Rezumat

În cadrul tezei de doctorat s-a realizat în primă fază studiul literaturii de specialitate în vederea identificării stadiului actual în domeniul acoperirilor cu rol de barieră termică din punct de vedere al cerințelor necesare fiecărei componente a sistemului cat și a noilor cerințe și provocări din domeniu. S-a făcut determinarea prin simulare numerică a performanțelor la temperaturi înalte a sistemelor de acoperiri cu rol de barieră termică TBC propuse, prin analiza distribuției temperaturii în sistem utilizând programul Ansys. A fost făcută proiectarea și realizarea unor probe suport din super aliaj Nimonic 75 în vederea depunerii prin metoda APS de pulverizare în jet de plasmă în condiții atmosferice a sistemelor TBC. S-a realizat analiza influenței procesului de depunere asupra proprietăților mecanice ale substratului prin teste de micro duritate Vickers și a rugozității probelor după fiecare strat depus prin determinări de rugozitate. A fost realizată o metodă de evaluare cantitativă a porilor și a ariei cu oxizii crescuți termic TGO prezenți în sistem în urma oxidării izoterme prin trinarizare a unor imagini de microscopie optică și electronică SEM utilizând softul Scandium. S-a identificat durata de viață a sistemelor studiate în condiții de oxidare izotermă ciclică la temperatura de 1150 °C și timp de menținere de 100h pe ciclu. S-a evaluat durata de viață a sistemelor TBC în condiții simultane de șoc termic și oxidare izotermă ciclică la temperatura de 1200°C și 1250 °C. A fost determinată influența oxidării izoterme ciclice asupra densificării straturilor componente în sistemul TBC prin evaluarea cantitativă a porilor și a testelor de aderență realizate prin metoda de zgâriere în secțiune transversală. S-a evaluat comportamentul la coroziune la temperaturi înalte a sistemelor studiate la temperatura de 900 ºC si 1250 ºC în medii bogate în săruri $Na_2SO_4+V_2O_5$ și oxizi de Ca, Mg, Al și Si, simulând mediul marin și deșertic în care aceste acoperiri pot funcționa. A fost proiectată o instalație automatizată de șoc termic și oxidare izotermă în vederea testării acoperirilor cu rol de barieră termică. S-a depus o cere de brevet pentru instalația automatizată de testare a acoperirilor cu rol de barieră termică la șoc termic și oxidare izotermă.

UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI
FACULTATEA ȘTIINȚA ȘI INGINERIA MATERIALELOR
ȘCOALA DOCTORALĂ ȘTIINȚA ȘI INGINERIA MATERIALELOR

REZUMAT TEZĂ DE DOCTORAT

Studii și cercetări privind dezvoltarea, testarea și caracterizarea unor acoperiri cu rol de barieră termică (TBC)

Autor: Drd. Ing. Teodor-Adrian BADEA
Conducător științific: Prof.dr.ing. Nicolae CONSTANTIN

COMISIA DE DOCTORAT

Președinte	Prof dr.ing. Valeriu Gabriel GHICA	de la	Univ. Politehnica din București
Conducător de doctorat	Prof.dr.ing. Nicolae CONSTANTIN	de la	Univ. Politehnica din București
Referent	Prof.dr.ing. Teodor HEPUȚ	de la	Univ. Politehnica din Timișoara
Referent	Prof.dr.ing. Vasile BRATU	de la	Univ. VALAHIA din Târgoviște
Referent	Prof.dr.ing. Radu STEFANOIU	de la	Univ. Politehnica din București

BUCUREŞTI
2023

MULȚUMIRI

Odată cu finalizarea tezei de doctorat doresc să mulțumesc persoanelor care au făcut posibilă realizarea acesteia.

În primul rând vreau să mulțumesc conducatorului de doctorat Prof.dr.ing. Nicolae CONSTANTIN de la Universitatea Politehnica din București, Facultatea Știința și Ingineria Materialelor, pentru tot sprijinul acordat.

Totodată vreau să mulțumesc Dlui. Dr. Ing. Cristian PUȘCAȘU, Dlui. Dr. Ing. Gheorghe MATACHE și a Dlui. Dr. Ing. Alexandru PARASCHIV fără de care cercetările prezentate în cadrul tezei de doctorat nu ar fi fost posibile dar și întregului compartiment "Componente speciale turbomotoare, produse pentru apărare și Laborator încercări fizico-mecanice" pentru toată susținerea: Dr. Ing. Raluca CONDRUZ, Drd. Ing. Tiberius FRIGIOESCU, Ec. Andreea DEUTSCHLANDER, Tehn. Dănuț ANTONESCU, Dr.Ing. Adina TOMA, Ing. Mihaela GRIGORESCU.

Vreau să mulțumesc familiei și apropiaților pentru toată susținerea acordată și sprijinul moral.

De asemenea vreau să aduc un omagiu Dlui. Ing. Ciprian IONESCU pentru toată susținerea și contribuția la dezvoltarea mea pe plan profesional.

Nu în ultimul rând vreau să menționez faptul că experimentele prezentate în teză au fost sprijinite financiar prin proiectul „POC 114/2016 Dezvoltarea de soluţii inovative pentru produse şi tehnologii noi, cerute de piaţă, prin valorificarea expertizei în domeniul materialelor avansate şi transferul de cunoştinţe către mediul privat (acronim TRANSCUMAT) și contractul subsidiar nr. 5/D1.3/114/18.12.2017" "Îmbunătățirea caracteristicilor și a duratei de funcționare a pieselor/materialelor utilizând tehnologii noi din domeniul acoperirilor de suprafață"

Cuprins

INTRODUCERE 1

PARTEA I ANALIZA DOCUMENTARĂ A STADIULUI ACTUAL PRIVIND REALIZAREA ȘI TESTAREA SISTEMELOR DE ACOPERIRE CU ROL DE BARIERA TERMICA A PIESELOR ȘI SUBANSAMBLELOR FOLOSITE ÎN INDUSTRIA AERONAUTICĂ 4

CAPITOLUL 1 ASPECTE GENERALE PRIVIND SISTEMELE DE ACOPERIRE CU ROL DE BARIERĂ TERMICĂ 4

1.1 Componența sistemelor de acoperiri cu rol de barieră termică 4

1.1.1 Substratul 6

1.1.2 Stratul metalic de adeziune 10

1.1.3 Stratul de oxizi crescut termic 11

1.1.4 Stratul ceramic de izolare termică 13

1.2 Mecanismele de degradare a sistemelor de acoperire la temperaturi înalte 18

CAPITOLUL 2 DEFINIREA CERINȚELOR NECESARE PENTRU DEZVOLTAREA UNUI NOU SISTEM TBC ȘI A TEHNICILOR DE DEPUNERE A SISTEMELOR DE ACOPERIRE CU ROL DE BARIERĂ TERMICĂ 20

2.1 Definirea cerințelor necesare pentru dezvoltarea unui nou sistem TBC 20

2.2 Tehnici de depunere a sistemelor de acoperiri cu rol de barieră termică 22

2.2.1 Depunere fizică de vapori cu fascicul de electroni EB-PVD 22

2.2.2 Pulverizare cu jet de plasmă APS 24

2.2.3 Pulverizare în flacără oxigen-combustibil HVOF 25

CAPITOLUL 3 METODE DE INSPECȚIE, CARACTERIZARE ȘI TESTARE A SISTEMELOR DE ACOPERIRIRE CU ROL DE BARIERĂ TERMICĂ 27

3.1 Inspecția straturilor din acoperirile TBC 27

3.2 Caracterizarea și testarea sistemelor de acoperiri cu rol de barieră termică 28

3.2.1 Microscopie optică și electronică cu baleaj 28

3.2.2 Teste de rezistență la cicluri termice 30

3.2.3 Teste rezistență la coroziune la temperaturi înalte 32

3.2.4 Teste de aderență a straturilor 36

3.2.5 Teste rezistență la oxidarea izotermă 37

PARTEA A II-A CERCETARI EXPERIMENTALE PROPRII DE REALIZARE A UNUI NOU SISTEM DE ACOPERIRE CU ROL DE BARIERĂ TERMICĂ 40

CAPITOLUL 4 CERCETARI EXPERIMENTALE PRIVIND SIMULAREA, FABRICAȚIA ȘI CARACTERIZAREA SISTEMELOR DE ACOPERIRI CU ROL DE BARIERĂ TERMICĂ 40

4.1 Cercetări experimentale privind alegere super aliajului pentru substrat pe baza rezistenței la coroziune la temperaturi înalte 40

4.2 Simularea numerică a distribuției temperaturii în sistemele de acoperiri cu rol de barieră termică 45
4.3 Procesul de fabricație a sistemelor cu rol de barieră termică 48
4.3.1 Pregătirea materialului suport 48
4.3.2 Analiza materialelor 49
4.3.3 Depunerea acoperirilor 51
4.4 Caracterizarea acoperirilor cu rol de barieră termică 53
4.4.1 Analiza microstructurală 54
4.4.2 Determinarea porozității 59
4.4.3 Influența procesului de depunere asupra substratului și a rugozității 62
CAPITOLUL 5 CERCETARI EXPERIMENTALE PRIVIND TESTAREA SISTEMELOR DE ACOPERIRI CU ROL DE BARIERĂ TERMICĂ 66
5.1 Testarea aderenței straturilor componente ale sistemului de acoperiri cu rol de barieră termică 66
5.2 Determinarea rezistenței la oxidare a sistemelor cu rol de barieră termică 68
5.2.1 Influența oxidării izoterme asupra porozității stratului de adeziune și ceramic 72
5.2.2 Analiza Influenței oxidării izoterme asupra aderenței straturilor. 76
5.3 Determinarea rezistenței la șoc termic a sistemelor cu rol de barieră termică 77
5.4 Testarea rezistenței la coroziune a sistemelor TBC 80
CAPITOLUL 6 DEZVOLTAREA UNUI STAND AUTOMATIZAT DE TESTARE A REZISTENȚEI LA OXIDARE ȘI ȘOC TERMIC A STRATURILOR DEPUSE CU ROL DE BARIERĂ TERMICĂ 87
CAPITOLUL 7 CONCLUZII GENERALE ȘI CONTRIBUȚII PROPRII 91
7.1 Concluzii generale 91
7.2 Contribuții proprii 92
7.3 Direcții viitoare de cercetare 93
DISEMINAREA REZULTATELOR CERCETĂRII 94
BIBLIOGRAFIE 97

INTRODUCERE

Teza de doctorat abordează un domeniu de interes pentru industria aerospațială și comunitatea științifică prin dezvoltarea de acoperiri cu rol de barieră termică.

Sistemele de acoperiri cu rol de barieră termică (TBC, de la Thermal Barrier Coatings) sunt materiale avansate aplicate pe suprafața componentelor care funcționează la temperaturi înalte, cum ar fi piesele turbinei cu gaze și ale motoarelor cu reacție. TBC-urile acționează ca o barieră pentru a proteja materialul piesei de căldură și oxidare, crescând semnificativ durata de viață a componentei. TBC-urile sunt de obicei făcute din materiale ceramice, cum ar fi zirconie stabilizată cu ytrie, care au proprietăți excelente de izolare termică. Ele sunt aplicate utilizând pulverizarea termică sau alte tehnici de acoperire și trebuie să reziste ciclurilor termice si încercărilor mecanice pentru a fi eficiente.

NASA a publicat în anul 2009 articolul „History of Thermal Barrier Coatings for Gas Turbine Engines” [1]. Conform acestuia istoria acoperirilor cu rol de barieră termică datează din 1947 odată cu publicarea lucrării lui Harrison și Moore „Review of an Investigation of Ceramic Coatings for Metallic Turbine Parts and Other High Temperature Applications”. Cercetările au continuat, și în anul 1948 C.R. Morse prezintă prin lucrarea sa „Comparison of National Bureau of Standards ceramic coatings L-7C and A-417 on turbine blades in a turbojet engine” primele teste cu astfel de acoperiri pe paleta de turbină iar în anul 1953 Bartoo și Clure prin lucrarea lor „Experimental Investigation of Air-Cooled Turbine Bladesin a Turbojet Engine, XIII. Performance ”Evaluation of Several Protective Coatings Applied to Turbine Blades of Nonstrategic Steels” prezintă prima înregistrare a unei astfel de acoperiri pusă pe o paletă de turbină care a rezistat 100h Figura 1.

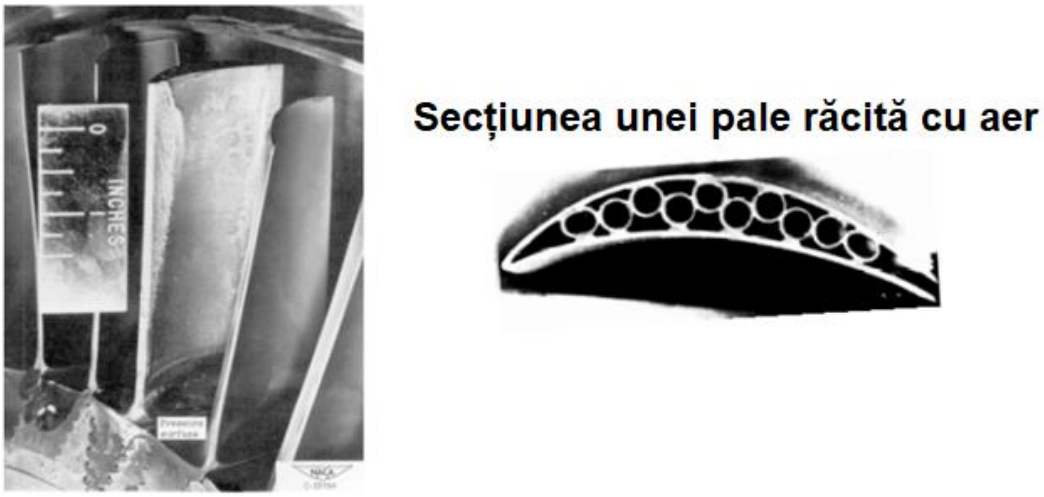


Figura 1 Imagine cu prima paletă funcțională acoperită cu TBC și secțiunea acesteia.[2]

Cercetările au continuat cu rezultate notabile pe mai multe combinații de materiale ceramice până în anul 1976 când S. Stecura prin lucrarea sa „Two-Layer Thermal Barrier Coating for Turbine Airfoils— Furnace and Burner Rig Test Results” a pus bazele acoperirii cu rol de barieră termică folosită preponderent și în prezent, formată din zirconiu stabilizat cu ytrie folosind un substrat NiCrAlY reușind să treacă testele cu această acoperire pe un motor J-75.

Dezvoltarea și implementarea progreselor atât în baza metalică, cât și în stratul superior de ceramică vor fi explorate. Evoluția a inclus îmbunătățiri de performanță și durabilitate, avansuri de proces, înțelegerea și evoluția modurilor de cedare.

Eforturile mai recente s-au concentrat pe provocările viitoare ale acoperirilor cu barieră termică pentru a răspunde cerințelor tot mai mari de temperatură de funcționare ale aplicațiilor viitoare.

În Figura 2 cât și în Tabelul 1 se poate observa evoluția temperaturii acoperirilor utilizate în decursul anilor. Doar în ultimii 20 de ani creșterea a fost considerabilă - de peste 500°C. În prezent pământurile rare prezintă un mare interes și reprezintă o soluție pentru îmbunătățirea acestor acoperiri.[6]

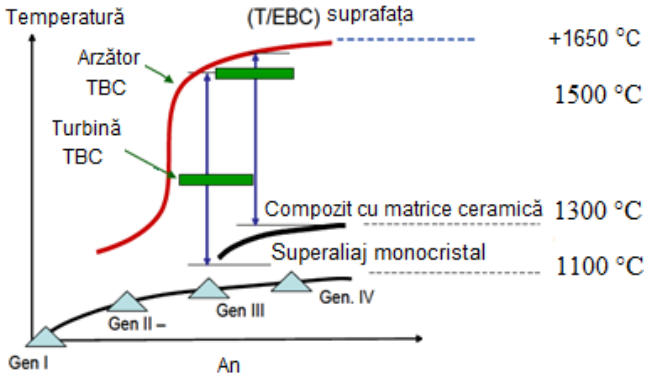


Figura 1 Evoluția TBC.[6]

Pentru a permite o creștere a temperaturilor de lucru într-o turbina cu gaze este nevoie de o protecție suplimentara a componentelor critice, în principal a paletelor de turbină și a camerei de ardere. Împreună cu sistemele avansate de răcire (în cazul paletelor de turbină), acoperirile cu rol de barieră termică (întâlnite în literatura de specialitate sub denumirea de Thermal Barrier Coatings – TBC) reprezintă cele mai eficiente metode de protecție a componentelor dintr-o turbina cu gaze expusă la temperaturi ridicate și medii corozive severe. Utilizarea acoperirilor TBC pentru protecția componentelor critice dintr-un turbomotor, poate permite creșterea temperaturii de funcționare, fără a crește temperatura materialului de baza, reduce cantitatea de aer necesară răcirii menținând în același timp temperatura de lucru a turbomotorului și îmbunătățește durabilitatea și fiabilitatea componentelor turbomotorului.

Acoperirile depuse pe paletele de turbină trebuie sa răspundă următoarelor cerințe:

- Să asigure rezistența la coroziune la cald, oxidare și eroziune atunci când sunt expuse fluxului de gaze arse;
- Să reziste solicitărilor statice și dinamice aplicate paletelor, astfel materialul din care sunt realizate acoperirile trebuie să prezinte o combinație între rezistența și ductilitate;
- Să prezinte o stabilitate bună și să nu se degradeze la contactul cu substratul;
- Nu trebuie să degradeze proprietățile mecanice ale paletelor.

S-a constatat că și după o perioaăa lungă de funcționare, paletele de turbină prezintă proprietăți mecanice superioare celor neacoperite.

Obiectivul principal al tezei de doctorat este de a dezvolta acoperiri cu rol de barieră termică (TBC) prin tehnologia APS de pulverizare termică în vederea utilizării acestora în aplicații la temperaturi înalte, cum ar fi componentele turbinelor cu gaz.

În vederea îndeplinirii obiectivului principal a fost realizată o metodologie de cercetare prin care se vor parcurge următoarele etape:

- Analiza stadiului actual privind realizarea și testarea sistemelor de acoperiri cu rol de bariera termica a pieselor și subansamblelor folosite în industria aeronautică;
- Evaluarea comportamentului super aliajelor propuse prin teste de coroziune la temperaturi înalte în vederea utilizării acestora în sistemele de acoperiri cu rol de barieră termică (TBC);
- Proiectarea unor noi sisteme de acoperiri TBC cu pământuri rare folosind tehnologia de pulverizare termică APS;
- Evaluarea comportamentului la temperaturi înalte a sistemelor prin simularea numerică a distribuției temperaturii de-a lungul acestora;
- Evaluarea influenței procesului de depunere asupra substratului și a rugozității finale;
- Determinarea performanțelor sistemelor propuse prin supunerea acestora la teste de șoc termic, teste de oxidare izotermă și coroziune la temperaturi înalte.

PARTEA I ANALIZA DOCUMENTARĂ A STADIULUI ACTUAL PRIVIND REALIZAREA ȘI TESTAREA SISTEMELOR DE ACOPERIRE CU ROL DE BARIERA TERMICA A PIESELOR ȘI SUBANSAMBLELOR FOLOSITE ÎN INDUSTRIA AERONAUTICĂ

CAPITOLUL 1 ASPECTE GENERALE PRIVIND SISTEMELE DE ACOPERIRE CU ROL DE BARIERĂ TERMICĂ

1.1 Componența sistemelor de acoperiri cu rol de barieră termică

Un sistem de acoperiri cu rol de barieră termică (TBC) este compus din mai multe componente, dintre care cele mai importante sunt:

Stratul de adeziune: Acest strat este cel care asigură adeziunea stratului ceramic la suport (componenta ce urmează a fi acoperită) .(suprafață componentei care trebuie protejată). Stratul de adeziune este de obicei realizat dintr-un material metalic, cum ar fi aluminatul de nichel sau MCrAlY (unde M este un element precum cobaltul sau nichelul), care asigură o adeziune excelentă la suport și oferă și un nivel de protecție împotriva oxidării si coroziunii.

Stratul de izolație termică: Acest strat este cel care asigură proprietățile de izolație termică. Stratul de izolație termică este de obicei realizat dintr-un material ceramic, cum ar fi zirconie stabilizată cu ytrie (YSZ), care are o conductivitate termică foarte scăzută și poate rezista la temperaturi înalte. Stratul este de obicei aplicat ca o acoperire subțire, cu o grosime de obicei în intervalul 50-300 microni.

În prezent acoperirile cu rol de barieră termică (TBC) sunt utilizate frecvent în turbinele cu gaze pentru a conferii acestora protecție împotriva coroziunii, oxidării la temperaturi ridicate cât și pentru extinderea duratei de exploatare și/sau a creșterii temperaturilor de lucru menținând substratul (materialul din care sunt făcute componentele) la o temperatură optimă în vederea menținerii proprietăților necesare funcționarii în condiții normale.

Prin analiza Figurii 1.1 se poate observa faptul că acoperirile de tip TBC reprezintă un sistem multistrat format dintr-un substrat metalic (super aliaj pe baza de Ni), un strat de adeziune/legătură/acroșaj (*bond coat*) rezistent la oxidare și coroziune, un strat intermediar din oxizi cu rol de barieră de difuzie ce apare în timpul expunerii la temperaturi ridicate (*TGO – Thermally grown oxide*) și un strat exterior ceramic (*top coat*) cu rol de barieră termică care poate permite o reducere a temperaturii de la nivelul suprafeței componentei.

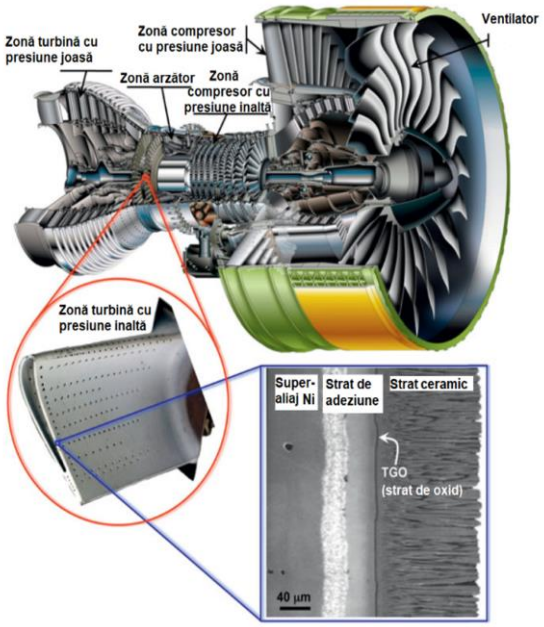


Figura 1.1 Secțiunea unui turboventilator și o paletă cu acoperire de tip TBC cu componența acesteia văzută la microscopul electronic. [8,9]

CAPITOLUL 2 DEFINIREA CERINȚELOR NECESARE PENTRU DEZVOLTAREA UNUI NOU SISTEM TBC ȘI A TEHNICILOR DE DEPUNERE A SISTEMELOR DE ACOPERIRE CU ROL DE BARIERĂ TERMICĂ

2.1 Definirea cerințelor necesare pentru dezvoltarea unui nou sistem TBC

Pe baza acestor considerente, studiul realizat în cadrul acestei etape privind identificarea de noi soluții pentru îmbunătățirea caracteristicilor și duratei de funcționare a acoperirilor TBC actuale a evidențiat posibilitatea dezvoltării unor noi acoperiri TBC pe bază de oxizi cu structură de tip piroclor, precum zirconații de lantan ($La_2Zr_2O_7$) și gadoliniu (Ga_2ZrO_7), care să permită o creștere a durabilității și temperaturilor de lucru de până la 1300 ˚C. Alegerea zirconaților de lantan ($La_2Zr_2O_7$) și gadoliniu (Ga_2ZrO_7) pentru utilizarea în stratul superior al unei acoperiri a avut la bază următoarele criterii de selecție ale celor mai promițătoare materiale:

- Conductivitate termica redusa;
- Rezistența la șoc termic;
- Punct de topire ridicat;
- Coeficientul de dilatare termică apropiat de cel al stratului metalic;
- Să nu aibă transformare de fază intre temperatura ambiantă și temperaturi ridicate de peste 1200˚C;

- Rezistența la coroziune și oxidare la temperaturi ridicate;
- Compatibilitate chimică cu stratul metalic și stratul TGO;
- Viteza scăzută de sinterizare;

2.2 Tehnici de depunere a sistemelor de acoperiri cu rol de barieră termică

În vederea depunerii straturilor care formează sistemul de acoperiri cu rol de barieră termică TBC, zirconia stabilizată cu ytrie YSZ sau orice altă ceramică folosită pune cele mai multe probleme în procesul de acoperire. Procesul de depunere a zirconiei trebuie să furnizeze suficientă căldură pentru a se topi, a se evapora sau a provoca fragmentarea chimică a materiilor prime. Principala provocare a procesului de depunere este de a asigura cantitatea de ytrie din zirconie care este de aproximativ 7% în greutate. În mod convențional, două tehnici comerciale de depunere sunt folosite în mod curent pentru a produce TBC-uri cu performanță ridicată și anume depunerea fizică de vapori prin fascicul de electroni (EB-PVD) și pulverizare cu plasmă în aer atmosferic (APS).

2.2.1 Pulverizare cu jet de plasmă APS

În cazul metodei de pulverizare cu plasma în aer atmosferic (APS) flacăra pentru pulverizare cu plasmă se bazează pe generatorul de plasmă de tip Gerdien (Gerdien și Lotz, 1922). Procesul de pulverizare cu utilizarea unei plasme a fost brevetat de Gageet al. (1962), precum și de Giannini și Ducati (1960).[75]

APS este o metodă de pulverizare cu jet de plasmă care se realizează în aer atmosferic. APS poate fi, de asemenea, depus în condiții de presiune joasă (numită și LPPS) și vid (numit și VPS) [57]. Într-un proces tipic de depunere APS prezentat schematic și în Figura 2.3, materialul de acoperire este sub formă de pulbere și se pulverizează în zona cea mai fierbinte a plasmei. Particulele topite sunt apoi transportate de plasmă către suprafața substratului [70,76].

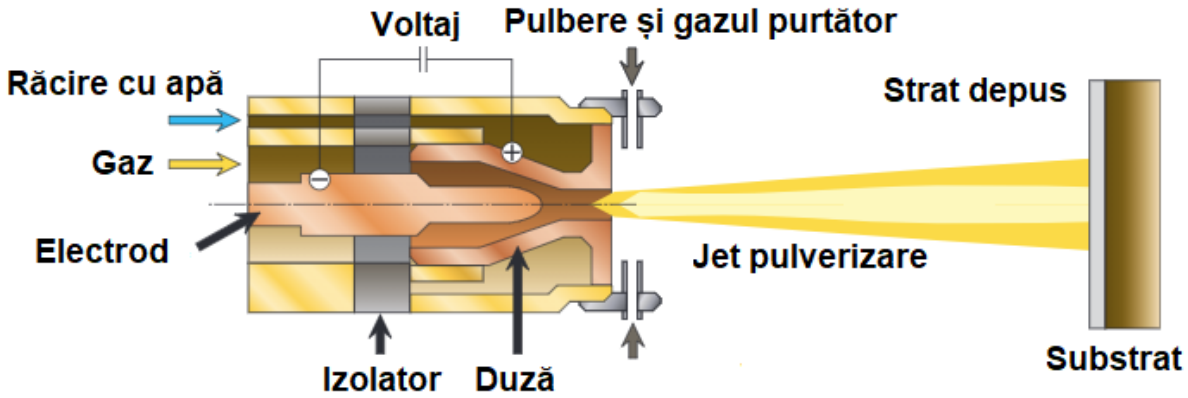


Figura 2.3 Schema procesului de depunere APS.[77]

Viteza de pulverizare, dimensiunea pulberii și unghiul particulelor injectate în plasmă sunt factori determinanți pentru caracteristicile acoperirii. Viteza de pulverizare a pulberii și unghiul particulelor în plasmă sunt deosebit de importante deoarece determină dacă acea particulă ajunge sau nu la substratul topit. Din motive similare, particulele mai grele (>40 μm) nu sunt capabile să pătrundă în plasma fierbinte[70]. Plasma este creată de un tun cu plasmă și

constă de obicei din argon (sau azot) cu hidrogen ca și gaz secundar. Temperatura din centrul pistolului cu plasmă este între 6000-15000 °C[78]. Viteza de pulverizare poate fi determinată pentru a se asigura că o rată mai mare de particule ajunge în centrul plasmei. Solidificarea rapidă a particulelor topite pe substrat determină o densitate mare a micro fisurilor [79]. Legarea particulelor depuse la substrat este în mare măsură fizică în metoda APS [80]. Suprafața substratului este în mod deliberat rugoasă și menținută la rece pentru a îmbunătăți lipirea fizică și rezistența la eroziune [70,81] .

CAPITOLUL 3 METODE DE INSPECȚIE, CARACTERIZARE ȘI TESTARE A SISTEMELOR DE ACOPERIRIRE CU ROL DE BARIERĂ TERMICĂ

3.2 Caracterizarea și testarea sistemelor de acoperiri cu rol de barieră termică

Testarea acestor sisteme de acoperiri ajută la determinarea adecvării și performanței acestora în condiții reale, asigurându-se că oferă protecție termică eficientă componentelor turbinei cu gaz.

Cele mai frecvente analize și teste pentru TBC includ:

- Microscopie optică și electronică cu baleaj- analiza morfologică a acoperirilor.
- Test de expunere la temperatură ridicată - expune componenta acoperită la temperaturi ridicate pentru o perioadă specificată de timp pentru a-i testa durabilitatea și rezistența la degradarea termică.
- Test de aderență - măsoară rezistența de legătură dintre TBC și substrat.
- Test de șoc termic - implică cicluri rapide de încălzire și răcire pentru a testa capacitatea TBC de a rezista stresului termic.
- Test de rezistență la coroziune- măsoară rezistența sistemului la expunerea acestuia la temperaturi înalte în prezența diverșilor compuși corozivi ce se regăsesc în atmosferă în zonele marine, deșertice sau rezidurile din componența combustibilului.
- Test de conductivitate termică - măsoară cantitatea de căldură transmisă prin materialul de acoperire.
- Test de rezistență la impact - măsoară capacitatea stratului de acoperire de a rezista la impacturi mecanice sau șocuri.

PARTEA A II-A CERCETARI EXPERIMENTALE PROPRII DE REALIZARE A UNUI NOU SISTEM DE ACOPERIRE CU ROL DE BARIERĂ TERMICĂ

CAPITOLUL 4 CERCETARI EXPERIMENTALE PRIVIND SIMULAREA, FABRICAȚIA ȘI CARACTERIZAREA SISTEMELOR DE ACOPERIRI CU ROL DE BARIERĂ TERMICĂ

4.1 Cercetări experimentale privind alegere super aliajului pentru substrat pe baza rezistenței la coroziune la temperaturi înalte

Începând cu anii 1940, coroziunea la cald a oferit dovezi solide pentru a fi considerată o problemă serioasă din cauza degradării tubulaturilor boilerului de la instalațiile generatoare de abur. De atunci, coroziunea la cald a fost observată îndeaproape până la sfârșitul anilor 1960, când a devenit o problemă serioasă din cauza atacurilor corozive asupra pieselor motoarelor ale elicopterelor folosite în războiul din Vietnam care au zburat deasupra sau în apropierea mării [151,152]. În prezent folosirea acoperirilor de tip TBC a rezolvat parțial problema coroziunii super aliajelor, aceste sisteme TBC protejând doar suprafața exterioara a componentelor in timp ce suprafețele interioare reprezentând canalele de răcire sunt în continuare supuse coroziunii la temperaturi înalte.

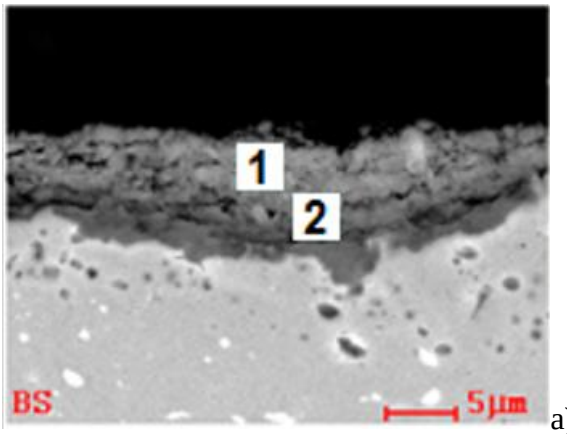
Testele au fost realizate la temperatura de 900 °C cu timp de menținere de 8h, 48h si 96h. Pentru testare s-a folosit un mix de săruri corozive sub formă de pulbere formată din 50 % Na_2SO_4 și 50 % V_2O_5 cu o puritate de 99 % si 99.6 %, achiziționate de la Carlo Erba Reagents SAS. Cantitatea de pulbere corozivă a fost de ~5 mg/cm^2.

Creșterea în greutate în urma testelor de coroziune la 900 °C este prezentată în Tabelul 4.2, a fost măsurată prin diferența dintre starea inițială și finală. O tendință similară a probelor a fost observată în cazul super aliajului In625, cu un câștig puțin mai mare pentru probele In625 SLM. Creșterea în greutate este mai mare pentru probele din In625 în special cele obținute prin SLM față de cele obținute convențional cu 37,4% după 8 ore, 3,98% după 24 ore, 4,46% după 48 ore și 5,8% după 96 ore. În cazul super aliajului Nimonic 75 creșterea în greutate este mai mică fata de super aliajul In625 cu până la 177.67%.

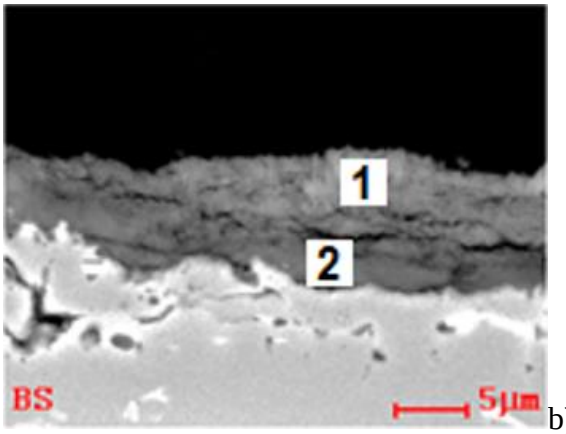
Tabelul 4.2. Creșterea în greutate a probelor în urma testelor de coroziune.[153]

Proba	**Creștere în greutate, [mg/cm^2]**		
	8 h	**48 h**	**96 h**
IN625	27.80 ± 0.2	107.68 ± 0.12	228.90 ± 0.02
IN625 SLM	38.20 ± 0.12	112.49 ± 0.04	242.20 ± 0.12
Nimonic 75	7.85 ± 0.04	11.34 ± 0.12	14.32 ± 0.2

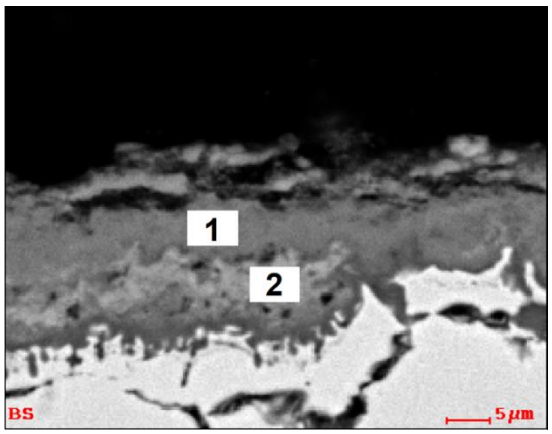
Au fost efectuate investigații SEM și EDS (Figura 4.3) pe secțiunile transversale ale probelor, pentru a observa interfața proba-strat, precum și distribuția elementelor în probă și strat. Un strat mai gros poate fi observat pe probele din Nimonic 75. Pe suprafața probelor din Nimonic 75 se formează un strat mai compact similar cu cel format în urma oxidării (Figura 4.3 c).



a)



b)



c)

Figura 4.3 Imagine SEM în secțiune transversală a probelor In625 a) In625 SLM b) si Nimonic 75 c) după expunerea timp de 96h.[153]

A fost efectuată o analiză cantitativă a straturilor corozive. Au fost selectate două puncte pentru investigații, primul (1) mai aproape de suprafața stratului, iar al doilea mai aproape de substrat (2), (Figura 4.3, Tabel 4.3). Rezultatele arată o diferență clară de compoziție chimică între cele două zone selectate, deci există un gradient de compoziție chimică, dar într-o cantitate mică, precum Cr_2O_3 [161].

Tabel 4.3 Compoziția chimică măsurată prin EDS în cele două zone ale stratului format în urma coroziunii la 90h.[153]

Proba-zona	**Compoziție chimică [%]**									
	O	**Ni**	**Cr**	**Mo**	**Nb**	**Fe**	**Mn**	**S**	**Na**	**V**
IN625 - 1	18.31	23.54	10.90	26.11	4.52	2.68	-	11.86	1.16	0.93
IN625 - 2	24.74	22.07	20.47	15.20	4.45	4.13	-	6.82	1.30	0.81
In625 SLM - 1	18.92	25.11	13.80	22.75	3.88	2.83	-	10.42	1.21	1.08
In625 SLM - 2	13.26	26.87	27.72	12.19	9.32	3.28	-	5.15	0.93	1.28
Nimonic 75 - 1	24.64	27.92	41.33	-	-	3.98	2.14	-	-	-
Nimonic 75 - 2	15.76	67.82	14.15	-	-	1.30	0.97	-	-	-

Un posibil mecanism de degradare care poate influența viteza de coroziune a materialului se bazează pe cantitatea de fază „spinel” $NiCr_2O_4$, formată pe suprafața probelor din interacțiunea oxizilor de crom și nichel. Faza se formează în prezența Cr_2O_3 și NiO, care ulterior împiedică difuzia oxigenului în acoperire, reducând astfel viteza de coroziune [169].

$NiCr_2O_4$ poate fi prezent într-o cantitate mai mare în cazul super aliajului Nimonic 75 în comparație cu In625 SLM si IN625 datorită cantități mai mari de elemente Ni, Cr si O care pot forma Cr_2O_3 și NiO ce duc la formarea fazei spinel $NiCr_2O_4$.

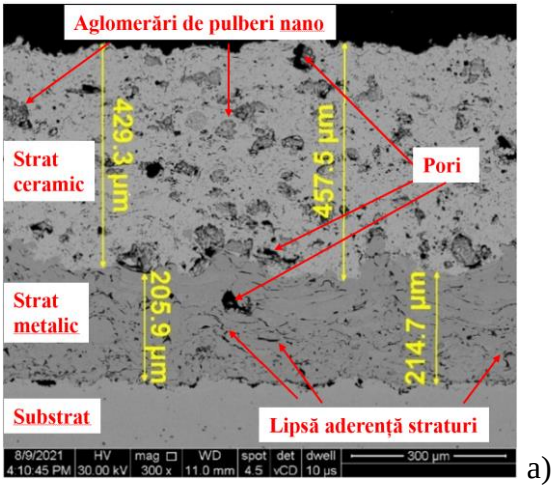
Principalul mecanism de degradare care ar putea explica diferența dintre In625 SLM, IN625 si Nimonic 75 ar putea fi prezența elementului Mo în compoziția super aliajelor. Fiind al 3-lea element prezent în compoziția straturilor formate în urma coroziunii în cazul super aliajul In625 arată o reacție intensă cu sărurile corozive și de aici creșterea drastica în greutate.

4.2.1 Analiza microstructurală

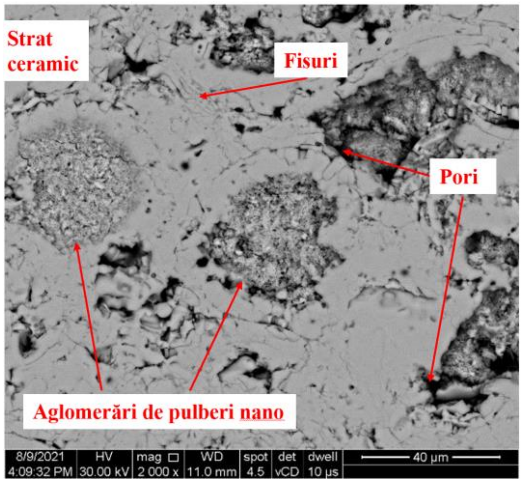
Prin analiza microstructurală a acoperirilor cu straturi de oxizi de zirconiu cu lantan (LZO) și gadoliniu (GZO), s-au evidențiat similarități în structură cu acoperirile de YSZ nano. De asemenea, straturile de oxizi de zirconiu cu lantan/gadoliniu sunt omogene din punct de vedere compozițional, fără identificarea incluziunilor de material.

Această analiză microstructurală a acoperirilor cu straturi de oxizi de zirconiu cu lantan și gadoliniu oferă informații esențiale despre structura și caracteristicile acestor acoperiri, contribuind la înțelegerea performanței lor în aplicațiile specifice.

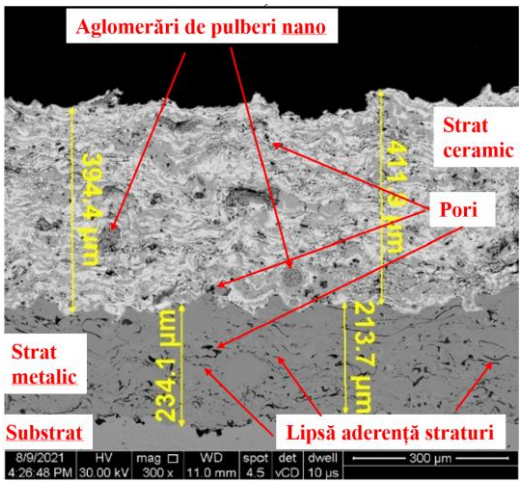
Spre deosebire de acoperirile cu straturi obținute dintr-un singur material, acoperirile de tip compozit cu straturi obținute din amestecarea YSZ si LZO sau GZO prezintă un nivel mai ridicat de defecte precum- pori, fisuri, segregări de material, lipsă aderență straturi, ce pot avea efecte asupra comportamentalui la temperaturi ridicate a acoperirilor. Deși este de preferat ca o acoperire TBC sa aibă un nivel ridicat de porozitate, atunci când dimensiunea porilor este prea ridicată (de ordinul zecilor de microni) rezistența la adeziune/coeziune scade semnificativ mai ales dacă acoperirea este supusă la solicitări mecanice.



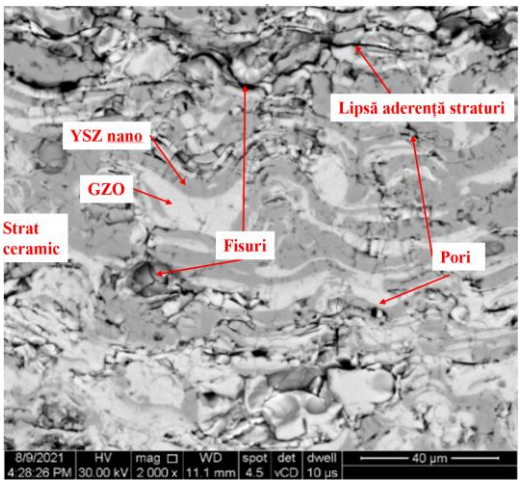
a)



b)



c)



d)

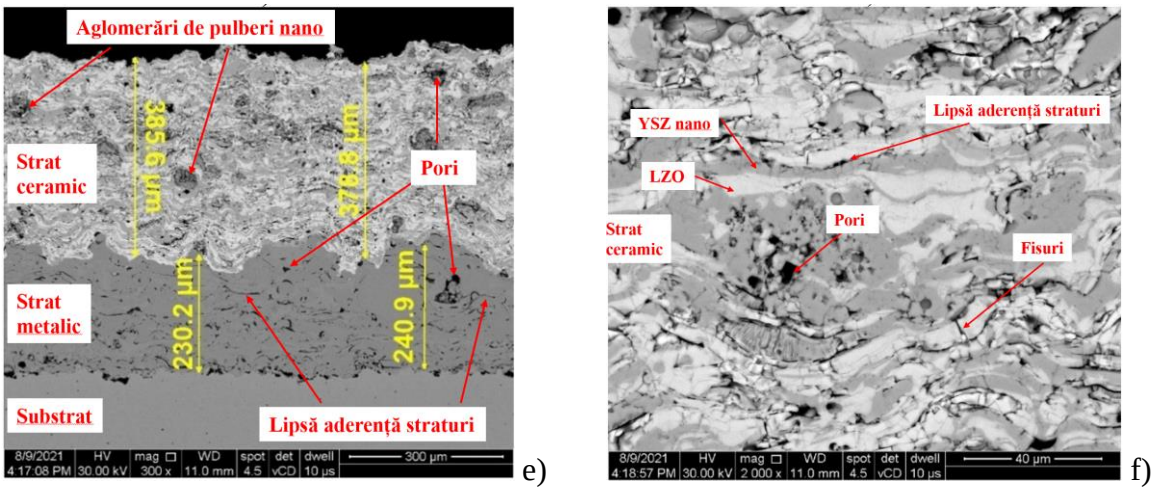


Figura 4.18 Imagini SEM cu sistemele TBC, YSZ nano a), b), 50% YSZ nano + GZO c), d) și 50% YSZ nano + LZO e), f).

CAPITOLUL 5 CERCETARI EXPERIMENTALE PRIVIND TESTAREA SISTEMELOR DE ACOPERIRI CU ROL DE BARIERĂ TERMICĂ

5.1 Testarea aderenței straturilor componente ale sistemului de acoperiri cu rol de barieră termică

Testarea aderenței straturilor componente ale sistemului de acoperiri cu rol de barieră termică s-a realizat prin testul de zgâriere în secțiunea transversala a acesteia măsurând urma lăsată de indentor pentru a evalua comportamentul unei acoperiri prin analiza imaginii zonei de rupere după zgâriere și măsurarea ariei conului proiectat

În figura Figura 5.3 se poate observa câte un exemplu pentru fiecare sistem propus cu metoda de măsurare a ariei conului proiectată.

Media ariei conului proiectată a fost sintetizata în Figura 5.4 și a evidențiat că stratul ceramic YSZ nano are cea mai bună rezistență la coeziune. Tot odată se poate remarca faptul ca toate variantele de sisteme au prezentat o rupere coezivă chiar și la 40N ceea ce indică o aderență foarte buna obținută în urma procesului de acoperire și astfel se validează parametrii de depunere.

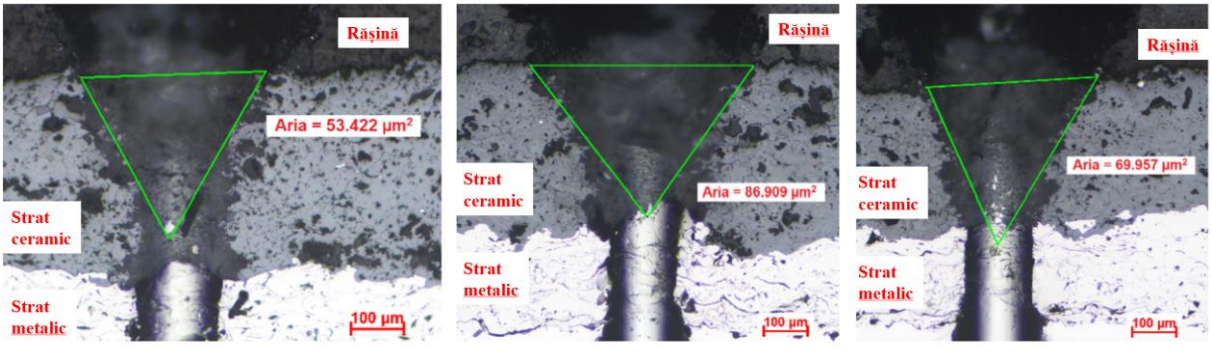
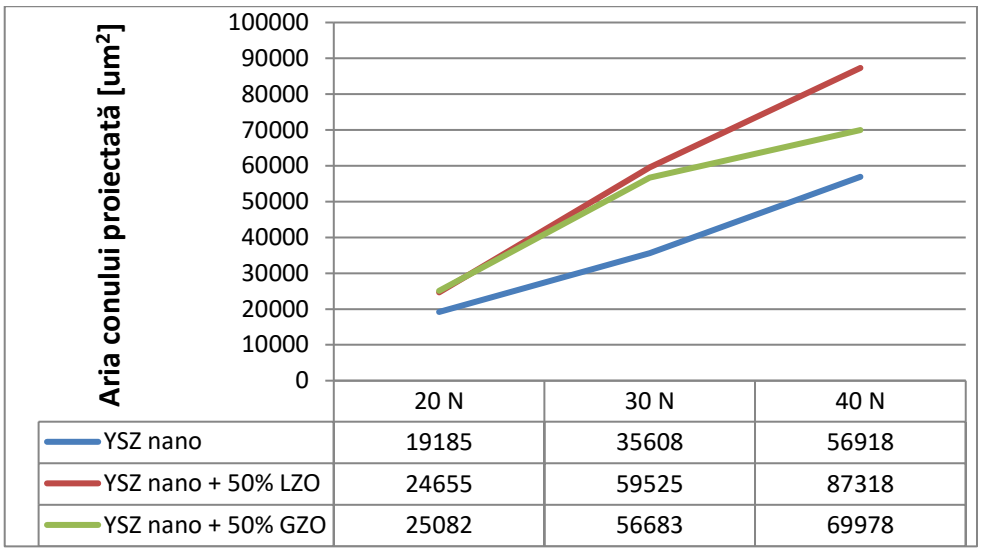


Figura 5.3 Imagini de microscopie optică la putere de mărire de 100x cu aria proiectată a conului în urma testelor de zgâriere realizate cu 40 N, YSZ nano a), YSZ nano + 50% LZO b) și YSZ nano + 50% GZO c)



	20 N	30 N	40 N
YSZ nano	19185	35608	56918
YSZ nano + 50% LZO	24655	59525	87318
YSZ nano + 50% GZO	25082	56683	69978

Figura 5.4 Graficul mediei la coeziune a sistemelor TBC.

5.2 Determinarea rezistenței la oxidare a sistemelor cu rol de barieră termică

În vederea realizării testelor de rezistență la oxidare izotermă au fost debitate probe de aproximativ 15x15 mm și poziționate într-un creuzet din alumină pentru fiecare interval de temperatură. Pentru evaluarea acestora s-a utilizat criteriul prin care se consideră cedarea acoperirii ceramice în momentul exfolierii cu mai mult de 30%.

Testele de rezistență la oxidare izotermă s-au realizat cu ajutorul cuptorului electric Nabertherm model N 17/HR cu Tmax=1400°C.

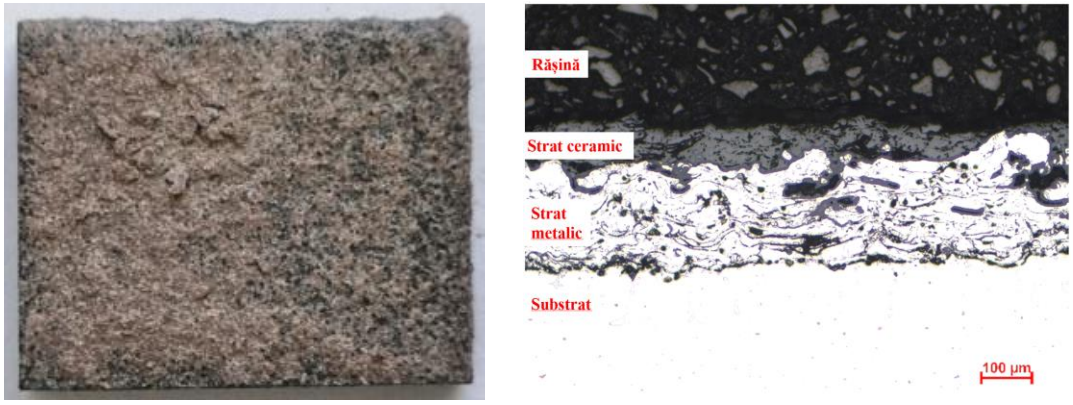
Pentru testarea probelor s-au folosit următorii parametrii:

- Viteza de încălzire: 5 °C/min;
- Temperatura de testare: 1150 °C;
- Durată ciclu: 100 h.

În urma testelor de rezistență la oxidare izotermă Tabelul 5.1 s-a constatat că acoperirea convențională YSZ nano a rezistat celor 8 cicluri fără să prezinte exfolierea stratului cu mai mult de 30% cât a fost impusa condiția, în timp ce acoperirile neconvenționale cu pământuri rare nu au rezistat la nici un ciclu.

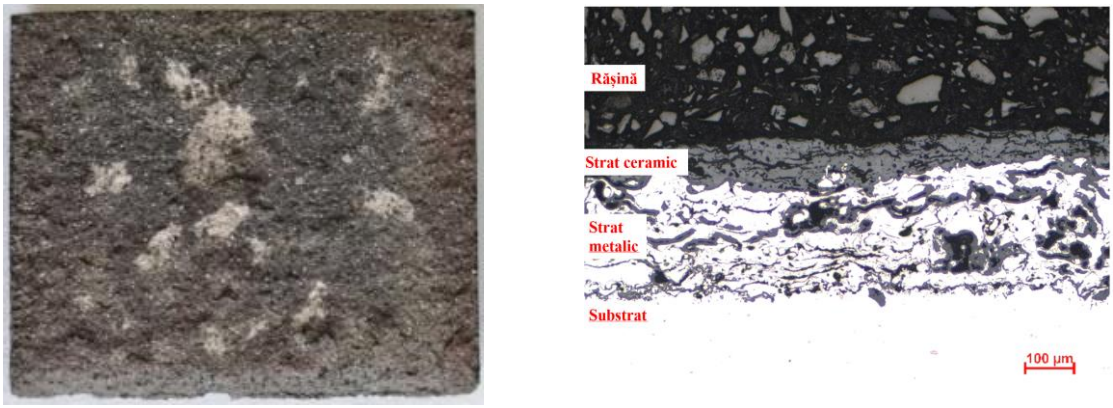
În Figurile 5.5-5.7 se pot observa imagini cu suprafața probelor supuse ciclurilor de oxidare izotermă cât și imagini de microscopie optică cu secțiunea transversală a acestora. În urma analizei microscopice după primul ciclu sistemele de acoperiri cu pământuri rare au pierdut peste 70% din stratul ceramic rămânând doar zone cu o grosime de până la 80% din stratul inițial. Totodată se poate sublinia faptul că principalul factor de degradare a fost tensiunea produsă în stratul ceramic. Această tensiune se poate explica printr-o depunere a stratului ceramic cu parametrii nepotriviti sau printr-o incompatibilitate a celor două ceramice în proporția de 50-50%. În cazul acoperirii convenționale aceasta nu prezintă vreo diminuare a stratului ceramic dar se poate menționa faptul că procesul de oxidare izotermă de 800h a oxidat mai mult de 60% din stratul de legătură prin formarea stratului TGO (thermal grow oxide) care conform literaturii poate avea o influență negativă asupra rezistenței sistemului TBC din cauza tensiunilor induse în sistem în urma creșterii acestuia. Principala ipoteză ce poate explica comportamentul stratului ceramic, este aceea prin care grosimea stratului TGO a rămas la valori

reduse de ~ 4um din cauza suprafeței mari de oxidare a stratului de legătură creată de lipsa aderenței straturilor depuse din timpul fabricării, fapt care a creat o oxidare de tip rețea care a reușit să elibereze tensiunile produse de creșterea stratului TGO. În mod normal stratul TGO apare la interfața stratului ceramic cu cel metalic de legătură și creșterea acestuia produce o delaminare a stratului ceramic din cauza tensiunilor produse de creștere.



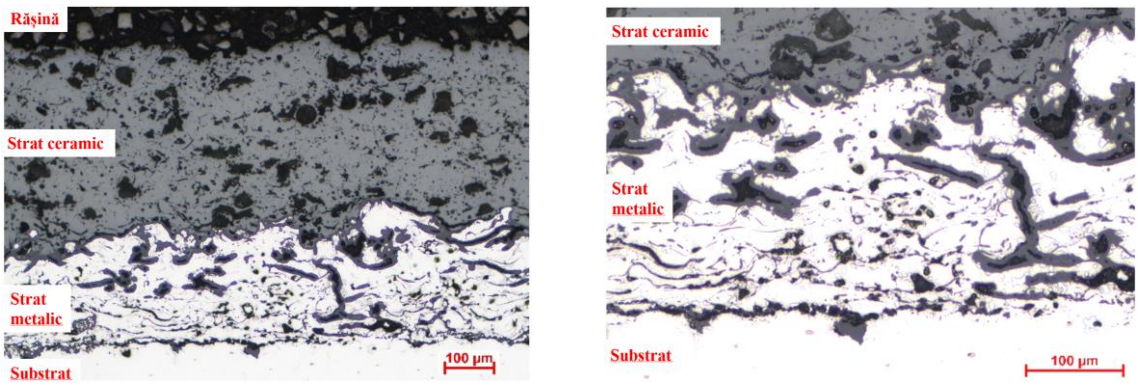
100h

Figura 5.5 Imagini cu suprafața probei acoperite YSZ nano + 50% GZO și în secțiune la 100x după testele de oxidare izotermă .

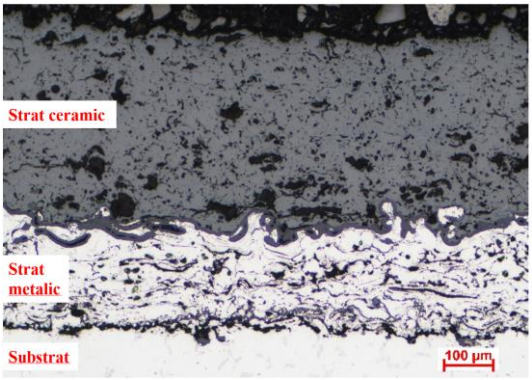


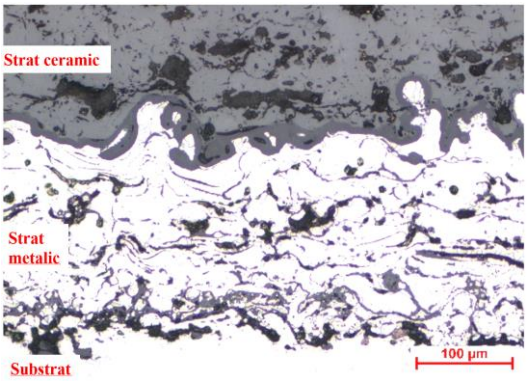
100h

Figura 5.6 Imagini cu suprafața probei acoperite YSZ nano + 50% LZO și în secțiune la 100x după testele de oxidare izotermă .

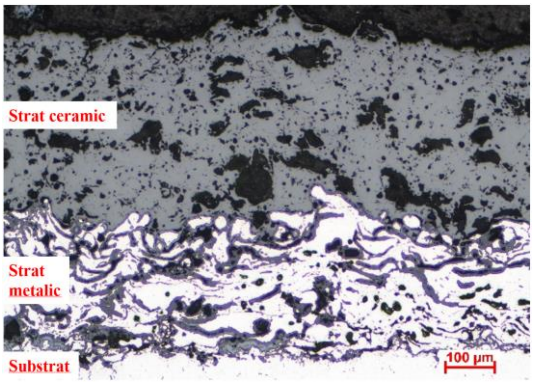


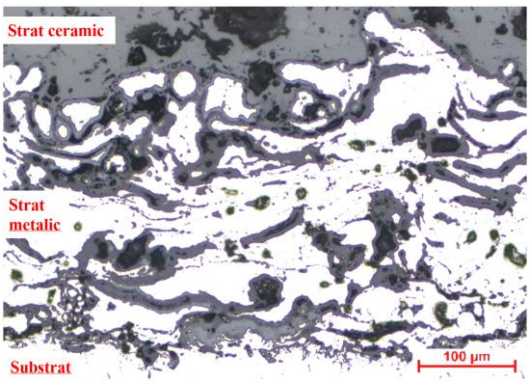
100h



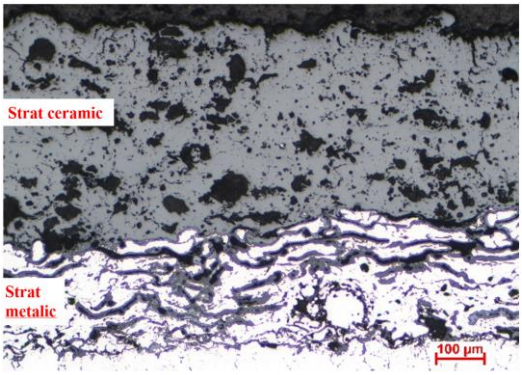


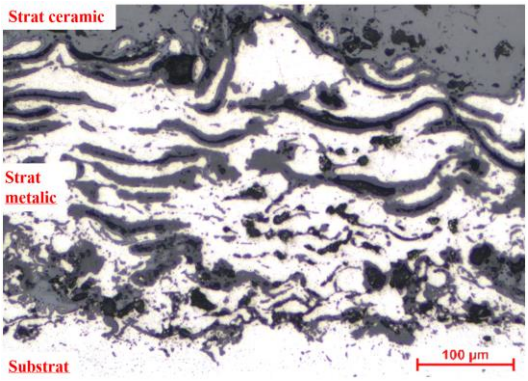
200h



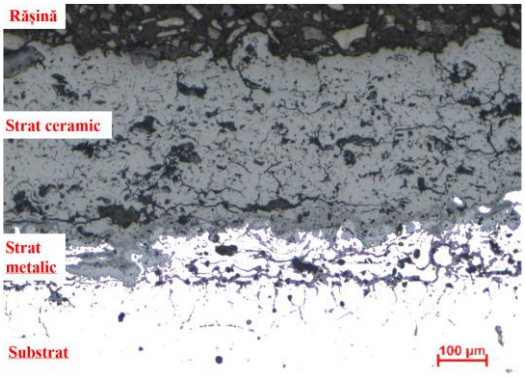


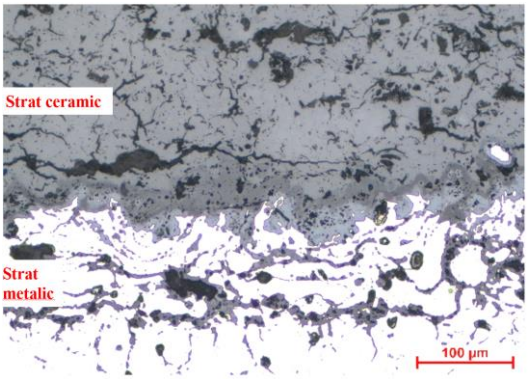
300h



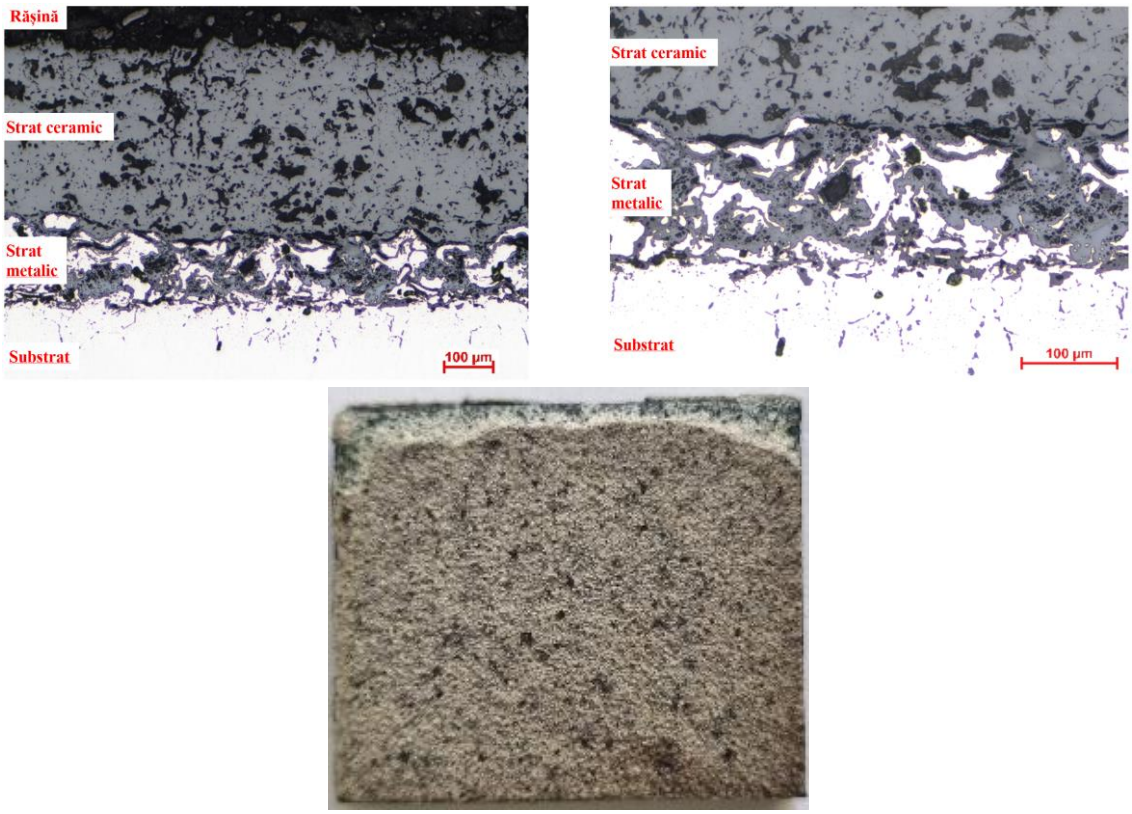


400h





600h



800h

Figura 5.7 Imagini cu suprafața probei acoperite YSZ nano și în secțiune la 100x după testele de oxidare izotermă .

5.2.1 Influența oxidării izoterme asupra porozității stratului de adeziune și ceramic

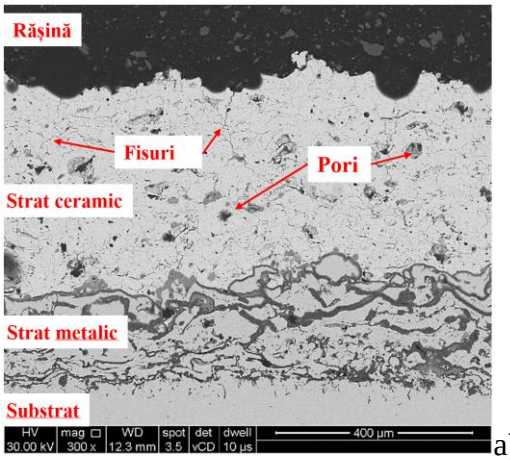
În Tabelul 5.3 sunt prezentate media a 10 zone a rezultatelor măsurătorii procentuale prin trinarizare ale porozității și a zonei afectate de TGO. Suprafața stratului TGO este de 37.11% la 400 h, și 51.84% la 800 h. Porozitatea stratului de legătură scade de la 14.42% la 1.62% după 800h de oxidare izotermă ciclică.

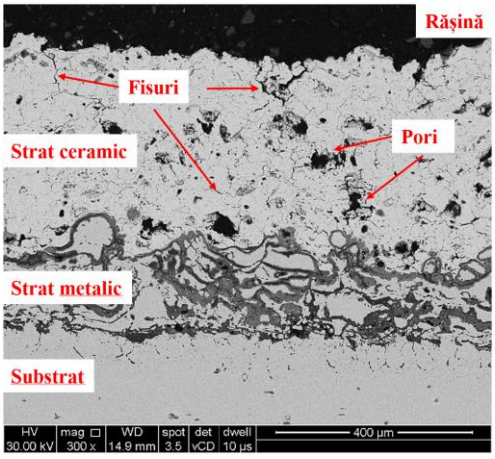
Tabel 5.3 Media porozității și a zonei afectate de TGO în stratul de legătură.

	Starea inițială	400h	800h
Suprafața TGO [%]	0	37.11	51.84
Porozitate [%]	14.42	2.74	1.62

Pe măsură ce temperatura și timpul de oxidare cresc, porozitatea stratului de legătură scade. În timpul oxidării, oxigenul se infiltrează în porozitățile și micro-fisurile stratului de TGO, ducând la formarea de oxizi interni în stratul de legătură. În plus, porii tind să fie umpluți cu oxizi interni, cum ar fi Al_2O_3 și oxizi amestecați, la ore mai lungi de oxidare [183-184].

În Figura 5.12 sunt prezentate imagini de microscopie electronică cu stratul ceramic in secțiune transversala în stare inițială și după 400h si 800h de oxidare izoterma ciclică. Aspectul general al stratului ceramic este similar având ca și particularitate prezența unei cantități mai mari de fisuri și pori formați în urma ruperii materialului din cauza fisurilor propagate în urma oxidării izoterme ciclice.



a)


b)

Figura 5.12 Imagini SEM cu stratul ceramic in secțiune transversala după 400h si 800h de oxidare izoterma ciclică.

Rezultatele determinării porozității prin binarizarea a cate 10 zone pentru fiecare probă tabelul 5.4 a scos în evidență faptul că după 400h se produce o densificare în urma oxidării izoterme ciclice datorită fanomenului de sinterizare iar după 800h porozitatea crește datorită macinării stratului ceramic în urma propagării fisurilor în strat menținând-si o densitate ridicată.

Tabel 5.4 Media porozității pentru fiecare strat ceramic.

YSZ nano	Stare inițială	400h	800h
Porozitate [%]	20.08	17.84	20.43

5.2.2 Analiza Influenței oxidării izoterme asupra aderenței straturilor.

În Figura 5.14 sunt prezentate rezultatele testării sistemului YSZ nano la aderență conform procedurii prezentate la subcapitolul 5.1.

Rezultatele testelor de aderență indică faptul ca în urma oxidării izoterme ciclice se produce o densificare a stratului ceramic ce duce la creșterea rezistenței explicata prin faptul că aria proiectată a conului scade.

Densificarea conform rezultatelor are loc în primele cicluri urmând ca aceasta să se mențină chiar și până la 800h.

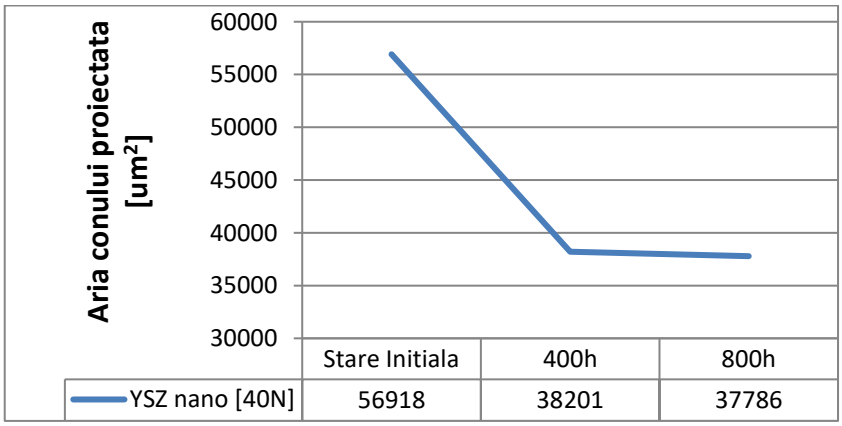


Figura 5.14 Evoluția ariei proiectate a conului în urma oxidării izoterme ciclice.

5.3 Determinarea rezistenței la șoc termic a sistemelor cu rol de barieră termică

Pentru validarea sistemelor de acoperire TBC acestea au fost supuse testului de șoc termic care simulează condițiile reale de funcționare a componentelor acoperite ale turbomotorului din zona fierbinte mai exact momentul de la decolare unde temperatura crește brusc sau la aterizare unde se produce o răcire agresivă de la temperaturi de peste 1200°C până la temperatura ambiantă. Aceste teste sunt vitale în validarea acestor sisteme TBC din cauza rezistenței scăzute a acestora la tensiunile interne create în fiecare strat în parte cât și între straturi în urma șocurilor termice.

În figura 5.16 este prezentată instalația din cadrul INCDT COMOTI care va fi folosită pentru viitoarele experimente. Instalația de șoc termic este compusă dintr-un cuptor Nabertherm capabil să încălzească până la 1400ºC ce prezintă o fantă de acces de 80 mm în partea superioară pe unde intră probele în cuptor, o axă motorizata Yamaha conectată la un PLC și un compresor pentru răcirea probelor. În Figura 5.16 dreapta sus se poate observa dispozitivul de prindere a probelor format dintr-un termocuplu, tijă susținere și doua capace, țevile de răcire conectate la compresor și fanta de acces în incinta încălzită a cuptorului.

Pentru evaluarea acestora s-a utilizat criteriul prin care se consideră că acoperirea ceramică a cedat în momentul exfolierii cu mai mult de 30%.

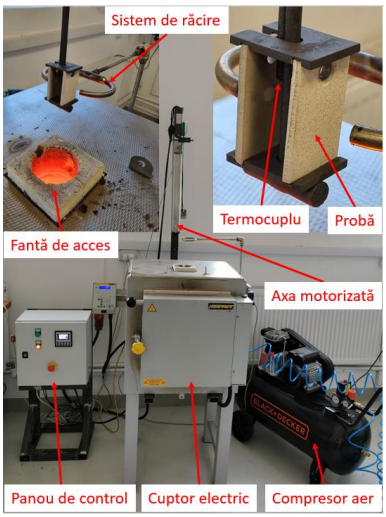


Figura 5.16 Imagine cu instalația de testare a probelor.

Pentru testarea probelor s-au folosit următorii parametrii iar în Figura 5.17 este prezentată diagrama ciclului de șoc termic:

- Temperatura de testare: 1200 °C și 1250 °C;
- Durata de încălzire până la palier: 60 sec;
- Durata de menținere pe palier: 100 sec;
- Temperatura de răcire a probei: 90 °C;
- Durata de răcire: 120 sec;
- Presiune aer răcire: 3,5 Bar.

În Figura 5.18 sunt prezentate imagini cu aspectul stratului ceramic după testarea la șoc termic la temperatura de 1200°C și 1250 °C.

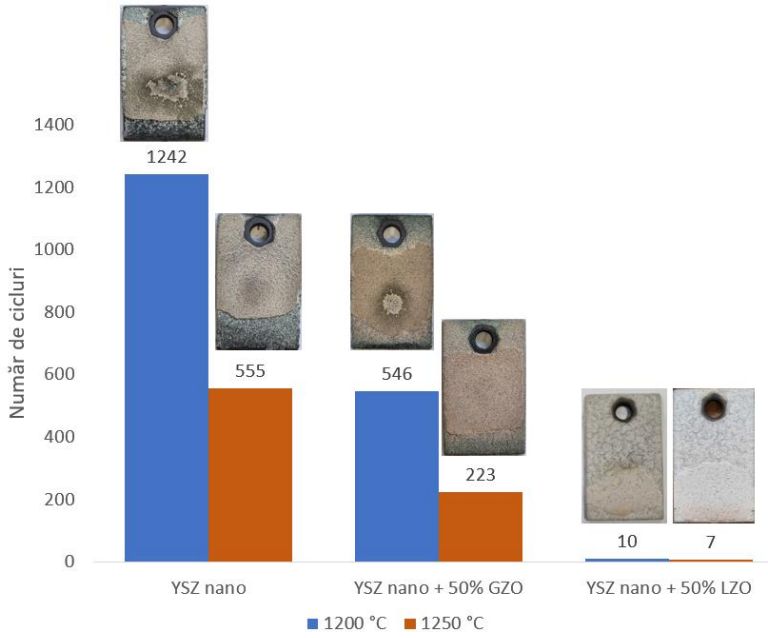


Figura 5.18 Imagini cu aspectul stratului ceramic în urma testului de șoc termic la 1200°C și 1250 °C .

5.4 Testarea rezistenței la coroziune a sistemelor TBC

În vederea realizării testelor de rezistență la coroziune la temperaturi înalte au fost debitate probe de aproximativ 15x15 mm și poziționate într-un creuzet din alumină. Pentru testare s-au folosit doua mixuri corozive, un mix de săruri sub formă de pulbere formată din 50 % Na_2SO_4 și 50 % V_2O_5 cu o puritate de 99 % si 99.6 % și al doilea mix dormat din oxizi CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 cu o puritate de peste 99 %, achiziționate de la Carlo Erba Reagents SAS. Cantitatea de pulbere corozivă a fost de ~5 mg/cm^2 în cazul mixului de săruri și 20 mg/cm^2 în cazul amestecului de oxizi. Amestecul de pulbere corozivă a fost întins pe suprafața probelor. Creuzetele au fost cântărite cu balanța analitică Pioneer PX224 cu precizie de 10^{-4} g.

Testele de rezistență la oxidare izotermă s-au realizat cu ajutorul cuptorului electric Nabertherm model N 17/HR cu Tmax=1400°C.

Pentru testarea probelor s-au folosit următorii parametrii:

• Viteza de încălzire și răcire: 5 °C/min

• Temperatura de testare: 900 °C si 1250 °C

• Durată menținere ciclu: 8 h

În Figura 5.20 se poate observa creșterea în greutate a sistemelor TBC în urma supunerii acestora la coroziune ciclică la temperatura de 900 °C. Creșterea în greutate este rezultatul interacțiunii sărurilor corozive cu stratul ceramic și printr-o reacție cât mai redusă indică faptul că stratul ceramic este stabil chimic la interacțiunea cu sărurile cozovie și practic rezistența la coroziune este mai mare. Conform literaturii de specialitate este cunoscut faptul că utilizarea pământurilor rare la realizarea acestor sisteme TBC îmbunătățește rezistența la coroziune și crește durata de viață a componentelor care funcționează în medii corozive. Acest fapt este

validat prin aceste teste unde se poate observa o diferență de până 20% între varianta de sistem convențional cu YSZ și cea cu adaos de pământ rar GZO.

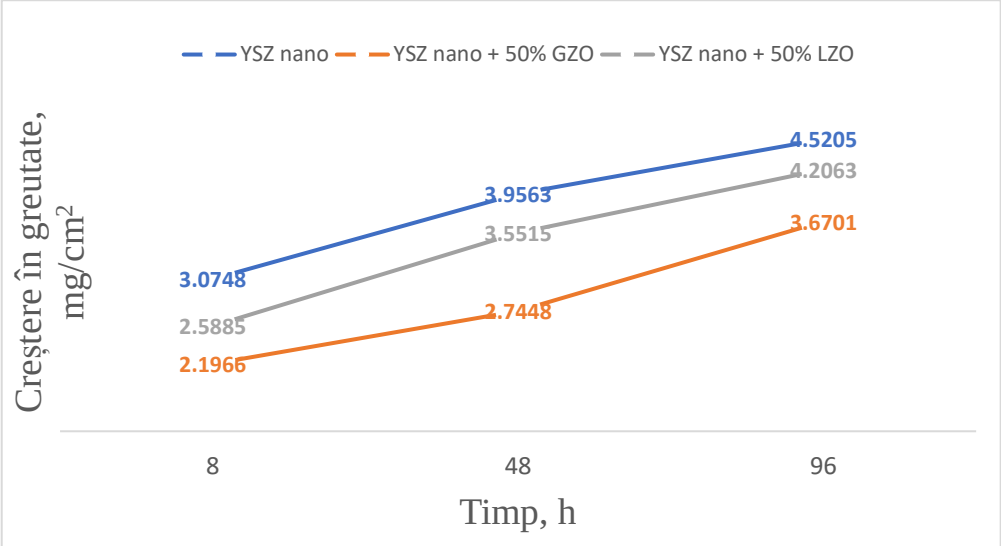


Figura 5.20 Variația creșterii în greutate a probelor după testele de coroziune.

Figura 5.23 prezintă graficul creșterii în greutate a sistemelor TBC în urma expunerii lor la coroziune ciclică la temperatura de 1250°C cu mixul de oxizi CMAS. Testele au fost oprite dupa 24h din cauza gradului de exfoliere mare al sistemului YSZ nano. Creșterea în greutate reflectă interacțiunea dintre sărurile corozive și stratul ceramic, iar o creștere mai mică în greutate indică o stabilitate chimică mai mare a stratului ceramic în contact cu sărurile corozive, ceea ce denotă o rezistență superioară la coroziune. Conform literaturii de specialitate, se știe că utilizarea pământurilor rare în aceste sisteme TBC îmbunătățește rezistența la coroziune și prelungește durata de viață a componentelor care funcționează în medii corozive. Această constatare este validată de rezultatele acestor teste, unde se poate observa o diferență de până la 10% între varianta convențională a sistemului cu YSZ și cea cu adăugarea de pământ rar LZO.

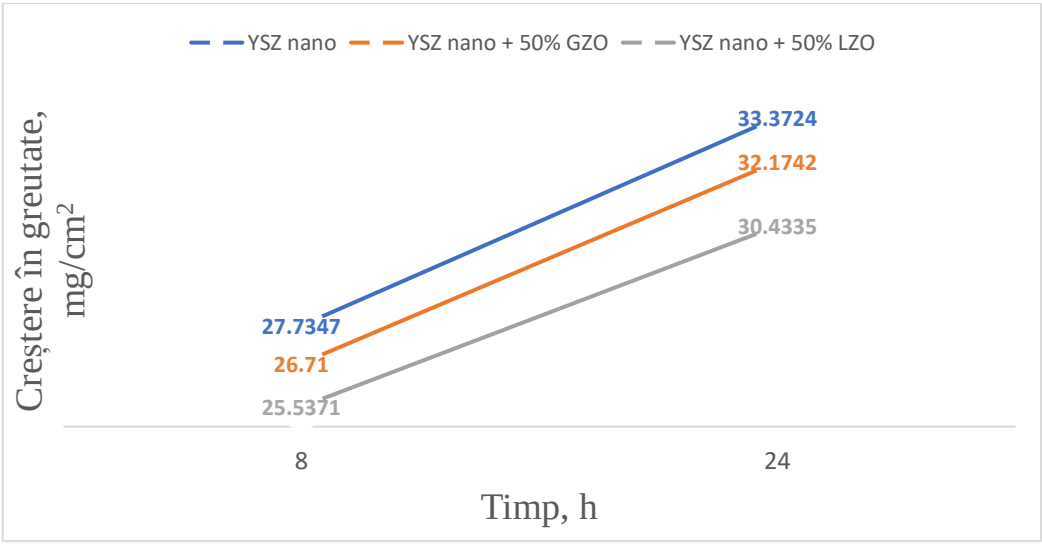
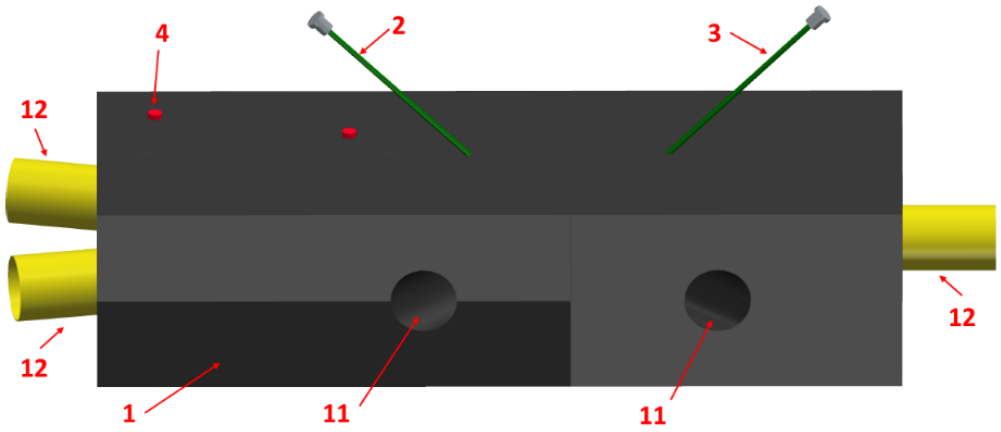


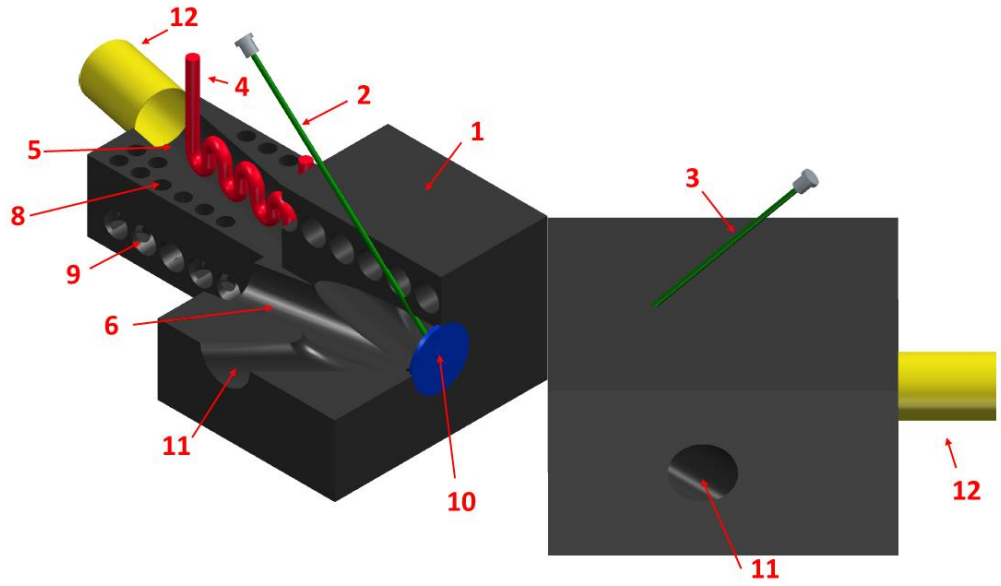
Figura 5.23 Variația creșterii în greutate a probelor după testele de coroziune.

CAPITOLUL 6 DEZVOLTAREA UNUI STAND AUTOMATIZAT DE TESTARE A REZISTENȚEI LA OXIDARE ȘI ȘOC TERMIC A STRATURILOR DEPUSE CU ROL DE BARIERĂ TERMICĂ

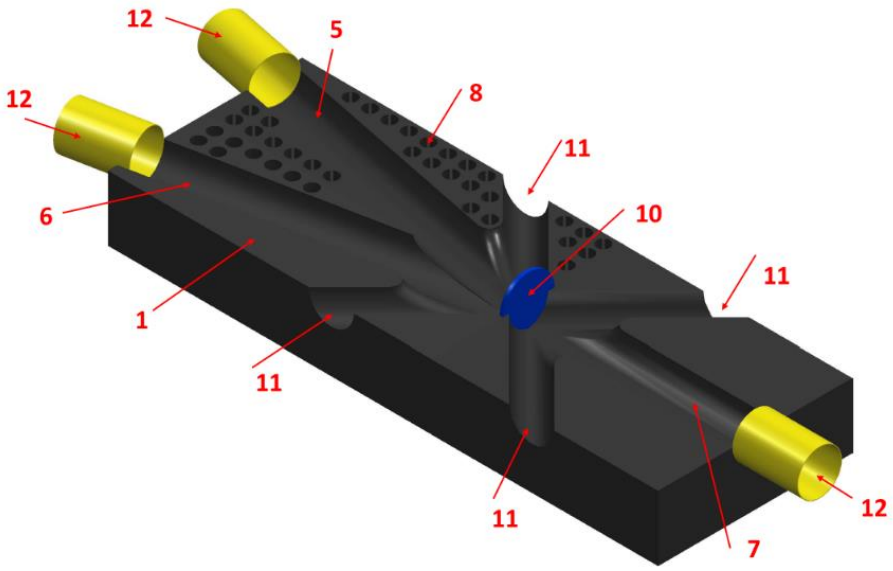
Dezvoltarea standului a avut ca scop utilizarea acestuia în vederea simulării condițiilor reale de funcționare ale acestor acoperiri destinate în principal industriei aerospațiale pentru determinarea performanțelor și limitărilor acestora, necesare în cadrul etapelor de cercetare, proiectare și dezvoltare a unor sisteme de acoperire cu rol de barieră termică superioare celor din prezent. Standul Figura 6.1 este format din șase blocuri de grafit (1) ce prevăd un canal pentru încălzirea probei (5) cu rezistor (4), două canale pentru răcirea probei (6) și a substratului (7), patru canale de evacuare a aerului cald/rece (11), două găuri pentru termocupluri de contact folosite la identificarea temperaturii de la suprafața probei (2) și a temperaturii substratului (3), o fantă pentru poziționarea probei (10), canale verticale (8) și orizontale (9) folosite pentru recuperarea energiei termice, trei sisteme de ventilație (12) pentru realizarea debitului de aer cald și rece.



a)



b)



c)

Figura 6.1 Vedere de ansamblu a standului de testare.

Instalația este utilizată în vederea simulării condițiilor reale de funcționare ale straturilor depuse conform standardului EN ISO 13123:2011, utilizate în mod particular în industria aerospațială. Prin acest test se determină performanțele sau/și limitările acestora, rezultatele fiind utile în cadrul etapelor de proiectare și dezvoltare a unor sisteme noi de acoperire cu rol de barieră termică.

În prezent exista diverse standuri de testare a rezistenței la oxidare și șoc termic a acoperirilor cu rol de barieră termică, toate având în comun o sursă de încălzire și răcire, un sistem de măsurare și control al temperaturii, un sistem de prindere a probei și o incintă.

Prima problemă tehnică pe care o rezolvă instalația constă în faptul că standul asigură răcirea substratului în cazul testării sistemelor de acoperiri cu rol de barieră termică.

A doua problemă tehnică pe care o rezolvă instalația constă în faptul că prezintă costuri de realizare și operare reduse, neavând sisteme complexe de manevrare sau prindere a probelor.

A treia problemă tehnică pe care o rezolvă standul constă în faptul că sistemul este construit și configurat astfel încât să ofere posibilitatea automatizării complete și independente a acestuia.

Dezvoltarea standului automatizat de testare a rezistenței la oxidare și șoc termic a straturilor depuse cu rol de barieră termică a condus la realizarea unei cereri de brevet depus la OSIM cu numărul **A2023/00129**

CAPITOLUL 7 CONCLUZII GENERALE ȘI CONTRIBUȚII PROPRII

7.1 Concluzii generale

Au fost realizate cercetări experimentale privind alegere super aliajului pentru substrat pe baza rezistentei la coroziune la temperaturi înalte.

În urma experimentelor privind rezistența la coroziune la temperaturi înalte a superliajelor In625, In625 SLM și Nimonic 75 s-a constatat că superaliajul Nimonic 75 prezintă o rezistență cu până la 178% față de superaliajul In625 SLM.

Au fost identificate trei mecanisme de degradare a super aliajelor în urma coroziunii la cald pe baza analizării rezultatelor și a literaturii de specialitate:

Prezența elementului Mo în compozitia superaliajelor fiind al 3 element prezent în compoziția straturilor formate în urma coroziunii.

Prezența fazei spinel $NiCr_2O_4$ formată din Cr_2O_3 și NiO ce reduce pătrunderea oxigenului și activitatea corozivă a sărurilor .

O structură fină și compactă poate încetini procesul de coroziune prin împrăștierea aceleiași cantități de săruri corozive pe o suprafață mai mare. Acest fapt se datorează inflitrării sărurilor corozive pe la limita de graunte și printr-o cantitate mai mare de limită de grăunte crește suprafața de contact cu sărurile și oferă timp super aliajului să producă suficientă fază protectoare pentru a încetini sau anula activitatea corozivă a sărurilor

Au fost studiate tei variante de sisteme TBC în vederea simulării numerice, fabricării și caracterizării formate din substrat din super aliaj Nimonic 75, strat metalic din super aliaj NiCrAlY și strat ceramic din YSZ nano, YSZ nano + 50% GZO si YSZ nano + 50% LZO.

În urma simulărilor numerice s-a constatat că varianta 3 cu strat ceramic format din YSZ nano + 50% LZO scade cel mai mult temperatura de la suprafața substratului cu aproximativ 12 °C față de varianta convențională YSZ nano și 150°C față de varianta fără sistem TBC.

În toate cele trei variante analiza microstructurală a evidențiat o cantitate notabilă de pori, incluziuni și particule netopite sau parțial topite atât în stratul metalic cât și în stratul ceramic. Totodată se poate observa zonal lipsa aderenței straturilor atât în cel ceramic cât și în stratul metalic. În toate variantele se văd urmele de sablare destul de pregnant și nu se observă fisuri la interfața substrat-strat metalic. Grosimile straturilor variază în limita a 10-15% însumând aproximativ 600-650 µm.

În urma analizei privind influența procesului de depunere asupra substratului s-a constatat că influența termică din timpul depunerii acoperirilor asupra substratului este prezentă până la adâncimea de aproximativ 0,3 mm și aduce o creștere a durității cu până la 152 HV03. Diferența se diminuează considerabil până la 65 HV03 în urma supunerii sistemului TBC la temperatura de 1250 °C, temperatura de funcționare a sistemului în condiții normale.

Analizând influența procesului de depunere asupra rugozității finale a probei după fiecare etapă de depunere s-a constatat o creștere cu până la 5 ori a rugozității față de cea a probei neacoperite.

Testele pentru determinarea porozității stratului ceramic în stare initială au rezumat că stratul YSZ nano are o porozitate de 20.26%, YSZ nano + 50% GZO 23.71% și YSZ nano + 50% LZO 17.30%.

Testele pentru determinarea porozității stratului metalic în stare inițială au rezumat că stratul YSZ nano are o porozitate de 14.42%, YSZ nano + 50% GZO 18.21% și YSZ nano + 50% LZO 17.18%.

Testele pentru determinarea rezistenței la aderența a stratului ceramic în stare inițială au concluzionat că stratul YSZ nano are cea mai bună rezistență urmată de stratul YSZ nano + 50% GZO și YSZ nano + 50% LZO.

După efectuarea testelor de rezistență la oxidare izotermă s-a evidențiat faptul că varianta convențională a rezistat la o menținere 800h la 1150°C fără să prezinte exfolierea stratului în

timp ce variantele neconvenționale cu LZO si GZO nu au rezistat după primul ciclu de 100h, remarcându-se faptul ca nu s-a produs o exfoliere propriu zisă ci o măcinare a stratului ceramic rămânând o cantitate mică în continuare pe suprafața de ~10-20%.

În urma testelor de rezistență la șoc termic realizate la 1200 °C și 1250 °C s-a constatat că acoperirea convențională YSZ nano prezintă cea mai bună rezistență urmată de varianta neconvenționala GZO și LZO.

După realizarea testelor de rezistență la coroziune la temperatura de 900 °C timp de până la 96h s-a constatat că acoperirea convențională YSZ nano prezintă cea mai bună rezistență din punct de vedere al degradării în timp ce varianta cu mixul de pământ rar GZO prezintă cea mai bună rezistență la coroziune din punct de vedere al interacțiunii cu sărurile corozive.

Testele de rezistență la coroziune cu mixul de oxizi CMAS la temperatura de 1250°C timp de 24h a scos în evidență rezistenta mai bună a sistemelor cu pamanturi rare față de varianta fără.

A fost dezvoltat un stand automatizat de testare a rezistenței la oxidare și șoc termic a straturilor depuse cu rol de barieră termică care prezinta trei avantaje

Instalația asigură răcirea substratului în timpul testării.

Prezintă costuri de realizare și operare reduse, neavând sisteme complexe de manevrare sau prindere a probelor și fiind prevăzută cu canale de recuperare a energiei.

Este conceput și configurat astfel încât să ofere posibilitatea automatizării complete și independente a acestuia.

7.2 Contribuții proprii

Studiul literaturii de specialitate în vederea identificării stadiului actual în domeniul acoperirilor cu rol de barieră termică din punct de vedere al cerințelor necesare fiecărei componente a sistemului cat și a noilor cerințe și provocări din domeniu.

Determinarea prin simulare numerică a performanțelor la temperaturi înalte a sistemelor de acoperiri cu rol de barieră termică TBC propuse, prin analiza distribuției temperaturii în sistem utilizând programul Ansys.

Proiectarea și realizarea unor probe suport din super aliaj Nimonic 75 în vederea depunerii prin metoda APS de pulverizare în jet de plasmă în condiții atmosferice a sistemelor TBC.

Analiza influenței procesului de depunere asupra proprietăților mecanice ale substratului prin teste de micro duritate Vickers și a rugozității probelor după fiecare strat depus prin determinări de rugozitate.

Realizarea unei metode de evaluare cantitativă a porilor și a ariei cu oxizii crescuți termic TGO prezenți în sistem în urma oxidării izoterme prin trinarizare a unor imagini de microscopie optică și electronică SEM utilizând softul Scandium.

Identificarea duratei de viață a sistemelor studiate în condiții de oxidare izotermă ciclică la temperatura de 1150 °C și timp de menținere de 100h pe ciclu.

Evaluarea duratei de viață a sistemelor TBC în condiții simultane de șoc termic și oxidare izotermă ciclică la temperatura de 1200°C și 1250 °C.

Determinarea influenței oxidării izoterme ciclice asupra densificării straturilor componente în sistemul TBC prin evaluarea cantitativă a porilor și a testelor de aderență realizate prin metoda de zgâriere în secțiune transversală.

Evaluarea comportamentului la coroziune la temperaturi înalte a sistemelor studiate la temperatura de 900 ºC si 1250 ºC în medii bogate în săruri $Na_2SO_4+V_2O_5$ și oxizi de Ca, Mg, Al și Si, simulând mediul marin și deșertic în care aceste acoperiri pot funcționa.

Proiectarea unei instalații automatizate de șoc termic și oxidare izotermă în vederea testării acoperirilor cu rol de barieră termică.

Depunerea unei cereri de brevet pentru instalația automatizată de testare a acoperirilor cu rol de barieră termică la șoc termic și oxidare izotermă.

7.3 Direcții viitoare de cercetare

Realizarea unui substrat pentru acoperirile cu rol de barieră termică și de mediu de actualitate format din compozit carbură de siliciu ranforsat cu fibre continue sau tocate de carbură de siliciu prin metoda de sinterizare SPS.

Realizarea unor acoperiri cu rol de barieră termică și de mediu de actualitate din $Yb_2Si_2O_7$ si $3A1_2O_3$ -$2SiO_2$ prin metoda de pulverizare în jet de plasmă în aer atmosferic APS.

Testarea substratului din punct de vedere al stabilității chimice la oxidare si coroziune la temperaturi înalte

Testarea noilor concepte de acoperiri pentru determinarea duratei de viață în condiții de oxidare izotermă, coroziune și șoc termic de temperatură de peste 1300ºC dar și din punct de vedere mecanic privind rezistența la coeziune și tenacitatea.

Punerea în funcțiune a instalației automatizate de șoc termic și oxidare izoterma în vederea testării acoperirilor cu rol de barieră termică.

DISEMINAREA REZULTATELOR CERCETĂRII

Prezentări susținute în cadrul unor conferințe internaționale:

1. 12th International Advances in Applied Physics & Materials Science Congress & Exhibition (APMAS 2022 Microstructural and mechanical properties of plasma-sprayed thermal barrier coatings Alexandru Paraschiv, Mihaela Raluca Condruz, **Teodor Adrian Badea**
2. Mihaela Raluca CONDRUZ, Tiberius-Florian FRIGIOESCU, Ionut Sebastian VINTILA, **Teodor-Adrian BADEA**, Alexandra ADIACONITEI (2021), Computational and experimental study on investment cast micro-turbopump impeller, lucrare acceptată pentru prezentare orala în cadrul conferinței Thirteenth Conference of the Euro-American Consortium for Promoting the Application of Mathematics in Technical and Natural Sciences, Albena, Bulgaria, June 24-29.
3. Mihaela Raluca CONDRUZ, **Teodor-Adrian BADEA**, Tiberius-Florian FRIGIOESCU and C. Todea, (2020), Computational and experimental study on defect emergence in investment cast turbine blades, lucrare acceptată pentru prezentare orala în cadrul conferinței 8-th International Conference on Materials Science and Technologies, November 26-27th, 2020, Bucharest, Romania.

Lucrări publicate în jurnale cotate ISI

1. **Badea, TA**; Batalu, D; Constantin, N; Paraschiv, A; Patroi, D; Ceatra, LC ,Assessment of Hot Corrosion in Molten Na2SO4 and V2O5 of Inconel 625 Fabricated by Selective Laser Melting versus Conventional Technology, Materials, Vol. 15, Issue 12, 4082, 2022;
2. Mihaela-Raluca Condruz, Alexandru Paraschiv, **Teodor-Adrian Badea**, Daniel Useriu, Tiberius-Florian Frigioescu, Gabriel Badea and Grigore Cican. A Study on Mechanical Properties of Low-Cost Thermoplastic-Based Materials for Material Extrusion Additive Manufacturing, Polymers, Vol. 15, Issue 14, 2981, 2023
3. Tiberius-Florian Frigioescu, Mihaela Raluca Condruz, **Teodor Adrian Badea**, Alexandru Paraschiv, A Preliminary Study on the Development of a New UAV Concept and the Associated Flight Method, Drones, Vol. 7, Issue 3, 166, 2023;
4. MIREA R , CUCURUZ A.T., CEATRA L.C., **BADEA T**., BIRIS I.,POPESCU E., PARASCHIV A., ENE R., SBARCEA G., CRETU M., In-Depth Comparative Assessment of Different Metallic Biomaterials in Simulated Body Fluid Materials, Vol. 14, Issue 11, 2774, 2021;
5. MIREA R., BIRIS I.M., CEATRA L.C., ENE R., PARASCHIV A., CUCURUZ A.T., SBARCEA G., POPESCU E., **BADEA T.** In Vitro Physical-Chemical Behaviour Assessment of 3D-Printed CoCrMo Alloy for Orthopaedic Implants Matals, Vol. 11, Issue 6, 857, 2021;
6. CONDRUZ M.R., MATACHE G, PARASCHIV A., FRIGIOESCU T.F., **BADEA T.**, Microstructural and Tensile Properties Anisotropy of Selective Laser Melting Manufactured IN 625, Materials, Vol. 13, Issue 21, 4829, 2020;
7. CONDRUZ M.R., MATACHE G., PARASCHIV A., **BADEA, T.**, BADILITA V., High Temperature Oxidation Behavior of Selective Laser Melting Manufactured IN 625 Matals, Vol. 10, Issue 5, 668, 2020;
8. VINTILA I.S., **BADEA T.**, DRAGHICI S., PETRESCU H.A., CUCURUZ A., IOVU H., HADAR A., Mechanical Characterization of DCPD and ENB Healing Systems in Glass Fibre Composites Materiale plastice, Vol. 57, Issue 1, 278-289, 2020.
9. Tiberius-Florian FRIGIOESCU, Teodor-Adrian BADEA, Mihaela Raluca CONDRUZ, Grigore CICAN, Ionel MÎNDRU. Design and Development of a Remote-Control Test Bench for Remote Piloted Aircraft's Brushless Motors. Technical gazette, Vol. 30 No. 4, 2023.

Lucrări publicate în jurnale indexate ISI

1. ADINA TOMA, T. Frigioescu, **TEODOR ADRIAN BADEA**, PARASCHIV A., C. Dumitru, Assessment of temperature uniformity and optimization of the heat treatment furnace working area, September 2022 AIP Conference Proceedings 2522(1): 060014DOI: 10.1063/5.0102122
2. M.R. Condruz, T. Frigioescu, I.S. Vintila, **T.A. Badea**, A. Adiaconitei and C. Todea, Computational and experimental study on investment cast micro turbo-pump impeller AIP Conf. Proc. 2522, 060005-1–060005-18; https://doi.org/10.1063/5.0100960
3. CONDRUZ R., MATACHE G., PARASCHIV A., **BADEA T.**, FRIGIOESCU T.,

TODEA C., Assesment of volumetric energy density influence on microstructure, density, and roughness of selective laser melting manufactured IN 625, University Politehnica of Bucharest Scientific Bulletin series B-Chemistry and Materials Science, Vol. 83, 2021

4. FRIGIOESCU T., MATACHE G., **BADEA T.**, IONITA D.(2020). Distortion compensation of IN 625 parts manufactured by selective laser melting. AIP Conference Proceedings. 2302. 120005. 10.1063/5.0033743.
5. Adina TOMA, C. RUGINA, Monica SOARE, Mihai Valentin PREDOI, **Teodor Adrian BADEA,** RAZVAN CARLANESCU, I. DANIEL, Determination of elastic properties in metal parts made via additive manufacturing using ultrasonic measurements AIP Conference Proceedings 2302(1):060016 DOI: 10.1063/5.0033730
6. Paraschiv A**.,** T. Frigioescu **T. A. Badea**, Ion Ionica, (2021), Image analysis algorithms for measuring the interfacial roughness in TBCs systems, lucrare în curs de publicare în cadrul unui Proceeding al platformei de reviste online American Institute of Physics (AIP) (2021).

Lucrări publicate în jurnale indexate în baze de date internaționale

1. Mihaela Raluca CONDRUZ, **Teodor-Adrian BADEA**, Tiberius Frigioescu FRIGIOESCU, Alexandru PARASCHIV, Cornel TODEA, Computational and experimental study ondefect emergence in investment castcompressor blade for industrial gas turbines, Jurnalul Stiintific Turbo, Vol. 8, nr. 2, 2021,
2. FRIGIOESCU T.F., CONDRUZ M.R., PARASCHIV A., **BADEA T.A**., ZAMFIR L.C., IONICA I., System and method designed for TBC Degradation Detection, Jurnalul Stiintific Turbo, Vol. 7, nr. 1, 2020, pp. 73-78
3. **BADEA T.A.**, PARASCHIV A., CONDRUZ M.R., FRIGIOESCU T.F., IONICA I., Isothermal oxidation behavior and thermal shock resistance of thermal barrier coatings, Jurnalul Stiintific Turbo, Vol. 7, nr. 1, 2020
4. Tiberius-Florian Frigioescu, Alexandru Paraschiv, Mihaela Raluca Condruz, **Teodor-Adrian Badea**, Ion Ionica, Finite Element Analysis on Temperature Distribution of Thermal Barrier Coatings, Jurnalul Stiințific Turbo,Vol. 7, nr.1, 2020, pp. 101-107