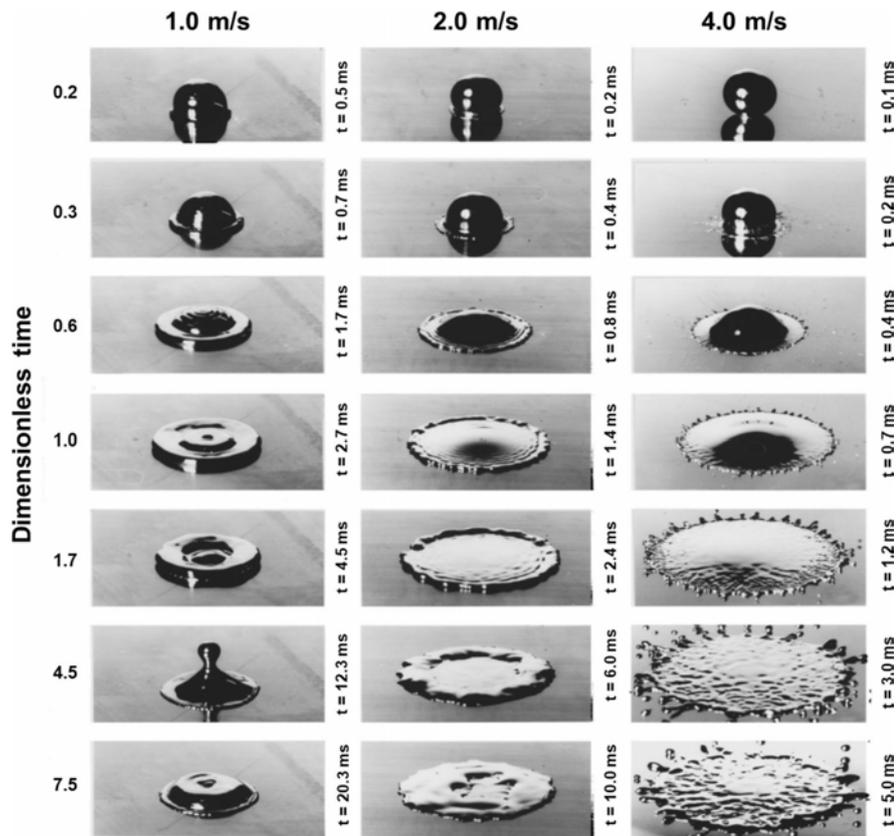


Figura 3.12: Impatto di una goccia di stagno fuso sulla superficie dell'acciaio inossidabile (25 °C) a velocità variabili [42].

rivestimenti sono caratterizzati da elevata porosità per il lento movimento delle particelle a causa della presenza di aria durante la deposizione. Il contatto con l'ossigeno inoltre favorisce l'innescare di reazioni di ossidazione nel materiale spruzzato.

VPS – Vacuum Plasma Spraying: dalla camera di deposizione si rimuove l'aria per aumentare velocità di getto e prevenire l'ossidazione del materiale spruzzato.

VLPPS – Very Low Pressure Plasma Spraying: utilizza lo stesso concetto del VPS ma in condizioni di vuoto ancora più spinto, fino a 13-65 Pa.

CAPS - Controlled Atmosphere Plasma Spray: al posto dell'aria viene introdotto nella camera di deposizione di un gas inerte alla pressione di 1 bar, sempre per prevenire la creazione di ossidi o composti indesiderati.

Tra tutte queste tecniche, l'APS ha i vantaggi di un elevato tasso di deposizione e basso costo, oltre a essere ben noto nel mondo dell'industria, nonché

affidabile ed ampiamente disponibile, in termini sia di impianti che attrezzature, in diverse parti del mondo. L'APS è ampiamente utilizzato in molteplici campi quali la deposizione di TBC, rivestimenti anticorrosione, decorazioni superficiale dei materiali e riparazione di componenti meccaniche.

3.4.2 Electron Beam Physical Vapor Deposition (EB-PVD)

L'EB-PVD utilizza un fascio di elettroni concentrato ad alta energia per riscaldare il materiale di rivestimento, provocando la rapida fusione ed evaporazione dello stesso, affinché il vapore generato aderisca ad un substrato specifico. Questa tecnica è in grado di impiegare sia materiali metallici che ceramici. Il processo prevede la creazione di un vuoto nel laboratorio utilizzando una pompa a vuoto, quindi un cannone ad elettroni emette un fascio contro il materiale bersaglio.

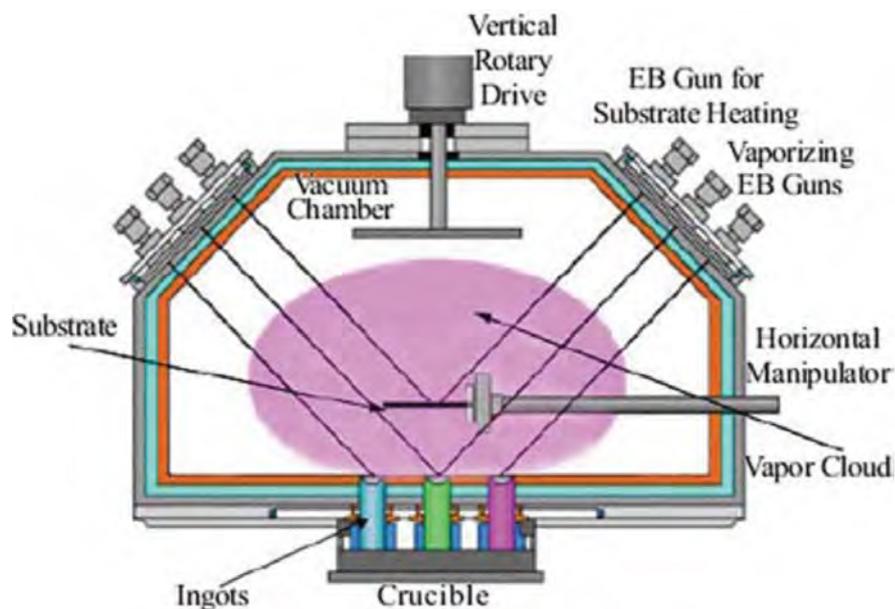


Figura 3.13: Rappresentazione schematica di un impianto EB-PVD [43].

L'energia del fascio di elettroni provoca un rapido riscaldamento della superficie del materiale che ne induce la vaporizzazione. Il vapore viene condotto quindi dalla sorgente bersaglio fino verso il substrato, dove si deposita a livello atomico o molecolare, solidificandosi per creare un rivestimento. La struttura del rivestimento prodotto dall'EB-PVD è di natura cristallina colonnare (Fig.3.14). Rispetto ai rivestimenti ottenuti con APS, i rivestimenti EB-PVD presentano caratteristiche di tenacità, compattezza e adesione superiori. Tuttavia, possiedono una conduttività termica relativamente elevata, tassi di deposizione lenti e sono generalmente costosi.

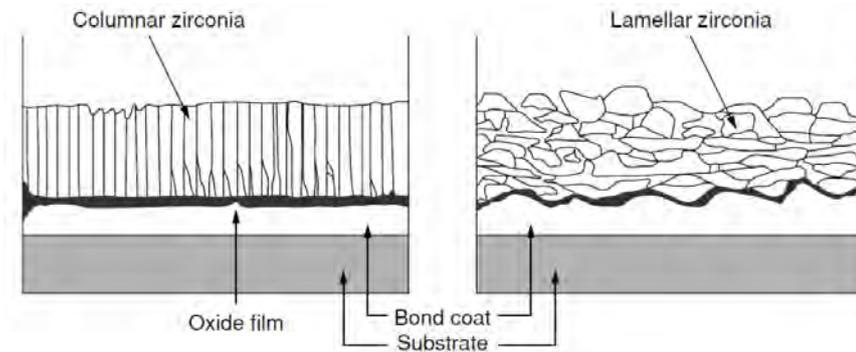


Figura 3.14: Confronto fra la microstruttura di TBC prodotte con EB-PVD e APS [15].

Vari fattori influenzano la qualità del rivestimento, tra cui il design del cannone ad elettroni, la distanza tra il cannone e il substrato, la potenza del fascio, la portata del gas, la velocità di erogazione della polvere e le proprietà del materiale di rivestimento. L'attrezzatura utilizzata nel processo APS è relativamente semplice e consente una rapida preparazione del rivestimento, un'elevata efficienza di deposizione ed economicità. L'APS ha una vasta gamma di applicazioni, in particolare nella creazione di rivestimenti estesi e spessi, come quelli per le camere di combustione e gli ugelli di coda delle turbine a gas, fornendo un vantaggio competitivo significativo che la deposizione fisica da vapore elettronico (EB-PVD) non può eguagliare. L'EB-PVD è utilizzato principalmente per la deposizione di TBC sulle pale per turbine a gas. La caratteristica struttura cristallina colonnare prodotta da EB-PVD diminuisce drasticamente gli stress interni del rivestimento, rendendolo eccezionalmente resistente agli shock termici. La longevità nei cicli termici dei rivestimenti EB-PVD supera quella dei rivestimenti APS. Tuttavia, le apparecchiature EB-PVD sono complesse, costose e inefficienti, perciò poco adatte al rivestimento di componenti strutturali di grandi dimensioni.

Capitolo 4

Scopo del progetto

Il presente lavoro di tesi ha come obiettivo la realizzazione di sistemi EBC efficaci, caratterizzati da rivestimenti che siano densi e compatti, privi di difetti significativi che ne potrebbero compromettere le capacità protettive. Lo studio si è concentrato sull'ottimizzazione di parametri di deposizione e nel miglioramento dei processi di produzione EBC basate su disilicati di terre rare. In particolare sono state studiate composizioni con:

1. Disilicato di scandio ($\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$)
2. Disilicato di ittrio e itterbio ($\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$)

L'architettura degli EBC è composta da un bond coat in silicio e un top coat in disilicato di terre rare. I rivestimenti sono stati ottenuti tramite tecnica APS su un substrato in carburo di silicio, che bene approssima i CMC SiC/SiC in termini di CTE e compatibilità chimica. I campioni sono stati prima analizzati in configurazione as-sprayed (AS) e successivamente anche post trattamento termico (TT).

La scelta di studiare dei disilicati è stata guidata da due motivazioni: similarità di CTE con il SiC e compatibilità chimica con il Si. I rivestimenti in monosilicato RE_2SiO_5 infatti, se apportati direttamente su un bond coat in silicio, tendono a reagire per formare disilicato $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

Il disilicato di scandio $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (ScDS) ha dimostrato una eccezionale stabilità chimica in atmosfera 50% H_2O -50% O_2 in volume e temperature fino a 1400°C , senza recessione del materiale [44], che conferma il potenziale dei silicati di scandio come candidati ai rivestimenti protettivi per i componenti in SiC/SiC nella sezione calda dei motori turbogas. Nonostante queste caratteristiche promettenti, la letteratura non dispone di dati esaurienti sull'applicazione del silicato

di scandio come EBC e il suo comportamento in varie condizioni non è completamente compreso. Il principale ostacolo alla diffusa adozione dei silicati di scandio nelle applicazioni EBC è rappresentato dagli elevati costi e dalle difficoltà di approvvigionamento, che ne ostacolano la competitività industriale.

Il disilicato misto ittrio e itterbio $YYb_2Si_2O_7$ (YYbDS) è una soluzione solida, in cui la microstruttura del disilicato di Yb, $Yb_2Si_2O_7$, è stata modificata sostituendo la metà degli atomi di Yb con atomi di Y nel reticolo cristallino. L'idea è di coniugare la stabilità di fase e il CTE del YbDS con le ottime proprietà dell'Y alle alte temperature, già apprezzate nelle TBC. Inoltre lo studio di Turcer e Padture ha messo in evidenza le promettenti qualità di resistenza agli attacchi CMAS di questo materiale [45].

4.1 Deposizione e trattamento dei campioni

4.1.1 Deposizione dei rivestimenti

La deposizione dei rivestimenti EBC sui campioni in SiC sinterizzato è stata effettuata in Borga Meccanica s.r.l. a Chiarano (TV). attraverso una torcia Metco F4MB-XL (Fig.4.1 (b)).



Figura 4.1: Impianto multicoat Oerlikon Metco utilizzato per le deposizioni APS (a) e Particolare del braccio robotico ABB su cui è montata la torcia plasma spray Metco F4MB-XL (b).

La pistola al plasma ad unico elettrodo al Tungsteno, può operare con diversi tipi di gas come argon, idrogeno, azoto elio o loro combinazioni. Raggiunge una potenza massima di 55KW ed il plasma generato raggiunge temperature fino a 16000°C [46]. I parametri dei programmi APS utilizzati per le deposizioni sono riportati in tabella 4.2.

Programma	Argon, l/min	Idrogeno l/min	Tensione V	Corrente A	Potenza kW
P1	45	6	75	380	25
P5	45	8		380	27
P7	45	12		380	30
P10	45	12	75	380	38

Tabella 4.1: Parametri di spruzzatura dei programmi APS utilizzati per la deposizione degli EBC.

Ogni rivestimento è stato depositato con 10 passate, una portata di 40 g/s e mantenendo la torcia sempre perpendicolare al substrato. Per alcuni campioni la deposizione è avvenuta con riscaldamento del substrato a temperatura controllata. Una fiamma ossiacetilenica è stata posta sotto la piastra in acciaio inox che sosteneva i campioni in SiC per aumentarne la temperatura, e mantenerla lungo tutta la fase di deposizione (Fig.4.2).

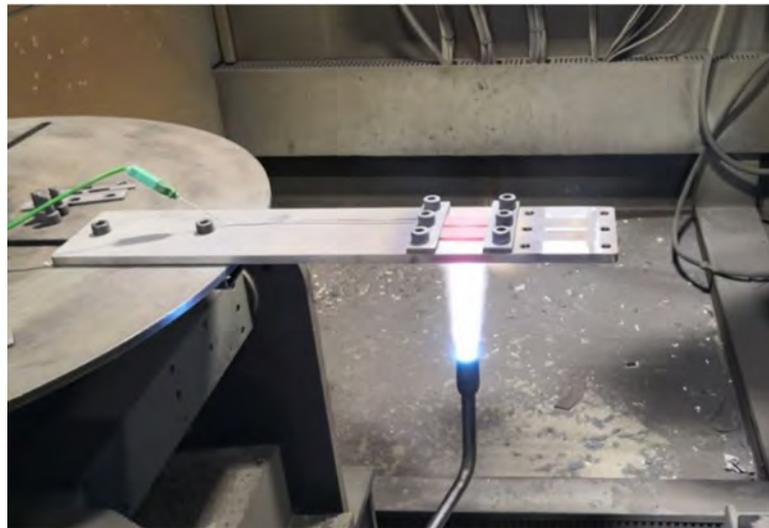


Figura 4.2: Deposizione con temperatura controllata utilizzando una fiamma ossiacetilenica.

L'obiettivo era portare il substrato sopra alla temperatura di transizione vetrosa dei disilicati per agevolare la nucleazione e l'accrescimento dei grani cristallini. Inoltre evitando il raffreddamento rapido delle particelle depositate, si ha dato tempo agli atomi di riorganizzarsi nel reticolo cristallino e diminuire il contenuto di fase amorfa all'interno del rivestimento. La formazione di un deposito amorfo è altamente indesiderata, poiché i fenomeni di ricristallizzazione con l'esposizione ad alta temperatura nei cicli termici, determinerebbero ritiri

volumetrici del materiale, con possibilità fessurazione e delaminazione del rivestimento. Il controllo di temperatura è stato effettuato tramite una termocoppia, posta al di sotto di uno dei campioni. La tabella 4.2 riassume per ogni campione il disilicato depositato, il programma APS utilizzato, la distanza torcia-substrato e la temperatura raggiunta nella deposizioni ad alta temperatura.

Campione	Top Coat	Programma	Distanza	Deposizione in temperatura, °C
110	ScDS	P7	90	
112	ScDS	P7	90	1000
118	ScDS	P10	90	
108	YYbDS	P1	135	
114	YYbDS	P1	135	900
116	YYbDS	P1	90	

Tabella 4.2: Programmi, distanza torcia-substrato e temperature utilizzate per la deposizione APS dei disilicati di terre rare sui campioni.

4.1.2 Trattamento termico

Il trattamento termico è stato eseguito con un forno statico a muffola Lindberg 818P (Fig.4.3). Tale trattamento è stato descritto da Bakan et al. [47], che lo hanno eseguito su EBC in disilicato di itterbio YbDS, con effetti benefici sulla densità di cricche e cristallinità del rivestimento.



Figura 4.3: Forno a muffola Lindberg 818P

Comprende due step successivi:

1. 975 °C per 40 h: si raggiunge la temperatura di sinterizzazione del disilicato di itterbio, favorendo il fenomeni di *crack healing*.
2. 1300 °C per 10 h: si raggiunge la temperatura di cristallizzazione del silicato di itterbio, per ridurre il più possibile il contenuto di fase amorfa.

Dopo il riscaldamento a due step, i campioni sono stati raffreddati in maniera controllata con una velocità di -5 °C/min fino a raggiungere i 300 °C.

4.2 Caratterizzazione

L'analisi e la caratterizzazione dei rivestimenti è avvenuta presso il laboratori del Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente – DICMA presso la facoltà di Ingegneria Civile e Industriale dell'Università La Sapienza di Roma.

In preparazione all'analisi, le piastrelle di SiC 50mm x 20mm rivestite con APS sono state tagliate con una troncatrice lineare di precisione IsoMet 5000 di Buehler, equipaggiata con lama diamantata, per ottenere dei campioni di dimensioni (10mm ± 2mm) x 20mm. Successivamente i campioni sono stati inglobati in una resina epossidica a bassa viscosità e a bassissimo coefficiente di ritiro, per poter essere lucidati tramite una macchina lucidatrice PRESI Mecatech 334. In questo modo la sezione trasversale del campione è stata lucidata a specchio, azione necessaria per le analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM).

4.2.1 Analisi SEM

La microscopia elettronica a scansione (SEM) è un potente metodo utilizzato per l'analisi microstrutturale e l'analisi elementare dei campioni. Il SEM utilizza elettroni ad alta tensione focalizzati sul campione per generare immagini della microstruttura, consentendo di osservare la distribuzione dei difetti e delle diverse fasi presenti.

Il SEM è costituito essenzialmente da un cannone ad elettroni che attraverso una differenza di potenziale tipicamente compresa tra 0,1 e 300 keV, emette di un fascio di elettroni. Questo fascio attraversa un sistema di lenti e viene convogliato verso un punto superficie del campione da analizzare, Fig.4.4. Gli elettroni interagiscono con un certo volume di atomi del materiale in diversi modi, inducendo emissioni differenti a seconda del tipo di interazione:

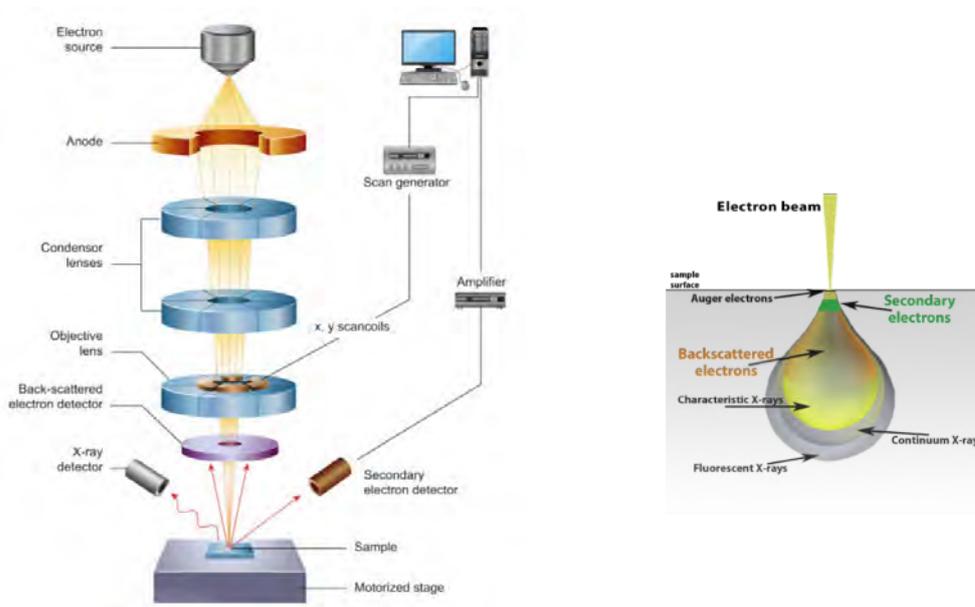


Figura 4.4: Rappresentazione schematica dei componenti del SEM e delle interazioni con il fascio di elettroni.

- Gli elettroni secondari (SE) sono elettroni a bassa energia che vengono espulsi dalla regione vicina alla superficie di un campione durante il bombardamento da parte del fascio di elettroni primario. Questi elettroni hanno in genere energie inferiori a 50 eV e provengono da pochi nanometri dalla superficie del campione. Vengono utilizzati per generare immagini ad alta risoluzione della topografia superficiale e consente una visualizzazione dettagliata della microstruttura del campione.
- Gli elettroni retrodiffusi (BSE) sono elettroni ad alta energia che vengono riflessi dal campione dopo aver interagito con gli atomi del campione. Questi elettroni provengono dalle profondità del campione rispetto agli elettroni secondari e la loro intensità è influenzata dal numero atomico degli elementi nel campione; gli elementi con numero atomico più elevato riflettono più elettroni, producendo un'immagine più luminosa. Le BSE vengono utilizzate per l'imaging a contrasto compositivo nel SEM, consentendo di differenziare le aree di diversa composizione elementare e di condurre analisi qualitative e quantitative. L'uso della BSE è particolarmente vantaggioso per osservare la distribuzione di diverse fasi o componenti all'interno di un campione eterogeneo.

Le particelle e radiazioni prodotte vengono quindi raccolte dai rivelatori, che convertono i segnali in formato digitale per la visualizzazione sullo schermo di

un computer. Focalizzando il fascio di elettroni in diversi punti del campione si ottengono immagini dettagliate della topografia superficiale e della composizione del campione [48].



Figura 4.5: SEM Tescan-mira3

Il SEM utilizzato è un TESCAN MIRA3, Fig.4.5, capace di operare a voltaggi molto elevati, fino a 30 kV, per ottenere immagini ad alta risoluzione, fino a 1.2 nm a 30 kV, in condizioni di vuoto spinto con pressione minore di $5 \cdot 10^{-4}$ Pa.

4.2.2 Analisi EDS

L'analisi EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) è una tecnica associata alla microscopia elettronica a scansione (SEM). Consente l'analisi microchimica rilevando i raggi X emessi quando un campione viene bombardato da un fascio di elettroni in un microscopio elettronico a scansione. Gli elettroni ad alta energia del SEM spostano gli elettroni degli orbitali più interni degli atomi del campione, provocando transizioni elettroniche da livelli di energia più alti a quelli più bassi e la successiva emissione di raggi X caratteristici. Questi raggi X vengono quindi raccolti da un rivelatore EDS, nel caso di specie un sistema EDS EDAX Ametek – Octane Elect. Ogni elemento emette dei raggi X con un'energia specifica, per cui separandoli su uno spettro di energia diventa possibile l'identificazione dell'elemento stesso. Inoltre l'intensità dei picchi radiografici è proporzionale alla concentrazione degli elementi e consente un'analisi quantitativa oltre che qualitativa. L'EDS può essere utilizzato per analizzare la composizione elementare della superficie e delle regioni vicine alla superficie di un campione, con una risoluzione spaziale su scala micrometrica.

4.2.3 Analisi XRD

Per avere informazioni sulle strutture, le fasi, l'orientamento dei cristalli e altri parametri strutturali dei campione è stata eseguita anche l'analisi di diffrazione a raggi X (XRD). La lunghezza d'onda λ dei raggi X è dello stesso ordine di grandezza della spaziatura atomica nei reticoli cristallini. L'XRD analizza l'interferenza costruttiva e distruttiva dei raggi X diffusi da un cristallo quando è colpito dai un fascio di raggi X monocromatici ad angoli specifici, Fig.4.6. Il modello di diffrazione risultante, o diffrattogramma, è unico per ogni materiale e può essere utilizzato come impronta digitale per l'identificazione non solo della sostanza ma anche della fase in cui si trova.

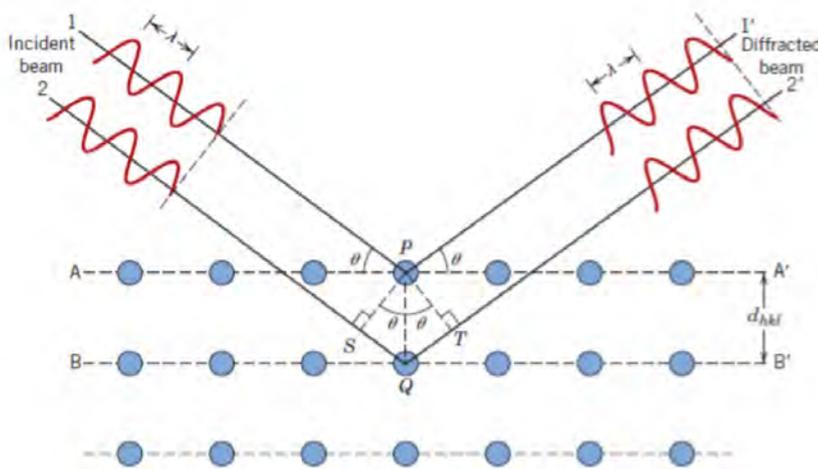


Figura 4.6: Dispersione dei raggi X da parte degli atomi e formazione di un modello di diffrazione

Il fenomeno può essere compreso considerando la legge di Bragg, un'equazione che mette in relazione gli angoli ai quali i raggi X vengono diffratti in modo costruttivo dai piani atomici di un cristallo con la lunghezza d'onda dei raggi X incidenti e la distanza tra i piani di diffrazione:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (4.1)$$

dove n è un numero naturale che rappresenta l'ordine di riflessione, λ è la lunghezza d'onda del fascio di raggi X incidente, d la distanza tra i piani cristallini e θ è l'angolo di incidenza che soddisfa la condizione di interferenza costruttiva. I raggi X diffratti vengono poi rilevati, elaborati e contati. La scansione del campione attraverso una gamma di angoli 2θ permette di raggiungere tutte le

possibili direzioni di diffrazione del reticolo: quindi, si ottiene un'unica serie di massimi di diffrazione [49].

Per condurre questa analisi, è stato utilizzato un dispositivo Philips X'Pert X-ray (PANalytical B.V., The Netherlands), operante a 40 kV e 40 mA con una radiazione Cu K α 1, corrispondente a una lunghezza d'onda di 1.54050 Å. Per i campioni è stato selezionato un intervallo di scansione da 5° a 90°, con una dimensione del passo di 0.02° e un tempo di conteggio di 2 s.

4.2.4 Analisi di cricche e porosità

Le immagini SEM sono state utilizzate anche per effettuare un'analisi relativa alla porosità ed alla densità di cricca all'interno dei campioni.

L'analisi delle cricche è stata eseguita mediante un apposito programma di analisi delle immagini in MATLAB. Inizialmente, l'immagine SEM è stata discretizzata trasformando ogni pixel in bianco o nero, in base al superamento di una soglia di colore in scala di grigio. In questo modo crepe e porosità sono diventate nere e quindi facilmente distinguibili sfondo bianco del resto dello strato in fase di analisi (Fig.4.7 b). L'area del rivestimento della sezione analizzata è stata calcolata considerando lo strato come completamente denso (cioè completamente bianco). Successivamente, per distinguere le porosità dalle cricche, ogni regione scura è stata filtrata in base al rapporto di aspetto, che doveva essere superiore ad un parametro fissato. Le regioni filtrate sono state considerate porosità e sono state rimosse integrandole nello sfondo bianco. Le cricche sono state identificate selezionando manualmente il loro apice e ne è stata calcolata la lunghezza (Figura 4.7 c).

Dall'elaborazione dell'immagine sono stati calcolati diversi parametri :

Numero di cricche = n

$$\text{Lunghezza media di cricca } [\mu\text{m}] = \frac{\sum_{i=1}^n L_i}{n}$$

$$\text{Crack density } \left[\frac{1}{\text{mm}^2} \right] = \frac{n}{A}$$

$$\text{OSCL (Overall specific crack length)} \left[\frac{\text{mm}}{\text{mm}^2} \right] = \frac{\sum_{i=1}^n L_i}{A}$$

Dove A è l'area della sezione trasversale del rivestimento e L_i la lunghezza di ogni singola cricca. Analogamente le immagini SEM sono state elaborate per analizzare il grado di porosità del rivestimento. In questo caso sono state escluse tutte le zone scure con rapporto di aspetto superiore al parametro imposto e le

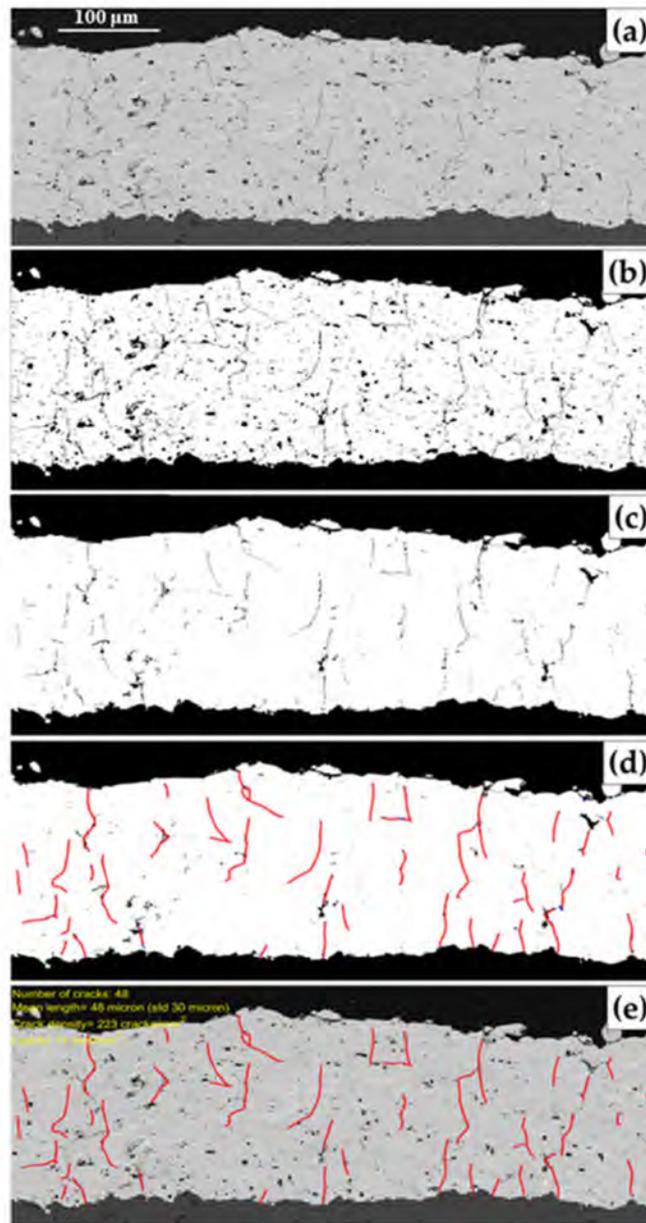


Figura 4.7: Rappresentazione dei principali passaggi della routine di elaborazione delle immagini per l'analisi delle cricche: (a) Micrografia SEM originale selezionata per l'analisi; (b) immagine discretizzata per aumentare il contrasto tra il rivestimento in sfondo bianco e le regioni scure delle cricche e delle porosità; (c) immagine risultante dal filtraggio del rapporto di aspetto delle zone nere, che elimina le porosità; (d) le linee rosse che rappresentano le cricche identificate; (e) sovrapposizione della microscopia originale SEM con l'immagine elaborata dal programma MATLAB, per evidenziare l'efficacia nell'identificazione delle cricche [50].

varie ombreggiature presenti. Il programma poi calcola la percentuale di porosità relativa all'area selezionata, come rapporto tra l'area totale delle regioni nere e l'area totale analizzata. Parallelamente è stata eseguita una ulteriore analisi di porosità utilizzando il software LUCIA, un programma per la rielaborazione di

immagini prese da microscopio ottico (Nikon Eclipse L150).

Capitolo 5

Risultati sperimentali

In questo capitolo sono riportati i risultati delle analisi di laboratorio svolte sui rivestimenti depositi. I campioni sono identificati da un numero a tre cifre, seguito dal materiale del rivestimento, il programma usato per la deposizione APS (si faccia riferimento alla tabella 4.2) e la distanza della torcia dal substrato. Nei casi in cui sia stato effettuato il riscaldamento controllato, è riportata la temperatura raggiunta del substrato nella fase di deposizione espressa in gradi centigradi (e.g. T1000 per temperatura del campione di 1000°C). I campioni sono analizzati nella configurazione as-sprayed (AS), a seguito del trattamento termico (TT) ed infine i risultati ottenuti dalle due analisi sono confrontati tra loro. La microstruttura è esaminata attraverso le micrografie BSE ottenute tramite microscopio elettronico a scansione (SEM), identificando la composizione elementare delle varie fasi con l'analisi EDS, che fornisce valori semiquantitativi sulle percentuali atomiche degli elementi nel rivestimento: Si, O e le terre rare Y, Yb e Sc. I dati ottenuti dall'EDS sono semiquantitativi poiché le percentuali atomiche degli elementi calcolate dipendono dalla potenza del fascio di elettroni impostata: a potenze elevate aumentano le percentuali degli elementi più pesanti, a potenze inferiori aumentano le percentuali di quelli leggeri. Tramite i software MATLAB e LUCIA sono quantificate porosità e densità di cricca, ed infine l'analisi XRD elabora gli spettri di diffrazione per valutare le fasi dei composti presenti all'interno del rivestimento e il loro livello di cristallinità.

5.1 $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

In questa sezione sono riportati i risultati della analisi di laboratorio dei rivestimenti in disilicato di scandio (ScDS). I campioni rivestiti in disilicato di scandio

(ScDS) sono:

1. 110 ScDS (P7-90mm)
2. 112 ScDS (P7-90mm) T1000
3. 118 ScDS (P10-90mm)

I programmi P7 e P10 impostano rispettivamente una potenza della torcia di 30 kW e 38kW, maggiori di quelle usate in esperimenti precedenti. Il rivestimento dei campioni 110 (P7-90mm) e 118 (P10-90mm) ha l'obiettivo di completare una matrice delle deposizioni, poiché le informazioni sui parametri APS per la deposizione del disilicato di scandio in letteratura sono scarse. Il rivestimento del campione 112 (P7-90mm) T1000 è stato ottenuto con riscaldamento del substrato a 1000° C, per confrontarlo con il 110 (P7-90mm) e valutare l'efficacia della deposizione ad alta temperatura.

5.1.1 Rivestimenti in $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ as-sprayed

Le micrografie BSE della sezione trasversale dei campioni rivestiti in ScDS sono riportate in Fig.5.1. Nei campioni 110 (P7-90mm) e 118 (P10-90mm) si osserva nel ScDS la presenza di numerose cricche verticali passanti, che attraversano tutto lo spessore del rivestimento e proseguono lungo l'interfaccia top coat/bond coat. In particolare l'aumento di potenza sembra aver compromesso maggiormente l'adesione del rivestimento. Al contrario nel campione 112 (P7-90mm) T1000 la qualità dell'interfaccia è decisamente più uniforme e coesa, sebbene siano presenti anche in questo caso alcune cricche verticali passanti.

L'analisi EDS effettuata su un'ampia area del campione 110 (P7-90mm) (Fig.5.2) indica che il rivestimento sia composto principalmente da disilicato di scandio. Tuttavia le percentuali atomiche tra Si e Sc si discostano da quelle stechiometriche, in cui il rapporto tra moli di silicio e di scandio dovrebbe essere pari a 1:1 ($\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$), suggerendo la coesistenza di una pluralità di fasi costituenti all'interno rivestimento. In Fig.5.3 è riportata una micrografia BSE del campione 112 (P7-90) T1000, dove si può notare come la colorazione non sia uniforme, ma siano presenti aree a diverse gradazioni di grigio. L'analisi EDS effettuata su zone più chiare (Area 1) individua alte percentuali di scandio, l'elemento più pesante. Viceversa in zone più scure (Area 5) la percentuale di silicio aumenta. Dalle percentuali atomiche si può desumere che siano presenti tracce di monosilicato di scandio (Sc_2SiO_5) e ossido di scandio (Sc_2O_3).

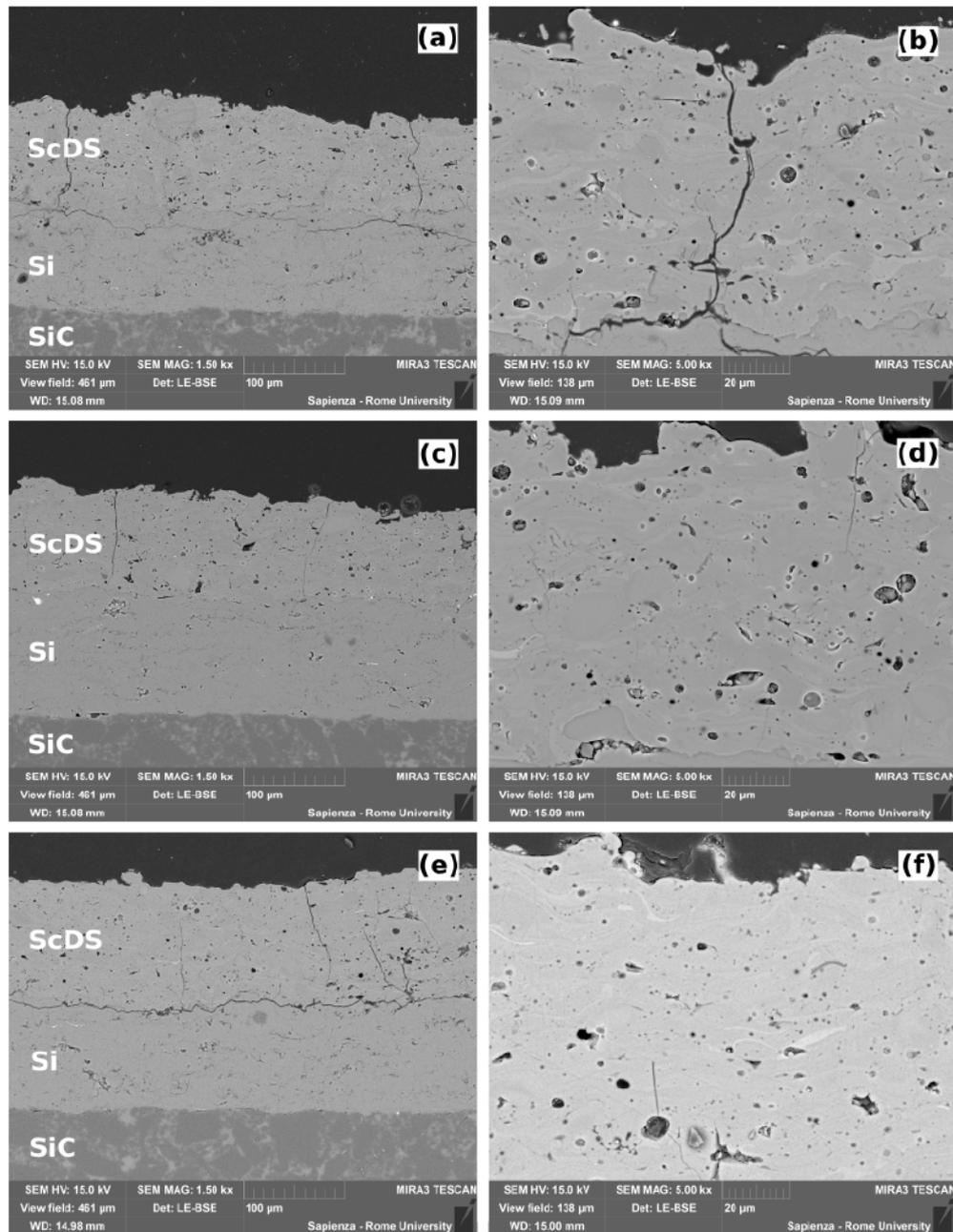


Figura 5.1: Micrografie BSE a diversi ingrandimenti della sezione trasversale dei rivestimenti in ScDS AS. Campioni: 110 (P7-90mm) (a) e (b); 112 (P7-90mm) T1000 (c) e (d); 110 (P7-90mm) (e) e (f).

L'eterogeneità della composizione dei rivestimenti è dovuta al contributo di diversi fattori che concorrono durante la deposizione APS, come l'impurità della polvere di ScDS e la storia termica della particella. Con storia termica si intendono tutti i processi chimici e fisici che influiscono sulla particella durante la fase di volo. Ad esempio non tutte le particelle hanno la stessa dimensione, per cui quelle più grandi possono fondersi solo parzialmente prima di impattare contro

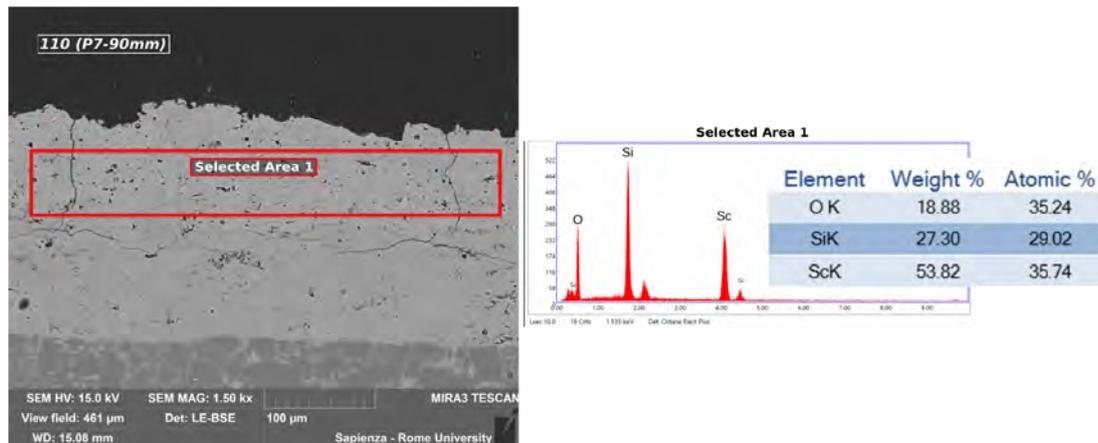


Figura 5.2: Analisi EDS campione 110 (P7-90mm).

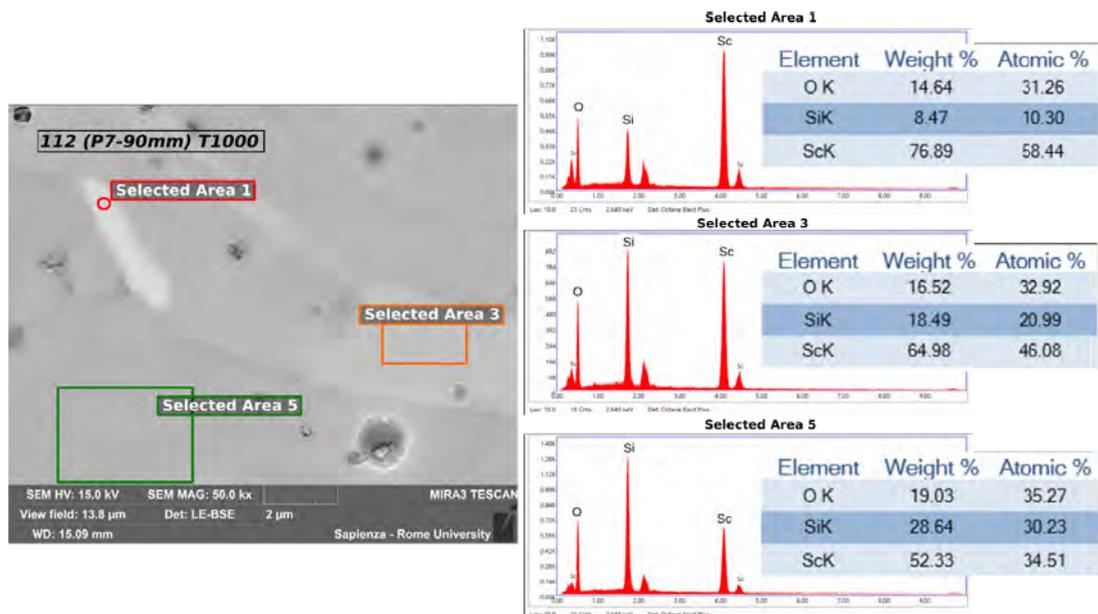


Figura 5.3: Analisi EDS campione 112 (P7-90) T1000.

la superficie del substrato; al contrario quelle più piccole possono surriscaldarsi e raggiungere temperature in cui gli elementi più leggeri si ossidano e volatilizzano mentre quelli più pesanti formano precipitati. I parametri di deposizione, come distanza torcia-substrato e potenza, influiscono considerevolmente su questo fenomeno. Si può osservare dal grafico (c) di Fig.5.4 che il rapporto $Si/(Si+Sc)$ è inferiore a 0,5 (valore stechiometrico) per tutti e tre i campioni, che testimonia la presenza di processi di volatilizzazione del silicio in tutte le deposizioni. L'intensità di ossidazione è stata maggiore per il 118 (P10-90) rispetto al 110 (P7-90mm), a causa della maggior potenza di torcia impiegata [51].

Il rendimento di deposizione è aumentato incrementando la potenza, infatti

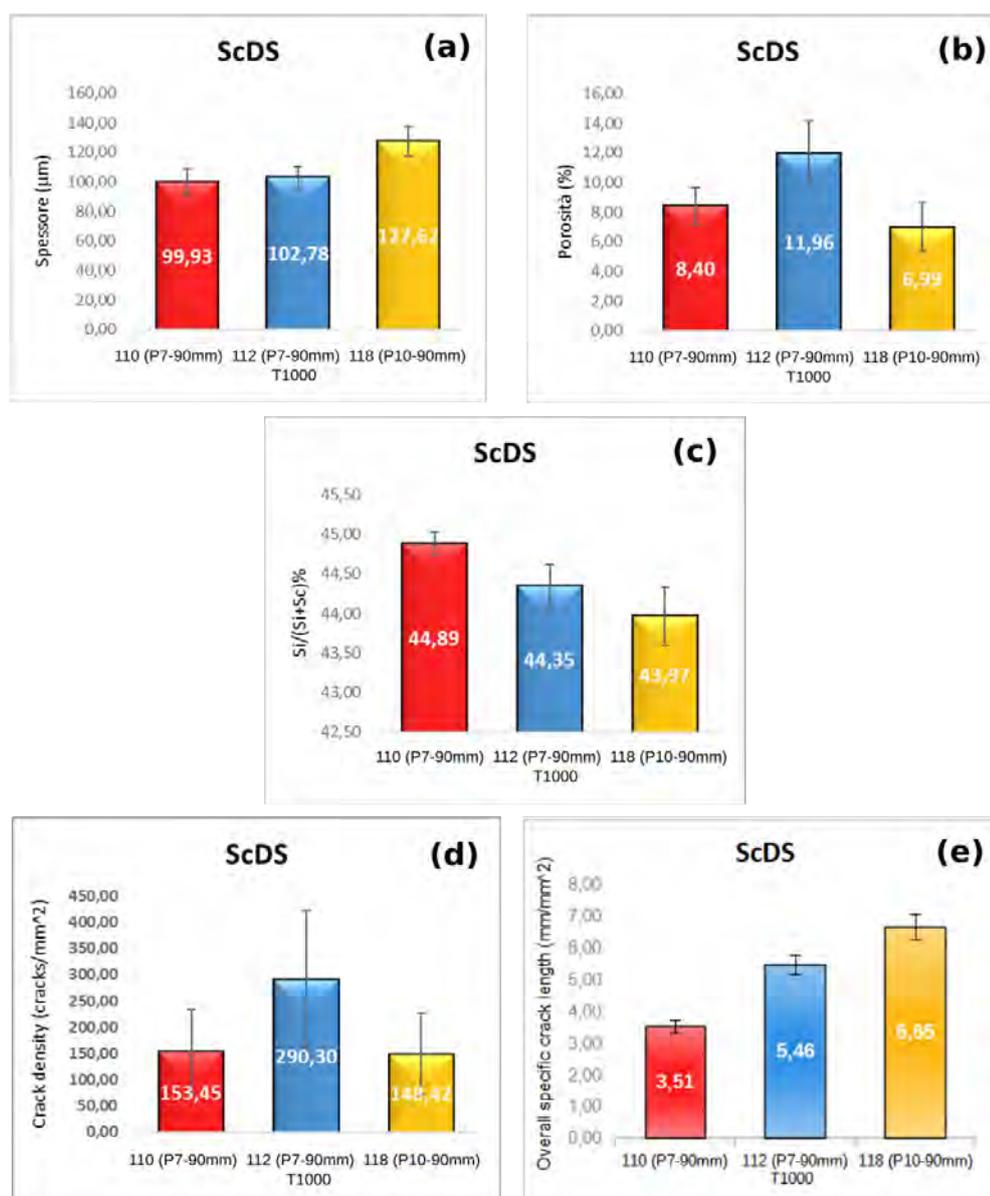


Figura 5.4: Grafici di confronto dei rivestimenti in ScDS AS.

lo spessore del campione 118 (P10-90) è maggiore degli altri a parità di numero di passate (10) e portata (40 g/s) (Fig.5.4 (a)). Il campione depositato in temperatura 112 (P7-90) T1000 presenta la porosità più elevata e anche la maggior densità di cricche. L'Overall Specific Crack Length (OSCL) invece è minore del 118 (P10-90), per cui sebbene le cricche siano più numerose, sono mediamente più corte. L'alta temperatura del substrato in deposizione ha migliorato il livello di cristallinità del riporto, come si può vedere in Fig.5.5, dove il grafico rosso del campione 112 (P7-90) T1000 presenta picchi più netti e gobbe delle fasi amorphe meno accentuate. Tutti i picchi sono associati al disilicato di scandio, tranne

il picco a $31,4^\circ$ riconducibile all'ossido di scandio, confermando quanto dedotto dall'analisi EDS. La presenza dell'ossido di scandio è dovuta anche alla presenza di impurità nella polvere di partenza.

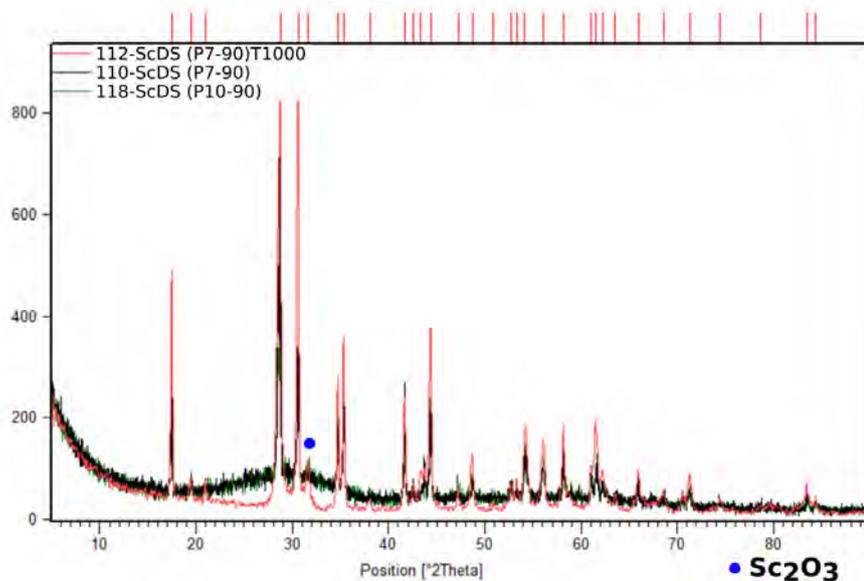


Figura 5.5: Spettri XRD dei rivestimenti in ScDS AS

5.1.2 Rivestimenti in $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ trattati termicamente

I campioni as-sprayed sono stati sottoposti a un trattamento termico di 975°C per 40 ore e a 1300°C per 10 ore. I rivestimenti ottenuti, sebbene siano uniformi in termini di fasi costituenti, risultano particolarmente danneggiati, con la presenza di spesse cricche verticali passanti, come evidenziato da Fig.5.6. Nei campioni 110 (P7-90mm) TT e 118 (P10-90mm) TT queste cricche sono particolarmente evidenti e compromettono l'utilizzo di questi materiali come sistema EBC, per cui si è deciso di non raccogliere i valori di densità di cricca e composizione per questi due campioni. Si denota inoltre la comparsa di TGO all'interfaccia ScDS/Si (Fig.5.6(d)), favorito dall'accesso di ossigeno allo strato di silicio tramite le cricche verticali durante il trattamento termico. La presenza di silice si riscontra anche all'interno del top coat, come confermato dall'analisi EDS su alcune macchie scure isolate all'interno del rivestimento in ScDS Fig.5.6 (f). In tutti e tre i campioni l'interfaccia top coat/bond coat è interessata dalla presenza di lunghe cricche orizzontali, che attraversano tutto il campione. L'analisi di porosità evidenzia come contrariamente alla configurazione AS, il campione 112 (P7-90) T1000 risulti quello meno poroso.

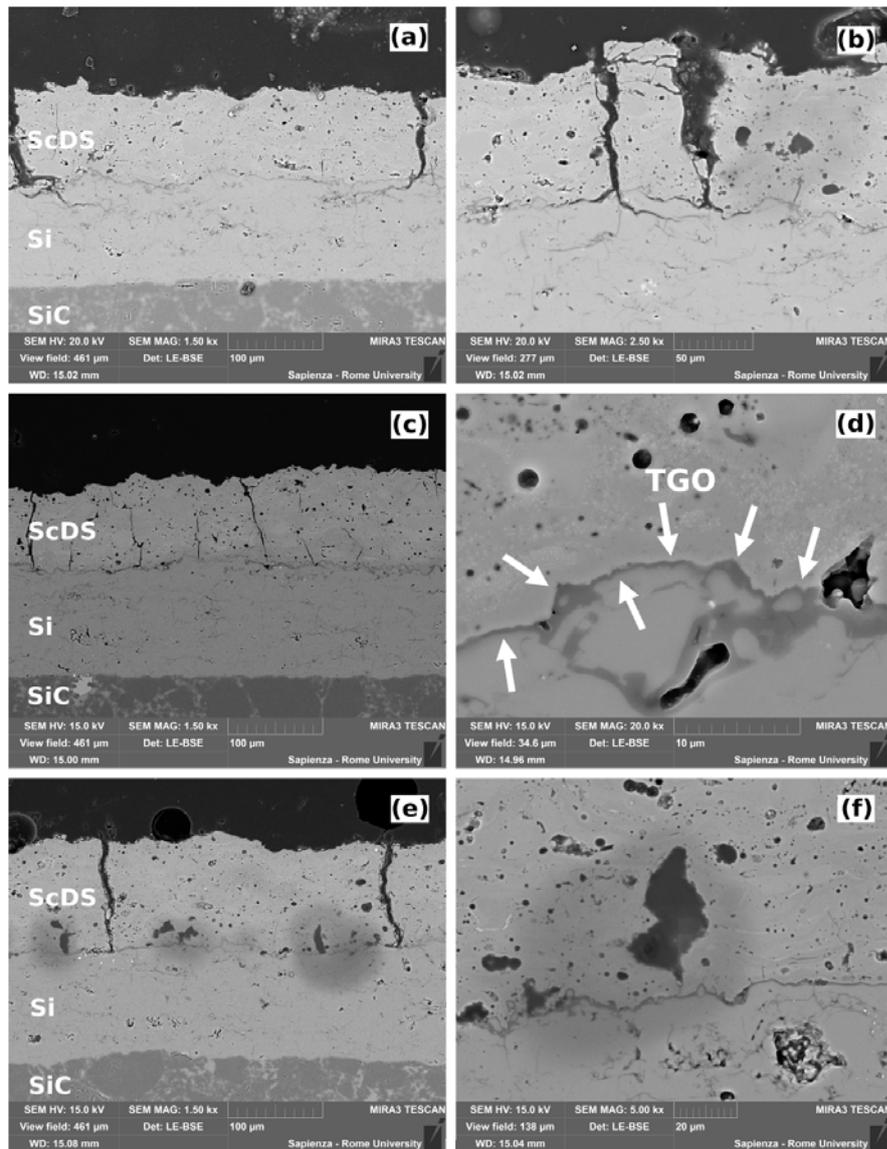


Figura 5.6: Micrografie BSE a diversi ingrandimenti della sezione trasversale dei rivestimenti ScDS TT. Campioni: 110 (P7-90mm) TT (a) e (b); 112 (P7-90mm) T1000 TT (c) e (d); 118 (P10-90mm) TT (e) e (f).

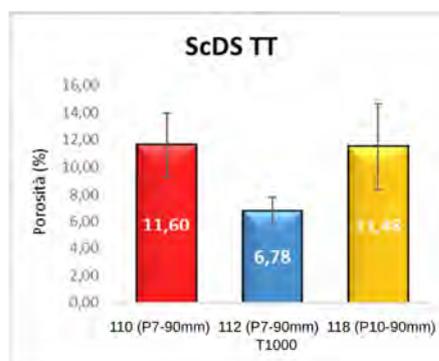


Figura 5.7: Porosità dei rivestimenti ScDS TT.

5.1.3 Confronto

Dal confronto delle micrografie BSE della sezione trasversale dei campioni nelle configurazioni AS e TT di Fig.5.8 è evidente come, sebbene le fasi costituenti siano state omogeneizzate e le microcricche ridotte, le cricche verticali passanti si siano inspessite ed allargate.

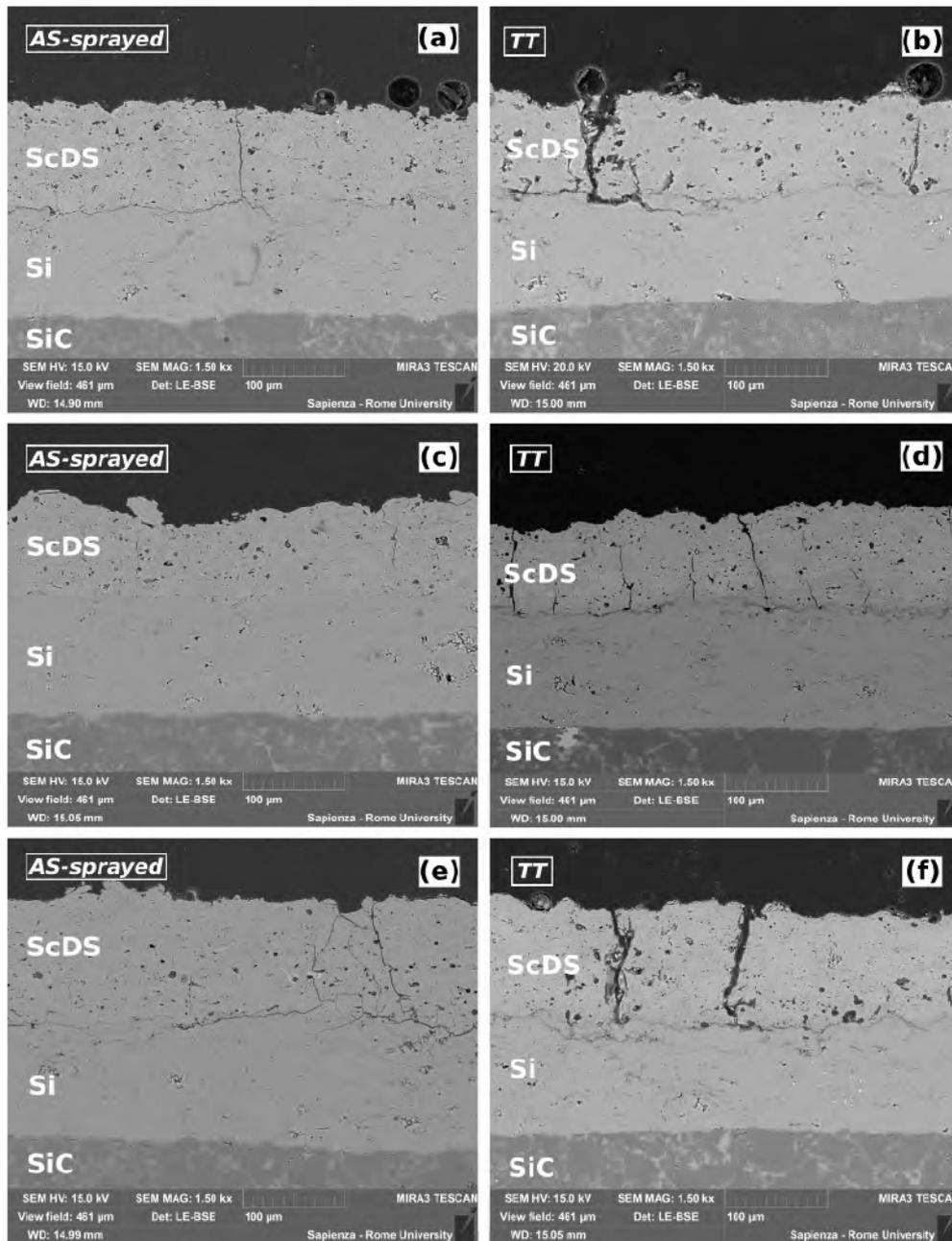


Figura 5.8: Micrografie BSE trasversale dei rivestimenti ScDS AS e ScDS TT a confronto. Campioni: 110 (P7-90mm) (a) e (b); 112 (P7-90mm) T1000 (c) e (d); 118 (P10-90mm) (e) e (f).

Il *crack opening* è un meccanismo di rilassamento degli stress, in cui nelle

cricche più importanti si concentrano tutti gli stress termici e interni al materiale durante l'esposizione alle alte temperature [47]. Dato che la microstruttura dei campioni as-sprayed era già fortemente criccata, il trattamento termico ha esacerbato i difetti preesistenti nel rivestimento.

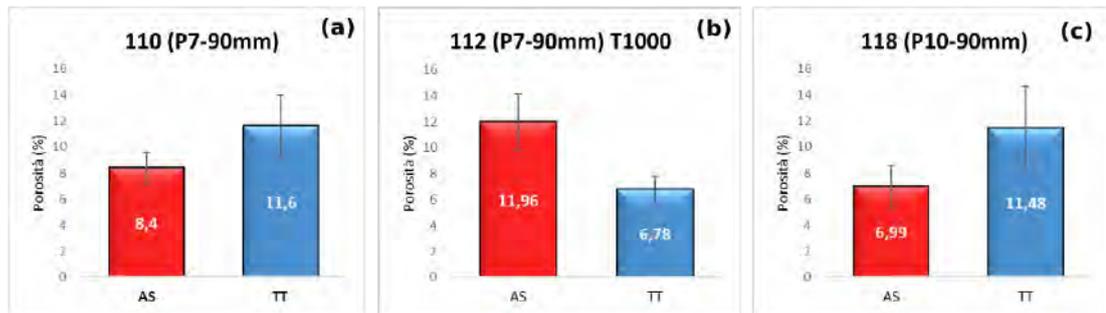


Figura 5.9: Porosità dei rivestimenti ScDS AS e ScDS TT a confronto. Campioni: 110 (P7-90mm) TT (a); 112 (P7-90mm) T1000 TT (b); 118 (P10-90mm) TT (c).

Anche la porosità sembra risentire del trattamento termico (Fig.5.9) con un aumento deciso della porosità, ad eccezione del campione deposto in temperatura 112 (P7-90mm) T1000 TT, per cui la percentuale di porosità si è abbassata. Per il 112 (P7-90mm) T1000 TT è stata condotta anche la rilevazione della densità di cricche, che conferma il peggioramento complessivo della qualità del rivestimento (Fig.5.10).

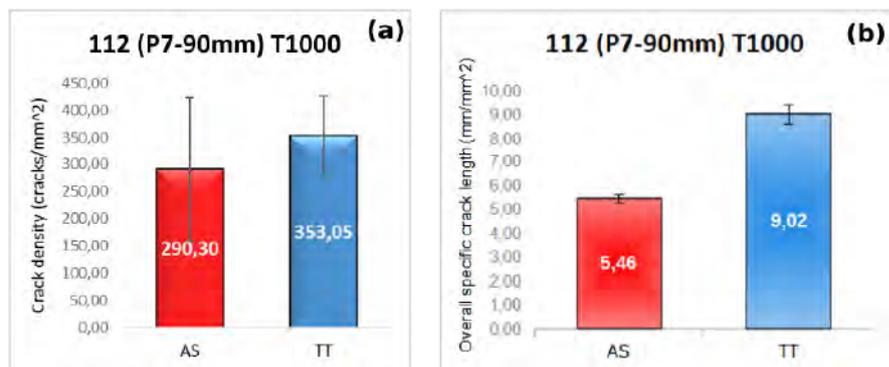


Figura 5.10: Densità di cricche (a) e OSCL (b) del campione 112 (P7-90mm) T1000 in configurazione AS e TT.

Infine l'analisi XRD riportata in Fig. 5.11, evidenzia come il trattamento termico abbia migliorato il livello di cristallinità di tutti i campioni.. Tutti i picchi sono associati al disilicato di scandio, tranne il picco a $31,4^\circ$ riconducibile all'ossido di scandio, che compare anche negli spettri di 110 (P7-90mm) TT e 118 (P10-90mm) TT. Nella configurazione AS il picco era nascosto dalla gobba della fase amorfa.

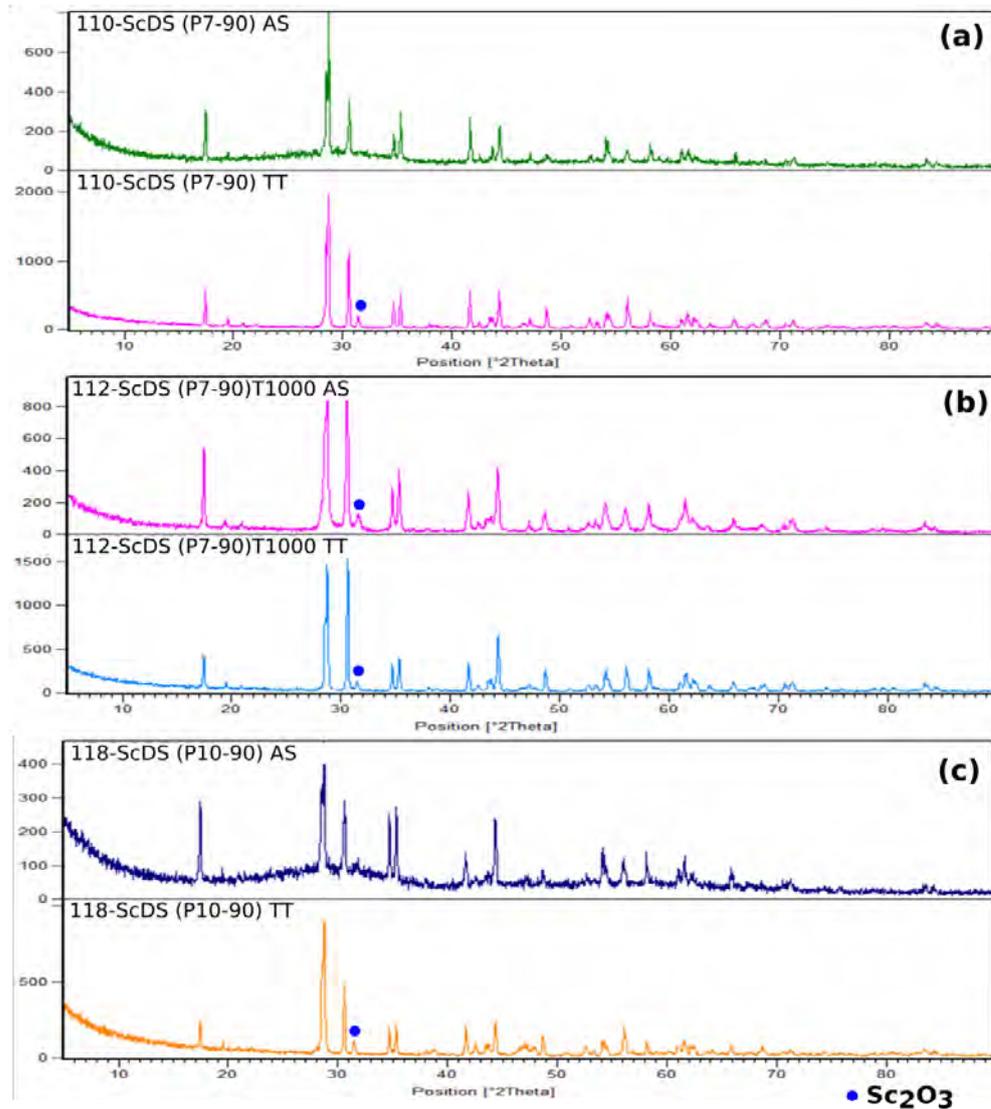


Figura 5.11: Spettri XRD dei rivestimenti in ScDS AS e TT a confronto. Campioni: 110 (P7-90mm) (a); 112 (P7-90mm) T1000 (b); 118 (P10-90mm) (c).

5.2 $YYbSi_2O_7$

In questa sezione sono riportati i risultati della analisi di laboratorio dei rivestimenti in disilicato misto ittrio e itterbio (YYbDS). I campioni rivestiti in disilicato misto ittrio e itterbio sono:

1. 108 YYbDs (P1-135mm)
2. 114 YYbDs (P1-135mm) T900
3. 116 YYbDs (P5-90mm)

I programmi P1 e P5 impostano rispettivamente una potenza della torcia di 25 kW e 27kW. I parametri scelti per il rivestimento dei campioni 108 (P1-135mm) e

116 (P5-90mm) ha l'obiettivo di completare una matrice delle deposizioni, data la limitata disponibilità di informazioni nella letteratura esistente sui parametri di spruzzatura APS richiesti per il deposito del disilicato misto di ittrio e itterbio. Il campione 114 (P1-135mm) T900 è stato rivestito con riscaldamento del substrato a 900°C , per confrontarlo con il 108 (P1-135mm) e valutare l'efficacia della deposizione ad alta temperatura.

5.2.1 Rivestimenti in $\text{YYb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ as-sprayed

Le micrografie BSE della sezione trasversale dei campioni rivestiti in $\text{YYb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ sono riportate in Fig.5.12. Nei campioni 108 (P1-135 mm) e 116 (P5-90 mm), si possono notare diverse cricche verticali passanti nel rivestimento $\text{YYb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, che attraversano l'intero spessore del rivestimento e si estendono lungo l'interfaccia tra il top coat e il bond coat. In particolare, sembra che l'aumento della potenza abbia portato a un maggiore fratturazione del rivestimento. Al contrario, nel campione 114 (P1-135mm) T900, l'interfaccia presenta una natura decisamente più uniforme e adesiva, le cricche passanti sono meno numerose e soprattutto più sottili.

Gli ingrandimenti delle micrografie BSE evidenziano il gran numero di fasi costituenti all'interno dei rivestimenti e l'influenza dei parametri di deposizione sulla microstruttura del rivestimento. In sottofigura (f) di Fig.5.12 si osserva come la maggior potenza e la minore distanza utilizzata per il rivestimento del campione 116 (P5-90 mm) abbiano prodotto splat sottili e allungati, dall'alto rapporto d'aspetto. Nella sottofigura (b) sono visibili alcuni splat dalla forma circolare, che indicano la non completa fusione della particella di polvere nel processo di deposizione. Le particelle parzialmente fuse derivano tipicamente da granuli di polvere di disilicato troppo grandi oppure da reazioni chimiche che si verificano durante la fase di volo, che alterano la composizione e di conseguenza anche la temperatura di fusione della particella. La bassa potenza potrebbe non apportare sufficiente carico termico per garantirne la fusione completa, mentre l'eccessiva distanza tra torcia e substrato aumenta il tempo di volo e permette alle particelle di risolidificare parzialmente prima di impattare sulla superficie del substrato, ottenendo così la formazione di splat arrotondati [51].

Importante è anche l'influenza dei parametri di spruzzatura sul rendimento di deposizione e sulla porosità. La maggior potenza e la minor distanza del campione 116 (P5-90) hanno aumentato lo spessore e diminuito la porosità (Fig.5.13 (a) e (b)). Al contrario di quanto successo per i rivestimenti in $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, la deposizione

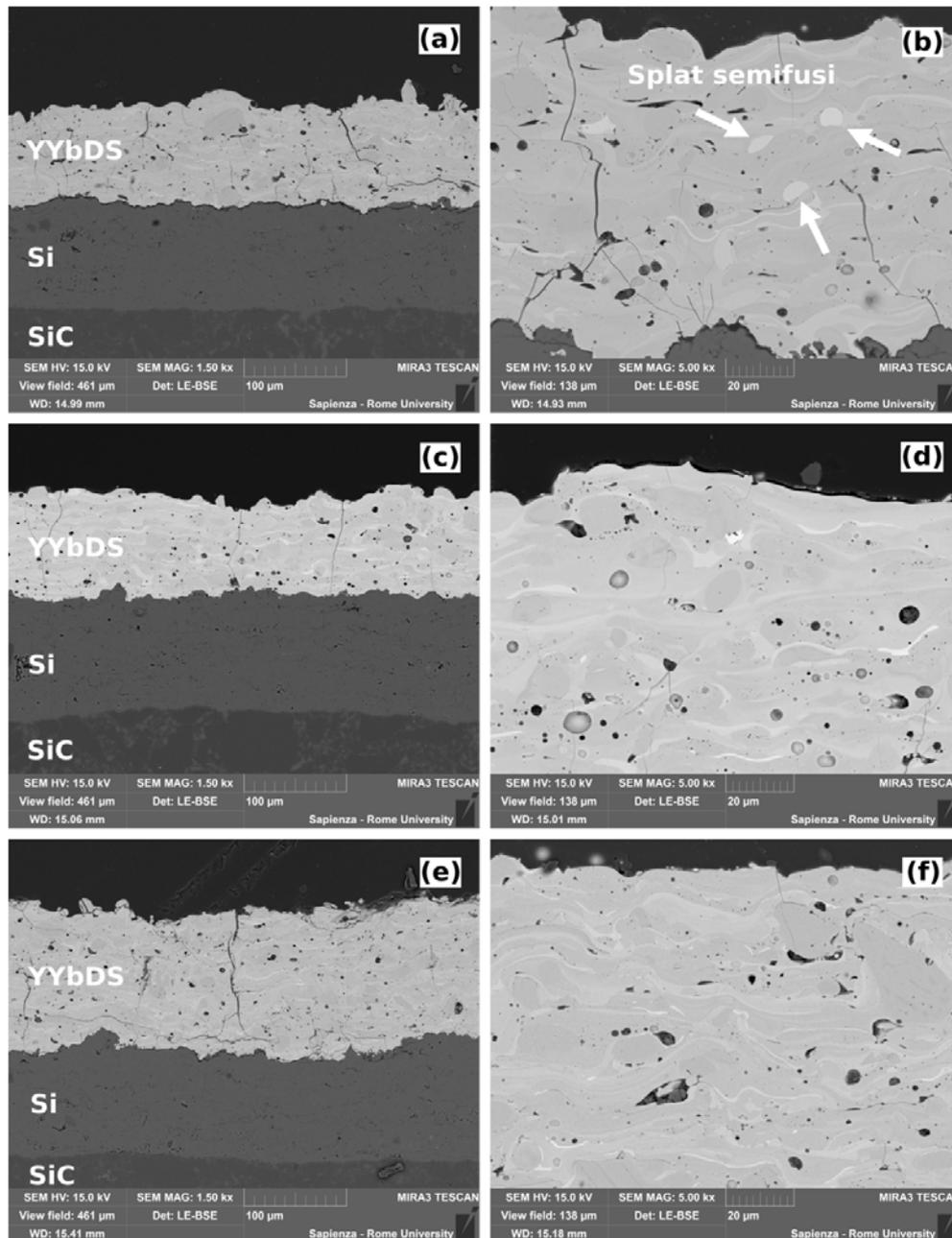


Figura 5.12: Micrografie BSE a diversi ingrandimenti della sezione trasversale dei rivestimenti in YYbDS AS. Campioni: 108 (P1-135mm) (a) e (b); 114 (P1-135mm) T900 (c) e (d); 108 (P1-135mm) (e) e (f).

ad alta temperatura del campione 114 (P1-135mm) T900 ha inficiato in modo minimo sul livello di porosità, ma ha permesso di ridurre in modo sostanziale densità di cricca e OSCL (Fig.5.13 (d) e (e)).

Dall'analisi EDS effettuata sul campione 114 (P1-135mm) T900 e riportata in Fig.5.14, si verifica la presenza di disilicato misto $YYb_2Si_2O_7$ (Aree 1, 4 e 6) e monosilicato misto YYb_2SiO_5 (Area 2). Il contenuto di silicio $Si/(Si+Y+Yb)$

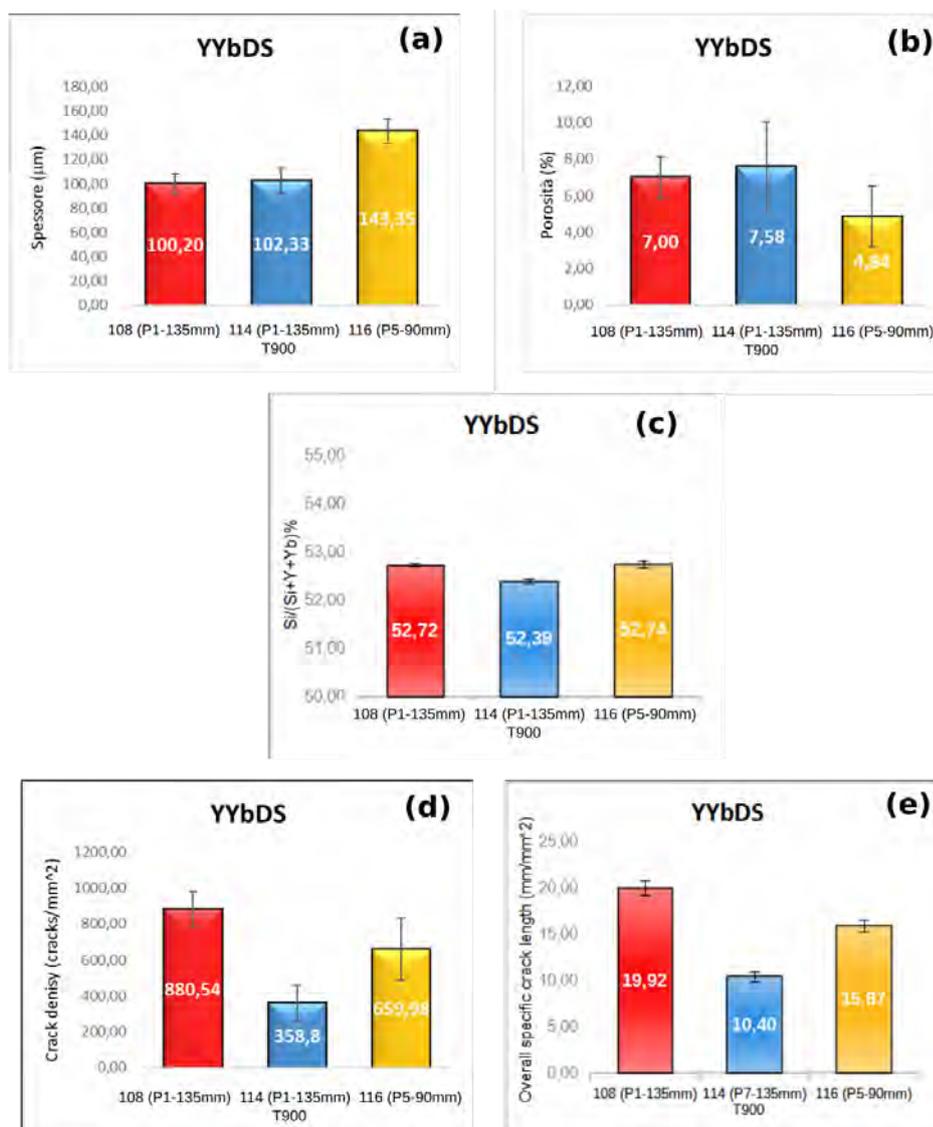


Figura 5.13: Grafici di confronto dei rivestimenti in YYbDs AS

è molto simile per i tre campioni (Fig.5.13 (c)). Ciò suggerisce che, nonostante i diversi programmi utilizzati, l'intensità di ossidazione durante il processo di deposizione sia stata simile. Gli spettri ottenuti dall'analisi XRD di Fig. 5.15 confermano la similarità delle composizioni dei rivestimenti, anche se le accennate gobbe testimoniano una alta percentuale di fase amorfa che rende difficile identificare i composti presenti. Tutti i picchi sono associati al disilicato di Yb, anche se sono traslati rispetto agli angoli usuali, dato che il materiale in esame è una lega sostituzionale Yb-Y. Gli atomi di Y vanno ad occupare le posizioni degli atomi di Yb senza variare però la struttura cristallina. Le diverse dimensioni dei due atomi causano comunque una distorsione del reticolo cristallino che induce gli sfasamenti della posizione dei picchi nello spettro dei raggi X. La cristallinità

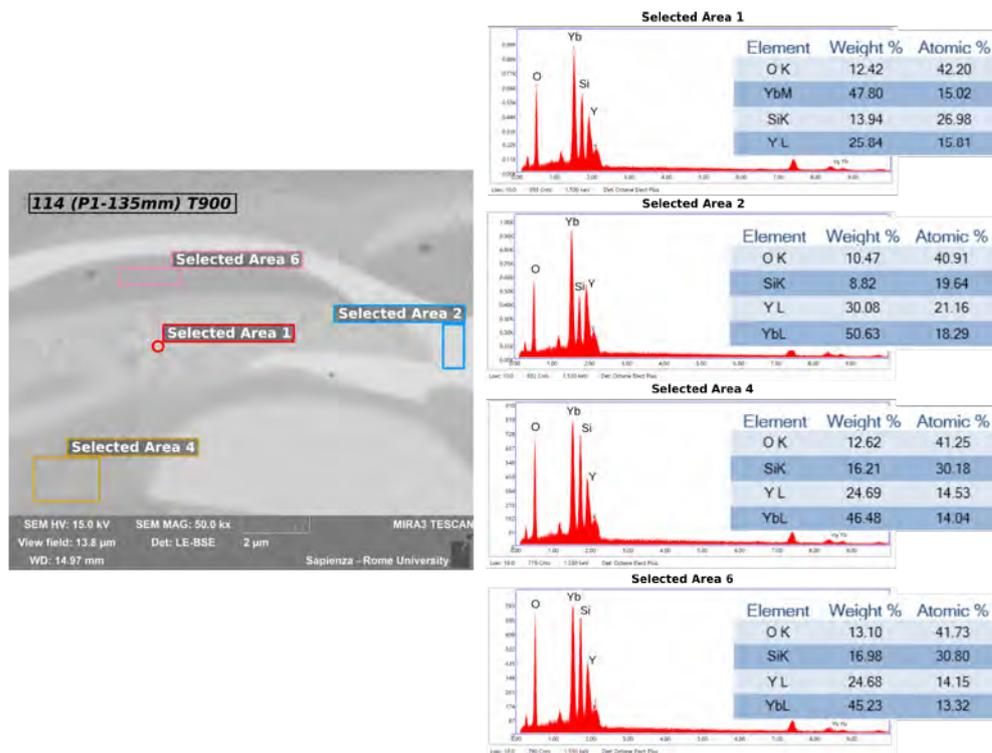


Figura 5.14: Analisi EDS campione 114 (P1-135mm). Si noti la struttura cristallina a "fiore" nell'Area 1, formatasi a seguito della deposizione ad alta temperatura.

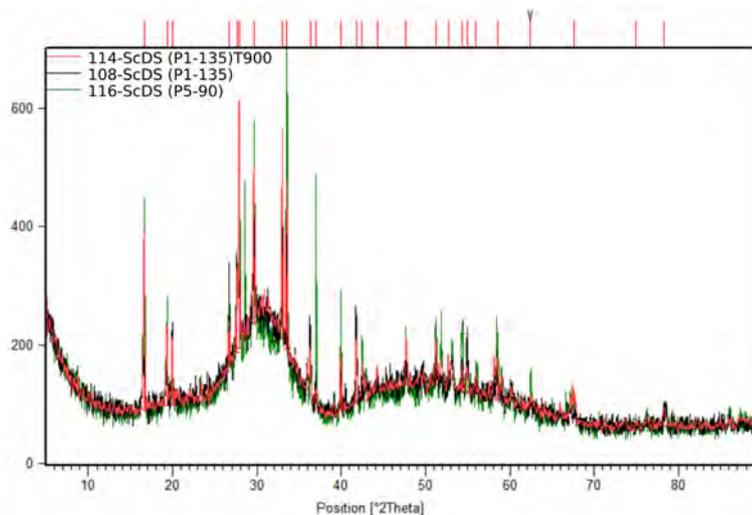


Figura 5.15: Spettri XRD dei rivestimenti in YYbDs AS

del rivestimento non è stata migliorata con il riscaldamento del substrato, indice che sia necessaria una temperatura più elevata per la ricristallizzazione di questo materiale.

5.2.2 Rivestimenti in $\text{YYb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ trattati termicamente

I campioni as-sprayed sono stati sottoposti a un trattamento termico di 975°C per 40 ore e a 1300°C per 10 ore. Le sottofigure (a) e (b) di Fig. 5.16 mostrano l'ottima microstruttura del campione 108 (P1-135mm) TT.

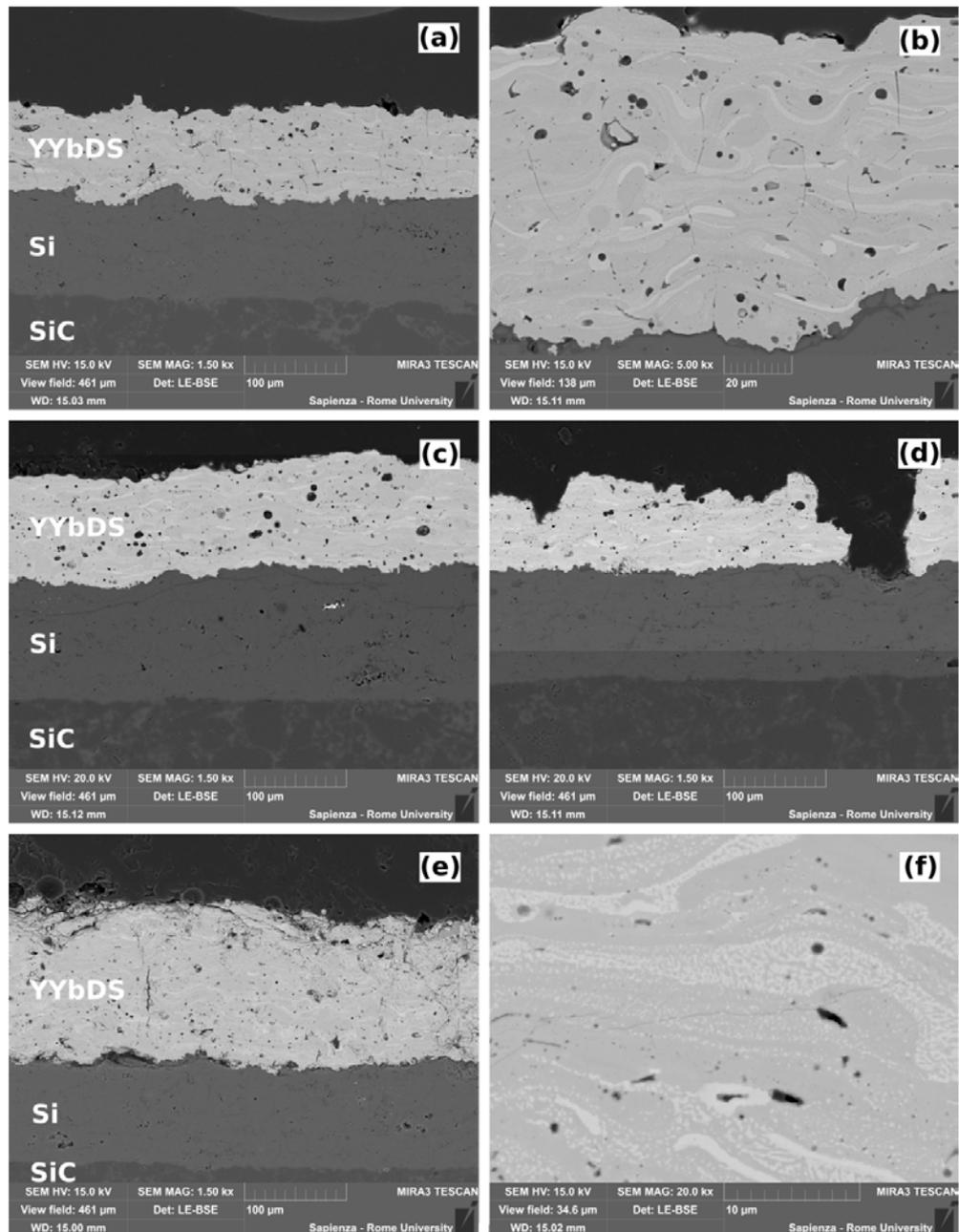


Figura 5.16: Micrografie BSE a diversi ingrandimenti della sezione trasversale dei rivestimenti YYbDs TT. Campioni: 108 (P1-135mm) TT (a) e (b); 114 (P1-135mm) T900 TT (c) e (d); 116 (P5-90mm) TT (e) e (f).

Non sono presenti cricche passanti verticali, ma solamente microcricche all'interno del top coat, ed è buona l'adesione un sottile strato di TGO rende l'inter-

faccia con il bond coat. Al contrario il trattamento termico è stato deleterio per il campione 114 (P1-135mm) T900. Sebbene all'interno del top coat siano assenti cricche passanti verticali e l'interfaccia si sia mantenuta ben adesa e uniforme, la superficie risulta molto frastagliata e il bond coat in silicio è attraversato da una lunga cricca orizzontale, che ha causato la delaminazione di una porzione di rivestimento (Fig.5.16 (d)). Anche il campione 116 (P5-90mm) TT presenta una superficie frastagliata ed uno scollamento all'interfaccia YYbDS/Si, oltre a numerose cricche verticali passanti. Si è deciso quindi di non raccogliere i valori di densità di cricca e composizione per questi due campioni.

Dalla micrografia BSE di Fig.5.16 (f) si osserva la presenza di una fase secondaria finemente dispersa all'interno di una matrice in YYbDS. Dall'analisi EDS condotta in quest'area, riportata in Fig.5.17, emerge che la fase secondaria sia monosilicato di ittrio-itterbio YYbMS. Il trattamento termico ha indotto l'ossidazione del disilicato e quindi la nucleazione di precipitati di YYbMS, YMS (Y_2SiO_5) e YbMS (Yb_2SiO_5).

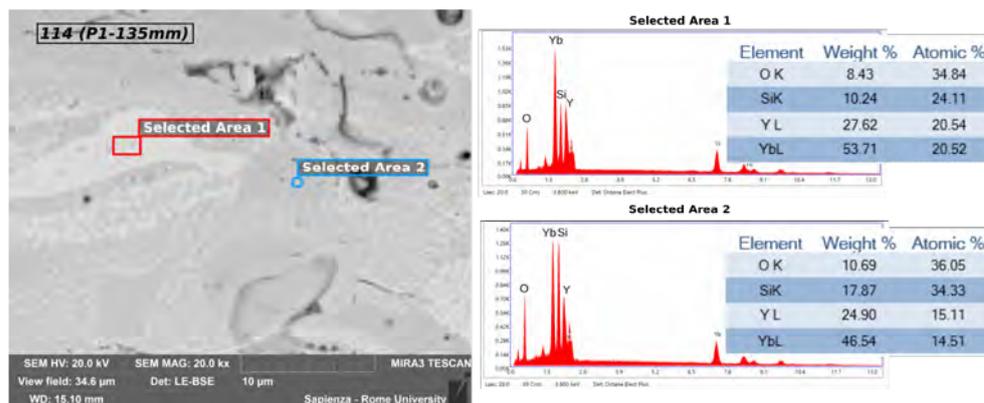


Figura 5.17: Analisi EDS campione 114 (P1-135) T900 TT.

5.2.3 Confronto

Gli spettri XRD delle configurazioni AS e TT riportate in Fig.5.18 evidenziano come il YbDS sia il composto prevalente, a cui sono associati tutti i principali picchi. Il trattamento termico non solo ha reso cristallino il rivestimento, ma ha causato la formazione e l'accrescimento di composizioni differenti, tra cui si individuano YMS e YbMS. In particolare i picchi di YbMS sembrano essere presenti anche nel rivestimento as sprayed, ma sono picchi molto poco intensi, sia perché probabilmente questa fase è meno abbondante e sia perché la presenza della gobba della fase amorfa tende a nascondarli.

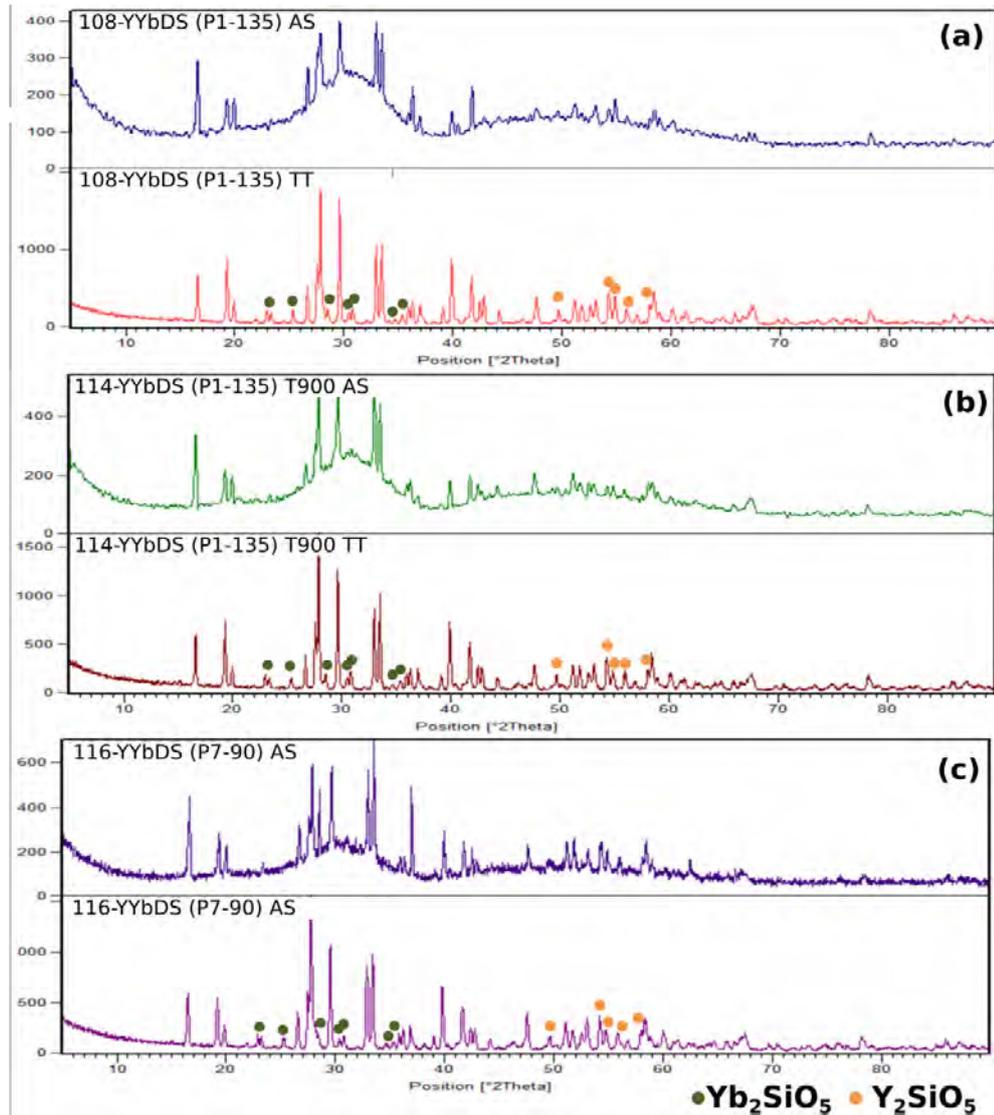


Figura 5.18: Spettri XRD dei rivestimenti in YYbDs AS e TT a confronto. Campioni: 108 (P1-135mm) (a); 114 (P1-135mm) T900 (b); 116 (P5-90mm) (c).

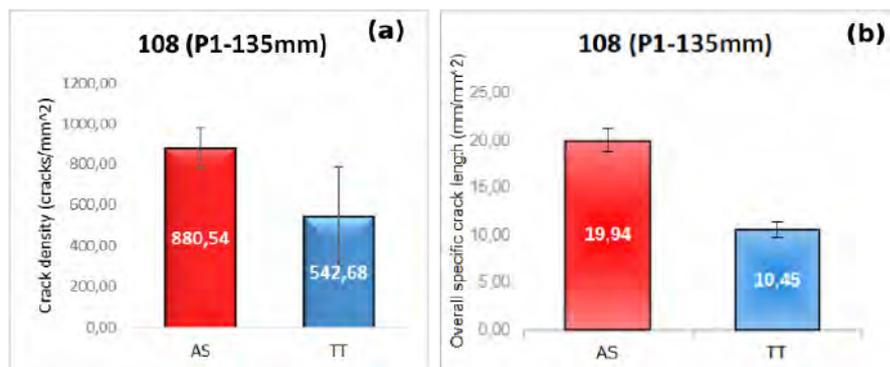


Figura 5.19: Densità di cricche (a) e OSCL (b) del campione 108 (P1-135mm) in configurazione AS e TT.

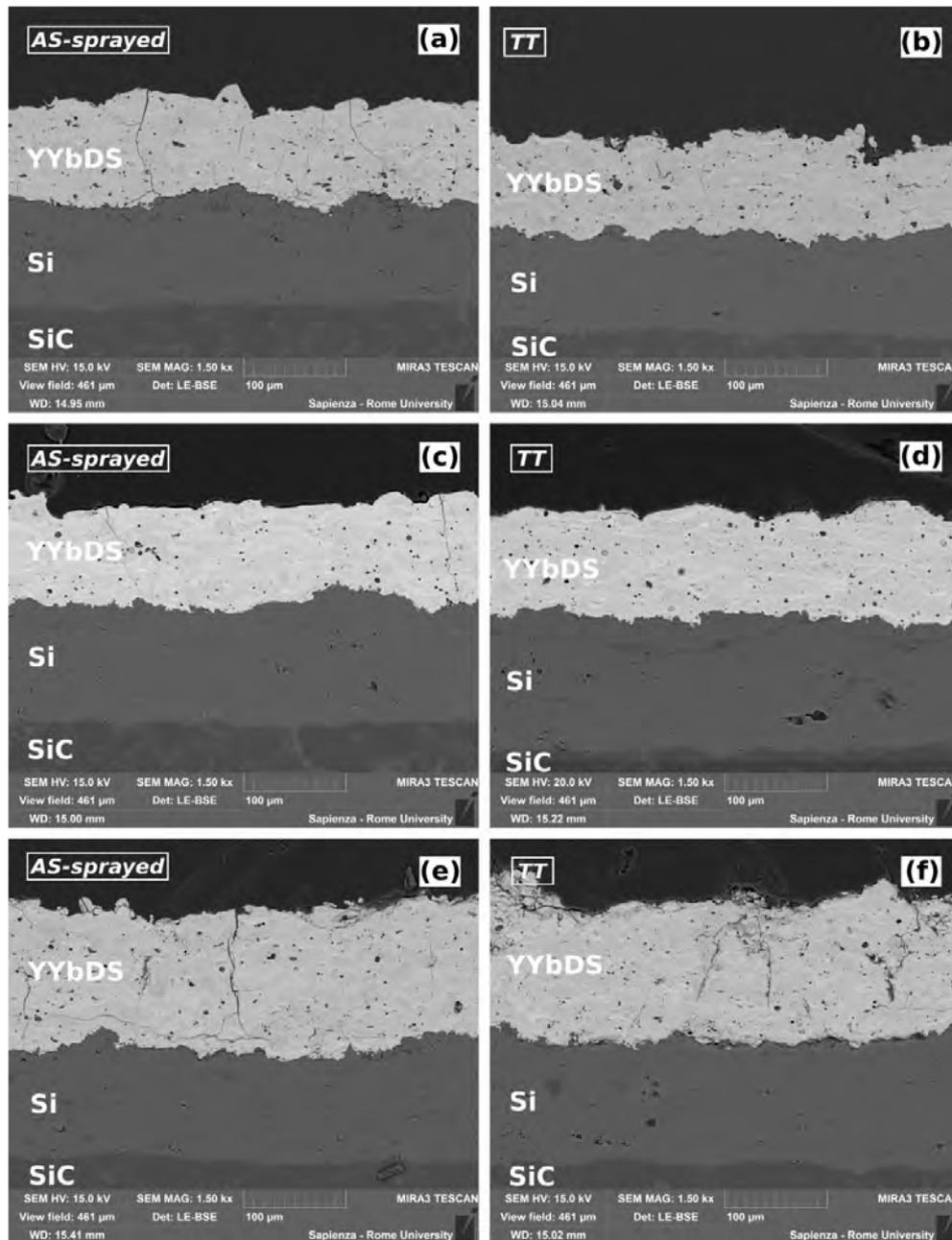


Figura 5.20: Micrografie BSE trasversale dei rivestimenti YYbDs AS e YYbDs TT a confronto. Campioni: 108 (P1-135mm) (a) e (b); 114 (P1-135mm) T900 (c) e (d); 116 (P5-90mm) (e) e (f).

La cristallizzazione della fase amorfa, la formazioni di nuovi composti e le transizioni di fase avvenute possono in certa misura spiegare gli effetti del trattamento termico sulla microstruttura del rivestimento. Come possibile osservare nelle sottofigure (a) e (b) di Fig.5.20, il campione 108 (P1-135mm) TT ha ridotto notevolmente la densità di cricche e l'OSCL (Fig.5.19) e migliorato anche l'interfaccia tra top coat e bond coat. Il fenomeno di chiusura delle cricche con

l'esposizione ad alta temperatura è definito *crack healing*, ed è dovuto sia alla parziale sinterizzazione del materiale, sia a variazioni di volumi specifici differenti a causa di trasformazioni di fase [26]. Lo stesso processo è avvenuto anche nel campione 114 (P1-135mm) T900 TT, che presenta un top coat ancora migliore in termini di cricche e interfaccia (Fig.5.20 (c) e (d)). La lunga cricca orizzontale potrebbe essersi generata proprio a causa della buona adesione tra YYbDS e Si già nella versione AS. Il riassetamento del top coat potrebbe aver indotto tensioni eccessive sullo strato di bond coat causandone la frattura. Per il campione 116 (P5-90mm) TT invece, il trattamento termico non è riuscito a rilassare gli eccessivi stress interni al rivestimento nella configurazione AS, migliorando solo parzialmente la microstruttura dello strato di YYbDS ma compromettendo significativamente l'interfaccia top coat/bond coat.

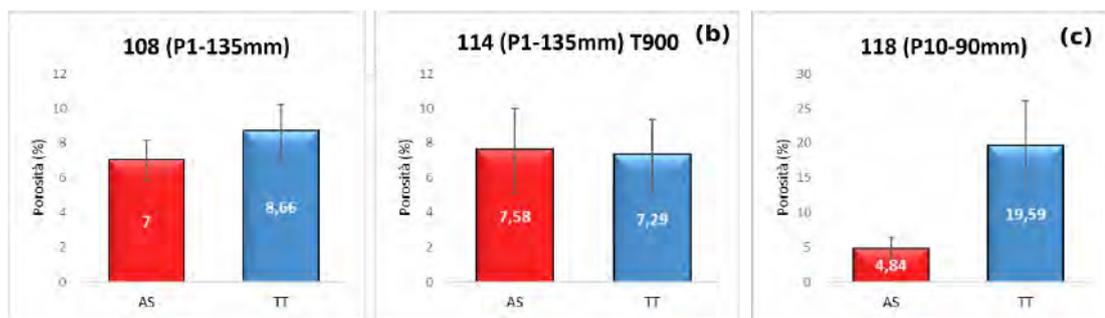


Figura 5.21: Porosità dei rivestimenti YYbDs AS e YYbDs TT a confronto. Campioni: 108 (P1-135mm) TT (a); 114 (P1-135mm) T900 TT (b); 116 (P5-90mm) TT (c).

Il confronto tra le porosità conferma la bontà del trattamento termico per i campioni ottenuti con la coppia (P1-135mm), mentre come risultati deleterio per il campione 116 (P5-90mm).

Capitolo 6

Conclusioni

Il lavoro di tesi si è concentrato sulla deposizione di EBC a base di disilicato di scandio $\text{Sc}_2\text{Si}_5\text{O}_7$ e di disilicato di ittrio itterbio YYbSi_5O_7 . Data la specificità dei materiali utilizzati e le poche informazioni sui loro parametri di spruzzatura disponibili in letteratura, lo studio rientrava all'interno del programma di completamento della matrici di deposizione di questi composti, con l'obiettivo di individuare quei parametri APS per cui ottenere rivestimenti densi, adesi, poco porosi e privi di difetti microstrutturali.

Il disilicato di scandio è stato depositato su campioni 110 (P7-90mm), 112 (P7-90mm) T1000 e 118 (P10-90mm), che sono stati successivamente sottoposti a trattamento termico. Il risultato più promettente si è ottenuto con il campione 112 (P7-90mm) T1000, che ha dimostrato un'ottima qualità microstrutturale e un'interfaccia ScDS/Si ben adesa. Il trattamento termico ha ridotto efficacemente la percentuale di porosità rispetto alla configurazione AS, ma è stato accompagnato da un aumento significativo del numero di cricche, soprattutto passanti. Il peggioramento del rivestimento nella versione TT è da imputare al non perfetto accoppiamento tra CTE del ScDS e SiC e dallo stato tensionale interno del rivestimento AS. Il trattamento termico inoltre era tratto dalla letteratura e ottimizzato per rivestimenti in silicati di itterbio, per cui non propriamente adatti al ScDS. La calibrazione ulteriore dei parametri di deposizione, il perfezionamento del trattamento termico e l'adozione di tecniche di *self healing*, come l'aggiunta di un 10% in volume di nanocompositi di β -SiC (nanoparticelle, nanofibre o nanocristalli) [52], saranno il tema di sperimentazioni future per rendere il disilicato di scandio promettente materiale EBC.

Il disilicato misto ittrio itterbio è stato depositato sui campioni 108 (P1-135mm), 114 (P1-135mm) T900, 118(P5-90mm), che sono stati successivamente

sottoposti a trattamento termico. Se il campione 114 (P1-135mm) T900 depositato ad alta temperatura si è dimostrato il migliore in configurazione AS, il meccanismo di self healing indotto nel campione 108 (P1-135mm) dal trattamento termico ha prodotto un rivestimento dall'eccellente qualità microstrutturale, dalla porosità relativamente bassa e esente da cricche passanti verticali. L'alta percentuale di fase amorfa identificata dall'analisi XRD anche nel campione 114 (P1-135mm) T900 è indice di una non sufficiente temperatura del substrato, che non ha permesso la cristallizzazione completa del rivestimento, per la deposizione a temperature maggiori dei 1100 °C sarà l'obbiettivo di future sperimentazioni. Il campione 108 (P1-135mm) invece è pronto a essere testato nelle prove di resistenza ad ambienti ad alta temperatura (1350 °C) e ad alta concentrazione di vapore acqueo (10% H₂O e 90% O₂ in volume) per 500 h, oggetto dei prossimi studi.

In sintesi, i risultati conseguiti in questo studio di tesi risultano decisamente soddisfacenti: le caratteristiche osservate nei campioni analizzati si sono rivelate fonte di stimolanti riflessioni, offrendo una solida base su cui orientare le future ricerche.

Bibliografia

- [1] URL: https://unfccc.int/kyoto_protocol.
- [2] Direttiva - 2008/101 - EN - EUR-LEX. URL: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/IT/TXT/?uri=celex%3A32008L0101>.
- [3] ACARE Goals - Acare. URL: <https://www.acare4europe.org/acare-goals/>.
- [4] Nitin P. Padture. Advanced structural ceramics in aerospace propulsion. *Nature Materials*, 15(8):804–809, 7 2016. doi:10.1038/nmat4687.
- [5] Giovanni Lozza. *Turbine a Gas e Cicli combinati*. Società Editrice Esculapio, 4 2020.
- [6] Liang Xu, Zineng Sun, Qicheng Ruan, Lei Xi, Jianmin Gao, and Yunlong Li. Development Trend of Cooling Technology for Turbine Blades at Super-High Temperature of above 2000 K. *Energies (Basel)*, 16(2):668, 1 2023. URL: <https://www.mdpi.com/1996-1073/16/2/668>, doi:10.3390/en16020668.
- [7] Feijia Yin and Arvind Gangoli Rao. Performance analysis of an aero engine with inter-stage turbine burner. *Aeronautical journal (1968)*, 121(1245):1605–1626, 9 2017. doi:10.1017/aer.2017.93.
- [8] Kang N. Lee, Dongming Zhu, and Rogerio S. Lima. Perspectives on Environmental Barrier Coatings (EBCs) manufactured via Air plasma spray (APS) on Ceramic Matrix Composites (CMCs): a tutorial paper. *Journal of Thermal Spray Technology*, 30(1-2):40–58, 1 2021. doi:10.1007/s11666-021-01168-0.
- [9] Bengt Sundén and Gongnan Xie. Gas Turbine Blade Tip Heat Transfer and Cooling: A literature survey. *Heat transfer engineering*, 31(7):527–554, 6 2010. doi:10.1080/01457630903425320.

- [10] Karthik Krishnaswamy and Srikanth Salyan. External and internal cooling techniques in a gas turbine blade - an overview. *International journal of engineering research and technology*, 10(8), 8 2021. URL: <https://www.ijert.org/research/external-and-internal-cooling-techniques-in-a-gas-turbine-blade-an-overview-IJERT.pdf>, doi:10.17577/ijertv10is080055.
- [11] Je-Chin Han. Fundamental gas turbine heat transfer. *Journal of Thermal Science and Engineering Applications*, 5(2), 5 2013. doi:10.1115/1.4023826.
- [12] J. H. Horlock, D. T. Watson, and T. V. Jones. Limitations on gas turbine performance imposed by large turbine cooling flows. *Journal of engineering for gas turbines and power*, 123(3):487–494, 2 2001. doi:10.1115/1.1373398.
- [13] David R. Clarke, Matthias Oechsner, and Nitin P. Padture. Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines. *Mrs Bulletin*, 37(10):891–898, 10 2012. doi:10.1557/mrs.2012.232.
- [14] Tresa M. Pollock, Don M. Lipkin, and Kevin J. Hemker. Multifunctional coating interlayers for thermal-barrier systems. *Mrs Bulletin*, 37(10):923–931, 10 2012. doi:10.1557/mrs.2012.238.
- [15] Roger C. Reed. *The Superalloys*. 9 2006. doi:10.1017/cbo9780511541285.
- [16] Manfred Peters, Uwe Schulz, Bilge Saruhan, and C. Leyens. Advanced coatings for rotating aero engine components. 1 2007. URL: https://www.researchgate.net/publication/224779276_Advanced_Coatings_for_rotating_Aero_Engine_Components.
- [17] Lei Guo, Wenting He, Wenbo Chen, Xue Zhang, Jian He, Yiqian Guo, Yang Wu, Lihua Gao, Dongqing Li, Zhao Zhang, Liangliang Wei, Yuyi Gao, Tiehao Zhang, Junfeng Qiao, Qianhui Li, and Hongbo Guo. Progress on high-temperature protective coatings for aero-engines. *Surface Science and Technology*, 1(1), 9 2023. doi:10.1007/s44251-023-00005-6.
- [18] A. T. Titov N.Baklanova, A. A. Matvienko. The effect of ZRO2 interphase on interfacial frictional stresses in SIC/ZRO2/SICF composites. *Composite Interfaces*, 17(4):383–393, 1 2010. doi:10.1163/092764410x495306.

- [19] A.G. Evans and David B. Marshall. *The mechanical behavior of ceramic matrix composites*. 1 1989. doi:10.1016/b978-0-08-034341-9.50251-5.
- [20] Jeongguk Kim. Tensile fracture behavior and characterization of ceramic matrix composites. *Materials*, 12(18):2997, 9 2019. doi:10.3390/ma12182997.
- [21] Joyce A. Dever, M. V. Nathal, and James A. DiCarlo. Research on High-Temperature Aerospace Materials at NASA Glenn Research Center. *Journal of Aerospace Engineering*, 26(2):500–514, 4 2013. doi:10.1061/(asce)as.1943-5525.0000321.
- [22] Nathan Jacobson. Corrosion of Silicon-Based ceramics in combustion environments. *Journal of the American Ceramic Society*, 76(1):3–28, 1 1993. doi:10.1111/j.1151-2916.1993.tb03684.x.
- [23] Sergio L. Dos Santos E Lucato, Olivier Sudre, and David B. Marshall. A Method for Assessing Reactions of Water Vapor with Materials in High-Speed, High-Temperature Flow. *Journal of the American Ceramic Society*, 94(s1), 4 2011. doi:10.1111/j.1551-2916.2011.04556.x.
- [24] Philippe Colomban. The corrosion of Ceramic-Matrix composites*. *Materials Science Forum*, 251-254:833–844, 10 1997. doi:10.4028/www.scientific.net/msf.251-254.833.
- [25] Shikang Xiao, Jianzhang Li, Panxin Huang, Antong Zhang, Yuhang Tian, Xu Zhang, Jingde Zhang, Jungho Ryu, and Guifang Han. Evaluation of environmental barrier coatings: A review. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 20(4):2055–2076, 3 2023. doi:10.1111/ijac.14370.
- [26] Daniel Tejero-Martin, Chris Bennett, and Tanvir Hussain. A review on environmental barrier coatings: History, current state of the art and future developments. *Journal of the European Ceramic Society*, 41(3):1747–1768, 3 2021. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221920308700?via%3Dihub>, doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2020.10.057.
- [27] Kang N. Lee and Robert A. Miller. Oxidation Behavior of Mullite-Coated SiC and SiC/SiC Composites under Thermal Cycling between Room Temperature and 1200°-1400°C. *Journal of the American Ceramic Society*, 79(3):620–626, 3 1996. doi:10.1111/j.1151-2916.1996.tb07920.x.

- [28] Kang N. Lee, Jeffrey I. Eldridge, and R. Craig Robinson. Residual stresses and their effects on the durability of environmental barrier coatings for SiC ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 88(12):3483–3488, 9 2005. doi:10.1111/j.1551-2916.2005.00640.x.
- [29] J. Mesquita-Guimarães, Ephrahim Garcia, P. Miranzo, M.I. Osendi, C. V. Cojocar, and Rogerio S. Lima. Mullite–YSZ multilayered environmental barrier coatings tested in cycling conditions under water vapor atmosphere. *Surface & coatings technology*, 209:103–109, 9 2012. doi:10.1016/j.surfcoat.2012.08.044.
- [30] Kang N. Lee and Robert A. Miller. Development and environmental durability of mullite and mullite/YSZ dual layer coatings for SiC and Si₃N₄ ceramics. *Surface & Coatings Technology*, 86-87:142–148, 12 1996. doi:10.1016/s0257-8972(96)03074-5.
- [31] Robert Vaßen, Emine Bakan, Caren Gatzert, Seongwong Kim, Daniel Emil Mack, and Olivier Guillon. Environmental barrier coatings made by different thermal spray technologies. *Coatings*, 9(12):784, 11 2019. doi:10.3390/coatings9120784.
- [32] Kang N. Lee, Dennis S. Fox, Jeffrey I. Eldridge, Dongming Zhu, R. Craig Robinson, Narottam P. Bansal, and Robert A. Miller. Upper temperature limit of environmental barrier coatings based on Mullite and BSAS. *Journal of the American Ceramic Society*, 86(8):1299–1306, 8 2003. doi:10.1111/j.1151-2916.2003.tb03466.x.
- [33] Kang N. Lee, Dennis S. Fox, and Narottam P. Bansal. Rare earth silicate environmental barrier coatings for SiC/SiC composites and Si₃N₄ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 25(10):1705–1715, 1 2005. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2004.12.013.
- [34] P. J. Meschter, Elizabeth J. Opila, and Nathan Jacobson. Water Vapor–Mediated volatilization of High-Temperature materials. *Annual review of materials research*, 43(1):559–588, 7 2013. doi:10.1146/annurev-matsci-071312-121636.
- [35] Bradley T. Richards, Stephen Sehr, Foucault De Franqueville, Matthew R. Begley, and H.N.G. Wadley. Fracture mechanisms of ytterbium monosili-

- cate environmental barrier coatings during cyclic thermal exposure. *Acta materialia*, 103:448–460, 1 2016. doi:10.1016/j.actamat.2015.10.019.
- [36] Kang N. Lee. Yb₂Si₂O₇ Environmental barrier coatings with reduced bond coat oxidation rates via chemical modifications for long life. *Journal of the American Ceramic Society*, 102(3):1507–1521, 8 2018. doi:10.1111/jace.15978.
- [37] Bryan J. Harder. Oxidation performance of Si-HfO₂ environmental barrier coating bond coats deposited via plasma spray-physical vapor deposition. *Surface & coatings technology/Surface and coatings technology*, 384:125311, 2 2020. doi:10.1016/j.surfcoat.2019.125311.
- [38] Kendra M. Grant, Stephan Krämer, J. P. A. Löfvander, and Carlos G. Levi. CMAS degradation of environmental barrier coatings. *Surface & coatings technology/Surface and coatings technology*, 202(4-7):653–657, 12 2007. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.06.045.
- [39] Laura R. Turcer and Nitin P. Padture. Towards multifunctional thermal environmental barrier coatings (TEBCs) based on rare-earth pyrosilicate solid-solution ceramics. *Scripta materialia*, 154:111–117, 9 2018. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359646218303269?via%3Dihub>, doi:10.1016/j.scriptamat.2018.05.032.
- [40] Bryan J. Harder, Benjamin Kowalski, Kang N. Lee, Michael J. Presby, Jamesa L. Stokes, Leland C. Hoffman, and John Setlock. Thermal spray processing and testing of advanced environmental barrier coatings, 9 2023. URL: <https://ntrs.nasa.gov/citations/20230012576>.
- [41] Bradley T. Richards, Kelly A. Young, Foucault De Francqueville, Stephen Sehr, Matthew R. Begley, and H.N.G. Wadley. Response of ytterbium disilicate–silicon environmental barrier coatings to thermal cycling in water vapor. *Acta materialia*, 106:1–14, 3 2016. doi:10.1016/j.actamat.2015.12.053.
- [42] Danial Qadir, Rehana Sharif, Rizwan Nasir, Ali Awad, and Hafiz Abdul Mannan. A review on coatings through thermal spraying. *Chemical papers/Chemicke zvesti*, 78(1):71–91, 9 2023. doi:10.1007/s11696-023-03089-4.

- [43] Feifei Zhou and Donghui Guo. *Environmental Barrier Coatings (EBCs) for ceramic matrix composites*. 12 2023. URL: https://doi.org/10.1007/978-3-031-40809-0_7, doi:10.1007/978-3-031-40809-0/{_}7.
- [44] Zhiliang Hong, Laifei Cheng, Litong Zhang, and Yiguang Wang. Water vapor corrosion behavior of scandium silicates at 1400°C. *Journal of the American Ceramic Society*, 92(1):193–196, 1 2009. doi:10.1111/j.1551-2916.2008.02864.x.
- [45] Laura R. Turcer and Nitin P. Padture. Rare-earth pyrosilicate solid-solution environmental-barrier coating ceramics for resistance against attack by molten calcia–magnesia–aluminosilicate (CMAS) glass. *Journal of materials research/Pratt’s guide to venture capital sources*, 35(17):2373–2384, 6 2020. doi:10.1557/jmr.2020.132.
- [46] Oerlikon Metco. DSE-0035.7 – Metco F4MB-XL Series Plasma Guns. Technical report, 2015. URL: https://smsbbtim.com/wp-content/uploads/2016/08/DSE-0035.7_F4MBXL_Series_EN.pdf.
- [47] Emine Bakan and Robert Vaßen. Crack healing mechanisms in atmospheric plasma sprayed Yb-silicate coatings during post-process heat treatment. *Journal of the European Ceramic Society*, 43(8):3684–3693, 7 2023. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2023.02.005.
- [48] Cengiz Temiz. *Scanning electron microscopy*. 8 2022. URL: <https://www.intechopen.com/chapters/81119>, doi:10.5772/intechopen.103956.
- [49] Barjinder Singh Saini and Raminder Kaur. *X-ray diffraction*. 1 2021. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444632395000032?via%3Dihub>, doi:10.1016/b978-0-444-63239-5.00003-2.
- [50] Giulia Di Iorio, Laura Paglia, Giulia Pedrizzetti, Virgilio Genova, Francesco Marra, Cecilia Bartuli, and Giovanni Pulci. Ytterbium Disilicate/Monosilicate multilayer environmental barrier coatings: Influence of atmospheric plasma spray parameters on composition and microstructure. *Coatings*, 13(9):1602, 9 2023. URL: <https://www.mdpi.com/2079-6412/13/9/1602>, doi:10.3390/coatings13091602.
- [51] Bradley T. Richards, Hengbei Zhao, and H.N.G. Wadley. Structure, composition, and defect control during plasma spray deposition of ytterbium

silicate coatings. *Journal of materials science*, 50(24):7939–7957, 9 2015.
doi:10.1007/s10853-015-9358-5.

- [52] Son Thanh Nguyen, Tadachika Nakayama, Hisayuki Suematsu, Hirokazu Iwasawa, Tsuneo Suzuki, and Koichi Niihara. Self-crack healing ability and strength recovery in ytterbium disilicate/silicon carbide nanocomposites. *International journal of applied ceramic technology*, 16(1):39–49, 8 2018.
doi:10.1111/ijac.13089.