

# POTENZIALITÀ DELLA TECNICA EIS PER IL RILIEVO DEL DEGRADO DELLE BARRIERE TERMICHE SOTTOPOSTE A PROVE DI OSSIDAZIONE CICLICA

A. Lapina, M. Bestetti, C. Rinaldi

*Questo lavoro è dedicato allo studio dell'evoluzione dei rivestimenti tipici delle parti calde delle turbine a gas, costituiti da uno strato metallico e da uno ceramico di zirconia parzialmente stabilizzata con ittria, con funzione di barriera termica. Vengono dapprima mostrati i risultati di una campagna sperimentale svolta su campioni invecchiati in prove di ossidazione ciclica a due diverse temperature e sottoposti ad analisi metallografiche per individuare i meccanismi di degrado indotti dall'esposizione alle elevate temperature e dall'azione di ripetuti cicli termici. Viene poi presa in esame la possibilità di applicare una tecnica di controllo non distruttivo (la spettroscopia d'impedenza elettrochimica) per rilevare il grado crescente di danneggiamento. La variazione degli spettri d'impedenza ottenuti ha confermato la sensibilità della tecnica allo spessore dello strato ceramico, alle sue caratteristiche (porosità e microcricatura) e alla formazione dello strato di ossido all'interfaccia metallo/ceramico. I risultati ottenuti vengono discussi alla luce delle analisi metallografiche quantitative e delle informazioni reperibili in letteratura. Si suggeriscono infine alcune linee di ulteriore sviluppo.*

**PAROLE CHIAVE:** superleghe, corrosione, elettrochimica, ossidazione, rivestimenti, caratterizzazione materiali, microscopia elettronica, prove non distruttive, spettroscopia di impedenza elettrochimica, energia, turbine a gas

## INTRODUZIONE

I componenti delle turbine a gas (camera di combustione, palette fisse e mobili) esposti alle temperature più elevate sono protetti da una barriera termica ceramica (TBC, Thermal Barrier Coating) di zirconia-ittria (YSZ, Yttria Stabilised Zirconia) spessa alcune centinaia di micrometri. Tale rivestimento è ottenuto per termospruzzatura (APS, Air Plasma Spray) oppure per deposizione da fase vapore assistita da fascio elettronico (EB-PVD, Electron Beam Physical Vapor Deposition). La struttura schematica del rivestimento è mostrata in Fig. 1, dove oltre alla barriera termica è indicato il bond coat (BC; Bond Coat; MCrAlY dove M = Ni, Co) con funzione protettiva contro l'ossidazione e la corrosione a caldo del substrato in superlega di nichel. Il distacco delle barriere termiche nel corso dell'esercizio

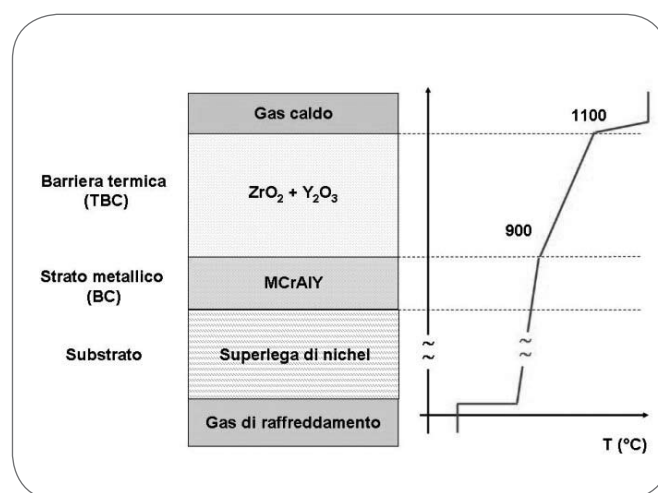


Fig. 1

**Schema del rivestimento con barriera termica delle parti calde di turbine a gas.**

*Scheme of the coating with thermal barrier of hot parts in gas turbines.*

C. Rinaldi  
CESI RICERCA

A. Lapina, M. Bestetti

Politecnico di Milano, Dipartimento di Chimica Materiali e Ingegneria Chimica "G. Natta"

	Cr	Ni	Co	W	Mo	Ti	Al	Y	Nb	B	Ta
<b>Materiale base</b>											
<i>INCONEL 738</i>	16	bal	8,5	2,7		3,4	3,4		0,9	0,05	1,7
<b>Rivestimento</b>											
<i>AMDRY 995</i>	21	32	38				8,5	0,5			

▲  
Tab. 1

**Composizione chimica del substrato e del bond coat metallico.**

*Chemical composition of the substrate and of the metallic bond coat.*

può portare ad una riduzione sensibile della vita del componente, per il conseguente eccessivo innalzamento della temperatura del materiale base, dai normali 850-950°C a 1100°C ed oltre.

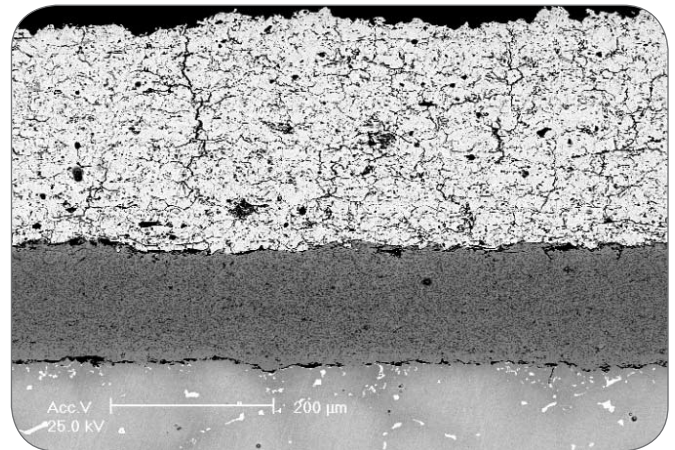
Notevole è la variabilità dei tempi di distacco osservata, a causa della natura intrinsecamente fragile dello strato ceramico e della progressiva formazione di un sottile strato di ossido di alluminio (TGO, Thermally Grown Oxide) tra il ceramico e il metallo. Per evitare prematuri danneggiamenti e sfruttare appieno l'effettiva vita utile dei componenti critici della turbina è utile disporre di tecniche non distruttive in grado di dare informazioni attendibili sul grado di avanzamento dei fenomeni di degrado che precedono il distacco del rivestimento ceramico che li protegge dalle elevate temperature dei gas caldi ( $T > 1300^\circ\text{C}$ ).

Recentemente, sono state passate in rassegna in [1,2] le tecniche non distruttive esistenti (correnti indotte a scansione di frequenza (F-SECT) [3], piezospettroscopia di fotoluminescenza (PLPS) [3,4] e termografia impulsata), descrivendone le caratteristiche, le potenzialità e complementarietà, oltre che l'applicabilità in campo. Tra i limiti di queste tecniche il più evidente è quello di non riuscire a dare informazioni sullo spessore del sottile strato di allumina che si forma gradualmente sulla superficie dello strato metallico alla base dello strato ceramico e che contribuisce a creare le condizioni per il distacco. Per questo motivo viene qui presa in esame la spettroscopia d'impedenza elettrochimica (EIS, Electrochemical Impedance Spectroscopy) applicata allo studio del degrado delle barriere termiche, per verificarne la capacità di monitorare parametri difficilmente controllabili con le altre tecniche non distruttive oggi disponibili: in particolare lo spessore del TGO (allumina alfa) e il grado di sinterizzazione del topcoat ceramico.

La spettroscopia di impedenza consiste nell'applicare al sistema in esame un segnale elettrico oscillante (tensione o corrente) ed esaminarne la risposta (rispettivamente corrente o tensione). In tal modo è possibile ricavare l'impedenza del sistema al variare della frequenza del segnale in un ampio intervallo (per le TBC 1 MHz - 10 mHz). L'impedenza del sistema è il risultato del contributo contemporaneo di differenti effetti associati, ad esempio, a cinetiche di elettrodo, fenomeni di trasporto, ed effetti di interfaccia, ciascuno dei quali si manifesta con tempi caratteristici propri.

L'analisi di impedenza EIS consiste nell'individuare un circuito equivalente, composto di resistenze, capacità ed altri elementi circuitali, ad ognuno dei quali è associato un fenomeno fisico caratteristico del sistema in esame.

Fino ad oggi sono stati compiuti studi sulle TBC con due



▲  
Fig. 2

**Sezione metallografica di un campione tal quale con porosità dell'YSZ del 10% circa.**

*Metallographic section of a not-aged sample with about 10% of porosity of YSZ.*

differenti tecniche di spettroscopia d'impedenza: misure a secco ad alta temperatura e misure in soluzione a temperatura ambiente. Nel primo caso si sfrutta la conducibilità ionica del topcoat di YSZ ad alta temperatura, nel secondo il topcoat viene permeato da un elettrolita liquido che permette il passaggio di corrente.

Le misure di impedenza ad alta temperatura hanno permesso di individuare 3 processi di rilassamento [5] a brevi tempi di invecchiamento (dovuti a YSZ, bordi grano e effetto elettrodo); quando il TGO diventa continuo compare un quarto processo di rilassamento [5,6], che scompare nuovamente per lunghi tempi di invecchiamento a causa dell'alterazione chimica del TGO [ ] (a seguito dell'esaurimento dell'alluminio si formano ossidi misti, di conducibilità paragonabile a quella del metallo sottostante). Tuttavia, tali risultati sono fortemente influenzati dalla temperatura di prova [5], dalle dimensioni degli elettrodi di argento impiegati [6], e dal fatto che la deposizione di argento sulla superficie del topcoat ne altera le proprietà (con effetti deleteri sulla resistenza in esercizio).

La sperimentazione a umido ha identificato per brevi tempi di invecchiamento 3 costanti di tempo, corrispondenti questa volta a YSZ, porosità del topcoat ed irregolarità di interfaccia [ 8, 9]. Per lunghi tempi di invecchiamento compare, anche in questo caso, un ulteriore processo di rilassamento, corrispondente alla presenza del TGO [8,9]. Queste misure sono sensibili alla presenza di cricche e porosità, e secondo alcune pubblicazioni anche alla morfologia delle porosità [10], oltre che alla crescita del TGO. In questo lavoro è stata scelta la seconda opzione, per chiarirne ulteriormente le potenzialità.

Campione	Ore a caldo (h)	N° cicli	Spessore topcoat ( $\mu\text{m}$ )
R95	/	/	285
R22	45	6	285
R23	120	16	296
R24	300	40	300
R34	750	100	284
R46	1500	187	285

▲  
Tab. 2

**Serie 970°C, con TBC su entrambe le facce, come spruzzata.**

*Series 970°C, with TBC on both sides, as sprayed.*

## MATERIALI E METODOLOGIA SPERIMENTALE

### Materiali

I campioni impiegati per la campagna sperimentale sono dischi di superlega IN738 (diametro 20 mm, spessore 3 mm) rivestiti con bond coat NiCoCrAlY (AMDRY 995) e topcoat ceramico (zirconia parzialmente stabilizzata con ittria YSZ, ottenuto per termospruzzatura mediante torcia al plasma in aria, APS). Le composizioni chimiche del substrato e del bond coat metallico sono riportate in Tab. 1, e la morfologia di un campione tal quale è mostrata in Fig. 2.

Un primo gruppo di campioni ha lo strato ceramico su entrambe le facce, mentre il secondo ha lo strato ceramico su una sola faccia e sul bordo laterale. Lo spessore dello strato ceramico di ognuno dei campioni è riportato in Tab. 2 e Tab. 3 per le due serie. I due gruppi di campioni differiscono oltre che per lo spessore dello strato ceramico anche per la sua rugosità superficiale: la prima serie ha la rugosità tipica della termospruzzatura, mentre la seconda ha la finitura ottenuta per lappatura ( $1 \mu\text{m}$ ).

### Prove di ossidazione ciclica

I due gruppi di campioni descritti sono stati sottoposti a ciclaggi termici di durata crescente, dalle poche decine alle migliaia di ore, a due diverse temperature (970 e 1010°C), con durata del singolo ciclo termico rispettivamente di 8h e 4h, secondo quanto riportato nelle Tab. 2 e 3. Lo spessore dei campioni è diverso tra le due serie e pressoché costante in ciascuna. Le facce del campione tal quale R95 sono state preparate in diverso modo, per essere rappresentative di due situazioni: spruzzata e lappata.

### Metallografia quantitativa

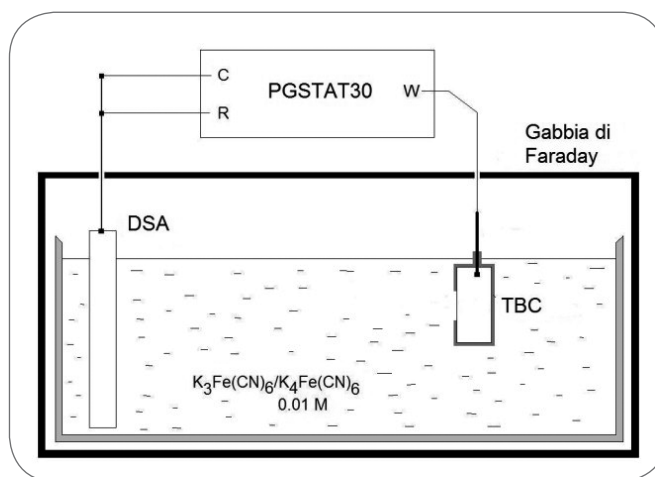
I campioni sottoposti ai cicli termici, in forno automatizzato, sono stati successivamente tagliati a metà lungo un diametro: su un semidisco sono state effettuate le misure di spettroscopia d'impedenza elettrochimica, mentre l'altra metà è stata inglobata sotto vuoto e la sezione preparata per le osservazioni metallografiche e al microscopio elettronico a scansione (SEM - EVO 50 ZEISS). Oltre all'osservazione della morfologia del rivestimento e del suo degrado, è stata misurata la porosità mediante tecniche di analisi di immagine applicate alle immagini SEM ottenute con gli elettroni retrodiffusi (BKS). L'ingrandimento è stato scelto a seconda dello spessore del topcoat ceramico in modo da contenere nella singola immagine l'intero spessore del ri-

Campione	Ore a caldo (h)	N° cicli	Spessore topcoat ( $\mu\text{m}$ )
R95	/	/	160
R48	42	12	135
R49	84	24	100
R50	126	36	137
R51	252	72	125
R65	504	144	190
R68	756	216	110
R72	2000	500	125

▲  
Tab. 3

**Serie 1010°C con TBC da un solo lato, lappata.**

*Series 1010°C with TBC on one side, lapped.*



▲  
Fig. 3

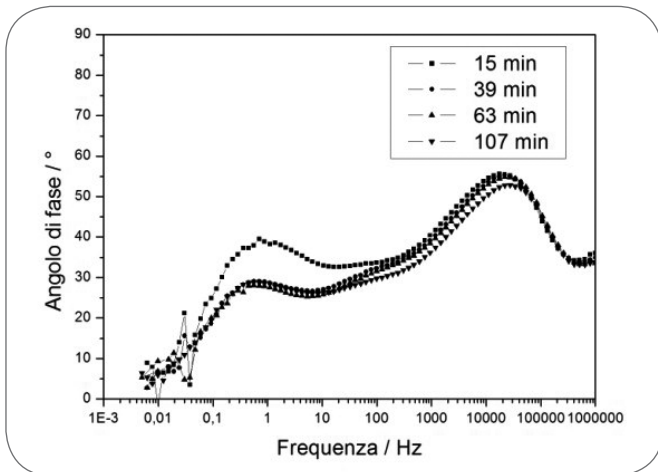
**Schema dell'apparato sperimentale impiegato per le misure di spettroscopia d'impedenza.**

*Scheme of the experimental apparatus for impedance spectroscopy measurements.*

vestimento ( $200\times$  o  $300\times$ ). È stata determinata la frazione percentuale di area di porosità utilizzando un software di analisi d'immagine (LUCIA 3.0, Nikon) su 10-15 immagini per ogni campione. Tali valori comprendono sia la porosità chiusa che la porosità aperta.

### Misure elettrochimiche

Le misure elettrochimiche sono state effettuate con uno strumento AUTOLAB PGSTAT30 (EcoChemie), che integra potenziostato e Frequency Response Analyzer (FRA). È stato realizzato un sistema a due elettrodi (Fig. 3): il campione è l'elettrodo di lavoro, ed è stato collegato al circuito esterno mediante barra filettata di ottone (diametro 2 mm) inserita in un foro ottenuto per elettroerosione nel substrato. Come contro elettrodo si è impiegato un anodo dimensionalmente stabile (DSA, De Nora), di area molto superiore a quella dell'elettrodo di lavoro. Il contro elettrodo coincide anche con l'elettrodo di riferimento; non sono state evidenziate differenze significative utilizzando una configurazione di cella a tre elettrodi con elettrodo di riferi-



**Fig. 4**  
**Diagrammi di Bode per diversi tempi di immersione.**  
*Bode diagrams for different immersion times.*

mento a calomelano saturo (SCE). E' stato impiegato l'elettrolita utilizzato da [9], ossia una soluzione di  $K_3Fe(CN)_6 / K_4Fe(CN)_6$  (entrambi 0,01 M) a temperatura ambiente. La misura è stata effettuata applicando un segnale sinusoidale di tensione con ampiezza 10 mV variando la frequenza da 1 MHz a 5-10 mHz. L'area di lavoro (0,5 cm<sup>2</sup>) è stata isolata con nastro Kapton (3M) e le misure sono state effettuate con cella inserita in una gabbia di Faraday.

I dati sono stati elaborati mediante ZSimpWin (EChem Software) per determinare i parametri del circuito equivalente utilizzato e desunto dalla letteratura. L'abbinamento processo di rilassamento - picco del diagramma di Bode è stato compiuto rifacendosi alla letteratura [8,11].

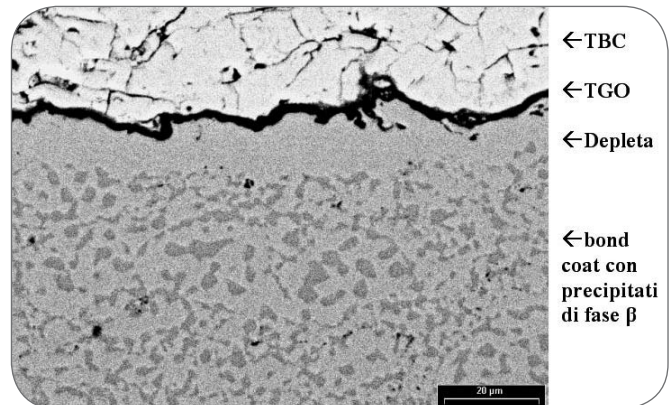
Si è constatato sperimentalmente che per avere risultati riproducibili deve trascorrere un tempo di circa 30 minuti tra l'immersione del campione nella soluzione e l'avvio della prova, poiché la soluzione penetra lentamente nel materiale ceramico che ha bassa porosità (Fig. 4).

## RISULTATI SPERIMENTALI

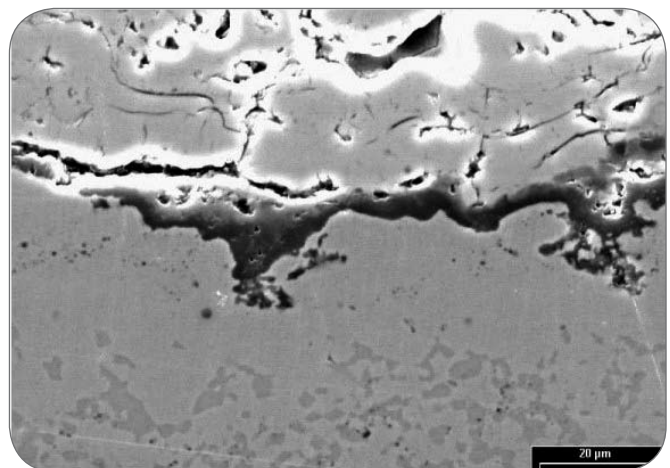
### Analisi metallografiche

I campioni allo stato di fornitura hanno la classica microstruttura mostrata in Fig. 2: il bond coat metallico consiste in una matrice di tipo gamma contenente una fine dispersione di precipitati di fase beta, metastabile, ricca di alluminio. Questa tende a sciogliersi durante l'esposizione a temperatura elevata fornendo l'alluminio necessario alla formazione del sottile strato di ossido protettivo (TGO) all'interfaccia tra BC e TBC, come mostrato in Fig. 5, nella quale si nota anche la conseguente formazione della zona del bond coat depleta, cioè priva di fase beta. Finché è disponibile alluminio, il TGO è costituito da allumina compatta e stabile, che non altera l'adesione della TBC al BC. Quando il trasporto di alluminio non è più sufficiente a sostenere il processo di ossidazione, inizia la formazione di ossidi misti (spinelli) fragili e porosi, con conseguente diminuzione dell'adesione della TBC allo strato sottostante (Fig. 6).

In parallelo a tali fenomeni (meglio descritti, anche quan-

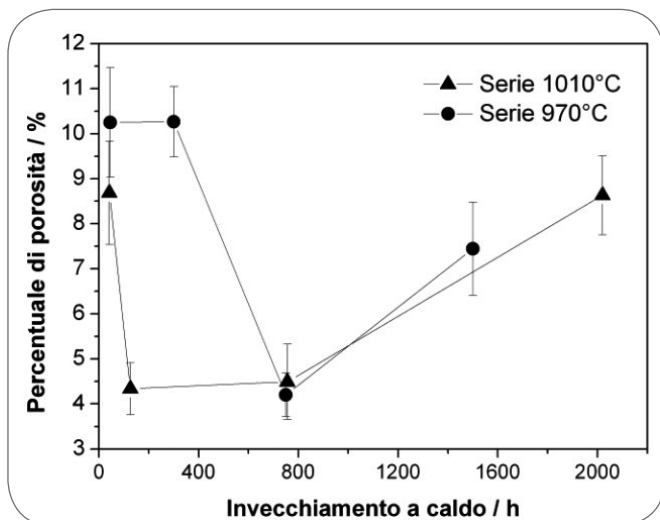


**Fig. 5**  
**Strato di allumina compatto (TGO) all'interfaccia tra BC e TBC (in alto) e conseguente formazione della zona priva di fase  $\beta$  ricca di Al (precipitati grigi) (120 h a 970°C).**  
*Compact alumina layer (TGO) at the BC-TBC interface (up) and consequent formation of the zone without  $\beta$  phase, rich in Al (grey precipitates) (120h at 970°C).*



**Fig. 6**  
**Esempio di ossidi misti ricchi di Cr, porosi e fragili, formati sopra lo strato di allumina compatta, alla base della TBC. Penetrazioni dell'ossido nello strato del bond coat privo di fase  $\beta$  (756 h a 1010°C).**  
*Example of mixed oxides, rich in Cr, porous and brittle, that grow over the compact alumina layer, at the base of the TBC. Penetrations of the oxide in the layer of the bond coat without  $\beta$  phase (756 h at 1010°C).*

titativamente in [3] e [4] si ha anche degrado dello strato di zirconia-ittria, con variazione della porosità e della microcricatura. I valori di porosità misurati sui campioni esaminati sono riportati in Fig. 7 in funzione del numero di ore di esposizione ad ossidazione ciclica. Il calo della porosità dopo la prima fase di invecchiamento è dovuto alla sinterizzazione. Poiché il fenomeno è attivato termicamente, esso avviene per i campioni invecchiati a 1010°C in tempi minori rispetto a quelli della serie a 970°C. Visto che le temperature realmente sopportate dal topcoat ceramico su turbine in esercizio arrivano a 1200°C, si conferma che



▲  
Fig. 7

**Porosità delle due serie in funzione delle ore di ossidazione ciclica.**

*Variation of porosity of the two series as a function of time of exposure to cyclic oxidation.*

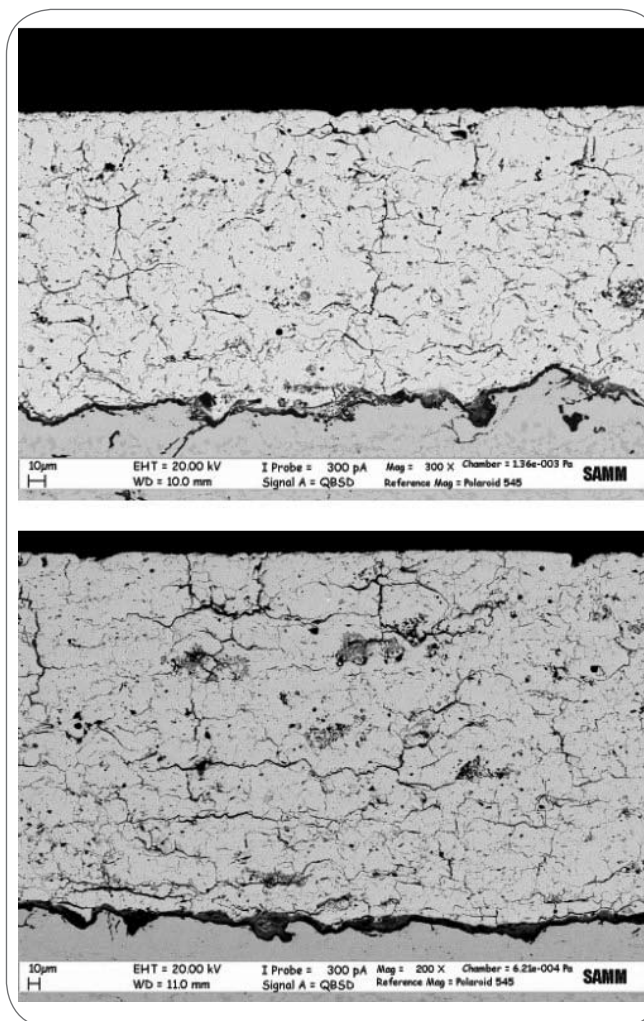
la sinterizzazione avviene nella primissima parte della vita della barriera termica. Il fenomeno più importante è invece l'aumento di porosità corrispondente alla cricatura della TBC indotta dal ciclaggio termico; essa si forma in direzione parallela all'interfaccia con il bond coat (Fig. 8), come osservato nei campioni esposti a tempi più lunghi di invecchiamento e ad un maggior numero di cicli termici.

#### Spettroscopia d'impedenza elettrochimica

In Fig. 9 sono riportati i diagrammi di Bode ottenuti rispettivamente per i campioni delle serie a 970°C e a 1010°C: le curve fanno riferimento a un campione poco invecchiato, uno a medio e uno a lungo tempo di invecchiamento. Nelle curve corrispondenti ai primi due campioni possiamo riscontrare la presenza di tre picchi (quindi tre processi di rilassamento corrispondenti ad altrettanti fenomeni fisici), mentre per il terzo se ne possono individuare quattro. Come visibile in figura, essi sono rispettivamente dovuti all'YSZ, alle porosità, all'interfaccia e al TGO. In seguito all'invecchiamento della TBC si aggiunge un ulteriore processo di rilassamento, che alla luce della letteratura esaminata sembra attribuibile alla crescita del TGO [8]. La presenza del TGO viene rilevata significativamente solo per i campioni con il tempo di esposizione più lungo, perché le temperature di invecchiamento sono qui relativamente basse (inferiori a quelle riportate in letteratura di circa 100-200°C).

Per una analisi quantitativa delle caratteristiche del topcoat è stato utilizzato il circuito equivalente di Fig. 10, che si rifà a quello proposto in letteratura da Jayaraj et al. [9] per il fitting della zona ad alta frequenza (superiore a circa 1000 Hz). I parametri  $R_s$  resistenza dell'elettrolita,  $R_{YSZ}$  resistenza del topcoat ceramico,  $C_{YSZ}$  capacità topcoat,  $R_p$  resistenza dovuta alla porosità del topcoat,  $CPE_p$  constant phase element (capacità non ideale) associata alla porosità del topcoat sono descritti con una incertezza massima del 15-20%.

La grandezza  $R_{YSZ}$  è correlata allo spessore della barriera



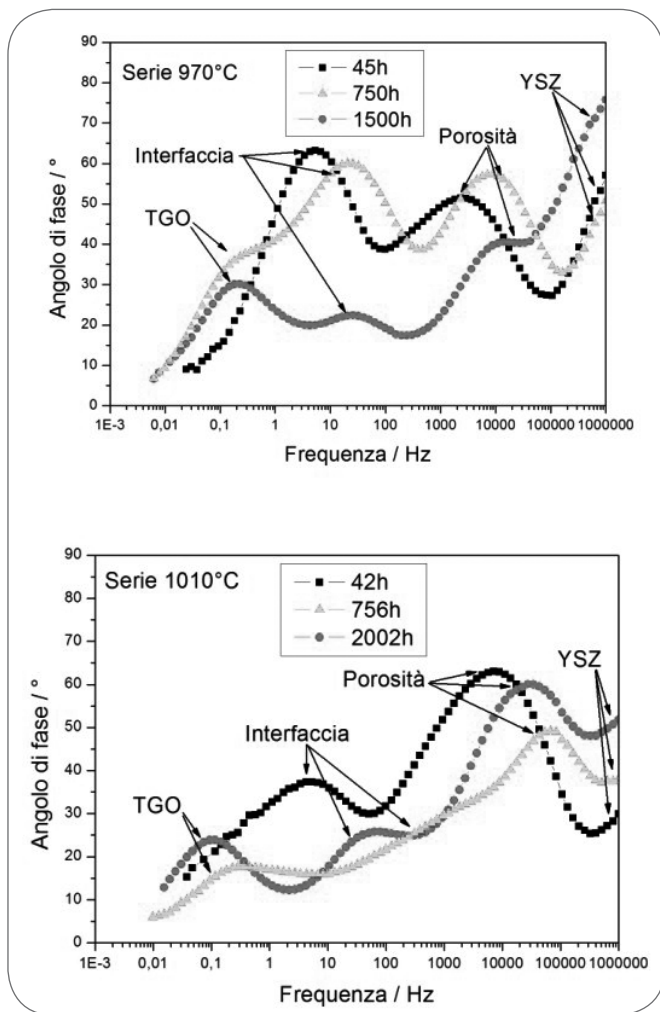
▲  
Fig. 8

**Confronto tra la cricatura dello strato ceramico di campioni della serie 1010°C: dopo esposizione per 126 h (sopra) e per 2000 h (sotto). Notare l'aumento delle cricche parallele all'interfaccia.**  
*Comparison among cracking of the ceramic layer of samples of the series 1010°C: after exposures of 126 hours (up) and 2000 hours (down). Notice the increase of cracks parallel to the interface*

termica, ma dipende anche dalla sua porosità. In Fig. 11 sono confrontati i valori ottenuti sulle due facce del campione come deposto (porosità del 3,5%), aventi strati di ceramico di spessore diverso. Nella stessa figura sono riportati anche i dati dei campioni a basso numero di cicli delle due serie provate (porosità 8-10%). Come atteso i risultati mostrano che il parametro  $R_{YSZ}$  è tanto più sensibile alla variazione di spessore quanto più la barriera termica è compatta. In tutti questi campioni la cricatura trasversale dovuta al ciclaggio è ancora limitata.

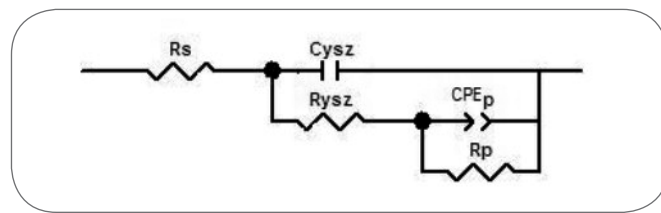
E' stata poi esaminata la dipendenza dello stesso parametro circuitale  $R_{YSZ}$  dal tempo di invecchiamento, come mostrato in Fig. 12. Non sembra che questo parametro sia adatto a seguire l'evoluzione del degrado della TBC, data la sua dipendenza anche dallo spessore, oltre che dalla variazione di porosità/cricatura della TBC.

Si è quindi considerato il parametro  $R_p$  del circuito di Fig.

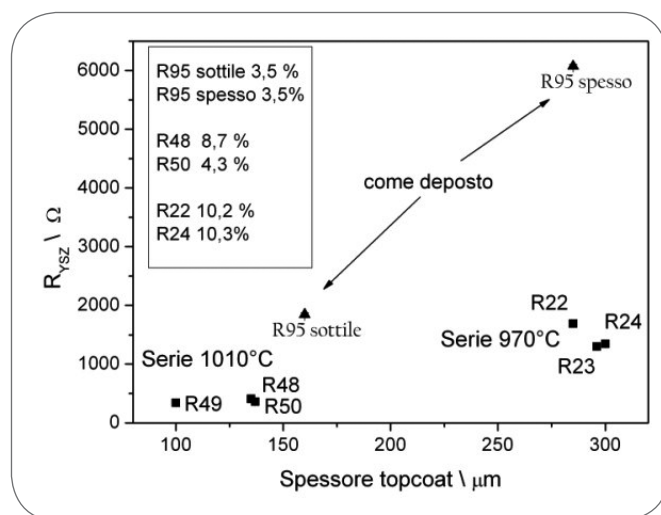


**Fig. 9** **Diagrammi di Bode per le serie 970°C (sopra) e 1010°C (sotto) per tre tempi di invecchiamento.**  
 Bode diagrams for the series 970°C (up) and 1010°C (down) for three times of aging.

10, dato che in base a quanto riportato in altri studi [11] esso è meglio correlato alla morfologia delle porosità. In Fig. 13 è mostrata la variazione del parametro  $R_p$  misurata sulle due serie di campioni in esame. La decrescita iniziale di  $R_p$  è dovuta alla sinterizzazione del topcoat (che comporta una diminuzione della porosità sferica), mentre la successiva crescita del parametro può essere associata all'aumento del numero di cricche trasversali, la cui presenza viene associata a valori elevati di  $R_p$  anche in letteratura [11]. Un elemento interessante è che l'ordine di grandezza delle variazioni osservate sulle due serie per questo parametro è analogo, indipendente quindi dallo spessore della TBC, a differenza di quanto accaduto per il parametro  $R_{YSZ}$ . Notevole poi è la similitudine tra l'andamento di questo parametro in funzione dell'invecchiamento e quello della porosità misurata con l'analisi automatica d'immagine (Fig. 7). L'aumento del parametro sembra da collegare alla comparsa della cricatura dello strato ceramico parallela all'interfaccia TBC - BC mostrato in Fig. 8, da considerare responsabile dell'aumento di porosità negli ultimi campioni delle due serie misurato con l'analisi d'immagine già



**Fig. 10** **Circuito equivalente (regione ad alta frequenza):**  
 $R_s$  resistenza dell'elettrolita,  $R_{YSZ}$  resistenza topcoat ceramico,  $C_{YSZ}$  capacità topcoat,  $R_p$  resistenza porosità del topcoat,  $CPE_p$  constant phase element [capacità non ideale] porosità del topcoat.  
 Equivalent circuit (high frequency region):  $R_s$  electrolyte resistance,  $R_{YSZ}$  resistance of ceramic topcoat,  $C_{YSZ}$  topcoat capacitance,  $R_p$  resistance of topcoat porosity,  $CPE_p$  constant phase element of topcoat porosity.



**Fig. 11** **Variazione del parametro  $R_{YSZ}$  in funzione dello spessore e della porosità del topcoat. In legenda sono indicate le porosità per i campioni su cui è stata effettuata l'analisi d'immagine.**  
 Variation of the parameter  $R_{YSZ}$  as a function of thickness and porosity of topcoat. The legend contains the porosities of the samples examined with image analysis.

mostrato in Fig. 7. Dunque  $R_p$  sembra un buon indicatore delle variazioni morfologiche della porosità delle TBC associate alla sua evoluzione termica.

### CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE

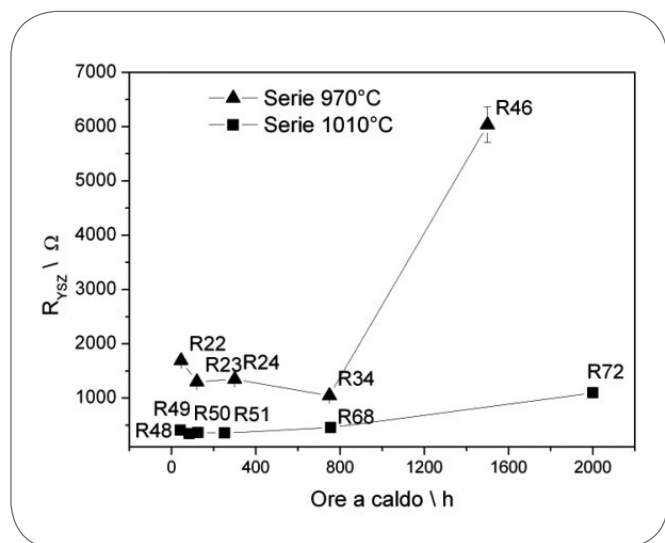
I dati delle misure elettrochimiche qui presentati pur nella loro limitatezza numerica danno un'indicazione consistente della capacità della tecnica EIS di rilevare sia la crescita dello strato di TGO, sia lo spessore dello strato ceramico e

le sue variazioni morfologiche durante l'invecchiamento ad alta temperatura e in condizioni di ciclaggio termico. In particolare il parametro  $R_p$  sembra un indicatore significativo del degrado della TBC, concordemente a quanto reperibile in letteratura [11].

I valori dei parametri numerici del circuito equivalente ottenuti hanno ordini di grandezza diversi da quelli reperibili in letteratura, per due fattori. Da una parte la maggior parte dei campioni impiegati in letteratura (e anche nelle reali turbine in esercizio) presenta valori iniziali di porosità più elevati e di conseguenza variazioni molto più forti con l'invecchiamento; dall'altra la sinterizzazione è stata più lenta e la cricatura minore a causa della limitata severità delle condizioni di ciclaggio termico applicate finora. Per questa stessa ragione non è stata osservata nelle misure EIS la drastica variazione dei parametri circuitali del processo di rilassamento associato al TGO che precede il distacco della barriera termica, dato che esso risulta ancora integro, anche se costellato da locali regioni con ossidi misti. Le analisi continueranno su campioni esposti per tempi più lunghi, con ciclaggio più severo e soprattutto a temperature più elevate, alle quali i processi diffusivi e di ossidazione sono più rapidi. Si potrà così verificare la sensibilità della tecnica alla fase finale di evoluzione del TGO, nella quale è stata osservata drastica variazione dei parametri circuitali del fenomeno di rilassamento associato al TGO quando si forma uno strato continuo di ossidi misti diversi dall'allumina, caratterizzati da elevata conducibilità.

Due ulteriori possibili linee di approfondimento sono da una parte l'elaborazione quantitativa degli spettri d'impedenza nella regione relativa al TGO, dall'altra l'analisi d'immagine quantitativa delle variazioni morfologiche delle porosità e delle cricche dello strato ceramico.

Va tenuto infine presente che per una eventuale applicazione a componenti reali, questa tecnica richiede di essere perfezionata con la messa a punto di un elettrolita che non danneggi la TBC come è già stato messo in evidenza da Jayaraj et al. [9].



▲  
Fig. 12

**Andamenti di RYSZ per le due serie di campioni in funzione del tempo di esposizione.**

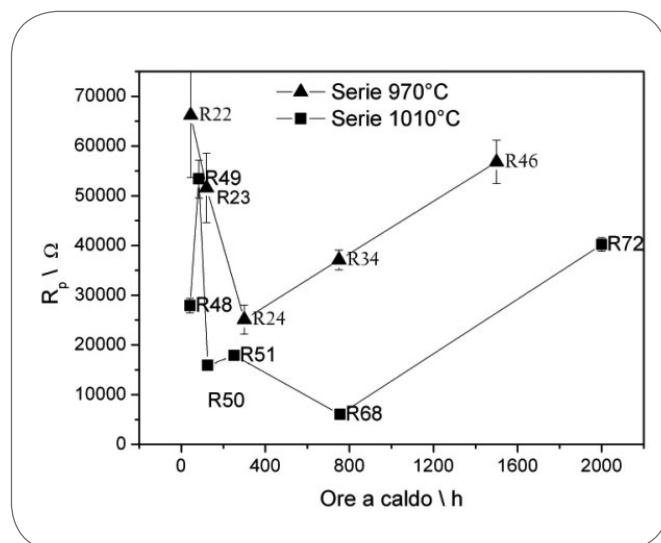
*Trends of RYSZ for the two series of samples as a function of exposure time.*

## RINGRAZIAMENTI

Questo lavoro è stato finanziato dal Fondo di Ricerca per il Sistema Elettrico nell'ambito di un Accordo di Programma tra CESI RICERCA e Ministero per lo Sviluppo Economico ai sensi del Decreto M.A.P. 23 marzo 2006.

## RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- 1] S. Osgerby, C. Rinaldi, L. De Maria, "Recent advances in NDT techniques for gas turbine coatings" in: Proceedings of the Liege Conference: Materials for Advanced Power Engineering 2006 ed. Forschungszentrum Julich GmbH 2006, ISSN 1433-5522, vol. 1 p. 217-232.
- 2] C. Rinaldi, G. Antonelli, "Danneggiamento di rivestimenti con barriera termica dei componenti di turbine a gas dell'ultima generazione: meccanismi di danno e tecniche diagnostiche innovative", Atti della Conferenza Nazionale sulle Prove non Distruttive, Monitoraggio e Diagnostica, Milano, 13-15 ottobre 2005.
- 3] C. Rinaldi, M. Mandelli e D. Colombo "Ossidazione ciclica ad alta temperatura di rivestimenti per pale di turbina a gas: codice di previsione di vita e sua convalida mediante dati sperimentali relativi a componenti", La Metallurgia Italiana 5/2005, 59-66.
- 4] C. Rinaldi e M. Mandelli, "Modelli per la previsione di vita dei rivestimenti di parti calde di TG" Memoria presentata alla Giornata su "Evoluzione delle tecniche di manutenzione delle parti calde delle turbine a gas", Milano, 22 maggio 2007, in corso di pubblicazione su La Metallurgia Italiana.
- 5] S. Song, P. Xiao, "An impedance spectroscopy study of high-temperature oxidation of thermal barrier coatings", Materials Science and Engineering B, 97 (2003) 46.
- 6] P.S. Anderson, X. Wang, P. Xiao, "Impedance spectroscopy study of plasma sprayed and EB-PVD thermal barrier



▲  
Fig. 13

**Variazione di  $R_p$  con l'invecchiamento per le due serie di campioni.**

*Variation of  $R_p$  with aging for the two series of samples.*

coatings", *Surface and Coatings Technology*, 185 (2004) 106.  
7] S. Song, P. Xiao, L.-Q. Weng, "Evaluation of microstructural evolution in thermal barrier coatings during thermal cycling using impedance spectroscopy", *Journal of the European Ceramic Society*, 25 (2005) 1167.  
8] J.W. Byeon, B. Jayaraj, S. Vishweswaraiah, S. Rhee, V.H. Desai, Y.H. Sohn, "Non-destructive evaluation of degradation in multi-layered thermal barrier coatings by electrochemical impedance spectroscopy", *Materials Science And Engineering A* 407 (2005) 213.  
9] B. Jayaraj, S. Vishweswaraiah, V.H. Desai, Y.H. Sohn,

"Electrochemical impedance spectroscopy of thermal barrier coatings as a function of isothermal and cyclic thermal exposure", *Surface and Coatings Technology*, 177-178 (2004) 140.

10] J. Zhang, V. Desai, "Determining thermal conductivity of plasma sprayed TBC by electrochemical impedance spectroscopy", *Surface and Coatings Technology*, 190 (2005) 90.

11] J. Zhang, V. Desai, "Evaluation of thickness, porosity and pore shape of plasma sprayed TBC by electrochemical impedance spectroscopy", *Surface and Coatings Technology*, 190 (2005) 98.

---

## ABSTRACT

---

### **POTENTIALITY OF EIS TECHNIQUE IN DETECTING THERMAL BARRIERS DEGRADATION INDUCED BY CYCLIC OXIDATION**

*Keywords: coatings, thermal barrier coatings, cyclic oxidation, deterioration, electrochemical impedance spectroscopy*

*This work consists in the study of the evolution of the typical coatings of hot parts in gas turbines, consisting in a metallic layer and a ceramic layer (zirconia partially stabilized with itria), working as thermal barrier. First of all are showed the results of an experimental campaign*

*performed on samples thermally cycled at two different temperatures and then examined with metallographic analysis to find the deterioration mechanisms due to exposure at high temperatures and the action of repeated thermal cycles. Then is considered the possibility of application of a non destructive evaluation technique (the electrochemical impedance spectroscopy) to detect the increasing level of deterioration. The variation of the obtained impedance spectra confirmed that the technique is sensitive to the thickness of the ceramic layer, to its characteristics (porosity and microcracking) and to the formation of the oxide layer at the metal-ceramic interface. The obtained results are discussed in the light of quantitative metallographic analysis and information available in the literature. Some further development lines are suggested.*