

Studio per lo sviluppo di nuovi rivestimenti ceramico compositi impiegabili in sistemi abradibili

U. Bardi, C. Giolli, A. Scrivani, G. Rizzi, F. Borgioli, A. Fossati, K. Partes, T. Seefeld, D. Sporer, A. Refke, C. Giordano

Una strategia per l'incremento delle prestazioni delle turbine a gas consiste nella riduzione del trafileamento dei gas nella zona ad alta temperatura della turbomacchina grazie alla riduzione della distanza tra la sommità delle palette e la copertura protettiva della cassa della turbina. A tal fine sono stati studiati sistemi abradibili realizzati mediante diverse tecniche. Sono stati realizzati sistemi compositi a base $\text{CoNiCrAlY}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mediante tecnica Air Plasma Spray (APS), a base $\text{NiCrAlY}/\text{graphite}$ mediante tecnica Laser Cladding e barriere termiche spesse e porose. Le resistenze all'ossidazione e alla fatica termica dei rivestimenti sono state valutate per mezzo di prove di ossidazione isoterma e ciclica. I rivestimenti compositi $\text{CoNiCrAlY}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{NiCrAlY}/\text{graphite}$ dopo 1000 ore a 1100°C non hanno mostrato rilevanti modificazioni microstrutturali. La resistenza all'ossidazione dei nuovi rivestimenti compositi soddisfa le specifiche dei produttori, gli "Original Equipment Manufacturer" (OEM). Le barriere termiche spesse e porose superano i test di fatica termica imposti dalle procedure degli OEM. La durezza di tali rivestimenti suggerisce il loro uso in combinazione con palette dotate di rivestimento abrasivo sull'estremità. Le barriere termiche hanno mostrato buone caratteristiche di abradibilità.

PAROLE CHIAVE:

rivestimenti, valutazione materiali, impieghi ad alta temperatura, refrattari, superleghe

INTRODUZIONE

Lo sviluppo delle nuove generazioni di turbine a gas è improntato alla ricerca di prestazioni sempre più elevate ed è concentrato soprattutto sullo sviluppo di nuovi materiali che siano capaci di operare in condizioni sempre più severe; il miglioramento delle

prestazioni delle superleghe e dei rivestimenti protettivi rimane quindi un campo di costante interesse per i progettisti [1]. L'efficienza delle turbine a gas può essere incrementata non solo innalzando le temperature di ingresso in turbina, ma anche migliorando il rendimento volumetrico dei sistemi grazie alla riduzione dei trafileamenti dei gas caldi dalle tenute. Una soluzione in tal senso è offerta dall'impiego di sistemi abradibili che modellandosi durante il funzionamento possano minimizzare gli spazi di fuga dei gas che necessariamente devono essere presenti tra l'estremità delle palette e la copertura protettiva (shroud) della cassa delle turbomacchine. I materiali impiegati per realizzare tali sistemi devono non solo resistere ai fenomeni ossidativi ed erosivi presenti alle alte temperature, ma devono anche essere in grado di poter essere abrasati in modo agevole e controllato [2]. I possibili impieghi di tali sistemi sono molteplici ed includono le tenute per le palette di compressori, per quelle dei primi stadi di turbina per impieghi industriali [3], sia dei primi stadi "unshrouded", sia dei secondi e terzi stadi "shrouded".

I rivestimenti abradibili commerciali per gli shroud dei compressori sono realizzati mediante compositi Al-Si/polimero, compositi a matrice metallica con lubrificanti solidi e compositi MCrAlY/poliestere capaci di lavorare sino ad un massimo di 900°C . I rivestimenti abradibili commerciali per gli shroud delle turbine a gas sono realizzati mediante barriere termiche o compositi MCrAlY/poliestere capaci di resistere a temperature maggiori di 900°C ; quest'ultimo tipo di rivestimento deve essere usato in associazione a palette rivestite con materiale abrasivo [4].

Il presente lavoro è focalizzato allo sviluppo di rivestimenti abradibili applicabili al primo stadio di turbine a gas terrestri. L'idea di impiegare rivestimenti compositi metallo-ceramici nasce dal

U. Bardi

Università di Firenze, Dip. di Chimica, Via della Lastruccia 3,
Sesto Fiorentino 50019 Firenze

C. Giolli

Consorzio Interuniversitario Nazionale
per la Scienza e Tecnologia dei Materiali (INSTM),
Via Benedetto Varchi 59, 50132 Firenze, Italy

A. Scrivani, G. Rizzi, C. Giolli

Turbocoating S.p.A.,
Via Mistrali 3, 43010 Rubbiano di Solignano, Italy

F. Borgioli, A. Fossati

Dipartimento di Ingegneria Civile, Università di Firenze,
Via S. Marta 3, 50139 Firenze, Italy

Partes, T. Seefeld

Bremer Institut für angewandte Strahltechnik BIAS,
Klagenfurterstr. 2, 28359 Bremen, Germany

D. Sporer

Sulzer Metco (Austria) Inc., Wies 21a, 6677 Schattwald, Austria

A. Refke

Sulzer Metco AG (Switzerland),
Rigackerstr. 16, 5610 Wohlen, Switzerland

C. Giordano

CEME, CNR-Area Di Firenze,
Via Madonna del Piano, 10 - 50019 Sesto Fiorentino, Italy

voler realizzare un buon compromesso tra la resistenza all'ossidazione offerta dal materiale ceramico e le buone proprietà meccaniche fornite dalla lega metallica. Inoltre il materiale ceramico immerso nella matrice metallica dovrebbe comportare un incremento dell'abrasibilità a causa della sua fragilità [4]. Sono stati quindi sviluppati e testati tre diversi tipi di rivestimenti abrasibili. Il primo, realizzato mediante tecnica Air Plasma Spray, è un composito $\text{CoNiCrAlY}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Il secondo, realizzato mediante Laser Cladding, è un composito $\text{NiCrAlY}/\text{grafite}$. Sono infine stati realizzati campioni costituiti da barriere termiche spesse e porose senza l'impiego di filler organici [5, 6] mediante tecnica APS. La resistenza all'ossidazione ed alla fatica termica sono state verificate, in accordo alle specifiche degli OEM, mediante ossidazione isoterma e ciclica; è stato inoltre verificata l'abrasibilità dei sistemi stessi.

PARTE SPERIMENTALE

Sono state prodotte 7 diverse tipologie di campioni. Qui di seguito vengono riportate le caratteristiche di ciascuna serie.

Campioni ottenuti con tecnica APS (serie 1, 2 e 3)

Campioni (25x25x3 mm) di Hastelloy X (Ni 22Cr 19Fe 9Mo 2 Co 1W) sono stati rivestiti su una faccia (25x25 mm) con tecnica APS impiegando una miscela di polveri composto da AMDRY 995 (Co 32 Ni 21Cr 8Al 0.5Y) e Al_2O_3 . In seguito a prove preliminari, eseguite sulla sola polvere CoNiCrAlY , i parametri di spruzzatura impiegati portavano alla produzione di un rivestimento con una porosità omogenea dell'ordine del 16% ed una durezza di 86.5 ± 1.5 HR 15 Y; in letteratura è riportato che un'elevata porosità risulta benefica dal punto di vista dell'abrasibilità, ma peggiora la resistenza all'ossidazione [7]. Impiegando i parametri di spruzzatura determinati in precedenza sono stati rivestiti dei campioni utilizzando sia la polvere CoNiCrAlY che l'allumina. Un primo set di campioni (serie 1) è stato prodotto utilizzando il 40% in peso di Al_2O_3 con grana più fine (5-22 μm). Un secondo set di campioni (serie 2) è stato ottenuto impiegando il 40% in peso di Al_2O_3 con grana più grossa (45-90 μm). Un terzo set di campioni è stato prodotto utilizzando il 40% in peso di Al_2O_3 con grana più grossa (45-90 μm) di forma sferoidale, al fine di studiare l'influenza della morfologia della polvere ceramica sulle proprietà del rivestimento.

Campioni ottenuti con tecnica Laser Cladding (serie 4)

Campioni (25x25x3 mm) di Hastelloy X sono stati rivestiti su una faccia (25x25 mm) con una miscela di polveri AMDRY 9625 (Ni 22Cr 10Al 0.5Y) e Ni/grafite mediante tecnica Laser Cladding. Le polveri sono state miscelate in fase di spruzzatura per mezzo di una connessione a Y. Per rivestire i campioni è stato impiegato un Laser Nd:YAG (Trumpf HL 4006 D) con una potenza massima di 4 kW. La polvere è stata iniettata per mezzo di un dispositivo pneumatico in combinazione con un ugello coassiale. Durante il processo di rivestimento la potenza del Laser è stata fissata a 1200 W e la velocità di avanzamento a 1.2 m/min. La dimensione della traccia è stata fissata a 0.3 mm per realizzare uno spessore ed una zona di diluizione all'interfaccia più omogenei possibile. Durante il processo di rivestimento le polveri NiCrAlY e Ni/grafite sono state depositate con portate rispettivamente di 18 g/min e 2 g/min.

Barriere termiche spesse e porose (serie 5, 6 e 7)

È stato sviluppato un nuovo processo APS per realizzare barriere termiche spesse e porose con spessori fino a 2 mm e porosità fino al 30% senza dover impiegare filler organici in associazione alle polveri.

Dischi di Hastelloy X (Φ 25 mm, spessore 3 mm) sono stati rivestiti su una faccia piana con un bond coat di AMDRY 995 (spes-

sore medio 250 μm) ed un top coat ceramico di YPSZ, Amperit 827.7, (spessore medio 1.8 mm). Sono stati realizzati 3 diversi tipi di campioni variando la porosità del top coat a parità degli altri parametri. I campioni con porosità minore ($17 \pm 1\%$), porosità media ($21 \pm 1\%$) e porosità maggiore ($29 \pm 1\%$) sono stati denominati rispettivamente serie 5, serie 6 e serie 7. Tali tipologie di campioni sono state già descritte in precedenti lavori [5, 6].

Test di ossidazione isoterma e ciclica

Le prove di ossidazione isoterme sono state condotte in un forno a muffola (Carbolite, modello CWF 13/5) a 1100°C per periodi di tempo di 300 e 1000 ore.

Le prove di ossidazione ciclica sono state condotte utilizzando un forno verticale con elevatore automatizzato del porta-campioni. Il ciclo termico consisteva in un veloce riscaldamento sino a 1150°C, una permanenza in temperatura di 45 minuti ed un raffreddamento di 10 minuti in aria forzata. Per superare le specifiche degli OEM un campione dovrebbe effettuare un minimo di 250 dei suddetti cicli senza danneggiarsi.

Analisi micro strutturale

I campioni sono stati caratterizzati, prima e dopo l'esposizione ad alta temperatura, mediante tecniche di microscopia ottica, elettronica (SEM) e diffrazione di raggi X.

Per la preparazione metallografica si è proceduto all'inglobamento sotto vuoto in resina epossidica seguito da levigatura e lappatura [8]. Le analisi microstrutturali sono state effettuate per mezzo di un microscopio ottico Zeiss Axiovert 100A. Sono stati misurati gli spessori, è stata osservata la morfologia dei rivestimenti e, per mezzo dell'analisi d'immagine, è stata valutata la porosità. Ulteriori analisi microstrutturali e composizionali sono state effettuate per mezzo di un microscopio elettronico a scansione (ESEM, QUANTA FEI con microsonda EDAX). Le microanalisi quantitative sono state effettuate con correzione ZAF senza standard.

L'analisi diffrattometrica a raggi X è stata effettuata per mezzo di un diffrattometro Philips PW1050/37 in configurazione Bragg-Brentano con radiazione $\text{Cu K}\alpha$. Gli spettri di diffrazione sono stati analizzati per mezzo del software MAUD usando il metodo di Rietveld [9].

Test di durezza e di abrasibilità

La durezza dei rivestimenti è stata misurata utilizzando il metodo HR 15 Y (penetratore in acciaio di forma sferica Φ 12.5 mm) con carico di 15 kg. Prima dei test di durezza i rivestimenti sono stati levigati con carte abrasive (SiC) di granulometria 60 grit. Secondo le specifiche degli OEM materiali abrasibili con durezza compresa tra 55 e 65 HR 15 Y possono essere impiegati in associazione con palette non rivestite, mentre nel caso di durezza comprese tra 90 e 95 HR 15 Y è consigliato l'impiego di palette rivestite con materiali abrasivi.

Per effettuare i test di abrasibilità sono stati rivestiti su una faccia dei campioni di AISI 304. (35x100x4 mm)

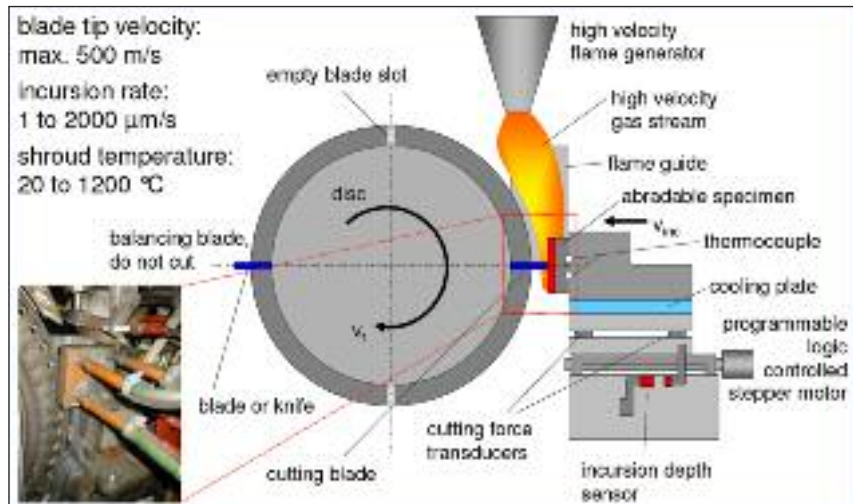
Il dispositivo usato per i test è stato schematizzato in Fig. 1. Questo consiste in un rotore, un portacampioni mobile ed un sistema di riscaldamento a fiamma. Il rotore aveva 60 innesti per le palette, 4 dei quali dotati di speciali attacchi per le palette impiegate come controparte. Sono state utilizzate palette in Inconel 718 non rivestite e rivestite (cBN). La velocità periferica dell'estremità delle pale è stata fissata a 250, 350 e 410 m/s. La velocità di avanzamento del portacampioni mobile è stata variata nell'intervallo tra 5 e 500 m/s. La temperatura di test è stata fissata a 1100°C. I campioni abrasibili sono stati riscaldati con un bruciatore ad alta velocità, cercando di simulare un gradiente termico comparabile a quello presente normalmente nelle turbomacchine.

Lo spostamento del portacampioni mobile controllato per mezzo

FIG. 1

Schema del sistema impiegato per i test di abrasibilità.

Schematic of the test rig for abrasability testing.



di un dispositivo che consentiva una misura con un errore inferiore ai 2 µm.

L'usura della pala è stata valutata come percentuale dell'incursione totale del portacampione mobile. Valori positivi sono associati all'usura della pala, mentre valori negativi stanno a significare che sulla pala si è trasferito del materiale proveniente

dalla controparte. Quindi un valore del 100% significa che la pala si è usurata, mentre la controparte abrasibile non ha subito alcun consumo; viceversa, un valore dello 0% significa che la pala ha rimosso perfettamente il materiale abrasibile senza usurarsi.

Le condizioni di test a cui sono state sottoposte le diverse tipologie di campioni sono riportate in tabella 1.

Test No.	Abradable Type	Remarks	Sample No.	Blade material and Tipping	RPM	Vel. (m/s)	Inc. Rate (µm/s)	Shroud Wear Track Length (mm)	Inc. Depth (mm)	Blade height change (mm)	Total Incursion Depth (mm)	Blade wear as % of incursion
1	MCrAlY / Alumina		2	IN718 none	9912	410	5	10.0	0.032	-0.41	0.442	92.8
2	-- " --		2	IN718 cBN	9912	410	5	34.5	0.377	-0.16	0.537	29.8
3	-- " --		2	IN718 cBN	9912	410	500	42.0	0.559	0.08	0.559	-14.3
4	-- " --		2	IN718 cBN	8461	350	50	39.0	0.482	-0.22	0.702	31.4
5	MCrAlY / Graphite		4	IN718 none	9912	410	5	8.0	0.020	-0.43	0.450	95.5
6	-- " --		4	IN718 cBN	9912	410	5	50.0	0.792	0.05	0.792	-6.3
7	-- " --		4	IN718 cBN	9912	410	500	25.5	0.198	-0.72	0.918	78.4
8	-- " --		4	IN718 cBN	8461	350	50	27.0	0.231	-0.04	0.271	14.8
9	-- " --		4	IN718 cBN	6044	250	5	37.0	0.433	-0.20	0.633	31.6
10	Thick, porous TBC	Low porosity	5	IN718 cBN	6044	250	5	27.0	0.231	-0.70	0.931	75.2
11	-- " --	-- " --	5	IN718 cBN	8461	350	50	38.5	0.469	-0.36	0.829	43.4
12	-- " --	-- " --	5	IN718 cBN	9912	410	500	34.0	0.366	-0.49	0.856	57.2
13	-- " --	Medium porosity	6	IN718 cBN	6044	250	5	58.0	1.066	-0.06	1.126	5.3
14	-- " --	-- " --	6	IN718 cBN	8461	350	50	51.5	0.840	-0.01	0.850	1.2
15	-- " --	-- " --	6	IN718 cBN	9912	410	500	51.5	0.840	-0.03	0.870	3.4
16	-- " --	High porosity	7	IN718 cBN	6044	250	5	42.0	0.559	-0.03	0.589	5.1
17	-- " --	-- " --	7	IN718 cBN	8461	350	50	50.0	0.792	-0.01	0.802	1.2
18	-- " --	-- " --	7	IN718 cBN	9912	410	500	51.0	0.824	-0.01	0.834	1.2

TAB. 1 **Condizioni di prova e risultati dei test di abrasibilità.**

Abradability test conditions and results



FIG. 2 (a) Micrografie di rivestimenti ottenuti con tecnica APS a base CoNiCrAlY con: a) polveri di allumina grossa (serie 1), b) polveri di allumina a grana fine (serie 2), c) polveri di allumina a grana grossa sferoidale (serie 3).

Optical images of CoNiCrAlY with coarser alumina (Sample 1, (a)), with finer alumina (Sample 2, (b)) and with spheroidal alumina powder (Sample 3, (c)) coated on the Hastelloy X substrates by APS.

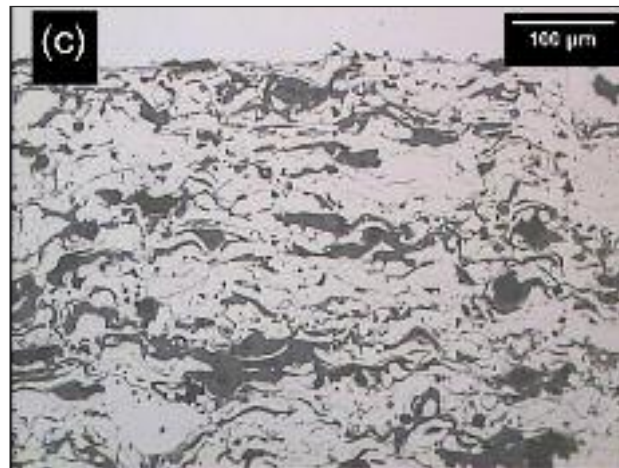


FIG. 2 (c) Micrografie di rivestimenti ottenuti con tecnica APS a base CoNiCrAlY con: a) polveri di allumina grossa (serie 1), b) polveri di allumina a grana fine (serie 2), c) polveri di allumina a grana grossa sferoidale (serie 3).

Optical images of CoNiCrAlY with coarser alumina (Sample 1, (a)), with finer alumina (Sample 2, (b)) and with spheroidal alumina powder (Sample 3, (c)) coated on the Hastelloy X substrates by APS.



FIG. 2 (b) Micrografie di rivestimenti ottenuti con tecnica APS a base CoNiCrAlY con: a) polveri di allumina grossa (serie 1), b) polveri di allumina a grana fine (serie 2), c) polveri di allumina a grana grossa sferoidale (serie 3).

Optical images of CoNiCrAlY with coarser alumina (Sample 1, (a)), with finer alumina (Sample 2, (b)) and with spheroidal alumina powder (Sample 3, (c)) coated on the Hastelloy X substrates by APS.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Caratterizzazione morfologica, microstrutturale e meccanica dei rivestimenti

La Figura 2a mostra la micrografia ottica di un campione della serie 1 ottenuto per spruzzatura di polvere CoNiCrAlY e Al_2O_3 a grana più grossa. L'allumina ($30\pm 3\%$) immersa nella matrice metallica si presenta come strati discontinui. Inoltre è evidente la stratificazione dei depositi di allumina (più scuri in Figura 2a) relativa alle diverse passate della torcia. Probabilmente il comportamento diverso durante la spruzzatura è ascrivibile alle diverse densità delle due polveri impiegate.

La Figura 2b mostra la micrografia ottica di un rivestimento CoNiCrAlY ottenuto spruzzando allumina a grana più fine iniettata

(serie 2). Questo tipo di campioni mostra una migliore omogeneità nella distribuzione dell'allumina rispetto agli altri. La quantità di allumina, valutata mediante analisi d'immagine, è minore ($22\pm 3\%$) rispetto agli altri campioni.

La Figura 2c mostra una micrografia di un rivestimento ottenuto mediante spruzzatura della polvere CoNiCrAlY insieme con Al_2O_3 a grana più grossa e morfologia sferoidale (serie 3). Nel rivestimento l'allumina ($30\pm 3\%$) appare raggruppata in zone e non uniformemente dispersa nella matrice metallica.

I valori di durezza dei diversi tipi di campioni delle prime 3 serie sono compresi nell'intervallo tra gli 84 ed i 98 HR 15 Y. La presenza di Al_2O_3 , immersa nella matrice metallica, produce un lieve incremento della durezza della matrice stessa. L'analisi d'immagine suggerisce che la quantità di porosità dei rivestimenti contenenti allumina è inferiore a quanto era stato rilevato nel caso della spruzzatura della sola polvere metallica. Gli spessori dei diversi campioni delle prime 3 serie sono di $940\pm 45 \mu m$.

La Figura 3 mostra un'immagine, ottenuta con microscopia elettronica impiegando il segnale degli elettroni retrodiffusi (BSE), relativa al rivestimento composito NiCrAlY/grafite realizzato mediante tecnica Laser Cladding (serie 4). Il rivestimento mostra una struttura multifasica. L'analisi tramite SEM/EDAX suggerisce la presenza di una fase metallica (più chiara in figura) in cui sono immersi noduli di grafite (neri in figura) e precipitati ricchi in cromo (grigio scuro in figura) che costituiscono le fasi fragili atte, in linea teorica, a migliorare le proprietà di abrasibilità del sistema [4]. L'analisi diffrattometrica, in accordo con quanto già detto, rivela la presenza di soluzione solida di γ -Ni, γ' -Ni₃Al e grafite come principali fasi. Inoltre sono stati identificati altri picchi di diffrazione riconducibili a carburi e ossidi presenti in ridotta; in particolare sono stati indicizzati i picchi relativi a Ni₃C (romboedrico), Cr₃C₂ (ortorombico), Cr₇C₃ (ortorombico), α -Al₂O₃, Y₂O₃, Cr₂O₃ e Ni(CrAl)₂O₄. La presenza degli ossidi è probabilmente imputabile a fenomeni di ossidazione superficiale.

Lo spessore di tale serie di campioni misura $1000\pm 40 \mu m$, mentre la durezza vale 86 ± 5 HR 15 Y.

Tutti i sistemi TBC spessi con 3 diversi livelli di porosità del top coat (serie 5, 6, 7) presentano spessori di circa $1800 \mu m$. Per maggiori informazioni sulla loro caratterizzazione si rimanda a lavori

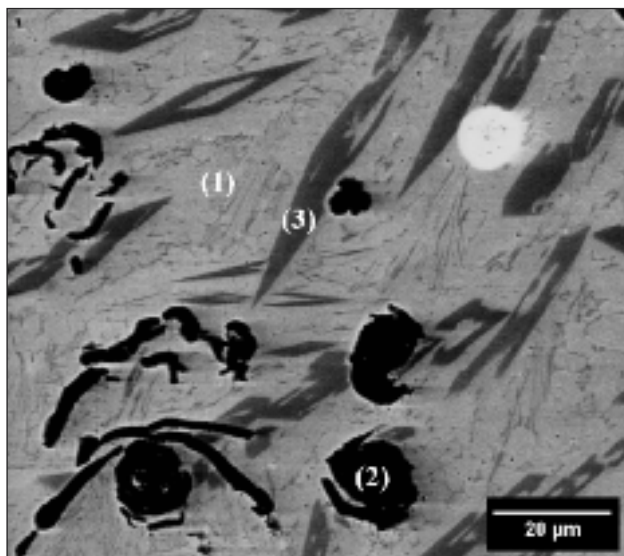


FIG. 3 *Micrografia di una sezione metallografica di un campione della serie 4 (MCrAlY/grafite) tal quale: (1) matrice metallica, (2) noduli di grafite, (3) fasi infragilenti (per concessione di BIAS).*

Sample 4 (AMDRY 9625/graphite) as-coated: (1) Metal Matrix, (2) graphite nodules and (3) brittle phases (source BIAS).

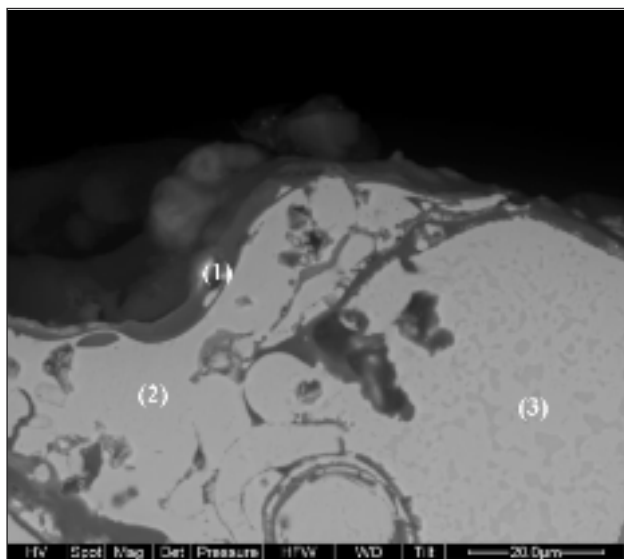


FIG. 4 *Micrografia di una sezione metallografica di un campione della serie 2 (CoNiCrAlY/Al₂O₃) dopo 1000 ore di ossidazione a 1100°C: (1) strato protettivo di Al₂O₃, (2) matrice metallica impoverita in Al, (3) matrice metallica.*

Sample 2 after 1100°C for 1000 hours: 3000x BSE Micrography (a) of sample in section shows: (1) Al₂O₃ protective layer, (2) Metal Matrix of CoNiCrAlY depleted in Al and (3) Metal Matrix.

precedenti [5, 6]. I valori di durezza risultano rispettivamente di 87 ± 4 per la serie 5, 84 ± 2 per la serie 6 e 83 ± 4 per la serie 7.

Test di ossidazione isoterma e ciclica

I campioni della serie 1, 2 e 3 mostrano una resistenza all'ossidazione da alta temperatura comparabile. In Figura 4 è riportata la micrografia di una sezione metallografica di un campione della

serie 2 dopo 1000 ore di permanenza in forno a 1100°C. In seguito a tale test si evidenzia la formazione di un sottile strato superficiale (più scuro in Figura) che l'analisi composizionale ed il segnale BSE suggeriscono essere Al₂O₃. Inoltre l'analisi composizionale rivela che al di sotto dello strato superficiale è presente una zona impoverita di Al. I rivestimenti a base CoNiCrAlY presentano in genere una struttura bifasica γ/β . La presenza di fase γ aumenta la tenacità del rivestimento migliorandone la resistenza alla fatica termica. La fase β costituisce il "serbatoio" di Al per il rivestimento. Un elevato tenore di Al nella matrice metallica consente la formazione di uno strato superficiale di allumina che rallenta i fenomeni ossidativi. In genere durante l'esposizione dei rivestimenti alle alte temperature si verificano fenomeni diffusivi dell'Al verso la superficie e verso il substrato. A causa di tale migrazione si determina la formazione di zone impoverite di Al nelle vicinanze delle interfacce tra rivestimento/ossido superficiale e rivestimento/substrato. Quando il tenore di Al diminuisce anche la fase β si dissolve. Per tale motivo la vita di un rivestimento è spesso misurata in termini di impoverimento di tale fase e/o di tale elemento chimico [10].

La Figura 5 mostra una micrografia SEM (BSE) relativa alla sezione di un rivestimento composito MCrAlY/grafite (serie 4) al termine del test di ossidazione di 1000 ore a 1100°C. L'immagine mostra la presenza di due strati superficiali distinti. L'analisi diffrattometrica suggerisce che si tratti di uno strato più esterno costituito da Ni(Cr,Al)₂O₄ ed uno più interno di α -Al₂O₃; inoltre risultano identificabili anche piccole quantità di Cr₂O₃ e Y₂O₃. Si deve sottolineare il fatto che nello spessore indagato mediante l'analisi diffrattometrica non è stata rilevata la presenza di grafite, come invece avveniva con i campioni non ancora testati.

Nella zona più interna del rivestimento non si osservano variazioni microstrutturali significative anche in seguito al test di ossidazione.

I risultati della microanalisi effettuata in superficie sono in accordo con quanto rilevato dall'analisi XRD in quanto mostrano la presenza di fasi ricche in Cr e l'assenza di grafite.

Tutte le serie dei campioni superano il test di fatica termica previsto dagli OEM in quanto non appaiono danneggiati dopo 250 cicli [5, 6].

Risultati dei test di abrasibilità

I risultati dei test di abrasibilità sono riportati in Tabella 1. Per i test effettuati sui rivestimenti compositi sono state usate inizialmente palette di Inconel 718 non rivestite. Esse hanno mostrato, per basse velocità di incursione, l'usura delle stesse, mentre per elevate velocità di incursione si è osservato il trasferimento di materiale proveniente dalla controparte abrasibile. Risultati comparabili sono stati ottenuti utilizzando palette rivestite in cBN.

I test di abrasibilità sono stati condotti sui sistemi TBC spessi e porosi utilizzando pale con l'estremità rivestita in cBN. I campioni con la minore porosità (serie 5) producono una elevata usura della pala a tutte le velocità di incursione, anche se a velocità maggiori l'usura è minore. Tali sistemi risultano troppo densi e duri per poter essere impiegati come materiali abrasibili. In effetti non solo producono una eccessiva usura delle pale rivestite, ma i rivestimenti tendono anche a fratturarsi e distaccarsi in modo non controllato durante le prove.

I campioni caratterizzati da porosità media e maggiore (serie 6 e 7) mostrano una ridotta usura delle pale per tutte le condizioni di prova; inoltre le due serie hanno comportamento simile. In Figura 6 sono riportate le tracce di usura nel caso dei campioni a minore e maggiore porosità per un loro confronto visivo. Queste tipologie di riporti mostrando ridotta usura delle pale rivestite, assenza di fenomeni di frattura e distacco del rivestimento abrasibile, sono caratterizzate da una buona abrasibilità.

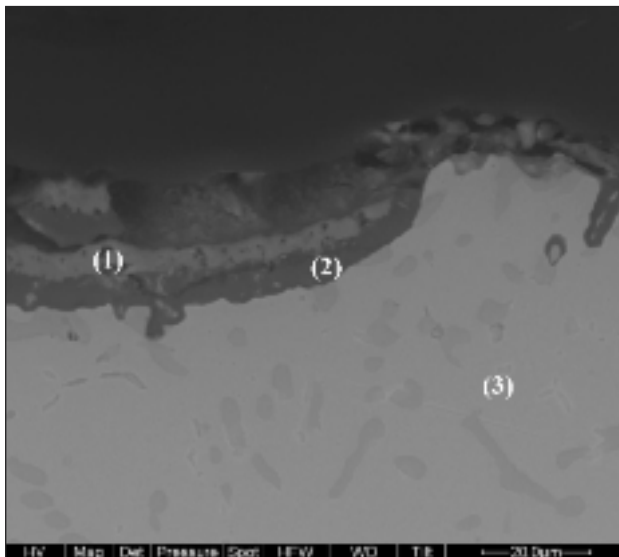


FIG. 5 *Micrografia di una sezione metallografica di un campione della serie 4 (MCrAlY/grafite) dopo 1000 ore di ossidazione a 1100°C: (1) strato di NiAl₂O₄, (2) strato protettivo di Al₂O₃, (3) matrice metallica con fasi infragilenti.*

Sample 4 (AMDRY 9625/graphite) after 1000 hours at 1100°C: (1) NiAl₂O₄ layer, (2) Al₂O₃ protective layer, (3) Metal Matrix with embedded brittle phases.

CONCLUSIONI

Sono stati sviluppati e testati dei nuovi rivestimenti compositi metallo/ceramici in vista del loro possibile utilizzo come materiali abrasibili per componenti dei primi stadi di turbine a gas industriali.

Il processo APS è stato impiegato per produrre rivestimenti compositi CoNiCrAlY/Al₂O₃ resistenti alle alte temperature. Rivestimenti compositi MCrAlY/grafite sono stati prodotti mediante il processo di Laser Cladding. È stato studiato il comportamento ad alta temperatura dei suddetti rivestimenti. Per tutte le tipologie dei campioni non si sono osservate rilevanti modifiche microstrutturali rilevanti dopo il test di 1000 ore a 1100°C.

I sistemi TBC spessi e porosi prodotti per APS superano i test di

fatica termica indicati dalle specifiche degli OEM indipendentemente dal livello di porosità.

I valori di durezza di tutti i rivestimenti suggeriscono l'impiego con pale dotate di estremità rivestite con materiali abrasivi. I rivestimenti MCrAlY/grafite e CoNiCrAlY/Al₂O₃, impiegati come materiali abrasibili, sono risultati troppo resistenti al taglio ed hanno mostrato la tendenza a trasferire materiale sulle estremità rivestite delle pale.

I sistemi TBC spessi e porosi con porosità media ed elevata porosità hanno mostrato una buona abrasibilità nel caso del loro impiego con pale con estremità rivestite con cBN.

RINGRAZIAMENTI

Il presente studio è stato supportato dal progetto ABRANEW RS0098 (Programma FP5).

BIBLIOGRAFIA

- [1] Tamarin, Y. Protective coatings for turbine blades, ASM International (2002).
- [2] Dorfman, M. and U. Erning, J. Mallon: Gas turbines use 'abradable' coatings for clearance - control seals. Sealing Technology 2002 (2002), Issue 1, pp. 7/8.
- [3] 2003 NASA Seal/Secondary Air System Workshop (2003), Nov. 5-6, Ohio Aerospace Institute, Cleveland, OH.
- [4] Ghasripoor, F. and R. Schmid, M. Dorfman: Abradables improve gas turbine efficiency. Materials World 5 (1997), Issue 6, pp. 328/330.
- [5] Scrivani, A. and G. Rizzi, C.B. Christopher: Enhanced thick thermal barrier coatings that exhibit varying porosity. Materials Science and Engineering A 476 (2008), Issues 1 - 2, pp. 1/7.
- [6] Scrivani, A. and G. Rizzi, U. Bardi, C. Giolli, M. Muniz Miranda, S. Ciattini, A. Fossati, F. Borgioli: Thermal Fatigue Behavior of Thick and Porous Thermal Barrier Coatings Systems. Journal of Thermal Spray Technology 16 (2007), Issue 5 - 6, pp. 816/821.
- [7] Guo, H.B. and R. Va en, D. Stöver: Thermophysical properties and thermal cycling behavior of plasma sprayed thick thermal barrier coatings. Surface and Coatings Technology 192 (2005), Issue 1, pp. 48/56.
- [8] Davis, J.R. and J.R. Davis & Associates. Handbook of Thermal Spray Technology (2005), ASM International.
- [9] Lutterotti, L. and S. Matthies, H.R. Wenk: Proc. of the 12th International Conference on Textures of Materials (ICOTOM-12), Vol. 1, NRC Research Press, Ottawa, (1999), pp.1599/1604.
- [10] Sivakumar, R. and B.L. Mordike: High temperature coatings for gas turbine blades: a review. Surface and Coatings Technology 37 (1989), Issue 2, pp. 139/160.

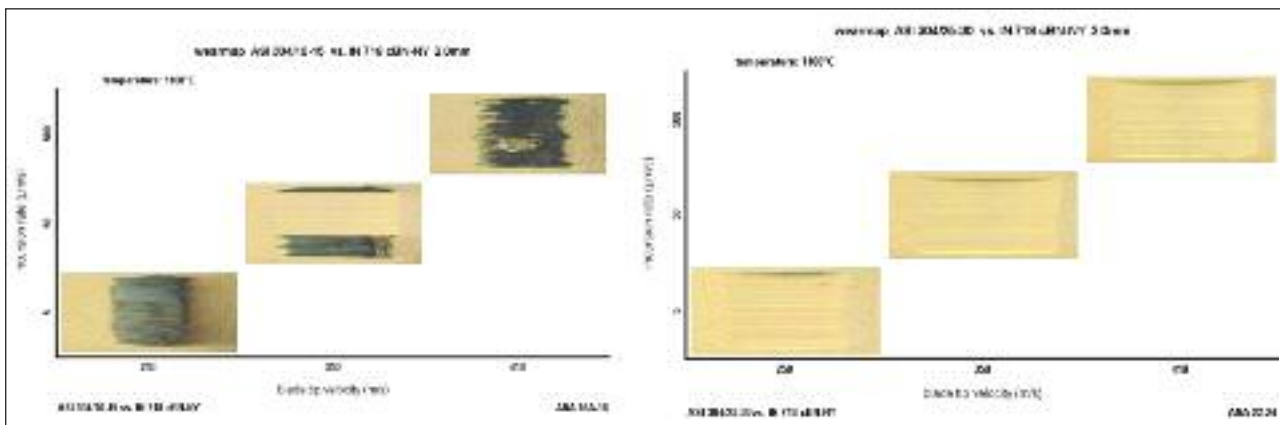


FIG. 6 *Immagine relativa alle tracce di usura prodotte in 3 differenti condizioni di test, impiegando come controparte delle pale rivestite con cBN, nel caso dei sistemi TBC spessi a minore porosità (a sinistra) e a maggiore porosità (a destra).*

Appearance of rub paths produced by three different test conditions in low porosity (left) and high porosity (right) thick TBCs with cBN tipped blades. Dark rub path appearance is indicative of blade material transfer to the coating.

Abstract**Development and Investigation on New Composite and Ceramic Coatings as Possible Abradable Seals**

Keywords: coatings, materials evaluation, high temperature applications, refractories, superalloys

To improve gas turbine performance, it is possible to decrease back flow gases in the high-temperature combustion region of the turbo machine by reducing the shroud/rotor gap. Thick and porous thermal barrier coating (TBC) systems and composite CoNi-CrAlY/ Al_2O_3 coatings made by air plasma spray and composite NiCrAlY/graphite coatings made by laser cladding were studied as possible high-temperature abradable seal on shroud. Oxidation and thermal fatigue resistance of the coatings were assessed by means of isothermal and cyclic oxidation tests. Tested CoNiCrAlY/ Al_2O_3 and NiCrAlY/graphite coatings after 1000 h at 1100 C do not show noticeable microstructural modification. The oxidation resistance of the new composite coatings satisfied original equipment manufacturer (OEM) specifications.

Thick and porous TBC systems passed the thermal fatigue test according to the considered OEM procedures. According to the OEM specifications for abradable coatings, the hardness evaluation suggests that these kinds of coatings must be used with abrasive-tipped blades. Thick and porous TBC coating has shown good abradability using tipped blades.