



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE
CORSO DI LAUREA IN SCIENZA DEI MATERIALI



TESI DI LAUREA

Materiali resistenti alle alte temperature depositati attraverso tecniche PVD.

Studente: Filippozzi Davide
Matricola: 2008638

Relatore: Prof. Antonella Glisenti

Anno accademico: 2022/2023



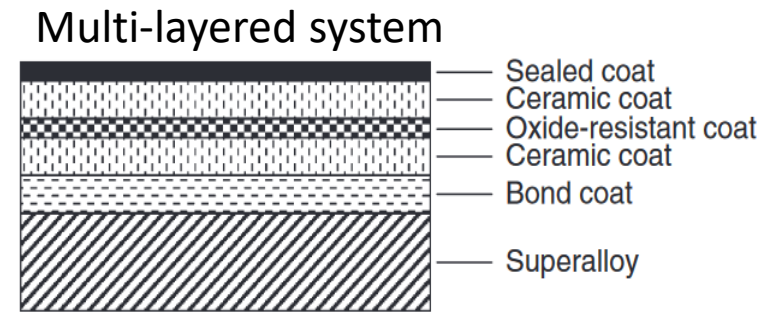
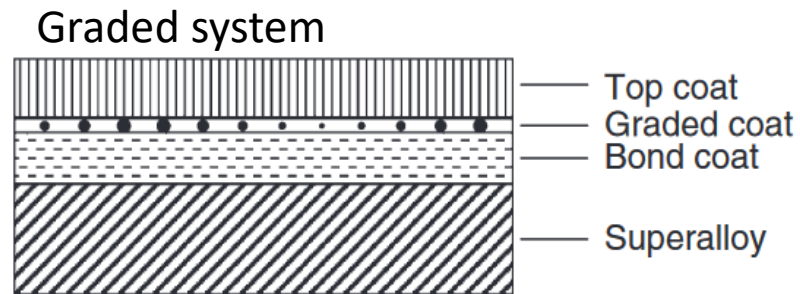
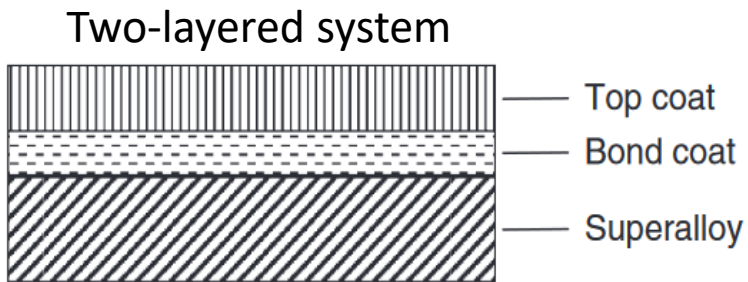
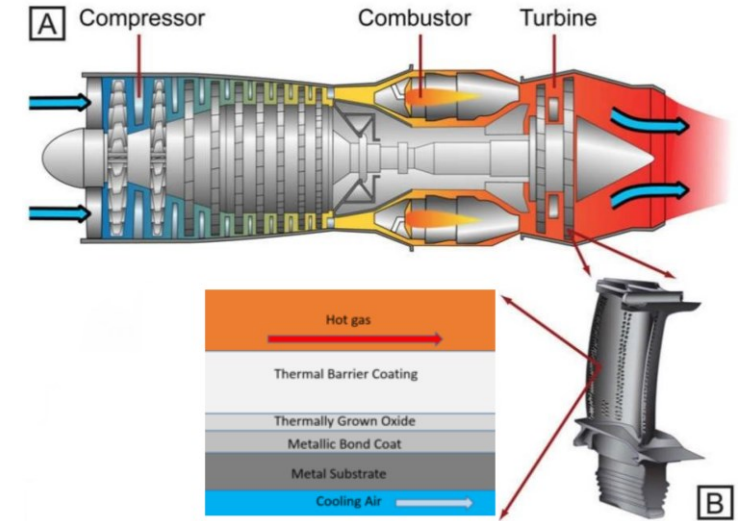
COSA SONO LE BARRIERE TERMICHE E COME SONO FATTE?

Cosa sono?

Rivestimenti multistrato utilizzati principalmente nelle applicazioni ad alta temperatura.

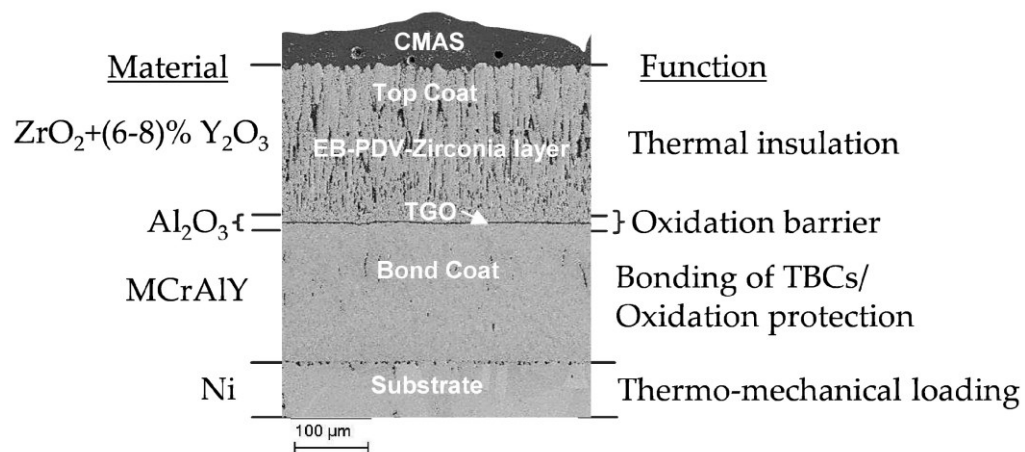
Come sono fatte?

La loro struttura varia a seconda delle applicazioni e degli ambienti in cui devono operare:

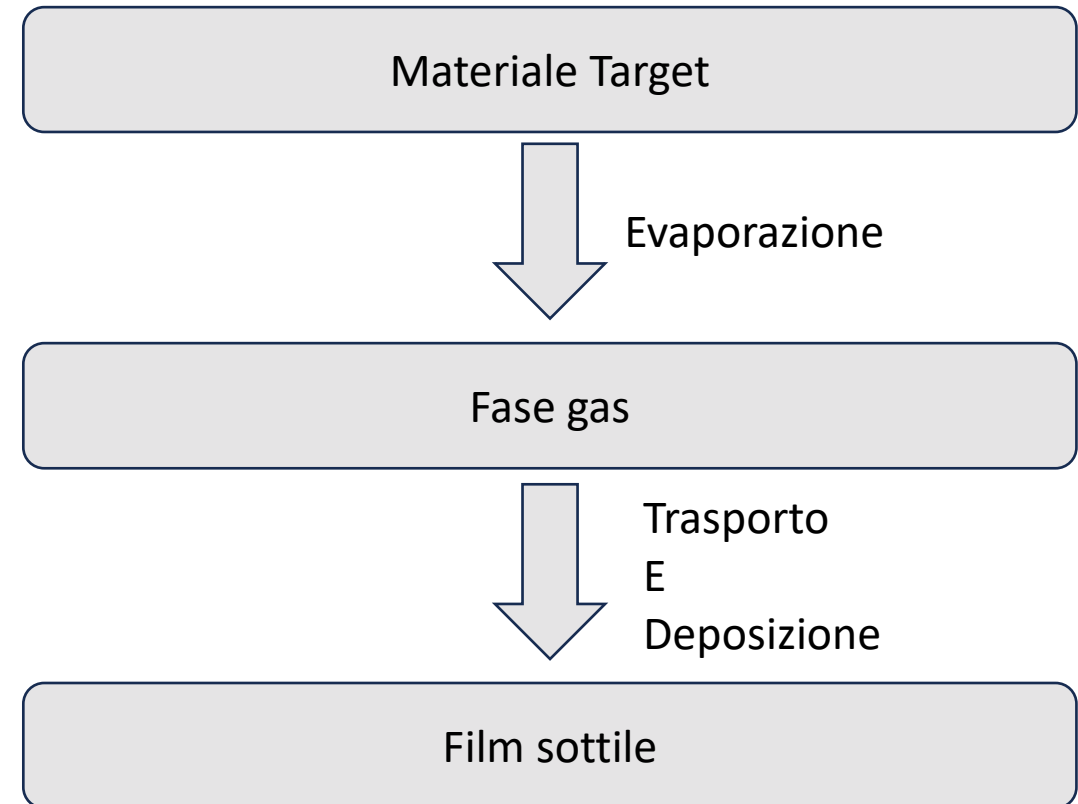


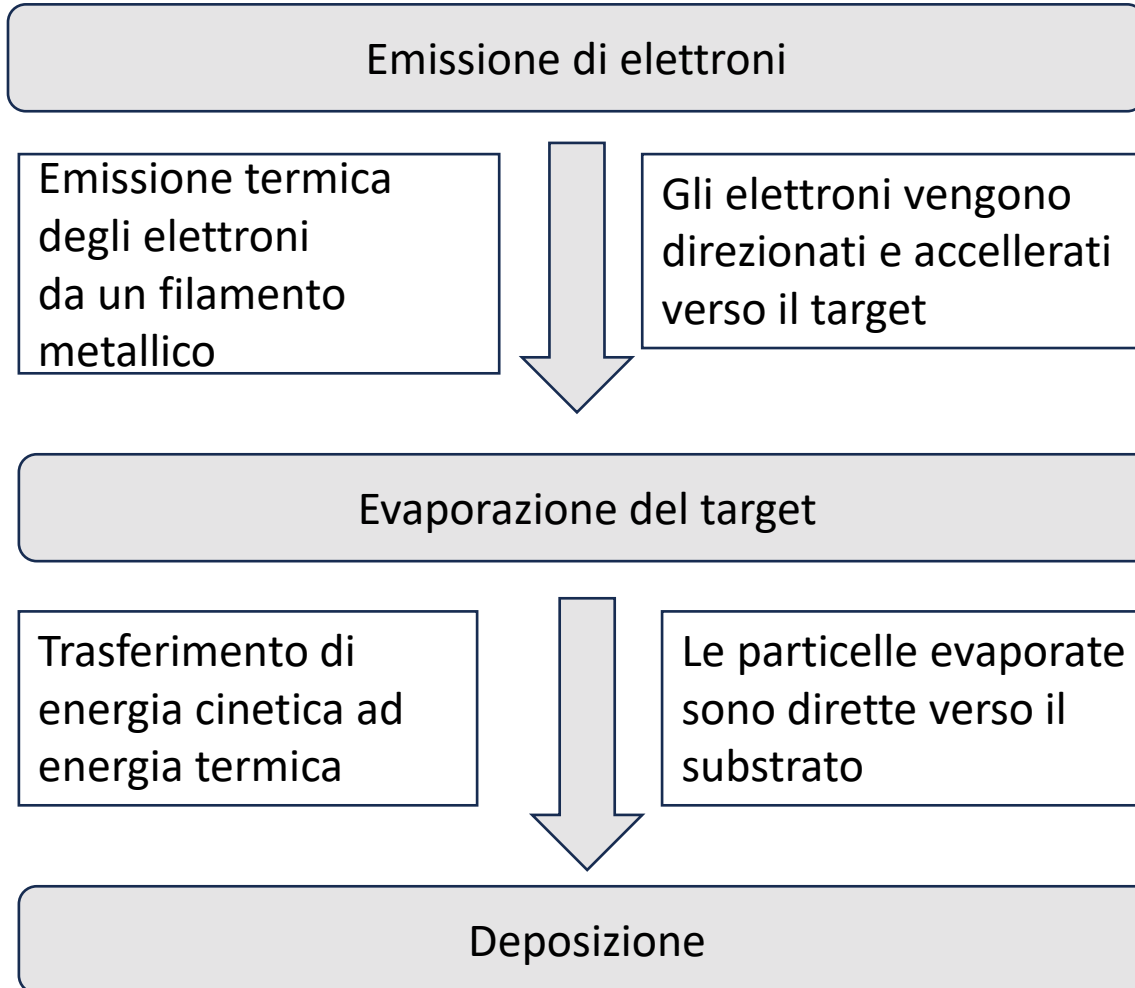
L'attuale stato dell'arte di questa tecnologia consiste nella produzione di barriere termiche a due strati separate da un sottile strato di ossido:

- Top coat: 6-8YSZ depositata con tecnica EB-PVD.
- Thermally grown oxide: Al_2O_3 formato con ossidazione isoterma ad alte temperature.
- Bond coat: MCrAlY (M = Ni, Co), Plasma spraying.

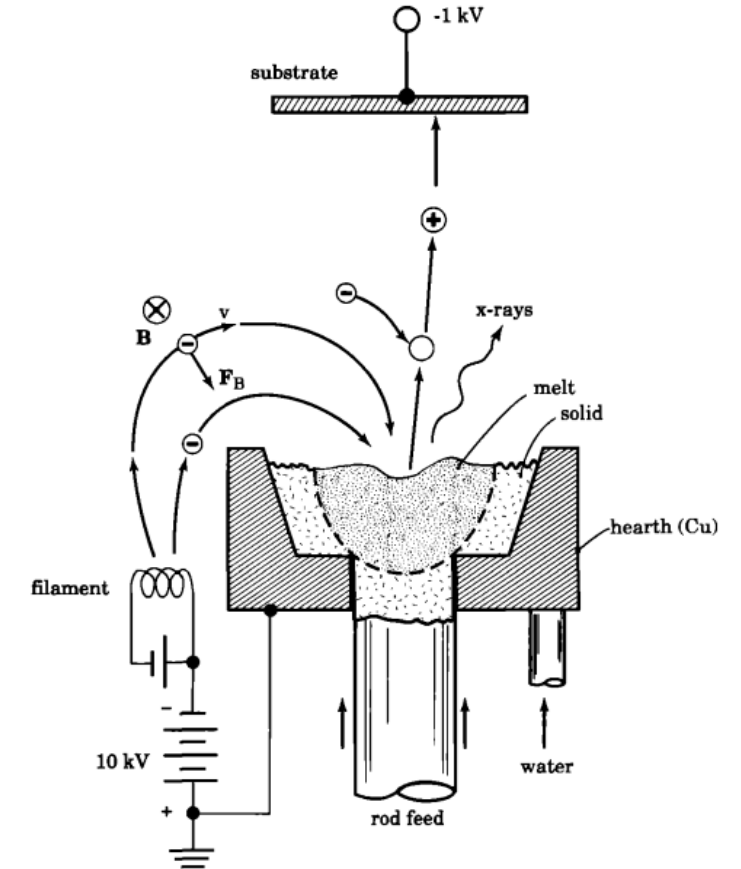


È una forma particolare di physical vapour deposition.





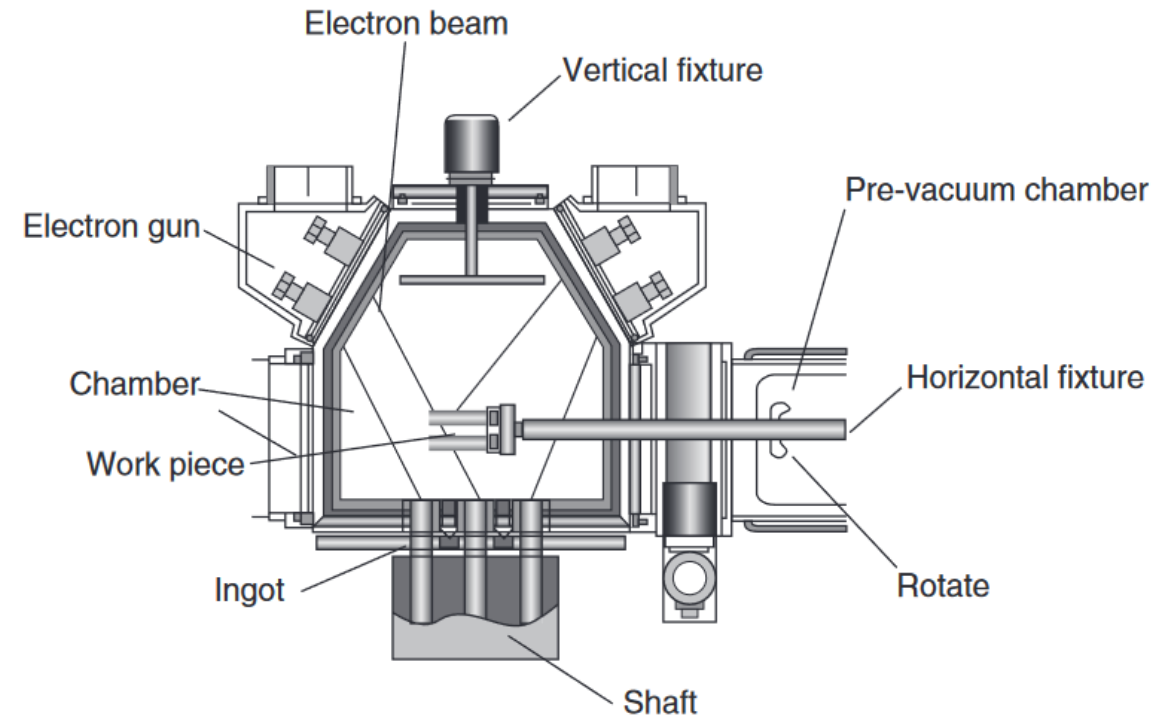
$$\vec{F} = q\vec{E} + q\vec{v} \times \vec{B}$$



Schema generale del funzionamento della tecnica EB-PVD

Elementi principali della camera di deposizione:

- Cannone elettronico
- Lingotti di materiale target
- Crogiolo di fusione
- Camera pre-vuoto e camera di deposizione
- Supporto rotante per il campione



Schema camera di deposizione dispositivo UE205

MICROSTRUTTURA DEL TOP COAT

Struttura colonnare tipica delle deposizioni PVD.

La presenza di porosità aperte e chiuse è fondamentale per ridurre la conducibilità termica del materiale.

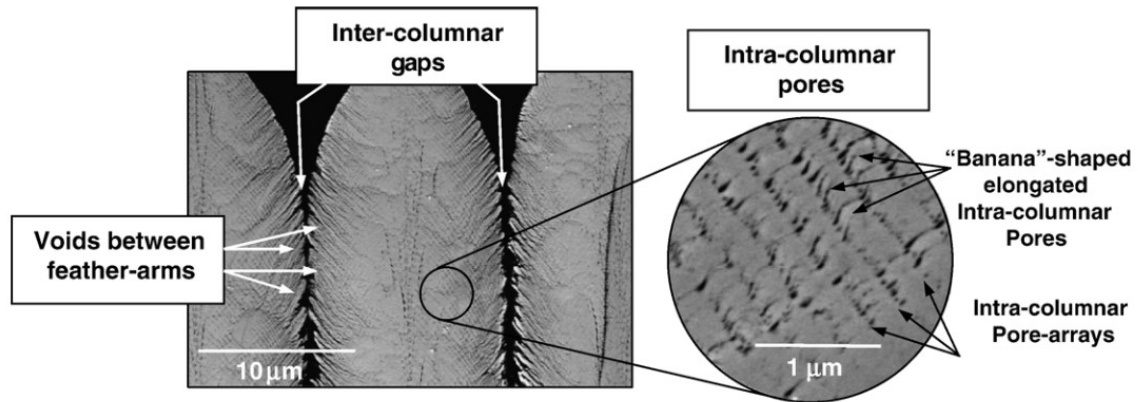


Immagine SEM della microstruttura di un top coat di composizione standard (7-8%wt YSZ)

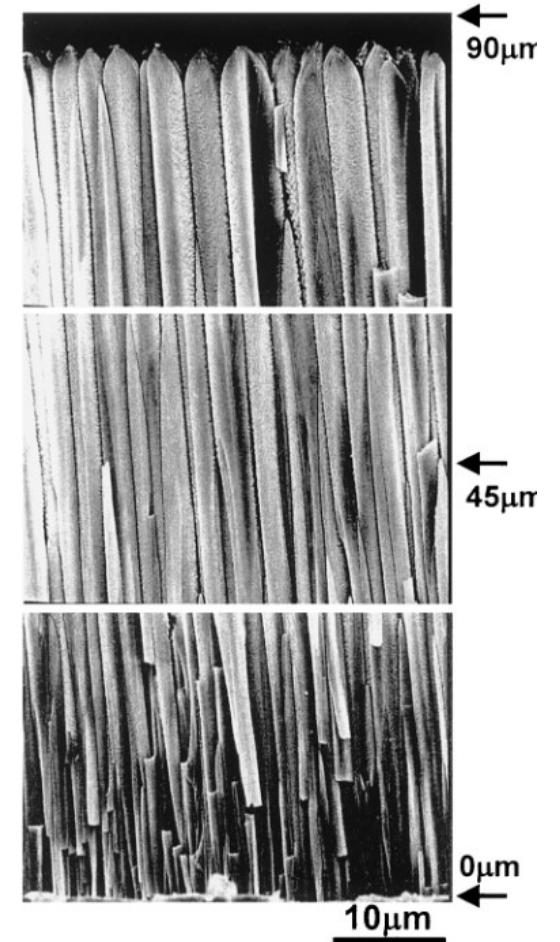
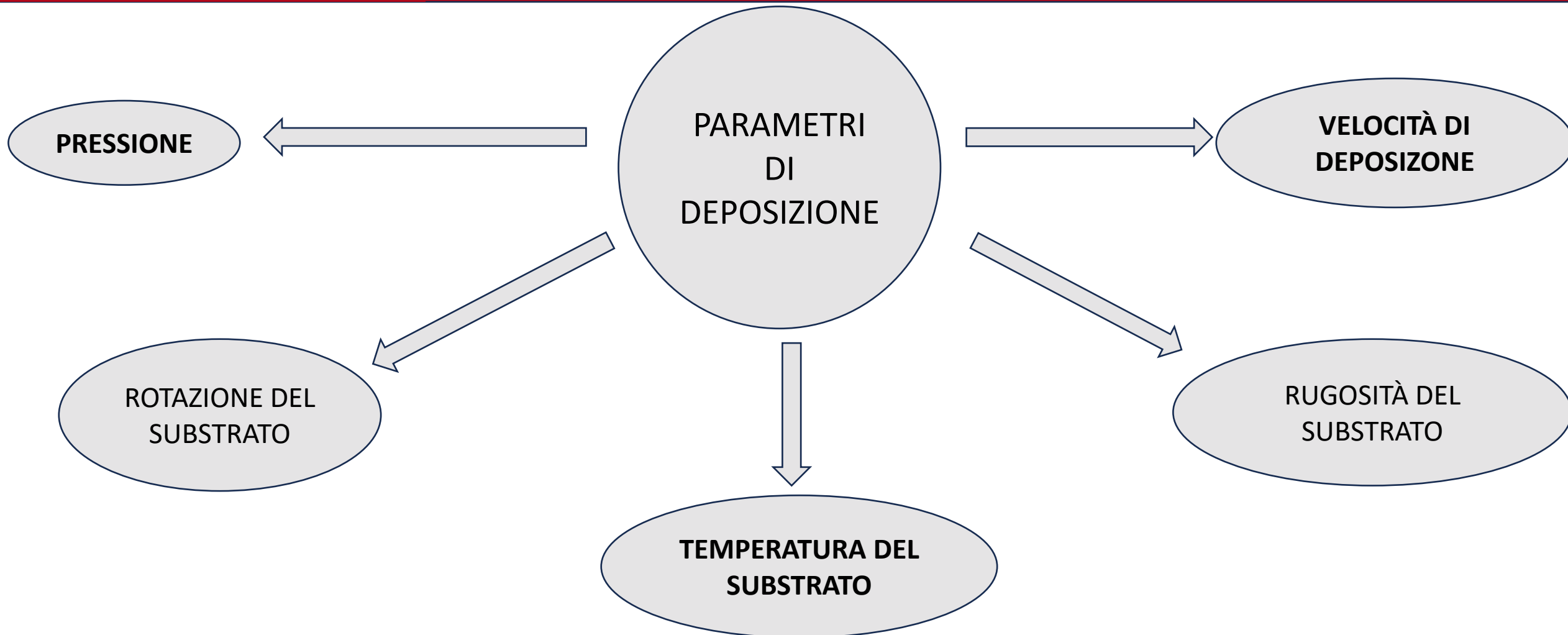
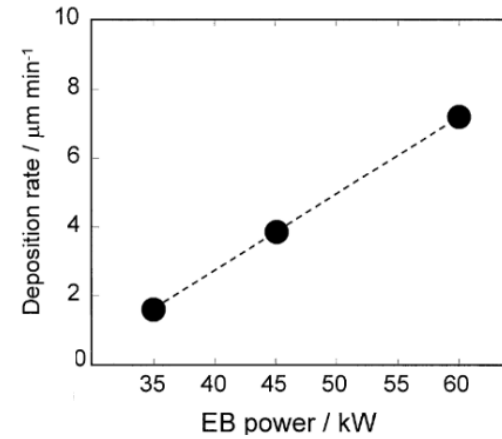
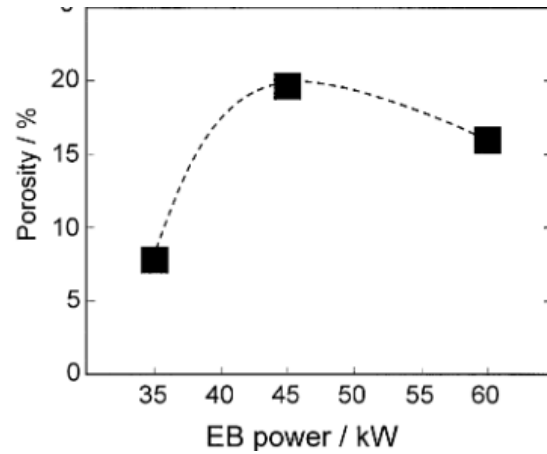


Immagine SEM dello strato di YSZ depositato a 45KW e 20rpm

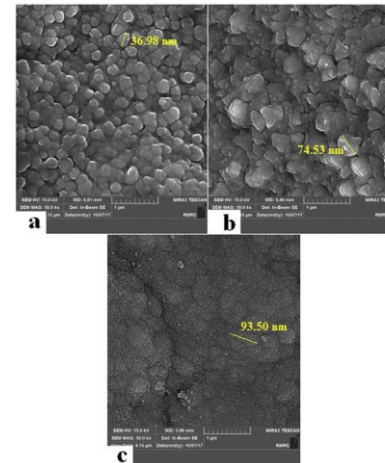
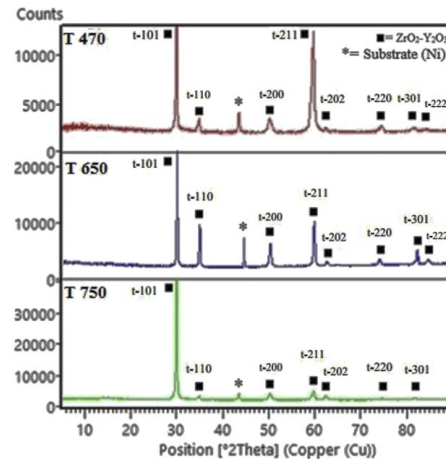


EFFETTI DEI PARAMETRI DI DEPOSIZIONE SULLA MICROSTRUTTURA DEL TOP COAT

VELOCITÀ DI
DEPOSIZIONE



TEMPERATURA
DEL SUBSTRATO

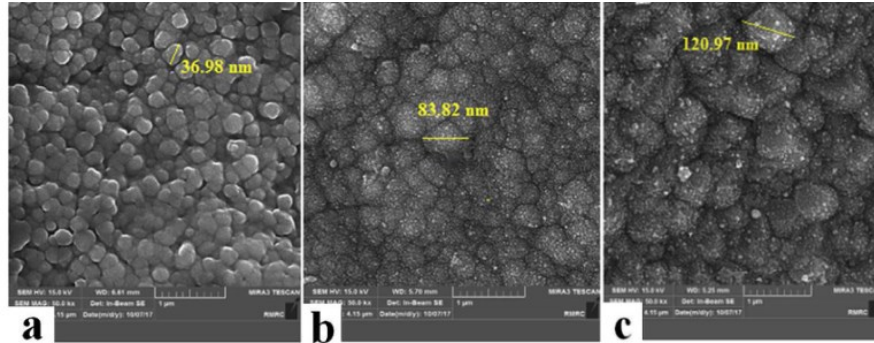


a) 470°C, b) 650°C, c) 750°C



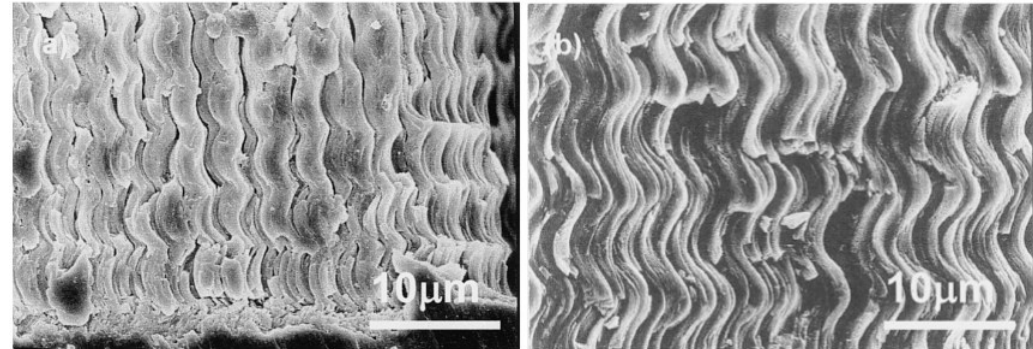
EFFETTI DEI PARAMETRI DI DEPOSIZIONE SULLA MICROSTRUTTURA DEL TOP COAT

RUGOSITÀ DEL
SUBSTRATO



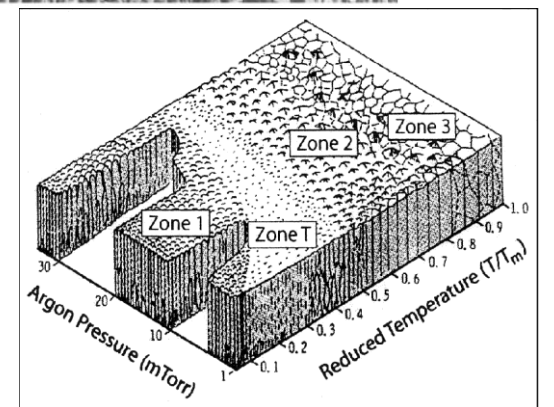
a) $R_a = 0.55 \mu\text{m}$ b) $R_a = 1.58 \mu\text{m}$ c) $R_a = 3.43 \mu\text{m}$

ROTAZIONE DEL
SUBSTRATO



a) Rotazione complete 1rpm, b) 180° e 1rpm

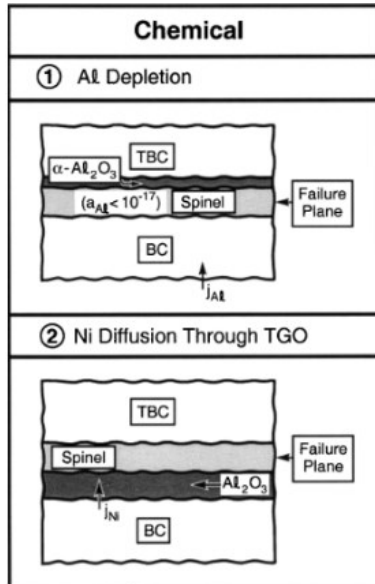
PRESSIONE
DELLA CAMERA



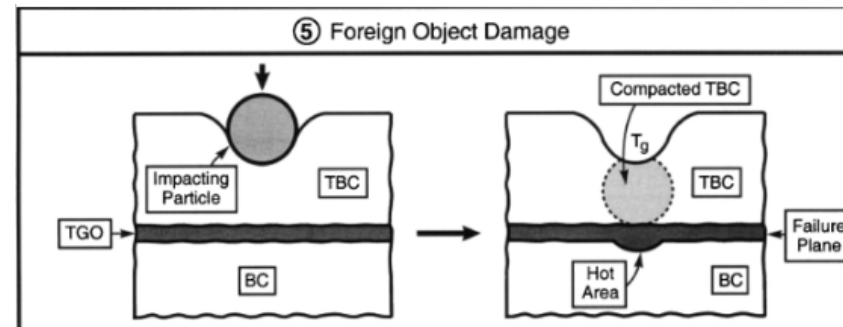
MECCANISMI DI ROTTURA DEL COATING

LA ROTTURA PUÒ AVVENIRE PER TRE CAUSE PRINCIPALI

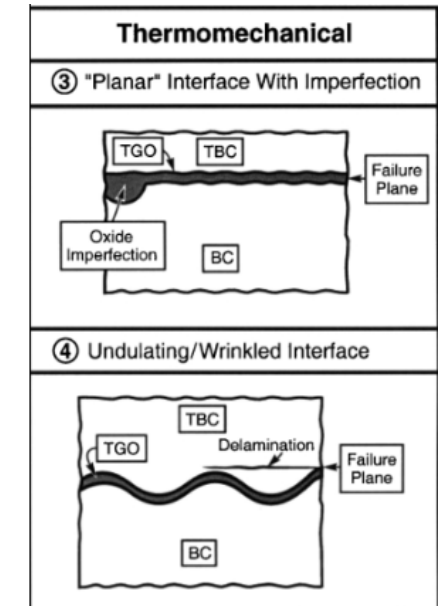
Formazione di Spinelli tra il TGO ed il bond coat o tra il TGO ed il top coat



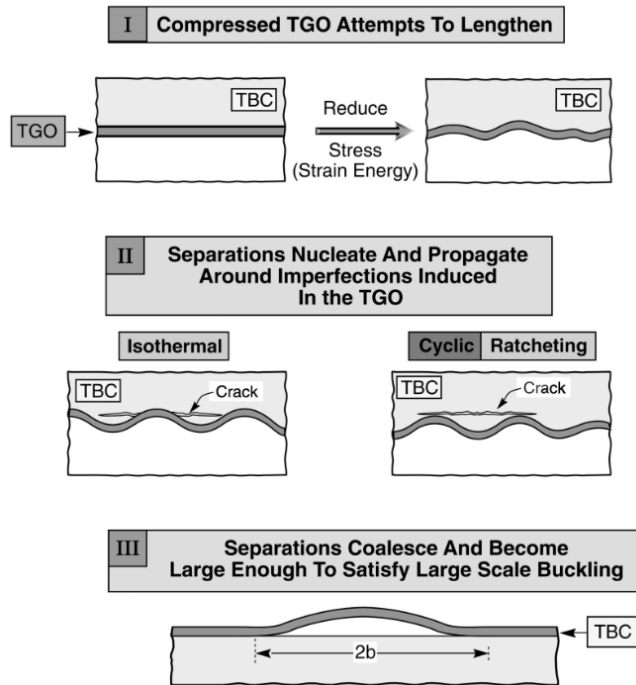
Urti con altre particelle



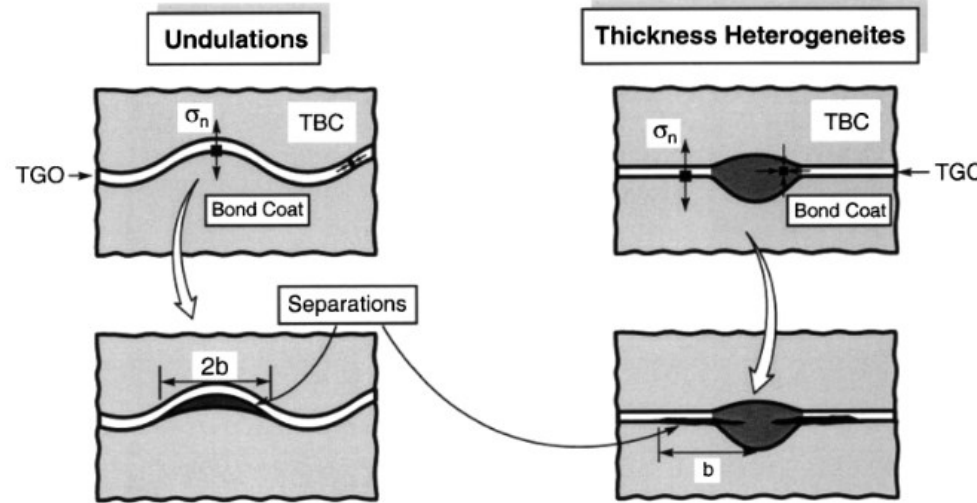
Crescita eccessiva o imperfezioni nel TGO



A causa delle impurità e della differenza di coefficiente di espansione durante il raffreddamento si formano stress compressivi elevati nel TGO.



Deformazione fuori dal piano del TGO a seguito del raffreddamento



Imperfezioni più comuni nel TGO

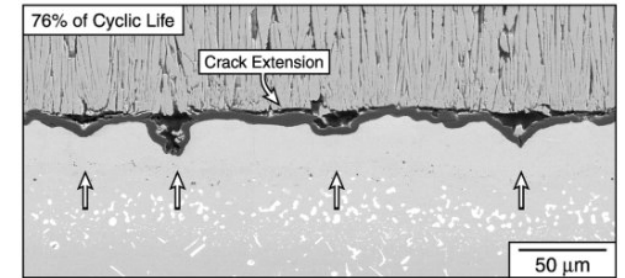
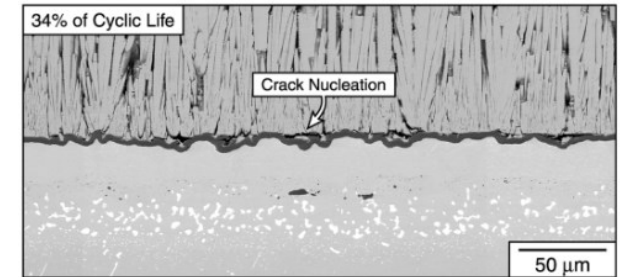
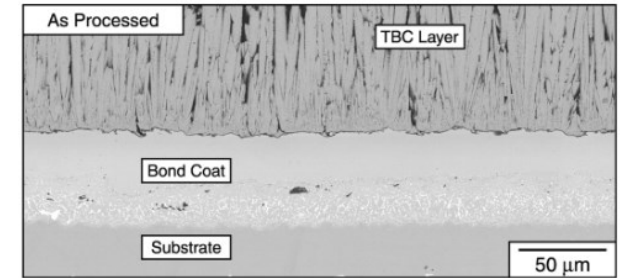
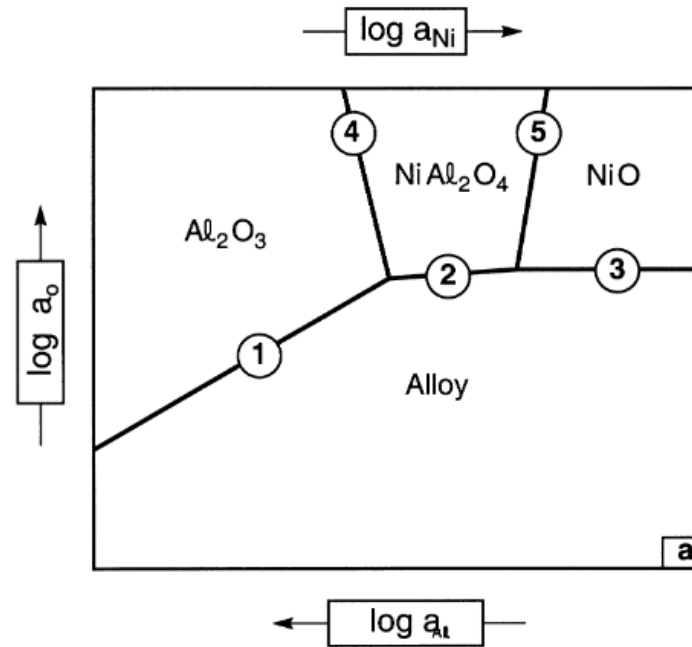


Immagine SEM della formazione di crepe a causa di stress nel TGO

Reazioni di equilibrio tra la lega di Ni-Al
con l'ossigeno

- 1) $2\text{Al} + 3\text{O} \leftrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$
- 2) $\text{Ni} + 2\text{Al} + 4\text{O} \leftrightarrow \text{NiAl}_2\text{O}_4$
- 3) $\text{Ni} + \text{O} \leftrightarrow \text{NiO}$
- 4) $3\text{Ni} + 4\text{Al}_2\text{O}_3 \leftrightarrow 3\text{NiAl}_2\text{O}_4 + 2\text{Al}$
- 5) $3\text{Ni} + \text{NiAl}_2\text{O}_4 \leftrightarrow 4\text{NiO} + 2\text{Al}$



L'attività dell'alluminio nella lega
è legata alla sua frazione molare
tramite il coeff. di attività:

$$\gamma_{\text{Al}} = \frac{a_{\text{Al}}}{X_{\text{Al}}}$$

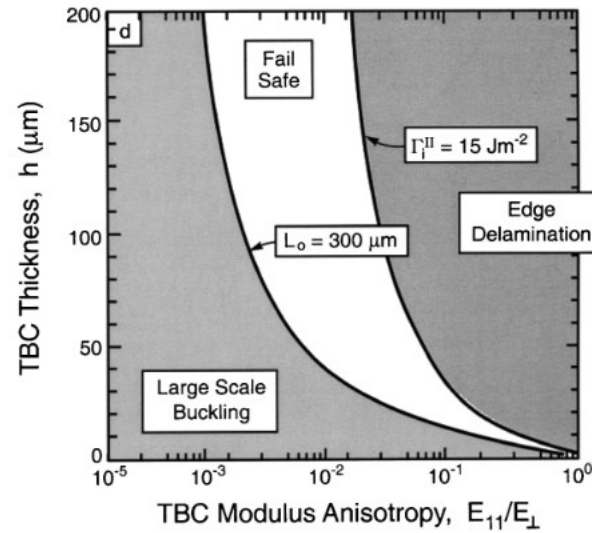
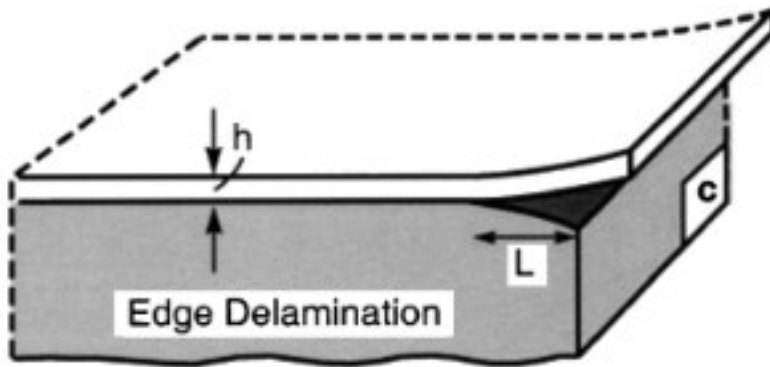
L'attività del nichel, invece, è
legata a quella dell'alluminio
dell'equazione di Gibbs-Duhem:

$$\log \gamma_{\text{Ni}} = - \int_{X_{\text{Ni}}=1}^{X_{\text{Ni}}} \left(\frac{X_{\text{Al}}}{X_{\text{Ni}}} \right) d \log \gamma_{\text{Al}}$$

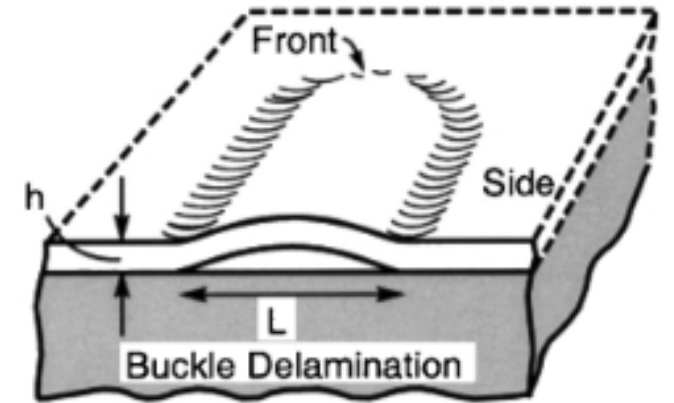
MECCANISMI DI ROTTURA DEL COATING

TIPI DI ROTTURA

Delaminazione del bordo



Delaminazione a "rigonfiamento"





POSSIBILI SVILUPPI FUTURI

Modifiche al materiale volte a ridurre la conduzione termica:

- Doping di YSZ con uno o più dopanti (NiO , Nd_2O_3 , Gd_2O_3 , Er_2O_3 , Y_2O_3 ,).
- Utilizzo di nuovi materiali a bassa conducibilità termica (Ossidi con struttura della fluorite, $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, LHA, materiali nanocristallini).

Modifiche alla microstruttura del materiale:

- Variando i parametri di deposizione si possono ottenere strutture con una porosità diversa o con una diversa morfologia delle colonne (struttura a “zig zag”).

Differenti tecniche di deposizione:

- Solution precursor plasma spray.
- Electron beam directed vapour deposition.



- [1] Thermal Barrier Coatings (Woodhead Publishing in Materials) (Huibin Xu, Hongbo Guo)
- [2] Ostadi, Ali, Seyyed Hojjatollah Hosseini, and Mohammadreza Ebrahimi Fordoei. “The Effect of Temperature and Roughness of the Substrate Surface on the Microstructure and Adhesion Strength of EB-PVD ZrO₂-8wt%Y₂O₃ Coating.” *Ceramics International* 46, no. 2 (February 2020): 2287–93.
- [3] Evans, A.G., D.R. Mumm, J.W. Hutchinson, G.H. Meier, and F.S. Pettit. “Mechanisms Controlling the Durability of Thermal Barrier Coatings.” *Progress in Materials Science* 46, no. 5 (January 2001): 505–53.
- [4] Hass, D.D., A.J. Slifka, and H.N.G. Wadley. “Low Thermal Conductivity Vapor Deposited Zirconia Microstructures.” *Acta Materialia* 49, no. 6 (April 2001): 973–83.
- [5] Leyens, C., U. Schulz, B.A. Pint, and I.G. Wright. “Influence of Electron Beam Physical Vapor Deposited Thermal Barrier Coating Microstructure on Thermal Barrier Coating System Performance under Cyclic Oxidation Conditions.” *Surface and Coatings Technology* 120–121 (November 1999): 68–76.



- [6] Schulz, Uwe, Jan Miinzer, and Uwe Kaclen. “Influence of Deposition Conditions on Density and Microstructure of EB–PVD TBCs.” In *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, edited by Hau-Tay Lin and Mrityunjay Singh, 23:353–60. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2002.
- [7] Norio Yamaguchi, Kuninhiko Wada, Kazushige Kimura, Hideaki Matsubara. “Microstructure Modification of Yttria-Stabilized Zirconia Layers Prepared by EB-PVD. ” In *Journal of the Ceramic Society of Japan 111 [12] 883-889 (2003)*
- [8] Renteria, A. Flores, B. Saruhan, U. Schulz, H.-J. Raetzer-Scheibe, J. Haug, and A. Wiedenmann. “Effect of Morphology on Thermal Conductivity of EB-PVD PYSZ TBCs.” *Surface and Coatings Technology* 201, no. 6 (December 2006): 2611–20.
- [9] Tzimas, E, H Müllejans, S.D Peteves, J Bressers, and W Stamm. “Failure of Thermal Barrier Coating Systems under Cyclic Thermomechanical Loading.” *Acta Materialia* 48, no. 18–19 (December 2000): 4699–4707.