

Università degli studi di Padova

Dipartimento di Tecnica e Gestione dei Sistemi  
Industriali  
Dipartimento di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea Triennale in  
Meccanica e Meccatronica

Studio di barriere termiche ceramiche

RELATORE: CH.MO PROF: Bernardo Enrico

LAUREANDO: Poli Mattia

ANNO ACCADEMICO: 2012/2013

# INDICE

<b>Introduzione</b> .....	3
<b>CAPITOLO 1</b>	
L'evoluzione delle turbine .....	5
1.1. Classificazione delle turbine .....	5
1.1.1. Turbine a gas aeronautiche.....	5
1.1.2. Turbine Heavy-Duty .....	7
1.1.3. Turbine aeroderivative .....	8
1.2. Evoluzione storica.....	9
<b>CAPITOLO 2</b>	
Le turbine a gas.....	11
2.1. Ciclo di riferimento.....	11
2.2. Produzione delle palette per turbine.....	14
2.2.1. Colata convenzionale .....	15
2.2.2. Solidificazione direzionale.....	15
2.2.3. Solidificazione monocristallo.....	16
2.3. Raffreddamento delle turbine.....	18
2.3.1. Raffreddamento convettivo .....	19
2.3.2. Raffreddamento a film .....	21
<b>CAPITOLO 3</b>	
TBC (Thermal Barrier Coating).....	25
3.1. Struttura e materiale .....	26
3.1.1. Substrato metallico.....	27
3.1.2. Bond coat e TGO.....	27
3.1.3. Top coat.....	31
3.2. Tecniche di rivestimento .....	34
3.2.1. Air Plasma Spry .....	35
3.2.2. Electron Beam Physical Vapour Deposition .....	41
3.3. Fallimento delle TBC.....	48
<b>CAPITOLO 4</b>	
Applicazioni delle TBC .....	51
4.1. Misure di diffusività.....	52
4.2. Prove di corrosione ad alta temperatura.....	53
4.3. Resistenza a ciclaggio termico .....	54
4.4. Misure di porosità .....	57
4.5. TBC per moroti diesel.....	59



## Introduzione

La durata dei componenti meccanici di turbine a gas, è spesso limitata dall'azione dei gas caldi provenienti dalle camere di combustione: questi solitamente, innescano fenomeni ossidativi e corrosivi che possono causare un danneggiamento delle superfici interne del motore. Per tale motivo sono spesso applicati in questi componenti dei rivestimenti protettivi che consentono di avere elevata resistenza alle elevate temperature e alla corrosione.

La realizzazione del rivestimento prevede la deposizione sul substrato di due strati sovrapposti: uno strato metallico intermedio chiamato bond-coat, ed uno strato ceramico chiamato top-coat. In tal caso, il rivestimento viene anche indicato con il termine di Thermal Barrier Coating (TBC).

L'applicazione del bond-coat favorisce l'adesione della barriera termica al substrato perché consente di ridurre la differenza fra i relativi coefficienti di espansione termica lineare. Inoltre, la presenza del bond-coat migliora anche la protezione del substrato dall'ossidazione. Un materiale ceramico molto utilizzato per la produzione di TBC è la zirconia parzialmente stabilizzata con ittrio ( $ZrO_2-8\% Y_2O_3$ , PYSZ). La PYSZ presenta bassa conducibilità termica, buona resistenza a fatica ed allo shock termico

I rivestimenti sono solitamente realizzati mediante termo-spruzzatura di polveri ceramiche, di opportuna composizione e granulometria. In particolare, nel caso del processo di deposizione Air Plasma Spray (APS), le particelle sono fuse ed accelerate da un plasma ad elevata temperatura, successivamente, impattando sul substrato ad alta velocità, si appiattiscono e solidificano rapidamente generando il rivestimento finale.

Un'altra tecnica di deposizione è l'EB-PVD (Electron beam physically vapour deposition) che consiste nel far evaporare il materiale di rivestimento in una camera sottovuoto colpita da un fascio di elettroni.

Tuttavia, l'azione congiunta della elevata temperatura e di agenti chimici enfatizza ed accelera il danneggiamento del rivestimento. Ad esempio, solfati e vanadati possono "attaccare" il rivestimento ceramico e reagire con l'ossido di ittrio. Tale reazione di fatto accelera la trasformazione di fase da tetragonale a monoclina tipicamente riscontrata nella zirconia. Sfortunatamente tale trasformazione è dannosa per la vita del rivestimento perché accompagnata da un'espansione volumetrica che causa fenomeni di frattura. Altre problematiche comprendono: l'aderenza dei vari livelli che compongono

il TBC tra loro; l'esaurimento dell'alluminio nel bond-coat per creare lo strato di ossido cresciuto termicamente (TGO) e quindi proteggere il substrato metallico dall'ossigeno che lo potrebbe ossidare.

Per monitorare lo stato e l'efficienza delle barriere termiche, nonché le loro prestazioni e resistenza, vengono effettuate misure di diffusività, erosione, porosità e shock termici.

La microstruttura e la porosità è determinata dal tipo di deposizione e caratterizza tutte le sue proprietà. TBC applicate mediante APS hanno una porosità parallela rispetto la superficie e determina una bassa conducibilità ma una resistenza ai cicli termici non eccellente. L'applicazione mediante EB-PVD invece determina pori allungati perpendicolarmente alla superficie avendo una conducibilità elevata ma una resistenza ai cicli termici maggiore.

# CAPITOLO 1

## L'evoluzione delle turbine

### 1.1. Classificazione delle turbine

L'utilizzo delle turbine a gas si è intensificato per la maggior parte negli ultimi sessant'anni in Europa e negli Stati Uniti, indirizzandosi in particolar modo su due fronti che sono:

- Turbine a gas aeronautiche
- Turbine a gas industriale o Heavy-Duty

#### 1.1.1. Turbine a gas aeronautiche

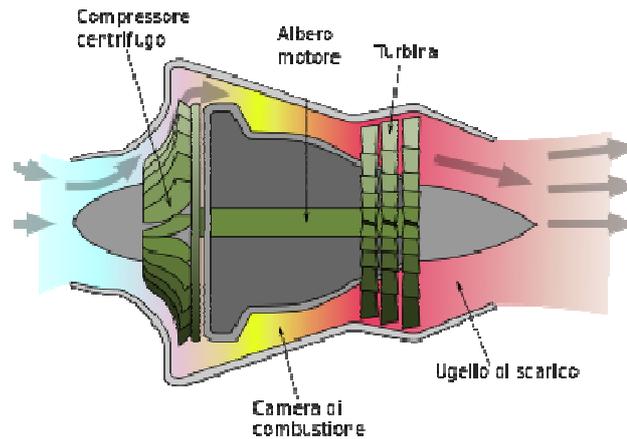
La turbina a gas aeronautica, è stata sviluppata con riferimento a particolari obiettivi, i più rilevanti dei quali sono:

- Potenze elevate e bassi pesi
- Ingombri ridotti con particolare riferimento alla sezione trasversale per ridurre la resistenza aerodinamica
- Valori modesti del consumo specifico del combustibile

Per ottenere valori elevati di potenza, è necessario raggiungere una  $T_3$  che sia la più alta possibile, pertanto le turbine richiedono materiali pregiati e costosi, con il risultato che le parti avranno una vita breve. Anche i combustibili devono essere a scarso contenuto di zolfo e di ossido di vanadio per evitare che con i gas caldi si inneschino delle reazioni di corrosione indesiderate. Molto importante deve essere la progettazione del compressore che deve avere il minor numero di stati per evitare ingombri e peso eccessivi.

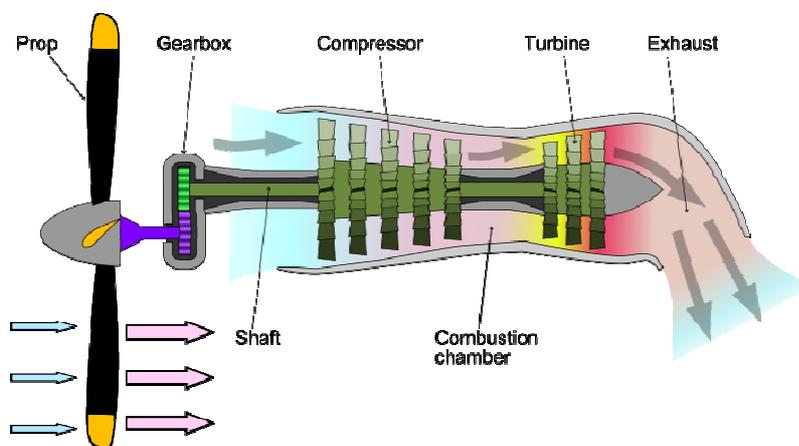
Le turbine a gas aeronautiche si distinguono in turbogetto e turboelica.

Si parla di turbogetto (o turbo fan, figura 1) quando l'impianto è realizzato in modo che il lavoro ceduto dai gas alla turbina, e quindi la caduta di entalpia è pari unicamente al lavoro richiesto dal compressore.



**Figura 1 Schema di un turbogetto a compressore centrifugo**

Considerando che le velocità in gioco sono di diverse migliaia di giri al minuto, prevedendo l'applicazione di un riduttore necessario alla riduzione del numero di giri, si potrebbe immaginare anche che tale trasmissione possa contribuire alla messa in moto di un'elica collegata all'albero turbina-compressore. Pertanto con questa tecnologia, la turbina si chiama turboelica (figura2).



**Figura 2 Schema di un motore a turboelica**

Le turboeliche raggiungono delle velocità di crociera che si aggirano intorno ai 400 ÷ 500 km/h, mentre i turbogetto raggiungono velocità dell'ordine dei 900 ÷ 1000 km/h, e spesso questi ultimi vengono usati negli aerei supersonici destinati ad impieghi militari. Ma il primato delle applicazioni in aeronautica dei due sistemi, spetta alla propulsione ad elica, per i piccoli tragitti nazionali.

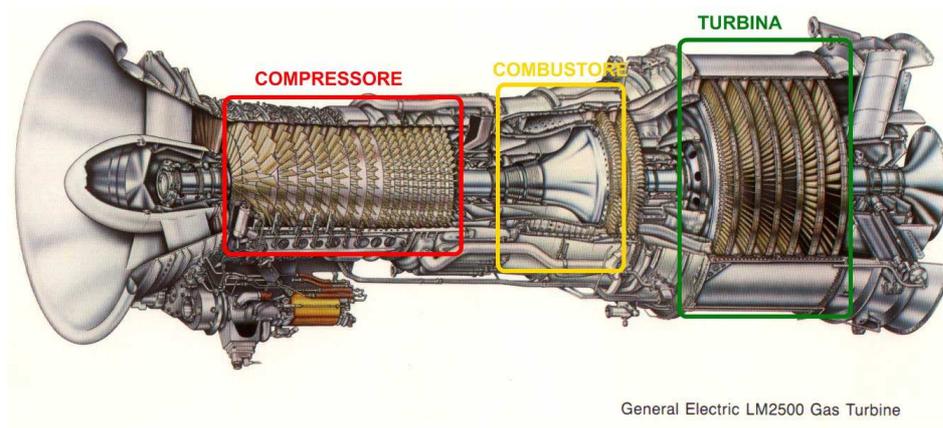
### 1.1.2. Turbine Heavy-Duty

La turbina a gas industriale o Heavy-Duty (servizio pesante), cominciò ad essere sviluppata subito dopo la seconda guerra mondiale, da numerose case costruttrici, sia europee che americane.

Alla turbina a gas Heavy-Duty (figura 3), destinata essenzialmente agli impianti fissi, sono richiesti requisiti nettamente differenti da quelli richiesti ad una turbina a gas aeronautica, quali un basso costo iniziale ed una vita piuttosto lunga. In tale contesto, la vita dei componenti della turbina, sono maggiori di una aeronautica. Ciò comporta costruzioni più robuste, ed in genere sollecitazioni più modeste sia dal punto meccanico che dal punto di vista termico, con una temperatura  $T_3$  più modesta.

Nella dislocazione dimensionale dei componenti funzionanti in turbina, non si ha nessuna limitazione di sorta, infatti per esempio le camere di combustione, sono disposte verticalmente e centrali alla turbina, e non nella circonferenza come nelle turbine aeronautiche. Ciò comporta anche la possibilità di bruciare combustibili più scadenti rispetto ai costosi distillati usati per le turbine aeronautiche.

Considerando infine che queste turbine vengono utilizzate in ambienti sporchi e polverosi, si devono prevedere dei filtri, necessari a pulire l'aria entrante, altrimenti potrebbe danneggiare le palettature e non solo.



**Figura 3 Schema di una turbina a gas per uso industriale**

### 1.1.3. Turbine aeroderivative

Le turbine a gas aeronautiche furono introdotte in campo industriale negli anni '70 a causa di una impennata dei prezzi del petrolio. Essendo le turbine aeronautiche dotate di alto rendimento ed efficienza, apportando delle modifiche vennero utilizzate anche nei grandi impianti industriali (figura 4). Il cambiamento sostanziale consiste nella sostituzione dell'ugello di scarico con una ulteriore turbina che si chiama ruota di potenza. Con questa modifica, i gas combusti anziché espandere nell'ugello, e conferire la spinta propulsiva al turbogetto, espandono nella turbina di potenza trasferendo a questa, il lavoro meccanico destinato all'innalzamento dell'utilizzatore.

La realizzazione della turbina di potenza non presenta delle difficoltà costruttive eccessive, in quanto essa è attraversata da gas combusti che non si trovano alla temperatura massima  $T_3$  del ciclo avendo già subito una sensibile espansione .

Tra gli aggiornamenti più rilevanti, spiccano le seguenti modifiche:

- Aggiunta di un riduttore di giri
- Riduzione delle prestazioni della macchina per una maggior durata
- Modifica delle camere di combustione per l'utilizzo di combustibili diversi ed economici
- Sostituzione dei filtri all'aspirazione del compressore, in quanto l'aria a quota terra è ricca di polveri nocive per il turbogetto



**Figura 4** Turbina a gas industriale Rolls-Royce

## 1.2. Evoluzione storica

Lo sviluppo delle prime turbine industriali heavy-Duty cominciò agli inizi degli anni '50 e vennero definite di prima generazione. Con l'evoluzione tecnologica, l'introduzione di nuovi materiali e nuove caratteristiche di funzionamento, si è passati da una temperatura  $T_3$  di circa 600-700°C, ai 900-1100°C, con un incremento che non supera il 30%, considerando che le parti calde non avevano raffreddamento.

Le turbine Heavy-Duty di seconda generazione invece, sono quelle sviluppate dagli anni '70 in poi, e che hanno un rendimento percentuale che si aggira attorno al 31-32% e prevedono un sistema di raffreddamento delle parti calde. Queste ultime turbine si sono sviluppate con il tempo ulteriormente negli anni '80, sfiorando temperature  $T_3$  dell'ordine di 1200°C con punte di 1260°C (figura 5).



**Figura 5 Turbina Heavy-Duty della General Electric Company**

Le turbine a gas per jet, hanno presentato un continuo aumento di prestazioni tecnologiche, con la temperatura  $T_3$  che è arrivata fino ai  $1400^{\circ}\text{C}$  verso la fine degli anni ' 50, e che dettero luogo all'inizio delle prime turbine a gas industriale di tipo aeronautico, perfettamente sfruttabili e spendibili per produrre energia, prendendo così il nome di turbine di prima generazione di questo tipo.

Per conoscere le turbine a gas per jet di seconda generazione, si deve arrivare fino agli anni ' 70, dove si è raggiunta una  $T_3$  di circa  $1220^{\circ}\text{C}$  con un rendimento che si aggirava al 37.7%, impegnate tutt'oggi negli aerei Airbus-300 e Boeing 747 (figura 6).

Attualmente esistono le turbine di terza generazione, sono caratterizzate da elevati valori della temperatura  $T_3$ , con tecniche di raffreddamento sofisticate con fori interni addirittura alle stesse palettature più sollecitate in turbina.



**Figura 6 Motore turbogetto in linea di produzione**

## CAPITOLO 2

### Le turbine a gas

#### 2.1. Ciclo di riferimento

Il ciclo Brayton-Joule aperto o chiuso è un ciclo termodinamico che costituisce il riferimento per impianti con turbomotori a gas. La differenza sostanziale nei due cicli sta nel fatto che il primo è dotato di una camera di combustione tra il compressore e la turbina, mentre il secondo ha uno scambiatore di calore in uscita compressore e turbina. Caratteristica particolare di un turbomotore a gas a ciclo aperto è di poter sviluppare rilevanti potenze specifiche rispetto al peso e ingombro della macchina, risulta quindi molto indicato per la propulsione aerea.

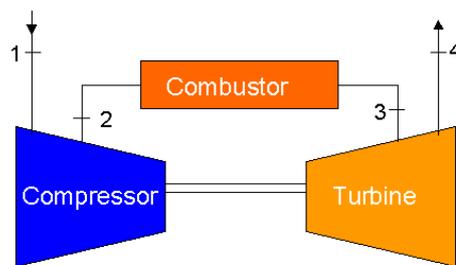


Figura 7 Schema costruttivo turbomotore a gas

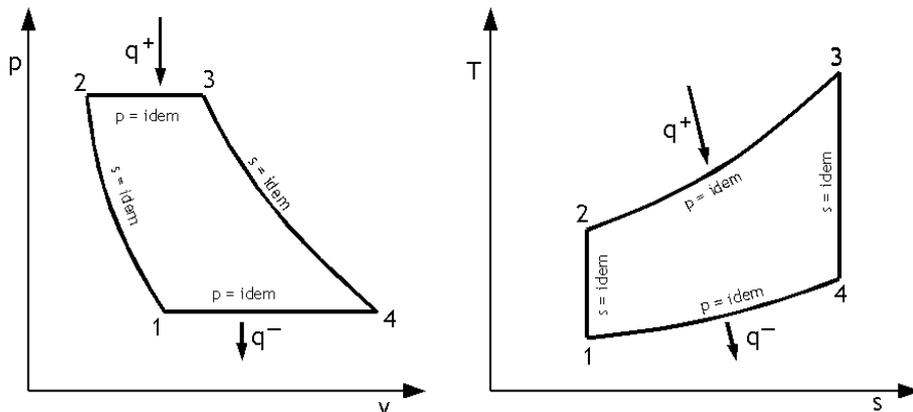


Figura 8 Ciclo termodinamico turbomotori a gas

Considerando il ciclo aperto ideale, rappresentato dalle figure 7 e 8, il suo funzionamento è il seguente:

- (1-2) Il compressore aspira isoentropicamente aria dall'ambiente esterno nelle condizioni 1.
- (2-3) L'aria compressa viene inviata, assieme ad una opportuna quantità di combustibile, in un combustore, ove ha luogo una combustione ideale adiabatica, con formazione dei prodotti della combustione a temperatura  $T_3$ .
- (3-4) I prodotti della combustione vengono espansi isoentropicamente in turbina fino alla pressione  $p_1$
- (4-1) I prodotti della combustione vengono scaricati all'ambiente esterno nelle condizioni 4.

Denominando:

$Q_1$  – calore fornito dalla combustione tra il punto 2 e il punto 3

$Q_2$  – calore ceduto all'ambiente tra il punto 4 e il punto 1

$L_C$  – lavoro di compressione tra il punto 1 e il punto 2

$L_T$  – lavoro di espansione tra il punto 3 e il punto 4

$L_N$  – lavoro utile

Il rendimento termico del ciclo ideale ad aria standard è il seguente:

$$\eta = \frac{L_N}{Q_1} = \frac{L_T - L_C}{Q_1} = \frac{(h_3 - h_4) - (h_2 - h_1)}{h_3 - h_2}$$

Per le trasformazioni isoentropiche di compressione e espansione si può scrivere:

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{T_3}{T_4} = r_p^{(k-1)/k}$$

ove si è indicato con  $r_p$  il il rapporto di pressione,  $r_p = p_2/p_1$ . Quindi si può ricavare che

$$\frac{T_3}{T_2} = \frac{T_4}{T_1} ; \frac{T_3}{T_2} - 1 = \frac{T_4}{T_1} - 1 ; \frac{T_3 - T_2}{T_2} = \frac{T_4 - T_1}{T_1}$$

$$\frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

e quindi il rendimento risulta essere:

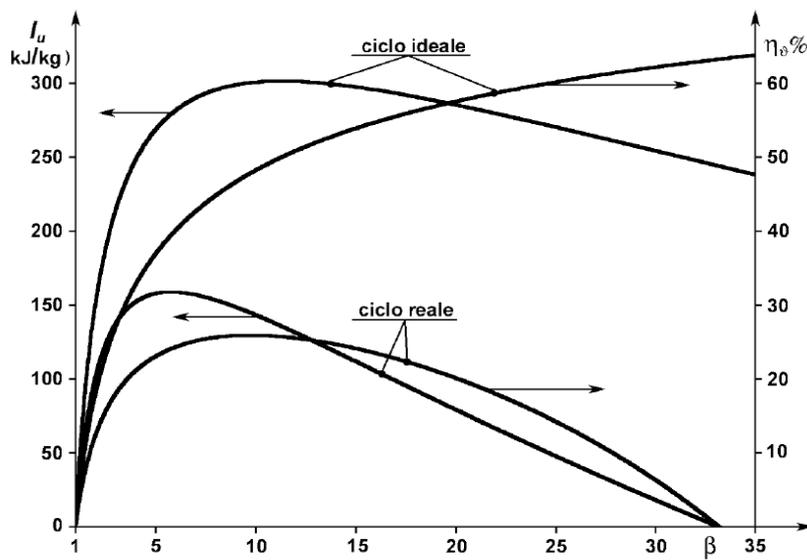
$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{1}{r_p^{(k-1)/k}}$$

Stante la proprietà già rilevata per i turbomotori a gas di poter esibire valori molto elevati di potenza specifica, si può ricercare l'ottimizzazione di questa caratteristica calcolando, per cicli ideali tra prefissati valori limite di temperatura minima  $T_1$  e massima  $T_3$ , il valore  $(r_p)_{ott}$  del rapporto di pressione che rende massimo il lavoro netto di ciclo  $L_N$ .

$$L_N = \eta Q_1 = \left(1 - \frac{1}{r_p^{(k-1)/k}}\right) c_p (T_3 - T_2) = \left(1 - \frac{1}{r_p^{(k-1)/k}}\right) c_p T_1 \left(\frac{T_3}{T_1} - \frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$= \left(1 - \frac{1}{r_p^{(k-1)/k}}\right) c_p T_1 \left(\frac{T_3}{T_1} - r_p^{(k-1)/k}\right)$$

Nella formula compare il rapporto  $T_3/T_1$ : poiché  $T_1$  è la temperatura ambiente, si nota come il lavoro utile sia fortemente influenzato dalla temperatura massima  $T_3$ , oltre che dal rapporto di compressione  $r_p$ , come si nota dal grafico sottostante (figura 9).



**Figura 9** Lavoro utile e rendimento contro rapporto di compressione nel ciclo ideale e reale  
Si sceglie perciò un rapporto di compressione  $(r_p)_{ott}$  di compromesso tra quello con massimo lavoro utile e quello con massimo rendimento.

## 2.2. Produzione delle palette per turbine

Le convenzionali palette in uso sulle turbine sono principalmente in superlega metallica e rappresentano la soluzione più diffusa dato che:

- La resistenza al creep è molto buona, data da un preciso controllo micro strutturale per la presenza di precipitati refrattari tipicamente intermetallici, oppure attraverso la solidificazione controllata.
- La presenza di cromo conferisce buona resistenza all'ossidazione a caldo.
- La conducibilità termica è buona e sfavorisce lo sviluppo di forti tensioni termiche.



**Figura 10** Turbina a gas per ciclo termico del termovalorizzatore

Le palette per turbine possono essere ottenute mediante tre diversi processi produttivi:

- Colata convenzionale
- Solidificazione direzionale
- Solidificazione monocristallo

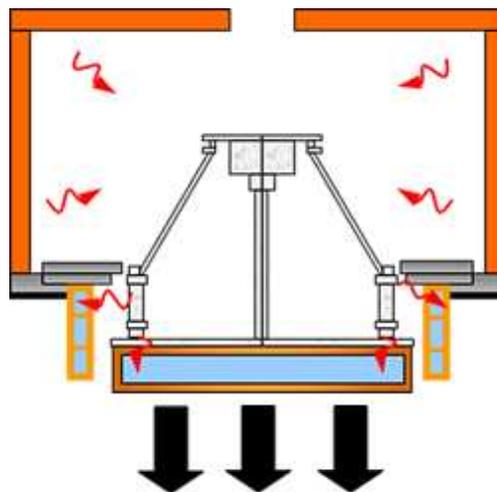
### 2.2.1. Colata convenzionale

Il processo convenzionale di colata prevede l'utilizzo di modelli e forme a perdere. Il metallo fuso viene colato nella forma e comincia a solidificare in corrispondenza delle pareti. Il flusso di calore va dall'interno verso l'esterno, contrariamente alla solidificazione e si forma una struttura policristallina. La presenza di molti bordi grano favorisce lo scorrimento viscoso e le fratture lungo gli stessi, soprattutto quando la paletta lavora ad alte temperature in presenza di forze centrifughe.

### 2.2.2. Solidificazione direzionale

Nel processo di solidificazione direzionale i forni idonei a fondere questi componenti dispongono di caratteristiche tali da poter controllare il processo di solidificazione del getto. La camera di fusione superiore è prevista di una zona dove, prima della colata, la forma viene riscaldata ad una temperatura superiore a quella della lega liquida. La zona di preriscaldamento dello stampo è riscaldata a induzione per assicurare un controllo ottimale del gradiente termico all'interno della forma stessa.

Le forme sono collocate su una piastra dotata di dissipatore di calore raffreddato a acqua e una zona di raffreddamento schermata, posizionata direttamente sotto la zona di riscaldamento, crea le condizioni di elevato gradiente termico necessario alla solidificazione del getto. Un sistema elettromeccanico di precisione controlla il passaggio dello stampo dalla zona di riscaldamento a quella di raffreddamento, in modo da assicurare il gradiente termico ottimale dal quale dipende l'orientamento del grano dei getti prodotti (figura 11).



**Figura 11 Getto a solidificazione direzionale**

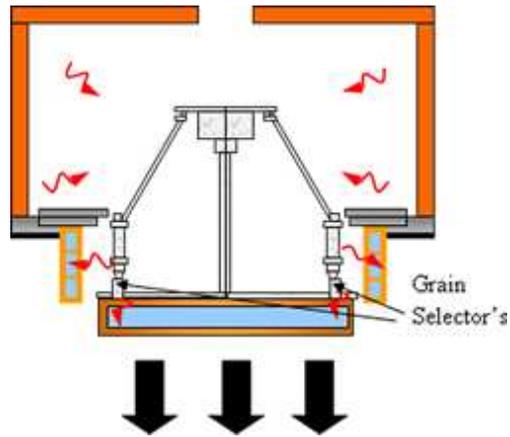
Per produrre un getto a solidificazione controllata, la temperatura della forma deve essere superiore a quella della lega durante la sequenza iniziale di colata. Questa condizione è ottenuta dal passaggio della forma dalla zona riscaldata, in una progressivamente raffreddata in una direzione per avviare il processo di solidificazione (figura 12).



**Figura 12 Paletta a solidificazione direzionale**

### 2.2.3. Solidificazione monocrystallo

I getti a singolo cristallo sono prodotti in modo simile a quelli ottenuti per solidificazione controllata, con la differenza che viene aggiunto un selettore di grano alla base della forma stampo. Nei forni verticali per solidificazione controllata o monocrystallo il meccanismo di abbassamento/elevazione incorpora un sistema meccanico o oleodinamico controllato in base a precise specifiche. Tale livello di controllo è essenziale durante il passaggio dalla zona di riscaldamento della forma per l'orientamento ottimale del grano nel getto prodotto, come si nota nella figura sottostante.



**Figura 13 Getto per solidificazione a cristallo singolo**

Benché molto più costose delle altre palette, l'assenza di bordi grano le rende molto più resistenti allo scorrimento viscoso ad alte temperature e agli shock termici, in quanto i bordi dei grani diventano più deboli dei cuori dei grani. Questo particolare processo garantisce inoltre una vita di servizio più duratura e più affidabile (figure 14, 15).



**Figura 14 Paletta con solidificazione a monocristallo**

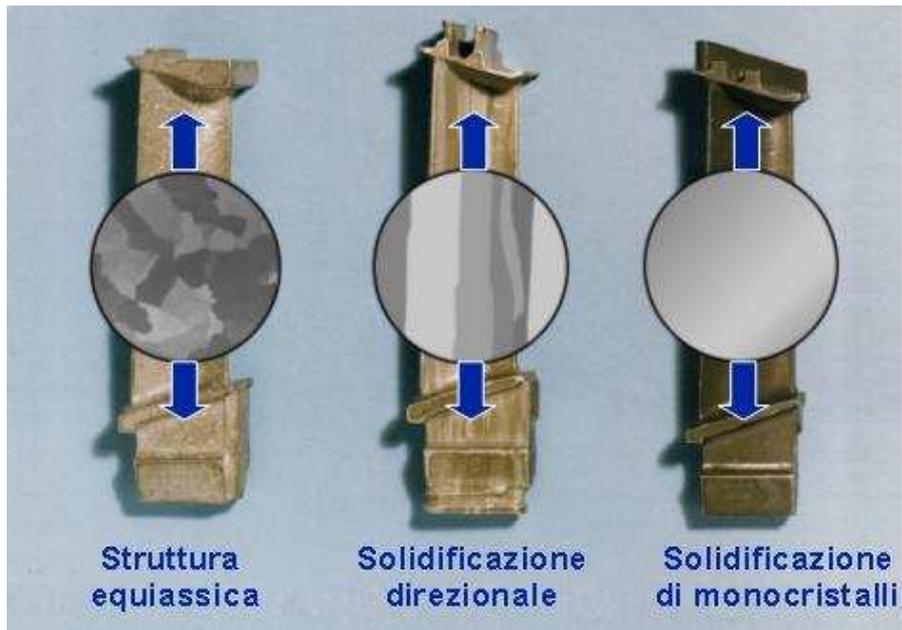
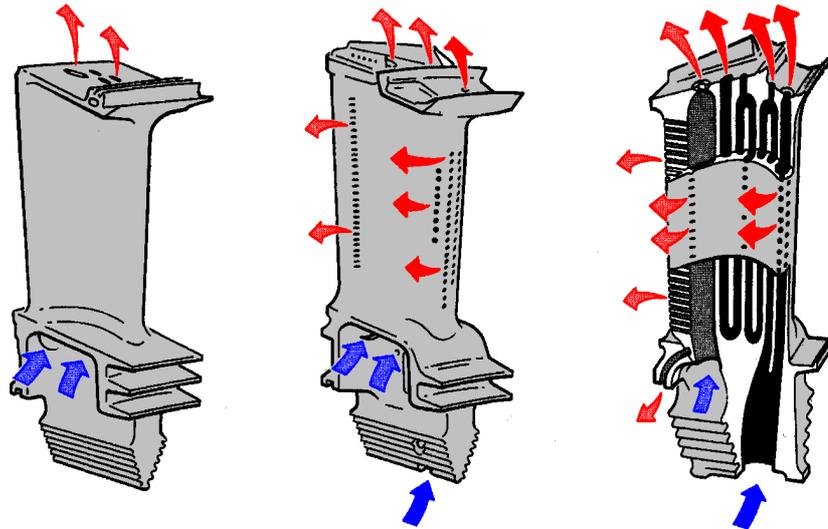


Figura 15 Confronto tra processi di solidificazione

### 2.3. Raffreddamento delle turbine

L'espansore del turbogas può essere considerato l'elemento più peculiare e critico, in relazione alle temperature estreme a cui è sottoposto in modo continuativo. La temperatura massima del ciclo ha un'influenza talmente spiccata sul rendimento e soprattutto sul lavoro specifico del ciclo che il suo innalzamento giustifica enormi sforzi di ricerca e sviluppo. Le temperature raggiunte all'uscita del combustore e quindi all'ingresso turbina, sono ben superiori alla temperatura massima sopportata dai materiali metallici.

Si adottano quindi delle tecnologie di scambio termico per il raffreddamento delle palette, tali sistemi sono il raffreddamento convettivo, il raffreddamento a film o entrambe, come illustrato nella figura 16 sottostante.



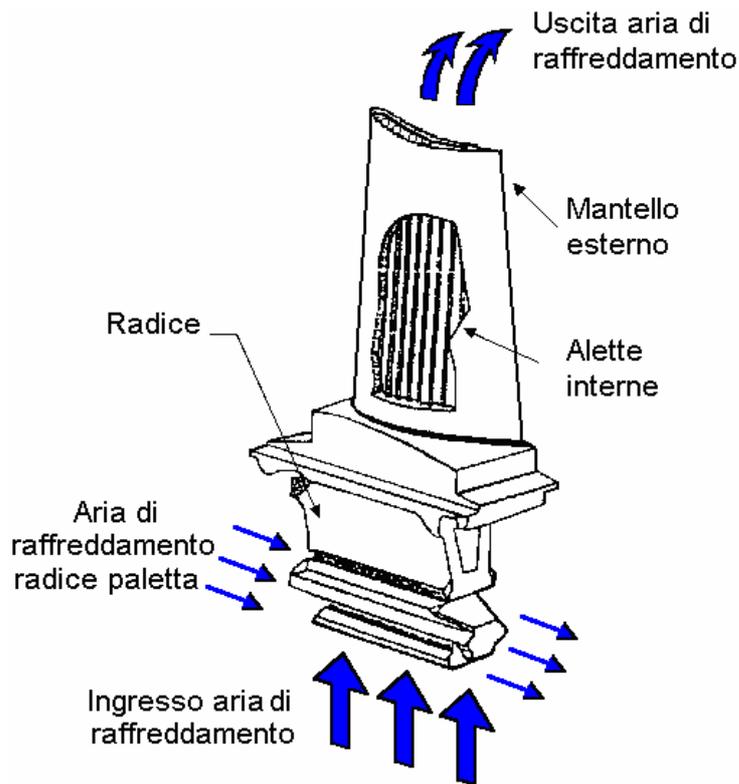
**Figura 16 Confronto tra metodi di raffreddamento delle turbine**

### 2.3.1. Raffreddamento convettivo

Il raffreddamento convettivo prevede lo scambio di calore tra il gas, (all'esterno) e l'aria di raffreddamento (all'interno) attraverso la parete metallica della pala. Tra la parete esterna della pala (a temperatura  $T_b$ ) e il flusso principale del gas (a temperatura  $T_g$ ) deve esistere un flusso termico:

$$\varphi = k_g(T_g - T_b)$$

tale da ottenere  $T_b > T_{b,max}$ , dove  $T_{b,max}$  è la massima temperatura sopportabile dal materiale nelle condizioni di sforzo che si verificano in esercizio e  $k_g$  è il coefficiente di scambio termico tra gas e parete esterna della pala.

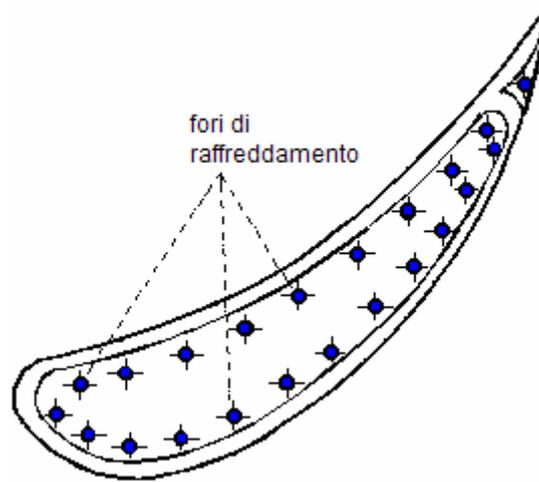


**Figura 17 Schema di raffreddamento convettivo**

I flussi termici scambiati sono ingenti, appare quindi evidente come la portata di fluido refrigerante in una moderna turbina a gas possa costituire una frazione considerevole del flusso principale e quindi abbia una notevole influenza sulla termodinamica del ciclo, come si nota in figura 17 e 18.

Per limitare il più possibile tale portata occorrerà:

- Limitare le superfici da raffreddare. Per fare ciò occorre dividere il salto entalpico della turbina sul minor numero possibile di stadi, cioè realizzare un carico aerodinamico elevatissimo sulle palettature.
- Ottenere la massima efficacia di raffreddamento mediante circuiti molto sofisticati dal punto di vista della capacità di scambio.
- Ridurre lo spessore delle pale, compatibilmente con la resistenza meccanica e con i problemi costruttivi.

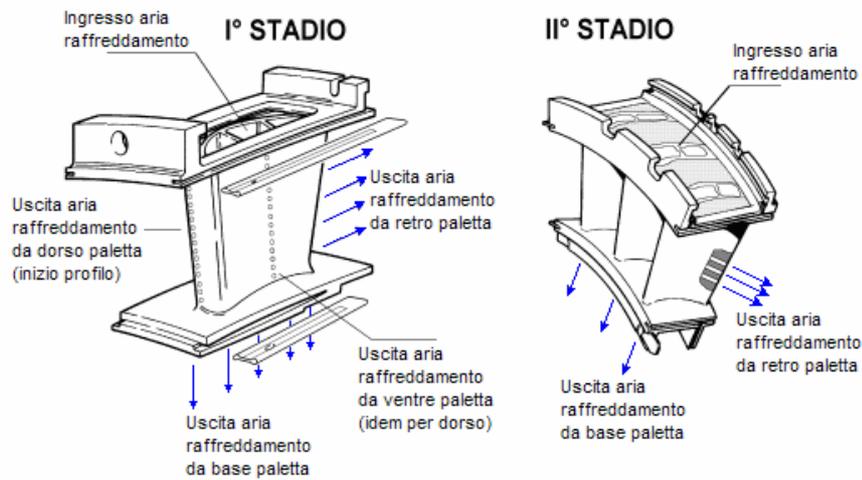


**Figura 18 Sezione pala con raffreddamento convettivo**

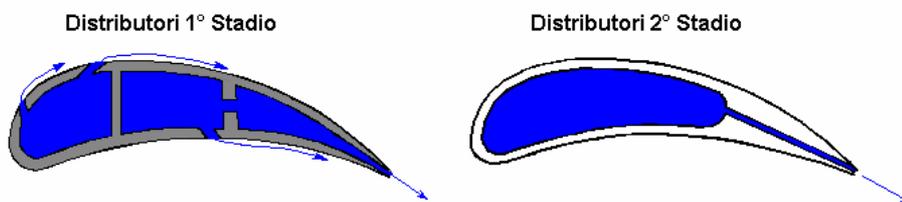
### 2.3.2. Raffreddamento a film

Il raffreddamento a film consiste nel creare un film di fluido a bassa temperatura che agisca come barriera termica tra i gas caldi e la parete metallica della pala.

Il film è generato dall'aria di raffreddamento fatta uscire dalla pala, creando su di essa una sorta di rivestimento fluido termicamente schermante. Il raffreddamento a film richiede una realizzazione della pala ancora più complessa dal punto di vista costruttivo. È necessario realizzare numerosissimi fori di precisione sulla superficie della pala. Inoltre è richiesta una elevata pulizia dell'aria e del combustibile al fine di evitare occlusione dei forellini. Questa tecnologia è intensamente utilizzata soprattutto sul distributore fisso del primo stadio (figura 19).



**Figura 19 Raffreddamento a film nel primo e secondo stadio della turbina**



**Figura 20 Sezione palette con raffreddamento a film**

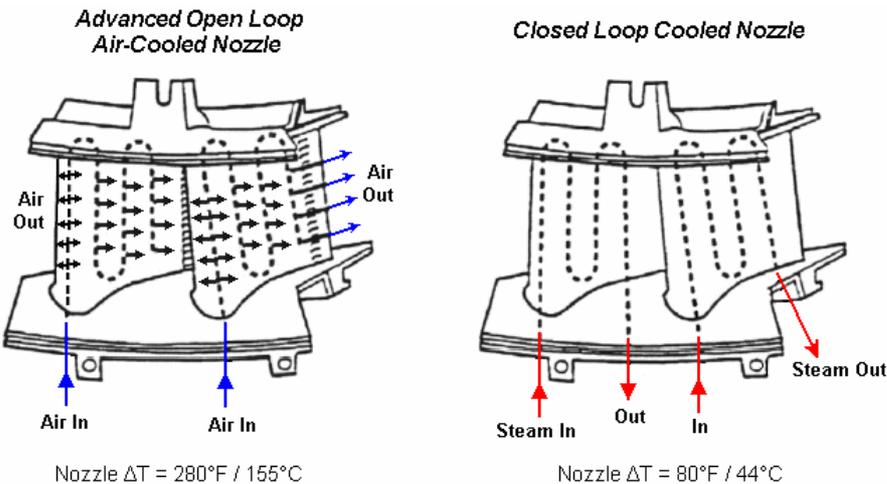
Le palette rotanti sono raffreddate internamente dall'aria di raffreddamento che le percorre radialmente dalla base alla cima del profilo (figura 20). L'aria scorre attraverso una serie di fori di raffreddamento che percorrono le pale in lunghezza, fuoriesce dagli stessi fori all'estremità superiore di ogni pala e si unisce al flusso principale del gas partecipando all'espansione residua.

Ogni pala del primo e del secondo stadio contiene una serie di passaggi longitudinali; l'aria è introdotta attraverso un passaggio alla base dell'incastro a pino rovesciato.

In questi fori l'aria passa a velocità altissima, in tal modo si hanno coefficienti di scambio termico molto elevati, dello stesso ordine di quelli che si hanno sulla superficie esterna, tra gas combusti e profilo della pala (figura 21).

Per quanto riguarda i materiali da impiegare nella realizzazione delle palettature delle turbine a gas, la loro scelta è condizionata principalmente dalla resistenza alle alte temperature, unita alla resistenza all'ossidazione, alla corrosione e allo scorrimento viscoso.

Quindi l'adozione di materiali non metallici può eliminare totalmente o parzialmente i sistemi di raffreddamento delle palette, potendo sopportare temperature operative da 1400°C ad oltre 2000°C.



**Figura 21 Raffreddamento ad anello aperto e chiuso a film**



## CAPITOLO 3

### TBC (Thermal barrier coating)

Le barriere termiche (thermal barrier coating, TBC) sono dei rivestimenti destinati alla protezione di componenti meccanici che operano in ambienti ad elevata temperatura e pressione, generalmente in presenza di agenti corrosivi e quindi particolarmente sensibili al fenomeno della fatica termica.

Le TBC sono state introdotte nell'industria aeronautica e aerospaziale negli anni 50 inizialmente per ricoprire le pareti interne delle camere di combustione delle turbine a gas, poi in un secondo tempo utilizzate anche per rivestirne le palette dei rotori e degli statori. Con l'utilizzo delle TBC in turbina si possono raggiungere temperature dei gas in ingresso più alte, con conseguente aumento del valore di rendimento termico in quanto si ha un minor utilizzo dei sistemi di refrigerazione e i componenti metallici lavorano a temperature inferiori rispetto allo standard (figura 22)

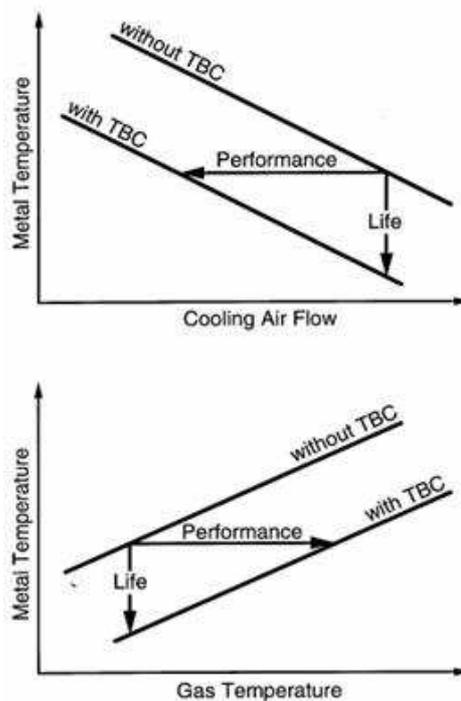


Figura 22 Confronto tra materiali con e senza TBC

I materiali per turbine devono soddisfare i seguenti requisiti:

- Elevata resistenza al creep
- Resistenza all'ossidazione ad alta temperatura
- Buona tenacità a frattura
- Resistenza a fatica termica
- Alta stabilità termica
- Bassa densità
- Buona aderenza al substrato metallico

### 3.1. Struttura e materiali

I quattro livelli che compongono gli attuali sistemi TBC sono fatti di materiali diversi con proprietà e funzioni specifiche (figura 23).

Questi strati sono:

- Substrato metallico della paletta
- Legame bond-coat
- Ossido cresciuto termicamente (TGO)
- Ceramica top-coat

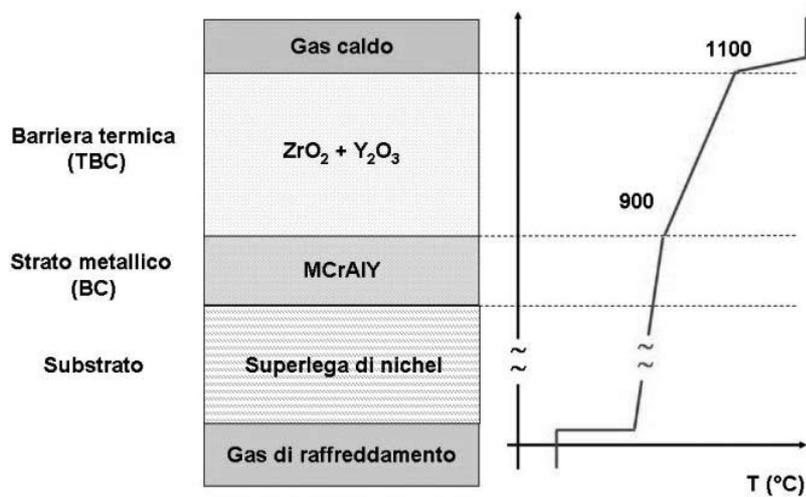


Figura 23 Strati della paletta di una turbina

### 3.1.1. Substrato metallico

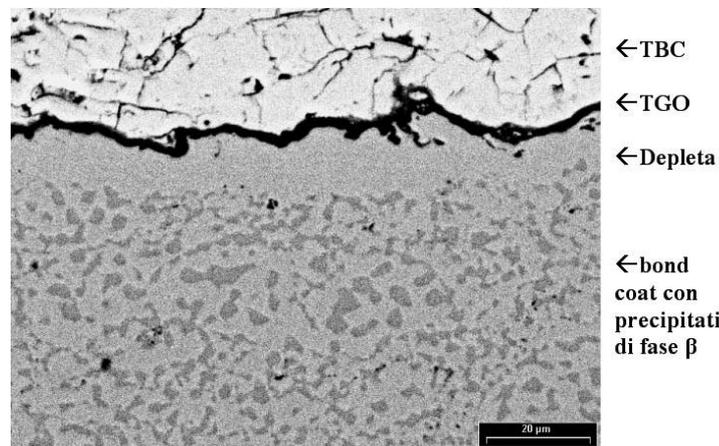
Superlega strutturale a base di nichel o cobalto che hanno buone proprietà meccaniche ma scarsa resistenza all'ossidazione e alla corrosione a caldo.

### 3.1.2. Bond coat e TGO

Il ruolo di questo strato è quello di fornire una protezione contro la corrosione e l'ossidazione del substrato metallico ma anche quello di rendere graduale il passaggio delle caratteristiche meccaniche tra substrato e top coat. Tipicamente il bond coat è in MCrAlY (M per Ni, Co o entrambe) con spessori compresi tra 75-125 $\mu$ m.

I componenti strutturali del bond coat hanno molta influenza sulle proprietà della TBC:

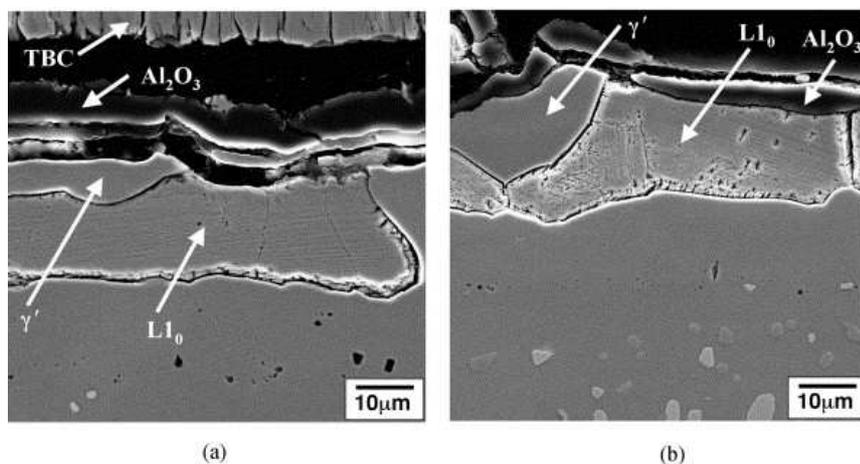
- Leghe a base di nichel consentono di creare fasi ad elevata temperatura di fusione, come la fase  $\gamma$ -Ni<sub>3</sub>Al, e la fase  $\beta$ -NiAl caratterizzata da alta resistenza all'ossidazione.
- Le leghe a base di cobalto risultano avere una resistenza superiore a corrosione rispetto a quelle a base di nichel.
- La presenza di cromo garantisce resistenza a corrosione ad elevate temperature, il suo contenuto è limitato dalla formazione di fasi ricche di esso che porterebbero ad un infragilimento dello strato.
- Il contenuto di Al è pari al 10-12% e contribuisce alla resistenza a ossidazione.
- L'Y è circa 1% e garantisce l'aderenza allo strato di ossido combinandosi con i solfuri evitandone la segregazione sulla superficie dell'ossido stesso. L'ittrio esercita il cosiddetto "pinning", ovvero ha l'abilità di occupare i vuoti di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, agendo quindi sull'adesività dello strato protettivo rallentando la diffusione dell'ossigeno. Inoltre crea ossidi complessi durante la formazione del TGO riducendo anche le tensioni nello strato.



**Figura 24** Strato di allumina compatto (TGO) all'interfaccia tra BC e TBC e conseguente formazione della zona priva di fase  $\beta$  ricca di Al

Il bond coat metallico consiste in una matrice di tipo gamma contenente una fine dispersione di precipitati di fase beta, metastabile, ricca di alluminio. Questa tende a sciogliersi durante l'esposizione a temperatura elevata fornendo l'alluminio necessario alla formazione del sottile strato di ossido protettivo (thermally grown oxide, TGO) all'interfaccia bond coat – top coat (figura 24, 25 e 26).

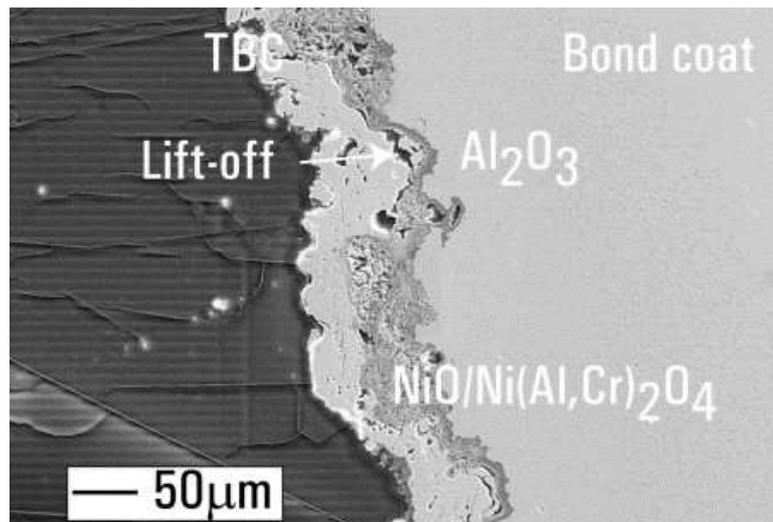
Finchè è disponibile alluminio, il TGO è costituito da allumina compatta e stabile che non altera l'adesione tra i due strati appena menzionati, ma quando il trasporto di alluminio non è più sufficiente a sostenere il processo di ossidazione, inizia la formazione di ossidi misti fragili e porosi con conseguente diminuzione di adesione tra top e bond coat.



**Figura 25** Sezione trasversale di una superlega rivestita con TBC. Si noti la formazione del TGO costituito da uno strato sottile di  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (circa 5 micron) ed uno di  $\text{NiO} / \text{Ni}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ , ossidi di 2O4 (circa 50 micron).

Il contenuto dei modificatori appena descritti è compreso in un intervallo che va dal 0.05% all'1% in peso e la loro influenza è visibile specialmente in condizioni di variazione ciclica della temperatura. Anche la scaglia di ossido che si forma dipende dagli elementi presenti in lega che conferiscono particolari proprietà e modifiche:

- Cambiamento della morfologia dei grani della fase  $\text{Al}_2\text{O}_3$
- Riduzione delle sollecitazioni
- Riduzioni delle segregazioni di zolfo, per unirsi alla superficie di ossido di metallo
- Riduzione della quantità di vuoti sulla superficie substrato-TGO
- Creazione di solfuri stabili



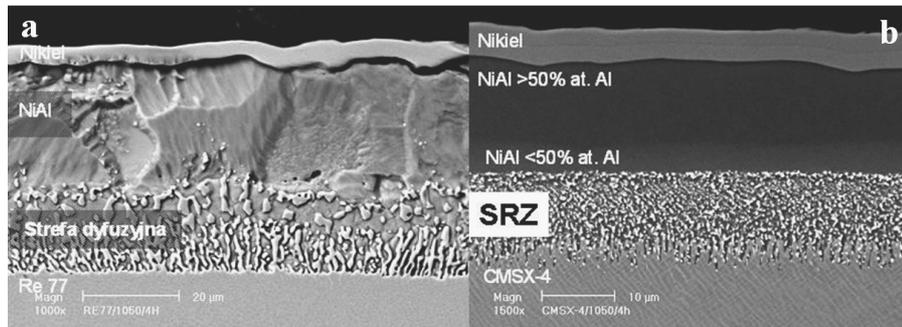
**Figura 26** Sezione trasversale di una superlega rivestita con TBC mostrandone la superficie TBC/TGO/bond-coat. Il TGO consiste in una sottile zona di  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (circa  $5\ \mu\text{m}$ ) ed una spessa zona di  $\text{NiO/Ni(Al, Cr)}_2\text{O}_4$  (circa  $50\ \mu\text{m}$ ). Il distacco (lift-off) si verifica in una “valle” dove si forma l' $\text{Al}_2\text{O}_3$

Un metodo di modifica efficace può essere ottenuto tramite alluminatura dello strato di  $\text{MCrAlY}$ , consentendo di ottenere due strati di copertura. Uno strato esterno composto da circa 25% di alluminio in peso per una maggior resistenza all'ossidazione ed una zona più interna arricchita di carburi di cromo e cobalto per una migliore resistenza a corrosione a caldo.

L'alluminatura, che forma composti intermetallici, si effettua principalmente su nichel, cobalto o titanio. Questi composti sono prodotti derivanti principalmente da polveri o gas e per deposizione, vengono installati sulla superficie di alluminio trattata. Come effetto della diffusione del nichel a cuore o verso l'esterno, uno strato spesso circa 30-50 $\mu\text{m}$ , costituiti da  $\beta\text{-NiAl}$  e  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ , durante il trattamento termico subisce modificazioni nella fase  $\beta\text{-NiAl}$ . Più specificatamente, l'effetto di diffusione out-core del nichel crea zone interne di impoverimento e delle secrezioni di forma allungata arricchite con elementi chimici pesanti come cromo cobalto e tungsteno (figura 27a).

Nelle superleghe a singolo cristallo si crea una zona di reazione secondaria (SRZ) dovuta alla diffusione in-core verso il substrato di alluminio. Questa zona comprende fasi di tipo  $\gamma\text{-Ni}_3\text{Al}$ , e porta ad una degradazione delle proprietà meccaniche (figura 27b).

Nel processo di deposizione di polveri attivate, vengono usati diversi parametri di processo per ottenere rivestimenti di diverso spessore e diversa concentrazione di alluminio a seconda del livello di attività della polvere.



**Figura 27** Microstruttura di uno strato di alluminio in superlega di nichel: a) zona di diffusione transitoria e b) SRZ

Recentemente sono stati studiati anche i metalli nobili come modificatori, tra cui il platino, che, alluminato e trattato termicamente forma delle soluzioni solide di  $PtAl_2$ . L'applicazione del platino trova spazio come rivestimento delle turbine per uso industriale e i suoi vantaggi sono:

- Aumento dell'adesività al substrato per effetto "pinning"
- Diminuzione della tendenza di formare vuoti nella superficie del substrato e modifica della morfologia in questa zona
- Aumenta stabilità substrato rallentando la diffusione out-core e creando prodotti di ossidazione.

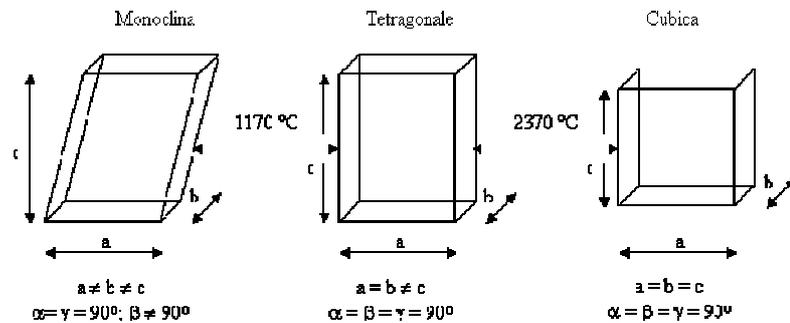
### 3.1.3. Top coat

La funzione primaria di questo strato in ceramica è agire come isolante termico per ridurre il trasferimento di calore al substrato metallico. Il materiale più idoneo per ricoprire questo strato è la zirconia ( $ZrO_2$ ) che ha le seguenti proprietà:

- Stabilità termica
- Bassa conduttività termica
- Aderenza
- Coefficiente di espansione termica affine al substrato
- Resistenza a fatica termica
- Resistenza a erosione
- Tenacità
- Elevata durezza

La zirconia è caratterizzata da tre fasi polimorfe (figura 28):

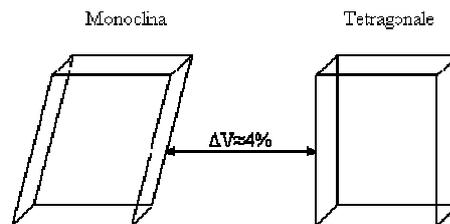
- Da temperatura ambiente a  $1170^\circ C$  monoclinica
- Da  $1170^\circ C$  a  $2370^\circ C$  tetragonale
- Per temperature maggiori di  $2370^\circ C$  cubica



**Figura 28** Trasformazioni della zirconia al variare della temperatura

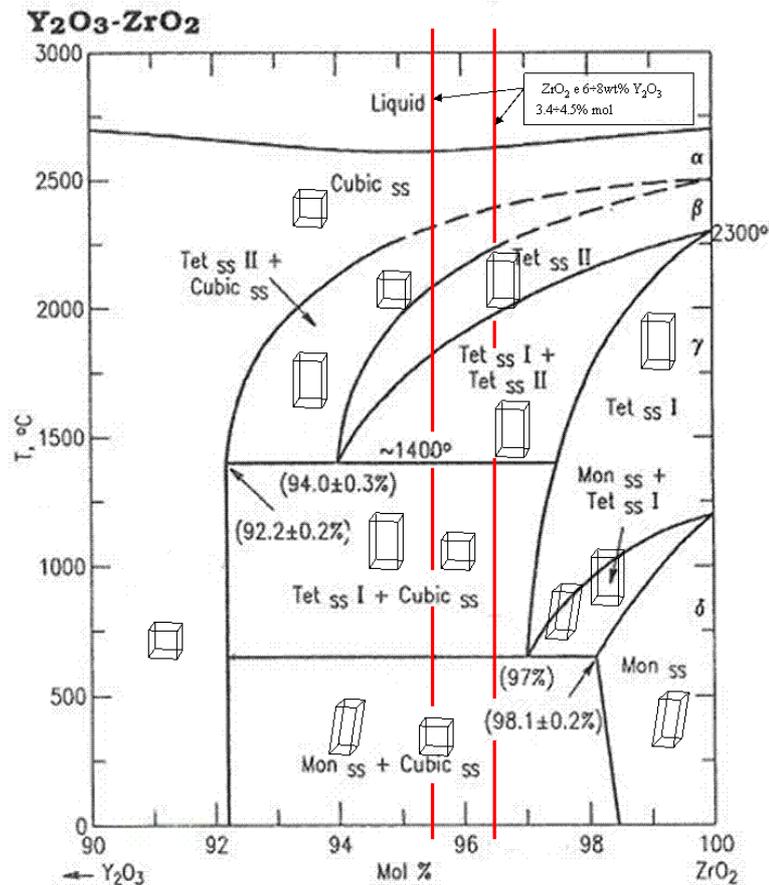
La trasformazione tra fase monoclinica e tetragonale porta un aumento del volume del 4% (figura 29), che è causa di rotture anche catastrofiche perché il passaggio tra le due fasi non è solo indotta dalle elevate temperature ma anche dalle gravose condizioni di sforzo meccanico.

Tale fenomeno porta alla formazione di microcricche e di stress residui che indeboliscono le proprietà meccaniche del materiale promuovendo l'instabilità del sistema bond coat – top coat fino al distacco di quest'ultimo. Dunque un rivestimento di sola zirconia non sarebbe adatto dal momento che le temperature di esercizio sono superiori di 1170°C e durante le fasi di accensione e spegnimento, si compierebbero azioni di espansione e contrazione di volume.



**Figura 29** Variazione di volume al passaggio di fase della zirconia

Per evitare tale fenomeno si ricorre all'aggiunta di alcuni ossidi quali: ossido di calcio, ossido di magnesio e di ittrio. Quest'ultimo è il più utilizzato perché permette di portare il campo di stabilità della fase cubica anche a temperatura ambiente, come di nota in figura 30, mentre ossidi come CaO e MgO tendono a evaporare alle alte temperature.



**Figura 30** Struttura della zirconia in funzione della percentuale di ittrio

Si ottiene quindi un materiale chiamato zirconia parzialmente stabilizzata con ittria (YPSZ) che ha proprietà meccaniche in termini di resistenza meccanica e tenacità migliori rispetto alla zirconia. Anche questo è un materiale nel quale coesistono diverse fasi: a temperatura ambiente si ha la compresenza della fase cubica e tetragonale ed un piccolo contenuto di fase monoclinica. La presenza di grandi quantità di fase monoclinica nel rivestimento è indesiderata per il fenomeno delle cricche al passaggio di fase, ma la quantità inferiore al 3% è utile in quanto promuove un fenomeno di tenacizzazione del materiale. Infatti una modesta quantità di microcricche dovuta alla presenza di una piccola parte di fase monoclinica tende a bloccare lo sviluppo di cricche più grandi dovute allo stress termo-meccanico cui il rivestimento è sottoposto durante la vita operativa. Qualora si formi una cricca, all'apice gli sforzi intensificati permettono il passaggio da tetragonale a monoclinica con conseguente aumento di volume che genera uno stato di compressione evitando al difetto di propagarsi, come si nota in figura 31 sottostante.

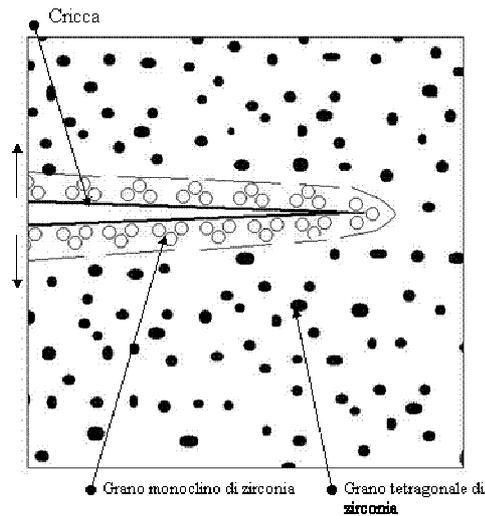


Figura 31 Fenomeno di tenacizzazione della zirconia

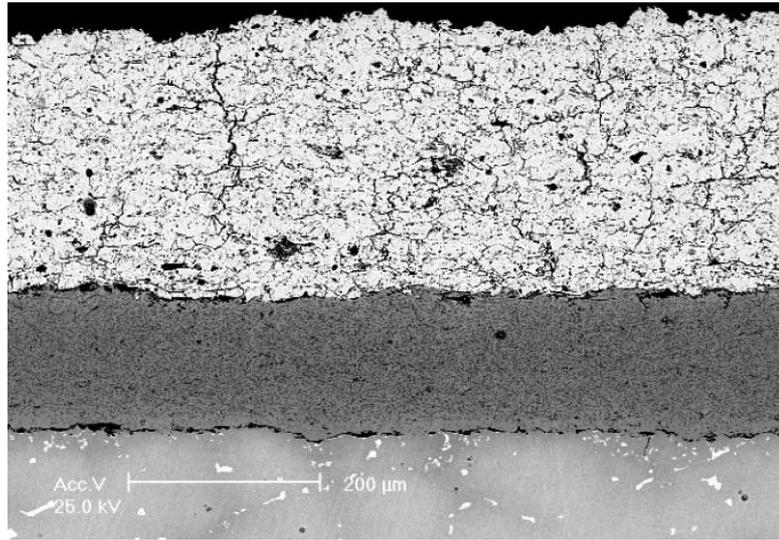
### 3.2. Tecniche di rivestimento

Come visto le TBC sono composte da due strati: uno adesivo antiossidante, il bond coat (MCrAlY) e uno protettivo, il top coat (YPSZ). I due strati vengono depositati sulla superficie da proteggere in due tempi differenti, prima il bond coat e successivamente il top coat. Le tecniche di deposizione sono diverse e vengono scelte in base alla destinazione d'uso degli elementi rivestiti.

Quelle più comuni sono:

- APS (air plasma spray)
- EB-PVD (electron beam physical vapour deposition)

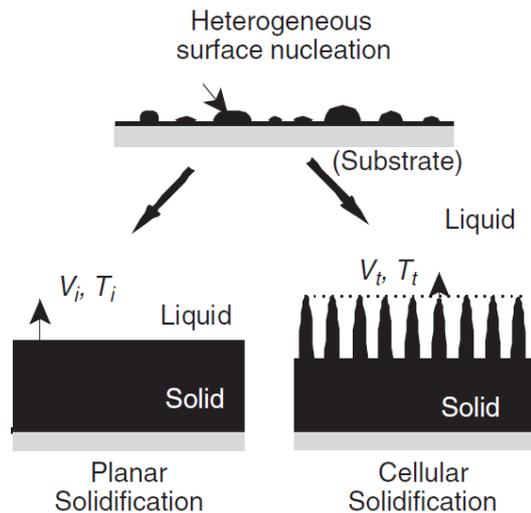
### 3.2.1. Air-plasma-spry



**Figura 32 Tipica struttura ottenuta con processo APS**

Il rivestimento ottenuto con APS mostra una porosità parallela alla superficie del substrato e quindi perpendicolare al gradiente termico, ottenendo così un valore di conducibilità termica molto basso (0.9-1 W/mK). Per contro tale tipo di struttura a bassa porosità offre una resistenza a deformazione inferiore, e quindi minor resistenza ai cicli termici, rispetto ai rivestimenti ottenuti con altri metodi (figura 32). Per questo motivo le TBC ottenute mediante APS vengono utilizzate in turbine a gas per uso terrestre in quanto lavorano a temperature costanti e i costi di installazione devono essere minori possibili.

La solidificazione delle polveri spruzzate con il metodo APS, può essere di due tipi: planare o cellulare (dendritica).



**Figura 33 Schema della morfologia di solidificazione di YSZ su un substrato**

Nel caso della solidificazione planare, è importante la velocità di spostamento dell'interfaccia, essa infatti per essere stabile deve essere superiore alla velocità assoluta di spostamento ( $V_{abs}$ ), in caso contrario la struttura sarà cellulare. La figura 34 mostra le velocità calcolate all'interfaccia in funzione della posizione dell'interfaccia per una zirconia pura bonificata su un substrato di zirconia. Il coefficiente di convezione è determinato dal tipo di struttura e più è elevato maggiore sarà la velocità di interfaccia. Si nota che la velocità di interfaccia è minore di  $0.3\text{m/sec}$  per  $h$  inferiore di  $10^6\text{W/m}^2\text{k}$ . Aumentando  $h$ , ad esempio  $10^7\text{W/m}^2\text{k}$ , aumenta la velocità dell'interfaccia eccetto nella fase iniziale quando lo spessore del solidificato è piccolo. Questo perché in caso di  $h$  molto elevato la resistenza alla rimozione termica è controllata principalmente dalla conduzione di calore attraverso lo strato solido.

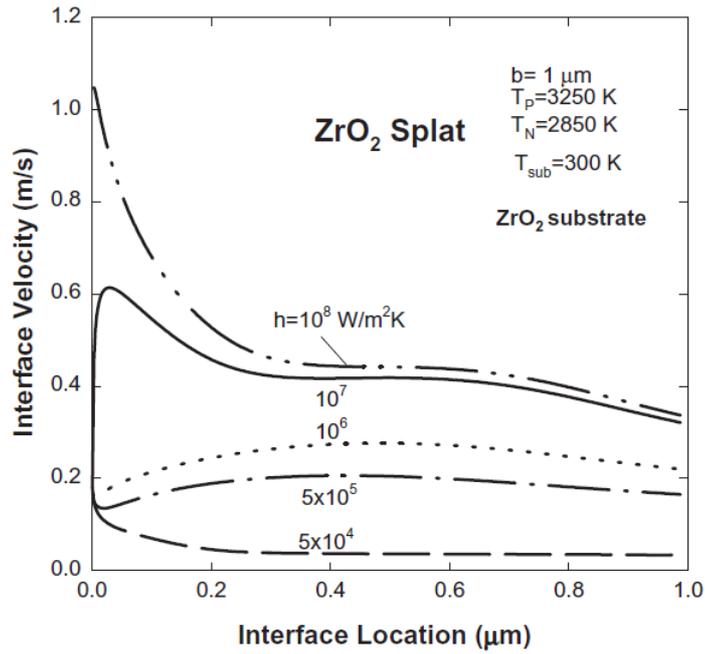


Figura 34 Velocità di avanzamento dell'interfaccia in funzione della sua posizione dalla superficie di contatto

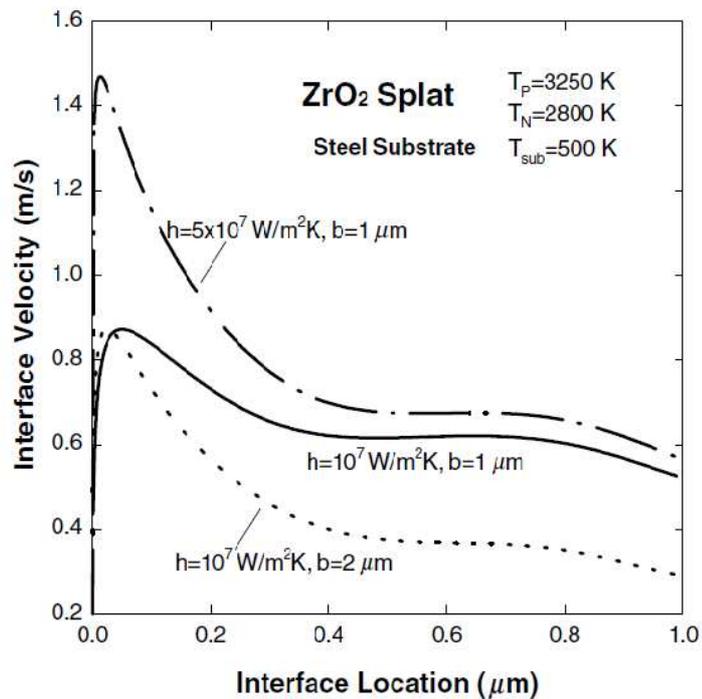


Figura 35 Velocità di avanzamento dell'interfaccia in funzione della sua posizione dalla superficie di contatto su un substrato di acciaio

Si è notato inoltre che durante la solidificazione planare, si sviluppa un gradiente termico positivo verso l'esterno, il calore latente quindi, rilasciato all'interfaccia viene trasportato attraverso il solido, anche se vi è un significativo sottoraffreddamento del fuso. Questo comportamento è abbastanza diverso dalla solidificazione dei metalli dove il calore latente viene trasferito in gran parte al fuso, rappresentato in figura 36.

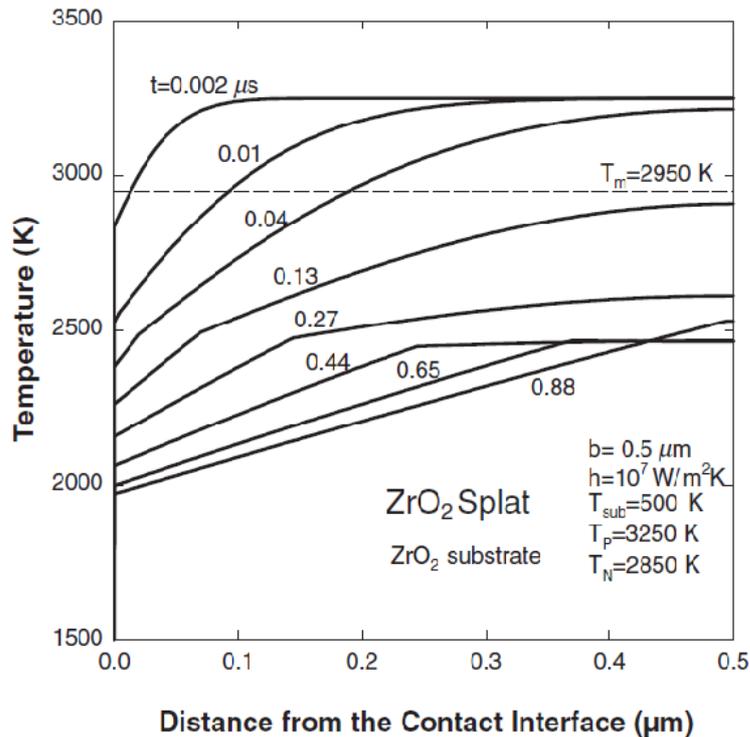


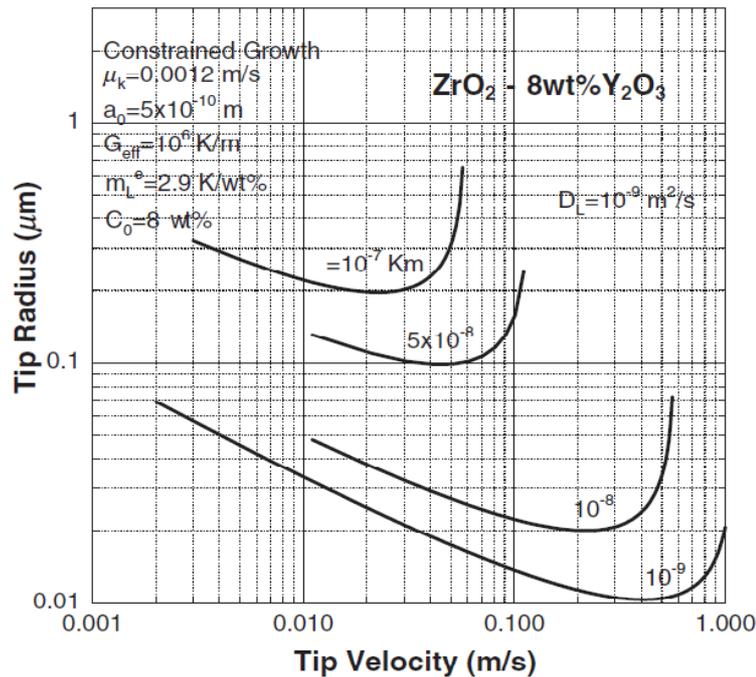
Figura 36 Distribuzione della temperatura su un strato di ZrO<sub>2</sub>

La solidificazione cellulare invece, data dalla crescita di più dendriti, ha dei parametri di processo differenti, valutabile principalmente dal raggio della punta e dall'energia libera. Si può quindi determinare il raggio della punta utilizzando il modello KGT-dendrite che considera una matrice di cellule o dendriti che crescono in un gradiente di temperatura positivo a velocità costante. Il raggio quindi è dato da:

$$R_t = (T / \delta)^{1/2} (m_L \cdot G_C \cdot \xi_C - G_{eff})^{1/2}$$

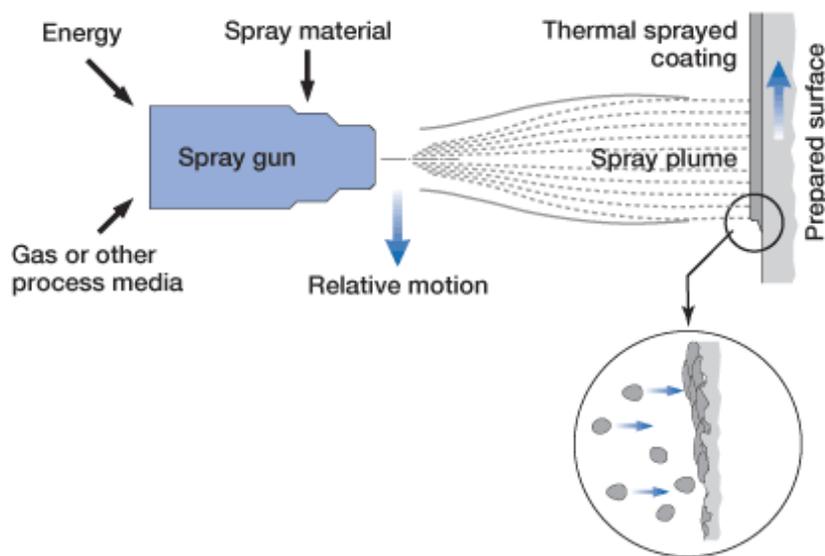
Dove T è una costante di Gibbs-Thomson,  $\delta = 0.02533$  è una costante di stabilità,  $m_L = 2.9\text{K}/\%$ ,  $G_C$  gradiente di composizione sulla punta,  $\xi_C$  una speciale funzione di Trivedi-Kurz e  $G_{eff}$  il gradiente di temperatura effettivo. Il modello suggerisce che la

spaziatura primaria dei rami è circa il doppio del raggio della punta, confrontabile poi sperimentalmente. Per ogni velocità di crescita e gradiente di temperatura si può determinare il raggio della punta, caratterizzato maggiormente dall'influenza di  $T$ , entropia di fusione misurata in  $K \cdot m$ . La figura 37 riporta il raggio di punta in funzione della velocità di punta per vari valori di  $T$ . Al diminuire di  $T$ , il raggio di punta diminuisce. Per  $T=10^8 Km$  il raggio di punta raggiunge valori nell'intervallo 20-60nm, vicino alla velocità assoluta di stabilità.



**Figura 37** Raggio della punta in funzione della velocità di crescita: effetto del coefficiente di Gibbs-Thomson

Solitamente il processo tecnologico APS viene svolto in aria, il materiale da depositare, in genere sotto forma di polvere, liquido o filo e lo si introduce nel getto di plasma, proveniente da una torcia al plasma. Nel getto, dove la temperatura è dell'ordine di 10000 K, il materiale viene fuso e proiettato verso un substrato. Le goccioline fuse quindi, si appiattiscono, solidificano rapidamente e formano un deposito dalla tipica struttura lamellare (figura 38). Le dimensioni delle polveri di partenza hanno un diametro di circa 100 $\mu$ m, le lamelle che si formano invece hanno uno spessore dell'ordine di alcuni micrometri, mentre la dimensione laterale di centinaia di micrometri.



**Figura 38 Schema APS**

Ci sono un gran numero di parametri tecnologici che influenzano l'interazione delle particelle con il getto del plasma e il substrato e quindi la proprietà del deposito. Alcuni di questi parametri sono: il tipo di materie prime, la composizione del plasma, distanza della torcia e suo spostamento, il substrato di raffreddamento.

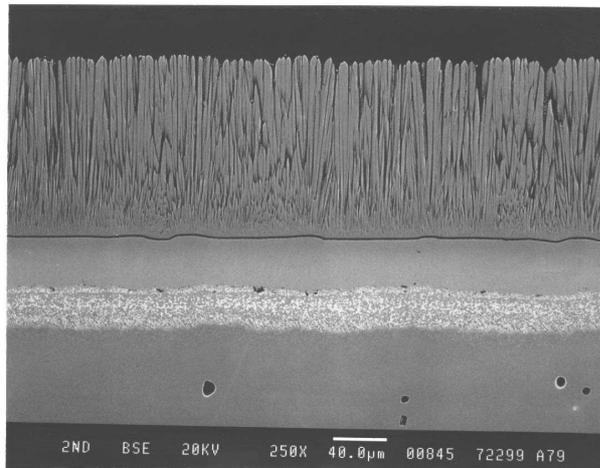
Per quanto riguarda il tipo di polveri di partenza, in generale le specifiche dei produttori di turbine richiedono una quantità di fase monoclinica inferiore al 3% per evitare il passaggio di fase durante il funzionamento ed il raffreddamento e comunque per favorire la tenacizzazione. Inoltre sono richiesti valori di alta porosità del top coat ceramico per ottenere un incremento della fatica termica. Si possono quindi classificare le TBC in base allo spessore del rivestimento esterno, si può definire TBC sottile (tTBC) un ricoprimento con uno spessore nel range di 200-800 $\mu\text{m}$ , mentre una TBC spessa (TTBC) può essere definita come un ricoprimento con uno spessore maggiore di 800 $\mu\text{m}$  e compreso generalmente tra 1.5-2mm.

Per quanto riguarda il plasma invece, l'angolo di deposizione della torcia e l'entalpia del plasma sono parametri fondamentali perché determinano la porosità e quindi le prestazioni delle barriere termiche.



**Figura 39 Metodo APS**

### 3.2.2. Electron-beam-physically-vapour-deposition



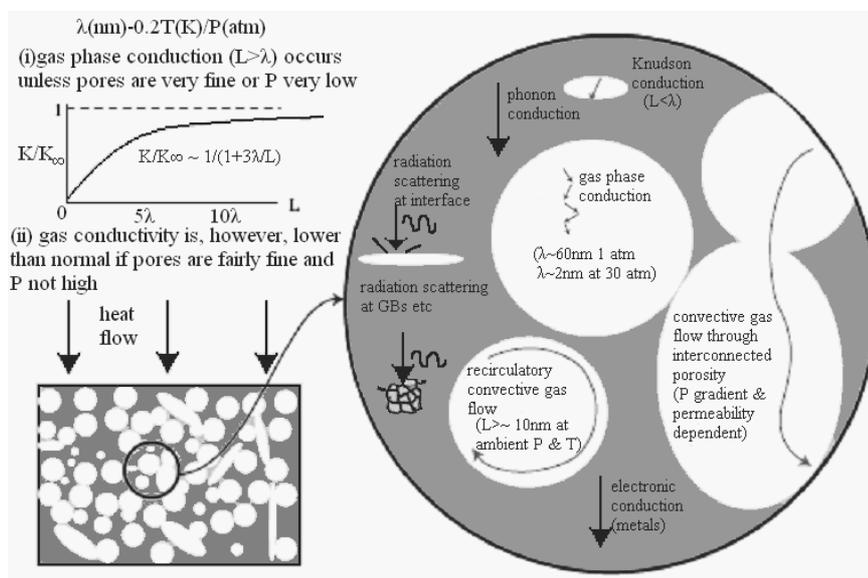
**Figura 40 Tipica struttura colonnare ottenuta con EBPVD**

Alla fine del 1970 nascevano i primi rivestimenti con il metodo EBPVD ma soffrivano di scarsa riproducibilità dovuta alle piccole differenze tra le polveri e nei parametri di lavorazione. A metà decennio i problemi di riproducibilità furono risolti, stabilendo certi criteri come ad esempio: lo spessore della TBC deve essere composto da due strati,

uno di 50-150 $\mu\text{m}$  (bond coat) e uno di 100-125 $\mu\text{m}$  (top coat), con una percentuale di ittrio nella zirconia di circa 7-8%.

Il rivestimento ottenuto con EB-PVD si caratterizza per la struttura colonnare, tale tipo di morfologia conferisce alla TBC una maggior resistenza a deformazione e ai cicli termici (figura 40). Tutto ciò è dovuto al tipo di porosità che si viene a formare durante il ciclo di deposizione, per contro tale porosità causa un elevato valore di conducibilità termica (1.8-2 W/mK). La crescita dei grani colonnari di fatto con pochi vincoli meccanici reciproci, permette al rivestimento di assecondare la dilatazione del bond coat e del substrato senza peraltro che siano generate al suo interno sollecitazioni di notevole entità. Le barriere termiche create con questa tecnica sono meno permeabili agli agenti ossidanti/corrosivi che danno luogo ad una scaglia di allumina all'interfaccia bond e top coat la cui crescita riduce l'ancoraggio meccanico della TBC fino al distacco della stessa.

I pori in alta concentrazione a contatto con i gas caldi della turbina, possono condurre calore per via della loro caratteristica struttura. La conduzione nei gas è quindi caratterizzata dal numero e dimensione dei pori, che determina la conducibilità essendo legata al cammino libero medio  $\lambda$ , che a sua volta è funzione di temperatura e pressione, come schematizzato nella figura 41 sottostante.



**Figura 41 Meccanismo di trasferimento del calore nei materiali porosi**

Poiché lo spessore dei pori  $L$ , è paragonabile al cammino libero medio delle molecole di gas a pressione atmosferica, la convezione può essere trascurata e la conducibilità termica del gas,  $k_{gas}$  può essere stimata attraverso una semplice espressione analitica:

$$k_{gas} = \frac{k_{gas}^0}{1 + BP/(LP)}$$

dove  $k_{gas}^0$  è la conducibilità normale del gas alla temperatura interessata,  $P$  è la pressione in Pa,  $T$  è la temperatura in K e  $B$  una costante con valore  $2.5 \text{ Pa m K}^{-1}$ .

A temperatura e pressione ambiente  $\lambda$  ha un valore di circa  $60 \text{ nm}$ , scendendo a  $2 \text{ nm}$  a  $30 \text{ atm}$ , e risalendo a  $0.4 \mu\text{m}$  a  $1727^\circ\text{C}$ . La conducibilità del gas all'interno del poro è vicino a quello del gas libero ( $k_{air} = 0.025 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) a condizione che le dimensioni del poro siano molto più grandi rispetto al cammino libero medio ( $L > 10\lambda$ ). Tuttavia, la conducibilità del gas scende sotto il valore del gas libero se la struttura dei pori è più fine quindi  $L < \lambda$ . Anche strutture particolarmente fini ( $L < 1 \mu\text{m}$ ) possono però portare a conducibilità significativamente inferiori a quella del gas libero.

Per quanto riguarda la struttura microscopica, possiamo affermare che la conduttività non dipende dagli elettroni, ma da fononi e fotoni. Il contributo di conducibilità termica di vibrazione del reticolo, ovvero i fononi, è data da:

$$k_p = \frac{1}{3} \int C_v \rho v l_p$$

dove  $C_v$  è il calore specifico,  $\rho$  la densità,  $v$  la velocità del fonone e  $l_p$  il cammino libero medio.

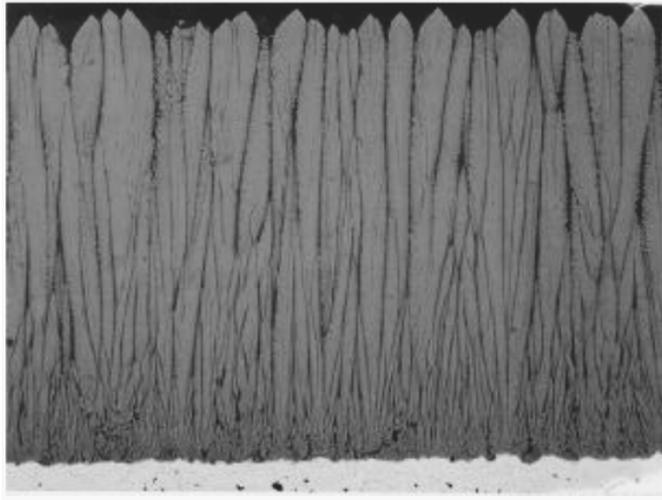
Invece il contributo di conduzione di radiazioni ad alte temperature, noto come trasporto di fotoni, è dato da:

$$k_r = \frac{16}{3} \delta n^2 T^3 l_r$$

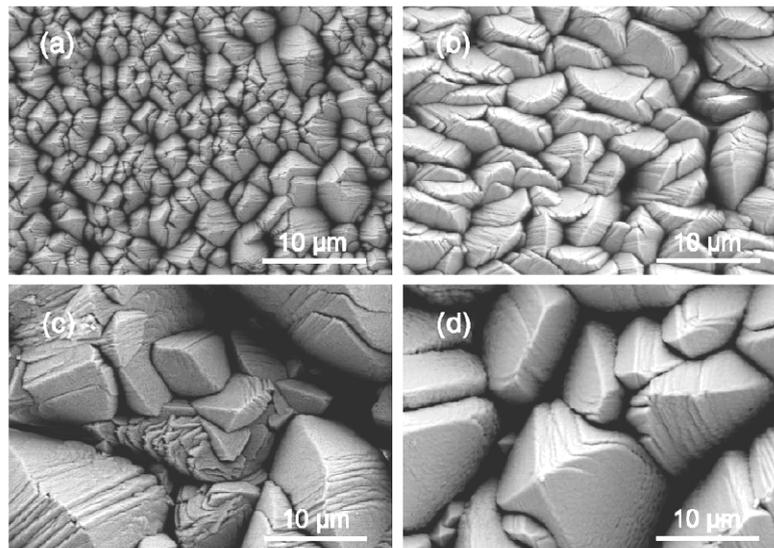
Dove  $k_r$  è la conducibilità termica dovuta alla radiazione,  $\delta$  è la costante di Stefan-Boltzman,  $n$  è l'indice di rifrazione,  $T$  è la temperatura assoluta e  $l_r$  è il cammino libero medio dei fotoni.

In totale, la conducibilità termica teorica della zirconia è basata sulla somma di questi due termini:

$$k = k_p + k_r$$



**Figura 42** Micrografia SEM di una TBC in EBPVD

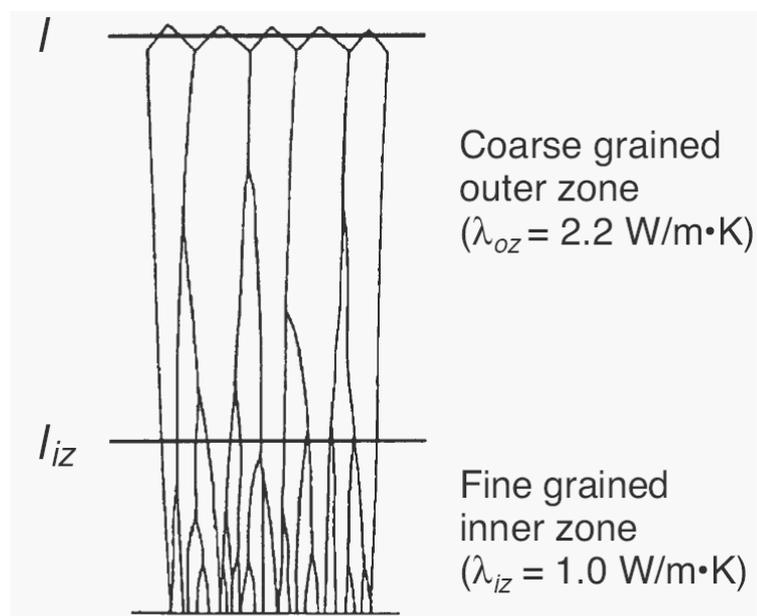


**Figura 43** Micrografie SEM di una TBC in EBPVD con rivestimento in PYSZ di diverso spessore: a) 50 μm, b) 130 μm, c) 280 μm, d) 350 μm

Le quattro diverse strutture rappresentate in figura 34, sono differenti per porosità e canali, determinano lo spessore del rivestimento e quindi la conduttività termica. In generale, i pori colonnari che giacciono paralleli al flusso di calore, hanno una minor resistenza al trasferimento termico rispetto ai pori perpendicolari.

Sono stati sviluppati diversi metodi per ridurre la conducibilità termica nelle TBC di tipo EBPVD, tra cui uno consiste nella sovrapposizione di più strati. Il risultato è stato

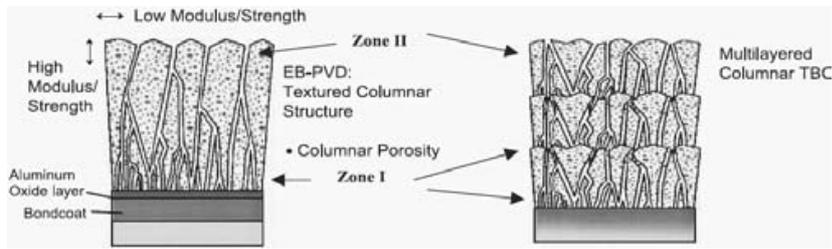
suggerito grazie alla particolare struttura della barriera: vicino all'interfaccia del substrato e all'esterno, il comportamento della conducibilità varia molto. Questo modello è basato sul fatto che i rivestimenti ceramici formati con la tecnica EBPVD sono caratterizzati da una microstruttura colonnare con una densità granulometrica diversa in funzione dello spessore del rivestimento. Quindi il rivestimento può essere considerato come formato da due strati, uno a grana sottile (parte superiore) e uno a grana grossolana (parte inferiore). La conducibilità termica della parte interna è molto inferiore rispetto alla zona esterna, come si vede in figura 44 sottostante.



**Figura 44** Modella a due zone per spiegare l'aumento di conducibilità termica con rivestimenti YSZ in EBPVD

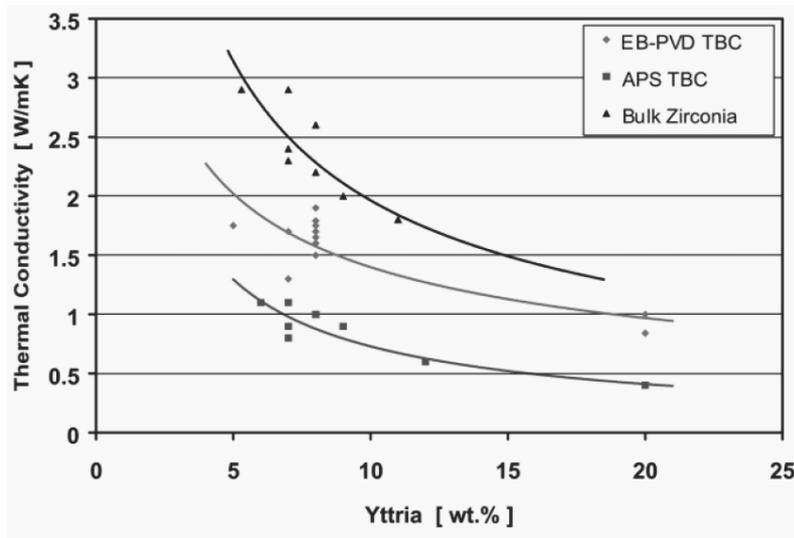
La struttura di partenza in questo caso può essere divisa in due layer: quello più esterno di conducibilità 2.5W/mK e quello più interno di conducibilità 0.5W/mK. La conducibilità della zona interna che è inferiore rispetto all'esterna è da attribuire alla maggiore densità del grano di confine, e quindi ai fononi. Aumentando lo spessore, la struttura è formata da spesse colonne prevalentemente allineate e perpendicolari al piano del substrato, e da una diminuzione del numero di confini colonnari obliqui (figura 45). I pori allungati però non sono efficaci nel ridurre il trasferimento di calore, ma alternando la

macrostruttura con diverse densità e porosità, è possibile ridurre la conducibilità termica grazie alla notevole diminuzione di dispersione di fononi e al trasporto di fotoni.



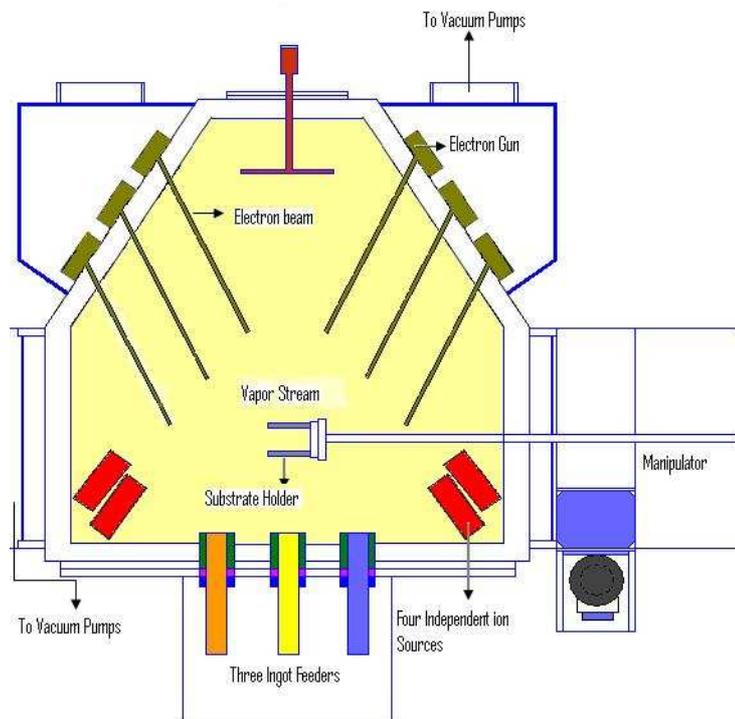
**Figura 45** Schema illustrante: a) microstruttura colonnare standard tipica e b) modifica microstruttura colonnare con più interfacce

Un'altra soluzione può essere caratterizzata dall'aggiunta di ittrio in soluzione della TBC. Come si può notare dal grafico in figura 46, gli effetti migliori si hanno sulle TBC del tipo EBPVD grazie alla loro particolare struttura colonnare rispetto a quella lamellare del tipo APS. L'aggiunta di ittrio determina delle modifiche all'interno della struttura reticolare, accorciando il percorso degli atomi e aumentando la dispersione dei fononi.



**Figura 46** Conducibilità termica nel rivestimento in zirconia in funzione del contenuto di ossido di ittrio

Un sistema EBPVD, è costituito da una camera di deposizione depressurizzata (0.01 Pa) con dei cannoni elettronici ciascuno con una potenza da decine a centinaia di kW. Il materiale da evaporare è sotto forma di lingotti, ed i fasci elettronici, che possono essere generati tramite emissione termoionica, vengono accelerati ad alta energia cinetica e focalizzati verso il lingotto. La temperatura delle superficie del lingotto aumenta causando la formazione di un liquido fuso e il materiale evapora sotto vuoto. Il lingotto è racchiuso in un crogiuolo di rame, che viene raffreddato da un sistema di circolazione d'acqua. Questi composti sono depositati per evaporazione diretta, cioè evaporano nel vuoto colpiti dal fascio focalizzato di elettroni ad alta energia ed i vapori sono condensati direttamente sul substrato. Di solito durante la fase di evaporazione i lingotti possono subire delle alterazioni. Alcuni ossidi refrattari e carburi, subiscono durante la loro evaporazione una stechiometria diversa dal materiale iniziale. Mentre carburi come carburo di titanio e boruri come boruro di zirconio possono evaporare senza subire decomposizione in fase vapore. Invece alcuni carburi refrattari come carburo di silicio e carburo di tungsteno, decomposti in seguito a riscaldamento, hanno volatilità differenti e possono essere depositati nel substrato mediante evaporazione reattiva.



**Figura 47 Schema EBPVD**

Questo procedimento prevede che il metallo sia evaporato dal fascio di elettroni e i vapori reagiscono col gas in prossimità del supporto a formare un film. Il substrato su cui la deposizione del film si svolge è pulita e fissata all'albero manipolatore. L'albero si muove in modo da regolare la distanza tra la fonte di lingotto e il substrato, inoltre ruota anche il substrato a una certa velocità in modo che il film sia uniforme.

Quando avviene la reazione di deposizione, sulla superficie del substrato caldo i film possono sviluppare una tensione interna a trazione causata dalla mancata corrispondenza del coefficiente di espansione termica tra substrato e film. La velocità di deposizione in questo processo può variare molto, da 1nm a pochi micrometri al minuto. Inoltre l'efficienza di utilizzo del materiale è elevata rispetto ad altri metodi e il processo offre un controllo strutturale e morfologico del film.

### **3.3. Fallimento delle TBC**

La combinazione dei vari strati che compongono il TBC e le condizioni di esercizio impegnative, fanno di questo rivestimento un sistema molto complesso. Anche se il numero di applicazioni sono aumentate molto negli ultimi dieci anni, il fallimento del TBC durante le condizioni di servizio, è ancora una preoccupazione dato che può esporre pericolosamente il metallo del substrato ai gas caldi di combustione. I fattori che sono responsabili del possibile fallimento del TBC sono numerosi ma i più importanti sono:

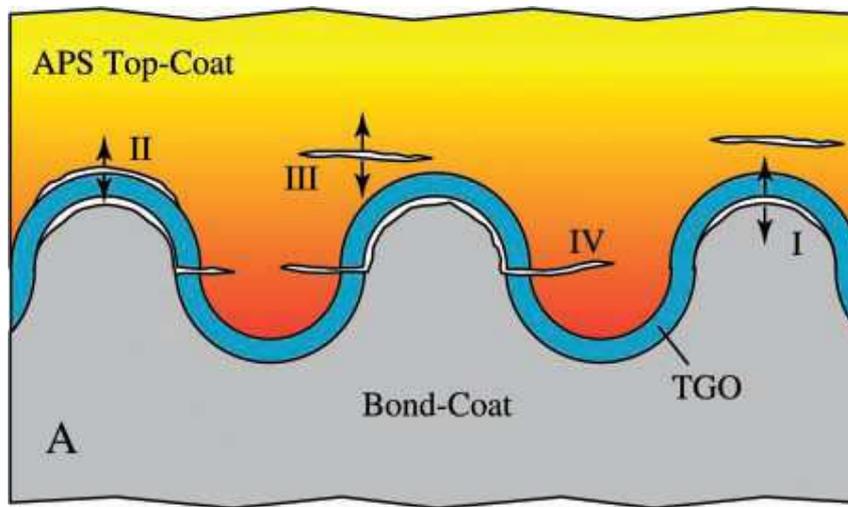
- Mancata corrispondenza di dilatazione termica tra gli strati
- Ossidazione del metallo
- Trasformazioni microstrutturali

Una comprensione di base dei meccanismi di guasto del TBC deve ancora essere acquisita, in modo da poter raggiungere il loro pieno potenziale e quindi permettere di resistere per tutta la vita del componente. La complessità e la diversità tra queste barriere termiche, compresa la gravità delle condizioni di funzionamento, contribuiscono a rendere questo compito impegnativo.

Di seguito sono riportati fattori principali di fallimento con i due tipi di deposizione:

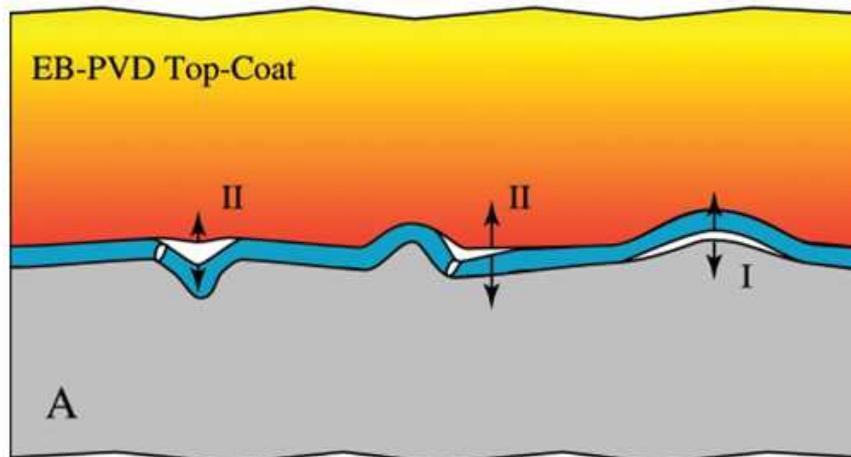
Con la tecnica APS i meccanismi possono essere quattro: separazione bond-coat TGO (I); separazione top-coat TGO (II); cricche causate dalla natura ondulata del materiale

depositato che porta a tensioni di trazione nelle creste e compressione nelle valli (III, IV). (Figura di seguito).



**Figura 48 Meccanismi di fallimento con deposizione APS**

Con la tecnica EBPVD invece, i meccanismi di fallimento sono due: separazione bond-coat TGO (I); separazione top-coat TGO (II). (Figura 49 di sottostante).



**Figura 49 Meccanismi di fallimento con deposizione EBPVD**

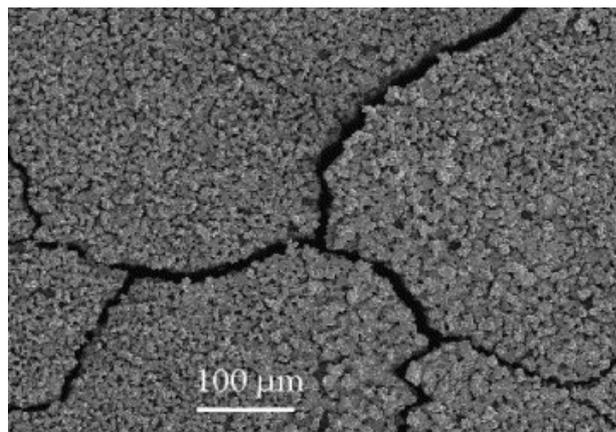


## CAPITOLO 4

### Applicazioni delle TBC

I rivestimenti ceramici con funzione di barriere termiche sono ormai ampiamente utilizzati per proteggere le parti calde di turbine a gas per uso industriale, aeronautico e terrestre. In particolare, i componenti meno soggetti a sollecitazioni meccaniche (camera di combustione e tronchi unione) sono protetti con YPSZ depositata con APS di spessore dell'ordine di 350-500 $\mu\text{m}$ , mentre per i componenti più critici da un punto di vista meccanico (pale statori che e rotoriche) limitatamente a turbine a gas di piccola e media taglia per impieghi aeronautici e terrestri vengono utilizzati rivestimenti di YPSZ spessi circa 200 $\mu\text{m}$  depositati con la tecnica EB-PVD. Anche in campo automobilistico iniziano ad essere utilizzate TBC in zirconia parzialmente stabilizzata con ittria, depositate mediante APS per la protezione delle teste dei pistoni dei motori diesel.

Qualsiasi sia l'utilizzo, l'esposizione ad elevate temperature tipiche dei gas caldi da luogo a fenomeni di sinterizzazione delle TBC portando via via ad una crescente rete di microcricche (figura 50). Gli effetti più evidenti di questo fenomeno sono in generale l'incremento di conducibilità e diffusività termica, del modulo elastico e della durezza, principalmente nelle TBC depositate con APS. Per monitorare lo stato e l'efficienza delle barriere termiche, nonché le loro prestazioni e resistenza, vengono effettuate misure di diffusività, erosione, porosità e shock termici.

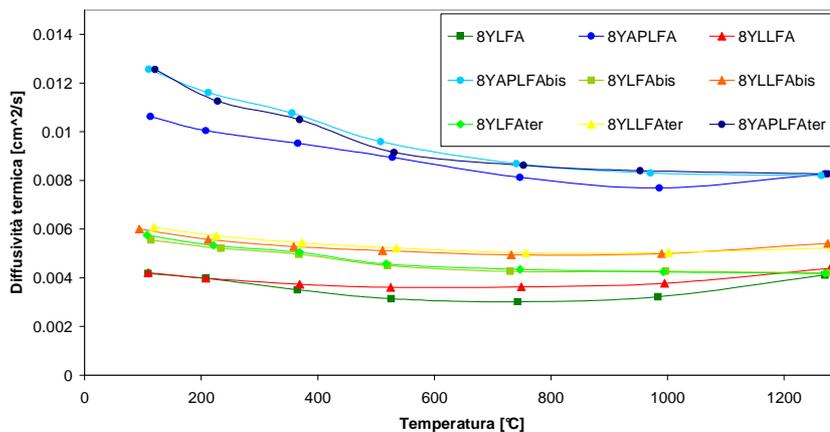


**Figura 50** Fessurazioni da ritiro in una TBC sottoposta a ciclaggio termico

#### 4.1. Misure di diffusività termica

Poiché le tecniche per la misura della conducibilità termica “k”, richiedono tempi di misura molto lunghi, spesso si ricorre alla misura della diffusività termica  $\alpha$ . I due parametri sono legati dalla relazione:  $\alpha = k/\rho C_s$ , dove  $\rho$  e  $C_s$  sono rispettivamente la densità e il calore specifico e grazie alla conoscenza del coefficiente di dilatazione termica è possibile risalire alla conducibilità.

Le tecniche più utilizzate a questo scopo sono quelle foto termiche e prima di tutte la metodologia Laser Flash. La caratteristica comune a tutte queste tecniche è la generazione di un transitorio termico in un campo mediante una sorgente luminosa (tipicamente un laser) dove il transitorio è poi seguito sulla superficie del campione stesso mediante un rilevatore di temperatura (figura 51). Mediante l’analisi di immagine in microscopia ottica e elettronica a scansione è stato possibile correlare le variazioni riscontrate di diffusività termica con la diminuzione di porosità nelle TBC, ciò ha permesso di mettere in luce i processi di sinterizzazione.



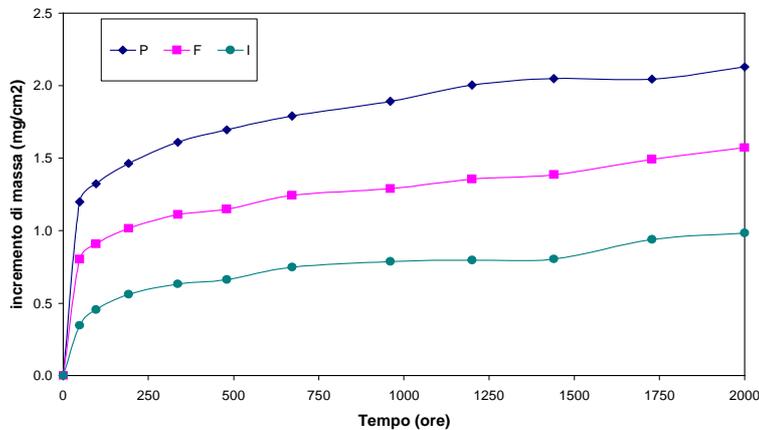
**Figura 51 1 Andamento della diffusività termica per tre campioni di YPSZ nella condizione tal quale (8YLFA) infiltrato con fosfati di alluminio (8YAPLFA) e sigillato superficialmente con laser (8YLLFA). Si osservi per tutti i campioni l’incremento di diffusività**

## 4.2. Prove di corrosione ad alta temperatura

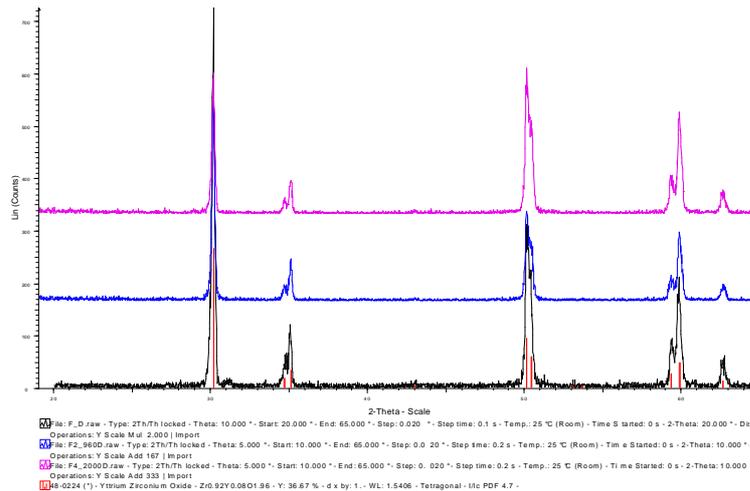
Ai fini di valutare l'effettiva stabilità delle TBC in termini di mescolamento dell'ittria dal reticolo della zirconia e sua trasformazione di fase, viene effettuata una prova di corrosione in presenza di solfati di sodio. La CESI adotta una sua metodologia per le prove di dean test che consiste in:

- Permanenza dei campioni a 900°C per 48 ore in presenza di solfati di sodio
- Raffreddamento di circa un ora fino a temperatura ambiente
- Ripetizione della prova per una durata totale di 2000 ore

Circa ogni 500 ore un campione viene estratto dal forno pesato, sezionato, osservato a microscopio e sottoposto a misure di diffrazione X per verificare la stabilità della fase tetragonale con l'esposizione agli agenti corrosivi (figure 52 e 53). Dalla figura si nota che il rivestimento infiltrato in allumina (serie I) esibisce il minor incremento in peso. Il rivestimento con struttura pseudo-colonnare (serie P) esibisce il maggior incremento proprio per il maggior numero di vie preferenziali ai processi di ossido-corrosione del bond coat rispetto alle TBC convenzionali (serie F).



**Figura 52 Incremento del peso in funzione della permanenza in atmosfera corrosiva per le tre tipologie di barriera termica testate**



**Figura 53 Spettri di diffrazione dei campioni della serie F. Lo spettro nero è del campione tal quale, quelli blu e magenta si riferiscono rispettivamente al campione dopo 960 ore e dopo 2000 ore di prova. Le linee rosse indicano i picchi della fase tetragonale con composizione  $Zr_{0.92}Y_{0.08}O_{1.96}$**

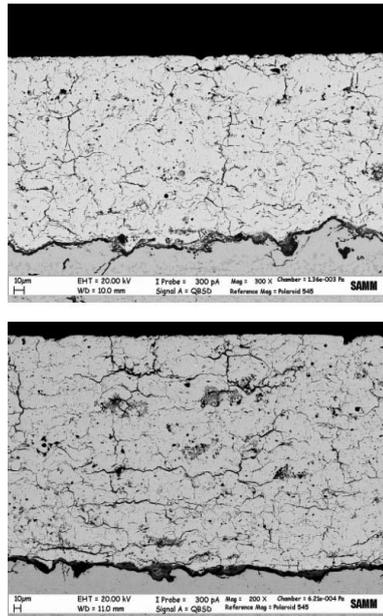
### 4.3. Resistenza a ciclaggio e shock termico

La resistenza a ciclaggio e shock termico è sicuramente uno dei parametri più importanti e critici per la valutazione della qualità delle TBC.

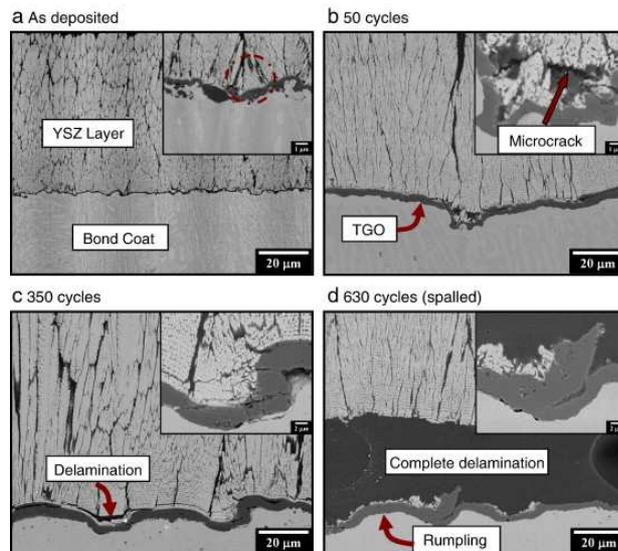
In generale relativamente alla resistenza termica possono essere individuate due categorie differenti di prove: quelle nelle quali il campione non è soggetto per tutta la durata della prova a gradiente termico significativo, e quelle nelle quali è sempre presente un gradiente nello spessore. In ognuna di queste due prove possono essere individuate diverse categorie in funzione alla velocità di salita e discesa della rampe di temperatura. Quando queste velocità sono estremamente elevate si parla di prove di shock termico, mentre negli altri casi si parla di ciclaggio termico. La scelta di una specifica tipologia di prova è estremamente legata al tipo di approccio alla problematica della resistenza termica dei rivestimenti.

Una metodologia TCF (thermal cycle fatigue, figura 54) viene denominata “1000°C, short soak cycles” e consiste nelle seguenti fasi:

- Riscaldamento rapido dei provini a circa 1000°C
- Mantenimento a tale temperatura per 5 minuti
- Raffreddamento veloce fino a temperatura ambiente
- Mantenimento a temperatura ambiente per 5 minuti

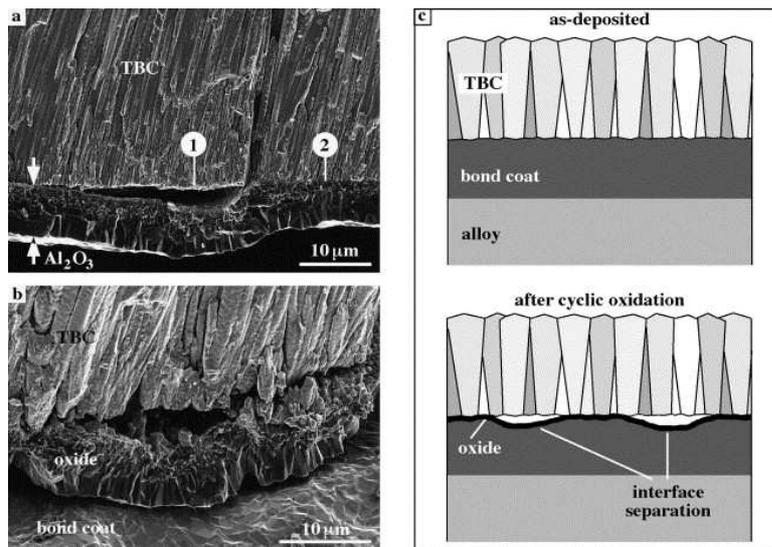


**Figura 54** Confronto tra la cricatura dello strato ceramico di campioni della serie 1000°C: dopo esposizione per 126h (sopra) e per 2000h (sotto). Da notare l'aumento delle cricche parallele all'interfaccia



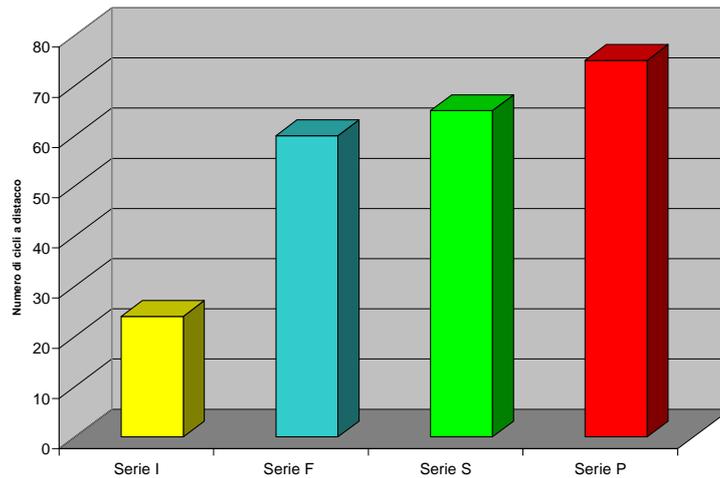
**Figura 55** Evoluzione del TGO di un rivestimento depositato su una superficie irruvidita, con una velocità di rotazione di 6 rpm. in a) si vede lo strato depositato. In b) si possono notare delle microfessure nell'interfaccia TBC-TGO, formatesi dove erano presenti profonde “pieghe” nel cappotto. In c) queste microfessure sviluppano una delaminazione secondo zone ad alta porosità. In d) si nota la delaminazione completa quindi la formazione di una crepa tra bond-coat e TGO

Un altro criterio, di tipo comparativo, stabilisce una classifica di merito in funzione del numero di cicli termici necessari per avere lo scollamento della TBC su un'area pari ad una percentuale variabile. Anche sulle temperature e le rampe di salita e discesa si trovano in letteratura valori sensibilmente diversi tra loro. Ulteriori differenze derivano dal sistema di riscaldamento utilizzato che può variare da un forno convenzionale ad una lancia ossiacetilenica o un fascio laser di potenza.



**Figura 56 a) e b) sono esempi di separazione osservata all'interfaccia tra una TBC in EB-PVD e l'allumina cresciuta termicamente dopo l'ossidazione ciclica a 1150 ° C. In c) si nota la rappresentazione schematica della separazione dell'interfaccia a seguito della deformazione della superficie del bond-coat dopo ossidazione ciclica**

Nella figura sottostante si può notare il numero di cicli a distacco parziale della TBC per quattro serie testate. La serie P, con rivestimento pseudo-colonnare, ha fornito i risultati migliori, seguita poi dalla serie S e F, rispettivamente TBC ottenute partendo da polveri sferoidali, e tradizionali. La serie I invece, con rivestimento infiltrato, ha dato i risultati più deludenti.



**Figura 57 . Numero di cicli al distacco (anche parziale) della TBC per la quattro serie testate. La serie S si riferisce a TBC ottenute a partire da polveri sferoidali**

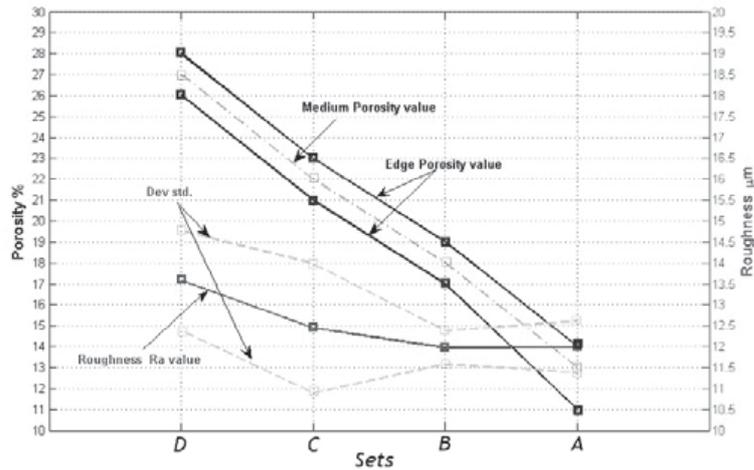
#### 4.4. Misure di porosità

La microstruttura e la porosità dei diversi ricoprimenti vengono valutate tramite l'analisi metallografica per via ottica (diffrazione di raggi X) ed è strettamente collegata all'entalpia del plasma in una deposizione di tipo APS ed alla rugosità. La porosità infatti diminuisce all'aumentare della potenza del plasma nella torcia: i pori diminuiscono per numero e dimensioni. Consideriamo ora quattro differenti tipi di TBC preparate con la tecnica APS con diverso tipo di deposizione:

- Set A: massimo livello di entalpia
- Set B: livello di entalpia alto
- Set C: livello di entalpia basso
- Set D: minimo livello di entalpia

Questo ha determinato una porosità differente nei quattro set, compreso tra il 12.5% e il 27% rispettivamente nel set A e D. La variazione di porosità rispetto alla potenza del plasma utilizzata nei vari set di parametri risulta essere pressoché lineare, mentre la rugosità ha un andamento asintotico che tende ad un valore di circa 12 $\mu$ m, come si nota in figura 58.

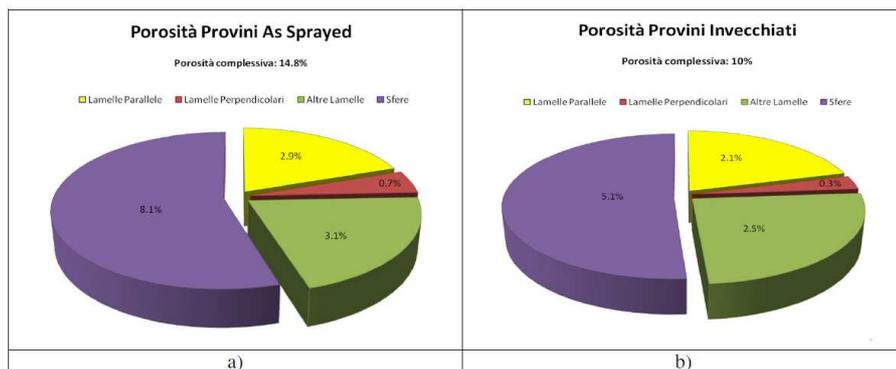
Per cui la rugosità superficiale della TBC può essere solo qualitativamente un'indicazione della porosità e comunque, per porosità della TBC basse, il valore di rugosità cambia di poco.



**Figura 58** Correlazione tra il parametro Ra, la porosità e i parametri di processo delle TBC

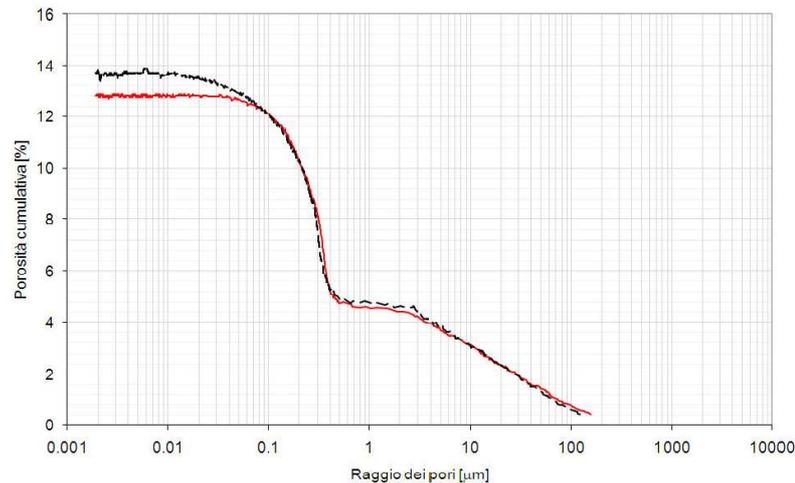
In generale si può ipotizzare che la uniforme distribuzione delle porosità conferisce una buona coesione al ricoprimento ceramico, che riesce a rilassare meglio gli stress termo-meccanici accumulati durante i test a fatica termica grazie proprio alla presenza delle porosità ben distribuite.

Da prove effettuate in laboratorio, i campioni soggetti a trattamento termico risultano di porosità notevolmente inferiore rispetto al campione tal quale, come si vede dal grafico sottostante di figura 59.



**Figura 59** Distribuzione percentuale media della porosità nei campioni as sprayed e dopo trattamento termico come valutata mediante analisi d'immagine

Infine la porosità al mercurio conferma anch'essa una riduzione della porosità a seguito del trattamento termico (figura 60). Di solito la sua riduzione è ad esclusivo carico della porosità più fine, con diametri equivalenti inferiori a  $0.1\mu\text{m}$ . Inoltre entrambi i valori medi di porosità complessiva (prima e dopo trattamento termico) sono in ragionevole accordo con gli analoghi dati in microscopia elettronica.



**Figura 60** Andamento medio della porosità cumulativa per i campioni tal quali (curva nera) e quelli trattati termicamente (curva rossa)

#### 4.5. TBC per motori diesel

Nei motori a combustione interna, circa un terzo del totale dell'energia di ingresso del combustibile viene convertita in lavoro utile e due terzi persa con i gas di scarico e il sistema di raffreddamento. Anche in questo caso le TBC forniscono il potenziale per una maggior efficienza termica sul motore migliorando anche le emissioni. Si utilizza anche qui zirconia parzialmente stabilizzata con ittria per il top coat, per rivestire la faccia superiore del pistone e la turbina avendo una riduzione del calore di circa il 20% ed una efficienza termica del 54% circa.



**Figura 61** Pistoni in materiale ceramico

Il vantaggio principale è quello di alzare la temperatura di esercizio all'interno del cilindro e della turbina con relativo aumento di rendimento. Per quanto riguarda il pistone (figura 61) i vantaggi sono molteplici come: riduzione della massa, incremento del numero di giri, vibrazioni ridotte, basso coefficiente di dilatazione termica che consegue giochi molto ridotti, pochi trafilamenti d'olio e diminuzione delle emissioni.

Una differenza fondamentale tra le turbine a gas industriali o aeronautiche e quelle per motori diesel risulta essere che le ultime non superano gli 800°C. In questo caso la fatica meccanica termica e la resistenza all'ossidazione non sono i principali fattori rilevanti sulla vita delle turbine. Di conseguenza il metodo EB-PVD risulta troppo costoso per questo tipo di turbine anche se consentirebbe di ottenere componenti di qualità superiore. Risulta quindi molto più pratico ed economico il metodo APS che inoltre offre proprietà adatte per questo tipo di applicazione.

I primi sviluppi delle barriere termiche per motori diesel videro l'applicazione del substrato in Ti-Al con un rivestimento in MCrAlY. Quest'ultimo però è caratterizzato da una elevata suscettibilità a reazione con il substrato portando per diffusione alla formazione di fragili fasi di  $\text{AlNi}_2\text{Ti}$  nel caso di NiCrAlY o di  $\text{AlCo}_2\text{Ti}$  nel caso di CoCrAlY.

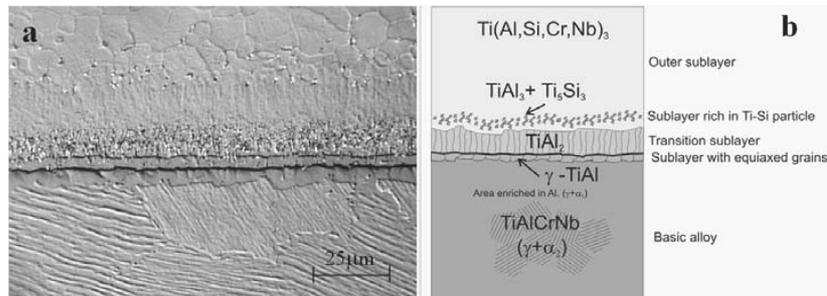
Sono quindi state fatte ampie ricerche sull'influenza del cromo e silicio sulle proprietà del rivestimento depositato sul substrato in Ti-Al, in particolare sono stati esaminati rivestimenti Ti-Al-Cr del tipo  $\alpha\text{-Ti}(\text{AlCr})_2$  e  $\text{Cr}_2\text{Al}$  ed hanno ottenuto successo. Questi rivestimenti in Al-Ti-Cr contengono dall'8 al 10% di cromo consentendo una protezione contro l'ossidazione fino a 1300°C. Proficui risultati sono stati ottenuti anche apportando una quantità tra l'1 e il 2% di argento mantenendo sempre lo stesso tipo di rivestimento.

Per ottenere questo tipo di TBC, si effettua un trattamento di diffusione al rivestimento subito dopo essere stato depositato sul substrato senza necessità di raffreddarlo. Facendo così, si eliminano le tensioni nel rivestimento generate durante il raffreddamento a causa delle differenze tra i coefficienti di dilatazione termica delle diverse fasi. La struttura finale quindi è priva di fessurazioni e nel caso di Ti-Al-Si si ottiene un rivestimento caratterizzato da 30-40 $\mu\text{m}$  di spessore e composto da due strati di diversa morfologia. Lo strato più spesso, di circa 35 $\mu\text{m}$ , è  $\text{TiAl}_3$  mentre i restanti 5 $\mu\text{m}$  sono occupati da uno strato di transizione composto da  $\text{TiAl}_2$  e Ti.

Un successivo trattamento termico di omogeneizzazione a temperatura di 950°C ha portato a cambiamenti nella microstruttura del rivestimento. Si ottiene uno strato esterno costituito da  $\text{Ti}(\text{Al,Cr,Nb})_3$  in cui è presente una zona equiassica di  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  ed uno strato

di transizione di  $TiAl_2$  formato da grani colonnari di fase  $\gamma$  causato dall'arricchimento di alluminio presente nel substrato.

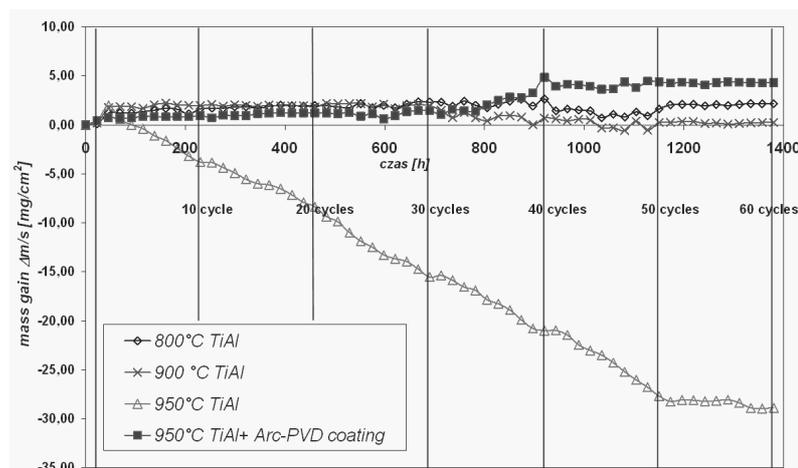
La solubilità del silicio nella fase  $TiAl_2$  va dal 2.6 al 12.9% ma la formazione di uno strato di transizione durante la vita del componente ne riduce la sua quantità (si veda figura 70 sottostante).



**Figura 62 a) microstruttura reale e b) schema di costruzione del rivestimento TiAlSi sulla lega TiAlCrNb dopo omogeneizzazione alla temperatura di 950°C**

Dal grafico di figura 71 soprastante si nota come la resistenza al calore del substrato con la protezione TiAlSi sia decisamente superiore rispetto ad una lega base.

Come risulta dalle informazioni presentate, i problemi di base dell'applicazione di questi rivestimenti sono la diffusione dell'alluminio e elementi chimici in lega del substrato, verso la copertura formando zone di transizione, influenzando negativamente le proprietà meccaniche.



**Figura 63 Curve di ossidazione ciclica della lega TiAlCrNb senza e con il rivestimento TiAlSi che viene ottenuto con il metodo Arc-PVD, alla temperatura di 950°C, 900°C e 800°C per 60 cicli**



## BIBLIOGRAFIA

- V. Gauthier, F. Dettenwanger, M. Schutze, “Oxidation behaviour of  $\gamma$ -TiAl coated with zirconia thermal barriers”, *Intermetallics*, luglio 2002
- F. Cernuschi, S. Capelli, “Caratterizzazione microstrutturale di barriere termiche mediante misura di diffusività termica”, *cesi ricerca*, febbraio 2009
- A. Scrivani, A. Lanzi, G. Rizzi, D. Russo, M. Spagnoli, C. Berndt, C. Giolli, “Sviluppo di barriere termiche spesse con differenti gradi di porosità”, *la metallurgia italiana*, marzo 2008
- A. Lapina, M. Bestetti, C. Rinaldi, “Potenzialità della tecnica eis per il rilievo del degrado delle barriere termiche sottoposte a prove di ossidazione ciclica”, *la metallurgia italiana*, novembre-dicembre 2008
- G. Moskal, “Thermal barrier coatings: characteristics of microstructure and properties, generation and directions of development of bond”, *journal of achievements in materials and manufacturing engineering*, December 2009
- O. Altun, Y. E. Boke, “Effect of the microstructure of EBPVD thermal barrier coatings on the thermal conductivity and the methods to reduce the thermal conductivity”, *Archives of materials science and engineering*, November 2009
- F. Cernuschi, F. Bregani, P. Motta, “Indagine sulle barriere termiche suscettibili d’impiego nelle parti calde di turbine a gas ultraefficienti e pulite”, *cesi ricerca*, maggio 2000
- G. X. Wang, R. Goswami, S. Sampath, V. Prasad, “Understanding the heat transfer and solidification of plasma sprayed yttria partially stabilized zirconia coatings”, *material and manufacturing processes*, 2004
- F. Cernuschi, P. Bianchi, L. Lorenzoni, F. Uberti, “Caratterizzazione microstrutturale, strutturale, termo fisica, a shock termico e a corrosione di barriere termiche innovative”, *cesi spa*, gennaio 2000
- E. Bernardo, G. Scarinci, “Lezioni del corso di scienza e tecnologia dei materiali”, A.A. 2010-2011