

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

C. Rinaldi, M. Mandelli, D. Colombo

Lo studio qui presentato tratta i rivestimenti che formano una scaglia superficiale aderente di allumina, in grado di proteggere il materiale del componente; a questa categoria appartengono i rivestimenti per pale di turbine a gas, che subiscono degrado in esercizio sia per l'ossidazione della superficie esterna sia a seguito dei fenomeni interd diffusivi col substrato; inoltre la condizione di esercizio cui vengono sottoposti comprende numerosi cicli termici che tendono a far sgretolare la scaglia protettiva esterna (degrado per ossidazione ciclica). Il parametro utilizzato per stimare la vita residua del rivestimento metallico è la percentuale di alluminio ancora presente; infatti quando il contenuto di alluminio raggiunge il valore minimo critico, la capacità protettiva del rivestimento si esaurisce e la sua vita utile termina. In questa memoria viene descritto un codice di previsione, messo a punto sulla base dei risultati di un'ampia campagna sperimentale, in grado di calcolare la vita residua dei rivestimenti a partire dalle condizioni di esercizio. Ne viene mostrata dapprima l'applicazione ad un caso reale di componente esercitato, effettuata per convalidare la capacità predittiva del codice. Vengono poi discussi i risultati delle valutazioni di vita ottenibili per due tipi diversi di rivestimento: AMDRY 995 e duplex, cioè con alluminizzazione superficiale. L'aspetto più innovativo del lavoro sta nella possibilità di tenere conto della minima temperatura del ciclo e quindi di riuscire a suggerire le condizioni di prova più efficaci perchè le prove di laboratorio simulino correttamente le condizioni di esercizio.

Parole chiave: rivestimenti, ossidazione, modellazione, superleghe, turbine a gas

INTRODUZIONE

Le parti calde dei primi stadi di una turbina a gas sono sottoposte a severi fenomeni di erosione-corrosione ad alta temperatura (circa 850°C) durante l'esercizio; per aumentarne la durata vengono ricoperte con rivestimenti protettivi depositati per lo più con la tecnica di termospruzzatura a plasma in vuoto (VPS = vacuum plasma spray). Tali ricoprimenti (nel seguito detti anche rivestimenti) sono del tipo MCrAlY, cioè una lega a base Ni e Co, contenente Cr e Al per incrementarne la resistenza alla corrosione a caldo. In tali rivestimenti infatti precipita la fase β , ricca di alluminio e quindi protettiva ma metastabile; la permanenza a temperatura elevata per tempi lunghi provoca la dissoluzione graduale della fase β , a causa della perdita di alluminio sia per interd diffusione con il materiale base che a seguito della formazione dell'ossido superficiale. Per tempi prolungati di esercizio il rivestimento subisce un degrado microstrutturale, fino a perdere la sua capacità protettiva ed esaurire la sua "vita".

Una previsione affidabile della vita residua dei rivestimenti dopo un periodo di esercizio noto è fondamentale per stabilire una corretta tempistica di manutenzione e per poter in-

terviene a smontare i componenti prima che la perdita completa di capacità protettiva del rivestimento ne causi il danneggiamento irreversibile, che renderebbe impossibile il loro riutilizzo dopo il classico processo di ricondizionamento (rimozione del rivestimento e sua rideposizione ex-novo, seguita dagli specifici trattamenti termici).

Il funzionamento della turbina a gas prevede spegnimenti e avviamenti con conseguenti cicli termici severi tra la temperatura in esercizio e la temperatura ambiente. In regime di flessibilizzazione degli impianti questo ciclaggio termico genera fenomeni di rottura della scaglia d'ossido superficiale che deve riformarsi nuovamente a spese dell'Al presente nel rivestimento; questo fenomeno accentua il degrado del rivestimento rispetto al caso isoterma ed è chiamato "ossidazione ciclica ad alta temperatura". Scopo di questo lavoro è stata la formulazione di un codice di previsione di vita dei rivestimenti di tipo AMDRY 995 semplici o rivestiti di uno strato di alluminizzazione superficiale, applicati su due leghe a base Nichel per pale rotoriche di turbine a gas presenti nel parco italiano.

FENOMENO DI OSSIDAZIONE CICLICA E SUA MODELLIZZAZIONE

Come accennato i rivestimenti protettivi contengono in genere una quantità di alluminio sufficiente a far precipitare la fase β (Ni_3Al) che ha la funzione di "serbatoio di alluminio": a spese di tale fase metastabile si forma una scaglia

C. Rinaldi, CESI

M. Mandelli, D. Colombo, Università di Trento

Memoria presentata al 30° Convegno nazionale AIM, Vicenza 17-19 novembre 2004

d'ossido protettiva composta prevalentemente da allumina ed in misura minore da cromia; quando la fase beta si è completamente dissolta, il contenuto di alluminio raggiunge la concentrazione limite, tipicamente insufficiente alla formazione di una scaglia protettiva stabile. I fenomeni di degrado descritti portano alla formazione ed alla crescita di due zone deplete (una esterna ed una interna) prive di fase beta; quando la loro estensione diventa pari all'intero spessore del rivestimento, il suo tempo di vita è terminato ed esso va ripristinato.

Il parametro più comunemente usato per la stima del tempo di vita è dunque il contenuto di alluminio: con esso si può valutare la quantità di fase β protettiva ancora presente all'interno del rivestimento e calcolare il momento in cui essa scomparirà.

In generale il danneggiamento dei rivestimenti metallici è stato studiato come un problema diffusivo [1-7]: si ha un consumo di alluminio verso l'esterno per via della formazione della scaglia di ossido ed un consumo interno in corrispondenza della giunzione col substrato, che contiene meno alluminio del rivestimento. Il problema della stima del tempo di vita (spesa e/o residua) viene quindi affrontato mediante la risoluzione della seconda equazione di Fick con due condizioni al contorno: una per l'interfaccia rivestimento substrato ed una per l'interfaccia ossidativa esterna; in particolare la condizione al contorno per il consumo ossidativo di alluminio, da porre in corrispondenza dell'interfaccia ossido-rivestimento, è funzione dello spessore d'ossido, del tempo di esposizione ad alta temperatura e della composizione istantanea della scaglia che si sta formando.

In realtà il sistema si presenta come un problema diffusivo con trasformazione di fase ma può essere studiato riferendosi con opportuni accorgimenti alla concentrazione media degli elementi in una certa area. Va notato quindi che la vita di un rivestimento è funzione anche del substrato su cui è applicato visto che l'evoluzione temporale del profilo di concentrazione dell'alluminio dipende sia dalla diffusività all'interno del rivestimento che da quella del substrato.

Per eseguire il calcolo della percentuale di alluminio ancora presente nel rivestimento è necessario, in riferimento ad ogni diversa coppia rivestimento / metallo base, disporre dei valori specifici di alcuni parametri fondamentali:

- le diffusività dell'Al e del Cr che governano i fenomeni di interdifferenza all'interfaccia tra rivestimento e lega base;
- i parametri delle equazioni che descrivono l'evoluzione della scaglia d'ossido: K_p e Q_0 , i quali quantificano rispettivamente la velocità di accrescimento dell'ossido protettivo nel tempo e l'entità dello sgretolamento della scaglia d'ossido causato dai cicli termici subiti in turbina, secondo la equazione seguente

$$s_{ox} = \sqrt{K_p \cdot t_{e,i}}$$

dove s_{ox} è lo spessore d'ossido e $t_{e,i}$ il cosiddetto "tempo equivalente" calcolato all'i-esimo raffreddamento che vale a sua volta:

$$t_{e,i} = (t_{e,i-1} + t_c) \cdot (1 - \sqrt{K_p \cdot Q_0 \sqrt{t_{e,i-1} + t_c}})$$

Il tempo equivalente è pari al quel periodo che sarebbe necessario per far crescere lo stesso spessore d'ossido in situazione isoterma e risulta quindi sempre inferiore al tempo effettivamente trascorso, visto che nel caso di ossidazione ciclica gli spessori di scaglia sono sempre inferiori a quelli cresciuti alla stessa temperatura in regime isoterma, causa i continui sgretolamenti.

La conoscenza di K_p , Q_0 e del periodo di ciclaggio permette il calcolo della condizione al contorno relativa all'interfaccia ossidativa (cioè il lato esterno del rivestimento a contatto con l'ambiente).

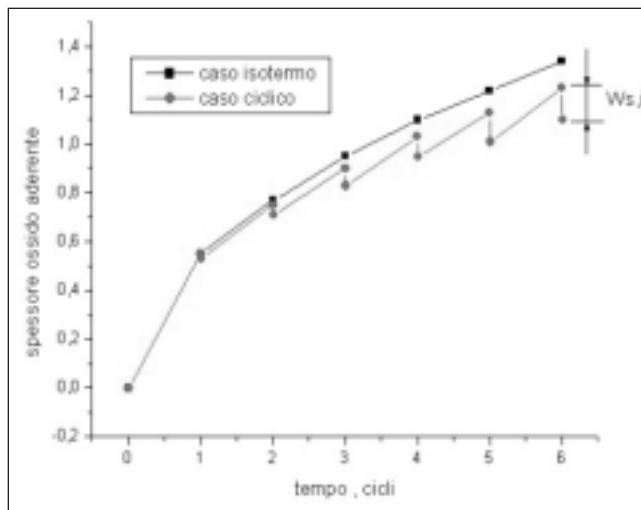


Fig. 1 - Tipica cinetica di crescita dell'ossido in condizioni di ossidazione isoterma e ciclica.

Fig. 1 - Comparison between oxide growth during isothermal exposure and cyclic oxidation.

Nella Figura 1 vediamo il confronto tra il classico andamento parabolico della crescita dell'ossido in condizioni isoterme e l'andamento a "dente di sega" dello spessore d'ossido nel caso di ossidazione ciclica. Ad ogni ciclo l'ossido che si scaglia è:

$$W_s = Q_0 \cdot W_R^2$$

dove W_R è il peso d'ossido aderente.

Quindi più l'ossido è spesso più se ne sgretola a seguito dello shock da raffreddamento.

Va notato che il consumo di Al è maggiore nel caso ciclico, anche se lo spessore massimo dell'ossido è minore.

E' chiaro dunque che la protezione offerta da una scaglia compatta è proporzionale al suo spessore, ma proporzionale allo spessore è anche la tendenza a sfaldarsi a causa dei cicli termici.

Per K_p (parametro che "controlla" l'ossidazione, fenomeno termicamente attivato) si suppone un andamento con la temperatura del tipo Arrhenius, con legge eventualmente suddivisa in più intervalli termici qualora vi fossero variazioni dell'energia di attivazione del processo di ossidazione. I valori delle diffusività vengono ricavati sperimentalmente dallo studio dei profili di microanalisi EDS rilevati su campioni esposti in forno, con una storia termica nota. I valori dei parametri K_p e Q_0 vengono ricavati a partire dalla misura dello spessore d'ossido, effettuata sulla sezione metallografica dei campioni esposti mediante SEM.

L'attività sperimentale minima necessaria per ogni coppia lega base/rivestimento consiste in almeno due prove di ossidazione ciclica a due diverse temperature massime di ciclo, effettuate su un gruppo di almeno 3-4 campioni per temperatura.

METODOLOGIA SPERIMENTALE

Sono state eseguite prove di ossidazione in aria ad alta temperatura, con un sistema automatizzato che consente di effettuare cicli termici in cui si alterna una permanenza in forno alla temperatura prescelta a raffreddamenti bruschi, tali da innescare fenomeni di rottura e distacco della scaglia d'ossido, simili a quelli che si verificano in esercizio.

L'apparecchiatura di prova utilizzata è mostrata in Figura 2a.

Il forno a resistenze, diviso in tre zone la cui temperatura è

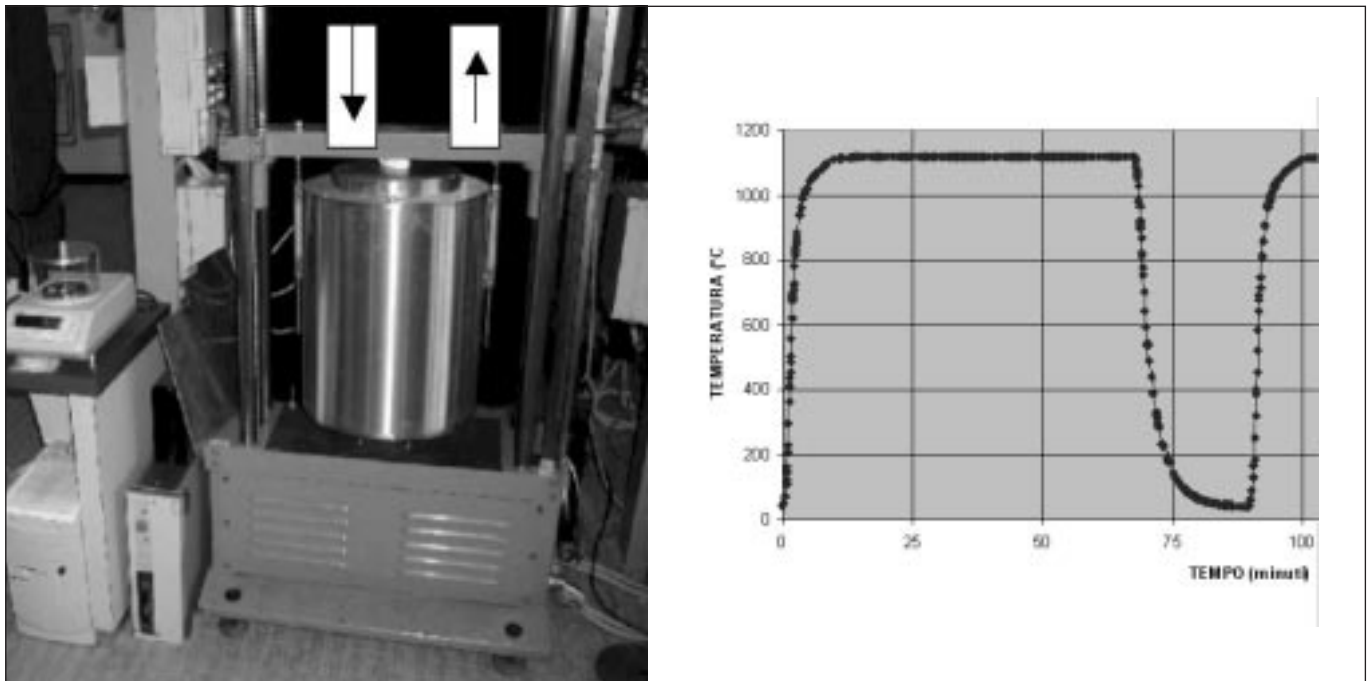


Fig. 2 – Forno per le prove di ossidazione ciclica (a sinistra); esempio di ciclo termico applicato dal software di gestione dell'apparecchiatura automatica (a destra).

Fig. 2 – Furnace for cyclic oxidation tests (left); example of thermal cycle applied by the automatic control system.

| | Cr | Ni | Co | W | Mo | Ti | Al | Y | C | B | Ta |
|-------------------|-----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|-------|-----|
| | Materiale base | | | | | | | | | | |
| UD 520 | 19 | BAL | 12 | 1 | 6 | 3 | 2 | - | 0.05 | 0.005 | - |
| GTD111 | 14 | BAL | 9.5 | 3.8 | 1.5 | 4.9 | 3.0 | - | 0.10 | 0.01 | 2.8 |
| | Rivestimento | | | | | | | | | | |
| AMDRY 995 | 21 | 32 | 38 | | | | 8.5 | 0.5 | | | |
| Duplex I strato | 21 | 32 | 38 | | | | 8.5 | 0.5 | | | |
| Duplex strato sup | 6 | 34 | 36 | | | | 24 | | | | |

Tabella 1 – Composizione nominale (% in peso) delle leghe e dei rivestimenti in studio.

Table 1 – Chemical composition (weight %) of substrates and coatings.

regolata indipendentemente, è alzato e abbassato sui campioni (appesi in posizione fissa) da un sistema di controllo avente software sviluppato ad hoc, in grado di gestire anche il getto d'aria di raffreddamento e tutti i parametri della durata dei cicli (scelti dall'operatore all'inizio della prova).

I segnali delle termocoppie di controllo delle tre zone del forno e della termocoppia posta nelle vicinanze dei campioni sono registrati in continuo.

In Figura 2b è mostrato un esempio di ciclo termico utilizzato in tali prove.

Nella Tab.1 sono riportate le composizioni chimiche dei materiali base e dei rivestimenti utilizzati.

Le prove sono state condotte su campioni completamente rivestiti; a tempi prefissati sono state effettuate le pesate dei singoli campioni con bilancia in grado di misurare il centesimo di milligrammo, per ricavare la curva della cinetica dell'ossidazione del rivestimento (in genere parabolica, definita dal parametro Kp) e del fenomeno di scheggiatura dell'ossido (Qo). Per poter determinare tale cinetica in modo accurato ed affidabile la prova è stata interrotta ad intervalli di tempo opportuni, come segue:

- nelle fasi iniziali della prova si impostano gruppi di circa 30-50 cicli, per ottenere un numero di misure sufficienti a determinare la legge di crescita della scaglia d'ossido (cioè il parametro Kp della legge parabolica) in modo affidabile;

- quando la velocità di crescita di peso tende a diminuire si effettuano pesate ogni settimana o dieci giorni, a seconda dell'andamento della prova, per individuare il punto di massimo accrescimento in peso e la diminuzione associata allo sfaldamento della scaglia d'ossido.

La comparsa di distacchi visibili di frammenti grossolani di rivestimento sui bordi laterali dei campioni può rendere poco affidabili i risultati delle pesate.

Per sopperire a questo inconveniente si è utilizzata la misura dello spessore della scaglia d'ossido effettuata con il microscopio elettronico a scansione (SEM) sulla sezione metallografica di campioni prelevati dal forno in fasi significative della prova; queste osservazioni metallografiche distruttive sono state utilizzate anche per valutare quantitativamente i fenomeni di interdizione all'interfaccia tra rivestimento e materiale base, tramite la misura dei profili quantitativi di composizione con microanalisi EDS.

Si è infine valutato il degrado del potere protettivo del rivestimento conseguente alla diminuzione del contenuto della fase β mediante misure quantitative di percentuale d'area di tale fase.

Su ogni tipo di rivestimento sono state condotte almeno due prove a temperature diverse (1010°C e 1050°C) per poter determinare l'energia di attivazione nella legge di Arrhenius che descrive la variazione con la temperatura del parametro Kp della cinetica di ossidazione.

DESCRIZIONE DEL CODICE

Il codice "VitaRiv" permette di calcolare il tempo di vita speso in condizioni note di esercizio o di prova di ossidazione ciclica in laboratorio; esso stima inoltre il tempo di vita residuo ed è stato formulato per rivestimenti del tipo AMDRY 995 su lega UD 520 e per rivestimenti duplex, cioè dello stesso tipo con alluminizzazione superficiale su lega GTD111.

Gli input che l'utilizzatore deve inserire nel programma sono: il tipo di rivestimento ed il suo spessore, il tipo di substrato, le temperature massime e minime di ciclo, i periodi di ciclaggio termico e le condizioni per lo studio dell'ossidazione di altri elementi diversi dall'alluminio (es. cromo). Gli output del programma sono: il tempo di vita già speso, il tempo di vita residuo ed il numero di cicli a fine vita.

I modelli su cui è basato sono quelli esistenti in letteratura e brevemente descritti in precedenza, a parte il parametro Q_0 , per il quale si danno qui alcuni dettagli. Il problema dello sfaldamento dell'ossido è stato formalizzato con approccio del tipo meccanica della frattura. Nell'ipotesi che l'ossido sia piano e si rompa seguendo la meccanica della frattura lineare elastica è stata ricavata /8/ la seguente relazione per Q_0 :

$$Q_0^{\frac{1}{n}} = k * \left(\frac{T_{max}^{n1} - T_{min}^{n1}}{\Delta T_{crit}} - 1 \right)^n \quad (1)$$

dove k ed n sono delle costanti. Più alto è n, maggiore è la dipendenza di Q_0 da T_{max} e T_{min} . Il valore di n1 in genere è uguale ad 1 (questo parametro può aumentare significativamente a temperature elevate rispetto a quelle di esercizio; in tal caso esso dipende dal valore dell'energia di frattura dell'ossido e può assumere il valore 1,04 ~1,05). ΔT_{crit} è il salto termico che deve essere superato per avere scagliamento dell'ossido: è infatti necessario superare uno stato tensionale critico per provocare la frattura e il distacco della scaglia.

I valori dei parametri k e n sono stati ottenuti per ogni tipo di rivestimento interpolando i dati sperimentali di varie prove in condizioni sperimentali diverse. Nel grafico di Fig. 2 l'andamento del parametro Q_0 secondo il modello della formula (1) in funzione dell'argomento della funzione a potenza sopra esposta; esso ben interpola i valori di Q_0 ottenuti sperimentalmente dalle campagne di prove effettuate in laboratorio su campioni di UD 520 rivestito di AMDRY995. Per tenere conto dell'influenza del tempo di ciclo (t_c) e del tempo di permanenza a freddo (t) questa formula base viene

poi moltiplicata per i due fattori correttivi seguenti, secondo la trattazione sviluppata in /8/:

$$Q_0 = Q_0^0 * \left(1 + \left(\Phi^2 - 2\Phi\Gamma \sqrt{t_c} + \Gamma^2 * t_c \right) \right) * \left(1 - \omega \sigma_{max} (1 - e^{-\beta t}) \right)^2 \quad (2)$$

I parametri Φ , Γ sono funzione della temperatura e delle proprietà meccaniche dell'ossido mentre ω dipende oltre che dalla temperatura anche dalla curvatura della superficie di cui è applicato il rivestimento. σ_{max} è la massima delle tensioni principali indotta dal raffreddamento sulla superficie della rivestimento. In particolare per quanto concerne l'effetto del tempo di ciclo su Q_0 si pensa che l'ossidazione riesca in un certo senso ad agire da "cicatizzante" facendo di fatto diminuire il valore di Q_0 col crescere di t_c : questo fenomeno è stato fino ad ora verificato su dati di letteratura ed è ancora in fase di studio.

Il codice dà un buon supporto anche alla progettazione di prove di laboratorio significative, poiché è possibile calcolare a priori l'influenza della scelta dei vari parametri (T_{max} , T_{min} , t_c etc) sulla durata della prova necessaria ad ottenere una percentuale significativa di vita spesa. Sulla base dei risultati delle previsioni calcolate si può progettare una campagna di prove che dia risultati rappresentativi di quanto può accadere in esercizio, ma in un tempo contenuto. A tale scopo si utilizzano in genere prove a T_{max} più elevate di quelle reali. Dalla letteratura non si hanno informazioni sufficienti sul ruolo della T_{min} del ciclo e la sua influenza sulla velocità di degrado del rivestimento. Con il codice si ricavano tali indicazioni. Si riporta qui un esempio.

Nella Fig. 4 vediamo il tempo di vita calcolato a 1000°C per l'Amdry 995 variando la T_{min} per tempi di ciclo di 1 e 10 ore. Si nota che la T_{min} (modifica il valore di Q_0 , v. formula (1)) ha un effetto importante per tempi di ciclo brevi, proprio quelli utilizzati nelle prove di laboratorio, per ridurre la durata complessiva della campagna di prove. Dal grafico risulta evidente la necessità di raggiungere temperature minori di 50°C, per avere uno sfaldamento significativo dell'ossido (e perdite in peso).

Notiamo poi che sopra una certa T_{min} si ha indipendenza del tempo di vita da t_c : il motivo è che Q_0 diventa trascurabile e la situazione simile a quella isoterma.

In generale la temperatura minima ha un effetto sul tempo di vita più sensibile per cicli di breve durata e a temperature massime del ciclo più basse, poiché in questo caso l'ossida-

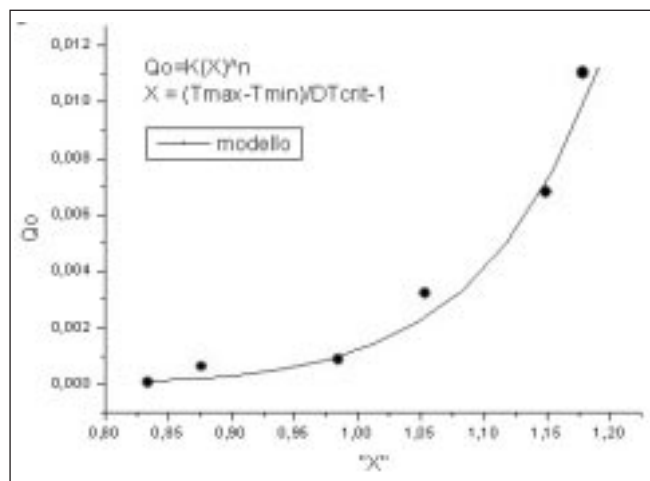


Fig. 3 - Andamento del parametro Q_0 previsto dal modello in formula (1) a confronto con i dati sperimentali delle campagne di prova in laboratorio.

Fig. 3 - Comparison between the trend of Q_0 calculated by (1) and experimental data obtained in laboratory tests.

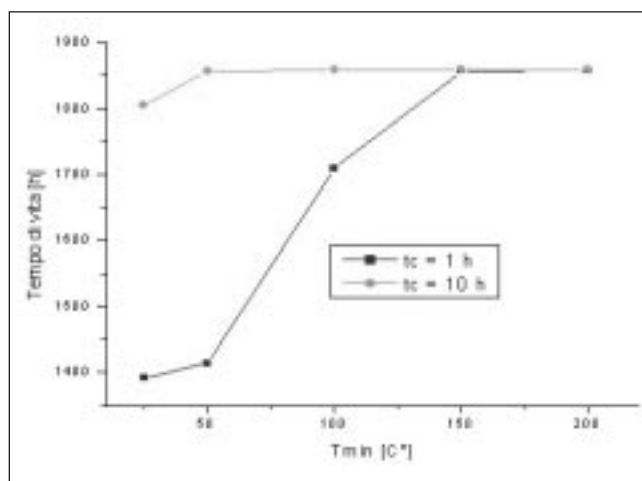


Fig. 4 - Influenza della T_{min} sul tempo di vita di un rivestimento Amdry 995 a 1000°C.

Fig. 4 - Influence of T_{min} on the life time of an AMDRY 995 coating at 1000°C.

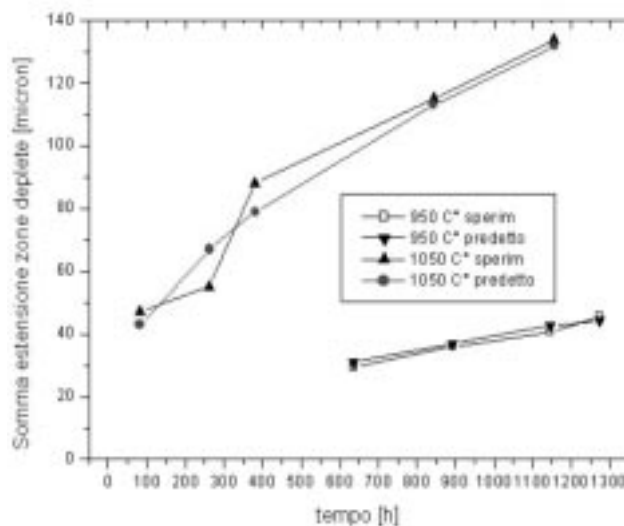
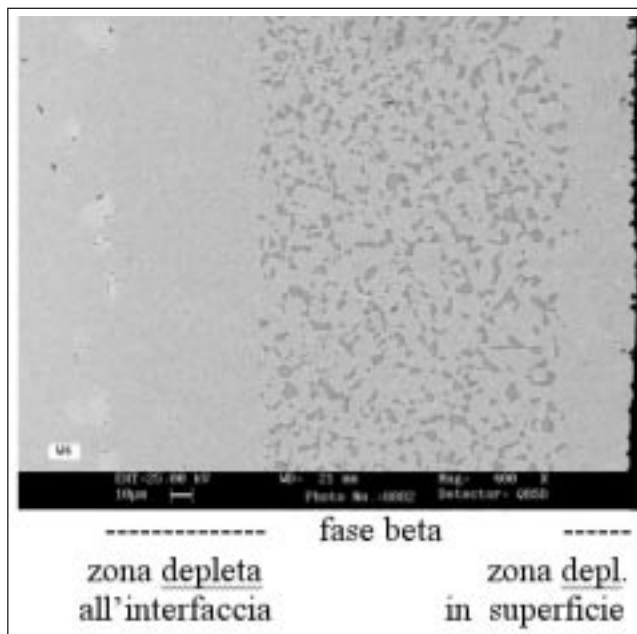


Fig. 5 – Zone deplete di un rivestimento di AMDRY 995, dopo ciclaggio termico a 1050°C – 600 cicli di un’ora (a sinistra). Accordo tra valori della somma delle due zone deplete previsti dal modello e misurati su campioni di prove di laboratorio (a destra).

Fig. 5 – Depleted zones in a AMDRY 995 coating after 600 cycles- 1 h dwell time- at 1050°C (left). Comparison between depleted zone values calculated by the model and measured on laboratory tested samples (right).

zione esterna guadagna importanza rispetto alla componente interdifferiva di degrado.

Il programma permette poi di apprezzare quali siano le variazioni del tempo di vita modificando la successione temporale delle condizioni di funzionamento: inizialmente il contenuto di alluminio in prossimità della superficie e il gradiente all’interfaccia substrato / rivestimento sono massimi; pertanto se si ha un surriscaldamento all’inizio dell’esercizio, con conseguente aumento di ossidazione e di interdifferuzione, il consumo di alluminio è più marcato di quanto può avvenire dopo un certo periodo di esercizio. Questo implica in pratica che usare un componente nuovo in condizioni inizialmente molto spinte è più gravoso che non farlo dopo un periodo di “rodaggio”.

VERIFICA SPERIMENTALE DEL CODICE

Anche se le campagne di prova in laboratorio non sono state prolungate a sufficienza per portare un campione fino al termine della vita, è stato possibile verificare le previsioni del codice in due modi:

- 1) confrontando l’estensione delle zone deplete osservate su campioni provati in laboratorio a diverse temperature, come mostrato in Fig. 5;
- 2) utilizzando i risultati delle analisi metallografiche di palette che in esercizio hanno avuto in alcune regioni il consumo completo del coating.

Su tali componenti è stata stimata la temperatura media effettiva di esercizio nei vari punti della pala in base all’ingrossamento della fase rafforzante (γ') della lega a base Nichel del substrato. Per la verifica sono state usate le posizioni in cui il rivestimento risultava esausto (completamente privo di fase beta), cioè al termine della vita, come mostrato in Fig. 6.

Nel grafico di Fig. 6 vediamo le previsioni del modello in termini di tempo di vita in funzione dello spessore del rivestimento (curve continue alle diverse temperature). In primo luogo si nota che sulla curva a 850°C cadono bene i punti corrispondenti ai dati di vita suggeriti dal costruttore. Inoltre i punti sperimentali adagiati sulle curve relative alle temperature di 905°C, 914°C, 928°C sono quelli corrisponden-

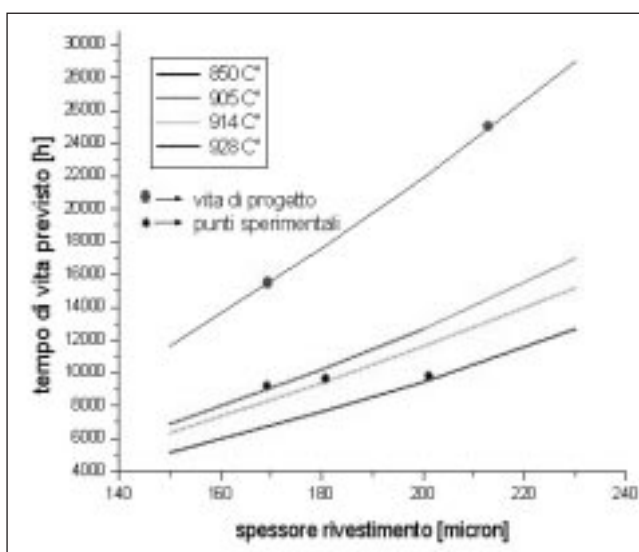


Fig. 6 – Confronto tra curve di previsione del modello e dati sperimentali ottenuti su componente esercito.

Fig. 6 – Comparison between calculated curves and experimental measurements performed on an operated component.

ti alle posizioni in cui, sulla pala esercita per circa 8000 ore equivalenti, si è avuto lo svuotamento completo di fase β del coating. Come si vede l’accordo tra previsione del codice e dato sperimentale è molto buono.

ALTRI ESEMPI DI UTILIZZO DEL CODICE

AMDRY 995 a diverse temperature e spessori iniziali

In generale per un rivestimento tipo MCrAlY si è trovato che il tempo di vita è, con buona approssimazione, linearmente proporzionale allo spessore depositato, soprattutto a bassa temperatura. Le previsioni teoriche sono state verificate poi sperimentalmente osservando che le zone di svuotamento avanzano con velocità funzione del tempo di ciclo e della temperatura massima e minima, indipendentemente

dallo spessore del rivestimento stesso.

Il rivestimento in questione è risultato adatto soprattutto per applicazioni sotto i 930-940 °C in quanto a temperature superiori degrada molto velocemente come mostrato nella Figura 7, ove si nota che al crescere dello spessore, grazie all'aumento dell'alluminio disponibile nella maggiore quantità di fase beta presente, la vita del rivestimento cresce in modo significativo (praticamente lineare).

Il risultato più importante ottenuto con il codice di previsione è rappresentato nella figura 8: in essa è possibile vedere, in base al numero di avviamenti e al tempo medio di esercizio a pieno carico di ogni ciclo di lavoro effettuato, se il rivestimento ha raggiunto o meno il termine della vita, indicato dalla linea piena rossa, calcolata per 850°C.

Si nota inoltre che il tempo di vita del rivestimento di AMDRY 995 è maggiormente dipendente dalla durata del ciclo termico (t_c) a 850°C che a 1000°C. Infatti a tale temperatura la curva di previsione si discosta maggiormente dalla retta tratteggiata, tracciata qui per comodità per visualizzare l'ipotetica indipendenza della vita dalla durata del ciclo termico. Infine va notato che il valore della costante Q_0 del modello influenza il valore stimato del tempo di vita soprattutto attorno agli 850°C e per ciclaggi frequenti, mentre per elevate durate del ciclo termico il tempo di vita è quasi indipendente dal valore di tale parametro, perché lo sfaldamento dell'ossido è trascurabile. Questo conferma il fatto che questi modelli di previsione diventano particolarmente utili per evitare il degrado precoce delle parti calde se si utilizzano gli impianti in regime flessibilizzato, cioè con fermate frequenti, settimanali o addirittura giornaliere.

Confronto tra AMDRY 995 e rivestimento duplex (con alluminizzazione superficiale)

La principale differenza tra i due tipi di rivestimento sta nella presenza o meno dello strato superficiale alluminizzato: il rivestimento duplex infatti è costituito da uno strato di MCrAlY (detto nel seguito "bonding layer") e da uno strato superficiale alluminizzato (detto top coat).

Soprattutto ad alte temperature il rivestimento duplex ha una scaglia più stabile e quindi un valore di Q_0 minore, poiché la riserva di alluminio è maggiore. Inoltre si è verificato sperimentalmente che lo strato alluminizzato ha valori delle diffusività inferiori a quelle dell'Amdry 995. Si ha perciò una durata maggiore del rivestimento duplex e una minore dipendenza della sua vita dal periodo di ciclaggio e dalla successione delle condizioni di funzionamento, rispetto al caso dell'AMDRY 995, come mostrato in Fig. 9. In essa vediamo infatti che la curva relativa al tempo di vita per il rivestimento duplex è più alta di quella dell'AMDRY 995 e più "adagiata" sulla retta che esprime invariabilità dal valore del tempo di ciclo.

Per il rivestimento duplex il tempo di vita è con buona approssimazione proporzionale allo spessore dello strato detto "bonding layer" qualunque sia il valore della T_{max} . Lo stesso non vale per lo strato superficiale alluminizzato, il cui spessore influisce sulla vita del rivestimento duplex come mostrato nella Fig. 10. Si nota che la protettività è proporzionale allo spessore del top coat, solo per spessori superiori ai 35 µm, necessari per garantire buone prestazioni, soprattutto a temperature elevate (>1000°C), alle quali l'impoverimento di fase beta del top coat per l'ossidazione esterna e per l'interdiffusione col bonding layer è estremamente rapido.

In genere si verifica che sui componenti nuovi lo spessore del top coat è effettivamente di circa 50 µm.

CONFRONTO CON ALTRI CODICI DI OSSIDAZIONE CICLICA

In questo lavoro si è partiti dal codice COSIM, modello implementato e messo a disposizione dalla NASA, che schematizza il rivestimento come una serie di elementi adiacenti (dell'ordi-

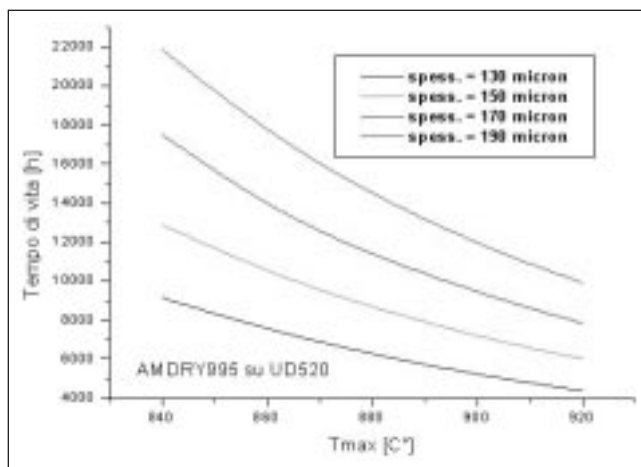


Fig. 7 – Andamento della vita del rivestimento di AMDRY 995 calcolato dal codice di previsione per diversi spessori del rivestimento in funzione della temperatura.

Fig. 7 – Life time of the AMDRY 995 coating vs temperature at different coating thicknesses.

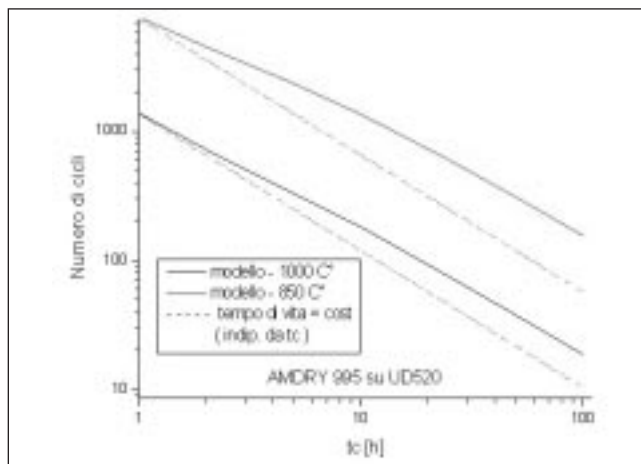


Fig. 8 – Numero di start-up in funzione del tempo di ciclo che portano al termine della vita utile del rivestimento di AMDRY 995 a due diverse temperature.

Fig. 8 – Life prediction curves for AMDRY 995 as a function of operating cycle duration and number of start-ups at two different temperatures.

ne di una decina di micrometri) caratterizzati da una concentrazione di metalli media uniforme ed usati per la risoluzione, con il metodo delle differenze finite, della seconda equazione di Fick. I dati di input richiesti sono tutti i parametri menzionati in precedenza, che devono essere determinati caso per caso da campagne di prove sperimentali. L'output del programma COSIM è un profilo diffusivo relativo al tempo di esposizione impostato e non contiene indicazioni sul tempo di vita speso nel periodo considerato né il tempo di vita residuo. Esso esegue la simulazione per un solo blocco di condizioni e considera che si possa formare solo allumina e non ossidi complessi; permette infine di studiare solo rivestimenti monostrato. Sul mercato è presente anche il codice COATLIFE messo a punto dall'EPRI e in continuo aggiornamento. Esso è in grado di prevedere sia la vita spesa che quella residua per un dato tempo di esposizione, anche per rivestimenti bistrato, con un top coat più ricco di fase beta del rivestimento vero e proprio. Comunemente considera solo la formazione di allumina e non di altri ossidi. I codici COATLIFE e COSIM sono accomunati da una similitudine per quanto riguarda il peso d'ossido scagliato ad ogni ciclo: in COATLIFE $W_s = q \cdot \Delta T^2 (W_{ox} / W_o)^{1+m}$ e in COSIM $W_{ox,s} = Q_0 \cdot W_{ox,r}^{2\alpha}$ dove W_{ox} è il peso d'ossido aderente,

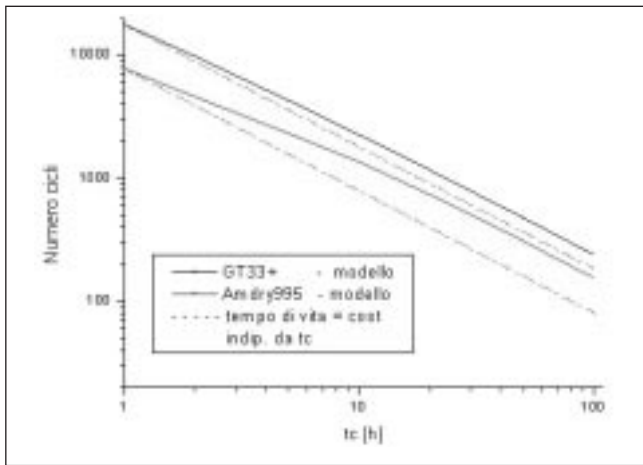


Fig. 9 – Confronto tra le curve che danno il massimo numero di start-up in funzione del tempo di ciclo per i due rivestimenti Amdry 995 e duplex.

Fig. 9 – Comparison between the life time curves of the model for AMDRY 995 and duplex coatings.

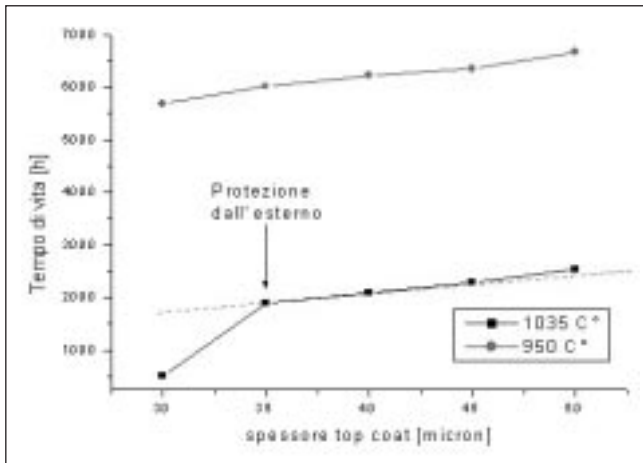


Fig. 10 – Andamento del tempo di vita in funzione dello spessore del top coat per il rivestimento duplex.

Fig. 10 – Life time of the duplex coating vs topcoat thickness.

Wo un peso arbitrario di riferimento, m ed alfa due costanti adimensionali e “q” un parametro che dipende da proprietà meccaniche dell’ossido /4-7/. COATLIFE è un miglioramento rispetto a COSIM in quanto dipende anche dal salto termico ed in pratica il termine $q \cdot \Delta T^2$ assume un significato simile a quello del parametro Q_0 . Il suo limite è comunque il fatto di non tenere conto dell’influenza di T_{max} e T_{min} separatamente, ma solo del salto termico ($T_{max} - T_{min}$). Infine COSIM e COATLIFE considerano per il parametro K_p solo una dipendenza dalla temperatura secondo una legge di Arrhenius; nel codice qui presentato invece viene considerata anche la dipendenza di K_p dal tempo e dalla concentrazione di uno o più degli elementi principali in gioco.

CONCLUSIONI

Partendo dai risultati di prove sperimentali sono stati implementati i modelli del fenomeno di ossidazione ciclica esistenti in letteratura ed è stato messo a punto un codice di previsione di vita dei rivestimenti di tipo MCra1Y per parti calde di turbine a gas. Le previsioni del tempo di vita calco-

late dal programma relativamente alla coppia Amdry 995/UD 520 sono state confermate con casi reali di degrado di componenti eserciti (nell’intervallo di temperature tra 850 °C e 920 °C). Recentemente il modello è stato esteso e verificato anche per rivestimenti sopra-alluminizzati e pare buona la sua applicabilità anche al Sicoat 2231. E’ stata verificata la previsione di una significativa influenza della successione temporale delle condizioni di utilizzo d’impianto (presenza o meno di “rodaggio”) sul consumo del rivestimento. I due aspetti più originali rispetto alla letteratura sull’argomento sono:

- la trattazione del “danno meccanico di sgretolamento” basata sulla meccanica della frattura (sono state effettuate con esito soddisfacente le prime verifiche della dipendenza della vita dalla temperatura massima, minima e dal tempo di ciclo);
 - la dipendenza del parametro Q_0 dal tempo di ciclo, dalla temperatura minima e dall’eventuale consumo di Cr.
- E’ poi importante sottolineare che il programma è utile anche per progettare le condizioni più vantaggiose per attività sperimentali di laboratorio: ad esempio scelti una certa temperatura massima di prova ed il tempo di ciclo è possibile indagare su quale sia l’effetto della T_{min} sul tempo di vita del rivestimento, cioè sulla velocità di accrescimento delle zone deplete di fase β .

RINGRAZIAMENTI

Sia le prove sperimentali menzionate che la stesura di questa relazione sono state effettuate nell’ambito di un’attività (svolta da CESI in collaborazione con l’Università di Trento) per la “Ricerca di Sistema per il Settore Elettrico Italiano”, Decreto del 26/01/2000, delibera N.41.04 del 18/03/2004 dell’AEEG, Progetto GEN 21, sottoprogetto GAS. Il codice di previsione di vita è stato invece messo a punto nell’ambito di un progetto EUREKA denominato TULIP.

BIBLIOGRAFIA

- /1/ H.B. Probst, C.E. Lowell, “Computer Simulation of Cyclic Oxidation” Journal of Metals, 1988, 18-21.
- /2/ C.E. Lowell et al. “COSP: a Computer Model of Cyclic Oxidation”, Oxidation of Metals vol. 36, 1991, 81-111.
- /3/ J.A. Nesbitt, “COSIM – A Finite-Difference Computer Model to predict Ternary Concentration Profiles associated with oxidation and interdiffusion of Overlay-coated substrates”, rapporto NASA/TM-2000-209271.
- /4/ K. S. Chan, “A Mechanics-based Approach to Cyclic Oxidation”, Metall. and Mater. Trans. A, vol. 28A, 1997, 411-422.
- /5/ N.S. Cheruvu, G.R. Leverant, “Influence of Metal Temperature on Base Material and Coating Degradation of GTD111 Buckets”, presentato all’ International Gas Turbine & Aeroengine Congress & Exhibition, Stockholm (S), June 1998.
- /6/ K.S. Chan, N.S. Cheruvu, G.R. Leverant, “Coating Life Prediction under Cyclic Oxidation Conditions”, presentato all’ International Gas Turbine & Aeroengine Congress & Exhibition, Orlando (Florida), June 1997, pubblicato nel Trans.of ASME: Journal of Eng. for Gas Turbines and Power, vol. 120, 1998, 609-614.
- /7/ K.S.Chan, N.S. Cheruvu, G.R. Leverant, “Coating Life Prediction for Combustion Turbine Blades”, paper 98-GT-478, pubblicato in Transaction of the ASME, vol. 121, 1999, 484-488. (presentato anche all’ International Gas Turbine & Aeroengine Congress & Exhibition, Stockholm, 2-5 June 1998).
- /8/ Marco Mandelli, Tesi di laurea, anno accademico 2003-2004, Università di Trento, Facoltà di Ingegneria.

CYCLIC OXIDATION AT HIGH TEMPERATURE OF COATINGS FOR GAS TURBINE BLADES: A LIFE PREDICTION CODE AND ITS VALIDATION THROUGH EXPERIMENTAL DATA FROM EX-SERVICE COMPONENTS

Keywords: *coatings, superalloys, modelling, gas turbines*

In this paper alumina forming coatings are studied, able to form a stable protective oxide layer at the surface if exposed at high temperatures(800-900°C). These coatings are used on hot parts of gas turbines and their degradation during service is due to both the external oxidation process and to the internal interdiffusion with the base material. In the actual operation condition an always higher number of thermal cycles is present caused by the frequent plant cycling required by the energy market; this thermal cycling is the cause of oxide spalling (the whole degradation phenomenon is

called cyclic oxidation). The parameter used to evaluate the residual life of the coating is the aluminum content remaining in the coating; when it reaches the minimum critical value, the coating is no more protective and its life is finished.

In this paper a life prediction code for coatings is described, based on a wide experimental activity; the code is able to predict the lifetime of a coating starting from its operation conditions.

At first the code is applied to a real operated component to validate its predictive capability. Then the life predictions for two coatings are presented and discussed: AMDRY 995 and a duplex (surface aluminisation). The most innovative aspect of the model is its capability to take into account the effect of the minimum temperature of the thermal cycle; this is useful to suggest the most effective conditions to be used in laboratory tests to obtain results as more representative as possible of actual operating conditions.