

**UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA**

DIPARTIMENTO DI TECNICA E GESTIONE DEI SISTEMI INDUSTRIALI

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

CORSO DI LAUREA TRIENNALE IN INGEGNERIA MECCANICA E MECCATRONICA
CURRICULUM MECCANICO

Studio di barriere termiche in materiale ceramico per pale di turbine

Relatore: Ch.mo Prof. Enrico Bernardo

Laureando: Francesco Padoan

Matricola: 1048503

Anno Accademico 2015/2016

Indice

INTRODUZIONE	V
Capitolo 1: TURBOMOTORI A GAS	1
1.1. Ciclo termodinamico di riferimento	1
1.2. Applicazioni e classificazione delle turbine a gas	4
1.2.1. Turbine a gas aeronautiche	5
1.2.2. Turbine Heavy-Duty	7
Capitolo 2: PALETTE DI TURBINE	9
2.1. Sollecitazioni a cui sono sottoposti i componenti	9
2.2. Materiali per la realizzazione delle pale	10
2.2.1. Definizione e proprietà dei materiali ceramici avanzati	12
2.2.2. Carburo di silicio (SiC) e nitruro di silicio (Si ₃ N ₄)	13
2.3. Processi di formatura	14
2.3.1. Colata convenzionale	14
2.3.2. Solidificazione direzionale	14
2.3.3. Solidificazione monocristallo	16
2.4. Raffreddamento della palettatura	18
2.4.1. Raffreddamento convettivo	19
2.4.2. Raffreddamento a film	19
Capitolo 3: RIVESTIMENTI PROTETTIVI SU SUBSTRATI METALLICI	21
3.1. Definizione della TBC	21
3.2. Struttura di una TBC	23
3.2.1. Substrato metallico	24

3.2.2. Bond coat e ossido cresciuto termicamente.....	25
3.2.3. Top coat ceramico	26
3.3. Materiali ceramici adatti al top coat	27
3.3.1. Zirconia e YSZ	28
3.3.2. Mullite	30
3.3.3. Allumina Al ₂ O ₃	31
3.4. TBCs costituite da un doppio strato ceramico	32
3.5. Meccanismi di danneggiamento e cedimento delle TBCs	36
3.5.1. Metodi per aumentare la resistenza all'ossidazione	41
Capitolo 4: RIVESTIMENTI PROTETTIVI SU SUBSTRATI CERAMICI	45
4.1. Introduzione alle EBCs	45
4.2. Evoluzione, tipologie e problematiche dei rivestimenti	47
4.3. Sviluppo di top coat in silicati di terre rare	51
Capitolo 5: TECNICHE DI DEPOSIZIONE	55
5.1. Plasma Spray	55
5.2. Electron Beam – Physically Vapour Deposition.....	60
5.3. Cold Spray.....	62
CONCLUSIONI	63
BIBLIOGRAFIA	65

Introduzione

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

Le palette di turbina, in particolare le palette dei primi stadi, rappresentano un componente critico in quanto non solo lavorano in un ambiente fortemente aggressivo, ma sono anche soggette a forti sollecitazioni meccaniche legate alla rotazione delle giranti della turbomacchina e ai carichi aerodinamici. Oltre alla presenza di meccanismi di ossidazione e corrosione a caldo, le elevate temperature contribuiscono al degrado delle proprietà strutturali del componente e danno luogo a sforzi termo-meccanici legati ai gradienti di temperatura e ai diversi coefficienti di dilatazione termica dei materiali utilizzati. Le soluzioni adoperate per far fronte a queste tipologie di problemi sono molteplici; le più importanti sono: tecniche di raffreddamento interno ed esterno, sviluppo di materiali e tecniche metallurgiche avanzate e impiego di particolari rivestimenti protettivi.

I rivestimenti utilizzati per la protezione delle palette dipendono dalla tipologia di substrato che si vuole ricoprire, solitamente sono dei sistemi composti da più strati finalizzati alla protezione del componente dalle elevate temperature di esercizio e dall'ossidazione. I rivestimenti per componenti strutturali metallici prevedono 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). Per quanto riguarda componenti strutturali realizzati in ceramici avanzati a base di silicio, lo studio si concentra su rivestimenti che possano evitare fenomeni di volatilizzazione della silice e garantire un'elevata resistenza in ambienti aggressivi. In questo caso si parla di Environmental Barrier Coating (EBC).

Questo elaborato si addentra nello studio dei materiali adatti alla realizzazione e al rivestimento delle palette di turbine, a partire da considerazioni progettuali che valutano tutte le sollecitazioni a cui sono sottoposti i componenti. Lo scopo prefissato tra i vari casi analizzati è quello di

evidenziare le differenze fra le barriere termiche sviluppate dalle ampie ricerche sperimentali degli ultimi dieci anni. Il fine ultimo è quello di individuare le tecnologie e gli elementi che portano un miglioramento della resistenza a caldo, limitando i fenomeni di corrosione ed ossidazione e cercando infine di assicurare un'eccellente vita a fatica termica. Oltre a questo, l'obiettivo è valutare come materiali innovativi in questo settore, quali ossidi e silicati di terre rare, possano rappresentare una valida alternativa agli attuali sistemi protettivi.

Infine, ultimo oggetto d'analisi di questo elaborato sono le tecniche di deposizione, le quali si basano su processi di termospruzzatura. Anche in questo caso sono espone le differenti proprietà dei sistemi di protezione termica che si possono ottenere al variare delle tecnologie di rivestimento impiegate.

Capitolo 1

Turbomotori a gas

1.1. Ciclo termodinamico di riferimento

La turbina a gas, nella sua configurazione più semplice, è costituita da un compressore calettato sullo stesso albero di una turbina e da una camera di combustione situata tra questi due componenti (Fig. 1.1).

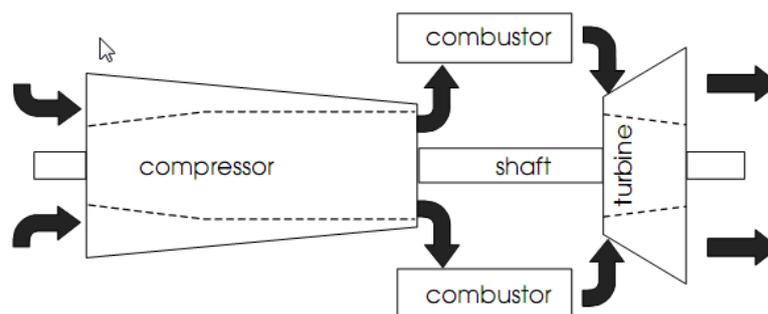


Fig. 1.1: Schema costruttivo turbomotore a gas

Negli impianti con turbomotori a gas, che adoperano l'aria quale fluido vettore d'energia, le fasi operative si susseguono secondo un ciclo aperto di Brayton (Fig. 1.2), il quale include:

- Tratto 1-2: una compressione adiabatica dalla pressione ambiente p_1 alla pressione p_2 ;
- Tratto 2-3: l'iniezione del combustibile e la combustione, svolta a pressione costante, con la quale la temperatura è elevata da T_2 a T_3 ;
- Tratto 3-4: l'espansione nella turbina;
- Tratto 4-1: lo scarico alla pressione esterna p_1 .

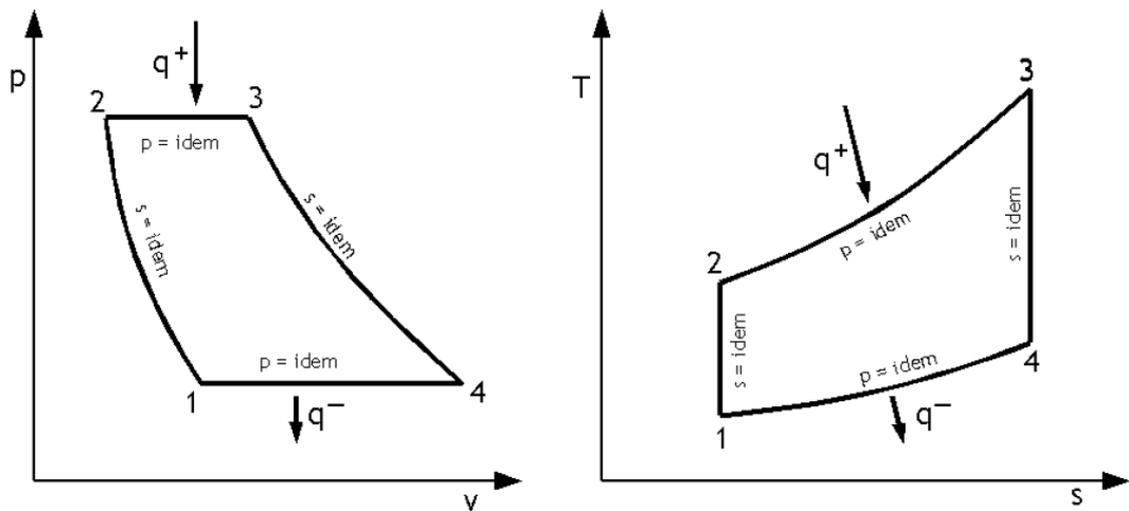


Fig. 1.2: Ciclo Brayton di riferimento per turbomotori a gas

La compressione dell'aria che avviene in un ciclo Brayton richiede una potenza che è circa il 60% della potenza sviluppata dalla turbina. D'altra parte, elementi a favore del turbogeneratore a gas sono l'ingombro ridotto, il rapporto tra il peso complessivo e la potenza generata ed i ridotti tempi di avviamento. Grazie a queste caratteristiche risulta essere una macchina molto indicata per la propulsione aerea.

Denominando:

- c_{pa} , c_{pg} calore specifico a pressione costante dell'aria e rispettivamente dei prodotti di combustione;
- Q_{ma} , Q_{mc} , Q_{mg} rispettivamente portate di massa dell'aria, del combustibile e dei prodotti di combustione;
- η_C , η_T , η_{cb} , η_m rendimenti del compressore, della turbina, del combustore e rendimento meccanico;
- $r_c = p_2/p_1$: rapporto di compressione;
- $r_e = p_3/p_1$: rapporto di espansione.

Con riferimento alla Fig. 1.2 possiamo definire la potenza al giunto come:

$$P = \eta_m [Q_{mg} c_{pg} (T_3 - T_4) - Q_{ma} c_{pa} (T_2 - T_1)] \quad (1.1)$$

Mentre per la potenza termica liberata dalla combustione si ha:

$$P_{cb} = \frac{Q_{ma} c_p}{\eta_{cb}} (T_3 - T_2)$$

Il rendimento termico del ciclo aumenta ovviamente con l'aumentare della temperatura T_3 . A causa dell'elevato rapporto tra la potenza richiesta dal compressore e la potenza generata dalla turbina, è necessario adottare temperature molto elevate per avere rendimenti accettabili. Infatti per valori di T_3 intorno ai 650 °C il rendimento sarebbe inferiore al 20%.

La portata di combustibile è circa 1/50 della portata d'aria, perciò è lecito porre in prima approssimazione $Q_{ma} = Q_{mg}$. Adoperando valori medi costanti per i calori specifici del ciclo ($c_p = 1,1$ kJ/KgK e $k = 1,34$) la 1.1 si scrive:

$$P = \eta_m Q_{ma} c_p T_1 \left\{ \eta_T \frac{T_3}{T_1} \left[1 - \left(\frac{1}{r_c} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right] - \frac{1}{\eta_C} \left[r_c^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right] \right\}$$

Per il rendimento termico del ciclo si ottiene:

$$\eta_{ter} = \frac{P}{P_{cb}} = \eta_m \eta_{cb} \frac{\eta_T \frac{T_3}{T_1} \left[1 - \left(\frac{1}{r_c} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right] - \frac{1}{\eta_C} \left[r_c^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right]}{\frac{T_3}{T_1} - \left[1 + \frac{1}{\eta_C} \left(r_c^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right) \right]}$$

In definitiva, a pari valori del rapporto T_3/T_1 e dei rendimenti del macchinario, si possono ottenere soluzioni diverse a seconda che si scelga un rapporto di compressione che favorisca l'economia d'esercizio, o che tenda a diminuire il costo dell'impianto fornendo una potenza specifica P/Q_{ma} più elevata. Il rapporto di compressione che rende massima la potenza specifica è circa la metà di quello corrispondente al massimo rendimento, a parità degli altri parametri. I gas di scarico possono essere utilizzati per preriscaldare l'aria tra l'uscita del compressore e l'ingresso del combustore, conseguendo una diminuzione del consumo di combustibile. Oltre che con il recupero termico, il rendimento degli impianti a gas può ancora essere migliorato con la ricombustione o con il raffreddamento dell'aria nella fase di compressione, in modo da approssimare a delle isoterme le trasformazioni che si svolgono nei corpi del compressore e della turbina.

1.2. Applicazioni e classificazione delle turbine a gas

I turbomotori a gas si distinguono tra le macchine termiche per l'elevato rapporto tra la potenza generata e il peso. Possono essere impiegati come generatori di gas a temperatura e pressione sufficienti per ulteriori elaborazioni, quando si disponga di combustibile di costo e caratteristiche convenienti, come nelle stazioni di pompaggio degli oleodotti e dei metanodotti. La turbina a gas è anche il sistema più indicato per convertire in lavoro utile l'energia termica dei fluidi di scarico dei processi industriali. Assai diffuso è l'impiego di queste macchine nei gruppi di sovralimentazione dei motori a combustione interna, in questi casi il compressore è azionato dalla turbina che è alimentata dai gas di scarico del motore. Nella produzione di energia elettrica vengono utilizzati turbogeneratori a gas in grado di raggiungere potenze di circa 400 MW e, con temperature in turbina prossime ai 1500°C, si hanno rendimenti del 39,5%. I gas all'uscita della turbina hanno temperature anche maggiori di 500°C e non è consentito che siano dispersi nell'ambiente senza un preventivo trattamento. Una soluzione, ormai generalizzata, porta ad utilizzare il contenuto termico dei gas di scarico in sistemi cogenerativi per ottenere vapore per la produzione di elettricità in impianti combinati gas vapore, con i quali si ottengono rendimenti tra il 50% e il 60%. Infine i più comuni propulsori aeronautici generano la potenza propulsiva attraverso un ciclo basato su una turbina a gas (ciclo turbogas); tra questi i turboreattori (come il turbogetto semplice e il turbofan a flussi associati o separati) e le turboeliche.

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 principali categorie:

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

1.2.1. *Turbine a gas aeronautiche*

I turbomotori a gas per uso aeronautico sono stati sviluppati in modo da ottenere determinate caratteristiche che li rendessero adatti al loro scopo, le quali sono:

- Elevate potenze e pesi modesti;
- Bassi valori di consumo specifico del combustibile;
- Ingombri ridotti con particolare riferimento alla sezione trasversale per ridurre la resistenza aerodinamica.

Le turbine a gas aeronautiche si distinguono in turbogetto e turboelica. Si parla di turbogetto (o turbofan, figura 1.3) 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.

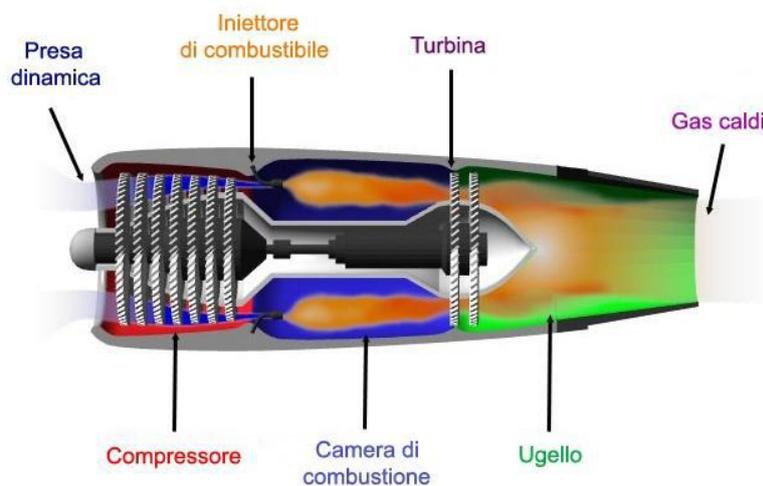


Fig. 1.3: Sezione di un motore turbogetto

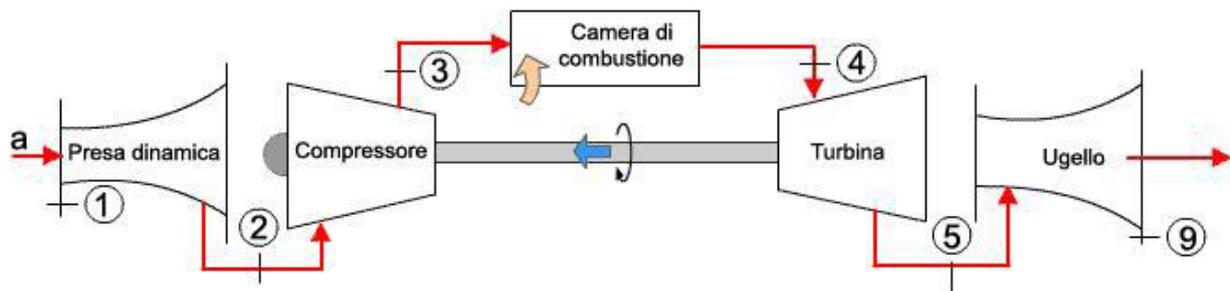


Fig. 1.4: Schema semplificato di un motore turbogetto

Nei turbogetti semplici (Fig. 1.3 e 1.4) la presa aerodinamica incamera aria dall'esterno e la conduce all'interno di un compressore che ne diminuisce la velocità e ne aumenta la pressione. L'aria, che esce dal compressore con una velocità inferiore ai 0.3 Mach, passa in camera di combustione dove viene mescolata in quantità opportune con il combustibile. All'interno di questa avviene la reazione di combustione facendo crescere notevolmente la temperatura del fluido che, a seconda del tipo di motore, raggiunge temperature in uscita dalla camera di combustione che variano dai 900 ai 1500°C. Il fluido, composto da aria mista a gas combusti, entra nella seconda turbomacchina, la turbina, che lo espande, per passare poi all'ugello aerodinamico che, dopo aver fornito al fluido un'accelerazione grazie alla sua forma convergente, se il fluido ha velocità subsonica in uscita, o convergente-divergente se si desidera che il fluido raggiunga velocità supersonica, lo espelle con una velocità d'uscita molto maggiore rispetto a quella di entrata. Proprio questa differenza cinetica fornisce al velivolo la spinta necessaria.

Il motore turboelica (Fig. 1.5) invece è costituito da un'elica aeronautica azionata dalla turbina; differisce dal motore turbogetto in quanto la propulsione avviene per mezzo dell'aria messa in movimento dalla rotazione dell'elica e non mediante la spinta dei gas di scarico.

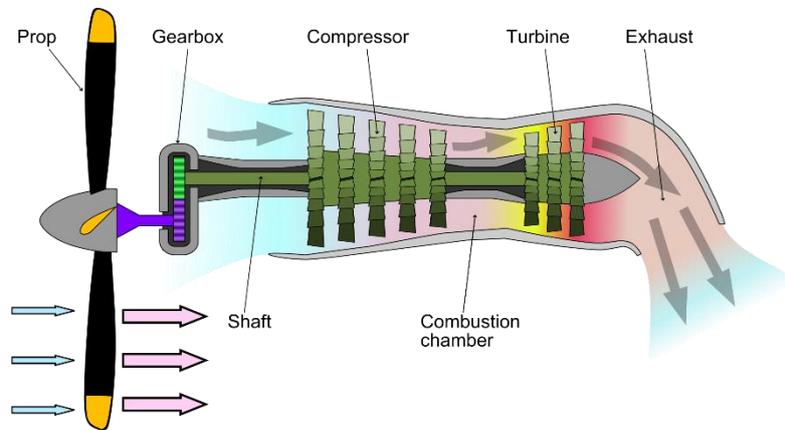


Fig. 1.5: Sezione di un motore turboelica

Il motore turboelica è composto di un compressore, di una camera di combustione, di una turbina generatrice di gas e di una turbina di potenza che, ricevendo energia dal flusso dei gas combusti, aziona l'elica attraverso un albero e un riduttore ad ingranaggi. 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, spesso questi ultimi vengono usati negli aerei supersonici destinati ad impieghi militari.

1.2.2. *Turbine Heavy-Duty*

Le turbine a gas Heavy-Duty (*servizio pesante*) sono destinate essenzialmente ad impianti fissi, di conseguenza sono richiesti requisiti nettamente differenti da quelli richiesti ai turbomotori destinati al campo aeronautico. In primo luogo è preferibile garantire una vita piuttosto lunga ed un basso costo iniziale, sono accettati un peso più elevato e grandi dimensioni in modo da garantire maggiore robustezza ed affidabilità. Il posizionamento dei componenti funzionali in turbina non ha alcuna limitazione di sorta, infatti spesso le camere di combustione sono disposte verticalmente e centrali alla turbina e non lungo la sezione circonferenziale come nelle turbine aeronautiche. Ciò comporta anche la possibilità di bruciare combustibili meno pregiati rispetto

ai costosi distillati usati nei motori turbogetto. Queste caratteristiche fanno sì che siano macchine molto adatte al funzionamento continuo, tipico della produzione industriale di potenza elettrica, ma le penalizza parzialmente dal punto di vista dei rendimenti.

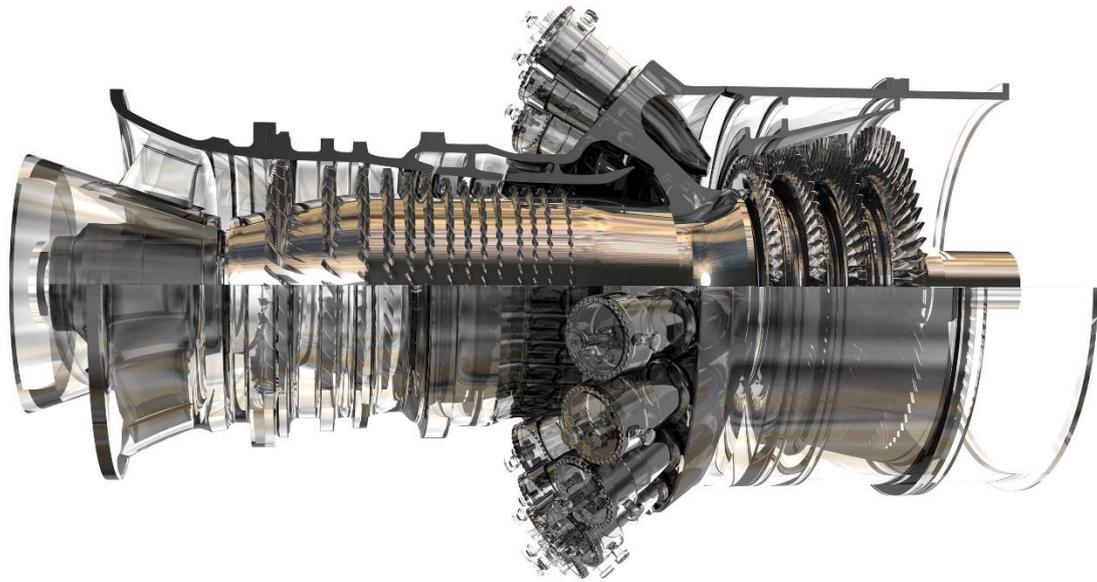


Fig. 1.6: Sezione di una turbina a gas Heavy-Duty

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

Capitolo 2

Palette di turbine

2.1. Sollecitazioni a cui sono sottoposti i componenti

In una turbomacchina a gas la girante ha la funzione di convertire l'energia dei gas combusti in lavoro meccanico. Il procedimento con il quale si svolge lo scambio d'energia tra fluido e girante dipende essenzialmente dalla geometria delle palette. Esse risultano essere tra gli elementi più complessi all'interno di un motore turbogas: la loro resistenza alle sollecitazioni termiche e meccaniche determina la massima temperatura ammissibile di combustione e quindi il funzionamento dell'intero motore. Oltre alla continua variazione di temperatura in tutta la girante, sono presenti gradienti termici, dovuti anche agli elevati rapporti di compressione, anche nelle differenti parti di una singola paletta. La pala di turbina è soggetta ad uno sforzo assiale dovuto alla forza centrifuga, a causa della rotazione, e a forze aerodinamiche, dovute all'azione dei gas, che generano una deformazione. Inoltre si ha che le tensioni maggiori si manifestano nella zona della radice della pala, quelle minori all'estremità della superficie portante. Anche le vibrazioni sono causa di degrado dei materiali che costituiscono le turbine. Le palette sono perciò sottoposte a forti stress ad elevate temperature e, in funzione delle condizioni operative, possono innescarsi fenomeni di creep, corrosione, ossidazione ad alta temperatura ed erosione superficiale.

In generale anche gli altri componenti di un turbomotore a gas sono soggetti a sollecitazioni di natura termomeccanica e termochimica. I dischi dove sono fissate le palette devono avere un'elevata resistenza meccanica in modo da sopportare i carichi indotti dalle forze centrifughe, oltre che a garantire un saldo ancoraggio per impedire il distacco delle pale stesse. La camera di combustione ha una configurazione estremamente complessa, tuttavia i suoi componenti devono essere in grado di resistere a temperature elevate (fatica termica, corrosione, deformazione). Sono qui richiesti materiali di non eccellenti caratteristiche meccaniche, ma proprietà idonee a sopportare temperature sino ai 1400°C. Da questo quadro s'intuisce a quale

grado di sviluppo e complessità devono arrivare i materiali, tenendo conto anche che le microstrutture debbono essere molto stabili e devono mantenere costanti le loro proprietà sul lungo periodo.

2.2. Materiali per la realizzazione delle pale

Come dimostrato nel Capitolo 1, la temperatura massima che si raggiunge dopo la combustione è il parametro che maggiormente influenza il rendimento del ciclo, tanto da giustificare gli enormi sforzi di ricerca e sviluppo per il suo innalzamento. Di primaria importanza sono dunque i materiali che vengono utilizzati per la realizzazione dei vari componenti, con particolare attenzione nei confronti delle palette. Le migliori prestazioni e la più elevata affidabilità dei turboreattori sono state ottenute proprio attraverso lo sviluppo di componenti adeguati per alte temperature. Avendo note le condizioni operative, i materiali utilizzati nella costruzione di palettature per turbine devono soddisfare i seguenti requisiti:

- Elevata resistenza al creep;
- Resistenza all'ossidazione ad alta temperatura;
- Tenacità a frattura buona (per sopportare le tensioni termiche tra parti calde e parti fredde);
- Resistenza a fatica termica (cicli di riscaldamento/raffreddamento devono essere sopportati in un grande numero di volte);
- Alta stabilità termica (non presenti fenomeni di dissoluzione o di decomposizione);
- Bassa densità (per minimizzare la sollecitazione meccanica dovuta alla forza centrifuga).

Da quando i componenti di turbine a gas venivano realizzati interamente in acciaio inox, molte sono state le leghe innovative sviluppate sia dal punto di vista della composizione sia per quanto riguarda le tecnologie di ottenimento. In figura 2 si può vedere come le leghe a base di Nichel abbiano variato la loro composizione a partire dagli anni '60. Risulta notevole la drastica

riduzione di Cromo che dal 15% in peso è passato a valori intorno al 3%. Un'indicazione chiave dalla figura 2 è l'incremento del contenuto in lega di elementi refrattari quali tantalio, renio, tungsteno e molibdeno.

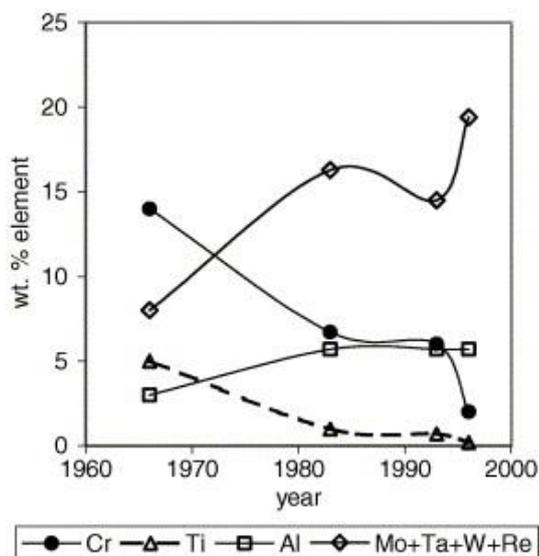


Fig. 2: Variazione nel tempo degli elementi alliganti per leghe a base nichel

Le ragioni di queste variazioni sulla composizione chimica hanno origine da meccanismi di rafforzamento coinvolti nello sviluppo di superleghe metalliche a base nichel al fine di ottenere un'elevata resistenza a creep per temperature fino a 1100 °C. La presenza di elementi refrattari in soluzione solida all'interno della matrice metallica comporta un significativo rafforzamento (per soluzione solida) dovuto ai forti legami con il Nichel. Inoltre, gli effetti di creep o di movimento delle dislocazioni sono rallentati dai forti legami interatomici tra il Nichel e gli elementi refrattari. Tuttavia, i bassi valori di cromo e alluminio sono indice di un'inadatta resistenza intrinseca all'ossidazione e alla corrosione richiesti per il funzionamento a lungo termine associato al funzionamento delle turbine a gas. Grazie ad un'accurata analisi della composizione chimica e a processi di solidificazione controllata, è stato possibile introdurre leghe con un'elevata resistenza a creep e che presentassero caratteristiche meccaniche migliorate. Acciaio (condotto del getto, rivestito internamente in AISI A286) e leghe di titanio (Ti-6Al-4V usata per le palette del compressore di bassa pressione, generalmente forgiata) sono largamente usate nei motori, ma negli stadi più caldi della turbina si richiedono leghe metalliche a base di nichel o cobalto.

Le superleghe metalliche (quale ad esempio la lega Ni59%-Co10%-W10%-Cr9%-Al6%) rappresentano la soluzione più diffusa, dato che:

- La resistenza al creep è molto buona, dato un preciso controllo microstrutturale (per la presenza di precipitati molto refrattari, oppure attraverso solidificazione controllata: si è visto come la rottura a creep si deve a cricche ortogonali al carico applicato, provocate dallo scorrimento dei grani, che sono evitate con cristalli sviluppati lungo la direzione del carico, ovvero unidirezionali, o con pale di turbina monocristalline);
- La presenza di cromo conferisce una buona resistenza all'ossidazione a caldo;
- La conducibilità termica è buona e sfavorisce lo sviluppo di forti tensioni termiche (lo smaltimento del calore è migliorabile attraverso canali di raffreddamento interni).

Le superleghe hanno i maggiori fattori penalizzanti nella densità e nel coefficiente di dilatazione termica, relativamente elevati e fondamentali nello stabilire lo stato di sforzo in esercizio (dovuto alla forza centrifuga) e nel raffreddamento (tensioni termiche indotte). I materiali ceramici possono rappresentare una valida alternativa su questi punti. Infine, ai componenti di turbine a gas, vengono applicati dei rivestimenti ceramici per evitare l'ossidazione o migliorare la resistenza all'ossidazione / corrosione. Inoltre, nota la necessità di aumentare la temperatura di ingresso in turbina e in tal modo l'efficienza del ciclo, i rivestimenti isolanti in materiale ceramico possono essere applicati per diminuire la temperatura delle parti calde dei componenti fino a 170 °C.

2.2.1. Definizione e proprietà dei materiali ceramici avanzati

E' possibile definire ceramico qualsiasi solido inorganico e non metallico, ottenuto attraverso un processo ad alte temperature, generalmente caratterizzato dalla fragilità, dalla durezza e dall'elevata stabilità chimica. I ceramici si dividono tra materiali a legame prevalentemente ionico e materiali a legame prevalentemente covalente: la grande rigidità di questa tipologia di legami si riflette in valori di modulo elastico generalmente superiori a quelli dei metalli. Dato che i ceramici sono per lo più composti da elementi leggeri (ossigeno, carbonio, silicio, alluminio, azoto) e le strutture sono spesso non ad alto impaccamento, la densità è bassa. Se si valuta la rigidità specifica (E/ρ) si può osservare che i ceramici possono superare di molto i metalli (vedi Tab. 2.1).

	Modulo di Young, E (GPa)	Densità, ρ (g/cm³)	E/ρ (Gpa cm³/g)
Acciaio	210	7.8	27
Lega di Al	70	2.7	26
Silice cristallina	69	2.6	27
Al ₂ O ₃	390	3.9	100
SiC	410	3.2	128

Tab. 2.1: Ceramiche confrontate con metalli in termini di rigidità specifica

I materiali ceramici impiegati per applicazioni strutturali e funzionali di alto livello vengono definiti materiali ceramici avanzati. E' possibile dividere questi ultimi in tre categorie principali: i ceramici a base di ossidi, a base di carburi e a base di nitruri. Appartenenti alla prima categoria si trovano l'allumina (Al₂O₃) e la zirconia (ZrO₂), nella seconda si hanno i ceramici a base di carburo di silicio (SiC) ed infine i più importanti della terza categoria sono il nitrato di silicio (Si₃N₄) e i ceramici SiAlON.

2.2.2. Carburo di silicio (SiC) e nitrato di silicio (Si₃N₄)

Il carburo di silicio è un tipico ceramico covalente, quindi si segnala per una bassa densità (circa 3.2 g/cm³), per una durezza molto elevata (Durezza Knoop del SiC vale 2600 KHN), per un coefficiente di dilatazione termica basso ($5 \cdot 10^{-6}$ °C⁻¹) e per l'infusibilità (il materiale si decompone a 2830 °C). La conducibilità termica è circa 10 volte superiore alla media dei materiali ceramici, unita al coefficiente di dilatazione, questa caratteristica conferisce una buona resistenza agli shock termici. Il carburo di silicio viene principalmente impiegato come materiale abrasivo, agente disossidante ed alligante di ghise o come refrattario. Solo una piccola frazione è destinata ad applicazioni strutturali ingegneristiche, quali: componenti motoristici, componenti di turbine, costruzioni meccaniche (cuscinetti a sfera).

Il nitrato di silicio ha due forme cristalline, α e β (con trasformazione irreversibile α - β tra 1480 e 1590 °C). La forma β è caratterizzata da una struttura "a canali", mentre la forma α è geometricamente più complessa. Il nitrato è un ceramico covalente, quindi leggero (densità inferiore a 3.2 g/cm³) con basso coefficiente di dilatazione ed elevata durezza. Il Si₃N₄ si dissocia a 1870 °C in silicio e azoto, ma a temperature inferiori è uno dei materiali ceramici strutturali più importanti ed apprezzati. Il nitrato di silicio pressato a caldo è, ad esempio, un ottimo materiale per turbine a gas operanti a circa 1200 °C, dato che gode di una buona resistenza all'ossidazione e arriva a pareggiare la conducibilità termica delle superleghe,

mostrando inoltre una superiore resistenza meccanica a caldo, come illustrato dalla seguente tabella.

Materiale	Si₃N₄	Superlega
Densità, ρ (g/cm ³)	3.2	7.7
Resistenza a flessione a T _{amb}	810	950
Resistenza a flessione a 800 °C	670	130
Coeff. esp. termica, α , 10 ⁻⁶ K ⁻¹	3.4	12.8
Resistenza allo shock termico, K	900	
Calore specifico, J/Kg K	710	460

Tab. 2.2: Confronto tra Si₃N₄ e superlega metallica per la costruzione di pale di turbine

2.3. Processi di formatura

Le palette per turbine in superlega metallica possono essere ottenute tramite tre diversi processi produttivi:

- Colata convenzionale;
- Solidificazione direzionale;
- Solidificazione monocristallo.

2.3.1. 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.

2.3.2. Solidificazione direzionale

La solidificazione direzionale (DS) produce la crescita di grani a struttura colonnare che garantiscono uno scorrimento a bordogranio difficile e quindi si elimina in tal modo la maggior sorgente di debolezza del materiale ad alta temperatura. (Fig. 2.1)

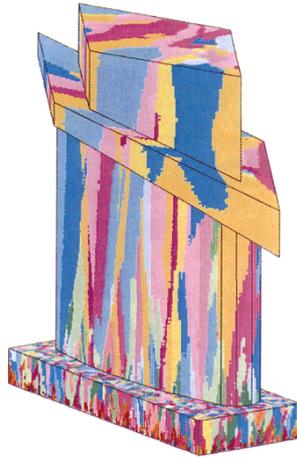


Fig. 2.1: Modellazione 3D di una paletta per turbine ottenuta per DS

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 ad 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 (Fig. 2.2)

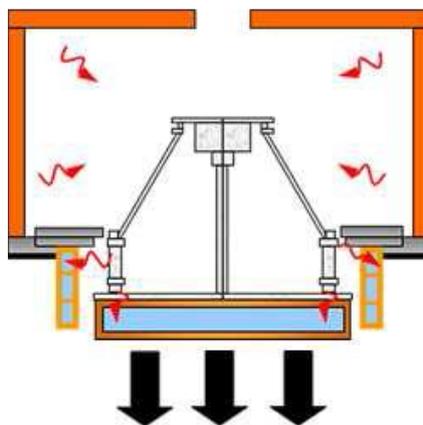


Fig. 2.2: Schema di un getto a solidificazione direzionale

2.3.3. Solidificazione monocristallo

Il processo di solidificazione a singolo cristallo è molto più costoso rispetto alle altre tipologie di solidificazione. L'assenza di bordi grano rende le palette molto più resistenti allo scorrimento viscoso ad alte temperature e agli shock termici, di conseguenza questo particolare processo garantisce una vita di servizio più duratura ed affidabile. 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 monocristallo 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 (Fig. 2.3).

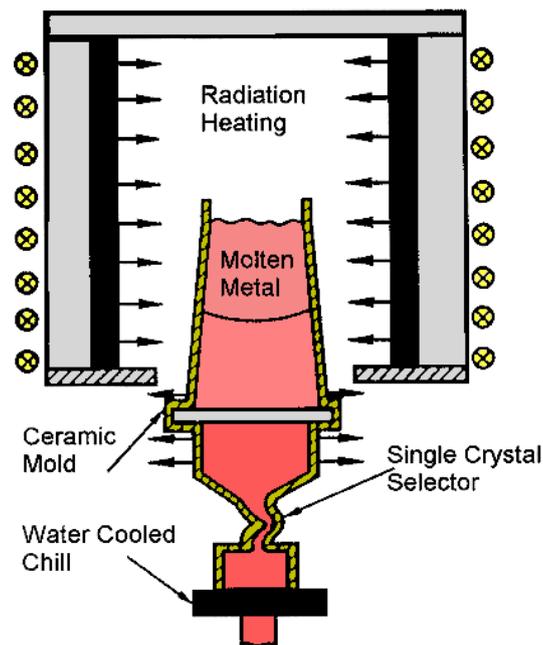


Fig. 2.3: Schema di un getto a solidificazione monocristallina

La figura 2.4 mostra la microstruttura che si ottiene con i processi appena elencati. Si noti come nei primi due casi i grani abbiano forme e dimensioni diverse, indice di proprietà meccaniche differenti. Ne terzo caso, infine, la totale assenza di bordigrano garantisce caratteristiche funzionali migliori rispetto ai primi due.

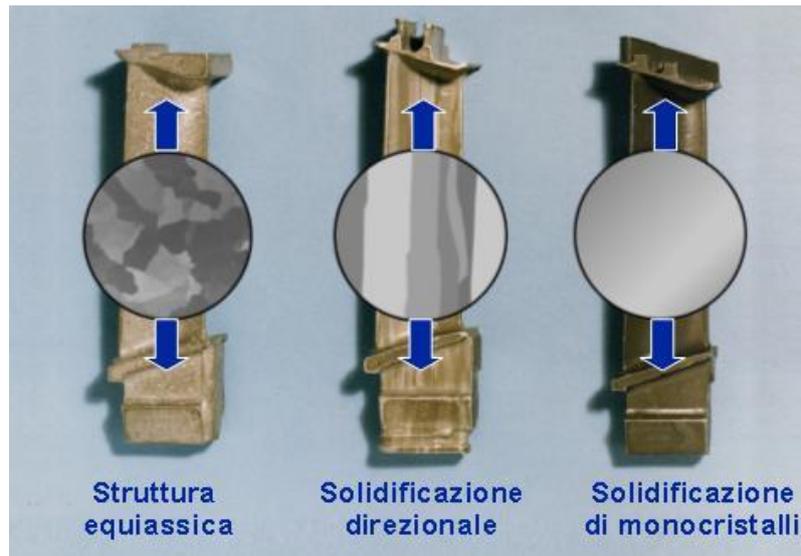


Fig. 2.4: Differenze microstrutturali per differenti tecniche di solidificazione

Per quanto riguarda palette costituite interamente di materiale ceramico, la formatura ha inizio con una sinterizzazione. Per sinterizzazione si intende il processo che, da un insieme di polveri (debolmente legato) comunemente denominato “verde”, porta ad un solido denso, chimicamente e fisicamente stabile, meccanicamente resistente. La sinterizzazione può essere realizzata a temperature di circa $2/3$ della temperatura di fusione (espressa in Kelvin) e permette di ottenere una densificazione delle particelle, ovvero una progressiva rimozione della porosità interstiziale, grazie ad una deformazione geometrica delle polveri a seguito di fenomeni diffusivi (sinterizzazione allo stato solido) o a seguito di un flusso viscoso (sinterizzazione in presenza di fase liquida). Si può affermare che la resistenza ad alte temperature diminuisce al passare dalla sinterizzazione allo stato solido agli altri meccanismi che prevedono la presenza di una fase liquida, la quale aumenta sensibilmente la deformabilità dell’oggetto sinterizzato quando è nuovamente portato ad alte temperature (la fase vetrosa che si ottiene dal raffreddamento del liquido, rammollisce al successivo riscaldamento). Talvolta, a vantaggio della densificazione, si ricorre ad una pressatura a caldo, ovvero all’applicazione di una sollecitazione meccanica contemporanea alla sinterizzazione. La formatura dei materiali ceramici avanzati ha inizio da polveri che provengono generalmente da processi chimici, talvolta molto complessi e costosi, che consentono un accurato controllo della composizione e della dimensione delle particelle. Il carburo ed il nitrato di silicio, a causa del carattere prevalentemente covalente (interdiffusione molto scarsa), vengono sinterizzati sempre in presenza di fase liquida, con pressatura a caldo o isostatica (sotto pressione elevata di gas)

eventualmente applicate. Nel caso del nitrato di silicio, a vantaggio della resistenza meccanica anche ad alta temperatura, la sinterizzazione avviene in presenza di additivi come Al_2O_3 e Y_2O_3 , tali da sviluppare una fase vetrosa intergranulare in grado di cristallizzare. Nei processi tecnologici di estrusione, colata e pressatura, leganti a base polimerica, additivi lubrificanti, deflocculanti, coagulanti, surfattanti (agenti che promuovono la bagnabilità del sistema liquido-particelle), agenti schiumogeni o agenti anti-schiuma sono parimenti utilizzati. I ceramici avanzati sono generalmente sottoposti a pressioni di formatura che variano dai 40 ai 100 MPa a vantaggio di una forte compattazione.

2.4. Raffreddamento della palettatura

Esposte al flusso dei prodotti di combustione ad alta temperatura, ricchi di elementi aggressivi e particelle solide, le palette di turbina possono subire erosione, termo-corrosione ed ossidazione. Inoltre le elevate temperature di ingresso in turbina dei gas combusti non sono sempre compatibili con le proprietà termo-meccaniche dei materiali utilizzati per le palette. Con temperature d'ingresso in turbina oltre i 1000 °C, le pale realizzate in superlega metallica dei primi stadi, vengono assoggettate a raffreddamento forzato. Nel caso di organi rotorici ottenuti con materiali ceramici avanzati, i sistemi di raffreddamento possono essere eliminati totalmente o parzialmente. I massimi valori della temperatura si registrano in corrispondenza dei punti di ristagno dei bordi di ingresso delle pale, ove si raggiungono valori circa uguali alla temperatura totale del fluido. Le temperature dei punti di ristagno sono date dalla somma della temperatura statica del fluido e del termine cinetico.

Il raffreddamento delle pale può avvenire secondo diverse modalità di scambio termico. Tali modalità sono spesso usate congiuntamente nelle soluzioni più avanzate. I sistemi di raffreddamento principali sono il raffreddamento convettivo ed il sistema di raffreddamento a film, che utilizzano aria spillata dal compressore.

2.4.1. 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 (Fig. 2.5).

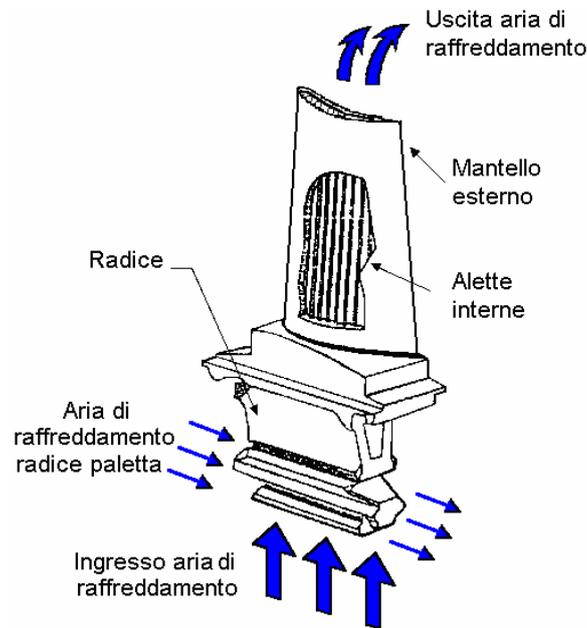


Fig. 2.5: Paletta soggetta a raffreddamento convettivo

Il flusso d'aria proveniente dal compressore percorre la scanalatura interna delle pale e provvede ad abbassare la temperatura locale. In questi casi, nel bilancio energetico del ciclo termodinamico, bisogna aggiungere alla portata Q_{ma} aspirata dal compressore la quantità d'aria impiegata per il raffreddamento (valori che si aggirano sui 10 punti percentuali di Q_{ma}). Ciò comporta una lieve diminuzione del rendimento termico totale.

2.4.2. 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 a velocità opportuna da piccoli fori sulla parete della pala. Tale aria lambisce la superficie palare, 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. E' necessario praticare numerosissimi fori di

precisione sulla superficie della pala. Inoltre è richiesta un'elevata pulizia dell'aria e del combustibile al fine di evitare occlusioni dei forellini. Questa tecnologia è largamente utilizzata soprattutto sul distributore fisso del primo stadio. Nella figura 2.6 si può vedere come nelle applicazioni dove sono richieste prestazioni più spinte, i sistemi di raffreddamento siano congiunti fra loro in modo da garantire una resistenza dei componenti ad alte temperature sempre più elevata. Chiaramente all'aumentare di queste caratteristiche cresce parimenti la complessità costruttiva ed il costo di realizzazione.

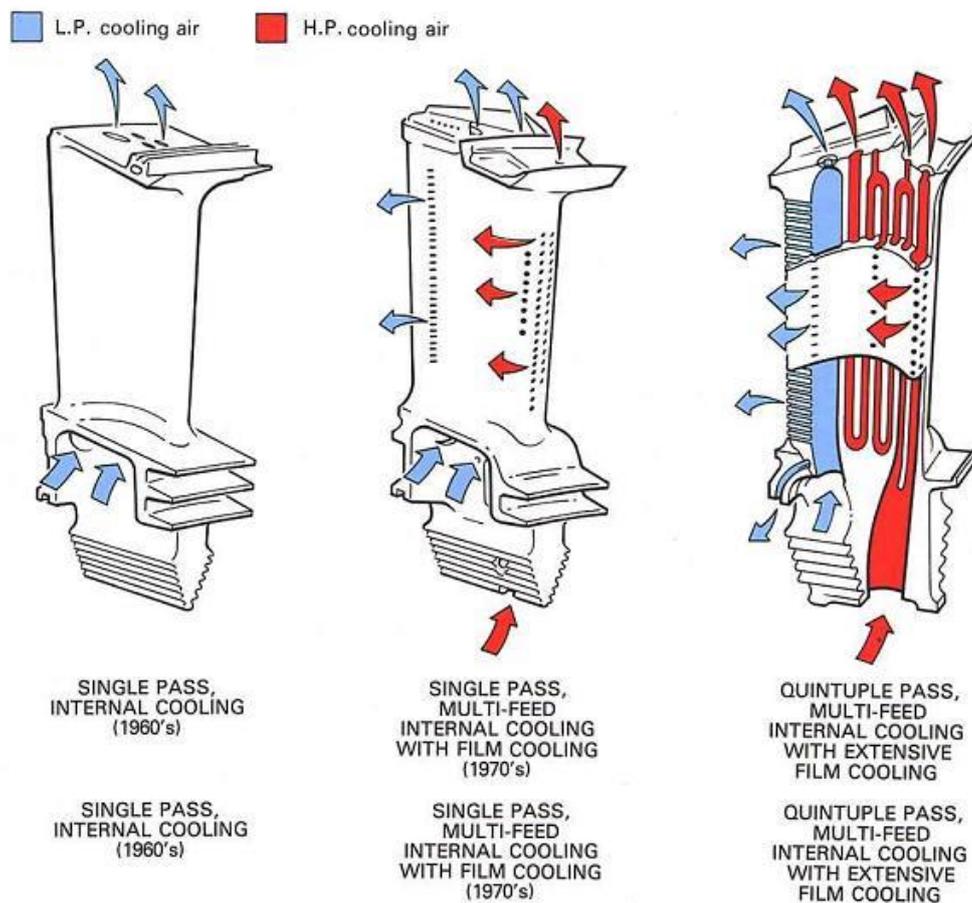


Fig. 2.6: Metodi di raffreddamento a confronto

Capitolo 3

Rivestimenti protettivi su substrati metallici

3.1. Definizione della TBC

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 TBCs 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. Centinaia di differenti tipologie di rivestimenti vengono oggi utilizzati per proteggere svariati componenti strutturali ingegneristici da corrosione, logoramento ed erosione, fornendo isolamento termico e lubrificazione. La struttura delle TBCs è molto complessa, queste infatti, devono fornire un isolamento termico ai componenti della turbina dai gas ad elevata temperatura, in modo da migliorarne la durabilità ed aumentare l'efficienza dei turbomotori. L'utilizzo di tali rivestimenti, assieme ai sistemi di raffreddamento forzato, garantisce un abbassamento della temperatura sulla superficie delle superleghe metalliche che può andare dai 100 °C fino a 300 °C. Questo ha permesso ai turbomotori a gas di operare a temperature ben al di sopra dei punti di fusione dei componenti strutturali delle turbine, a completo vantaggio di aumento dell'efficienza e delle prestazioni.

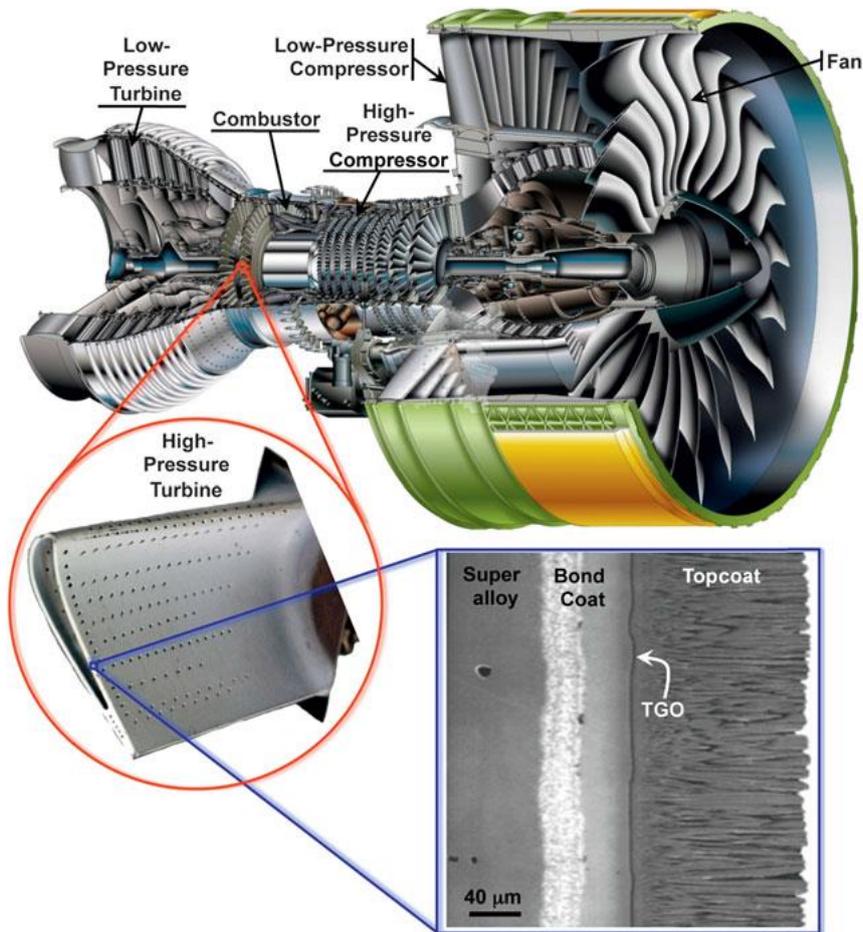


Fig. 3.1: Rappresentazione del posizionamento di una TBC su di un sistema di propulsione di tipo aeronautico

La struttura di un componente rivestito con una barriera termica consiste in quattro differenti strati, due in materiale metallico e due in ceramico, ciascuno con marcate differenze fisiche e con proprietà termiche e meccaniche ben distinte, il che rende l'intera parte costitutiva intrinsecamente molto più complessa rispetto ai singoli componenti metallici o ceramici. Il pezzo rivestito deve garantire una resistenza alle più alte temperature d'esercizio, a cicli termici e a condizioni di sforzo termomeccanico. Si progettano tali componenti in modo che possano durare per migliaia di accensioni e spegnimenti e fino a 30000 ore di lavoro. Il fatto che la struttura della TBC sia costituita da più materiali e che questa debba soddisfare esigenze operative così vincolanti, rende le barriere termiche il più complesso sistema di protezione. Sebbene la gravosità d'esercizio ed il numero delle applicazioni siano drasticamente aumentate negli ultimi 20 anni, la rottura prematura delle TBCs in fase operativa, che può esporre pericolosamente il metallo scoperto ai gas caldi, è ancora una preoccupazione decisamente

prevalente. I meccanismi tramite i quali una TBC può arrivare a rottura sono vari, e i fattori responsabili sono numerosi, tra i più rilevanti sicuramente vi sono:

- Mancata corrispondenza tra sollecitazioni causate da deformazioni a caldo di diversa natura (Espansioni termiche non compatibili tra i vari materiali);
- Ossidazione dei materiali metallici;
- La continua mutazione della composizione, delle microstrutture, della morfologia dell'interfaccia e delle proprietà dei sistemi TBC.

Le TBCs rappresentano l'unico sistema dove si ha una complessa interazione fra tutti i seguenti fenomeni: diffusione, ossidazione, trasformazioni di fase, deformazioni elastiche e plastiche, deformazioni dovute a creep, espansioni termiche, conduzione termica, cricche, sinterizzazione e fatica termica ciclica. Ecco perché le TBCs necessitano uno studio adeguato per garantire le loro proprietà isolanti e di resistenza, in modo da evitare di incorrere in fallimenti prematuri che causerebbero danni strutturali permanenti. Il continuo sviluppo di moderni impianti turbogas, sia propulsivi aeronautici che terrestri per la produzione di energia, necessita di materiali in grado di sostenere temperature di esercizio, sollecitazioni meccaniche e fenomeni di degrado termo-chimico sempre maggiori. Le superleghe a base Ni o Co, protette da un rivestimento ceramico funzionante da barriera termica, sono utilizzate in tutte le zone dell'impianto turbogas sottoposte alle più gravose condizioni di esercizio (la temperatura può superare i 1400 °C).

3.2. Struttura di una TBC

I quattro strati che danno origine agli attuali sistemi TBC sono formati da diversi materiali con funzioni e proprietà ben specifiche e possono essere così classificati (Fig. 3.2):

- Substrato metallico strutturale
- Legame bond coat
- Ossido cresciuto termicamente (TGO)
- Top coat ceramico

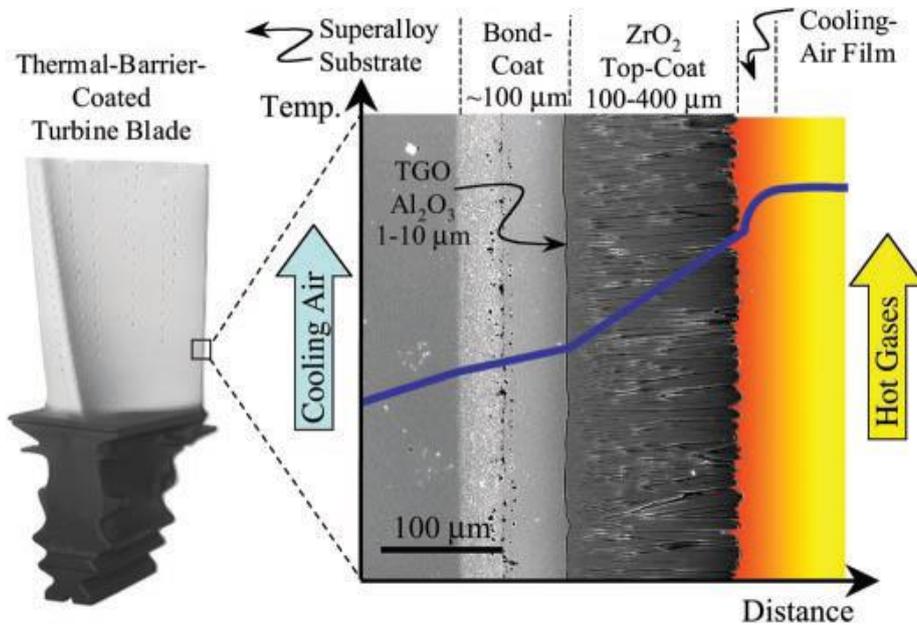


Fig. 3.2: Sezione di una TBC ottenuta per EBPVD. La curva blu rappresenta la riduzione di temperatura fornita dalla TBC. Sulla superficie della paletta sono visibili i fori per il raffreddamento forzato.

3.2.1. Substrato metallico

I materiali che compongono il substrato sono generalmente superleghe metalliche strutturali a base nichel o cobalto, discusse nel capitolo 2, le quali realizzano la forma delle palette stesse. Quest'ultime vengono ottenute mediante processi che permettono di avere una struttura interna precisa (monocristallo o dimensioni controllate) e vengono aggiunti una serie di elementi alliganti (dai 5 ai 12) che garantiscono proprietà specifiche, quali: resistenza ad alte temperature, duttilità, resistenza ad ossidazione, resistenza a corrosione a caldo e colabilità. Le elevate temperature d'esercizio alle quali i turbomotori a gas sono sottoposti possono causare la diffusione di elementi che sono presenti in elevate concentrazioni tra la superlega, di cui è composto il substrato, ed il bond coat. Tali elementi diffondenti possono essere trovati sia all'interno del TGO sia nel top coat. Questa interdizione può avere una profonda influenza sui possibili danneggiamenti che una TBC può subire, rendendo così necessario un trattamento termico adatto per i substrati in superlega, pensandoli come sistemi ingegneristici le cui proprietà cambiano con il tempo e con i cicli d'esercizio a cui sono sottoposti.

3.2.2. Bond coat e ossido cresciuto termicamente

Il bond coat è uno strato metallico resistente all'ossidazione che presenta spessori variabili dai 75 ai 150 μm . L'introduzione di questo rivestimento metallico antiossidante tra superlega e barriera termica ceramica (top coat) risulta indispensabile in quanto:

- Riduce le elevate sollecitazioni termo-meccaniche all'interfaccia dovute alla differenza tra i coefficienti di dilatazione termica (CTE) del ceramico e della superlega;
- Migliora l'adesione della barriera termica offrendo ad essa un miglior ancoraggio meccanico;
- Protegge il substrato dalla corrosione e dall'ossidazione, in quanto il top coat ceramico ad elevate temperature è permeabile all'ossigeno e ad altre specie chimiche.

Lo stato dell'arte nel campo dei sistemi di protezione termica prevede l'impiego di due classi di bond coat, entrambe aventi come base l'alluminio: alluminuri ottenuti per diffusione (diffusion aluminide bond coats) e sistemi MCrAlY. I primi vengono ottenuti per reazione dell'alluminio metallico con il nichel presente nel substrato, con conseguente formazione di una nuova fase, il NiAl, resistente all'ossidazione; l'adesione di tale tipologia di rivestimenti è garantita dall'interdiffusione degli elementi tra substrato e bond coat. Le prestazioni dei sistemi MCrAlY possono essere notevolmente superiori a quelle degli alluminuri ottenuti per diffusione; la schematizzazione di seguito riportata (Fig. 3.3), descrive proprietà e composizioni dei rivestimenti antiossidanti tipicamente utilizzati.

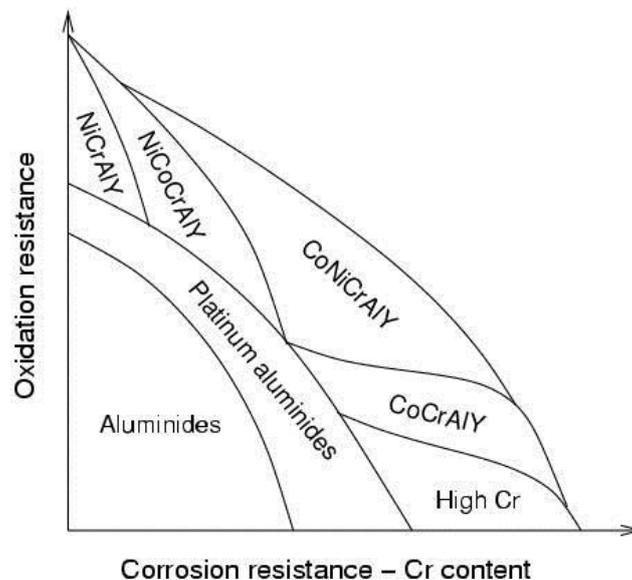


Fig. 3.3: Proprietà dei rivestimenti antiossidanti in base alla composizione

I rivestimenti MCrAlY derivano direttamente da alcune leghe binarie (Ni-Al, Fe-Al, Co-Al) che, ad elevata temperatura e al di sopra di un certo tenore di alluminio, sviluppano una scaglia di allumina che ritarda l'ulteriore ossidazione. L'aggiunta di elementi come il cromo e l'ittrio a tali leghe binarie ha portato allo sviluppo dei sistemi MCrAlY (in cui M sta per Ni, Fe, Co, ecc.). La resistenza all'ossidazione dei bond coat del tipo MCrAlY si fonda sull'ossidazione selettiva dell'alluminio presente nel rivestimento stesso e sulla conseguente formazione e lento accrescimento di una scaglia di allumina termodinamicamente stabile chiamata TGO. Tale strato ha una bassissima diffusività degli ioni ossigeno e fornisce perciò un'eccellente barriera diffusiva, ritardando ulteriormente l'ossidazione del bond coat. Caratteristiche del TGO quali microstruttura, meccanismo e velocità di accrescimento, aderenza al substrato, spessore, coefficiente di espansione termica, tensioni residue, resistenza allo scorrimento viscoso, interdifferenza tra i diversi strati, sono fattori critici che influenzano la durata del sistema di protezione termica. Condizioni ottimali per garantire la protezione sono una bassa velocità di accrescimento e buona adesione dell'ossido. Per ottenere un'elevata aderenza, fondamentale è la composizione del bond coat, che può determinare l'accrescimento del TGO, controllarne le proprietà e la struttura. Elementi come il titanio, il tantalio e lo zolfo riducono drasticamente l'adesione del TGO, perciò vengono tenuti sotto soglie stabilite, mentre elementi che promuovono l'adesione, come il silicio, vengono aggiunti nel bond coat in quantità controllate.

3.2.3. Top coat ceramico

La funzione primaria di questo strato in materiale ceramico è agire come isolante termico per ridurre il trasferimento di calore al substrato metallico. Con spessori compresi tra 100-150 μm , i rivestimenti adatti a questo tipo di protezione devono presentare delle caratteristiche ben precise, al fine di garantire la sicurezza dei componenti che proteggono. L'elevata applicazione di questa tipologia di barriere termiche ha permesso di definire una serie di materiali adatti che verranno discussi nel paragrafo seguente.

L'insieme dei 4 strati appena descritti costituisce l'anatomia di una comune paletta di turbina per turbomotori a gas, completa del rivestimento protettivo visibile in figura 3.4.

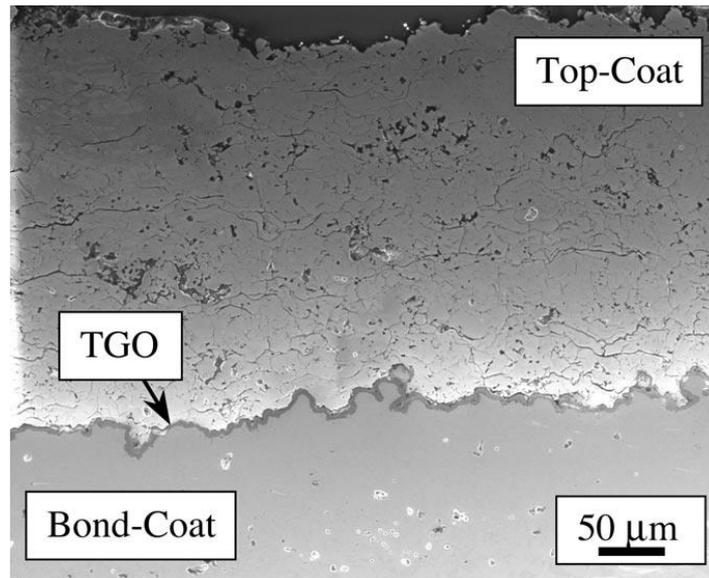


Fig. 3.4: Sezione trasversale di una TBC dove è possibile distinguere i tre diversi strati

3.3. Materiali ceramici adatti al top coat

I materiali ceramici, a differenza dei metalli, sono maggiormente resistenti all'ossidazione, alla corrosione e al logoramento, oltre che ad essere migliori isolanti termici. Negli ultimi decenni gli sforzi di ricerca si sono concentrati sullo sviluppo e la produzione di barriere termiche in materiale ceramico da applicare su componenti di turbine a gas, in quanto i materiali tradizionali con le quali esse erano costituite avevano raggiunto il limite termico dettato dalle proprietà meccaniche e fisiche dei materiali stessi. Le TBCs sono depositate nelle linee di combustione, nelle palette dei primi stadi e negli altri spazi dove si raggiungono le condizioni più critiche, in modo da aumentare la temperatura d'ingresso con un conseguente aumento dell'efficienza del turbomotore o in modo da ridurre i requisiti per i sistemi di raffreddamento. Diversi ceramici come allumina, diossido di titanio, mullite (allumina e silice), YSZ, ossido di magnesio e zirconia, etc, sono stati valutati come materiali idonei a svolgere il ruolo del top coat.

La selezione per i materiali adatti alle barriere termiche di rivestimento si basa su dei requisiti fondamentali, i quali sono:

- Alto punto di fusione;
- Non siano presenti trasformazioni di fase tra la temperatura ambiente e la temperatura di lavoro;

- Bassa conducibilità termica (che consente l'isolamento del materiale strutturale sottostante con l'ambiente esterno aggressivo);
- Stabilità chimica;
- Espansioni termiche compatibili con il substrato metallico sottostante;
- Buona aderenza con il substrato metallico;
- Bassi valori di porosità dovuta a sinterizzazione.

Il numero di materiali che possono essere utilizzati per il top coat è molto limitato, infatti sono pochi a soddisfare i requisiti sopra elencati.

3.3.1. Zirconia e YSZ

Il materiale più idoneo per lo strato esposto ai gas caldi è la zirconia (ZrO_2), materiale estremamente refrattario, che presenta le seguenti proprietà:

- Buona stabilità termica (utilizzabile fino a 2400 °C);
- Bassa conducibilità termica;
- Buona aderenza al substrato metallico;
- Coefficiente di espansione termica affine al substrato (simile a quello dei metalli);
- Resistenza a fatica termica;
- Resistenza ad usura e alla frattura;
- Tenacità;
- Elevata durezza.

La zirconia è caratterizzata da tre fasi polimorfe (Fig. 3.5):

- Da temperatura ambiente a 1170°C presenta una struttura monoclina;
- Da 1170°C a 2370°C presenta una struttura tetragonale;
- Per temperature maggiori di 2370°C si sviluppa una struttura cubica.

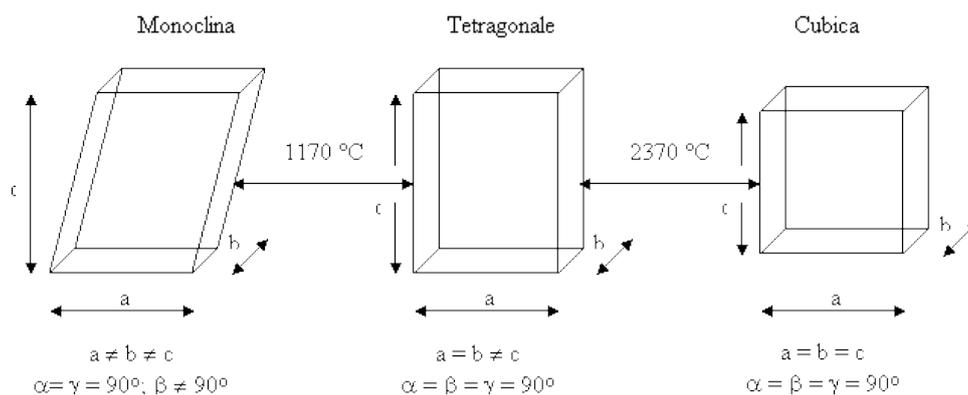


Fig. 3.5: Struttura della zirconia al variare della temperatura

La trasformazione tra fase monoclinica e tetragonale porta un aumento del volume del 4%, che è causa di rotture anche catastrofiche perché il passaggio tra le due fasi non è solo indotto 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 esterno di sola zirconia non sarebbe adatto dal momento che le temperature di esercizio sono superiori ai 1170°C e, durante le fasi di accensione e spegnimento si compierebbero azioni di espansione e contrazione di volume. Per evitare tale fenomeno si ricorre all'aggiunta di alcuni ossidi quali: ossido di calcio, ossido di magnesio e ossido di ittrio. Quest'ultimo è il più utilizzato perché permette di portare il campo di stabilità della fase cubica anche a temperatura ambiente, mentre ossidi come CaO e MgO tendono a evaporare alle alte temperature. Si ottiene quindi un materiale chiamato zirconia parzialmente stabilizzata con ittria (YSZ) 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 una quantità inferiore al 3% è utile in quanto promuove la 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, gli sforzi intensificati all'apice di questa permettono il passaggio da fase tetragonale a

monoclinica con conseguente aumento di volume, ciò genera uno stato di compressione evitando al difetto di propagarsi.

Gli studi hanno dimostrato che TBCs realizzate in YSZ risultano essere più resistenti alla corrosione di rivestimenti in zirconia stabilizzata da CaO o MgO. Uno svantaggio dei rivestimenti in YSZ è la limitata temperatura operativa per applicazioni a lungo termine (< 1200 °C). Infatti a temperature più elevate si verifica una trasformazione di fase che passa da una struttura a forma tetragonale ad una mista tetragonale e cubica, ed infine ad una monoclinica, che comporta la formazione di cricche su tutto lo strato. Questi rivestimenti sono caratterizzati dalla presenza di vacanze di ioni ossigeno, le quali, quando si è ad elevate temperature, sono un veicolo per l'ossigeno che provoca l'ossidazione dell'interfaccia fra il bond coat metallico e il rivestimento esterno ceramico (top coat). Tale fenomeno può provocare il distacco di frammenti dalla superficie del ceramico: il problema diventa maggiormente gravoso nel momento in cui i rivestimenti sono molto sottili come nel caso di TBCs per pale di turbine a gas. Infine la presenza di silicati nei rivestimenti in YSZ, anche in valori al di sotto dell'1%, comporta un effetto fortemente dannoso nella vita a fatica termica. Nei ceramici a base di zirconia, la silice forma delle segregazioni lungo i bordigrano che inducono variazioni delle dimensioni e della forma dei grani stessi e possono provocare la dissociazione dell'ossido di ittrio dalla YSZ. Questi fenomeni sono causa di zone localmente destabilizzate da un punto di vista strutturale e chimico, si hanno quindi punti con proprietà meccaniche e termiche differenti da quelle desiderate, che possono indurre una diminuzione della resistenza a creep. Tuttavia, i silicati hanno una minore conducibilità dell'ossigeno rispetto alla sola YSZ, di conseguenza un sottile strato di silicati sulla superficie del bond coat, che funge da barriera antiossidante, può migliorare le proprietà di resistenza ad ossidazione.

3.3.2. Mullite

La mullite è un importante materiale ceramico per via di una bassa densità, un'elevata stabilità termica, una buona resistenza in ambienti chimicamente aggressivi, una bassa conducibilità termica ed un buon comportamento a creep. E' un composto formato da silice ed allumina: $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Purtroppo però il suo valore di conducibilità termica è più elevato rispetto a YSZ e ciò la penalizza nella resistenza a fatica termica in termini di numero di cicli. Per applicazioni a temperature inferiori ai 1000 °C la vita di un rivestimento in mullite è sicuramente maggiore

di un rivestimento in YSZ, ma superata tale soglia la resistenza cala drasticamente. La mullite inizia a cristallizzare tra i 750 ed i 1000 °C, ciò comporta delle contrazioni volumetriche che causano cricche o il distacco dello strato protettivo stesso. A differenza di YSZ, la mullite presenta una maggiore resistenza all'ossidazione per temperature sotto i 1000 °C, ma soprattutto un coefficiente di espansione termica inferiore. L'incompatibilità fra l'espansione dovuta ad alte temperature del substrato metallico e del rivestimento è deleteria per le TBCs stesse, in quanto induce uno stato tensionale fra le superfici di adesione e può portare alla rottura o al distacco dello strato protettivo stesso, causando danni strutturali permanenti. Per quanto riguarda substrati in SiC, la mullite rappresenta il materiale di rivestimento più promettente in quanto i loro coefficienti di espansione termica sono molto simili (proprietà che verrà discussa nel capitolo successivo).

3.3.3. *Allumina Al₂O₃*

α -Al₂O₃, definita anche corindone, è l'unica fase stabile tra tutti gli ossidi di alluminio. Presenta un'elevata durezza ed è inerte chimicamente. L'aggiunta di una certa quantità di allumina nei rivestimenti in YSZ può migliorare la durezza e la forza di legame senza sostanziali modifiche del modulo elastico di Young. L'aumento di durezza del rivestimento può essere anche ottenuto tramite una spruzzatura di un sottile strato di sola allumina sopra il top coat in YSZ, tuttavia il plasma spruzzato contiene delle fasi poco stabili dell'allumina, quali la fase γ o la fase δ che tendono a trasformarsi in corindone durante i cicli termici. Il passaggio dalla fase γ alla fase α è accompagnato da una significativa variazione del volume ($\gamma \rightarrow \alpha$, ~ 15%) che provoca la formazione di microcricche su tutto il rivestimento. Nonostante le proprietà dell'allumina non la rendano particolarmente adatta ai TBC, l'aggiunta di quest'ultima alla YSZ può aumentare la durezza del rivestimento e migliorare la resistenza ad ossidazione del substrato assicurando una vita ad un numero di cicli termici maggiore.

3.4. TBCs costituite da un doppio strato ceramico

Ad oggi, oltre alla zirconia parzialmente stabilizzata con ossido di ittrio (8% Y_2O_3 + 92% ZrO_2) come materiale standard per le TBCs, sono disponibili una serie di ulteriori ceramici adatti a svolgere lo stesso compito, tra i quali troviamo zirconia stabilizzata con ossidi di magnesio o calcio, mullite, composti di YSZ e CeO_2 o zirconia con $La_2Zr_2O_7$ (LZ). Quest'ultimo fa parte del gruppo dei piroclori, i quali presentano una conducibilità termica inferiore ai sistemi costituiti da YSZ. La formula chimica generica dei minerali del supergruppo del pirocloro è la seguente: $A_2^3+B_2^4+O_7$. Chiaramente le proprietà di tali materiali devono soddisfare i requisiti operativi ai quali verranno sottoposti, già sopra citate. Si è visto come nessun materiale individualmente riesca a soddisfare contemporaneamente tutti i requisiti di una TBC, ciò ha portato ad uno sviluppo di rivestimenti multistrato per migliorare la vita delle barriere termiche. Tali sistemi di protezione prevedono la presenza di uno strato esterno maggiormente resistente alla corrosione e di uno strato che sia invece resistente ai fenomeni ossidativi, corrosivi e di diffusione, nonché in grado di sopportare stress termici notevoli. Sulla base di questi ragionamenti è stato sviluppato un doppio strato ceramico (*DCL: double ceramic layer*) di rivestimento costituito da una base di YSZ ricoperta da uno strato di LZ (Fig. 3.6).

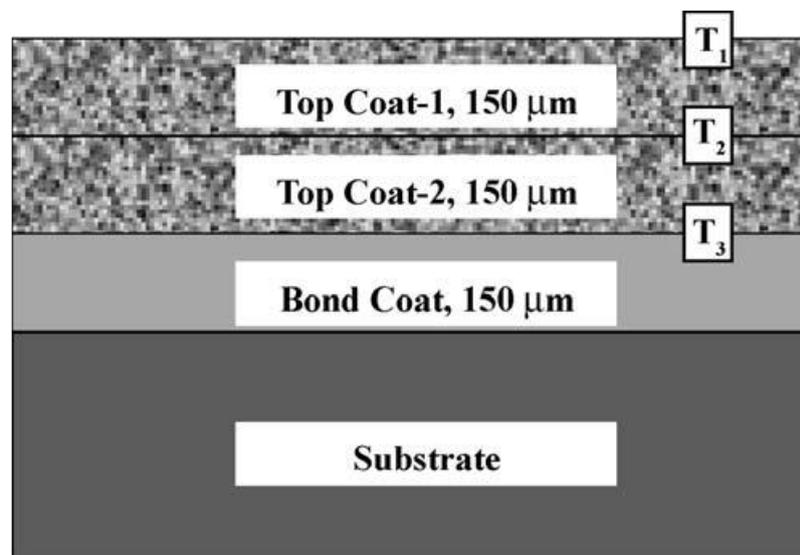


Fig. 3.6: Rappresentazione di un sistema DCL di rivestimento

Nei DCL, la parte più esterna deve avere una bassa conducibilità termica e deve essere costituita da una fase estremamente stabile in quanto deve agire da isolante termico in modo da proteggere il materiale sottostante. Gli studi hanno rivelato che rivestimenti costituiti da LZ depositato sulla superficie di YSZ presentavano un'eccellente vita a cicli termici, mentre sistemi in YSZ ricoperti con CeO₂ hanno mostrato una buona resistenza agli shock termici. Una serie di ulteriori ossidi (Fig. 3.7) sono stati sottoposti a test che hanno rivelato una serie di aspetti comuni a tutti i DCL:

- La resistenza ad un elevato numero di cicli termici dei singoli rivestimenti (LZ, LC3.25, LZ7C3) è inferiore rispetto ad un sistema interamente realizzato in YSZ, a causa della minore aderenza al substrato metallico;
- La vita a fatica termica è però migliorata nel caso di DCL grazie alle minori temperature che si hanno tra il primo strato ceramico e il materiale metallico sottostante (fenomeni diffusivi ed ossidativi ridotti);
- Il principale meccanismo di danneggiamento è dato dalle espansioni termiche non compatibili tra i due materiali ceramici sovrapposti. La frattura avviene e si propaga proprio fra questi due strati. (Fig. 3.8).

Compositions of the powders and their plasma-sprayed coatings

Starting powder composition	Coating composition	Symbol for the coating	α^a of the coating ($\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)	$T_{\text{sintering}}^b$ of the coating (K)
La ₂ Ce ₂ O ₇	La ₂ Ce _{1.229} O _{5.458}	LC	10.91 (453–1473 K)	1518
La ₂ Ce _{3.25} O _{9.5}	La ₂ Ce _{2.358} O _{7.717}	LC3.25	12.84 (453–1473 K)	1613
La ₂ (Zr _{0.3} Ce _{0.7}) ₂ O ₇	La ₂ (Zr _{0.386} Ce _{0.441}) ₂ O _{6.307}	LZ3C7	9.36 (593–1473 K)	1578
La ₂ (Zr _{0.7} Ce _{0.3}) ₂ O ₇	La ₂ (Zr _{0.663} Ce _{0.268}) ₂ O _{6.724}	LZ7C3	8.90 (453–1473 K)	1663
La ₂ (Zr _{0.773} Ce _{0.331}) ₂ O _{7.419}	La ₂ (Zr _{0.745} Ce _{0.386}) ₂ O _{7.524}	LZ7C3-mix ^c	10.71 (453–1473 K)	No sintering
La ₂ Zr ₂ O ₇	La _{1.72} Zr ₂ O _{6.58}	LZ	10.91 (453–1473 K)	1663

^a α , thermal expansion coefficient.

^b $T_{\text{sintering}}$, sintering temperature.

^c LZ7C3-mix, the coating whose starting powder is a mixture of 30 mol% LC3.25 and 70 mol% LZ.

Fig. 3.7: Elenco degli ossidi di zirconia e terre rare utilizzati nei DCL

Essendo l'incompatibilità tensionale dovuta a differenti espansioni termiche la principale causa di frattura in questa tipologia di sistemi, gli studi si stanno indirizzando verso la deposizione di un ulteriore strato con il compito di rendere più progressivo il passaggio tra i due ceramici precedentemente studiati. In figura 3.8 si nota la differenza di componenti criccati in soli ossidi

di terre rare e zirconia in comparazione con DCL, inoltre è visibile dove avviene la rottura del doppio strato.

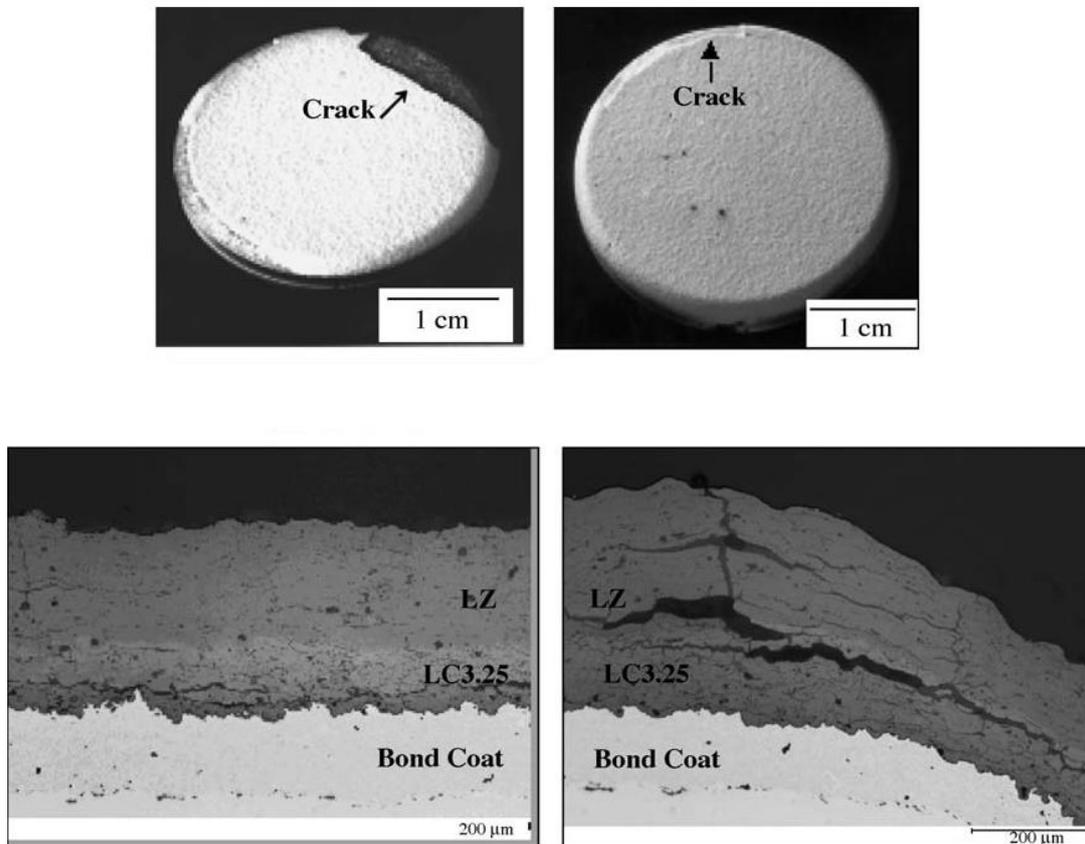


Fig 3.8: In alto la differenza fra un provino rivestito in LZ a sinistra, mentre a destra si ha un DCL. In basso troviamo un DCL prima e dopo una serie di cicli termici che hanno provocato la rottura.

E' stata valutata anche la differenza di vita utile al variare degli spessori dei rivestimenti in YSZ e LZ ottenuti per APS (atmospheric plasma spraying). Per il primo strato depositato in YSZ sono state fatte prove sperimentali con spessori di 50, 100, 150 e 200 μm , successivamente ricoperti in LZ con spessori di 250, 200, 150 e 100 μm , in modo da ottenere un rivestimento ceramico con spessore totale pari a 300 μm . Per avere un termine di paragone sono stati valutati anche rivestimenti singoli di YSZ o LZ. In figura 3.9 è mostrata la microstruttura in sezione dei sistemi DCL prima di essere sottoposti a cicli termici.

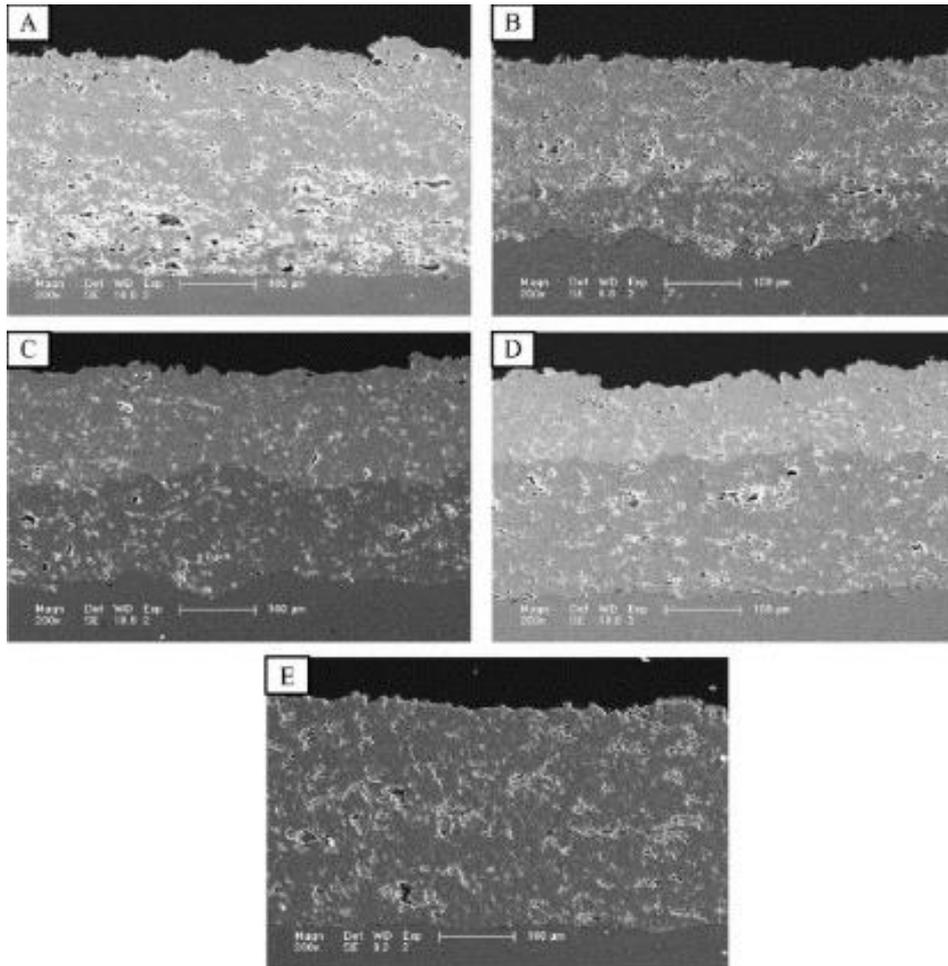


Fig.3.9: Microstruttura delle sezioni dei doppi strati ceramici con differenti spessori, prima dei cicli termici: (A) LZ/YSZ 250/50 μm , (B) LZ/YSZ 200/100 μm , (C) LZ/YSZ 150/150 μm , (D) LZ/YSZ 100/200 μm , (E) YSZ 310 μm

E' noto che la zona più debole nei sistemi costituiti da sola YSZ si trova all'interfaccia fra il top coat ed il bond coat, dove avvengono più frequentemente cricche o separazioni a causa di incompatibilità termiche ed elastiche fra i due strati e per la presenza del TGO. Nei sistemi DCL un'ulteriore zona di debolezza si presenta all'interfaccia di LZ e YSZ e va valutata rispetto a quella delle barriere costituite da un singolo ceramico di rivestimento. Le prove sperimentali hanno ampiamente documentato che la vita ad un elevato numero di cicli di sistemi DCL dipende fortemente dallo spessore dello strato in YSZ. Quando il suo spessore varia tra i 150 e i 200 μm il DCL possiede una maggiore resistenza a fatica termica rispetto ad un rivestimento singolo in YSZ con temperature superiori ai 1250 $^{\circ}\text{C}$. Il fatto di avere uno strato di YSZ tra bond coat e LZ permettere di migliorare le prestazioni dell'intera TBC in quanto gli stress termici vengono ridotti e subiscono un abbassamento anche le forze che provocano la propagazione delle cricche.

D'altra parte, per spessori della YSZ inferiori ai 100 μm non si notano gli effetti positivi di avere un sistema DCL in quanto la rottura avviene all'interfaccia fra YSZ e LZ dopo un numero di cicli termici inferiore rispetto ad un singolo strato. (Fig. 3.10).

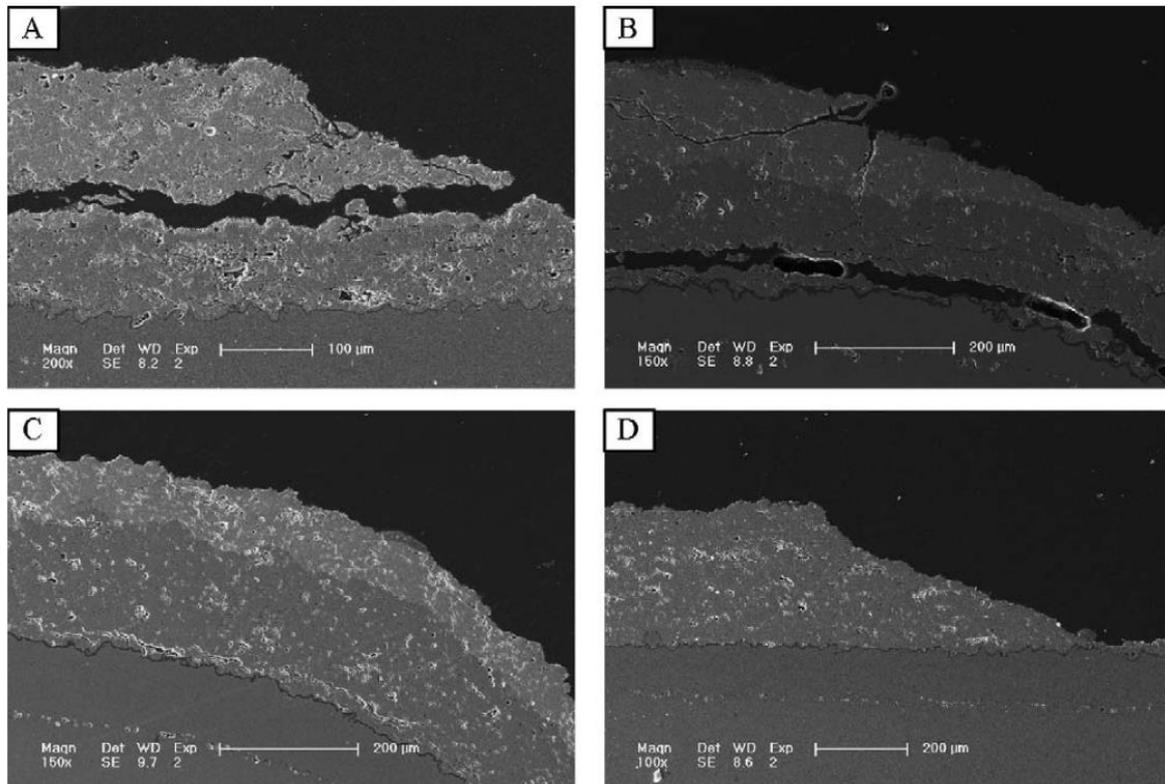


Fig. 3.10: Microstruttura di sezioni di rivestimenti DCL dopo cicli termici: (A) LZ/YSZ 200/100 μm , (B) LZ/YSZ 150/150 μm , (C) LZ/YSZ 100/200 μm , (D) YSZ 310 μm

3.5. Meccanismi di danneggiamento e cedimento delle TBCs

Durante le fasi operative che interessano i turbomotori, si manifestano una serie di fenomeni sulle TBCs, legati ai tempi di esposizione ai gas caldi e al numero di cicli, che possono provocare il danneggiamento o il distacco parziale del top coat. La vasta variazione di condizioni d'esercizio e di fattori che ne influenzano il processo, rende i meccanismi di fallimento di una TBC ancora non del tutto chiari. A complicare ulteriormente il problema è il fatto che vengono utilizzate un elevato numero di TBCs differenti, ciascuna specifica per un particolare motore o componente. Basti pensare agli impieghi di turbine a gas per impianti industriali, le quali vengono utilizzate per lunghi periodi di tempo con pochi cicli on/off, in

totale contrasto con turbomotori per utilizzo aeronautico, i quali operano ai massimi regimi per brevi periodi di tempo, ma per un numero di cicli assai maggiore. In figura 3.11 è mostrata la relazione tra la vita a cicli termici e la temperatura del substrato per differenti materiali costituenti la TBC.

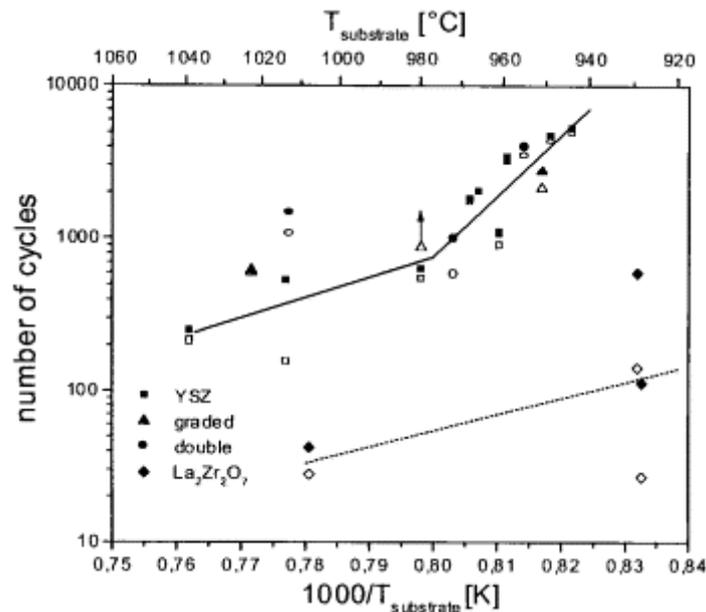


Fig. 3.11: Relazione fra numero di cicli termici e temperatura del substrato per differenti materiali adatti al rivestimento

Un modello di previsione di vita dei TBC è stato sviluppato attribuendo la rottura dei rivestimenti alle sollecitazioni derivanti dalla formazione del TGO durante le fasi d'esercizio. Il fenomeno di ossidazione dei rivestimenti causa degli stati tensionali che possono essere dovuti all'accrescimento di ossidi o di natura termomeccanica. Le tensioni dovute all'accrescimento dello strato ossidato dipendono da vari fattori: differenza di volume tra ossidi e specie metalliche di partenza, formazione di ossidi all'interno della scaglia stessa, variazioni composizionali all'interno della scaglia e geometria del componente. Gli stress termici nascono invece a seguito dell'esposizione a cicli in atmosfera ossidante e sono causati dalla differenza di coefficiente di dilatazione termica tra ossido e materiale sottostante. Quando i sistemi di protezione termica vengono sottoposti a flussi di calore elevati, la temperatura sulla superficie esterna sale molto rapidamente e si instaurano elevati gradienti termici nello spessore: gli strati in prossimità della superficie tendono ad andare in compressione a causa degli strati sottostanti notevolmente più freddi che ne ostacolano la dilatazione. L'effetto congiunto di alta

temperatura e sforzi di compressione porta ad una deformazione plastica che può avere effetti di creep all'interno degli strati interessati. Nel corso del riscaldamento, la deformazione porta ad una riduzione dello stato tensionale di compressione. Il successivo raffreddamento comporta che negli strati più esterni si verificano stati tensionali di trazione che possono causare la fessurazione del riporto. A causa del gradiente termico che si instaura all'interno dello strato, l'entità del rilascio delle tensioni accumulate varia nello spessore; per questo motivo a valle del raffreddamento esiste anche un gradiente di sforzi che dà origine ad un momento flettente. L'azione di tale momento fa nascere cricche lungo l'interfaccia tra barriera termica e bond coat. Con il propagarsi di queste cricche, la sezione resistente diminuisce e di conseguenza gli sforzi all'interfaccia aumentano: in questo modo la propagazione delle cricche avviene sempre più velocemente, fino a diventare catastrofica e provocare il distacco della barriera termica (fig.3.12).

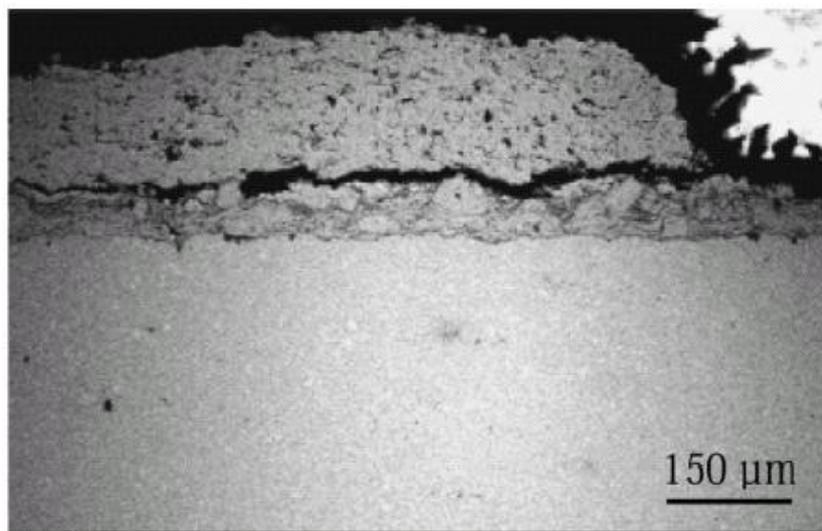


Fig.3.12: Cedimento del rivestimento. La propagazione della cricca è avvenuta lungo l'interfaccia tra bond coat e top coat

L'ossidazione comporta la formazione di Al_2O_3 , la quale è associata un aumento di volume rispetto all'alluminio pre-ossidazione. In merito tre osservazioni sono molto importanti:

- L'accrescimento del TGO è controllato dalla diffusione verso l'interno dell'ossigeno, diffusione che avviene lungo i bordi grano. Per questo motivo il fronte di accrescimento avanza verso l'interno del bond coat;

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

Osservazioni di rivestimenti MCrAlY e TBC sottoposti a cicli di fatica termica hanno evidenziato la connessione tra la crescita del TGO e la nucleazione di cricche nel TBC. All'aumentare dei cicli il numero di cricche aumenta, e tra le iniziali cricche di piccole dimensioni ($<20 \mu\text{m}$) c'è coalescenza e quindi formazione di cricche più ampie che costituiscono danneggiamenti gravosi per il rivestimento (Fig. 3.13).

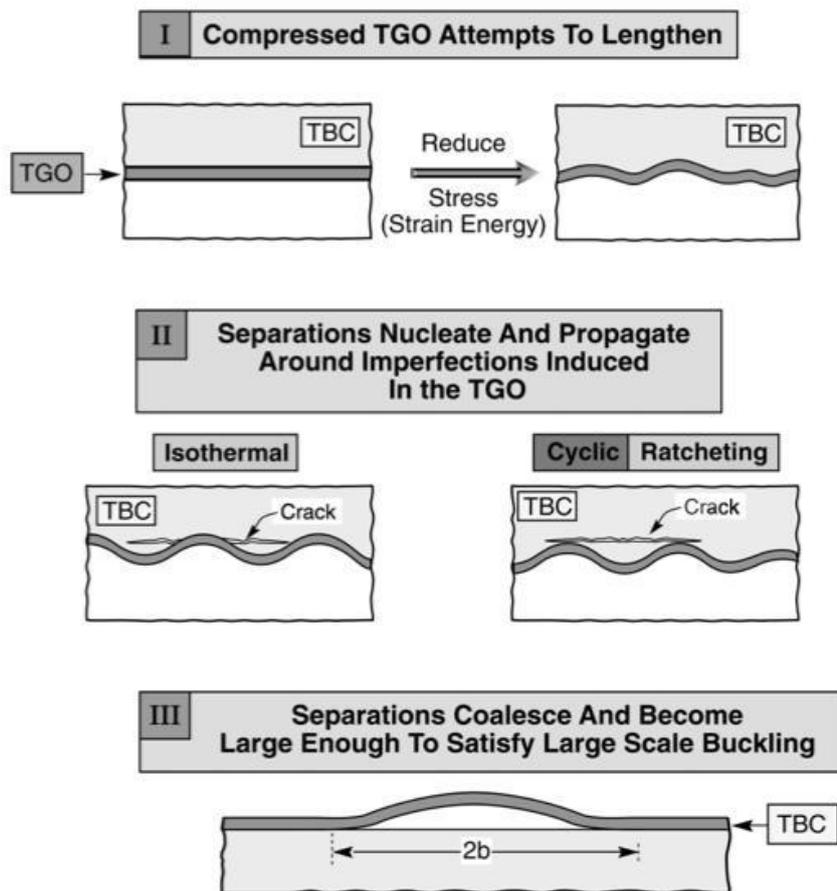


Fig. 3.13: Meccanismi che possono portare al cedimento del sistema TBC

L'efficacia e la durata di un sistema di protezione termica dipendono quindi da molti fattori; lo spessore, la continuità e l'aderenza del TGO sono senza dubbio quelli fondamentali. Altri fattori, pure molto importanti, sono, spessore, microstruttura, composizione, coefficiente di espansione termica, tensioni residue, stabilità di fase, resistenza allo scorrimento viscoso, rilassamento delle tensioni ed eventuale interdizione tra strati diversi. Anche il processo di deposizione ha una notevole influenza sul meccanismo di frattura, in quanto determina la microstruttura del rivestimento. È stato evidenziato per esempio come i rivestimenti ottenuti tramite termospruzzatura al plasma siano più facilmente soggetti a fratture che corrono parallelamente all'interfaccia tra bond coat e barriera. La TBC presenta comunque una rigidità sufficiente a resistere ad una deformazione localizzata (SSB–Small Scale Buckling) del TGO. Si ha invece un'eventuale effettiva rottura quando la zona di distacco è sufficientemente ampia (dell'ordine di alcuni millimetri). La durabilità della TBC dipende dal tempo/cicli necessari a raggiungere una zona di separazione di tale ampiezza. Dalle considerazioni effettuate risulta dunque chiaro come la resistenza all'ossidazione del rivestimento ancorante (bond-coat) sia strettamente legata alla vita utile del sistema TBC e quindi a quella della paletta di turbina.

Diversi studi hanno permesso di definire un modello previsionale di vita per TBCs in zirconia con un bond coat in MCrAlY soggette a carichi termociclici. In accordo con le prove sperimentali sui danneggiamenti microstrutturali, si assume che le prime microcricche a propagarsi sono correlate allo sviluppo del TGO tra bond coat e top coat ceramico. Superata una certa lunghezza della cricca determinata dalla rugosità del bond coat, le microcricche si trasformano in macrocricche che si espandono in maniera rapida a causa dalle tensioni indotte dalla differente espansione termica dei due strati e dalla crescita laterale del TGO. Il distaccamento di parti della TBC avviene nel momento in cui una cricca raggiunge una lunghezza limite ed i parametri che permettono di definire un modello previsionale sono per la maggior parte sperimentali, tra i quali:

- Misure di espansione del TGO durante ossidazioni isoterme
- Misure di rigidità e di espansione termica del top coat ceramico (in maniera individuale e non già applicate al componente strutturale)
- Misure di rugosità su campioni di substrato e all'interfaccia fra bond coat e top coat

In figura 3.14 si osserva il comportamento dello strato ossidato all'aumentare del numero di cicli. E' possibile notare come la crescita del TGO sia la causa principale che provoca il danneggiamento della barriera termica.

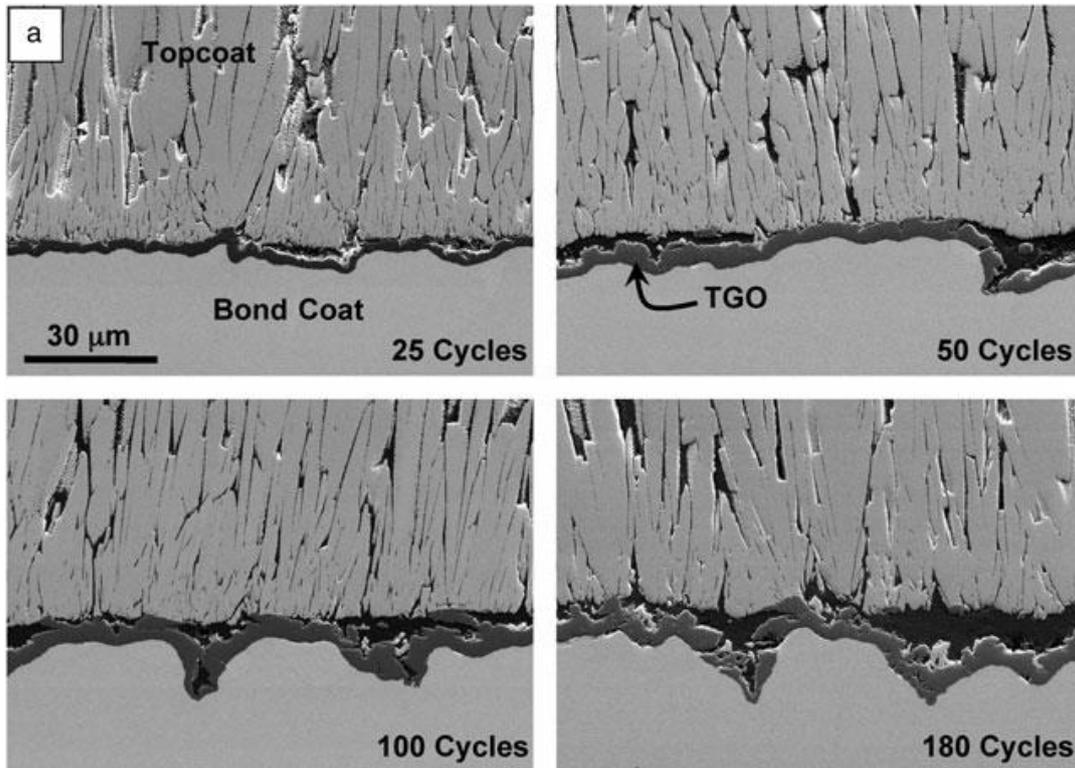


Fig. 3.14: Sezioni di TBC al variare del numero di cicli. Comportamento del TGO.

3.5.1. Metodi per aumentare la resistenza all'ossidazione

Il perfezionamento dei materiali gioca un ruolo fondamentale per migliorare la durabilità e l'efficienza nell'industria delle turbine a gas. Importanti miglioramenti, sono potenzialmente realizzabili a partire dalla comprensione dei meccanismi di danneggiamento e rottura delle TBCs. La durabilità dei sistemi basati su ceramici YSZ può essere sostanzialmente migliorata andando ad agire sulla composizione e sui metodi di deposizione del bond coat. Si è visto, infatti, come la chiave della resistenza dell'intero sistema dipenda fortemente dal legame che si instaura fra bond coat e TGO. Per realizzare ciò è necessario: creare e mantenere un forte legame iniziale e ridurre le tensioni e le deformazioni accumulate che promuovono la formazione di cricche all'interfaccia fra TGO e bond coat. Per creare un forte legame iniziale è

importante scegliere una composizione ed un trattamento termico per il bond coat che assicuri la formazione di un ben preciso primo strato di ossido su di esso: tendenzialmente si opera cercando di ottenere $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e non altri ossidi che presentino fasi transitorie. Infine si cerca di eliminare dall'intera superficie del bond coat la rugosità ed eventuali difetti. Per mantenere forte il legame, la diffusione di elementi dannosi come zolfo, titanio e tantalio dal substrato metallico deve essere impedita durante l'esposizione alle elevate temperature, ciò si è reso possibile grazie alla diminuzione del contenuto di zolfo nelle superleghe del substrato. Per ridurre gli sforzi di trazione e l'energia di deformazione contenuta nel TGO, è desiderabile avere un interfaccia piana ed avere un bond coat resistente a fenomeni di creep che limiti ulteriormente l'irruvidimento dell'interfaccia durante il funzionamento ciclico del motore. E' inoltre preferibile avere una composizione del primo strato metallico che renda più sottile il TGO, promuovendo un'elevata aderenza con spessori minori. Inoltre, andando a sviluppare i rivestimenti più esterni (top coat) in materiale ceramico con una sempre minor conducibilità termica ad elevate temperatura, è possibile: (i) migliorare la durabilità della TBC in quanto vengono ridotte le temperature dei substrati metallici e di conseguenza vengono ritardati tutti quei processi responsabili dei danneggiamenti, (ii) migliorare l'efficienza dei motori permettendo l'ingresso dei gas combusti in turbina a temperature più elevate.

Una serie di accorgimenti e lavorazioni vengono effettuati sulla maggior parte delle barriere termiche in modo da aumentare la resistenza all'ossidazione:

– Trattamenti termici post deposizione:

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

– Preossidazione del bond coat:

I trattamenti di preossidazione dei bond coat a base MCrAlY sono effettuati per ottenere un TGO adesivo e protettivo prima che la barriera termica entri in servizio così da evitare la fase di ossidazione transitoria negli stadi iniziali dell'esposizione ad alta temperatura. Operando il trattamento termico in atmosfera controllata e ad una temperatura ottimale si minimizza il fenomeno di ossidazione transitoria e si favorisce la formazione di un film protettivo continuo e coeso di α -Al₂O₃ stabile sulla superficie del bond coat. Effettuando la preossidazione prima della deposizione del top-coat (ZrO₂ – Y₂O₃) si permette al film di allumina di formarsi senza indurre stress meccanici di accrescimento nella barriera termica. Le tensioni dovute all'accrescimento dello strato ossidato dipendono da vari fattori: differenza di volume tra ossidi e specie metalliche di partenza, stress epitassiali, variazioni composizionali all'interno della scaglia e geometria del componente; la possibilità di far accrescere il TGO senza il vincolo meccanico della barriera termica riduce dunque l'entità della tensione interfacciale tra MCrAlY e barriera termica, contribuendo così ad un aumento della vita utile del sistema. Il trattamento di preossidazione comporta tuttavia degli importanti svantaggi in termini di costi.

– Alluminizzazione:

Nei rivestimenti MCrAlY l'azione protettiva è garantita dall'ossidazione selettiva della fase β -NiAl, ricca di alluminio; questo comporta il graduale consumo di tale fase, sia per la diffusione dell'alluminio nel substrato sia per la formazione dell'ossido superficiale. Per tempi prolungati di esercizio il rivestimento subisce quindi un degrado microstrutturale con conseguente perdita della capacità protettiva e termine della sua vita utile. L'alluminizzazione ha lo scopo di fornire al rivestimento MCrAlY una riserva supplementare di Al destinata alla formazione dell'ossido protettivo: si tratta dunque di realizzare un *diffusion coating* di alluminio non sulla superlega, ma direttamente sulla superficie del rivestimento MCrAlY così da incrementarne superficialmente il contenuto di alluminio e fase β -NiAl.

Capitolo 4

Rivestimenti protettivi su substrati ceramici

4.1. Introduzione alle EBCs

I ceramici avanzati a base di silicio rappresentano un'ottima soluzione per componenti strutturali operanti ad elevate temperature, per turbomotori a gas di nuova generazione. Materiali come il carburo ed il nitruro di silicio sono promettenti candidati grazie alle loro proprietà quali resistenza alle alte temperature, bassa densità e stabilità chimica, le quali soddisfano la maggior parte dei requisiti per questo tipo di applicazioni. In ambienti secchi, questi ceramici formano un sottile e denso strato auto rigenerativo passivante di silice (SiO_2), il quale garantisce una buona resistenza all'ossidazione. La presenza di umidità nelle zone operative, però, accelera il processo ossidativo e nel caso di presenza di vapore acqueo si hanno fenomeni di volatilità della silice. Gli ambienti di combustione e scarico dei turbomotori presentano circa un 10% di vapore acqueo ad una pressione di 10 atm con una velocità che varia dai 100 ai 10 m/s in base allo stadio in cui ci si trova. Lo strato di silice, che generalmente è il responsabile dell'eccellente resistenza all'ossidazione in ambienti secchi, reagisce con il vapore d'acqua, contenuto nei prodotti della combustione, andando a formare specie gassose di idrossidi di silicio. La volatilizzazione della scaglia di silice provoca dei rapidi danneggiamenti superficiali che sono deleteri nel tempo per gli elementi costitutivi, quali le paletti di turbina. Questa tipologia di degradazione può essere prevenuta attraverso barriere termiche (EBC: Environmental Barrier Coating), le quali hanno come scopo primario la protezione degli elementi ceramici strutturali a base di silicio dalle reazioni chimiche con il vapore acqueo. Un approccio promettente per fornire una protezione dall'ambiente corrosivo ai ceramici avanzati si fonda sul rivestimento dei componenti con ossidi, che in generale sono maggiormente resistenti alle condizioni operative. Come per i materiali per il rivestimento di substrati

metallici, vi sono anche in questo caso una serie di problemi chiave che devono essere considerati nella selezione dei materiali adatti a rivestire substrati ceramici (Fig. 4.1):

- Elevata resistenza in ambienti aggressivi;
- Bassa permeabilità all'ossigeno in modo da limitare il trasporto di ioni ossigeno che provocano l'ossidazione degli strati sottostanti;
- Il rivestimento deve possedere un coefficiente di espansione termica (CTE) simile a quello del substrato, in modo da prevenire delaminazione o rottura dovuta a stress indotti da mancata corrispondenza del CTE;
- Capacità del rivestimento di mantenere una fase stabile anche durante esposizioni termiche ad elevate temperature.

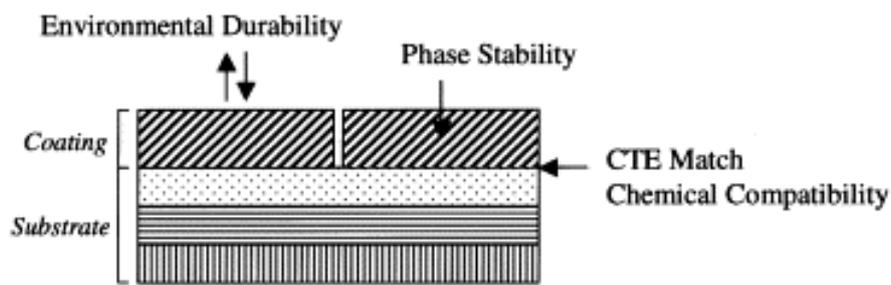


Fig. 4.1: Problemi chiave nella selezione dei materiali per il rivestimento

Essendo la commercializzazione di componenti strutturali a base di silicio in continua evoluzione, una maggiore attenzione è posta sulle EBCs per due principali motivi:

- Barriere termiche sono assolutamente necessarie per la protezione di SiC e Si₃N₄ dal vapore acqueo ad elevate temperature;
- E' possibile aumentare l'efficienza e le prestazioni dei turbomotori a gas andando ad incorporare nella barriera termica strati a bassa conducibilità termica.

4.2. Evoluzione, tipologie e problematiche dei rivestimenti

La mullite ha attirato il maggiore interesse come rivestimento protettivo per SiC e Si₃N₄ agli inizi delle EBCs, grazie alla buona compatibilità e stabilità chimica, al basso coefficiente di espansione termica, simile a quello del substrato, ed infine per l'ottima aderenza ad esso. I rivestimenti realizzati in mullite mostrano una migliore durata a cicli termici e a corrosione a caldo rispetto ai componenti privi dello strato protettivo. Un problema chiave delle EBCs in mullite ottenute con tecniche di plasma spray consiste nella presenza di un'elevata quantità di una fase metastabile amorfa, dovuta ad un rapido raffreddamento della mullite fusa durante la solidificazione su di un substrato freddo. Una successiva esposizione del rivestimento in mullite a temperature sopra ai 1000 °C causa una cristallizzazione della fase amorfa, la quale è sempre accompagnata da ritiri volumetrici che sono responsabili di fratture e delaminazione dello strato protettivo stesso. Una seconda generazione di rivestimenti in mullite è stata sviluppata con l'intento di ridurre la fase amorfa, ciò è stato ottenuto con successo andando a scaldare il substrato ad una temperatura superiore di quella che porta alla cristallizzazione della mullite. Questa tipologia di barriere termiche, ottenute con processi innovativi di plasma spray, presentano una migliorata resistenza alla frattura ed un'aderenza ancora più solida. Prove sperimentali hanno dimostrato l'aderenza del rivestimento per 1200 h a temperature fino a 1300 °C in aria e fino a 150 h a 1000 °C in ambienti corrosivi umidi ad elevate pressioni e temperature. In figura 4.2 si nota la differenza fra prima e seconda generazione di mullite: la riduzione della fase amorfa e la maggior aderenza costituiscono una protezione più elevata.

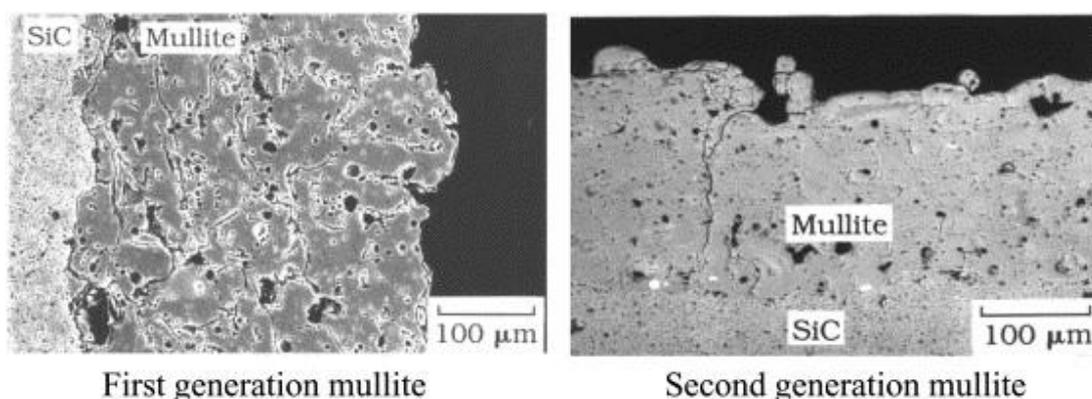


Fig. 4.2: Differenza fra mullite ottenute con plasma spray di prima (sinistra) e seconda (destra) generazione. (48 h, 1000°C).

Si noti la presenza di fase amorfa nella struttura della mullite nel primo caso.

Un ulteriore problema della mullite consiste nell'elevata presenza di silice con conseguente perdita delle proprietà meccaniche dovute alla reazione dell'ossido di silicio con il vapore acqueo. La volatilizzazione della silice dalla mullite provoca la formazione di uno strato poroso superficiale di allumina, con spessori intorno agli 8 μm , che si frammenta molto facilmente (Fig. 4.3).

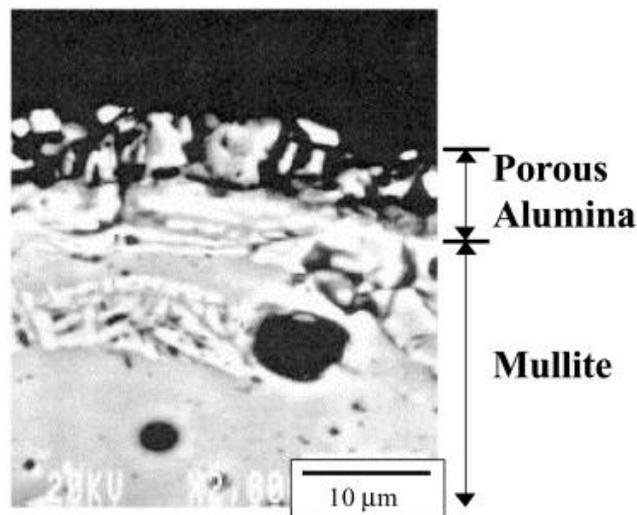


Fig. 4.3: Mullite sottoposta a 50 h, 1230 °C, 6 atm, $v_{\text{gas}} = 20 \text{ m/s}$

Un metodo per superare il problema del deterioramento della mullite prevede l'aggiunta di un top coat ceramico che sia resistente al vapore. Già analizzata per le TBCs, la YSZ rappresenta un ottimo candidato per i rivestimenti protettivi grazie alla soddisfacente resistenza ai prodotti di combustione. Una debolezza critica della YSZ è rappresentata dal suo elevato CTE, quasi due volte quello del SiC o della mullite. Le EBCs in mullite/YSZ forniscono una protezione dal vapore acqueo per poche centinaia di ore a circa 1300 °C, dopodiché per esposizioni a cicli termici maggiori, la mancata corrispondenza fra CTE causa la formazione di cricche severe che comportano la rottura prematura della EBC. Cricche o fratture che si sviluppano attraverso lo spessore forniscono un percorso ai gas caldi fino al substrato, ciò comporta ossidazioni che possono portare ad un eventuale danneggiamento dell'intero sistema. I sistemi di copertura in YSZ non riescono a sigillare tali cricche in quanto anche la YSZ subisce delle notevoli fratture a causa delle incompatibilità di espansione termica fra i due strati. Si ritiene che lo sviluppo di cricche attraverso lo spessore della mullite sia da attribuire ad una serie di stati tensionali che si vengono a formare sul rivestimento. La presenza di allumina e di una seconda fase amorfa della mullite generano una contrazione volumetrica risultante che, assieme ai diversi valori di

CTE, sono le principali cause di tensioni interne. Inoltre, in accordo con prove sperimentali di diffusione, la mullite non forma un forte legame chimico con il SiC, l'unione tra i due strati risulta essere di tipo meccanico piuttosto che dovuta a fenomeni chimici e diffusivi. La resistenza a frattura delle barriere realizzate in mullite può essere migliorata modificando le proprietà fisiche dei rivestimenti, oppure andando a sigillare le cricche con un ulteriore materiale da copertura che presenti migliore resistenza alla frattura rispetto alla zirconia stabilizzata con ittrio. Un nuovo sistema protettivo si basa sull'applicazione di un nuovo top coat in BSAS: BaO-SrO-Al₂O₃-SiO₂ applicato su una base di mullite. L'utilizzo di questi nuovi materiali in sostituzione ai sistemi realizzati in mullite/YSZ ha permesso di ritardare l'insorgenza di ossidazioni premature (Fig. 4.4).

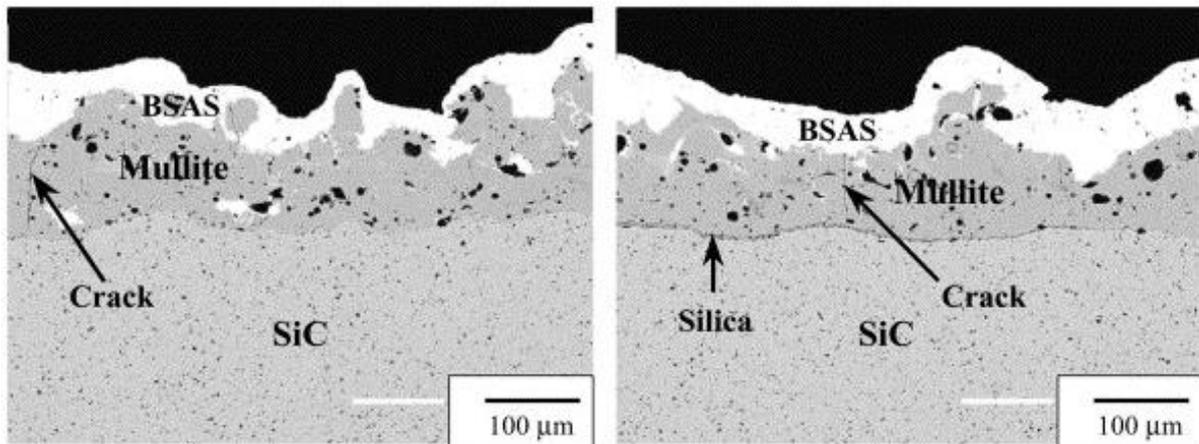


Fig. 4.4: Rivestimenti in Mullite/BSAS su substrato in SiC esposti a cicli termici in punti diversi della superficie

Prove sperimentali su rivestimenti in solo BSAS hanno permesso di definirlo come un ottimo candidato a svolgere il ruolo di EBC grazie al suo coefficiente di espansione termica del tutto simile a ceramici a base di silicio e per la sua buona resistenza a frattura durante cicli termici, presumibilmente dovuta al basso modulo elastico. Dopo l'esposizione alle condizioni operative per un elevato numero di ore, all'interfaccia fra silice e BSAS vi è lo sviluppo di larghi pori. Tale porosità, all'aumentare del tempo di esposizione, tende a crescere fino a fondersi e provocare la delaminazione della EBC. I pori sono dovuti alla formazione di bolle causate da specie chimiche gassose quali CO, CO₂ o Si(OH)₄, elementi dovuti alla reazione di ossidazione del SiC.

Ulteriori progressi, sviluppati nel programma NASA High Speed Research-Enabling Propulsion Materials, si sono realizzati andando a sostituire lo strato più interno di sola mullite con dei composti realizzati in mullite e BSAS, permettendo un migliore legame al substrato in carburo di silicio sottostante (Fig. 4.5). La mullite, modificata con la presenza di BSAS, presenta un'adeguata compatibilità chimica con il BSAS ed è in grado di formare un eccellente legame con i ceramici a base di silicio. Barriere termiche costituite da questa tipologia di strati mostrano buona durabilità e stabilità a temperature di 1300 °C fino a 1000 h, senza presentare formazione di porosità e reazioni fra silice e BSAS. La migliore compatibilità chimica riscontrata in questa tipologia di sistemi rispetto a quelli costituiti solamente da BSAS è dovuta al fatto che soltanto una piccola frazione di BSAS viene a contatto con il substrato. Si è visto, però, come per temperature superiori ai 1400 °C, le reazioni fra silice e BSAS possono comportare la formazione di fasi amorfe con un basso punto di fusione. La presenza di questi vetri con inferiore temperatura di fusione è un fattore limitante nella vita di una EBC, infatti andando a fondere anticipatamente nei cicli termici successivi può causare la frammentazione ed il distacco dello strato protettivo. Un vantaggio di avere un bond coat in sola mullite è rappresentato dall'assenza di vetri basso fondenti dovuti alle reazioni fra silice e BSAS. Per temperature superiori ai 1400 °C, sulla superficie del BSAS si hanno comunque fenomeni di danneggiamento dovuti alla formazione di strutture porose, le quali tendono a diffondersi attraverso tutto lo strato a 1500 °C.

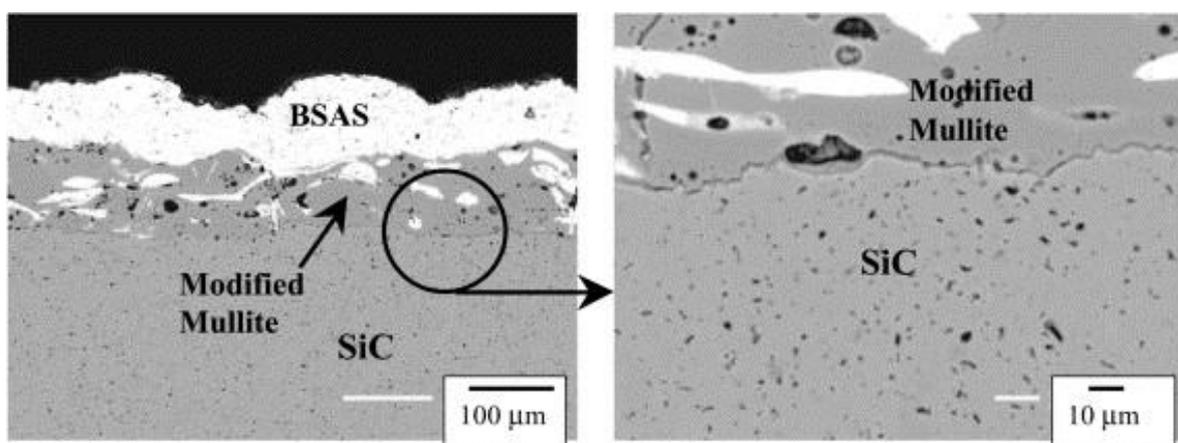


Fig. 4.5: Mullite modificata con BSAS sottoposta a cicli termici. Nell'immagine a destra si nota la presenza di fase amorfa

Si è visto come la durabilità di questi sistemi sia migliorata grazie alla notevole resistenza alle fessurazioni dei due ceramici sovrapposti, ma, come per la mullite, anche gli strati in BSAS presentano problematiche di volatilità, il che causa il progressivo deterioramento dello strato superficiale. Prove sperimentali hanno dimostrato che vi è una perdita di circa 70 μm di BSAS dopo 1000 h a 1400 °C, ad una pressione di 6 atm e con una velocità dei gas di 24 m/s. Gli attuali turbomotori lavorano ad una pressione e velocità assai maggiori, incrementando così i fenomeni di danneggiamento. Provini dotati di EBCs, sottoposti a cicli termici, hanno permesso di valutare la differenza di peso tra l'inizio e la fine della vita utile di tali componenti. Si è visto come la riduzione del peso fosse attribuibile principalmente alla tendenza della silice a passare allo stato di vapore, a causa della sua elevata tensione di vapore.

La stabilità chimica e la volatilità della silice indicano che il limite massimo di temperatura a cui possono essere sottoposte le EBCs basate su mullite e BSAS, per migliaia di ore operative, è di circa 1400 °C. Grazie all'azione protettiva della barriera termica, le temperature che si raggiungono all'interfaccia fra substrato ceramico e BSAS non sono così elevate da essere critiche, ma il problema si ha in superficie dove i 1400 °C sono la causa della formazione di una struttura porosa, fenomeno che porta al danneggiamento e al cedimento della EBC.

4.3. Sviluppo di top coat in silicati di terre rare

Negli ultimi anni la ricerca si è concentrata sullo sviluppo di EBCs che fossero in grado di sopportare fino a 1500 °C in superficie e sostenere 1300 °C al substrato ceramico per migliaia di ore d'esercizio. Gli studi si sono focalizzati nel definire un nuovo top coat, a sostituzione degli attuali sistemi BSAS, che avesse la capacità di mantenere le sue proprietà per temperature di 1500 °C e che presentasse compatibilità chimiche e meccaniche con i bond coat intermedi in mullite o mullite + BSAS a 1400 °C. Alcuni silicati di terre rare sono stati identificati come promettenti candidati grazie al loro basso coefficiente di espansione termica ed all'elevata stabilità di fase. Tra i monosilicati di terre rare (RE_2SiO_5 , RE: rare earth element) ve ne sono alcuni che presentano polimorfismo, altri invece che hanno strutture cristalline sempre uguali. Questi ultimi sono preferibili ai primi in quanto non vi sono differenze in termini di densità (la variazione di struttura cristallina può provocare maggiore impaccamento o porosità), e ciò comporta l'assenza del problema di variazione volumetrica dovuta ai cambi di fase. Monosilicati di ittrio, itterbio, scandio, lutezio e erbio (Y, Yb, Sc, Lu, Er) sono stati sottoposti

a prove sperimentali di resistenza in ambienti umidi ad elevate temperature e cicli termici: l'obiettivo è quello di valutare la volatilità della silice e le effettive prestazioni di EBCs costituite da tali top coat su ceramici in SiC o Si₃N₄.

I dati sperimentali, in accordo con le previsioni termodinamiche, indicano che i monosilicati di terre rare sono tendenzialmente meno volatili del BSAS in ambienti di combustione. Silicati di itterbio, lutezio e scandio sono chimicamente anche più stabili rispetto a top coat in BSAS. Un potenziale svantaggio dei rivestimenti realizzati in silicati è rappresentato dalla suscettibilità di questi sistemi alla formazione di cricche attraverso lo spessore. Fratture di questo genere, tuttavia, possono non essere una preoccupazione per EBCs su componenti in SiC in quanto tali fessurazioni si arrestano tipicamente entro il primo bond coat (Fig. 4.6).

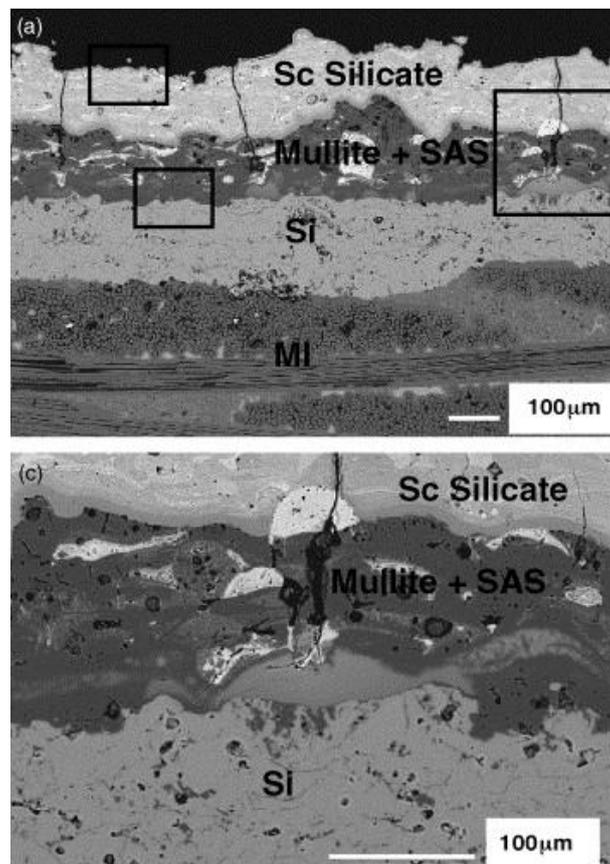


Fig. 4.6: Propagazione di cricche dal top coat ceramico fino al bond coat in mullite + SAS

Per substrati costituiti da nitruro di silicio, le cricche tendono invece a propagarsi fino all'interfaccia fra substrato ed il bond coat in silicio. In questi casi, la formazione di fessurazioni a tale profondità può influenzare la durabilità a cicli termici a lungo termine (Fig. 4.7).

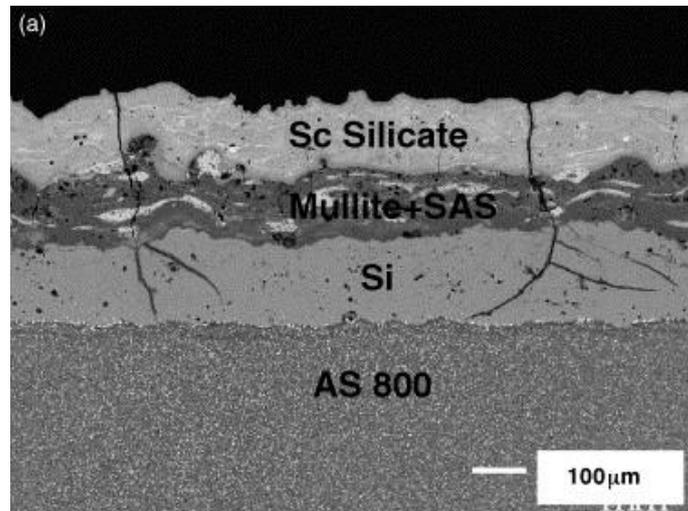


Fig. 4.7: Sezione di una EBC con substrato in AS800 nitruro di silicio dopo 200 h a 1400 °C per cicli termici da 1 h ciascuno

I danneggiamenti del top coat protettivo sono stati notevolmente ridotti con l'introduzione di rivestimenti superficiali in monosilicati di terre rare a basso coefficiente di dilatazione termica, come Yb_2SiO_5 (monosilicato di itterbio), ma anche attraverso la riduzione degli spessori dei bond coat intermedi a base di mullite (Fig. 4.8).

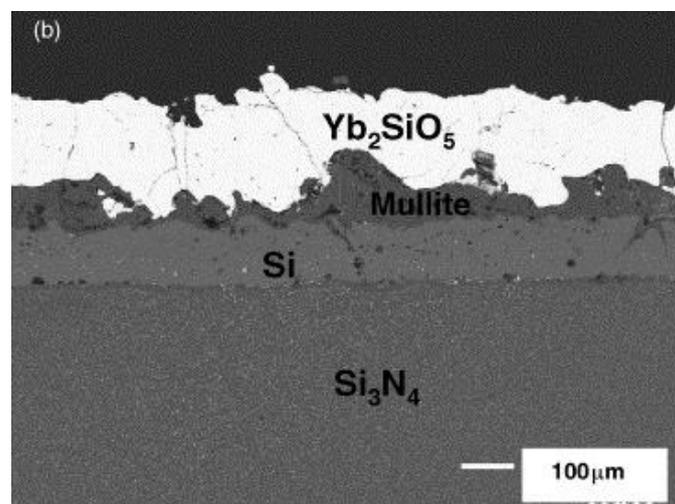


Fig. 4.8: Sezione di una EBC con top coat in monosilicato di itterbio con substrato in Si_3N_4

Infine, sono stati valutati dei sistemi protettivi costituiti solamente da uno strato di silicio ricoperto da monosilicati di ittrio o itterbio. La mancanza di un bond coat intermedio in mullite provoca importanti ossidazioni all'interfaccia fra monosilicato di itterbio e silicio. Tale strato di silice tende ad aumentare con il tempo d'esposizione ai gas caldi, inoltre i differenti valori di CTE fra i due strati provocano delle fratture sul top coat che portano il vapore acqueo fino alla superficie del componente strutturale, provocando fenomeni di volatilizzazione della silice, andando a degradare l'intero sistema (Fig. 4.9).

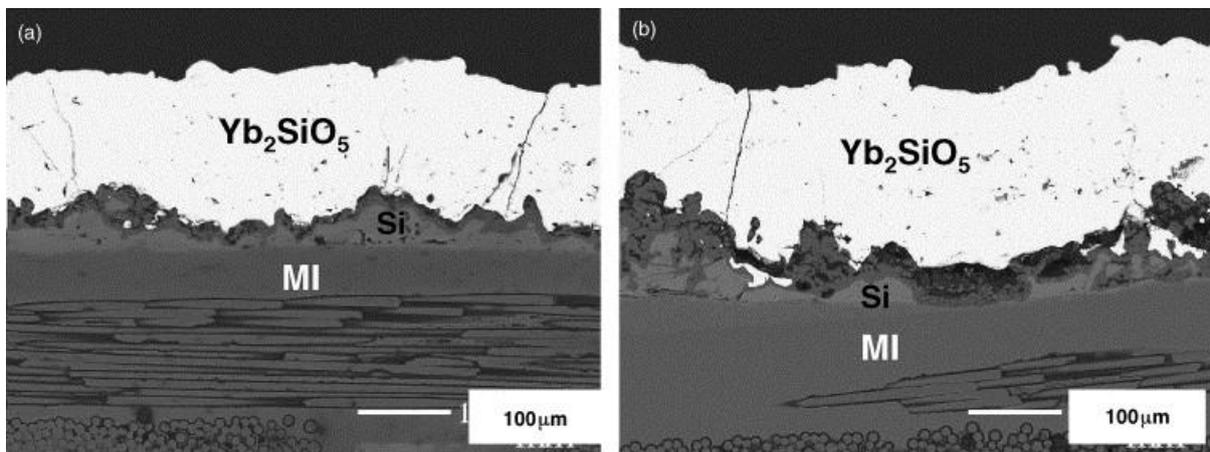


Fig. 4.9: Sezione di una Si/Yb_2SiO_5 EBC, (a) Prima del test termico; (b) Dopo esposizione a 1300 °C per cicli da 1 h

Numerosi test di cicli termici in ambienti di combustione simulata hanno dimostrato che sistemi costituiti da top coat in Yb_2SiO_5 , Sc_2SiO_5 , Lu_2SiO_5 presentano caratteristiche di resistenza e durabilità nettamente superiori alle attuali EBCs, indice di una possibile direzione futura nello sviluppo di barriere termiche innovative.

Capitolo 5

Tecniche di deposizione

La metodologia adottata per la realizzazione dei rivestimenti dipende molto dal componente da ricoprire. Le tecniche di termospruzzatura sono processi di rivestimento superficiale con i quali si realizzano riparti spessi (generalmente spessori $> 10 \mu\text{m}$) a partire da polveri metalliche, ceramiche o da un mix di queste due (cermet): le particelle vengono fuse e accelerate verso il substrato dove solidificano rapidamente dando luogo a strutture lamellari sovrapposte. La particella fusa impatta sul substrato con un'elevata energia cinetica, dando luogo a una lamella comunemente detta splat. Queste lamelle ancorate tra loro formano il rivestimento. Tra le lamelle possono insediarsi porosità, particelle non fuse e ossidi. Le porosità sono dovute alla presenza di gas durante il processo di spruzzatura, mentre gli ossidi possono formarsi con l'interazione delle particelle in fase di deposizione e l'ossigeno contenuto nell'atmosfera. In base al tipo di sorgente termica impiegata distinguiamo tre tipologie di termospruzzatura: Electric Arc, Plasma, Combustion; inoltre merita di essere menzionata una tecnica di deposizione sviluppata negli ultimi anni, chiamata Cold Spray, che può essere utilizzata per rivestimenti metallici e, in alcuni casi, cermet. Tale tecnica permette di accelerare il gas di trasporto delle polveri a velocità supersonica limitandone la temperatura a valori piuttosto bassi (generalmente inferiori a $600\text{-}800 \text{ }^\circ\text{C}$). Vengono di seguito descritte le tecniche di termospruzzatura utilizzate per la realizzazioni di sistemi TBC ed EBC; quelle più comuni sono APS (Air Plasma Spray) e EB-PVD (Electron Beam Physical Vapour Deposition).

5.1. Plasma Spray

Le particelle di materiale vengono fuse e accelerate attraverso un getto plasma stabilizzato da un'opportuna alimentazione di gas ed energia. Il plasma è un gas ad alto contenuto energetico la cui elevata energia è dovuta ai contributi di dissociazione molecolare e di ionizzazione atomica. Si presenta sotto forma di una fiamma all'uscita della torcia ed è costituito da elettroni

liberi, atomi ionizzati e neutri e da molecole dissociate. La torcia che si utilizza per il plasma spray è costituita da due elettrodi: l'anodo in rame e il catodo generalmente realizzato in tungsteno. Questi sono disposti uno dentro l'altro così da formare un ugello a sezione anulare convergente. Il gas plasmogeno è in genere argon o azoto e fluisce nel condotto anulare attraverso l'arco elettrico generato dai due catodi per poi fuoriuscire sotto forma di fiamma. Le temperature massime raggiunte dal plasma sono comprese tra 10000 e 15000°C, ma si possono raggiungere anche temperature di 30000°C nelle applicazioni a più elevata potenza, di conseguenza le torce prevedono un sistema di raffreddamento ad acqua che impedisce agli elettrodi di fondere, questo però significa che una parte dell'energia fornita al plasma non viene utilizzata per fondere ed accelerare le polveri, ma viene assorbita dal sistema di raffreddamento (Fig. 5.1).

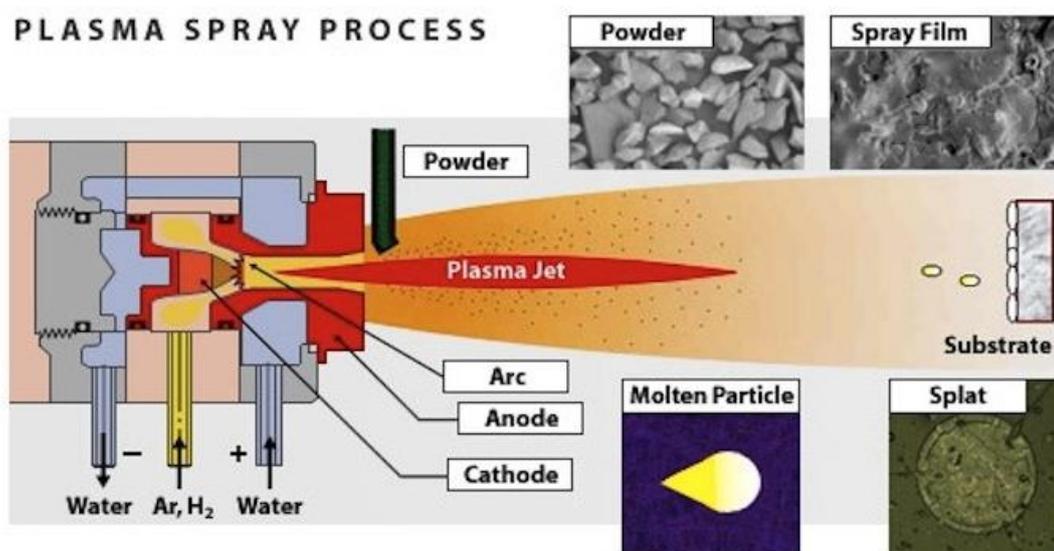


Fig. 5.1: Schema di un impianto plasma spray

Il rendimento del processo è molto basso perché oltre il 50% della potenza elettrica viene assorbita dall'acqua del circuito di raffreddamento, ed un altro 35-40% va perduto in fenomeni di irraggiamento e convezione verso l'ambiente esterno, giungendo quindi alle polveri solo il 5% della potenza erogata. Il plasma contiene l'entalpia associata alla dissociazione molecolare nei loro atomi costitutivi e alla ionizzazione degli atomi. Un gas monoatomico ha un andamento lineare del contenuto energetico ad alta temperatura, per i gas biatomici invece il calore

contenuto aumenta rapidamente con la temperatura non appena avviene la dissociazione molecolare. I gas plasmogeni utilizzati per il plasma spray sono generalmente la miscela di un gas primario (Ar o N₂) ed uno o più gas secondari (He e H₂) presenti in percentuale volumetrica compresa fra il 5% ed il 25%. Compito del gas primario è la stabilizzazione dell'arco elettrico, ed è per questo che quasi sempre si ricorre all'argon in virtù del suo basso potenziale di ionizzazione. I gas primari inoltre, avendo un peso molecolare maggiore rispetto ai secondari (39,9 e 28 g/mol di Ar e N₂ contro 2 e 4 g/mol di H₂ e He), ed essendo presenti in maggior percentuale, controllano la portata in massa della miscela e con essa il trasferimento di quantità di moto alle polveri. I gas secondari vengono invece impiegati per incrementare il contenuto entalpico e la conducibilità termica del getto.

La versatilità del processo di termodeposizione al plasma risiede nella possibilità di variare un gran numero di parametri di processo, in particolare di grande interesse applicativo risulta la possibilità di cambiare pressione e composizione dei gas all'interno della camera di deposizione. Le polveri sono iniettate nel plasma tramite una corrente di gas vettore. La portata e il punto di immissione influenzano notevolmente velocità e temperatura delle particelle. L'immissione avviene o a valle dell'ugello o nella sua parte divergente, riducendo così il tempo di contatto delle particelle con il getto caldo. La loro velocità dipende dalla pressione dei gas plasmogeni: 120 – 350 m/s sono raggiunti a pressione ambiente, mentre per ottenere velocità maggiori bisogna operare in condizioni di pressione maggiore.

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

La distanza tra ugello e substrato è decisa dal tipo di rivestimento che si vuole ottenere: brevi distanze permettono di ottenere alta densità e forte adesione al substrato, ma c'è il rischio che questo raggiunga temperature troppo elevate e si depositi una percentuale troppo alta di particelle non fuse. La velocità relativa tra torcia e substrato deve essere tale che ad ogni passata si depositi uno strato di spessore consistente (10–30 µm) ed evitare un successivo surriscaldamento del substrato. La temperatura del substrato non deve essere né troppo bassa,

altrimenti le particelle depositate si raffredderebbero troppo velocemente, né troppo alta da indurre stress eccessivi nel riporto e all'interfaccia tra riporto e substrato.

È quindi evidente che numerosi sono i fattori da tenere in considerazione e che questi spesso sono tra loro contrastanti. È perciò necessario ottimizzare i parametri di deposizione. Le tecniche Plasma Spraying sono generalmente distinte tra di loro in base al tipo di atmosfera presente nell'ambito di deposizione:

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

L'Air Plasma Spray si realizza in aria a pressione di 1 bar. L'aria frena le particelle e questo causa una riduzione della lunghezza della fiamma. Le polveri utilizzate hanno granulometria pari a 40 – 50 μm . È la tecnica maggiormente utilizzata per la deposizione del top coat in zirconia parzialmente stabilizzata (YSZ). I rivestimenti ottenuti in APS sono generalmente caratterizzati da elevata porosità (fino al 20%) causata dalla bassa velocità delle particelle; inoltre l'ossigeno presente al momento della deposizione può portare, nel caso di rivestimenti metallici, alla formazione di riporti con elevata percentuale di ossidi (Fig. 5.2). Questo, oltre ad essere negativo in termini di composizione chimica del rivestimento, peggiora l'adesione del coating con il substrato e diminuisce la capacità di prevenire l'ossidazione una volta in esercizio.

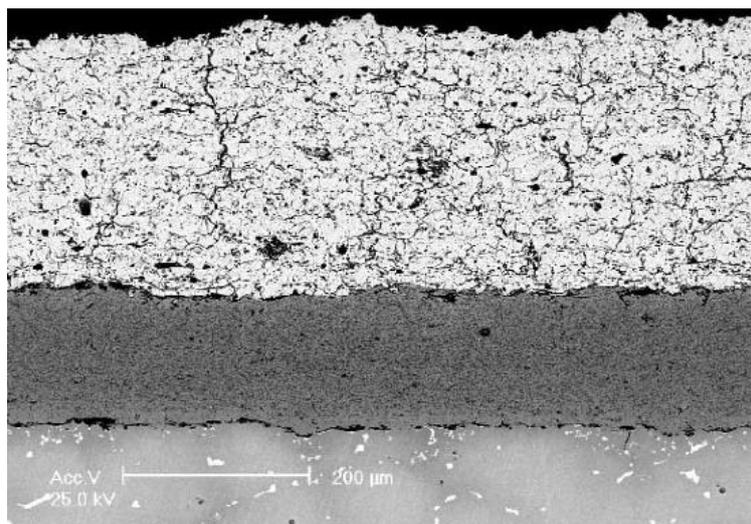


Fig. 5.2: Struttura tipica ottenuta con un processo di APS

Le ricerche riguardo l'Air Plasma Spray sono state comunque molto intense dato il minor costo di acquisto, manutenzione e gestione degli impianti, oltre che il minor tempo di realizzazione rispetto alle altre tecniche plasma. Generalmente 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.

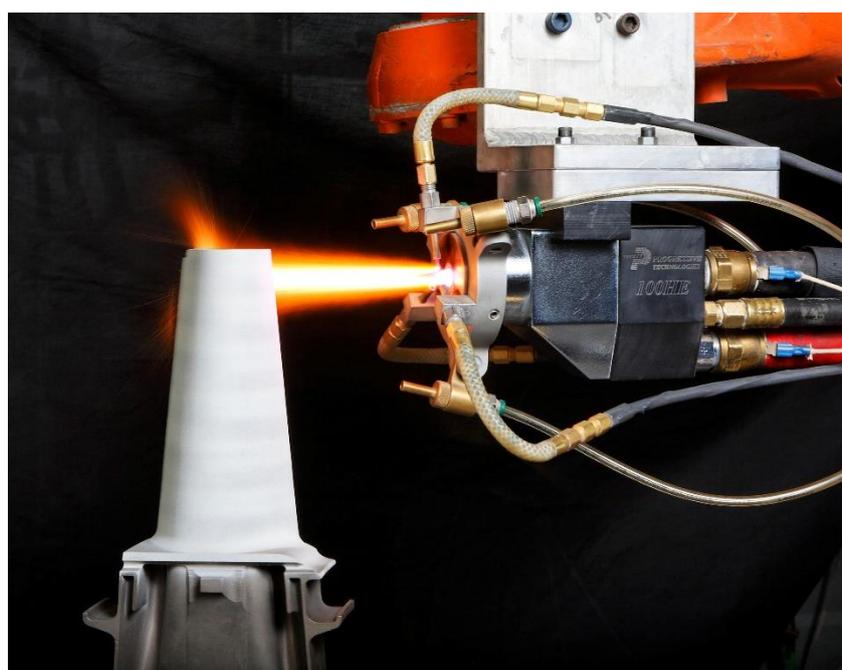


Fig. 5.3: Metodo APS

5.2. Electron Beam – Physically Vapour Deposition

I rivestimenti ottenuti con EB-PVD si caratterizzano per la struttura colonnare, tale tipo di morfologia conferisce alle TBCs una maggior resistenza a deformazione e ai cicli termici (Fig. 5.4). 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 tra bond e top coat, la cui crescita riduce l'ancoraggio meccanico della TBC fino al distacco della stessa.

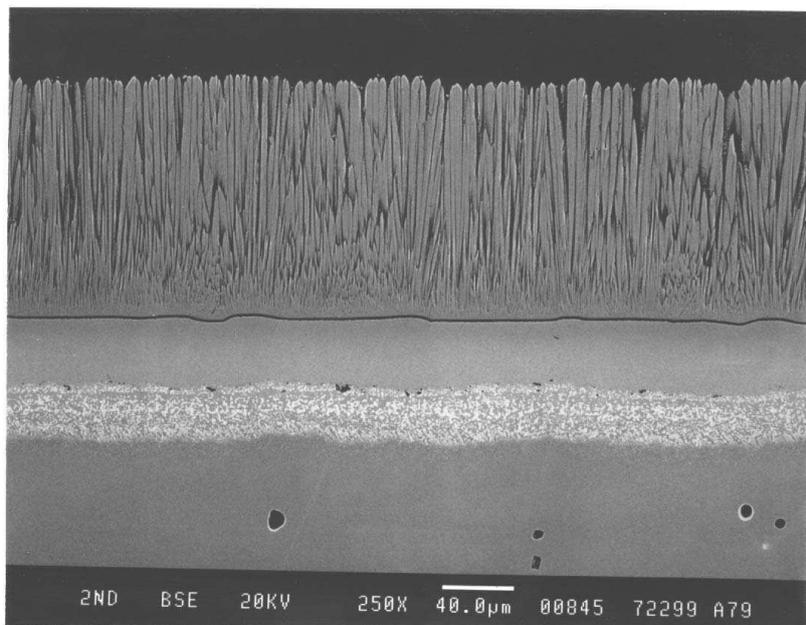


Fig. 5.4: Tipica struttura colonnare ottenuta con EB-PVD

Un sistema di spruzzatura 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 e focalizzati verso il lingotto. La temperatura delle superficie del lingotto aumenta causando la formazione di un liquido fuso, di

conseguenza il materiale evapora sotto vuoto. Il lingotto è racchiuso in un crogiuolo di rame, che viene raffreddato da un sistema di circolazione ad 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. Solitamente, durante la fase di evaporazione, i lingotti possono subire delle alterazioni: alcuni ossidi refrattari e carburi, subiscono, durante la loro evaporazione, una variazione della stechiometria, la quale cambia dal materiale iniziale; diversamente carburi come carburo di titanio e boruri come boruro di zirconio possono evaporare senza subire decomposizione in fase vapore.

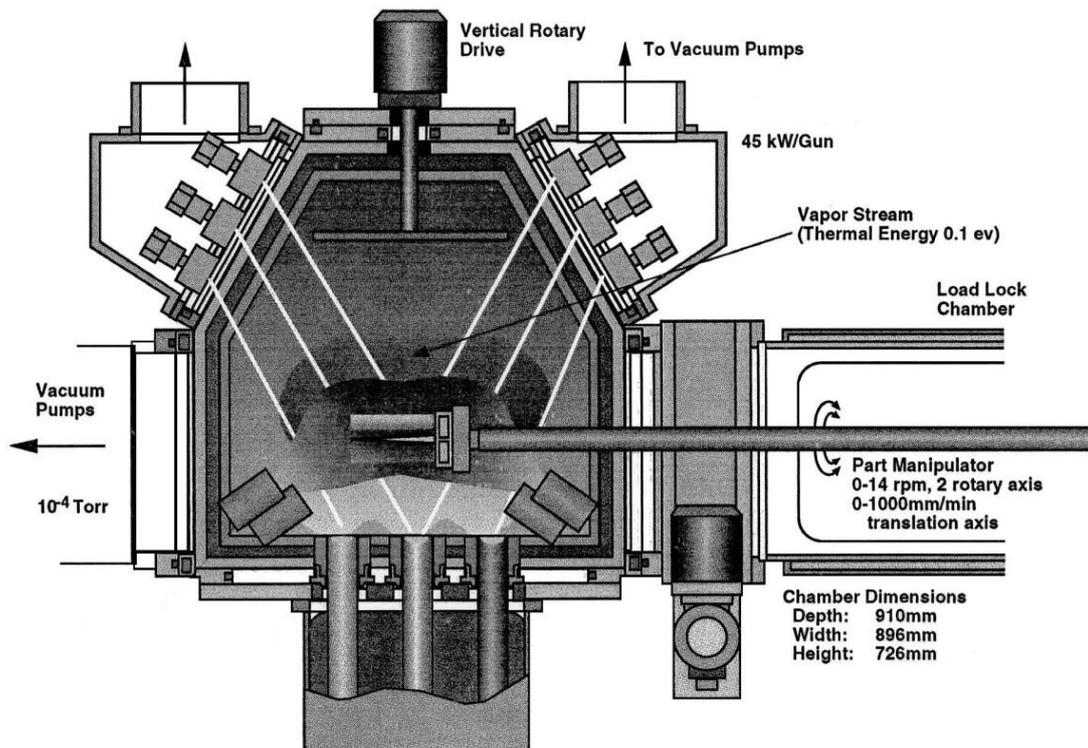


Fig. 5.5: Schema di un impianto EB-PVD

Questo processo prevede che il metallo sia fatto evaporare dal fascio di elettroni e che i vapori reagiscano col gas in prossimità del supporto a formare un film. Il substrato su cui la deposizione del film si svolge è pulito e fissato all'albero manipolatore. Tale albero si muove in modo da regolare la distanza tra la fonte di vapore ed il substrato, inoltre è prevista una rotazione del substrato stesso ad una certa velocità in modo da garantire una deposizione più uniforme. Quando avviene la 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 i vari strati a differenti temperature.

Questa tecnica permette di ottenere in modo semplice film ad alta purezza e con buona struttura. Il processo di EB-PVD può creare una grande varietà di composti, dalle semplici deposizioni metalliche fino a composti sia conduttivi che isolanti. Questa grande flessibilità può essere considerata per certe applicazioni un limite, per altre un grosso vantaggio: quando si ha la necessità di un perfetto composto stechiometrico la Physical Vapor Deposition soffre di un grado di precisione non elevatissimo rispetto ad altre tecniche di deposizione; in altri campi applicativi, al contrario, la possibilità di avere depositi di natura differente dal materiale di partenza porta ad enormi vantaggi a livello funzionale per le caratteristiche chimico-fisiche del film stesso.

5.3. Cold Spray

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

Conclusioni

Barriere termiche, quali TBC o EBC, sono utilizzate come rivestimenti per palette di turbina con lo scopo di proteggerle dall'ossidazione, dalla corrosione a caldo e dalle elevate temperature dei gas caldi in uscita dalla camera di combustione.

I tre strati che danno origine agli attuali sistemi TBC sono il bond coat, l'ossido cresciuto termicamente e il top coat ceramico. 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. Inoltre, la presenza del bond coat migliora anche la protezione del substrato dall'ossidazione. La funzione primaria del top coat ceramico è agire come isolante termico per ridurre il trasferimento di calore ai componenti sottostanti e di proteggere la palette da fenomeni di erosione superficiale. Tra i materiali più utilizzati per la produzione dello strato più esterno di una TBC vi sono zirconia parzialmente stabilizzata con ittrio, mullite, allumina e alcuni ossidi di terre rare. Sebbene tali materiali presentino eccellenti proprietà di resistenza a corrosione a caldo, fenomeni di fatica ad alte temperature e di incompatibilità fra coefficienti di espansione termica possono generare la formazione di cricche che comportano il danneggiamento e il cedimento dell'intero sistema. Si è visto come nessun materiale riesca individualmente a soddisfare contemporaneamente tutti i requisiti di una TBC, ciò ha portato allo sviluppo di un top coat costituito da un doppio strato ceramico: una base di YSZ ricoperta da ossidi di terre rare.

I rivestimenti adatti a substrati ceramici a base di silicio (EBC) sono realizzati principalmente in mullite o mullite ricoperta con un ulteriore strato ceramico. La presenza del solo silicato di alluminio comporta la formazione di fase amorfa che è causa di cedimenti prematuri; inoltre l'elevata quantità di silice contenuta nel rivestimento è soggetta a fenomeni di volatilizzazione che danno luogo ad uno strato poroso superficiale estremamente deleterio. I rivestimenti più esterni sopra alla mullite vengono realizzati in YSZ, BSAS o in monosilicati di terre rare. Questi ultimi presentano una maggiore resistenza alla formazione di cricche ed una durabilità alle condizioni operative nettamente superiore alle EBCs più tradizionali, indice di una possibile direzione futura nello sviluppo di barriere termiche innovative.

Bibliografia

- X.Q. Cao, R. Vassen, D. Stoeber, “Ceramic materials for thermal barrier coatings”, *Journal of the European Ceramic Society*, Marzo 2003.
- M.J. Pomeroy, “Coatings for gas turbine materials and long term stability issues”, *Materials and Design*, Giugno 2004.
- X.Q. Cao, R. Vassen, D. Stoeber, F. Tietz, “New double-ceramic-layer thermal barrier coatings based on zirconia–rare earth composite oxides”, *Journal of the European Ceramic Society*, Gennaio 2005.
- Robert Vaßen, Maria Ophelia Jarligo, Tanja Steinke, Daniel Emil Mack, Detlev Stöver, “Overview on advanced thermal barrier coatings”, *Surface & Coatings Technology*, Settembre 2010.
- David R. Clarke and Simon R. Phillpot, “Thermal Barrier coating materials”, *Materials Department, University of California*, Giugno 2005.
- Nitin P. Padture, Maurice Gell, Eric H. Jordan, “Thermal Barrier Coatings for Gas-Turbine Engine Applications”, *Department of Metallurgy and Materials Engineering, Department of Mechanical Engineering, Institute of Materials Science, University of Connecticut*, Aprile 2002.
- Hui Dai, Xinghua Zhong, Jiayan Li, Yanfei Zhang, Jian Meng, Xueqiang Cao, “Thermal stability of double-ceramic-layer thermal barrier coatings with various coating thickness”, *Materials Science Engineering*, Aprile 2006.
- 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.
- K.N. Lee, “Current status of environmental barrier coatings for Si-Based ceramics”, *Surface and Coatings Technology*, Gennaio 2000.

- K. N. Lee, D. S. Fox, R. C. Robinson, and N. P. Bansal, “Environmental Barrier Coatings for Silicon-Based Ceramics”, NASA Glenn Research Center, 2002.
- Sandeep R. Shah, “Multilayer Design and Evaluation of a High Temperature Environmental Barrier Coating for Si-Based Ceramics”, Department of Mechanical Engineering, University of Colorado, J. Am. Ceram. Soc., 2007.
- Kang N. Lee, Dennis S. Fox, Narottam P. Bansal, “Rare earth silicate environmental barrier coatings for SiC/SiC composites and Si₃N₄ ceramics”, Journal of the European Ceramic Society, NASA Glenn Research Center, Gennaio 2005.
- E. Bernardo, G. Scarinci, “Lezioni del corso di scienza e tecnologia dei materiali”, A.A. 2013-2014.
- G. Pulci, T. Valente, “Rivestimenti termospruzzati per la protezione dall’ossidazione ad alta temperatura di palette di turbina”, Dottorato di Ricerca in Ingegneria dei Materiali e delle Materie Prime, Università di Roma, A.A. 2011-2012.
- Giuseppe Vetrone, “Macchine per allievi ingegneri”, Libreria Cortina Padova, Luglio 2006.