

UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI

ȘCOALA DOCTORALĂ DE ȘTIINȚA ȘI INGINERIA MATERIALELOR

Rezumat

TEZĂ DE DOCTORAT

CONTRIBUȚII PRIVIND PROIECTAREA ȘI IMPLEMENTAREA BUGETULUI DE ÎNCERCĂRI PENTRU CARACTERIZAREA COMPLEXĂ A UNOR SISTEME VITRO-CERAMICE EMERGENTE DE TIP BARIERĂ TERMICĂ

CONTRIBUTIONS CONCERNING THE DESIGN AND IMPLEMENTATION OF THE TEST BUDGET FOR THE COMPLEX CHARACTERIZATION OF SOME EMERGING VITO-CERAMIC SYSTEMS OF THERMAL BARRIER TYPE

Conducător de doctorat: Prof. univ. dr. ing. **Mihai Ovidiu COJOCARU Doctorand: Ing. Ramona-Nicoleta TURCU**

Președinte	Prof. dr. ing. Iulian Vasile ANTONIAC	de la	Univ. Politehnica din
			Bucuresti
Conducător de	Prof. dr. ing. Mihai Ovidiu COJOCARU	de la	Univ. Politehnica din
doctorat			Bucuresti
Referent	Prof. dr. ing. Ion PENCEA	de la	Univ. Politehnica din
			Bucuresti
Referent	Prof. dr. ing. George ARGHIR	de la	Univ. Tehnica din
			Cluj-Napoca
Referent	Prof. dr. ing. Ioan GIACOMELLI	de la	Univ. "Transilvania"
			din Brasov

COMISIA DE DOCTORAT

București, Decembrie 2019

-	CUPRINS TEZĂ/REZUMAT									
Nr. Cap.	Nr. SubCap.	TITLU	Pg.T 1	Pg.R 2						
Cupi	Subcupi	Copertă	-	-						
		Contraconertă								
		Pagina de gardă								
		Cuprins	i							
		Lista figurilor	v							
		Lista tabelelor	ix							
		Lista abrevierior	vi							
		Multumiri	vii	i						
1		INTRODUCERE	1	1						
2		STADIUL ACTUAL AL ACOPERIRILOR MULTIFUNCȚIONALE PENTRU MOTOARE TURBOREACTOARE ȘI APLICAȚII CONEXE	4	3						
	2.1.	Considerații generale	4	3						
	2.2.	Stadiul actual al acoperirilor difuzive	6	3						
	2.3	Acoperiri non-difuzive (Overlay coatings)	9	4						
	2.4	Acoperiri ceramice	11	4						
	2.5	Acoperiri vitro-ceramice/emailuri refractare	14	5						
	2.6.	Tendințe actuale în domeniul emailurilor vitro-ceramice pentru aplicații în aviație și industria energetică	19	5						
3		METODICA DE CERCETARE	21	6						
	3.1	Consideratii metodologice generale	21							
	3.2	Bugetul de metode pentru caracterizarea acoperirilor multifuncționale cu	24	6						
	321	Spectrometrie cu fluorescentă de raze X	26							
	3.2.2.	Spectrometrie de emisie optică cu excitație prin scânteiere electrică în argon (SDAR-OES-Spark Discharge in Argon-Optical Emission Spectrometry)	29							
	3.2.3	Metoda de investigare a materialelor prin difractia radiatiei X	30							
	3.2.4	Metoda si tehnica de microscopie optică	32							
	3.2.5	Metoda si tehnica de microscopie SEM-EDS	33							
	3.2.6	Metode si tehnici de măsurare a rugozității	34							
	3.2.6.1	Caracteristicile suprafetei tehnice	35							
	3262	Metode și tehnici de măsurare a rugozității	36							
	3263	A sigurarea calității rezultatelor încercărilor de rugozitate	39							
	3264	Concluzii	30							
	3.2.0.4	Concrezii Caracterizarea rezistentei la uzură erozivă și abrazivă a acoperirilor TBC	40							
	3271	Introducere	40							
	3272	Încercarea de rezistentă la abraziune cu metoda CALOWEAR	40							
	32729	Încercării fără perforarea acoperirii	41							
	3.2.7.2.a	Încereări cu perforarea acoperiri	42							
	2272		42							
	3.2.7.3		43							
	3.2.0.	A anasta generale	44							
	3.2.8.1.	Aspecte generale Motodo zaôriorii (corotali toat)	44							
	3.2.8.2.	Metoda zganemi (scraich test)	45							
	3.2.8.3.	("Scratch Test")	47							
	3.2.8.3.	3.2.8.3. Concluzii	48							
	3.2.9.	Incercarea la șoc termic a acoperirilor cu efect de barieră termică	48							
	3.2.9.1.	Elemente teoretice privind încercarea la șoc termic a AMFBT	48							
	3.2.9.2.	Metode și tehnici de încercare a rezistenței la șoc termic (RȘT)	50							
	3.2.10.	Estimarea efectului de barieră termică	51							
	3.2.10.1.	Elemente de termodinamică	51							
	3.2.10.2.	Măsurarea difuzivității termice cu metoda "Flash"	53							
	3.2.10.3.	Concluzii	54							

CUPRINS TEZĂ/REZUMAT

	3.2.11.	Asigurarea calității rezultatelor încercărilor aferente tezei	54	
	3.2.11.1	Considerații generaleEroare! Marcaj în document nedefinit.	54	
	3.2.11.2	Linii directoare privind estimarea incertitudinii de măsurare	55	
	3.2.11.3	Cerințe privind raportarea rezultatelor măsurărilor specificate în SR EN	57	
		ISO/CEI 17025:2018		l
4		REZULTATE OBȚINUTE	59	8
	4.1.	DEZVOLTAREA DE METODE PENTRU ÎMBUNĂTĂȚIRE	59	8
		CARACTERIZĂRII MATERIALELOR UTILIZATE ÎN CADRUL		l
		TEZEI		
	4.1.1.	Dezvoltări teoretice privind îmbunătățirea performanțelor analitice ale	59	8
		spectrometrului XEPOS pentru analiza elementală și oxidică		
	4.1.1.1	Introducere	59	
	4.1.1.2	Ajustarea concentrațiilor	60	8
	4.1.1.3	Metoda inovativă de estimare a incertitudinii de măsurare a rezultatelor	64	9
		încercărilor analitice XRFS		
	4.1.1.3.a	Stadiul cunoașterii în domeniul subiectului abordat	64	
	4.1.1.3.b	Algoritmul procedurii "top down" pentru estimarea El în încercarea ED(P)-	65	l
	4 1 1 2			
	H.1.1.3.C	Concluzii Matadă da astimana a amaganității akimina a mil-terturilar mat l'	00	10
	4.1.2.	Ivietoda de esumare a omogenitații chimice a substraturilor metalice	00	10
	4.1.2.1.	Stadiui cunoașierii în domeniui subiectului abordat	67	
	4.1.2.2.	Evaluarea omogenitații substraturilor metalice	0/ 67	. <u></u>
	4.1.2.2.a	Factori de neomogenitate specifici anajelor metance	0/ 60	. <u></u>
	4.1.2.2.D	Caracteristicile de performanța ale încercarii spectrochimice SDAR-OES	09 70	. <u></u>
	4.1.2.2.0	Concluzii	70	 I
	4.1.2.2.0	Coliciuzii Modelereze și simulereze efectului de beriere termică în regim stationer	72	11
	4.1.3.	Considerații generale privind mărimile implicate în model	72	11
	4.1.3.1.	Modelul de calcul al EBT pentru regimul stationar al fluvului termic prin	75	
	4.1.5.2.	peretele camerei de ardere pentor reginar staționar al nuxului termie prin	15	l
	4133	Modelul de calcul al EBT pentru regimul stationar al fluxului termic prin	76	
	1.1.5.5.	peretele camerei proteiat cu email pe fata internă	70	l
	4.1.3.4.	Simularea ECBT	78	12
	4.1.3.5.	Concluzii	79	
	4.2.	REZULTATE EXPERIMENTALE	79	13
	4.2.1.	Caracterizarea precursorilor și obținerea acoperirilor cu email micro-	79	13
		compozit refractar (EMC40)		l
	4.2.2	Analiza comportării la refractaritate a emailului micro-compozit (EMC40)	90	14
	4.2.2.1	Analiza schimbărilor/modificărilor morfologice prin MO și SEM-EDS	91	
	4.2.2.2.	Analiza modificărilor structurale prin difracție de raze X (DRX)	96	16
	4.2.2.3	Studiul influenței refractarității asupra aderenței emailului cu metoda	97	16
		"scratch test"		
	4.2.3	Analiza comportării la șoc termic a emailului micro-compozit (EMC40)	99	17
	4.2.3.1.	Incercări fizico-chimice pentru fundamentarea comportării la șoc termic	99	17
	4.2.3.1.a	Analıza macrostructurală	99	
	4.2.3.1. b	Analiza microstructurală	101	
	4.2.3.1.c	Analiza de faze prin difracua rauraunor A	116	19
	4.2.3.2	Estimarea caracteristicilor funcționale ale emailului micro-compozit	122	21
	4232 a)	Măsurarea rugozității acoperirii probelor EMC40	122	
	4.2.3.2 b)	Analiza caracteristicilor functionale a emailului din nunct de vedere al	139	23
		rezistentei la uzare		
	4.2.3.2 с	Încercarea la aderentă prin metoda zgârierii (scratch test)	142	24
	4.2.3.2 d	Măsurarea difuzivitătii termice a emailurilor investigate	145	25
	4.2.4.	Caracterizarea acoperirilor de tip zirconie partial stabilizată	149	27
	4.2.4.1.	Încercări fizico-chimice a acoperirilor PSZ-APS	150	
	4.2.4.1.a	Analiza macrostructurală	150	
	4.2.4.1.b	Analiza fazică a acoperirilor și a substraturilor prin difracția radiatiilor X	150	

	4.2.4.2	Estimarea /cuantificarea caracteristicilor funcționale ale acoperirilor PSZ	153	28
	5.2.4.2. a	Măsurarea rugozității acoperirilor PSZ	153	28
	5.2.4.2. b	Încercarea la uzare a acoperirilor PSZ	161	29
	5.2.4.2. c	Estimarea efectului de barieră termică al acoperirilor PSZ prin măsurări de	164	30
		difuzivitate termică		
5		CONCLUZII	167	31
	5.1	Concluzii generale	167	31
	5.2	Contribuții personale și originale	169	34
	5.3	Perspective de dezvoltare ulterioară	170	35
			1	

Cuvinte cheie: acoperiri vitro-ceramice, email refractar, microcompozit, efect complex de barieră termică, incertitudine, omogenitate chimică, caracteristici funcționale (refractaritate, aderență, rugozitate, rezistență la uraze, difuzivitate termică, șoc termic), auto-reparare (self-healing).

Mulțumiri

Pe parcursul studiilor doctorale am avut onoarea de a colabora cu oameni cu însușiri profesionale și umane de excepție, colaborare care a fost hotărâtoare în elaborarea și definitivarea prezentei teze.

Cu acest prilej doresc să-i adresez cu tot respectul, mulțumirile mele domnului Prof. dr. ing. Mihai Ovidiu Cojocaru, pentru onoarea pe care mi-a făcut-o ca și coordonator științific al lucrării.

Mulțumesc domnului Conf. Dr. Dan Gheorghe pentru sprijinul acordat pe parcursul desfășurării activității mele ca și cadru didactic dar și pentru sfaturile și încurajările oferite cu generozitate.

De asemenea, doresc să mulțumesc domnului Sl, dr. Cătălin Sfăt pentru îndrumarea și sfaturile științifice prețioase și pentru încurajările oferite, care au contribuit semnificativ atât la definitivarea tezei cât și la acumularea unor cunoștințe, care mi-au fost și îmi vor fi de folos pe parcursul evoluției mele științifice.

Mulțumesc, de asemenea , domnului Conf. dr. ing. Mihai Brânzei pentru punerea la dispoziție a echipamentelor, dar și a îndrumărilor oferite, care au contribuit semnificativ la finalizarea acestei teze.

Pe parcursul stagiului doctoral, la formarea mea profesională au contribuit, de asemenea, o serie de oameni deosebiți respectiv, membrii colectivului didactic din cadrul departamentului de Știința și Ingineria Materialelor, cărora doresc să le mulțumesc atât pentru înțelegerea acordată cât și pentru ajutorul oferit, fără de care mi-ar fi fost mult mai greu în această perioadă extrem de importantă pentru mine.

Alese gânduri de mulțumire și recunoștință se îndreaptă către domnul Prof. dr. ing. Ion Pencea, care prin numeroasele și îndelungatele discuții referitoare la temele abordate în prezenta teză, s-a constituit în principalul sprijin profesional și uman, atât pentru elaborarea și finalizarea tezei cât și pentru formarea mea didactică și științifică. Colaborarea cu domnul Prof. dr. ing. Ion Pencea s-a constituit într-o adevărată lecție de viață, care m-a ajutat în reformarea mea ca om, mai bun, mai perseverent și dornic de a excela în domeniul ales.

Și nu în ultimul rând, mulțumesc familiei mele pentru atenția și dragostea oferite, adevărat suport necondiționat pentru implicarea mea totală în activitățile aferente realizării acestei teze.

CAPITOLUL 1

INTRODUCERE

Practica arată că se impune creșterea randamentelor motoarelor care funcționează pe bază de caustobiolote din două motive esențiale:

1) protejarea resurselor de conbustibili caustobiolitici;

2) reducerea poluării mediului ca urmare a arderii caustobiolitelor care generează gaze poluante (CO₂, CO, NOx, SOx etc).

Atât în domeniul motoarelor cu ardere internă dar mai ales în industria aeronautică se constată o tendintă de cresterea continuă a puterii turbo-motoarelor ceea ce se poate realiza eficient prin creșterea temperaturii gazelor în motor. Astfel, creșterea temperaturii gazelor la intrarea în turbină de la 900 °C până la 1250 °C poate genera o creștere cu 30% a puterii motorului. Din acest motiv, motoarele turboreactoare se confecționează din materiale metalice rezistente la temperaturi înalte, respectiv din superaliaje. Dintre acestea, superaliajele cu bază Ni au cele mai bune performanțe, respectiv temperatură de topire ridicată, rezistență mecanică mare (rezistență la tracțiune, rezistență la fluaj, rezistență la oboseală), ductilitate bună, duritate și rezistență la coroziune la temperaturi ridicate [1,2]. Componentele turbo-motoarelor operează în medii agresive, respectiv sunt supuse la: oxidare, coroziune la cald, eroziune, sulfurare, clorurare etc.[1-3]. În prezent singura solutie de creștere a temperaturii gazelor în motoare este protejarea termică a pieselor care sunt în contact cu gazele respective prin acoperiri de tip barieră termică, respectiv care reduc expunerea termică a superliajului dar care au și alte funcții precum, protejarea împotriva coroziunii și eroziunii la cald (hot corrosion and erosion), protejarea la șoc termic, protejarea la uzare etc. Avantajul major al utilizării acoperirilor constă în faptul că partea masivă a piesei poate fi executată dintr-un material ieftin, acolo unde este posibil, iar partea exterioară care dă valoare piesei poate fi realizată prin aplicarea unui strat subțire care înnobilează piesa.

În cadrul tezei au fost abordate acoperirile destinate metalelor care lucrează la temperaturi înalte, în special pentru turbomotoare montate pe avioane sau în stații de pompare a gazelor naturale, dar care pot să își găsească aplicații și în alte domenii precum industria auto etc.

Acoperirile vitro-ceramice multifuncționale, denumite în mod tradițional emailuri, reprezintă un domeniu emergent în care au loc cercetări teoretice și experimentale semnificative. Prima acoperire multifunctionala cu efect de bariera termică a fost realizata din email refractar in anii 1950. Acoperirile cu email refractar s-au utilizat de-a lungul timpului la motoarele turboreactoare (MIG 21, MIG 23, IAR 93, IAR 99) dar au intrat într-un con de umbră datorită dezvoltării acoperirilor ceramice (PSZ-Partialy Stabilised Zirconia) și difuzive (aluminide). Dezvoltarea emailurilor refractare microcompozite și nanocompozite a arătat că performanțele acestor noi tipuri de emailuri sunt comparabile cu acelea ale acoperirilor PSZ și se obțin cu costuri mult mai mici. În anumite privințe, precum rezistența la coroziune, emailurile sunt superioare acoperirilor PSZ sau aluminidelor. Din aceste motive se constată o reactualizarea a acoperirilor cu email, respectiv pubicațiile pe această temă atestă emergența emailurilor micro- și nano-compozite. În cadrul **a**coperirilor **m**ultifuncționale cu **e**fect de barieră termică (AMFEBT), acoperirile vitro-ceramice (emailurile refractare) se remarcă prin cel mai mare raport performanțe/cost, însă pe de altă parte performanțele funcționale ale acestora sunt inferioare în raport cu cele ale acoperirilor ceramice cât și a unor acoperiri

difuzive. Pentru a beneficia de costurile reduse ale acoperirilor vitro-ceramice se fac cercetări semnificative pe plan internațional pentru găsirea unor soluții de îmbunătățire a performanțelor funcționale ale acestui tip de AMFEBT.

Realizarea unui email multifuncțional cu efect de barieră termică incumbă 3 activități de cercetare principale:

1. fundamentarea direcției de cercetare și a metodelor de estimare a rezultatelor obtenabile;

2. proiectarea, realizarea la scară de laborator și implemetarea tehnologiei, respectiv producerea de acoperiri cu performanțe cât mai apropiate de obiectivul propus;

3. caracterizarea/testarea produsului în vederea optimizării tehnologiei și în final în vederea validării rezultatelor.

Principalul obiectiv ale tezei constă în fundamentarea științifică și identificarea de soluții optime de realizare a AMFEBT. În acest sens, s-au realizat studii pentru stabilirea unor soluții de obținere a acoperirilor cât și pentru fundamentarea științifică și identificarea de soluții optime pentru investigarea factorilor care determină caracteristicile funcționale ale acestor acoperiri. În acest sens, s-a considerat ca reprezentative următoarele caracteristicile funcționale sau de performanță ale EMFEBT :

i. fizico-mecanice (aderența, rezistența la uzură, rugozitatea)

ii. termice (rezistența la șoc termic, efectul de barieră termică, coeficientul de dilatare termica)

Teza prezintă modul de obținere a emailului microcompozit refractar cu 40% SiO₂, denumit EMC40, rezultatele investigațiilor MO, SEM-EDS și analizelor DRX; XRFS, SDAR-OES precum și rezultatele incercărilor de aderență, uzură, rugozitate, șoc termic și bariera termică. Pentru a avea un control al rezultatelor obținute pe EMC40 s-au efectuat încercări pe acoperiri ceramice PSZ reprezentative.

Contribuțiile semnificative ale tezei sunt:

1. proiectarea bugeului de încercări pentru obținerea unei caracterizări, pe cât posibil holistice a acoperirilor investigate

2. contribuții teoretice privind dezvoltarea sau imbunătățirea metodelor de încercare a acoperirilor studiate (ex. concept nou de EBT, rafinarea rezultatelor XRFS, analiza omogenității chimice)

3. obținerea unui email refractar de concepție proprie EMC40

4. caracterizarea holistică a EMC40 și a unor acoperiri ceramice de referință pentru aplicațiile aeronautice.

Rezultatele testelor efectuare pe EMC40 confirmă viabilitatea emailurilor microcompozite pentru aplicații industriale însă se impun cercetări suplimentare pentru găsirea soluțiilor de creștere a rezistenței la șoc termic și micșorarea rugozității.

Cel mai important rezultat al tezei constă în descoperirea efectului de "self-healing" la acoperirea EMC40 bazat pe transformări spinelice de tip NiCr₂O₄ și NiAl₂O₄. Fundamentarea acestei descoperiri necesită cercetări suplimentare care să confirme sau să infirme cu certitudine această ipoteză. Iar dacă se confirmă, atunci trebuie găsită calea de exploatare adecvată a acestui efect.

STADIUL ACTUAL AL ACOPERIRILOR MULTIFUNCȚIONALE PENTRU MOTOARE TURBOREACTOARE ȘI APLICAȚII CONEXE

2.1. Considerații generale

Superaliajele sunt folosite, în principal, pentru aplicații la temperaturi ridicate în medii care conțin specii corozive, cum ar fi sulf, compuși cu clor sau carbon, vapori de apă, săruri ale metalelor alcaline și alcalino-pământoase sau cenuși care conțin [9-25]. La temperaturi ridicate, astfel de compuși provoacă o gamă largă de tipuri de atac chimic la majoritatea aliajelor metalice, cum ar fi oxidarea, carburizarea, sulfizarea, coroziunea la cald sau o combinație de mecanisme diferite [11,12]. În acest context, aliajele utilizate pentru construcția motoarelor sunt împinse către limita termică aplicabilă acestora chiar și în ceea ce privește proprietățile mecanice, cum ar fi rezistență la oboseala, rezistență la tracțiune și rezistentă la fluaj [17]. Singura modalitate de a mari randamentele si puterile motoarelor turboreactoare este de a aplica acoperiri speciale pentru temperaturi ridicate pentru a face față atmosferelor corozive la temperaturi ridicate și a face posibile procese care nu ar putea fi operate în mod eficient și fiabil fără astfel de acoperiri. Acoperirile pentru protecție la temperaturi mari (High Temperature Coatings-HTC) indiferent de tip si substrat sunt utilizate pentru a proteja superaliajul la coroziune și la alți factori activați termic [18-26]. Acoperirile HTC se clasifica după natura lor in acoperiri metalice, acoperiri metalo-ceramice si acoperiri ceramice (cristalizate (PSZ), amorfizate sau vitro-ceramice și compozite

ceramice) [18, 22]. Acoperirile metalice si metalo-ceramice sunt folosite ca acoperiri protectoare impotriva coroziunii la cald, impotriva oxidarii si impotriva eroziunii si mai puțin pentru protectie termică (șoc termic, bariera termica-TBC (Thermal Barrier Coatings)

Acoperirile HTC cu statut industrial utilizate in aviatie si în industria energetica sunt de 3 tipuri: **difuzive, metalice (non-difuzive) și ceramice** (fig. 2.2) [18].



Fig. 2.2. Reprezentări schematice ale celor trei tipuri diferite de acoperiri utilizate pentru aplicații la temperaturi ridicate:a) difuzive; b) metalice; c) ceramice [18]

În majoritatea aplicațiilor protecția la temperaturi mari constă din două acoperiri suprapuse i.e. un strat de legătură/acroșaj (bond coat) în combinație cu un strat ceramic pentru a forma un sistem de acoperire cu efect de barieră termică.

2.2. Stadiul actual al acoperirilor difuzive

La sfârșitul anilor 1960, aluminizarea a fost aplicată pentru protecția turbinelor cu gazele turbomotoarelor [18-36]. Acoperirile create prin difuzia aluminiului sunt acum utilizate în mod frecvent pentru protecția pieselor turbinelor cu gaz pentru a le spori rezistența la oxidarea la temperaturi ridicate și la coroziune.

În anii 70, procesul de aluminizare a aliajelor cu bază nichel a devenit uzual, mai ales în industria aeronautică. În prezent se consideră că aproximativ 80% dintre piesele din aliaje bază Ni sunt aluminizate/cementate prin împachetare [21].

Performanțele acoperirilor în general și ale straturilor difuzive, aluminide în special, se evaluează pe baza următoarelor caracteristici funcționale:

- 1. Grosime 10-100 μm [22, 41,42]
- 2. Duritate
- 3. Modul de elasticitate
- 4. Coefficient termic de expansiune α , $(10^{-6} \cdot K^{-1})$:
- 5. Conductivitate termică (W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}) sau difuzivitate termică (cm²/s) care estimează TBC
- 6. Refractaritate-temperatura maximă de lucru
- 7. Rezistență la șoc termic-numărul maxim de cicluri care nu afectează semnificativ integritatea acoperirii și funcționalitatea sa ca TBC,
- 8. Rezistență la coroziune,
- 9. Rezistență la eroziune/uzură abrazivă
- 10. Rugozitate
- 11. $pret/cost per cm^2 etc$

Pentru îmbunătățirea caracteristicilor 1-7 se efectuează investigații MO, SEM-EDS, XRD, spectrometrie elementală (XRFS, GDS etc) pentru descoperirea, înțelegerea și exploatarea mecanismelor fizico-chimice care conferă caracteristicile respective unei acoperiri.

În cazul aluminidelor au putut fi obținute următoarele informații și date:

- Coeficient termic de expansiune α , $(10^{-6} \cdot K^{-1})$: 10-18 [22]
- ➢ Refractaritate>1200 °C [22, 40]
- Rezistență la șoc termic 200 cicluri la 1100 °C [22]
- Rezistență la oxidare: 1000h la 1200 °C pentru aluminide modificate cu Pt [40]

Tendința în domeniul acoperirilor difuzive este de a descoperi elemente reactive Hf, Eu, Dy, Pt care să fie co-difuzate împreună cu Al pentru îmbunătățirea performanțelor, în principal refractaritatea și rezistența la șoc termic.

2.3 Acoperiri non-difuzive (Overlay coatings)

Deși aceste acoperiri permit o gamă largă de compoziții, aproape toate sistemele pentru super-aliaje se bazează pe o compoziție generală MCrAlY cu M = Co sau Ni sau un amestec din acestea, aluminiu, crom și un element din grupul elementelor reactive cum ar fi Ytriu [18]. Comparativ cu acoperirile de difuzie, acoperirile MAlCrY au performanțe mai bune dar producerea acoperirilor MAlCrY este mult mai scumpă. [18, 41, 46]. Acoperirile MAlCrY se folosesc in general ca straturi de acroșaj pentru acoperirile ceramice si mai puțin ca acoperiri *de-sine* stătătoare. În cadrul sistemelor TBC acoperirea MAlCrY îndeplineste 2 funcții: 1) acomodeaza coeficienții de dilatare termica ai substratului si ai ceramicii; 2) blocheaza patrunderea gazelor corozive catre substrat. Din aceste motive acoperirile MAlCrY au coeficienții de dilatare termică de 10 --15 × 10⁻⁶ °C⁻¹ [18, 42]. Nu au fost identificate valori pentru conductivitatea termică (λ), difuzivitatea termică (α) sau alte caracteristici funcționale.

2.4. Acoperiri ceramice

Acoperirile TBC sunt acoperiri multifuncționale deoarece sunt utilizate pentru a reduce fluxul de căldură în substrat, pentru a reduce coroziunea și oxidare și pentru a proteja superaliajul împotriva înmuierii termice și a fluajului accelerat. [18, 47]. Acoperirea

statoarelor turbinelor cu gaz de la turbomotoare reprezintă principala aplicare a acestor sisteme. Sistemele TBC moderne micșorează temperaturile la nivelul super-aliajului cu până la 200 °C, [18]. Toate sistemele clasice TBC, care au fost dezvoltate și îmbunătățite în ultimii 30 de ani, se bazează pe zirconie parțial stabilizată ca strat superior de ceramică [48,49]. Zirconia a fost aleasă datorită conductivității termice scăzute concomitent cu un coeficient de dilatare termică destul de ridicat, mai apropiat de metale decât cel al majorității ceramicilor

2.5. Acoperiri vitro-ceramice/emailuri refractare

Emailurile vitroase sunt definite ca straturi care au compoziții anorganice, oxidice care aderă la metale prin fuziune și le protejează împotriva factorilor corozivi [64]. În ultimii ani, cerințele utilizatorilor finali (end users) au dictat necesitatea unor materiale speciale de acoperire cu proprietăți superioare celor prezentate de emailurile convenționale [65].

2.6 Tendințe actuale în domeniul emailurilor vitro-ceramice pentru aplicații în aviație și industria energetică

Emailurile vitro-ceramice dezvoltate pana la nivelul anilor 2010 pentru care s-au raportat date [26-41, 61-66] au refractaritati de 900-1000 °C, rezistențe mari la șoc termic daca se incalzesc la 800-900 °C (sute de cicluri fara modificari observabile vizual). Exista date care atesta refractaritati si rezistente la soc termic de 1100 °C sau 1200 °C. 100-200 cicluri obtinute pe emailuri speciale micro sau nanocompozite testate in laborator [68-70]. Tinta –detectata printre randuri-este un email cu o refractaritate de minimum 1200 °C si o rezistennță la șoc termic la 1200 °C de peste 1000 cicluri.

Zucchelli & all [2] au raportat efectul de auto-reparare (Self-Healing Effect-SHE) al acoperirii de email. Efectul de auto-vindecare a fost obținut prin adăugarea de alumină nanometrică în barbotină. Acest efect deschide o eră nouă pentru toate acoperirile cu rol protector pentru materialele care lucrează la temperaturi ridicate.

Faptul ca acoperirile SHE reprezintă viitorul in domeniu TBC este susținut si de Proiectul SAMBA, ID: 309849, care s-a derulat la nivel UE in perioada 2013-03-01 -:-2017-02-28. **Obiectivul proiectului** a fost *crearea unei noi acoperiri TBC cu efect SHE pentru turbine și alte structuri supuse la temperaturi mari în scopul prelungirii semnificative a duratei lor de viață*.

Acoperirile TBC vor fi din ce în ce mai mult utilizate în aplicații auto pentru a mări randamentul motoarelor cu ardere internă prin cresterea temperaturii gazelor în cilindri cat si pentru reducerea poluarii prin creșterea temperaturii gazelor de ardere care ajung la catalizator [67]. Aplicațiile specificate dar si alte multe aplicații ale acoperirilor TBC fac să creasca cerere de piața a acestora la nivel mondial (Fig. 2.17) [67].



Fig. 2.17. Distribuția regionala tendințelor pieței acoperirilor TBC

Pe baza celor mentionate in acest capitol se poate concluziona ca acoperirile TBC reprezinta un subiect de cercetare de importanță deosebită și cu piață de desfacere remarcabilă.

CAPITOLUL 3

METODICA DE CERCETARE

Dezvoltarea de acoperiri TBC eficiente implică atât conceperea de compoziții și procedee de obținere noi sau îmbunătățite cat și metode de estimare cît mai exactă a performanțelor acestora. Literatura de specialitate consultata arata ca pentru caracterizarea acoperirilor TBC se folosesc doua categorii de metode, respectiv **metode de cuantificare a caracteristicilor funcționale** (refractaritate, rezistență la șoc termic, rugozitate, rezistență la uzură, rezistență la coroziune, aderență, efect de barieră termică (EBT)) și **metode suport sau de fundamentare** a performanțelor/caracteristicilor funcționale precum: microscopie optica (MO), microscopie elecronică (SEM, TEM) cu corolarul lor EDS (EDAX), difracție cu radiații X (XRD), spectrometrie analitică XRFS, GDS, XPS, SDAR-OES.

Pentru a asigura necesarul de informație privind fundamentarea caracteristicilor funcționale ale EMC40 s-a constituit *un buget de metode parcimonios ținînd cont de necesarul de informație și de accesul la infrastructura de cercetare din SIM-UPB, UPB și SC INCAS SA*. În Tabelul 3.1 este prezentat sintetic bugetul de metode utilizat pentru realizarea tezei, măsuranzii, stadiul metodei la nivel mondial și dezvoltările necesare.

	D :				<u> </u>
Nr crt.	Denumire metodă	Acroni m	Informații obtenabile	Dezvoltări teoretice și tehnice necesare pentru realizarea tezei	Grad de importan ță (AN, C, PFS)**
1	Microscopie Optică Stereo	MOS	Morfologie globală a sistemului A/S*. Evidențiere defecte tipice (fish scale, blisters etc)	Nu e cazul	AN
2	Microscopie Optică Calitativă și Cantitativă	MOC	Măsurarea grosimii acoperirii. Observarea interfeței la măriri <1500x. Mărime de grăunte. Stare incluzionară	Nu e cazul	С
3	Microscopie electronică cu baleiaj și analiza elementală	SEM- EDS	Morfologie acoperire la măriri 100—50000x. Măsurarea grosimii acoperirii. Dimensiuni ale particulelor si ale filmelor si naturile lor la interfata. Distributii de elemente in strat si la interfata	Nu e cazul	AN
4	Spectrometrie de fluorescență cu radiații X	XRFS	Măsurarea compoziției elementale a precursorilor si a acoperirilor	Îmbunătățirea exactității atât in modul element cat mai ales pentru modul <i>bond</i> i.e. estimare fracțiilor oxidice	AN
5	Spectrometrie de emisie optica cu	SDAR- OES	Măsurarea compoziției substratului si subsecvent a omogenității chimice	Dezvoltarea unei metode de cuantificare a omogenității chimice a	AN

Tabel 3.1. Bugetul de metode abordate în teză și stadiul lor

	excitatie prin			substratului	
	electrică în				
	argon				
6	Difractometri	XRD	Măsurarea compoziției	Dezvoltarea unei metode	AN
	e cu radiații		fazice a acoperirilor si a	de cuantificare a	
	Х		straturilor de oxizi	compoziției fazice	
8	Rugozimetrie	R	Măsurarea rugozității	Dezvoltarea unei metode	С
				de cuantificare si corelare	
				a parametrilor de	
				rugozitate	
9	Rezistența la	WR	Masurarea rezistentei la	Cuantificarea rezistentei	AN
	abraziune		abraziune	la micro-abraziune	
10	Scratch test	ST	Măsurarea aderenței A la	Optimizare model de	C/PFS
			S	cuantificare	
11	Difuzimetrie	TBE	Estimarea EBT	Model fenomenologic si	AN
	termică			fizico-matematic	
12	Rezistența la	RST	Măsurarea rezistentei la	Definire măsurand si	AN
	șoc termic		soc termic	optimizare	
13	Refractaritate	R	Măsurarea rezistentei la	Nu e cazul	С
			expunere la temperaturi		
			I I I I I I I I I I I I I I I I I I I		

*A/S –system Acoperire –Substrat, **AN -absolut necesar, C-critic, PFS-poate fi suplinit prin alte încercări

Emailurile refractare pe baza de SiO₂ sunt materiale vitro-ceramice, respectiv sunt materiale mezomorfe din punct de vedere structural, respectiv SiO₄⁻ formează o rețea ordonată de tetraedrii care genereaza silicea cristalină iar aditivii B, Ba etc sunt factori perturbatori care distrug ordinea la distanță și generează fracția amorfă conferind natura vitro-ceramică a acoperirii. In plus, s-a demonstrat că la interfața email-metal se formează întotdeauna un strat intermediar cu grosime de ordinul micrometrilor (1-3 μ m) care are natură diferită si care conferă adereța strat-substrat și implicit determină majoritatea caracteristicilor funcționale ale emailului. (Fig. 3.1.)



Fig. 3.1. Imagine SEM a stratului intermediar și distribuțiile elementale ale sistemul EMC40-EI868 (Ni, Cr, W, O, Si) ale probelor martor și expuse la 800 °C și 900 °C [33]

Astfel, acomodarea coeficienților de dilatare termică între email și superaliaj/oțel este făcută prin intermediul stratului intermediar. În aceste condiții nu are sens să se măsoare coeficientul de dilatare termică al emailului și al substratului ci trebuie cunoscut gradientul coeficientului de dilatare din stratul intermediar cât și toate caracteristicile relevante ale acestui strat i.e. compoziție, morfologie, distribuție de elemente și de faze, difuzivitate termică etc. De asemenea, măsurarea aderenței este întrucâtva inexactă atâta timp cât se măsoară forța de penetrare a stylus-ului în suprafața emailului. Aceste aspecte formează noi direcții de cercetare în domeniu.

CAPITOLUL 4

REZULTATE OBȚINUTE

Așa cum s-a arătat anterior, teza are ca obiectiv prioritar caracterizarea holistică cât mai exactă a noului email micro-compozit și identificarea de soluții privind îmbunătățirea performanțelor acestui tip de email a.î. să concureze acoperirile PSZ. Pentru caracterizarea exactă (acuratețe și precizie) a trebuit să se îmbunătățească calitatea rezultatelor XRFS, să se introducă încercarea de omogenitate chimică și optimizarea metodei de estimare a conformitații chimice. Subsecvent, bugetul de metode de caracterizare, convenționale și îmbunătățite, a fost implementat pentru probele martor și probele încercate la refractaritate ți șoc termic. Ca urmare, teza cuprinde rezulate teoretice (subcapitolul 4.1) și rezultate experimentale (subcapitolul 4.2) care vor fi prezentate succint în cele ce urmează.

4.1. DEZVOLTAREA DE METODE PENTRU ÎMBUNĂTĂȚIRE CARACTERIZĂRII MATERIALELOR UTILIZATE ÎN CADRUL TEZEI

4.1.1. Dezvoltări teoretice privind îmbunătățirea performanțelor analitice ale spectrometrului XEPOS pentru analiza elementală și oxidică

Echipamentul XEPOS dispune de programe analitice care, în principiu, facilitează analiza matricilor nestandardizate (Turboquant Pellet, Turboquant Powder, Turboquant Liquid, Fundamental Parameters) dar s-a constatat că, de multe ori, rezultatele analitice sunt dubitabile. Constatarea este relativ simplă atâta timp cât suma concentrațiilor elementelor dozate, fie depășește cu mult 100% (exemplu 160%), fie este sub 100% (exemplu 72%). Pentru corectarea acestui neajuns s-a realizat un algoritm de rafinare/corectare a concentrațiilor cât și o metodă inovativă de estimare a incertitudinii de măsurare a rezultatelor încercărilor analitice XRFS.

4.1.1.2. Ajustarea concentrațiilor

Pentru ajustarea concentrațiilor elementale primare și aducerea lor la suma de 100% s-a recurs la metoda celor mai mici patrate, respectiv sumei S i se impune condiția să fie minimă în raport cu valorile x_i , $i=1 \div n+1$:

$$S = \sum_{i=1}^{n+1} (x_i - c_i)^2 = minim$$
(4.3)

în care, c_i, $i = 1 \div n$ sunt concentrațiile masice măsurate, xi, $i = 1 \div n$ sunt concentrațiile masice ajustate:

Valorile concentrațiilor ajustate x_i se obțin rezolvând sistemul liniar de n ecuații cu n necunoscute:

$$\begin{cases} 2x_1 & x_2 & \dots x_n = b_1 \\ x_1 & 2x_2 & \dots x_n = b_2 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ x_1 & x_2 & \dots 2x_n = b_n \end{cases}$$
(4.8)

În care $c_i - c_{n+1} + 100 = b_i, i = 1 \div n$

Soluția sistemului este:

$$x_i = c_i + \frac{100 - S_c}{n+1}, \quad i = 1 \div n + 1$$
 (4.20)

 $\hat{\mathbf{n}} \text{ care } Sc = (c_1 + c_2 + \dots + c_n)$

4.1.1.3. Metoda inovativă de estimare a incertitudinii de măsurare a rezultatelor încercărilor analitice XRFS

Motto

" Dacă nu cunoașteți incertitudinea măsurării, nu efectuați măsurarea!" [142]

În domeniul analizei elementale, sunt cunoscute mai multe abordări pentru evaluarea incertitudinii de măsurare:

- pe baza principiilor generale ale GUM denumită metoda "bottom-up" [143]
- modelare teoretică a măsurandului pe baza unei distribuții teoretice determinate a priori;
- stabilirea distribuției teoretice pe baza rezultatelor empirice si validare metodei in laborator;
- estimarea IM pe baza datelor obținute într-o rundă de comparări interlaboratoare si validare pe baza datelor generale ale comparării interlaboratoare

In cazul metodei "bottom-up" [143], incertitudinea compusă a concentrației unui element măsurat prin încercări XRFS (ED, WD) se calculează cu relația:

$$u_c^2 = u_1^2 + u_2^2 + \dots + u_n^2 \tag{4.26}$$

în care u_c este incertitudinea combinată, u_i – contribuția individuală a factorului i_i (i=1-n).

Această relație este valabilă dacă se cunosc contribușiile factorilor bugetului de incertitudine ceea ce implică cunoașterea funcției asociate măsurandului, respectiv concentrației masice C:

$$C = f(co; x_1, x_2, \dots, x_j, \dots, x_n)$$
(4.27)

în care C este concentrația măsurată a unui element, c_0 este valoarea reală a lui C și $x_{j(j=1-n)}$ sunt valorile celorlalte mărimi de intrare care influențează rezultatul.

Pe baza funcției de măsurare se calculeaza vloarea uc:

$$u_c^2 = \left(\frac{\partial f}{\partial x_1}\right)^2 * u_1^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2}\right)^2 * u_2^2 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial x_n}\right)^2 * u_n^2$$
(4.28)

unde u_j^2 este incertitudinea atribuită variabilei X_j (j=1-:-n) și $(\frac{\partial f}{\partial x_j})^2$ este coeficientul de sensibilitate al factorului de influență X_j

Utilizarea ecuației (4.26) presupune că $\frac{\partial f}{\partial x_j} = \pm 1$ pentru j=1-n, însă nu exista dovezi care să susțină această ipoteză. Relația (4.26) poate fi aplicată pentru estimarea EIM doar dacă:

$$C = C_0 + a_1 * X_1 + \dots + a_n * X_n$$
(4.29)

în care $a_i=\pm 1$, pentru i=1-n

Argumentele anterioare arata ca metoda "bottom-up" nu este adecvată pentru estimarea IM a încercarii XRFS. Pe cale de consecința se aplică metoda "top down" care estimeaza IM prin masurari repetate ale c pe materiale de referință certificate (MRC)-uri, respectiv se estimează IM **asociată trasabilității procesului de măsurare:**

$$u_{trac} = \sqrt{u_{CRM}^2 + \frac{s_{CRM}^2}{n}} \tag{4.34.b}$$

Incertitudinea standard compusă u_c cuprinde incertitudinea aferentă trasabilității și cea datorată procedurii analitice respectiv:

$$u_{c} = \sqrt{u_{trac}^{2} + u_{proc}^{2}} = \sqrt{u_{CRM}^{2} + \frac{s_{CRM}^{2}}{n} + s_{m}^{2}}$$
(4.36)

În cazul în care se consideră că distribuția de probabilitate a măsurandului este normală atunci se poate calcula incertitudinea extinsă cu un nivel de încredere de 95% cu un factor de extindere k=2, respectiv:

$$U(95\%) = 2^* u_c \tag{4.37}$$

Dacă nu se cunoaște distribuția de probabilitate a măsurandului atunci rel.(4.37) nu este valabilă și se impune stabilirea naturii distribuției de probabilitate a măsurandului, care poate fi uniformă, triunghiulară, Poisson etc.[77].

Concluzii:

- Estimarea IM cu metoda "top-down" este mai uşor de aplicat şi mai eficientă decât metoda "bottom-up", careia ii este foarte greu de justificat adecvarea la scop.
- Metoda "top-down" este validată la nivel internațional pentru spectrometria SDAR-OES [150]

4.1.2. Metodă de estimare a omogenității chimice a substraturilor metalice

Omogenitatea unui material (piesă, produs) reprezintă proprietatea acestuia de a avea valori ale unei caracteristici (structură, rugozitate, concentrație, etc) cuprinse intre limitele de toleranță indiferent de locul de măsurare. Dacă se pune problema omogenității chimice a unui produs masiv atunci din punct de vedere matematic, omogenitatea este dată de relația:

$$co-U \leq c(x,y,z) \leq co+U \tag{4.38}$$

în care co este concentrația de referință iar U este toleranța admisă.

Omogenitatea unui material este foarte importanta din punct de vedere practic deoarece zonele de neomogeniatte cu caracteristici inferioare reprezintă zone de risc pentru amorsarea deteriorarii piesei. Astfel, estimarea omogentății (chimice, structurale, rugozitate etc) este o componenta importantă a sistemului de asigurare a calitatii unui produs.

Evaluarea omogenității conform rel. (4.38) implică și o estimare de conformitate care se realizează conform schemei din Fig. 4.5. Astfel, fără a cunoaște IM (U) nu se poate face o estimare adecvată a conformității omogenității de orice tip.



Fig. 4.5. Zonele de acceptare și pentru valoarea unei concentrații (U este banda de siguranță-guard band)

Luând în considerare caracteristici chimice (Masa care furnizează Informația Spectrală) și spațiale (aria de investigare) și recomandările standardului ASTM 826-14, este rezonabil să se considere că încercarea spectrochimică SDAR-OES este adecvată la scop, respectiv testarea omogenității chimice a substatului metalic al acoperirilor AMFEBT.

Faptul că există un standard pentru controlul omogenitatii chimice a unor materiale pulverulente si masive arata importanta omogenitatii chimice pentru aplicatii sensibile cum sunt MRC-urile, produsele pentru aviatie, etc.

4.1.3. Modelarea și simularea efectului de bariera termică în regim staționar

Cel mai important rol al emailului refractar utilizat ca acoperire multifuncțională în domeniul motoarelor turboreactoare este acela de a facilita creșterea temperaturii de lucru a motorului bazat pe EBT, respectiv pe diferența dintre temperatura la suprafața piesei în cazul în care nu este protejată cu email și cea care rezultă în urma acoperirii acesteia (Figua 4.9). Din acest motiv, estimarea teoretică a efectului de barieră termică este un demers obligatoriu în cazul cercetărilor privind dezvoltarea de acoperiri de tip TBC cu EBT cât mai mare.



Fig. 4.9. Reprezentare schematică a transferului termic prin peretele unei camere de ardere: a) fără strat de email; b) cu strat de email

În această accepțiune EBT poate fi definit ca diferența dintre temperatura la care este expus materialul camerei fără protecție (T_1) și temperatura la nivelul interfeței email-metal (Ti) (Fig. 4.9) ceea ce este echivalent cu diferența dintre temperaturile la suprafața acoperirii (emailului), respectiv:

$$EBT=T_1-T_i \tag{4.52}$$

Practica arată că un motor turboreactor atingerea stadiul staționar de transfer termic in 1-2 s. Această constatare face negijabilă estimarea EBT în regim dinamic.

Pentru a conferi o anvergură corectă conceptului de barieră termică trebuie ca mărimea EBT să fie definită ca o mărime bidimensională (2D) formată din componenta termică dată de rel. (4.52) și de componenta calorică dată de rel.(4.).

$$EBT_C = \frac{\dot{q_1} - \dot{q_2}}{\dot{q_1}}$$

În care $\dot{q_1}$ este fluxul termic unitar prin aliajul neacoperit și $\dot{q_2}$ este fluxul termic unitar prin aliajul acoperit

În aceasta accepțiune se propune definirea efectului complex de barieră termică (ECBT) sub forma:

$$ECBT = [EBT_T; EBT_C]$$
(4.79)

Aplicand legile Fourier ale propagarii caldurii s-au calculat expresiile componentelor ECBT pentru o acoperire cu grosimea x2, conductivitatea termică $\lambda 2$ aplicată pe un substrat cu grosimea x1, conductivitatea termică $\lambda 1$ care are un coeficient de transfer termic α catre fața rece, respectiv:

$$EBT_T = T_1 - T_i = \frac{\gamma_2(T_1 - T_o)}{1 + \gamma_1 + \gamma_2}$$
(4.80)

$$EBT_{C} = \frac{\dot{q}_{1} - \dot{q}_{2}}{\dot{q}_{1}} = \frac{\gamma_{2}}{1 + \gamma_{1} + \gamma_{2}}$$
(4.81)
În care $\gamma_{2} = \frac{\lambda_{2}}{\alpha * x_{2}}$, $\gamma_{1} = \frac{\lambda_{1}}{\alpha * x_{1}}$

4.1.3.4. Simularea ECBT

Rezultatele teoretice de mai sus sunt aplicate pentru studiul ECBT în funcție de conductivitatea termică a emailului λ_2 , care pentru un email industrial este de aproximativ 0,8 W/(mK) [26]. S-a luat în calcul următoarea configurație: temperatura gazului T₁= 1000 °C; Temperatura gazului de răcire 100 °C; un email cu grosimea de 50 µm este aplicat pe o tablă de inox cu grosimea de 2 mm. Coeficientul total de transfer tablă- gaz de răcire 680 W/m²K ; λ 1=30 W/mK și λ_2 cuprins între 0,1 și 3,0 W/mK . Dependența ECBT de λ_2 este prezentată grafic în Fig. 4.10.



Fig 4.10. Dependența ECBT în funcție de λ_2 a emailului

Pentru valoarea de referință de $\lambda_2=0.8$ W/(mK) se obține un ECBT=[36.6 K; 3.91 %]. ECBT-urile pentru $\lambda_2 > 1,0$ W/(mK) devin nesemnificative in timp ce pentru $\lambda_2 < 0.8$ W/(mK) ECBT-urile cresc aproape exponențial, respectiv dacă se obtine un email cu $\lambda_2 \approx 0.2$ W/(mK) se obține un ECBT=[130 K; 12 %] ceea ce este excelent pentru un email cu grosimea de 50 μ . Dacă se mărește grosimea emailului se măresc și efectele ECBT.

Algoritmul implementat în Excel permite simularea ECBT în funcție de toți parametrii respectiv α , λ_1 , λ_2 , T_1 , T_2 , x_1 , x_2 ceea ce este extrem de important pentru orientarea cercetărilor privind imbunătățirea ECBT pentru acoperirile cu email, respectiv pentru estimarea efectelor privind grosimea emailului, modificarea compoziției pentru scăderea λ_2 etc.

Concluzii.

O acoperire care are $\lambda_2 > 1,0$ W/(mK) nu poate fi considerată o acoperire TBC.

Emailurile trebuie sa aibă $\lambda_2 < 0.4$ pentru a fi competitive in raport cu acoperirile PSZ.

Acoperirile cu $\lambda_2 \approx 0.2$ W/(mK) ar furniza ECBT superioare care ar permite creșterea puterii motoarelor cu mai mult de 30%.

4.2. REZULTATE EXPERIMENTALE

Emailul EMC40 a fost supus unor măsurări/încercări combinate pentru a obține informații cât mai complete privind performanțele sale funcționale (rugozitate, aderență, rezistență la eroziune, refractaritate, rezistență la șoc termic, EBT) și pentru fundamentarea acestor caracteristici (XRFS, SDAR-OES, MO, MOC, SEM-EDS, XRD). Achiziția de date are scop dublu, estimarea performanțelor emailului realizat și orientarea cercetărilor viitoare pentru îmbunatatirea performanțelor acoperirilor de acest tip. Din acest motiv s-au caracterizat precursorii sistemului EMC40/EI868, sistemul realizat după fuziunea emailului și sistemele EMC40/EI868 supuse încercării la refractaritate și la șoc termic. Pentru a compara, în cunoștință de cauză, performanțele acoperirii EMC40 cu performanțele acoperirilor PSZ sau efectuat și încercări pe acoperiri PSZ reprezentative i.e. PSZ-8%Y2O3, PSZ-10%Y2O3 și PSZ-10% CeO. Rezultatele obținute sunt prezentate sinettic în cele ce urmează.

4.2.1. Caracterizarea precursorilor și obținerea acoperirilor cu email micro-compozit refractar (EMC40)



Fig. 4.11. Imagini SEM ale particulelor barbotinei a) imagine de ansamblu; b,c) detalii ale imaginii a)



Fig. 4.12. Difractograma indexată obținută pe barbotină

Element [%]	С	Si	Mn	Cr	Ni	Мо	Fe	W	Al	Ti	S	Р
EI 868 [167]	≤0,10	⊴0.80	≤0.50	23,50- 26,50	25.0 - 30.0	≤1.50	≤4.0	13.00 - 16.00	⊴0.5	0.3 - 0.7	≤0.013	≤0.013
С	0.12	0.39	0.33	23.53	25.52	1.10	2.41	14.00	0.30	0.66	0.004	0.007
STDEV	0.02	0.04	0.03	0.2	0.2	0.04	0.05	0.30	0.04	0.06	0.001	0.003
U95%	0,04	0,08	0,06	0,04	0,04	0,08	0,10	0,6	0,08	0,12	0,002	0,006

Tabel 4.5. Compoziția chimică a substratului

Analiza comparată a datelor din Tabelul 4.5 arată că aliajul EI868 nu este conform în ceea ce privește concentrația C. Insă dacă se iau in calcul incertitudinile de măsurare extinse se poate afirma, la limită, că aliajul măsurat corespunde mărcii previzionate.

Metoda dezvoltată privind estimarea omogenității chimice a substraturilor, prezentată în cadrul tezei, subcapitolul 4.1.2, a fost aplicată pentru testarea omogenității chimice a 33 de epruvete prelevate dintr-o tablă din aliaj KHN60VT(EI868) cu dimensiuni de Φ 30 mm # 2 mm. Așa cum s-a arătat în subcapitolul 4.1.2 testul de omogenitate chimică (TOC) trebuie proiectat la două niveluri respectiv, la nivel de epruvetă (probă) nivel la care TOC este considerat ca fiind de tip "in-bottle", și la nivel de lot de epruvete (piese) caz care corespunde "between bottles" sau interprobe.

Ele-ment	С	S	Si	Mn	Р	Cr	Мо	W	Fe	Cu	Ti	Al
LS ¹	≤0,10	≤0.013	≤0.80	≤0.50	≤0.013	26.50	≤1.50	16.0	≤4.0	≤0.07	0.70	≤0.5
LI ²	-	-	-	-		23.50	-	13.0	-	-	0.30	-
с	0.098	0.004	0.37	0.333	0,007	23.57	1.1	14.017	2.41	0.021	0.67	0.28
LSB ³	0.0,06	0.011	0.72	0.467	0,011	26.10	1.42	15.4	3.90	0.067	0.58	0.42
LIB ³	-	-	-	-		23.90	-	13.6	-	-	0,42	-
СС	0	1	1	1	1	0	1	1	1	1	0	1
test												

 Tabel 4.14. Rezultatele sintetice ale testului de conformitate chimică (CC)

¹*Limita superioară;* ²*Limita inferioară;* ³*Banda de acceptare.*

În urma aplicării procedurii ASTM 826-14 la lotul de 33 de piese destinate emailării s-a constatat că lotul satisface criteriile de omogenitate pentru toate elementele cu menționarea că în cazul C deși rezultatele testului "t-Student" pentru epruvetele 1, 3, 12, 13 nu trece testul totuși condițiile de omogenitate pentru elementul C sunt satisfăcute la limită așa cum se arată și în Tabelul 4.14. De asemenea, Cr si Ti nu satisfac cerințele de conformitate cu specificația de marcă.

4.2.2 Analiza comportării la refractaritate a emailului micro-compozit (EMC40)

Refractaritatea este definită ca temperatura maximă la care poate lucra un material fără să își piardă caracteristicile funcționale pe toată durata de viață proiectată. În cazul emailurilor temperatura de lucru joacă un rol esențial din 2 puncte de vedere contradictorii:

1. Se dorește ca emailul să poată lucra la temperaturi cât mai mari 1200-1500 °C;

2.Emailul este un material microcompozit în care potențialele Gibbs ale elementelor componente nu sunt în echilibru și nu pot fi în echilibru pe toată plaja de temperaturi, de la temperatura camerei până la temperatura de lucru, deoarece emailurile sunt sisteme termodinamice aflate în echilibru blocat la temperaturi mici (300-500 K).

Comportarea la refractaritate a EMC40 s-a efectuat prin expunere izotermă la 800 °C și 900 °C timp de 10 h într-un cuptor electric cu atmosferă normală de aer. În figura 4.14 sunt

prezentate imagini de microscopie optică a probelor respectiv proba martor simbolizată EMC40-M, proba expusă la 800⁰C având codul EMC40_8 și proba expusă la 900⁰C având codul EMC40_9.



Fig.4.14 Imagini de MO a secțiunii transversale a EMC40-substrat (a) proba martor EMC40-M; b) proba expusă la 800 0C; c) proba expusă la 900 0C

În urma expunerii probelor la temperaturile de 800 ^oC și 900 ^oC stratul de email își modifică grosimea respectiv se micșorează cu câțiva microni. Interfața a fost investigată prin SEM și SEM-EDS pentru a se putea observa în detaliu morfologiile obținute în urma expunerii probelor la temparatură cât și a mecanismului de creștere a stratului la interfață. Detaliile morfologice ale probei martor sunt redate în figura 4.16.



Proba martor

Proba expusă 10h la 800 ⁰ C

Proba expusă 10h la 900 ° C

Fig.4.16. Imagini SEM ale interfețelor probei martor și ale probelor încercate la refractaritate:



Fig. 4.19. Distribuțiile elementale ale sistemul EMC40-EI868 (Ni, Cr, W, O, Si) ale probelor martor si expuse la 800 °C si 900 °C [33]

4.2.2.2. Analiza modificărilor structurale prin difracție de raze X (DRX)

Încercările XRD au vizat transformările de fază din straturile MCRE care au fost induse de expunerea termică a acestora.



Fig. 4.20. Difractograme obținute pe probele martor si expuse la 800 °C si 900 °C

Rezulattele XRD(Fig.4.20) atestă în principal transformări structurale de natură spinelică.

4.2.2.3. Studiul influenței refractarității asupra aderenței emailului cu metoda "scratch test"

In Figura 4.21 sunt prezentate imagini de microscopie optică caracteristice pentru probele investigate.



Fig. 4.21. Imagini ale urmelor stylus-ului pe proba martor și pe probele tratate termic

Testele de zgâriere au arătat clar că rezistența practică de aderență a acoperirilor MCRE crește semnificativ după încălzirea izotermă în comparație cu cea a epruvetelor martor.Rezistența la aderență a arătat o îmbunătățire de aproximativ 100% atunci când cuplul MCRE / EI868 a fost încălzit la 800 ° C sau la 900 ° C timp de 10 ore.

Încercările la refractaritate au arătat ca aderență acoperirilor EMC40 crește progresiv. Astfel, s-a identificat solutia de creștere a duratei de viață a acoperirii dacă se aplică un pretratament optim al acoperirii înainte de intrarea în funcțiune.

Creșterea aderențelor acoperirilor EMC40 încălzite la 800 $^{\circ}$ C și la 900 $^{\circ}$ C timp de 10 ore se coreleayă cu transformarile spinelice din email care pot fi asociate cu efect de tip "self-healing".

4.2.3 Analiza comportării la șoc termic a emailului micro-compozit (EMC40)

Încercările la șoc termic ($\mathbf{\hat{I}}$ ŞT) s-au executat pe standul special construit la SC INCAS SA, Departamentul de Materiale pentru Aviație și au constat din 200 de cicluri de încălzire, cu durata de 5 min la temperaturi de 900 °C, 1000 °C, 1050 °C, 1100 °C, 1150 °C și răcire în jet de aer provenit dintr-un rezervor baristatat la 5 atm, timp de 3 min, timp în care epruveta ajunge la temperatura de 20 °C. Temperaturile de încălzire și răcire sunt monitorizare automat în plaja ± 1 °C. Pe masura ce duritate șocului termic crește se produce o degradare din ce în ce mai mare a emailului (Fig. 4.22). **Î**ŞT la 1150 oC reprezintă limita maxima de rezistență a EMC40.



Fig, 4.22. Imagine de ansamblu a probelor: a) EMC40_0; b) EMC40_1; c) EMC40_2; d) EMC40_3; e) EMC40_4; f) EMC40_5

Pentru toate probele din Fig 4.22 sau efectuat investigații SEM-EDS, XRFS și XRD pentru a observa efectele **Î**ȘT asupra interfeței. In figura 4.25 sunt redate imagini SEM care atestă modificarea atâta a grosimii stratului de email, cât modificări ale straturilor intermediare. Imaginile din Figurile $4.24 \div 4.29$ arată că emailul a penetrat excavațiile produse în substrat prin sablare ceea ce îi conferă aderenței acestuia o componentă mecanică semnificativă. Se poate observa ca stratul superficial al substratului a reactionat cu emailul formând un film subțire care sugereaza o diferențiere compozițională în raport cu compoziția substratului, fapt care se observă și în Figura 4.24.



Fig. 4.24 Imagini SEM ale interfeței email-substrat ale probei EMC40_0



Fig. 4.27 Imagini SEM ale interfeței email-substrat ale probei EMC40_1



Fig. 4.30 Imagini SEM ale interfeței email-substrat ale probei EMC40_2



Fig. 4.33 Imagini SEM ale interfeței email-substrat ale probei EMC40_3



Fig. 4.36 Imagini SEM ale interfeței email-substrat ale probei EMC40_4



Fig. 4.39 Imagini SEM ale interfeței email-substrat ale probei EMC40_5

Distributia elementelor de interes in interfata probelor EMC40_0_5 pot releva fenomenele de interdifuzie care ar putea contribui la creșterea aderenșei emailului. In fig 4.40 este prezentată distribuția elementelor masuarte pe proba EMC40_5 care are un statut de reprezenattivitate pentru toate probele ÎŞT.





Fig. 4.40. Analiza elementală SEM-EDS a probei EMC40-5 la interfață

4.2.3.1.c. Analiza de faze prin difracția radiațiilor X

In fig. 4.44 -4.47 sunt prezentate difractogramele reprezentative pentru probele ÎŞT, respectiv proba martor, proba inceracta la 1000oC și 1100oC. ÎŞT au condus la trecerea compusului complex BaCr₂O₇ în spinelul BaCrO₄ cu o structură ortorombică. Din datele de difractie obtinute pe probele EMC40_1, EMC40-2, EMC40-3 și EMC40-4 rezultă indubitabil ca spinelul BaCrO₄ este stabil în plaja de temperaturi 900--1100 °C. Practic, difractogramele obtinute pe probele EMC40_1, EMC40-2, EMC40-3 și EMC40-4 au aceeasi configuratie de linii de difracție ceea ce arata ca probele rezista fără probleme la ÎŞT la 1000-:-1100 °C



Datele de difracție concorda cu analizele XRFS si SEM-EDS in ceea ce priveste concentrațiile elementelor masurate prin tehnicile respective si incidența acestor elemente in fazele indexate.

4.2.3.2 Estimarea caracteristicilor funcționale ale emailului micro-compozit EMC40

Pentru măsurarea rugozității s-a utilizat echipamentul INSIZE ISR-C002. Rugozitatea probelor EMC40 a fost măsurată pe o lungime de 12.5 mm cu un pas de 4,4 µm într-un număr de 2857 de puncte. Aspectul general al rugozitatii probelei martor este redat in Figura 5.46 a) pentru zonele din figura 4.54 b) in timp ce rugozitatea de detaliu este aratata in Fig 4.54.c.



Fig 4.54. a)Aspectul general al rugozității măsurate pe proba b) detaliu de rugozitate Toate probele ÎȘT prezintă aspecte similare ale rugozității ceea ce concordă cu datele din tabelul 4.20

······································										
	Nr teste	Ra [µm]	Rq [µm]	Rz [μm]	R sk					
EMC40_0	1	1.493	1.845	10.332	0.134					
	2	1.331	4.594	10.254	0.133					
	3	1.433	5.524	9.869	0.149					
	4	1.579	1.894	9.499	0.215					
	5	1.480	1.868	11.296	-0.170					
	Media	1.463	3.145	10.250	0.092					
Abaterea	a standard	0.091	1.778	0.673	0.150					

Tabel 4.20. Parametrii de rugozitate calculați de softul echipamentului

Notă. Parametrul Rsk,(Skewness/asimetrie) este o măsură a asimetriei profilului în raport cu linia de referință.

Analiza datelor privind rugozitatea a fost ămbunătățită prin introducerea "testului de normalitate" respectiv de stabilire a naturii distribuțiilor abaterilor y_k de la "nivelul 0" pe baza hisogamelor frecvenșelor absolute ale Yk așa cum se arată în Fig 5.49. pentru proba EMC40-1



Fig. 4.59 a) Histograma b) Reprezentare grafică a distribuției valorilor cu suprapunerea simulării corespunzătoare testului nr.1

Din fig. 4,59 reiese ca denivelarile Y_k au o distribuție aleatoare monomodala de tip Gauss-Laplace i..e o distribuție normală.

Profilul (pattern-ul) de rugozitate poate prezenta periodiciatet care atesta rugozitate de natura tehnologică. Pentru a stabili daca exista periodiciatte a profilului de rugozitate s-a aplicar analiza de autocorelație(AC) la distanța scurtă, la distanță intermediară și la distanță mare așa cum se arata ăn Fig



Fig. 4.60. Analiza de autocorelație a) ACDS; b) ACDM

AC a datelor obținute atestă că rugozitatea probei EMC40_1 nu prezintă periodicitate nici la distanta scurtă (Figura 4.60 a.) și nici la mare distanță (figura 4.60 b).

Pentru fiecare probă ÎȘT s-a aplicat aceeași procedură de analiză a rugozității.

Masurarile de rugozitate, desi aparent simple, ofera informatii valoroase prin intermediul masuranzilor Ra, Rq, Rx, Rt, Sm, Rpk, Rz cat si prin analiza de autocorelatie.

D.p.d.v al rugozitatii emailurile s-a identificat riscul ca emailul MEMC40 sa nu prezinte o rezistenta la eroziune adecvata pentru a fi utilizat la motoarele turboreactoare. În plus, rugozitatea se măreste odată cu creșterea temperaturii ÎȘT. Se impun cercetari pentru

micșorarea rugozității. O directie de cercetare ar fi utilizarea a unui emil bi-layer format din acoperirea MCR40 peste care sa se depuna o glazura nanometrica.

4.2.3.2 b) Analiza caracteristicilor funcționale a emailului din punct de vedere al rezistenței la uzare

Încercarea la uzare abrazivă s-a realizat prin metoda CALOWEAR, utilizînd echipamentul CSEM Calowear. Bila are diametrul de 24,5 mm, forța normală de apăsare pe suprafața bilei a fost 0,57 N pentru testele probelor EMC40_0 și EMC40_1; pentru probele EMC40_2 și EMC40_3 forța normală de apăsare pe suprafața bilei a fost 0,48 N iar în cazul ultimei probe EMC40_4 forța normală de apăsare pe suprafața bilei a fost 0.60 N. Durata testului pentru fiecare probă a fost de 15 minute. S-a utilizat o suspensie de particule de SiC care are diametrul mediu al particulelor de 4.5 μ m (5 g) și apă distilată (250 ml). După finalizarea testului de abraziune s-au efectuat măsurări ale dimensiunilor calotei sferice create în suprafața probei (Fig 4.76).



Fig. 4.76. a) Imagini MO ale zonelor uzate a probelor EMC40_0_5 In Tabelul 4.36 sunt prezentate rezultatele măsurărilor efectuate cu echipamentul Calowear pe cele 5 probe.

Proba	b	a	t	VE	KE	Vs	Ks	RUE	RUs	RU _s /
	[mm]	[mm]	[µm]	[mm3]	$[m^{3}/J]$	$[mm^3]$	[m3/J]	$[J/mm^3]$	$[J/mm^3]$	RU_E
					*10^6		* 10^6			
EMC40_0	2.7	1.5	51.4	0.19	1596	0.0203	168	627	5951	9
EMC40_1	2.6	1.4	49.0	0.17	1389	0.0154	128	720	7842	11
EMC40_2	2.8	1.7	50.5	0.21	2094	0.0335	329	478	3037	6
EMC40_3	2.3	2.0	13.2	0.05	472	0.0641	631	2117	1586	1
EMC40_4	2.3	1.6	27.9	0.09	676	0.0262	207	1480	4839	3

Tabel 4.36. Rezultatele măsurărilor efectuate în urma testului Calowear

Din tabelul 4.34 rezultă că emailul este mai putin rezistent la uzură abrazivă decât substratul. Aceasta constatare poate fi coroborata cu rugozitatea mare a acoperirii și, eventual cu natura microcompozită a emailului.

Expunerea la șocurile termice (200 la 900 ° C) a acoperirii afectează negativ rezistența la uzură abrazivă. Se poate aprecia că scăderea rezistenței la uzură abrazivă indică cu siguranță scăderea rezistenței la uzură erozivă indusă de șocurile termice.

4.2.3.2 c) Încercarea la aderență prin metoda zgârierii (scratch test)

Pentru evaluarea aderenței stratului atât în cazul probei martor cât și în cazul probelor incercate la șoc termic, s-a folosit testul zgârierii utilizând metoda de încercare cu sarcină variabilă respectiv mărirea progresivă a fortei aplicate normal pe stylus (Lc). Testul a fost realizat folosind următorii parametri: lungimea zgârieturii 10 mm, viteza de zgâriere 10mm/min și o forță care crește linear de la 0 N la 10N pe durata încercării.

Pentru probele EMC40---4 s-a aplicat aceeasi procedura de măsurare a adereței. Proba EMC40-5 nu a mai fost încercata deoarece stratul de email s-a degradat total în urna ÎȘT. În cele ce urmeaza este prezentat exempluş reprezentativ al estimarii aderenței probei EMC_40-2. Astfel, în Fig 4.79 sunt prezentate imaginea de ansamblu și imagini de detaliu ale urmei indentorului de diamant cu raza la vârf de 0.2 mm in proba EMC40_2.



Fig.4.79 . a) Imaginea de ansamblu a urmei indentorului in în stratul de email EMC40-2; b—d) imagini de detaliu asociate imaginii a)

Modul de degradare a stratului de email sub acțiunea indentorului la începutul testului este de tip "Chipping" (fig. 4.79.b,c.) și de tip "gross spalation" după penetrarea stratului (fig. 4.79.d.). Penetrarea stratului de către indentor s-a produs brusc (4.79. d).

Forța critica medie masurata în condiții de repetabilitate pe proba $EMC40_2$ este de Fnm=2,1 N cu o dispersie s=0,4 N.

Măsurarea aderenței emailului supus ÎȘT cu metoda zgarierii nu reprezintă cea mai bună variantă deoarece rugozitatea afecteaza acuratetea rezultatelor pri aceea ca la nivelul indentorului se creaza forte datorate denivelarilor suprafetei emailului (rugozitații) atunci când indentorul trebuie sa survoleze un obstacol cu inaltime de circa 2-5 μ m. daca obstacolul este de forma paralelipipedica atunci indentorul este blocat sau fortat sa rupa obstacolul ceea ce modifica necontrolat forta normala pe start si implicit forta la care indentorul a penetrat stratul. Astfel, se impune o cercetare in aceasta directie pentru a gasi o alta metoda de a masura cu acuratete mai buna aderenta emailului.

4.2.3.2 d) Măsurarea difuzivității termice a emailurilor investigate

Efectul complex de barieră termică definit in cap.3 cu cele doua componente (EBT_T, EBTc) nu se poate încă masura în mod direct sau indirect datorita lipsei unor metode și mijloace de masurare adecvate. Dezvoltarea unor astfel de metode si mijloace poate constitui o teza aparte. Totusi, EBTT se poate aproxima la modul efectiv prin intermediul difuzivității termice efective a ansamblului acoperire/substrat in raport cu substartul neacoperit. Exista lucrari de cercetare care furnizeaza modalitati de calcul a difuzivitatilor termice ale acoperirilor formate din 1 sau 2 straturi si substrat dar aparatul matematic utilizat are un nivel cvasi inabordabil. In cadrul lucrari de fata s-a masurat modul in care se modifica difuzivitatea efectiva a substratului in functie de tipul si tratamentul aplicat acoperirii, recte ÎȘT. In acset sens, in cazul emailului EMC40 s-au efectuat măsurări pe o proba neacoperită i.e pe substratul emailului EMC40, notata EMC40 R (probă de referintă) și pe probele EMC40 0-:-4. Estimarea difuzivitătii termice s-a realizat cu echipamentul FlashLine 3000 sistem termic pentru măsurarea difuzivității prin utilizarea metodei "flash diffusivity" conform standardului ASTM E1461-01. Metoda constă în expunerea probei cu dimensiuni 0.7X0.7 mm, unui puls de energie radiantă de înaltă intensitate și de scurtă durată. Suprafata probei absoarbe pulsul de energie, iar creșterea temperaturii de pe partea opusă a probei este înregistrată. Parametrii care contribuie la calculul valorii difuzivității termice sunt: grosimea probei (L), timpul necesar pentru ca temperatura părții superioare a probei să creasca până la atingerea unui procent de 50% din valoarea sa maximă, notat $t_{1/2}$. Coeficientului de difuzivitate termică (α) se calculează cu relația:

$$\alpha = 1,338t_{1/2}/L^2 \tag{4.9}$$

În Figura 4.81 sunt prezentate termogramele obținute pe probele EMC40_0-:-4. și EMC40_R iar în Tabelul 4.37 sunt prezentate mediile a cinci măsurări a coeficientului de difuzivitate termică (α) pentru temperaturi cuprinse intre 100 °C si 750 °C la care au fost testate probele respective.



Fig. 4.81. Termograme obținute pe probele: a) EMC40-R; b) EMC40-0; c)EMC40_1; d) EMC40_2; e) EMC40_3; f) EMC40_4

*Semnalul detectorului (U~T)

In Fig 4.82 sunt prezentate variațiile difuzivitatilor termice în funcție de temperatură.



Fig. 4.82 Variațiile difuzivitatii termice in funcție de temperatură

Din reprezentarea grafică din fig. 8.82 reiese faptul că difuzivitățile termice ale probelor EMC40-0 si EMC40-1 au aceeași dependență de temperatură respectiv cresc cu temperatura. De asemenea, se observă că difuzivitatea termică a probei EMC40_1 este mai mare decât a probei EMC40_0 pentru toate temperaturile la care a fost măsurată difuzivitatea termică, respectiv componenta termică a efectului complex de barieră termică (EBT_T) scade în urma ciclajului termic datorită creșterii conductivității termice a sistemului acoperire/substrat. Creșterea conductivității termice a sistemului acoperire/substrat poate fi atribuită clar substratului întrucât mecanismele de conducție termică (fononice, electrice) asociate metalelor duc la creșterea conductivității termice a acestora. La nivelul emailului este mai puțin de așteptat o modificare a conductivității termice prin mecanisme intrinseci ci mai degrabă rezistența termică a emailului scade datorită subțierii stratului de email în urma unui proces de degradare prin fărâmițare (chipping). Pe de altă parte, și ipoteza modificării proprietăților termice ale emailului în urma șocurilor termice este de luat în calcul. Aceastăa ipoteza rămâne de elucidat prin cercetări ulterioare.

Pentru a extrapola comportarea acoperirii la 1000°C s-a efectuat o fitare liniară utilizând metoda celor mai mici pătrate și datele furnizate de măsurarea emisivităților probelor EMC40-R si EMC40-0.



Fig.4.83. Variația difuzivității termice extrapolate în funcție de temperatura

Din extrapolarea efectuata rezultă ca la 1000 °C difuzivitatea efectivă a probei acoperite este 0,0531 cm²/s iar a probei de referință este 0,0579 cm²/s ceea ce reprezintă o scădere cu 8,3% a difuzivității termice a ansamblului, obținută prin acoperirea cu un strat de 50 μ m de email.

4.2.4. Caracterizarea acoperirilor de tip zirconie parțial stabilizată

Emailurile refractare micro si nano-compozite constituie acoperirile emergente prin care se urmareste sa se inlocuiasca acoperirirle ceramice depuse prin metoda plasma spray in atmosfera libera cunoscuta sub acronimul APS (Atmospheric Plasma Spray). Pentru a avea o imagine clara a ceea ce se urmareste a fi inlocuit s-au studiat si masurat caracteristicile unor probe reprezentative de acoperiri ceramice realizate pe epruvete din superaliaj cu echipametul METCO al firmei Plasma Jet srl, Platforma Magurele, Bucuresti. Pe langa scopul cognitiv s-a urmarit si formarea de deprinderi privind masurarea caracteristicilor acoperirilor de tip zirconie partial stabilizata (PSZ-Partialy Stabilised Zirconia) obtinute cu tehnica APS. In acest sens s-au ales trei tipuri de probe reprezentative, respectiv zirconie stabilizată cu 8%(masic) Y₂O₃, cod PSZ1; zirconie stabilizată cu 10%Y₂O₃, cod PSZ2 și zirconie stabilizată cu 10% CeO₂, cod PSZ3; Probele au fost caracterizate macroscopic, compoziție fazică și funcțional (rezistenței la uzare, rugozitate și efect de barieră termică)



Măsurările XRD confirma stabilizarea zirconiei dar si formarea unor compuți specifici tipului de acoperire

4.2.4.2. Estimarea /cuantificarea caracteristicilor funcționale ale acoperirilor PSZ4.2.4.2. a) Măsurarea rugozității acoperirilor PSZ

Caracterizarea probelor din punct de vedere al rugozitații s-a realizat în aceleași condiții ca și în cazul probelor de tip email respectiv s-a masurat profilul pe o lungime de 12.5 mm, cu un pas de 4,4 µm, într-un număr de 2857 de puncte, cu o limitare (range) la valoarea 80. Pentru a asigura o statistică bună pentru calculul parametrilor rugozitatii s-au efectuat 5 măsurări în conditii de repetabilitate. Prelucrarea rezultatelormăsurarilor s-a efectuat în modul descris anterior în cazul emailurilor.

În figura 4.93 a. sunt prezentate profilele corespunzătoare celor 5 măsurări efectuate pe proba PSZ2, iar în figura 4.93. b) este prezentat un detaliu al profilului măsurat care pune in evidență ondulația (waveness) și rugozitatea propriu-zisă ($S_m=6.2 \mu m$) corespunzătoare incercarii numărul 5.



Fig 4.93. a)Aspectul general al rugozității măsurate pe probă; b) detaliu de rugozitate corespunzător testului 5

Profilul suprafetei PSZ 2 este asemănător cu profilul probei PSZ 1 și prezintă caracteristici similare.

Parametrii de rugozitate calculați de softul echipamentului sunt prezentați in tabelul 4.42.

	Nr. teste	Ra [µm]	Rq [μm]	Rz [μm]	Rsk						
	1	8.58	10.48	49.12	0.027						
PSZ_2	2	9.71	12.36	54.79	0.138						
	3	9.67	11.65	51.95	0.016						
	4	9.56	12.35	56.63	0.718						
	5	9.61	11.84	52.13	0.235						
	Media	9.43	11.74	52.92	0.23						
Abate	erea standard	0.192	1.192	2.192	3.192						

Tabel 4.42. Parametrii de rugozitate ai probei PSZ-2

In Figura 4.94 a) este reprezentată histograma frecvențelor absolute ale valorilor de rugozitate obținute pe probă, valori care corespund **scan-ului nr.1**. In Figura 4.94 b) sunt

prezentate graficele corespunzătoare frecvențelor absolute măsurate (linia albastră) și frecvențele simulate pe baza unei distribuții normale (Gauss-Laplace) cu media μ = 11.5 u.r și abaterea standard σ = 2100 ur.



Fig. 4.94 a) Histograma b) Reprezentare grafică a distribuției valorilor cu suprapunerea simulării corespunzătoare testului nr.1

Concluzii.

Valorile caracteristice rugozitatii probelor PSZ 1-3 sunt mai mari decat cele pemtru emailurile MCR40_0-3. Rugozitatea mare a acoperirilor PSZ APS le fac vulnerabile la eroziune dar si la coroziune/oxidare deoarece pitting-urile adanci favorizeaza penetrarea agentilor corozivi S, V, Cl sau a O catre substrat. Din acest motiv s-ar impune gasirea unei cai ieftine de micsorare a rugozitatii sau de astupare cu o acoperire suplimentara.

"Astuparea" porozitatii acoperirilor PSZ APS cu un email special care sa reduca foarte mult rugozitatea si implicit vulnerabilitatea acoperirilorPSZ APS la coroziune si eroziune ar putea fi o soluție eficientă.

5.2.4.2. b) Încercarea la uzare a acoperirilor PSZ

Pentru compararea rezistenței la uzare a acoperirilor PSZ APS cu acoperirile EMC40 s-a aplicat initial acelasi regim de uzare Calowear respectiv, suspensie de tip SiC cu diametrul mediu al particulelor de 4.5 μ m în apă distilată, forța normală de apăsare pe suprafața bilei 0,51 N; durata testului 15 minute. După incercarea probelor PSZ 1 si PSZ 2 s-a constatat ca testul Calowear nu lasa urme vizibile de uzare pe aceste acoperiri. In aceste conditii s-a adoptat o suspensie mult mai abraziva de pulbere de diamant cu diametrul mediu al particulelor de 9 μ m. Fig 4.99—4.101.



Fig. 4.99. Imagini MO ale zonelor uzate cu pulbere de diamant corespunzătoare probelor PSZ
 Proba PSZ 3 a fost încercată și cu emulsie de SiC în apă (Fig. 101)



Fig. 4.101 Imaginea MO a zonelor uzate cu suspensie de SiC in PSZ 3 a) 15 min b) 45 min

Pe baza rezultatelor obținute cu metoda Calowear se poate afirma ca acoperrile PSZ 1 ți 2 sunt mult mai rezistente la uzare abraziva decat acoperirile EMC40, fapt care nu a fost demonstrat in mod evident pana in prezent. PSZ 3 are rezistențîla uzare mai mare decat EMC40 dar mai mica decat PSZ 1 și PSZ 2 ceea ce demonstreaza de ce acoperirile de tip PSZ 1 sunt preferate.

5.2.4.2. c) Estimarea efectului de barieră termică al acoperirilor PSZ prin măsurări de difuzivitate termică

Pentru măsurarea difuzivității termice a probelor acoperite cu PSZ prin metoda APS sa procedat in mod identic ca si pentru probele corespunzătoare emailului emc40, respectiv sau prelevat eșantioane dimensiunile 7x7 mm atât din proba acoperita cat si din substrat. În Figura 4.102 sunt prezentate termograme obtinute cu metoda FLASH la temperatura de 354 °C pe proba de referintă notată cu PSZ-R și PSZ1, iar în Tabelul 4.49 sunt prezentate mediile a cinci măsurări a coeficientului de difuzivitate termică (α) pentru temperaturi cuprinse intre 100 °C si 750 °C la care au fost testate cele două probe.



Fig. 4.102. Termograme reprezenattive obtinute pe probele PSZ: a) pe proba PSZ-R și b) pe proba PSZ1 ; c)pe proba PSZ2; d) pe proba PSZ3



Fig. 4.103. Variațiile difuzivităților termice ale probelor PSZ în funcție de temperatura la care au fost măsurate

Din reprezentarea grafică din fig. 4.103 reiese faptul că difuzivitățile termice ale probelor PSZ-R și PSZ 1-3 au aceeași dependență în funcție de temperatură respectiv se înregistrează o crestere semnificativă a difuzivității probelor pe masura ce temperatura crește. Din punct de vedere al difuzivității termice probele pot fi ordonate ca efectivitate a rezistentei termice in ordinea PSZ 3, PSZ1 si PSZ 2, respectiv proba PSZ 3 are cel mai mare efect de barieră termică.

CAPITOL 5 CONCLUZII

5.1 Concluzii generale

Acoperirile multifuncționale pentru protecție la temperaturi înalte a aliajelor care lucrează în condiții corozive la temperaturi mari (800 °C—1200 °C) reprezintă un domeniu emergent în care au loc cercetări teoretice și experimentale semnificative.

La nivel mondial se identifică o creștere a cerințelor de acoperiri TBC pentru perioada 2019-2024 [69]. În România există o nișă de piață pentru acoperirile AMFEBT performante întrucât COMOTTI SA efectuează adaptări de motoare turboreactoare pentru aplicații civile și asigură service-ul aferent, Aerostar Bacău SA execută reparații de avioane, inclusiv de motoare turboreactoare. De asemenea, industria auto poate beneficia de acoperiri multifuncționale performante de tip EMC40, respectiv cu raport performanțe/cost cât mai redus pentru creșterea puterii motoarelor cu ardere internă și pentru reducerea impactului poluant al acestora. În acest sens, tematica "acoperiri multifuncționale cu efect de barieră termică" este de actualitate atâta din punct de vedere teoretic cât și aplicativ.

În cadrul AMFEBT acoperirile vitro-ceramice (emailurile refractare) se remarcă prin cel mai mare raport performanțe/cost. Costurile reduse ale emailurilor refractare sunt datorate atât precursorilor cât și tehnologiei, respectiv precursorii oxidici (SiO₂, BaO, Cr₂O₃, Al₂O₃ etc) se găsesc din abundență și sunt ieftini iar depunerea acoperirii se face cu mijloace comune (spray-ere, electrostatic, scufundare) la temperatura camerei, ceea ce facilitează acoperirea pieselor cu geometrii complicate. Prin comparație, depunerea de acoperiri ceramice (ZrO_2 - Y_2O_3) necesită instalații scumpe, precursori scumpi și piese cu suprafețe plane sau cilindrice fără porțiuni îndoite, răsucite etc.

Pe de altă parte, performanțele funcționale ale emailurilor (refractaritate, rezistență la șoc termic, ECBT, rezistență la abraziune) sunt inferioare în raport cu cele ale acoperirilor ceramice cât și a unor acoperiri difuzive. Din acest motiv, pentru a beneficia de costurile reduse ale acoperirilor vitro-ceramice se fac cercetări semnificative pe plan internațional pentru găsirea unor soluții de îmbunătățire a performanțelor funcționale ale emailurilor.

În acest context, în cadrul tezei au fost abordate acoperirile vitro-ceramice, denumite și emailuri, destinate aliajelor care lucrează la temperaturi înalte (900 °C—1100 °C), în special pentru turbomotoare montate pe avioane sau în stații de pompare a gazelor naturale, dar care pot să își găsească aplicații și în alte domenii precum industria auto etc. Respectiv, a fost obținut un email de concepție proprie, denumit EMC40, căruia i-au fost măsurați parametrii de performanță funcțională (refractaritate, rezistență la șoc termic, rugozitate, aderență, rezistență la abraziune și efect de barieră termică) și a fost investigat prin metode specifice pentru fundamentarea caracteristicilor de performanță cât și pentru descoperirea unor soluții de îmbunătățire a performațelor acestui tip de acoperire vitro-ceramică.

Emailurile refractare micro- și nano-compozite constituie acoperirile emergente prin care se urmărește să se înlocuiască acoperirile ceramice depuse prin metoda plasma spray în atmosferă liberă cunoscută sub acronimul APS (Atmospheric Plasma Spray). Pentru a avea o imagine clară a ceea ce se urmărește a fi înlocuit, s-au studiat și măsurat caracteristicile unor probe reprezentative de acoperiri ceramice realizate pe epruvete din superaliaj cu echipamentul METCO al firmei Plasma Jet srl, Platforma Magurele, București. Astfel, s-au efectuat încercări pe acoperiri ceramice pe bază de zirconie parțial stabilizată, reprezentativ: ZrO2-8% Y₂O₃ (PSZ 1), ZrO₂-10% Y₂O₃ (PSZ 2), ZrO₂-10% CeO (PSZ 3).

Metodele MO/MOC, SEM-EDS, XRD, XRFS, SDAR-OES furnizează date complementare care, prin integrare, permit caracterizarea fizico-chimică și structurală adecvată și identificarea de soluții pentru îmbunătățirea performanțelor acoperirilor investigate.

Investigațiile MO și SEM scot în evidență faptul că sistemul EMC40/EI868 este interfațat prin intermediu unui strat/film de tranziție care se formează în timpul fuziunii emailului pe substrat ("arderea emailului"). Acest strat intermediar asigură aderența emailului la substrat și, cel mai probabil, realizează acomodarea coeficienților de dilatare termică ai sistemului email/substrat.

Investigațiile EDS arată că Cr se acumulează în stratul intermediar ceea ce sugerează o difuziune selectivă a Cr din superaliaj urmată de reducerea NiO și formarea de Cr₂O₃.

Emailul EMC40 a rezistat fără nicio degradare la încercările de refractaritate la 800 °C și 900 °C timp de 10h ceea ce îi atestă capacitatea de a fi aplicat la turbomotoarele din stațiile de pompare a gazelor naturale.

Emailul EMC40 a rezistat fără nicio degradare la 200 cicluri de șoc termic (5 min încălzire, 3 min răcire) la 900 °C și 1000 °C și cu degradări acceptabile la 1050 °C și 1100 °C. La 1150 °C s-a constatat o degradare inadecvată. Astfel, emailul EMC40 poate fi considerat că are capacitatea de a rezista la șocuri termice cu temperatura de 1100 °C, ceea ce depășește cu 100 °C valoarea identificată în literatura de specialitate. Se impune găsirea soluției de a mări rezistența la șoc termic a unui email la 1200 °C pentru a fi competitiv cu acoperirile ZrO₂-8% Y₂O₃

Probele încercate la refractaritate și la șoc termic au fost caracterizate din punct de vedere funcțional, microstructural și de analiză fazică pentru a evalua cât mai bine efectele încercărilor respective asupra sistemului acoperire vitro-ceramică/substrat.

Rugozitatea (Ra, Rq, Rt) a EMC40 se mărește odată cu creșterea temperaturii încercării la șoc termic. Analiza de autocorelație arată că rugozitățile emailurilor încercate

au distribuții aleatoare, nu sunt corelate nici la distanță scurtă și nici la distanță mare și au valori Ra și Rq cuprinse în intervalul 2-4 µm. Rugozitatea relativ mare a emailurilor investigate arată că acestea sunt predispuse la uzura erozivă și implicit la deteriorarea proprietăților lor funcționale.

Rezistența la uzare a acoperirilor EMC40 scade odată cu creșterea durității șocului termic.

Măsurarea aderenței emailului supus încercărilor la șoc termic cu metoda zgârierii (scratch test) nu reprezintă cea mai bună variantă deoarece rugozitatea afectează acuratețea rezultatelor prin aceea că la nivelul indentorului se creează forțe datorate denivelărilor suprafeței emailului (rugozității). Dacă obstacolul este de formă paralelipipedică atunci indentorul este blocat sau forțat să rupă obstacolul ceea ce modifică necontrolat forța normală la strat și implicit forța la care indentorul a penetrat stratul. Din aceste motive, se impune o cercetare în această direcție pentru a găsi o altă metodă de a măsura cu acuratețe mai bună aderența emailului la substrat.

Măsurarea cu acuratețe a conductivității termice a emailului rămâne un deziderat care impune o pregătire matematică de excepție pentru implementarea modelului termic bilayer cu echipamentul Flash Line. Datorită lipsei acestei facilități s-a recurs la măsurarea difuzivității termice efective a sistemului acoperire-substrat și compararea acestei mărimi cu difuzivitatea termică a substratului. Măsurările efectuate demonstrează că emailul prezintă un efect de barieră termică efectivă de circa 8% în raport cu substratul.

Pentru a extrapola comportarea acoperirii EMC40 la 1000 °C s-a efectuat o fitare liniară, *de concepție proprie*, utilizând metoda celor mai mici pătrate și datele furnizate de măsurarea emisivităților probelor EMC40-R si EMC40-0. Din extrapolarea efectuată rezultă ca la 1000 °C difuzivitatea efectivă a probei acoperite este 0,0531 cm²/s iar a probei de referință este 0,0579 cm²/s ceea ce reprezintă o scădere cu 8,3% a difuzivității termice a ansamblului, obținută prin acoperirea cu un strat de 50 µm de email.

Măsurările XRD efectuate pe probele PSZ1 (ZrO₂-8%Y₂O₃), PSZ2 (ZrO₂-10%Y₂O₃) și PSZ3 (ZrO₂-10%CeO) confirmă stabilizarea zirconiei dar și formarea unui strat de acoperire pe partea opusă depunerii ca urmare a încălzirii superaliajului. Natura și morfologia acestui strat variază în funcție de natura acoperirii.

Valorile caracteristice rugozității probelor PSZ1-:-3 sunt mai mari decât cele pentru emailurile MCR40_0-3. Estimările numerice ale parametrilor Ra, Rq, Rt si Rz cu filtrate Gauss și fără filtrare (conform algoritmului propriu implementat în Excel) sunt cvasiidentice.

Rugozitățile mari ale acoperirilor PSZ1--3 le fac vulnerabile la eroziune dar și la coroziune/oxidare deoarece pitting-urile adânci favorizează penetrarea agenților corozivi S, V, Cl sau a O către substrat. Din acest motiv s-ar impune găsirea unei căi ieftine de micșorare a rugozității sau de astupare a porilor cu o acoperire suplimentară.

Pe baza rezultatelor obținute cu metoda Calowear se poate afirma că acoperirile PSZ sunt mult mai rezistente la uzare abrazivă decât acoperirile EMC40, fapt care nu a fost demonstrat în mod evident până în prezent. Emulsia de pulbere de SiC în apă nu este efectivă pentru acoperirile PSZ 1 și PSZ2. Emulsiile de pulbere de diamant sunt efective dar rezultatele obținute cu aceasta emulsie nu pot fi comparate cu rezultatele de rezistență la uzare ale EMC40 pentru că diferă mediile de uzare.

Din punct de vedere al difuzivității termice probele ceramice pot fi ordonate ca efectivitate a rezistenței termice în ordinea PSZ 3, PSZ1 și PSZ 2, respectiv proba PSZ 3 are cel mai mare efect de barieră termică.

Probele PSZ 1-3 prezintă difuzivități termice efective comparabile cu emailul EMC 40 la temperaturi joase 200-350 °C (0,03 cm²/s) dar mai mici la temperaturi mari (750 °C) i.e. PSZ-- 0,040 cm²/s v.s. EMC40--0,053 cm²/s.

Rezultatele testelor efectuate pe acoperirile obținute confirmă viabilitatea emailurilor microcompozite pentru aplicații industriale însă se impun cercetări suplimentare pentru găsirea soluțiilor de creștere a rezistenței la șoc termic și micșorarea rugozității.

5.2. Contribuții personale și originale

1. Proiectarea bugeului de încercări pentru obținerea unei caracterizări, pe cât posibil holistice, a acoperirilor investigate

2. Dezvoltarea unei metode și implementarea ei prin algoritm de calcul în Excel pentru corectarea concentrațiilor măsurate cu echipamentul XEPOS (XRFS), pentru a ajusta suma lor la valoarea 100%.

3. Dezvoltarea unei metode de estimare a incertitudinii de măsurare a concentrațiilor elementale ale fritei și barbotinei, cu echipamentul XEPOS (XRFS).

4. Adecvarea metodei de analiză a omogenității chimice, specificată în ASTM 826-14 și implementarea ei cu echipamentul SDAR-OES, pentru evaluarea omogenității chimice a substraturilor acoperite cu EMC40.

5. Formularea unui nou concept de efect complex de barieră termică (ECBT) sub forma $ECBT=[EBT_T; EBT_C]$, în care EBT_T este componenta termică a EBT iar EBT_C este componenta calorică.

6. Studiu de caz efectuat prin simularea *efectului complex de barieră termică* cu parametrii (grosime email 50 µm, grosime tablă 2 mm, temperatura gaze ardere T₁= 1000 °C, temperatura externa T₀=100 °C, $\lambda_{substrat}$ = 600 Wm⁻¹ °C⁻¹, coeficient transfer termic α=360 W/m²) care arată creșterea exponențială a ECBT pe măsură ce λ_{email} descrește. (Fig.)!!

7. Obținerea unui email de concepție proprie, denumit EMC40 și caracterizarea complexă a acestuia, cât și a unor acoperiri ceramice de referință pentru aplicațiile aeronautice.

8. Încercarea la refractaritate și la șoc termic a sistemului EMC40/EI868

9. Descoperirea efectului de auto-reparatie ("self-healing") al EMC40 generat de transformările în fază solidă de natura spinelică induse prin expunere izotermică la 900 °C.

10. Descoperirea posibilității de creștere a aderenței EMC40 la EI868 prin tratament izoterm la 800 °C și 900 °C

11. Realizarea unui email care rezistă la șoc termic 200 cicluri la 1100 °C cu răcile la temperatura camerei

12. Măsurarea pentru prima dată în țară a difuzivității termice a EMC40, probă martor (neîncercată la șoc termic), și probe încercate la șoc termic și demonstrarea că efectul de barieră termică scade pe măsură ce temperatura la care este expus emailul crește.

13. Măsurarea pentru prima dată în țară a difuzivităților termice a 3 probe reprezentative de zirconie parțial stabilizate și EMC40 și demonstrarea că efectul de barieră termică al acoperirilor respective scade pe măsură ce temperatura la care sunt expuse crește.

14. Intercompararea pe baza de date proprii a acoperirii EMC40 cu acoperiri reprezentative de zirconie parțial stabilizate i.e. PSZ1 (ZrO_2 -8% Y_2O_3), PSZ2 (ZrO_2 -10% Y_2O_3) și PSZ3 (ZrO_2 -10%CeO)

15. Extinderea prin extrapolare a estimării difuzivității termice a emailului de la 800 °C la 1000 °C, cu un algoritm propriu bazat pe metoda celor mai mici pătrate.

16. Formularea de soluții pentru îmbunătățirea performanțelor funcționale ale EMC40 și chiar ale acoperirilor PSZ, respectiv acoperirea/glazurarea acoperirilor actuale cu un strat de email nanostructurat care să astupe porii și să confere netezime, duritate și impermeabilitate la gazele de ardere.

5.3. Perspective de dezvoltare ulterioară

Dezvoltarea de acoperiri vitro-ceramice performante și eficiente din punct de vedere al raportului performanțe/cost constituie un domeniu de cercetare în continuă dezvoltare în care se pot cerceta o diversitate mare de materiale pentru obținerea de AMFEBT pentru industria aerospațială, industria chimică, industria auto etc. În urma studiilor și rezultatelor obținute (prezentate în această teză) am identificat următoarele direcții viitoare de cercetare/dezvoltare în tematica tezei:

1. Cercetări pentru micșorarea rugozității și creșterea rezistenței de degradare prin "măcinare/făinare" (chipping). O soluție ar fi utilizarea a unui email bi-layer format din acoperirea MCR40 peste care sa se depună o glazură nanometrică care să îi reducă drastic rugozitatea și eventual să îi mărească duritatea. Depunerea stratului nanometic s-ar putea realiza în două etape distincte sau într-un proces tehnologic secvențial unitar.

2. Identificarea, documentarea și implementarea unei metode de măsurare cu acuratețe mai bună a aderenței emailului la substrat. Se poate folosi o metodă cu impact sau o metodă de "pull-up"

3. Dezvoltarea metodei Calowear pentru utilizarea emulsiei de pulbere de diamant și pentru intercomparare rezultatele obținute cu această emulsie cu rezultatele obținute cu emulsie de pulbere de SiC în apă

4. Pe baza noului concept de efect complex de barieră termică se poate deschide o nouă direcție de cercetare privind estimarea ECBT= $[EBT_T; EBT_C]$ pentru camere de ardere acoperite pe ambele fețe cât și pentru camere cu acoperiri multistrat pe suprafață interioară sau pe ambele suprafețe ale camerei. Dezvoltarea acestei metode la SIM-UPB va crea Laboratorului de Măsurări Termofizice un statut de unicat național și nu numai. In această direcție cel mai dificil va fi implementarea aparatului matematic al metodei și validarea rezultatelor.

5. Cel mai important rezultat al tezei constă în descoperirea efectului de "self-healing" la acoperirea EMC40 bazat pe transformările în stare solidă de tip spinelic. Fundamentarea acestei descoperiri necesită cercetări suplimentare care să confirme sau să infirme cu certitudine această ipoteză. Iar dacă se confirmă, atunci trebuie găsită calea de exploatare adecvată a acestui efect. Producerea de acoperiri vitro-ceramice cu efect "self-healing" cu statut comercial ar reprezenta un succes extraordinar pentru orice producător de AMFEBT.

Articole publicate în reviste cotate ISI Thomson Reuters

- Pencea Ion; <u>Turcu Ramona Nicoleta</u>^{*}; Miculescu Florin; Predescu Cristian; Comanescu, B., Studies Concerning the Usage of the Intrinsic Morphological and Chemical Features of Some Common and Document Paper Types as Security Items, REVISTA DE CHIMIE, Vol:69, Issue: 11, Pages 3090-3096, Noiembrie 2018, Factor Impact : 1.412, WOS:000451931500028, ISSN: 0034-7752; Q3, <u>*Autor corespondent</u>
- 2. Pencea Ion; Branzei Mihai; Cojocaru Mihai Ovidiu; **Turcu Ramona Nicoleta**; Predescu Cristian; Berbecaru Andrei; Arges Alina Popescu;Comanescu, Brindus, A New Robust

Top-Down Method for Measurement Uncertainty Estimation of the ED (P) - XRFS Outcomes Carried on a Fluorescence Glass, REVISTA DE CHIMIE Vol:69, Issue: 9, Pages 2487-2493, **Sept. 2018**, Factor Impact : 1.412, WOS:000449628400038, ISSN: 0034-7752, Q3

- Pencea Ion; Branzei Mihai; Turcu Ramona Nicoleta; Sfat Catalin Eugen, New Approach for Chemical Homogeneity Analysis of an AISI 316L Stainless Steel Bar Batch, REVISTA DE CHIMIE Vol:69, Issue: 5, Pages 1079-1083, May 2018, F.I: 1.412 WOS:000434954100010, ISSN: 0034-7752; Q3
- 4. Mihai Branzei, Ion Pencea, Alecs Andrei Matei, Catalin Eugen Sfat, Iulian Vasile Antoniac, Ramona Nicoleta Turcu & Victor Manoliu, Influence of high temperature exposure on the adhesion of a micro-composite refractory enamel to a Ni–18Cr–12W superalloy, JOURNAL OF ADHESION SCIENCE AND TECHNOLOGY, Vol: 37, Issue:23, Pages: 2555-2570, 2017, Factor Impact: 1.039, WOS:000408668200003, ISSN: 0169-4243; Q3
- Turcu, Ramona Nicoleta, Matei Alecs Andrei ; Pencea Ion ; Cojocaru Mihai Ovidiu, New Approach For Wheat Grain Elemental Analysis Based on ED(P)-XRFS Method, SCIENTIFIC BULLETIN SERIES B-CHEMISTRY AND MATERIALS SCIENCE, Vol. 79 Issue: 4 Pages: 253-260, 2017, WOS:000424134600023, ISSN: 1454-2331, *autor principal
- 6. Iulian Vasile Antoniac, Dan Gheorghe, Ion Pencea *, Ramona Nicoleta Turcu, Complex Characterization of a New 58Ag24Pd11Cu2Au2Zn1.5In1.5Sn Dental Alloy, 2019, Manuscript ID: materials-642912, Materials

Lucrări prezentate la Conferințe Științifice

- Ion Pencea, Catalin Eugen Sfat, <u>Ramona-Nicoleta Turcu</u>, Mihai Cojocaru, Mihai Branzei, Alecs Andrei Matei, "New Approach for Appraisal of Chemical Conformity of AISI 316L Steel Bars Using SDAR-OES Measurements", 7th Black Basin Conference on Analytical Chemistry, National Spectroscopy Conference, Bulgaria, 2015;
- Mihai Branzei, Ion Pencea, Catalin Eugen Sfat, Alecs Andrei Matei, <u>Ramona-Nicoleta</u> <u>Turcu</u>, Mihai Cojocaru, "Combined ED(P)-XRFS and WAXD Analysis of the Metallurgical Wastes", 7th Black Basin Conference on Analytical Chemistry, National Spectroscopy Conference, Bulgaria, 2015;
- Ramona Nicoleta Turcu¹, Mihai Branzei*¹ Catalin Eugen Sfat¹, Mihai Ovidiu Cojocaru¹, Ion Pencea¹, "An Improved SDAR-AES Approach for Estimation of the Detrimental Elemental Contents into an AISI 316L Grade",6th International Conference on Materials Science and Technologies – RoMat 2016, Bucharest (Romania);
- Cătălin Eugen Sfăt¹, Ramona-Nicoleta Turcu*¹, Mihai Brânzei¹, Ion Pencea¹ Toward Qualification the Niobium Stabilized Austenitic Stainless Steel Grade AISI 347H as Biomaterial for Orthopedic Implants, 6th International Conference on Materials Science and Technologies – RoMat 2016, Bucharest (Romania);
- Mihai Branzei, Ion Pencea, Ruxandra Vidu, Catalin Eugen Sfat and Ramona Nicoleta Turcu, A New Approach for Measurement Uncertainty Estimation in Material Testing, The 41st ARA Congress * July 19-July 22, 2017, University of Craiova, Craiova, Romania

- 6. C.E. Sfat¹, I.Pencea¹*, V. Manoliu², G. Ionescu², M. Branzei¹, RN Turcu¹, I. Mihaiță³, A. Matei⁴, A. Popescu-Argeş¹, M.O. Cojocaru and M. Târcolea¹, New proofs concerning the selective diffusion of Cr and of spinellic solid state reactions to the adhesion of a refractory enamel to a Ni-Cr supper alloys, International Conference of Aerospace Sciences "AEROSPATIAL 2018" 25 26 October 2018, Bucharest, Romania
- Mihai Branzei, Mihai Ovidiu Cojocaru, Tudor Coman, Ion Pencea, Catalin Eugen Sfat, Ramona Nicoleta Turcu, Evaluation and Redesign of Aluminothermic Welding Technology of CF49 Rails; 7th International Conference on Materials Science and Technologies – RoMat 2018; Bucharest, Romania
- 8. *Mihai BRANZEI, Ion PENCEA, Catalin Eugen SFAT, Ramona Nicoleta TURCU, Alina Cristina POPESCU-ARGES, Ioan MIHAITA*, A New Approach for Ensuring the Quality of the Hardness Test Outcomes, 7th International Conference on Materials Science and Technologies RoMat **2018**; Bucharest, Romania
- Dan Gheorghe, Ramona-Nicoleta Turcu, Iulian Antoniac, Bololoi Robert, Roxana Trusca, Ion Pencea, Adriana Saceleanu, Complex Characterization of an Ag-Pd-Cu Dental Alloy, Proceeding of 8th International Conference Biomaterials, Tissue Engineering& Medical Devices, 2018, Cluj-Napoca, Romania

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- [1] J. B. Wahl; K Harris, Advanced Ni base superalloys for small gas turbines, Canadian Metallurgical Quarterly, 50:3, 2011, p. 207-214,
- [2] E. Rahim; N. Warap; Z. Mohid, Thermal-Assisted Machining of Nickel-based Alloy, Superalloys, Mahmood Aliofkhazraei, IntechOpen, November 2015, DOI: 10.5772/61101. <u>https://www.intechopen.com/books/superalloys/thermal-assisted-machining-of-nickel-based-alloy</u>
- [3] *Ikpe Aniekan Essienubong, Owunna Ikechukwu, Patrick. O. Ebunilo, Ememobong Ikpe,* Material Selection for High Pressure (HP) Turbine Blade of Conventional Turbojet Engines, American Journal of Mechanical and Industrial Engineering, Vol. 1, Nr. 1, July 2016, p. 1-9
- [4] J. Moghal; J. Kobler, J. Sauer; J. Best, M. Gardener, Andrew A.R. Watt, G. Wakefield, High-Performance, Single-Layer Antireflective Optical Coatings Comprising Mesoporous Silica Nanoparticles, CS Appl. Mater. Interfaces, 4, 2, 2012, p.854-859
- [5] *Sudhangshu Bose*, High Temperature Coatings 2nd Edition , Chapter 3. Substrate Materials, Ed. Butterworth-Heinemann, 2017
- [6] A. Zucchelli, G. Palombarini, F. Tarterini, L. Pignatti, A. Pirazzoli, Viale del Risorgimento, S. Felice, Self-healing concept to improve the mechanical performance of vitreous enamel coated steel, 2007, Proceedings of the First International Conference on Self Healing Materials 18-20 April 2007, Noordwijk aan Zee, The Netherlands
- [7] L.L. Bragina, A.P. Zubekhin, Technology of Enamels and Protective Coatings, KPI, Kharkov, 2003.
- [8] *I.G. Berdzenishvili*, Protective Glass Coatings for Chemical Equipment, Pipes and Pipelines, Georgian Technical University, Tbilisi, 2008.
- [9] *R.C. Reed*, The Superalloys: Fundamentals and Applications, p. 283-335, Ed. Cambridge University Press; 2006
- [10] *R. Subramanian; A. Burns; W. Stamm.* Advanced Multi-Functional Coatings for Land-Based Industrial Gas Turbines. Proceedings of ASME Turbo Expo 2008: Power for Land, Sea and Air. ASME. 2008, 1-10.
- [11] D.J. Young, High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals, Elsevier; 2008, p.139-455.
- [12] P. Kofstad, High Temperature Corrosion, Essex UK: Elsevier Applied Science; 1988, p.139-181.
- [13] *N. Vialas*, Substrate effect on the high temperature oxidation behavior of a Pt-modified aluminide coating. Part II: long-term cyclic-oxidation tests at 1050-¦C, Oxidat Metals. 68 (2007) 223-242.

- [14] S. Dryepondt; D. Monceau; F. Crabos; E. Andrieu, Static and dynamic aspects of coupling between creep behavior and oxidation on MC2 single crystal superalloy at 1150-¦C, Acta Materialia. 53 (2005), p. 4199-4209.
- [15] V. Seetharaman; A.D. Cetel, Superalloys, TMS, 2004, p. 207-214.
- [16] A. Srivastava; S. Gopagoni; A. Needleman; V. Seetharaman; A. Staroselsky; R. Banerjee. Effect of specimen thickness on the creep response of a Ni-based single-crystal superalloy, Acta Materialia. 60 (2012), p. 5697-5711.
- [17] M. Heilmaier, M. Krüger, H. Saage, J. Rösler, D. Mukherji, U. Glatzel, R. Völkl, R. Hüttner, G. Eggeler, C. Somsen, T. Depka, H.J. Christ, B. Gorr, S. Burk, Metallic materials for structural applications beyond nickel-based superalloys, J Minerals Metals Mater Soc. 61, 2009, 61-67.
- [18] *Mathias C. Galetz* (Nov. 2015). Coatings for Superalloys, Superalloys, Ed. Mahmood Aliofkhazraei, IntechOpen, DOI: 10.5772/61141. https://www.intechopen.com/books/superalloys/coatings-for-superalloys
- [19] H. Harada, Superalloys: Present and Future. Current Topics on High Temperature Materials, JSPS Report of the 123rd Committee on Heat Resisting Materials and Alloys. 48, 2007, 357-363.
- [20] C.T. Sims, A History of Superalloy Metallurgy for Superalloy Metallurgists. In: M. Gell, C.S. Kortovich, R.H. Bricknell, W.B. Kent, J.F. Radavich (eds.). Proceedings of Superalloys 1984. Warrendale, Pennsylvania, USA: The Metallurgical Society of AIME;
- [21] G.W. Goward. Progress in coatings for gas turbine airfoils, Surf Coatings Technol. 108-109 (1998) 73-79.
- [22] *Xinghua Han*, Diffusion Coatings for High-Temperature Applications on Ni-base Superalloys, Phd Thesys, Politecnico Di Milano, Department of Mechanical Engineering, 2011, p39/.
- [23] *I. Pencea*, Materiale abrazive si materiale carbonice, capitolul 26.2 în "Tratat de Știința și Ingineria Materialelor", vol. III, intitulat: "Bazele științei materialelor", Ed. Agir, , Bucuresti, 2009, p. 1104-1150.
- [24] R Darolia, 2013, Thermal barrier coatings technology: critical review, progress update, remaining challenges and prospects, International Materials Reviews, 58:6, 315-348, DOI: 10.1179/1743280413Y.0000000019
- [25] *T.Hammerschmidt, B. Seiser, R. Drautz, D.G. Pettifor*, Superalloys 2008, edited by R.C. Reed et al. TMS (The Min. Met. Mater. Soci).,p.847-853.
- [26] D.M. Dimiduk, Perepezko J.H., Mo-Si-B alloys: developing a revolutionary turbine engine material, MRS Bulletin 28 (2003) 639-645
- [27] V. Manoliu, I. Dinca, I. Pencea, C. Sarbu, F. Vasiliu, "Cercetari privind protectia prin emailare termorezistenta a unor elemente ale motoarelor turboreactoare", Constructia de masini, vol. 8 (1986), nr. 5, pp. 274-278.
- [28] I. Pencea, V. Manoliu, F. Vasiliu, SEM, EDS and WAXD microstructural characterization of a new enamel used as a protective and thermal barrier, Int. J. of Mat. & Product Techn. V. 16, I. 6-7, 2001, Pages: 658--68
- [29] V. Manoliu, I. Pencea, L. Vrabie, A. Ghica, Materiale vitroceramice utilizate ca straturi de protecție rezistente la temperaturi ridicate și oxidare, 1999, Conf. Int. de Știința și Ingineria Materialelor, BRAMAT '99, Buletin Științific, v. IV, p. 479-483
- [30] V. Manoliu, F. Vasiliu, C. Sarbu, I. Pencea, A. Georgescu, "Caracterizarea morfostructurala a unor emailuri termorezistente supuse la ciclaj termic simulat", The Fifth Conf.on Friction, Lubrefication and Wear", pp.103-107, sept.1987, Bucuresti, Romania
- [31] *I.Pencea, M. Branzei, D.Stroe Gall, M.Miculescu, V.Manoliu,* Thermal barrier of refractory "EV" -enamel, The 7th European Conf. on Thermophysical Prop, 5-8 Sept 2010, Bratislava
- [32] C. Dumitrescu, I. Pencea, V. Manoliu, F. Vasiliu, F. Barca, R. Păunescu, SEM, EDS and WAXD characterisation of a new enamel used as protective and thermal barrier coatings in aircraft engines, Conference Proceedings , The Coatings in Manufacturing Engineering", 14-15 October 1999, Thessaloniki, Greece, p. 303-312
- [33] M.Branzei, I. Pencea, A. A. Matei, C.E. Sfat, I. V. Antoniac, R. N. Turcu, V. Manoliu, Influence of high temperature exposure on the adhesion of a micro-composite refractory enamel to a Ni-18-Cr-12W superalloy, J. of Adhesion Science & Technology, 2017

- [34] J.R. Mackert, T.G. Conner, R.D. Ringle, E.E. Parry, C.W. Fairhurst, X-Ray-Diffraction Characterization of the Enamel Steel Interface, Journal of the American Ceramic Society, 75 (1992) 3087-3090.
- [35] Z.S.-L. Shen Ming-Li, Wang Fu-Hui, Oxidation behavior of bilayered ceramic particle-reinforced enamel composite coating on nickel-based superalloy K38G at 1000 °C, Corrosion Science and Protection Technology, 24 (2012) 10-14.
- [36] S. M. Lakiza, M. I. Grechanyuk, O. K. Ruban, V. P. Redko, M. S. Glabay, O. B. Myloserdov, O. V. Dudnik; S. V. Prokhorenko, "Thermal Barrier Coatings: Current Status, Search, and Analysis", Powder Metallurgy and Metal Ceramics, Vol. 57, Nos. 1-2, May, 2018 (Russian Original Vol. 57, Nos. 1-2, Jan.-Feb., 2018)
- [37] *M.O. Cojocaru, L. N. Druga, F. Tudose*, The effects of change the energy conditions and synthesis media activity on nickel aluminides type and proportion, Journal of Engineering Sciences and Innovation, Vol.2, Issue 4/2017; p.59
- [38] M. O. Cojocaru, F. Tudose, "The Obtaining of the Intermetallic Compounds of Ni-Al System by Self-Propagating High Temperature Synthesis and Thermal Explosion", Advanced Materials Research, Vol. 1114, pp. 135-142, 2015, 26- DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1114.135-M
- [39] Y. Aghayar, M. Khorasanian; B. Lotfi (2017), High temperature behavior of diffusion aluminide coating on alloy 600 superalloy, Materials at High Temperatures, DOI: 10.1080/09603409.2017.1355091
- [40] Liya Yea, Hongfei Chena, Guang Yanga, Yuanyuan Cuia, Hongjie Luoa, Bin Liua, Lingyi Qianb, Yanfeng Gaoa, Diffusion behaviour of Pt in platinum aluminide coatings during thermal cycles, Int. J. Mater. Res. (formerly Z. Metallkd.) 109 (2018) 1
- [41] Nurul Fateha A. Kadir, Review on Nickel Aluminide based Bond Coat Properties and Oxidation Performance for Thermal Barrier Coating (TBC) Int. J. of Eng. & Technology, 7 (4.35) (2018) 624-628
- [42] G.W. Goward, Surf. Coat. Techn., Vol. 108-109 (1998)., p. 73-79.
- [46] N. Czech, F. Schmitz, W. Stamm. Improvement of MCrAIY coatings by addition of rhenium, Surf Coatings Technol. 68/69 (1994) 17-21.
- [47] F. Vasiliu, I. Pencea, V. Manoliu, Thermal-stability of plasma-sprayed zirconia coatings as related to substrate selection, AMERICAN CERAMIC SOCIETY BULLETIN, Vol: 64(9), p. 1268-1271, 1985, Cotata ISI Thomson Reuters, Accession Number: WOS:A1985AQJ6100014, FI: 1.043, ISSN: 0002-7812.
- [48] A. Lepeshkin, Investigations of Thermal Barrier Coatings for Turbine Parts Russia, Ceramic Coatings, chapter Investigations of Thermal Barrier Coatings for Turbine Parts, in volume – Applications in Engineering, www.intechopen.com(Central Institute of Aviation Motors), 2017
- [49] A. Robert. Current status of thermal barrier coatings An overview, Surf Coatings Technol 30 (1987) 1-11.
- [61] N.P. Padture, , M. Gell, E.H. Jordan, Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications. Science, 2002. 296(5566): p. 280-284.
- [62] D.R. Clarke, M. Oechsner, N.P. Padture, Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines. Mrs Bulletin, 2012. 37(10): p. 891-902.
- [63] Dongming Zhu, Uwe Schulz, Advanced Ceramic Coatings and Interfaces, Ed. A. John Wiley & Sons, INC., Publication, New Jersey, USA, 2009, p. 87-90
- [64] A. I Andrews, 1962, Porcelain enamel (Illinois: The Garrard Press) pp. 123, 252, 306–315, 337– 360
- [65] A. Majumdar, S. Jana, Glass And Glass–Ceramic Coatings, Versatile Materials For Industrial And Engineering Applications, Bull. Mater. Sci., Vol. 24, No. 1, 2001, Pp. 69–77. © Indian Academy Of Sciences. 69
- [66] S. M. Lakiza,1,4 M. I. Grechanyuk,1 O. K. Ruban,1 V. P. Redko,1 M. S. Glabay,1 O. B. Myloserdov,2 O. V. Dudnik,1 and S. V. Prokhorenko3, "*Thermal Barrier Coatings: Current Status, Search, and Analysis*", Powder Metallurgy and Metal Ceramics, Vol. 57, Nos. 1-2, May, 2018 (Russian Original Vol. 57, Nos. 1-2, Jan.-Feb., 2018)
- [67] https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/thermal-barrier-coatings -market), visited on 10.1.0,2019

- [68] A. Stankiewicz, I. Szczygiel, B. Szczygiel, Self-healing coatings in anti-corrosion applications, J Mater Sci Vol. 48, 2013, p. 8041–8051
- [69] A. E. Hughes, I. S. Cole, T. H. Muster, R. J. Varley." Designing green, self-healing coatings for metal protection" NPG Asia Mater. 2(4) 143–151 (2010)
- [70] W. Wang, W. Li, W. Fan, X. Zhang, L. Song, C. Xiong, X. Gao, X. Liu, Accelerated self-healing performance of magnetic gradient coating, Chemical Engineering Journal (2017), doi: <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.112</u>
- [79] I. Pencea; M. Branzei; M.O. Cojocaru; R.N. Turcu; C. Predescu; A. Berbecaru; A. A. Popescu;
 B. Comanescu, A New Robust Top-Down Method for Measurement Uncertainty Estimation of the ED (P) XRFS Outcomes Carried on a Fluorescence Glass, REVISTA DE CHIMIE Vol:69, Issue: 9, Pages 2487-2493, Sept. 2018,
- [80] I. Pencea, Capitol 8, Metode și tehnici instrumentale de analiză elementală a materialelor, p.1060-1070, Tratat de știința și Ingineria materialelor metalice, vol.5, Editura Agir, București, 2011
- [81] *I. Pencea*, Bazele încercărilor spectrochimice de emisie optică prin scânteie și arc electric, Editura Printech, București, 2007
- [83] I Pencea, Capitol 8, Metode și tehnici instrumentale de analiză elementală a materialelor, p. 1153-1220, Tratat de știința și Ingineria materialelor metalice, vol.5, 2011, Editura Agir, București
- [135]*** *SR* EN *ISO*/IEC *17025*/2018 Cerințe generale pentru competența laboratoarelor de încercări și etalonări.
- [136] C. E. Sfat, , Capitol 8, Metode și tehnici instrumentale de analiză elementală a materialelor, Tratat de știința și Ingineria materialelor metalice, vol.5, pp.1272-1276, Editura Agir, București, 2011
- [137] ***EURACHEM/CITAC Guide CG 4, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement second edition, 2000
- [140] ***E1282-98(2004) Standard Guide for Specifying the Chemical Compositions and Selecting Sampling Practices and Quantitative Analysis Methods for Metals, Ores, and Related Materials
- [141] ***SR GHID ISO-CEI 98-3:2010, Incertitudine de masurare. Ghid pentru exprimarea incertitudinii de masurare
- [142]*** BEAMEX Calibration White Paper, Calibration Uncertainty Fornon Mathematicians, www.beamex.com, 2018.
- [143]*** Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement 1st corr. Edition, ISO, Geneva 1995
- [170] M. Chen, M. Shen, X. Wang, S. Zhu, F. Wang, Interfacial reaction between SiO2–Al2O3– ZnO–CaO based glass coatings and K38G superalloy substrates. Surf Coat Technol. 2013;216:145–151.
- [171] I. Pencea; R.N. Turcu; F. Miculescu; C. Predescu; B. Comanescu, Studies Concerning the Usage of the Intrinsic Morphological and Chemical Features of Some Common and Document Paper Types as Security Items, REVISTA DE CHIMIE, Vol:69, No. 11, Pages 3090-3096, Noiembrie 2018,
- [172] R.N. Turcu; A. A. Matei; I. Pencea; M.O.Cojocaru, New Approach For Wheat Grain Elemental Analysis Based on ED(P)-XRFS Method, Scientific Bulletin Series B-Chemistry And Materials Science, Vol. 79, No. 4, pp. 253-260, 2017