



MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI CERCETĂRII
Universitatea POLITEHNICA din București
Școala Doctorală de
Inginerie Industrială și Robotică

Alexandru Gh. Paraschiv

REZUMAT TEZĂ DE DOCTORAT

**Cercetări privind dezvoltarea unor
tehnologii inovative de fabricație
pentru creșterea performanțelor
componentelor gazodinamice
complexe**

Conducător științific,
Prof.univ.dr.ing. Cristian Doicin



Universitatea POLITEHNICA din București

Decizie CSUD UPB nr. 473 din 01.11.2019

Alexandru Gh. Paraschiv

REZUMAT TEZĂ DE DOCTORAT

Cercetări privind dezvoltarea unor tehnologii inovative de fabricație pentru creșterea performanțelor componentelor gazodinamice complexe / Research on the development of innovative manufacturing technologies for increasing the performance of complex gasodynamic components

COMISIA DE DOCTORAT

Președinte	Prof.univ.dr.ing. Marian GHEORGHE	Universitatea POLITEHNICA din București
Conducător științific	Prof.univ.dr.ing. Cristian Vasile DOICIN	
Referent	Prof.univ.dr.ing. Gheorghe OANCEA	Universitatea TRANSILVANIA din Brașov
Referent	Prof.univ.dr.ing. Nicolae BÂLC	Universitatea Tehnica din Cluj-Napoca
Referent	Prof.univ.dr.ing. Alexandra BANU	Universitatea POLITEHNICA din București

Cuprins

	Teza	Rezumat
Mulțumiri.....	5	
Introducere.....	6	5
Glosar de termeni.....	9	8
 Partea I. Stadiul actual al cercetărilor privind fabricația componentelor gazodinamice complexe și a acoperirilor cu rol de barieră termică		
Capitolul 1. Stadiul actual al cercetărilor privind fabricația aditivă a componentelor gazodinamice complexe		
1.1 Tehnologia de fabricație aditivă.....	11	9
1.2 Fabricația aditivă prin fuziune pe pat de pulbere	13	9
1.2.1 Topirea selectivă cu laser (Selective Laser Melting - SLM)	13	
1.2.2 Topirea cu fascicul de electroni (Electron Beam Melting - EBM)	14	
1.2.3 Sinterizarea directă cu laser (Direct Melting Laser Sintering - DMLS).....	14	
1.2.4 Sinterizarea selectivă cu laser (Selective Laser Sintering - SLS).....	15	
1.3 Tehnologia SLM	16	9
1.3.1 Caracteristicile și defectele materialelor fabricate aditiv.....	16	
1.3.2 Efectele modificării parametrilor de proces	19	
1.3.3 Capabilitățile și limitările tehnologiei SLM	22	
1.4 Fabricația aditivă a componentelor gazodinamice complexe	23	10
1.5 Tehnologii de fabricație a paletelor de turbină	27	11
1.5.1 Procesul tehnologic de fabricație convențională a paletelor de turbină	28	
1.5.2 Procesul tehnologic de fabricație aditivă a paletelor de turbină	31	
1.5.3 Tehnologii de acoperire a paletelor de turbină	35	
1.6 Impactul creșterii temperaturii de funcționare a componentelor gazodinamice complexe asupra performanțelor globale ale turbomotorului.....	38	12
1.6.1 Principiul de funcționare a motorului turboreactor dublu-flux cu fluxuri amestecate...38		
1.6.2 Influența temperaturii maxime a ciclului termodinamic asupra performanțelor motorului F100-PW – 220	41	
 Capitolul 2. Stadiul actual al cercetărilor privind fabricația acoperirilor cu rol de barieră termică pentru protecția componentelor gazodinamice complexe		
2.1 Introducere.....	43	12
2.2 Structura unui sistem substrat/acoperire TBC.....	44	13
2.2.1 Substratul	45	
2.2.2 Stratul metalic de legătură	45	

UPB	Rezumat teză de doctorat	<i>Cercetări privind dezvoltarea unor tehnologii inovative de fabricație pentru creșterea performanțelor componentelor gazodinamice complexe</i>	Alexandru Gh. Paraschiv
	2.2.3 Stratul de oxizi crescut termic	46	
	2.2.4 Stratul superior ceramic	47	
	2.3 Tehnologia de pulverizare termică.....	47	13
	2.3.1 Procesul de depunere prin pulverizare termică a straturilor	48	
	2.3.2 Pulverizarea în arc electric.....	51	
	2.3.3 Pulverizarea în jet de plasmă	51	
	2.3.4 Pulverizare în flacără.....	52	
	2.3.5 Pulverizarea termică prin detonație	53	
	2.3.6 Pulverizarea termică la rece	54	
	2.4 Comportamentul la oxidare la temperaturi înalte.....	54	14
	2.4.1 Termodinamica procesului de oxidare	57	
	2.4.2 Cinetica oxidării.....	58	
	2.5. Limitările acoperirilor TBC convenționale.....	60	14
	2.6 Identificarea unor materiale avansate pentru creșterea performanțelor acoperirilor TBC.....	61	14
	2.7. Alegerea materialelor și a tehnologiilor de fabricație	65	14
	Capitolul 3. Concluzii privind stadiul actual al cercetărilor privind fabricația componentelor gazodinamice complexe și a acoperirilor cu rol de barieră termică	67	15
	Partea a II-a. Contribuții privind dezvoltarea tehnologiilor de fabricație aditivă SLM și pulverizare termică pentru realizarea unei componente gazodinamice complexe		
	Capitolul 4. Contribuții privind direcțiile, obiectivul principal și metodologia de cercetare-dezvoltare ale tezei de doctorat	69	16
	4.1 Direcțiile de cercetare-dezvoltare.....	69	16
	4.2 Obiectivul principal al activității de cercetare-dezvoltare	69	16
	4.3 Metodologia de cercetare-dezvoltare	69	16
	Capitolul 5. Contribuții privind optimizarea parametrilor din procesul de fabricație prin topire selectivă cu laser	71	17
	5.1 Fabricația și caracterizarea aliajului IN 625 fabricat aditiv	71	17
	5.1.1 Metode de fabricație, testare și investigare ale aliajului IN 625	71	
	5.1.2 Definirea planului experimental și alegerea parametrilor de proces.....	73	
	5.2 Influența modificării parametrilor de proces asupra microstructurii și proprietăților mecanice ale aliajului IN 625 fabricat aditiv	77	18
	5.2.1 Analiza morfologică a pulberilor din IN 625	77	
	5.2.2 Timpul de expunere a laserului	79	
	5.2.3 Intensitatea curentului	83	
	5.2.4 Grosimea stratului topit.....	86	

5.2.5 Orientarea piesei pe platforma de fabricație	87	
5.3 Realizarea modelului experimental de paletă de turbină prin tehnologia SLM	94	22
5.3.1 Realizarea modelului 3D al paletai	94	
5.3.2 Alegerea orientării paletai pe platforma de fabricație și definirea structurilor suport ...	95	
5.3.3 Selectarea parametrilor optimi de proces.....	97	
5.3.4 Fabricația paletai de turbină.....	98	
5.4 Concluzii	100	
Capitolul 6. Contribuții privind modelarea prin simularea numerică și fabricația sistemelor substrat/acoperire TBC	102	23
6.1 Modelarea prin simularea numerică a comportamentului termo-mecanic al sistemelor substrat/acoperire TBC la temperaturi înalte	102	23
6.1.1 Modelarea prin simularea numerică a distribuției de temperaturi în sistemele substrat/acoperire TBC	102	
6.1.2 Modelarea prin simularea termo-structurală a stării de tensiuni în sistemele substrat/acoperire TBC	109	
6.2 Fabricația și pregătirea probelor suport	112	26
6.3 Fabricația modelelor experimentale de acoperiri TBC	114	26
6.3.1 Analiza materiei prime	114	
6.3.2 Fabricația acoperirilor TBC.....	117	
6.3.3 Inspecția acoperirilor TBC	121	
6.4 Concluzii	122	
Capitolul 7. Contribuții teoretice si experimentale privind testarea la temperaturi ridicate și caracterizarea sistemelor substrat/acoperire TBC.....	123	28
7.1 Testarea la oxidare a sistemelor substrat/acoperire TBC.....	123	28
7.2 Comportamentul mecanic al aliajelor laminate și fabricate aditiv	127	28
7.3 Comportamentul mecanic al stratului metalic	130	29
7.4 Evoluția rugozității la interfața substrat/acoperire TBC	132	30
7.4.1 Dezvoltarea unei metodologii de măsurare non-contact a rugozității	132	
7.4.2 Evoluția rugozității stratului metalic la temperaturi înalte	143	
7.5 Comportamentul la oxidare a straturilor ceramice	151	33
7.5.1 Microduritatea Vickers	151	33
7.5.2 Tenacitatea la rupere	152	33
7.5.3 Porozitatea	156	34
7.6 Comportamentul la oxidare a stratului de oxizi crescut termic (TGO)	159	35
7.6.1 Evoluția grosimii stratului TGO	159	
7.6.2 Evoluția compoziției chimice a stratului TGO	163	

7.7 Contribuții teoretice privind cinetica procesului de oxidare la temperaturi înalte a modelelor experimentale de sisteme substrat/acoperire TBC.....	166	39
7.7.1 Cinetica oxidării.....	166	39
7.7.2 Influența porozității stratului ceramic asupra cineticii oxidării.....	171	41
7.8 Încercarea la șoc termic a sistemelor substrat/acoperire TBC	176	43
7.8.1 Dezvoltarea unei instalații automatizate pentru testarea la șoc termic, oxidare și coroziune a acoperirilor TBC.....	176	
7.8.2 Programarea instalației de testare pentru încercarea la șoc termic	180	
7.8.3 Comportamentul la șoc termic a sistemelor substrat/acoperire TBC	181	
7.9 Pulverizare termică a acoperirii TBC pe paleta de turbină fabricată aditiv	190	46
7.10 Concluzii	193	
Capitolul 8. Concluzii, contribuții proprii și direcții viitoare de cercetare.....	196	49
8.1 Concluzii generale	196	49
8.2 Contribuții proprii.....	200	52
8.3 Direcții viitoare de cercetare.....	202	54
Bibliografie selectivă	208	59
Lista tabelor	225	
Lista figurilor	226	
ANEXE.....	237	

Introducere

Cerințele actuale de dezvoltare de turbine cu gaze cu eficiență ridicată și cu un impact scăzut asupra mediului înconjurător sunt încă greu de atins, indiferent de domeniul de aplicare al acestora în industria energetică, aeronautică sau maritimă. O soluție unanim acceptată de către comunitatea inginerască (****National Aeronautics and Space Administration 2020, ***Community Research and Development Information Service 2008*) pentru îmbunătățirea eficienței energetice și reducerea emisiilor de NO_x și CO₂ a turbinelor cu gaze este creșterea temperaturilor de lucru și a presiunii gazelor în turbină. În turbomotoarele moderne, temperaturile la intrarea în turbină (*Turbine Entry Temperature - TET*) depășesc punctul de topire chiar și al celor mai avansate superaliaje din care sunt realizate componentele din zona caldă a turbinei (componente gazodinamice complexe). Funcționarea în condiții optime a acestor componente este condiționată de utilizarea unor sisteme avansate de răcire și a unor aliaje speciale protejate termic cu acoperiri de suprafață cu rezistență ridicată la oxidare și coroziune la temperaturi înalte.

În cazul paletelor de turbină, noile concepte de proiectare presupun utilizarea unor geometrii și canalizații de răcire din ce în ce mai complexe, cu pereți subțiri care depășesc posibilitățile practice ale tehnologiilor convenționale de fabricație, prin turnare de precizie. O soluție asupra căreia comunitatea științifică (****ETN Additive Manufacturing Working Group 2019, ***SIEMENS Gas Turbine Blades 2018*) și marile concerne (GE, Siemens) au pus un accent deosebit în ultimii ani este utilizarea tehnologiilor de fabricație aditivă (FA) bazate pe procesul de fuziune pe pat de pulbere (*Powder Bed Fusion – PBF*), cu precădere tehnologia de fabricație prin topire selectivă cu laser (*Selective Laser Melting – SLM*). Deși a avut un avans tehnologic impresionant în ultimii ani, tehnologia SLM și, în general, fabricația aditivă de tip PBF cu pulberi metalice, prezintă în continuare mai multe limitări legate de optimizarea parametrilor de proces, anizotropia proprietăților mecanice ale materialului fabricat aditiv, diminuarea/eliminarea operațiilor de post-procesare și a defectelor tipice din reperi fabricate aditiv, acestea fiind câteva dintre subiectele ample tratate în cadrul prezentei teze de doctorat.

Odată depășite aceste provocări, dezvoltarea unei acoperiri inovative cu rol de barieră termică (*Thermal Barrier Coatings - TBC*) și îmbunătățirea tehnologiei de depunere a acesteia prin pulverizare termică pentru creșterea capabilității termice și a duratelor de exploatare a componentelor fabricate aditiv sunt următorii pași în lungul proces de dezvoltare sustenabilă a domeniului aerospațial și energetic. Deși utilizarea complementară a tehnologiilor de fabricație aditivă și pulverizare termică pentru fabricația unei componente gazodinamice complexe este deocamdată un subiect neexplorat temeinic la nivel mondial, prezenta teză de doctorat tratează exhaustiv acest subiect în raport cu tehnologiile convenționale de fabricație.

Plecând de la aceste considerente, cercetările au vizat dezvoltarea și caracterizarea unui sistem avansat pentru protecția termică a paletelor de turbină, format dintr-un substrat, obținut prin fabricație aditivă prin topire selectivă cu laser, protejat cu o acoperire cu rol de barieră termică depusă prin pulverizare termică, numit în continuare sistem substrat/acoperire TBC.

În partea întâi, formată din două capitole, este prezentată o analiză critică asupra stadiului actual al cercetărilor privind tehnologia de fabricație aditivă, cu accent pe procesele de fabricație prin tehnologia SLM și tehnologia de pulverizare termică, pe baza căreia au fost propuse spre dezvoltare

mai multe modele experimentale de sisteme substrat/acoperire TBC. De asemenea, este prezentat și un studiu de caz care a avut drept scop determinarea impactului pe care o are creșterea temperaturilor de funcționare asupra performanțelor globale ale unui turbomotor.

Partea întâi se încheie cu capitolul al treilea unde sunt prezentate principalele concluzii rezultate în urma analizei materialului bibliografic și a studiului de caz.

Pe baza concluziilor desprinse din analiza stadiului actual privind tehnologiile de fabricație aditivă și pulverizare termică au fost trasate direcțiile de cercetare-dezvoltare și s-au stabilit obiectivul principal și metodologia de cercetare-dezvoltare ale tezei de doctorat, după cum se prezintă în capitolul al patrulea. Plecând de la aceste deziderate, au fost realizate cercetări fundamentale și aplicative, de o importanță considerabilă pentru dezvoltarea tehnologiilor de fabricație aditivă și pulverizare termică, prezentate în partea a doua a tezei de doctorat.

Capitolul al cincilea prezintă contribuțiile aduse de autor în ceea ce privește optimizarea parametrilor de proces ai tehnologiei SLM și analiza impactului orientării piesei pe platforma de fabricație asupra anizotropiei proprietăților mecanice, cu scopul fabricării unui aliaj IN 625 cu performanțe mecanice apropiate sau chiar superioare unui aliaj IN 625 obținut prin tehnologii convenționale. Parametrii de proces identificați ca fiind optimi în urma testelor mecanice și a investigațiilor microstructurale au fost utilizați pentru fabricația unui demonstrator experimental de paletă de turbină cu canalizații interioare de răcire a cărui orientare pe platforma de fabricație s-a realizat astfel încât structurile suport să nu afecteze aerofolia paletei și canalizațiile interioare de răcire și să nu se impună operații majore de post-procesare.

În capitolul al șaselea sunt cuprinse contribuțiile privind modelarea prin simularea numerică a distribuției de temperaturi și a tensiunilor interne din modelele experimentale de sisteme substrat/acoperire TBC obținute în urma simulării condițiilor de funcționare dintr-un turbomotor de aviație militară. Pentru validarea rezultatelor obținute în urma simulării numerice au fost realizate probe suport din aliaj IN 625 laminat și aliaj IN 625 fabricat aditiv peste care s-au depus prin pulverizare termică acoperiri TBC cu diferite compoziții, caracteristici și arhitecturi.

Capitolul al șaptelea prezintă contribuțiile teoretice și experimentale privind testarea la oxidare ciclică la temperaturi ridicate și caracterizarea sistemelor substrat/acoperire TBC. Pentru caracterizarea sistemelor au fost utilizate, atât metode standardizate, cât și metodologii originale, pe baza cărora au fost obținute date experimentale necesare pentru realizarea unor analize aprofundate ce au vizat: comportamentul mecanic al sistemelor substrat/acoperire TBC, evoluția rugozității stratului metalic, a grosimii stratului de oxizi crescut și a porozității stratului ceramic și cinetica procesului de oxidare a acoperirilor. Suplimentar, sistemele substrat/acoperire TBC au fost testate la diferite cicluri de șoc termic cu ajutorul unei instalații automatizate care a fost proiectată și dezvoltată în cadrul tezei de doctorat. Acoperirea TBC cu cele mai bune performanțe și tehnologia de depunere aferentă au fost utilizate pentru acoperirea demonstratorului experimental de paletă de turbină fabricat prin tehnologia SLM.

În ultimul capitol, Capitolul al optulea, sunt sintetizate concluziile generale ale tezei, contribuțiile proprii ale autorului și direcțiile viitoare de cercetare. Originalitatea rezultatelor obținute în cele două domenii de interes ale prezentei teze de doctorat, fabricație aditivă și pulverizare termică, este susținută de un brevet de invenție acordat de OSIM, prezentarea a 7 șapte lucrări în

cadrul unor conferințe internaționale realizate pe plan național și internațional și publicarea în reviste de specialitate a 24 de articole ca prim autor și coautor.

Cu prilejul finalizării studiilor doctorale doresc să mulțumesc coordonatorului de doctorat, dlui prof.dr.ing. Cristian Doicin, Decan al Facultății de Inginerie Industrială și Robotică, din cadrul Universității „POLITEHNICA” din București, atât pentru îndrumarea primită pe parcursul studiilor de licență și masterat, cât și pentru sprijinul acordat în elaborarea și corectarea tezei de doctorat.

De asemenea, doresc să-i mulțumesc dnei prof.dr.ing. Alexandra Banu care a contribuit la deschiderea drumului meu spre cercetare și m-a sprijinit în elaborarea tezei de doctorat.

Mulțumiri colegilor din Departamentul de Componente speciale turbomotoare. Laborator de încercări fizico-mecanice, din cadrul INCD Turbomotoare COMOTI, care m-au încurajat pe parcursul elaborării tezei și alături de care am reușit să pun în aplicare mai multe idei extravagante, concretizate în numeroase lucrări științifice.

Nu în ultimul rând, vreau să mulțumesc familiei mele și persoanelor apropiate care m-au sprijinit și încurajat pe tot parcursul studiilor doctorale.

Cercetările experimentale prezentate în teza de doctorat privind tehnologia și sistemul de acoperiri termo-rezistente au fost sprijinite financiar în cadrul proiectului POC 114/09.09.2016, ID proiect P_40_422, cod SMIS: 105884, cu titlul „Dezvoltarea de soluții inovative pentru produse și tehnologii noi, cerute de piață, prin valorificarea expertizei în domeniul materialelor avansate și transferul de cunoștințe către mediul privat”, acronim TRANSCUMAT, proiect cofinanțat din Fondul European de Dezvoltare Regională prin Programul Operațional Competitivitate 2014-2020, Acțiunea 1.2.3. Parteneriate pentru transfer de cunoștințe. Pe parcursul derulării contractului subsidiar nr. 5/D.1.3/114/18.12.2017, din cadrul POC 114/2016, contract încheiat între INCD Turbomotoare COMOTI și SC PLASMA JET SRL a fost dezvoltat un produs nou, „tehnologie și sistem nou de acoperiri termo-rezistente”, ce reprezintă indicatorul prestabilit de realizare: „Număr de societăți care beneficiază de sprijin pentru introducerea de noi produse pe piață – CO28”.

Cercetările experimentale prezentate în teza de doctorat privind tehnologia de fabricație aditivă au fost sprijinite financiar în cadrul contractului 7N/2018, cu titlul „Cercetări teoretice și experimentale privind mecanismele de răspuns a materialelor anizotrope la solicitări termice și/sau mecanice”, din cadrul programului Nucleu 2019-2020 finanțat de Ministerul Cercetării și Inovării (denumire program „Cercetări teoretice și experimentale pentru creșterea performanțelor sistemelor de propulsie aeriene și terestre în anul 2018”, acronim Turbo 2020+).

Alexandru Paraschiv

Glosar de termeni

Nr. Crt.	Abrev.	Semnificație/ Significance
01	ASTM	American Society for Testing and Materials/ Societatea Americană pentru Testare și Materiale
02	AM/FA	Additive Manufacturing/ Fabricație Aditivă
03	APS	Atmospheric Plasma Spraying/ Pulverizare cu jet de plasmă în condiții atmosferice
04	CAD	Computer-Aided Design/ Proiectare Asistată de Calculator
05	DED	Direct Energy Deposition/ Depunere cu energie directă
06	DMLS	Direct Metal Laser sintering/ Sinterizare Directă cu Laser pentru pulberi Metalice
07	EBM	Electron Beam Melting / Topire cu fascicul de electroni
08	EB-PVD	Electron Beam Physical Vapor Deposition/ Depunere fizică de vapori cu fascicul de electroni
09	EDS	Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy/ Spectroscopia cu raze X cu Dispersie de Energie
10	GZO	Gadolinium Zirconium Oxide/ Oxid de Zirconiu cu Gadolinu
11	HIP	Hot isostatic pressing/ Presare Izotatică la cald
12	HVOF	High Velocity Oxygen Fuel/ Pulverizare în flacără oxigen-combustibil cu viteză ridicată
13	IN 625	Nickel-based superalloy Inconel 625/ Superaliaj cu bază nichel Inconel 625
14	LZO	Lanthanum Zirconium Oxide/ Oxid de Zirconiu cu Lantan
15	PBF	Powder Bed Fusion/ Fuziune a patului cu pulberi
16	SEM	Scanning Electron Microscope/ Microscop Electronic cu baleiaj
17	SLM	Selective Laser Melting/ Topire Selectivă cu Laser
18	STL	Standard Tessellation Language/ Limbajul Standard bazat pe Triunghiuri
19	TBC	Thermal Barrier Coatings/ Acoperiri cu rol de Barieră Termică
21	TET	Turbine Entry Temperature/ Temperatura la intrarea în turbină
22	TGO	Thermally Grown Oxide/ Stratul de Oxizi crescut Termic
23	TIF	Tagged Image File/ Fisier Imagine etichetat
24	TRL	Technology Readiness Level/ Nivel de maturitate Tehnologică
25	YSZ	Yttria-Stabilized Zirconia/ Ytrie Stabilizată cu Zirconie

Capitolul 1. Stadiul actual al cercetărilor privind fabricația aditivă a componentelor gazodinamice complexe

1.1 Tehnologia de fabricație aditivă

Fabricația aditivă (FA) (*Additive Manufacturing - AM*), cunoscută și ca „printare/imprimare 3D”, „producție aditivă”, „proces aditiv” sau „fabricare liberă” este definită ca fiind „Procesul de îmbinare a materialelor cu scopul de a forma obiecte dintr-un model CAD 3D, de obicei, strat cu strat, spre deosebire de metodologiile de fabricare substructive și formative”. Procesele de fabricație aditivă sunt împărțite în șapte categorii: Fotopolimerizarea în cuvă, Extrudarea Materialelor, Pulverizare cu jet a materialelor, Pulverizare cu jet de liant, Fuziune pe pat de pulbere, Depunere cu energie directă, Laminare stratificată (***Standard ISO/ASTM DIS 52900 2018, Ulmeanu M. și Doicin C. 2018*).

1.2 Fabricația aditivă prin fuziune pe pat de pulbere

În funcție de modul în care este topită materia primă și de tipul sursei de energie generate pentru fuzionarea particulelor, principalele tehnologii de fabricație aditivă care utilizează procesul de fuziune pe pat de pulbere (*Powder Bed Fusion - PBF*) sunt: Topirea selectivă cu laser (*Selective Laser Melting - SLM*), Sinterizarea directă cu laser a metalelor (*Direct Metal Laser Sintering - DMLS*), Topirea cu fascicul de electroni (*Electron Beam Melting - EBM*), Sinterizarea selectivă cu căldură (*Selective Heat Sintering - SHS*) și Sinterizarea selectivă cu laser (*Selective Laser Sintering - SLS*). Analiza comparativă a avantajelor și dezavantajelor tehnologiilor de fabricație de tip (PBF) a relevat că fabricația aditivă prin tehnologia SLM reprezintă o alternativă promițătoare la tehnologiile convenționale de fabricație pentru fabricația componentelor gazodinamice complexe datorită libertății de proiectare, a proprietăților mecanice ridicate a pieselor fabricate, etapelor de producție simplificate și a duratelor și costurilor de fabricație reduse (***González D. S. și Álvarez A. G. 2018, ***ETN Additive Manufacturing Working Group 2019*).

1.3 Tehnologia SLM

Topirea SLM este tehnologia de fabricație în care un fascicul laser topește selectiv și în mod controlat straturi succesive de pulbere (dintr-un pat de pulbere metalică) în funcție de geometria secțiunii transversale a modelului digital procesat și de parametrii de proces setați (Fig. 1.1).

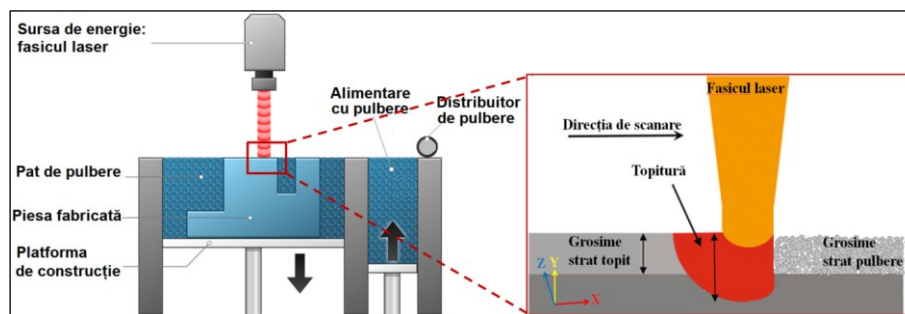


Fig. 1.1 Proces de fuziune pe pat de pulbere metalică prin topire selectivă cu laser (SLM) (adaptat după
****Dassault Systemes 2018, Milewski J.O. 2017*)

Tehnologia (SLM) prezintă o serie de limitări legate de calitatea scăzută a suprafețelor, anizotropia proprietăților mecanice, defectele de material, necesitatea utilizării structurilor suport și a operațiilor de pre- și post-procesare ale pieselor fabricate (Han P. 2017). Principalele provocări care vizează tehnologia SLM sunt: obținerea de materiale cu densitate ridicată (apropiată de 100%), maximizarea proprietăților mecanice, îmbunătățirea calității suprafețelor, reducerea tensiunilor interne din material, creșterea productivității, dezvoltarea de proceduri de testare și validare a pieselor fabricate aditiv și asigurarea unei bune repetabilități a procesului de fabricație (Kruth J.-P. et al. 2010, Brandt M. 2016, Leary M. 2017). Caracteristicile și proprietățile produselor fabricate aditiv prin tehnologia SLM sunt influențate de numeroși factori reprezentați schematic în Fig. 1.2.

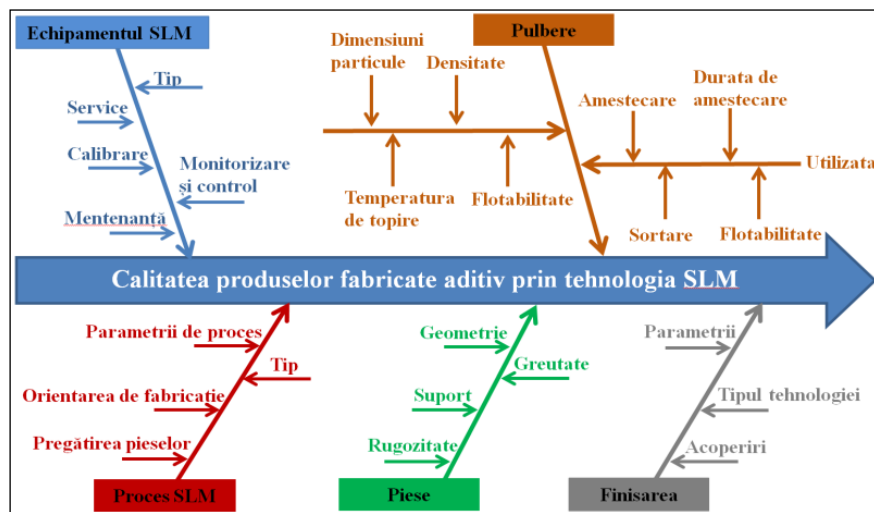


Fig. 1.2 Factorii care influențează calitatea unui produs obținut prin tehnologia SLM (adaptat după Khaimovich A.I et al. 2019)

Cei mai importanți parametri dintr-un proces SLM care afectează calitatea suprafețelor și proprietățile mecanice ale pieselor fabricate aditiv sunt: puterea și viteza laserului, grosimea stratului topit, strategia de scanare și orientarea piesei pe platforma de fabricație (Hanzl et al. 2015, Kempen K. et al. 2011, Ban A. M. și Aboutaleb L. 2018, Sufiiarov et al. 2017, Khoda B. 2017). Optimizarea principalilor parametri de proces se realizează în baza evaluării efectelor pe care le produc modificările acestora asupra proprietăților și caracteristicilor aliajului fabricat aditiv, fiind de preferat ca variația să se realizeze în mod independent și nu combinativ.

1.4 Fabricația aditivă a componentelor gazodinamice complexe

Cele mai importante avantaje ale fabricației aditive sunt date de posibilitățile de a proiecta piese fără restricții (*freedom design*) și de a fabrica într-un timp mai scurt, cu un consum mai scăzut de energie și de materie primă decât în cazul tehnologiilor convenționale, fiind deosebit de atractivă pentru fabricația unor piese acolo unde geometriile sunt foarte dificil sau imposibil de realizat prin tehnologii convenționale.

Pentru realizarea componentelor metalice dintr-un turbomotor sunt vizate acele componente care implică costuri și timpi de fabricație ridicate prin utilizarea tehnologiilor convenționale, cum ar fi componentele critice rotative (palete de compresor, ansamblu rotor al compresorului, palete de turbină și discuri de turbină) (**Siemens 3D Printed Gas Turbine Blades 2016, **TURBOCAM

International 2018, Magerramova L. et al. 2018) și statice (arzătoare, duze și injectoare de combustibil (*Petrat T. et al. 2016, Liu R. et al. 2017, F. Pankotai și Rawlins F. 2018*)).

1.5 Tehnologii de fabricație a paletelor de turbină

Tehnologiile de fabricație utilizate pentru realizarea paletelor de turbină sunt considerate de mulți ca fiind tehnologii performante, însă foarte costisitoare și limitate. În ultimii ani, conceptele de proiectare a paletelor au impus geometrii din ce în ce mai sofisticate, cu pereți subțiri și canalizații interioare de răcire complexe care fac dificilă sau chiar imposibilă fabricarea acestora prin turnare de precizie. În cazul proceselor tehnologice de turnare și de prelucrare prin așchiere, pierderile de material sunt extrem de mari, în unele cazuri ajungând chiar și la 95% din materialul total utilizat, în timp ce la varianta aditivă, datorită posibilității de a reutiliza și recicla pulberea utilizată, pierderile nu sunt, de obicei, mai mari de 5% (*Nickels L. 2015*). În plus, *Nickels L. (2015)* a arătat că prin utilizarea fabricației aditive, costurile și durata de fabricație a unei componente destinate unei aplicații aeronautice pot fi reduse cu până la 75% față de aceeași componentă realizată prin tehnologii convenționale. Pe de altă parte, toleranțele dimensionale și geometrice impuse de aplicațiile aerospațiale sunt imposibil de respectat în lipsa unor operații de prelucrare și finisare a suprafețelor pieselor fabricate aditiv, iar lipsa rezultatelor sau gradul ridicat de împrăștiere a datelor experimentale fac ca tranziția de la fabricația convențională la fabricația aditivă pentru producția de componente gazodinamice complexe să se realizeze lent și cu mai multe limitări tehnologice

Tehnologia SLM reprezintă o soluție viabilă pentru fabricația unei palete cu performanțe de funcționare îmbunătățite. Un exemplu reprezentativ este cel al unei palete de turbină din superaliaj cu bază nichel, fabricată aditiv și testată în condiții reale de exploatare în cadrul concernului industrial Siemens (****Siemens 3D Printed Gas Turbine Blades 2016*). În literatură sunt raportate diverse cercetări privind fabricația aditivă a paletelor de turbină, utilizând diferite materiale și tehnologii de fabricație aditivă. Palete de turbină cu diferite geometrii și dimensiuni au fost fabricate prin tehnologia DMLS (cu aliaj IN 718) (*Caiazza F. et al. 2017*), tehnologia SLM (cu aliaj IN 939) (*Shaikh A.S. 2018*) sau prin tehnologia DED (cu oțel de tip SS316L) (*Wilson J. M. 2014*). Alte studii au avut drept scop adaptarea proceselor de fabricație aditivă pentru reconstrucția unor palete degradate. *V. G. Smelov et al. (2016)* și *E. Salvati et al. (2017)* au utilizat fabricația aditivă pentru reconstrucția unor palete de compresor din SS316L prin tehnologia SLM și respectiv, din IN 718 prin tehnologia DED. Cercetările din cadrul acestor studii au vizat identificarea și prevenirea defectelor care apar în paletelor fabricate aditiv, cel mai des întâlnite fiind porozitatea, microfisurile și, izolat, defecte precum lipsa fuziunii, deformării, sferoidizare sau apariția unor incluziuni (*Caiazza F. et al. 2017*).

Procesul tehnologic de fabricație aditivă a unei palete de turbină se desfășoară în trei etape principale. În prima etapă este proiectat modelul 3D al paletei de turbină pe baza cerințelor gazodinamice și a regulilor privind proiectarea pieselor pentru fabricație aditivă. În a doua etapă, procesarea, sunt realizate operațiile de pregătire a echipamentului (fixare platformă de fabricație, ajustarea grosimii stratului de pulbere distribuit pe platformă, setarea parametrilor de proces etc.) și fabricația propriu-zisă a piesei. În funcție de cerințele impuse piesei fabricate, în ultima etapă a procesului de fabricație se pot aplica diferite operații de post-procesare: tratamente termice, presare izostatică la cald (*Hot isostatic pressing – HIP*), sablare, depuneri de acoperiri, prelucrări prin așchiere și/sau electroeroziune etc.) (****ETN Additive Manufacturing Working Group 2019*). Tehnologiile uzuale de depunere a acoperirilor TBC pentru protecția paletelor sunt depunerea în stare fizică de

vapori cu fascicul de electroni și depunerea prin pulverizare termică (Bose S. și DeMasi-Marcin T. J. 1997), cea din urmă fiind cea mai indicată pentru depunerea, în condiții avantajoase, a unor straturi groase cu conductivitate termică redusă și durabilitate ridicată Feuerstein A. et al. (2007).

1.6 Impactul creșterii temperaturii de funcționare a componentelor gazodinamice complexe asupra performanțelor globale ale turbomotorului

Utilizarea unei acoperiri TBC eficiente asigură o creștere cu până la 150°C (Mukhtinalapati N.R. 2011) a temperaturilor de funcționare a componentelor pe care le protejează și, implicit, o îmbunătățire a performanțelor globale ale turbomotorului. Luând ca model de studiu motorul turboreactor cu sistem de creștere a tracțiunii prin postcombustie F110-220E care echipază aeronavele militare de tipul F16 și F15, a fost analizat impactul pe care îl are o creștere (ipotetică) cu 50°C (de la 1200°C la 1250°C) a temperaturilor de lucru din motor, rezultând o creștere cu 4% a forței de propulsie și o scădere cu 3% a consumului specific.

Capitolul 2. Stadiul actual al cercetărilor privind fabricația acoperirilor cu rol de barieră termică pentru protecția componentelor gazodinamice complexe

2.1 Introducere

Temperaturile de lucru din turbomotoarele moderne depășesc cu mult temperaturile la care superaliajele din care sunt realizate componentele din zona caldă a turbinei pot funcționa în condiții optime, singura soluție viabilă pentru creșterea temperaturilor de funcționare și a protecției componentelor împotriva oxidării și coroziunii fiind utilizarea acoperirilor cu rol de barieră termică (Thermal Barrier Coatings – TBC). În Fig. 2.1 este prezentată schematic influența unei acoperiri TBC asupra gradientului de temperatură într-o paletă fixă de turbină.

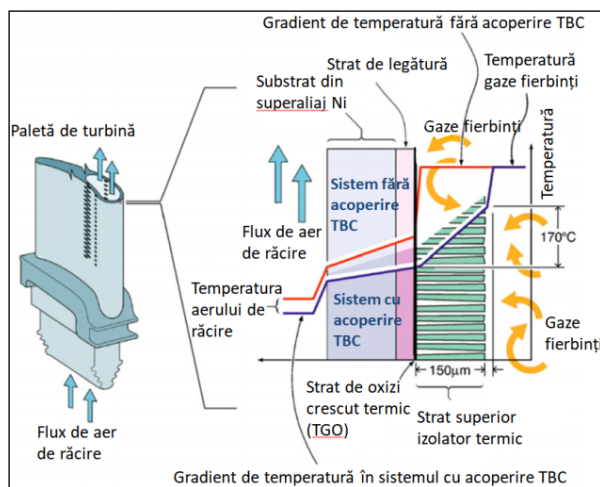


Fig. 2.1 Tranziția temperaturii într-o acoperire TBC depusă pe o paletă fixă de turbină cu canale interioare de răcire (adaptat după Yu Z. et al. 2006)

2.2 Structura unui sistem substrat/acoperire TBC

Un sistem substrat/acoperire TBC (Fig. 2.2) este compus dintr-un substrat (material de bază) și o acoperire TBC formată din trei straturi: (i) un strat metalic de legătură (*Bond Coat*); (ii) un strat superior ceramic (*Top Coat*) cu rol de barieră termică; (iii) un strat de oxizi crescut termic (*Thermally Grown Oxide - TGO*) cu rol de barieră de difuzie împotriva propagării oxigenului din aer spre substrat.

Material	Sistem substrat/acoperire TBC	Funcții
$ZrO_2 + (6-8\%) \text{ gr. } Y_2O_3$	Strat ceramic (TC)	Barieră termică
$\alpha - Al_2O_3$	Strat crescut termic (TGO)	Barieră de difuzie
MCrNiAlY	Strat metalic (BD)	Protecție la oxidare/coroziune
Superaliaj cu bază Ni	Substrat	Rezistență termo-mecanică

Fig. 2.2 Structura unui sistem substrat/acoperire TBC

2.3 Tehnologia de pulverizare termică

Principial, depunerea straturilor materiale prin pulverizare termică constă în încălzirea, dispersarea într-un jet de gaz purtător și proiectarea materiei prime (sârme, bare, tije sau pulberi) sub formă de particule topite pe suprafața unui material suport (*Fauchais P.L. et al. 2014*). Particulele pulverizate se aplatizează și se solidifică în momentul în care lovesc substratul sau straturile depuse anterior, formând straturi succesive cu grosimi ce pot porni de la câteva zeci de microni până la 5 mm.

În funcție de energia generată pentru topirea materiei prime, tehnologiile de pulverizare termică se împart în trei categorii: (i) tehnologii care utilizează energia generată de un arc electric, un jet de plasmă sau de o plasmă cu arc transferat; (ii) tehnologii în care este utilizată energia generată de o flacără de combustie: pulverizare termică prin ardere cu oxigen la viteză scăzută sau la viteză supersonică produsă de un pistol cu detonație; (iii) tehnologii care utilizează energia produsă de gaze comprimate (pulverizare la rece). Performanțele acoperirilor TBC depind de un cumul de factori reprezentați schematic în Fig. 2.3.

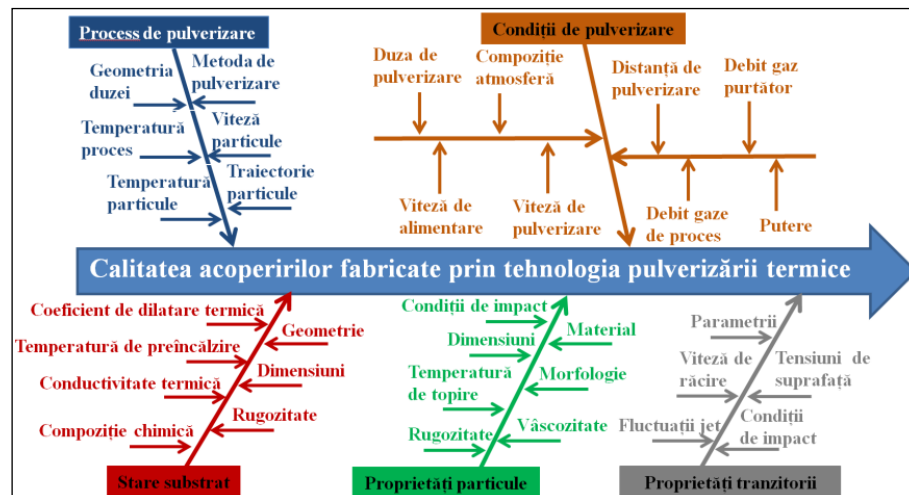


Fig. 2.3 Factorii care influențează calitatea acoperirilor depuse tehnologia pulverizării termice (adaptat după Majumdar J. D. 2014, ***Science Learning Hub 2015)

2.4 Comportamentul la oxidare la temperaturi înalte

Componentele cu acoperiri TBC dintr-o turbină cu gaze sunt afectate în timpul exploatării de diferite tipuri de degradări inițiate, în principal, de procesul de oxidare la temperaturi ridicate ([Evans A. G. et al. 2008](#)).

Cinetica oxidării la temperaturi ridicate poate fi determinată prin măsurarea creșterii masei sau a grosimii stratului de oxizi TGO ([A. Banu, A. Paraschiv et al. 2020](#)) atunci când viteza de oxidare a unui metal în funcție de durata de oxidare va respecta una din cele trei legi de creștere a masei: liniară (Relația 2.1), logaritmică (Relația 2.2) sau parabolică (Relația 2.3) ([Pimin Z. 2018](#)).

$$x = k_1 \cdot t \quad (2.1)$$

$$x = k_e \log (a \cdot t + 1) \quad (2.2)$$

$$x^2 = k_p \cdot t \quad (2.3)$$

unde, k_e/k este constanta vitezei de oxidare, x este creșterea în masă (g) a probei sau în grosime (m) a stratului de oxizi, t este durata de oxidare (s), iar a este o constantă.

2.5. Limitările acoperirilor TBC convenționale

Performanțele actuale ale acoperirilor TBC cu strat ceramic din zirconie stabilizată cu 7-8% Y_2O_3 ytrie (YSZ convențională) sunt limitate la temperaturi de până la 1200°C din cauza transformărilor de fază ale zirconiei și a procesului de sinterizare, având o durată de viață relativ scurtă în comparație cu durata de exploatare a componentelor dintr-un turbomotor.

2.6. Identificarea unor materiale avansate pentru creșterea performanțelor acoperirilor TBC

Pentru îmbunătățirea sau înlocuirea stratului ceramic (YSZ) din acoperirile TBC convenționale există o preocupare constantă în ultimele decade, materializată prin numeroase studii. Pentru creșterea rezistenței la șoc termic a acoperirilor TBC, [Jamali H. et al. \(2012\)](#), [Wu J. et al. \(2010\)](#), [Wang W.Q. et al. \(2006\)](#) recomandă înlocuirea stratului din YSZ convențională (obținută din particule cu dimensiuni micrometrice) cu un strat din YSZ obținută din aglomerări de particule cu dimensiuni nanometrice (YSZ nanostructurată). Analiza literaturii de specialitate a mai evidențiat ca posibili înlocuitori ai stratului din YSZ convențională următoarele categorii de materiale: perovskitice, pirocloruri, aluminați și tip „cluster” ([Li.R. și Zhang M. 2015](#), , [Kokini K. et al. 1996](#), [Cao X.Q. et al. 2004a](#)). O atenție deosebită este îndreptată oxizilor de Zr cu pământuri rare, și-anume oxizii de Zr cu La ($La_2Zr_2O_7$) și Gd ($Gd_2Zr_2O_7$ sau GZO) ([Mahade S. et al. 2016](#), [Pan W. et al. 2012](#), [Liu et al. 2007](#)).

2.7. Alegerea materialelor și a tehnologiilor de fabricație

Pe baza analizei stadiului actual al cercetărilor în domeniu au fost propuse spre dezvoltare mai multe modele experimentale de acoperiri TBC cu diferite configurații, materiale și grosimi ale stratului superior: acoperiri TBC cu strat din zirconie stabilizată cu 7-8% ytrie obținută din particule cu dimensiuni micrometrice (YSZ convențională) sau din particule cu dimensiuni nanometrice (YSZ nanostructurată), acoperiri TBC cu unul sau mai straturi din oxizi de Zr cu lantan (LZO) și/sau oxizi de Zr cu gadolinu (GZO), cu și fără strat din YSZ nanostructurată.

Pentru dezvoltarea acoperirilor TBC a fost aleasă tehnologia de pulverizare termică în jet de plasmă în condiții atmosferice (*Atmospheric Plasma Spraying - APS*), iar ca material suport a fost ales un superaliaj cu bază nichel reprezentativ pentru fabricarea componentelor din turbinele cu gaze, Inconel 625 (IN 625), obținut convențional (laminare) și prin fabricație aditivă.

Capitolul 3. Concluzii privind stadiul actual al cercetărilor privind fabricația componentelor gazodinamice complexe și a acoperirilor cu rol de barieră termică

Din analiza stadiului actual al cercetărilor privind fabricația aditivă a componentelor gazodinamice complexe s-au desprins următoarele concluzii:

- Fabricația aditivă prin topire selectivă cu laser (SLM) reprezintă o alternativă promițătoare la tehnologiile convenționale de fabricație a componentelor gazodinamice complexe;
- Cei mai importanți parametri dintr-un proces SLM sunt: puterea și viteza laserului, strategia de scanare, grosimea stratului topit și orientarea pieselor pe platforma de fabricație. Una dintre principalele provocări ale tehnologiei SLM este optimizarea parametrilor de proces în vederea maximizării proprietăților mecanice și îmbunătățirii calității pieselor fabricate aditiv;
- Tehnologia SLM reprezintă o alternativă promițătoare la tehnologiile convenționale pentru realizarea în condiții avantajoase a unei palete cu canalizații interioare de răcire, capabile să depășească performanțele unei palete obținute prin forjare sau turnare de precizie.
- Tehnologiile uzuale de depunere a acoperirilor TBC pentru protecția la temperaturi înalte a paletelor de turbină sunt depunerea în stare fizică de vapori cu fascicul de electroni și depunerea prin pulverizare termică, cea din urmă fiind cea mai indicată pentru depunerea, în condiții avantajoase, a unor straturi groase cu conductivitate termică redusă și durabilitate ridicată.
- Utilizarea acoperirilor cu rol de barieră termică îmbunătățește semnificativ capabilitatea termică a componentelor gazodinamice complexe dintr-un turbomotor.

Din analiza stadiului actual al cercetărilor privind fabricația acoperirilor cu rol de barieră termică au rezultat următoarele concluzii:

- O acoperire TBC este formată dintr-un strat metalic, un strat ceramic și un strat de oxizi crescut termic (în urma oxidării stratului metalic) între stratul metalic și stratul ceramic;
- Performanțele acoperirilor TBC depind de un cumul de factori: tehnologia de pulverizare termică, condițiile și parametrii de pulverizare și proprietățile materialelor;
- Performanțele actuale ale acoperirilor TBC cu strat ceramic din zirconie stabilizată cu ytrie (YSZ convențională) sunt limitate la temperaturi de până la 1200°C din cauza transformărilor de fază ale zirconiei și a procesului de sinterizare;
- Cele mai promițătoare materiale pentru înlocuirea stratului ceramic din YSZ utilizat în acoperirile TBC convenționale sunt considerate zirconia stabilizată cu ytrie obținută din aglomerări de nanoparticule (YSZ nanostructurată) și oxizii de zirconiu cu lantan și/sau gadolinu.

Capitolul 4. Contribuții privind direcțiile, obiectivul principal și metodologia de cercetare-dezvoltare ale tezei de doctorat

4.1 Direcțiile de cercetare-dezvoltare

Analiza stadiului actual privind tehnologiile de fabricație aditivă și pulverizare termică a relevat că dezvoltarea unor componente gazodinamice complexe destinate aplicațiilor din industria energetică și aerospațială, utilizând o tehnologie inovativă de fabricație, reprezintă în acest moment un subiect de mare actualitate pentru care au fost trasate următoarele direcții de cercetare-dezvoltare:

- Îmbunătățirea tehnologiei SLM prin optimizarea principalilor parametri de proces în vederea maximizării performanțelor mecanice și a calității pieselor fabricate aditiv din aliaj IN 625;
- Dezvoltarea unor acoperiri inovative TBC pentru protecției împotriva oxidării la temperaturi înalte a componentelor gazodinamice complexe dintr-un turbomotor.

4.2 Obiectivul principal al activității de cercetare-dezvoltare

Pe baza analizei stadiului actual privind tehnologiile de fabricație aditivă și pulverizare termică, precum și a direcțiilor de cercetare-dezvoltare, obiectivul principal al tezei de doctorat este:

Dezvoltarea unei tehnologii inovative de fabricație a unei componente gazodinamice complexe de tip paletă de turbină din componența unui turbomotor, combinând tehnologia SLM de fabricație aditivă pentru fabricarea substratului cu tehnologia APS de pulverizare termică pentru depunerea unei acoperiri cu rol de barieră termică.

4.3 Metodologia de cercetare-dezvoltare

Pentru îndeplinirea obiectivului principal, cercetările s-au desfășurat în trei etape principale:

- I. Optimizarea principalilor parametri din procesul de fabricație SLM și fabricația unui model experimental de paletă de turbină cu canalizații de răcire;
- II. Dezvoltarea unor modele experimentale de acoperiri TBC cu ajutorul tehnologiei de pulverizare termică pentru protecția paletelor de turbină, utilizând ca substrat aliajul IN 625 obținut convențional și prin fabricație aditivă;
- III. Analiza comportamentului la temperaturi înalte a modelelor experimentale de sisteme substrat/acoperire TBC prin încercări la oxidare de lungă durată și șoc termic.

Capitolul 5. Contribuții privind optimizarea parametrilor din procesul de fabricație prin topire selectivă cu laser

5.1 Fabricația și caracterizarea aliajului IN 625 fabricat aditiv

Pentru atingerea obiectivului legat de optimizarea principalilor parametri din procesul de fabricație SLM au fost analizate efectele asupra proprietăților mecanice și caracteristicilor microstructurale ale aliajului IN 625 în urma modificării următorilor parametri: timp de expunere a fasciculului laser, intensitatea curentului a fasciculului laser, grosimea stratului topit și orientarea piesei pe axele X-Y-Z ale platformei de fabricație.

Identificarea parametrilor optimi de fabricație s-a realizat după regula variației fiecărui parametru pe mai multe niveluri (v. Tab. 5.1) și menținerea la valori constante a celorlalți, conform planului experimental de fabricație și testare prezentat în Tab. 5.1, principalele criterii fiind rezistența mecanică a materialului și caracteristicile microstructurale ale aliajului fabricat.

Tab. 5.1 Planul experimental de fabricație și testare a epruvetelor din aliaj IN 625

Intensitate curent [mA]	Timp de expunere laser [μ s]	Grosime strat [μ m]	Orientare de construcție
2000	28~	50	YZ
2000	52~	50	YZ
2000	64~	50	YZ
2000	76~	50	YZ
2000	40#	50	YZ
600~	40	50	YZ
800~	40	50	YZ
1000~	40	50	YZ
1200~	40	50	YZ
1400~	40	50	YZ
1600~	40	50	YZ
1800~	40	50	YZ
2200~	40	50	YZ
2000#	40	75~	YZ
2000	40	100~	YZ
2000	40	25~	YZ
2000	40	50~	YZ
2000	40	50#	XZ~
2000	40	50	Z~
2000	40	50	45°~

~parametru variat; # parametru optimizat

Alegerea parametrilor secundari din procesul SLM (distanța de defocalizare, strategia de scanare, distanțele între două topituri și între două liniile de scanare, parametrii structurilor suport etc.) s-a realizat pe baza recomandărilor de la producătorul echipamentului de fabricație și a rezultatelor obținute în mai multe studii și cercetări realizate pe același aliaj fabricat aditiv ([Paraschiv A. et al. 2020a-b](#), [Matache M., Paraschiv A. et al. 2020a-b](#), [Condruz M.R. et al. 2020b-d](#)).

Testele mecanice și investigațiile microstructurale s-au realizat pe epruvete cilindrice și probe prismatice în stare brut printată (Fig. 5.1.b-d) fabricate cu echipamentul Lasertec 30 SLM (DMG Mori, Germania) (Fig. 5.1.a) din pulbere din IN 625 (LPW Technology Ltd.).

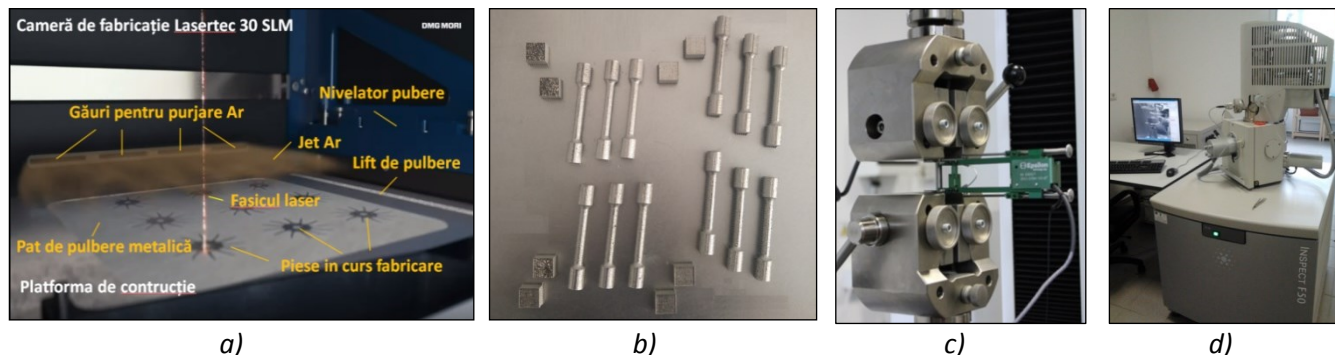


Fig. 5.1 Fabricația SLM și testarea epruvetelor din IN 625: (a) reprezentare 3D a camerei de fabricație (adaptat după ****DMG MORI 2019*); (b) fabricarea epruvetelor pe platformă de construcție, (c) testarea la tracțiune a epruvetelor (*Paraschiv A. et al. 2019a*) și (d) caracterizarea microstructurală a probelor

Evaluarea performanțelor mecanice ale aliajului IN 625 s-a realizat prin teste de tracțiune la temperatură ambientală cu ajutorul unei mașini universale Dual Column Testing System INSTRON 3360 (Fig. 5.1.c), în conformitate cu standardul ISO 6892-1:2010, iar investigațiile microstructurale s-au realizat cu ajutorul unui microscop electronic cu baleiaj (SEM) cu emisie în câmp FEI Inspect F50 dotat cu detector Apollo X SDD pentru analiza prin spectroscopie de raze X (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy - EDS) a elementelor chimice și a distribuției acestora în ariile de interes.

5.2 Influența modificării parametrilor de proces asupra microstructurii și proprietăților mecanice ale aliajului IN 625 fabricat aditiv

Principalele rezultatele experimentale obținute în urma modificării parametrilor de proces asupra proprietăților mecanice și caracteristicilor microstructurale ale aliajului IN 625 sunt prezentate succint în continuare.

Timpul de expunere a laserului. În Fig. 5.2.a-c se prezintă valorile medii (obținute pe baza a trei valori) ale rezistenței la tracțiune (R_m), limitei de curgere ($R_{p0.2}$), alungirii (A_5) și găturii la rupere (Z) a epruvetelor din aliaj IN 625 fabricate cu următorii timpi de expunere : 28, 40, 52, 64 și 76 μs (v. și Tab. 5.1).

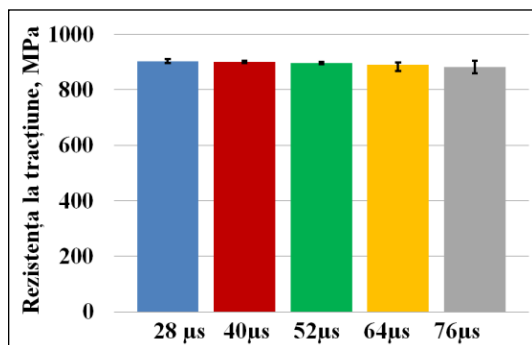


Fig. 5.2.a)

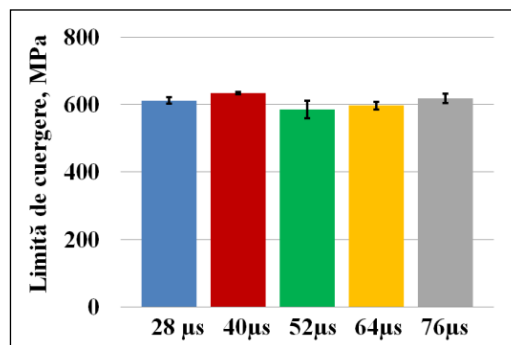
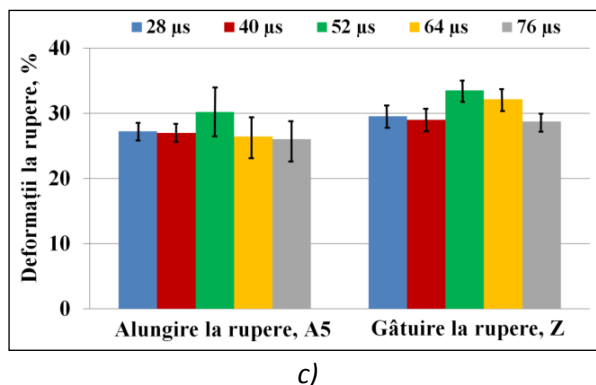


Fig. 5.2. b)



c)

Fig. 5.2 Rezultatele încercării la tracțiune a epruvetelor fabricate cu timpi de expunere variați (adaptat după Paraschiv A. et al. 2018b)

Rezultatele încercării la tracțiune au arătat că modificarea timpului de expunere a laserului nu influențează semnificativ rezistența mecanică a aliajului IN 625 (v. Fig. 5.2.a-c). În literatură au fost identificate studii contradictorii cu privire la influența vitezei de scanare (timpului de expunere a laserului) asupra performanțelor mecanice ale unor aliaje fabricate prin tehnologia SLM. *Zhang et al. (2011)* au observat că rezistența la tracțiune și limita de curgere ale aliajului Ti2448 nu au fost influențate de creșterea vitezei de scanare, însă duritatea și densitatea materialului au scăzut. *Delgado J. et al. (2012)* și *Song et al. (2014)* au observat în cazul unor oțeluri și aliaje de Ni că odată cu creșterea vitezei de scanare scad performanțele mecanice ale materialelor. Cercetările au continuat cu investigațiile microstructurale realizate pe suprafețe brut printate și, ulterior, pe suprafețele pregătite metalografic ale probelor din IN 625. În Fig. 5.3.a-d sunt prezentate investigațiile SEM realizate pe două dintre probele fabricate cu diferiți timpi de expunere (40 μs și 76 μs).

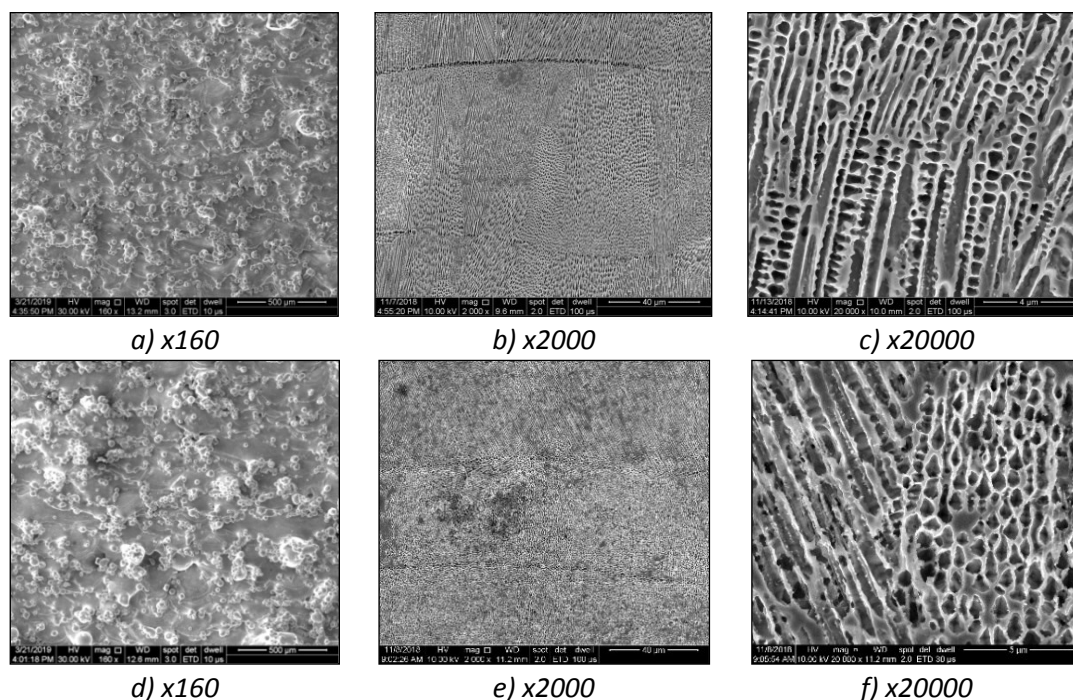


Fig. 5.3 Imagini SEM realizate pe suprafețele brut printate (a,d) și pregătite metalografic (b,c,e,f) ale probelor fabricate cu timpi de expunere diferiți: (a-c) 40 μs și (d-f) 76 μs.

Analiza SEM realizată pe suprafața brut printată a probelor a evidențiat o reducere a efectului de sferoidizare (efectul „balling”) pe măsură ce timpii de expunere scad sub 52 μ s, iar în cazul analizei realizate pe suprafața pregătită metalografic a probelor a relevat că microstructura aliajului IN 625 fabricat aditiv este formată din structuri dendritice orientate vertical față de următorul strat topit. Prin topirea unui nou strat, stratul topit anterior este retopit parțial, facilitând creșterea grăunților cu aceeași orientare cristalografică prin mai multe straturi. Odată cu creșterea timpilor de expunere, răcirea și solidificarea materialului topit s-a realizat mai lent, generând o microstructură mai grosieră (v. Fig. 5.3.f) care în timpul exploatarei la temperaturi ridicate poate afecta performanțele mecanice ale materialului.

Pe baza rezultatelor experimentale obținute în urma încercărilor la tracțiune, a investigațiilor microstructurale și luând în considerare aspectele legate de productivitate și costuri de fabricație, valoarea optimă a parametrului **timp de expunere a laserului** a fost considerată ca fiind 40 μ s.

În mod similar, au fost evaluate efectele modificării intensității curentului și grosimii stratului topit (v. Tab. 5.1), iar principalele rezultate și concluzii sunt sintetizate în continuare:

- Modificarea parametrului **intensitate curent** a avut un impact ridicat asupra proprietăților mecanice ale aliajului IN 625. La o valoare ridicată a intensității (2000mA), densitatea de energie generată de fasciculul laser facilitează fuzionarea completă a particulelor, retopirea parțială a stratului topit anterior și sudarea acestuia la stratul nou topit, rezultând cea mai ridicată rezistență mecanică a aliajului (898 ± 5 MPa). În schimb, la valori scăzute ale intensității curentului, performanțele mecanice ale aliajului scad din cauza apariției unor defecte de material precum: lipsa fuziunii particulelor, topirea incompletă a stratului de pulbere, formarea porilor și accentuarea sferoidizării;
- **Grosimea stratului topit** este un parametru care influențează, atât rezistența mecanică a aliajului, cât și productivitatea procesului de fabricație. Prin creșterea grosimii stratului topit scad timpii de fabricație ai piesei, însă scad și performanțele mecanice și calitatea suprafețelor (accentuarea efectului de „treaptă”). Analiza rezultatelor obținute în urma testelor de tracțiune a arătat că o scădere sub 50 μ m a grosimii stratului topit nu asigură o îmbunătățire a proprietăților mecanice, însă utilizarea unor grosimi de 75-100 μ m contribuie la o scădere semnificativă a rezistenței la tracțiune și a limitei de curgere a aliajului IN 625;
- Analiza influenței modificării parametrilor de proces asupra proprietăților mecanice și a calității aliajului IN 625 fabricat aditiv a evidențiat ca fiind optimi următorii parametri de proces:
 - **intensitate curent: 2000 mA;**
 - **timp de expunere a laserului: 40 μ s;**
 - **grosime a stratului topit: 50 μ m.**

Pentru analiza anizotropia proprietăților mecanice ale aliajului IN 625, seturi de câte cinci epruvete au fost fabricate pe axele X, Y, Z și rotite la 45° în planul XY al platformei de fabricație, utilizând parametri optimi determinați la pasul anterior. Proprietățile mecanice ale epruvetelor fabricate aditiv din IN 625 au fost comparate cu cele ale unor epruvete din IN 625 laminat (testate în condiții similare) și cu valorile minime prevăzute în standardele ASTM F3056 și ASTM B 443 pentru aliaje de nichel obținute prin fabricație aditivă de tip PBF și, respectiv, prin forjare (v. Fig. 5.4).

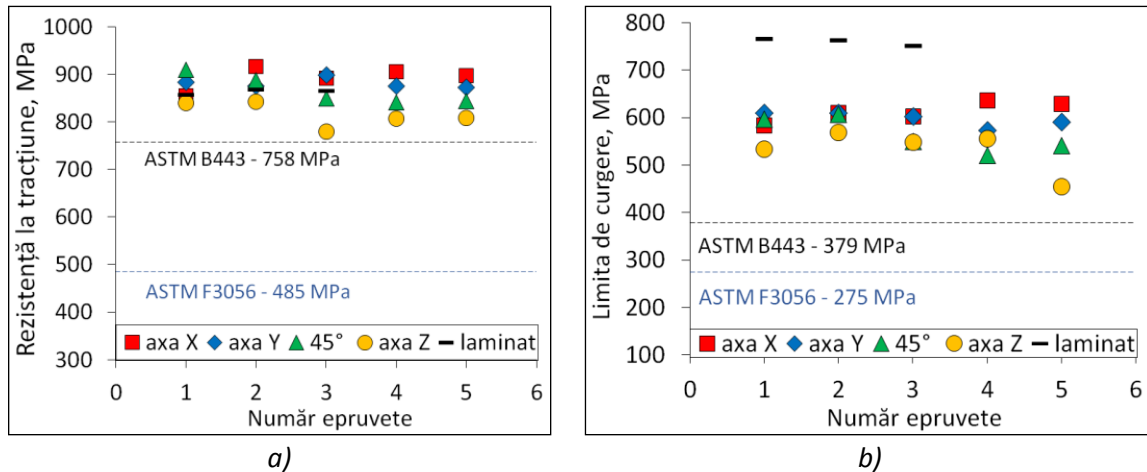


Fig. 5.4 Reprezentări grafice ale proprietăților de tracțiune ale epruvetelor laminate și fabricate aditiv pe axele X și Y, la 45° în planul XY și pe axa Z: (a) rezistența la tracțiune și (b) limita de curgere

În medie, epruvetele fabricate în plan orizontal au avut o rezistență la tracțiune (880 MPa) și o limită de curgere (525 MPa) mai mare cu 6% și respectiv, cu 8%, față de cele ale epruvetelor fabricate în plan vertical (Fig. 5.4). Analiza fractografică a suprafețelor de rupere a epruvetelor (v. Fig. 5.5.a-f) a confirmat anizotropia proprietăților mecanice ale aliajului IN 625, aceasta fiind cauzată de orientarea grăunților columnari care diferă în funcție de orientarea epruvetelor pe platforma de fabricație ([Anam M.A. 2018](#)) și de vitezele de răcire ale aliajului din timpul solidificării ([Thijs et al. 2013](#), [Liu et al. 2019](#)).

Ruperea epruvetelor realizate în plan orizontal (axa X) s-a produs atât transcristalin, cât și intercristalin, iar aspectul fragil de rupere a fost determinat de ruperea prin clivaj (Fig. 5.5.c), în timp ce ruperea epruvetelor fabricate pe axa Z a fost predominant ductilă (Fig.5.5.f)

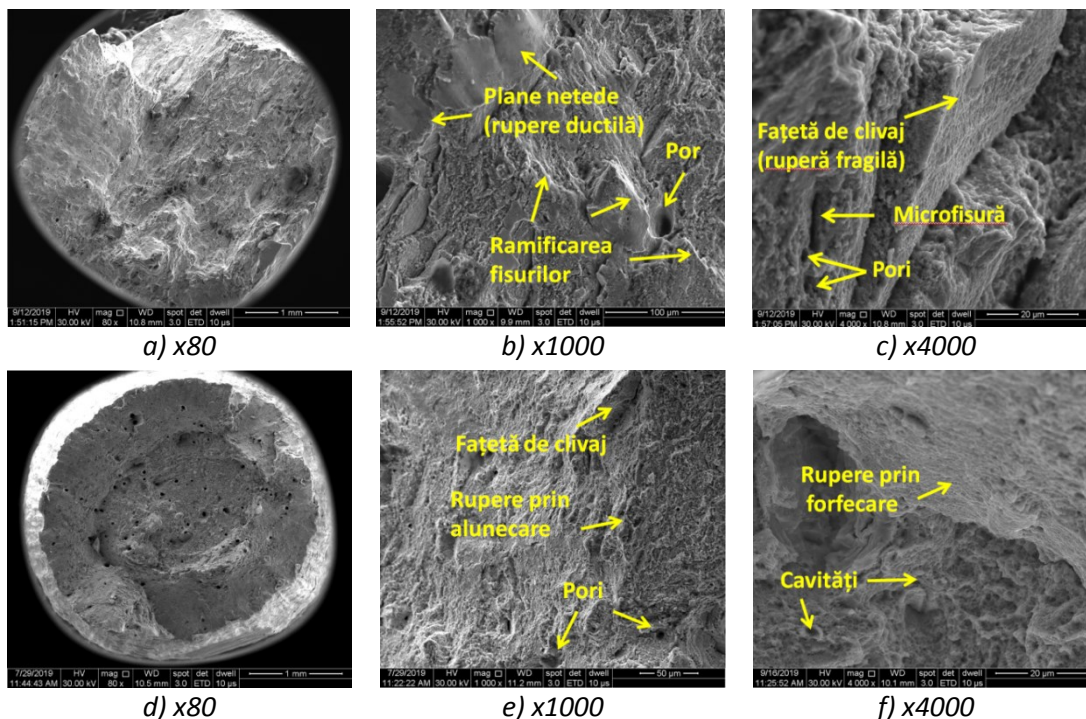


Fig. 5.5 Suprafețele de rupere ale epruvete fabricate aditiv: (a-c) în plan orizontal și (d-f) în plan vertical

Ruperea epruvetelor fabricate în plan vertical s-a produs prin alunecare și cu deformații plastice mari, în urma cărora epruvetele au căpătat înainte de rupere o alungire și o gătuire cu 65% și respectiv, 25% mai mare decât în cazul epruvetelor realizate în planul orizontal al platformei de fabricație.

Rezultatele experimentale au arătat că, indiferent de orientarea epruvetelor pe platforma de fabricație (axe X, Y, Z și rotite la 45° în planul XY), în urma optimizării parametrilor de proces s-a obținut un aliaj IN 625 cu o microstructură fină, fără defecte sau deformații și cu o rezistență mecanică superioară valorilor minime prevăzute în standardele în vigoare pentru acest aliaj, fabricat aditiv și convențional (v. și Fig. 5.4.a-b).

5.3 Realizarea modelului experimental de paletă de turbină prin tehnologia SLM

Pentru realizarea demonstratorului experimental de paletă de turbină a fost ales un model de paletă cu canalizații interioare de răcire ale căror elemente geometrice sunt orientate la unghiuri mai mici de 45° față de planul orizontal al platformei de fabricație care impun, în general, utilizarea unor structuri suport ce pot afecta iremediabil aerofolia paletei și canalizațiile de răcire interioare ale paletei (Fig. 5.6.a). Pentru identificarea variantei optime de orientare a paletei s-a utilizat programul Ansys 2020 R1 (modulul de Additive Manufacturing). Prin introducerea unor date de intrare privind unghiul minim de generare a structurilor suport, direcția de fabricație, optimizarea după timpul de fabricație, nivelul de tensiuni interne sau volumul de structuri suport a fost determinată după mai multe iterații orientarea optimă a modelului 3D CAD al paletei (Fig. 5.6.b) care satisface cerințele impuse. Utilizând un program dedicat pentru orientarea piesei pe platformă și setarea parametrilor de proces (RDesigner v2018), modelul 3D în format .stl a fost supus la mai multe iterații pentru generarea structurilor suport pe baza cărora s-a identificat unghiul minim de 28° (pornind de 45°) dintre două suprafețe pentru care nu este neapărat necesară utilizarea structurilor suport (Fig. 5.6.c).

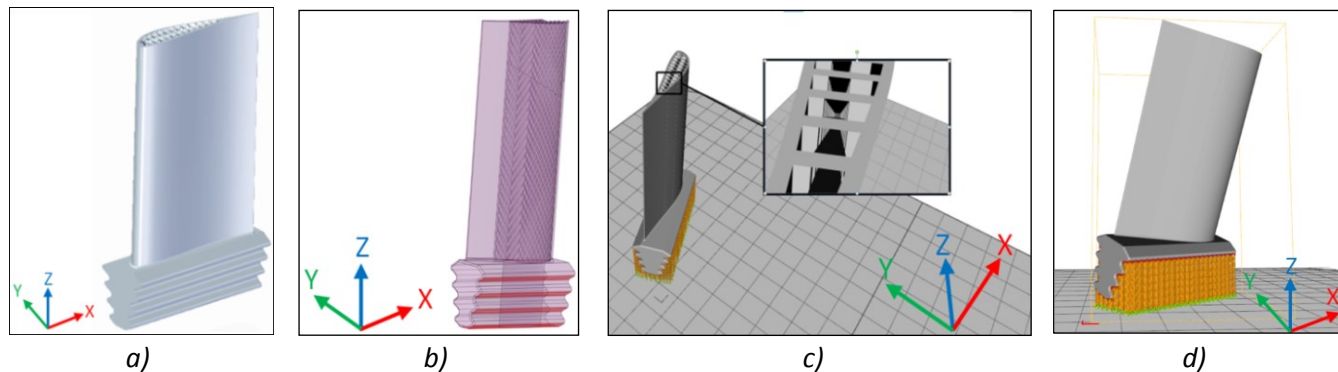


Fig. 5.6 Orientarea paletei de turbină pe platforma de fabricație: (a) modelul 3D al paletei, (b) identificarea orientării optime a paletei, (c) evidențierea lipsei de structuri suport din canalizațiile de răcire și (d) setarea parametrilor și generarea structurilor suport

Pe baza strategiei alese nu au fost generate structuri suport la nivelul aerofoliei sau în interiorul canalizațiilor de răcire, ci doar la nivelul piciorului paletei (Fig. 5.6.d), unde se impune ulterior o prelucrare mecanică de precizie ridicată pentru respectarea dimensiunilor de montare ale paletei în discul rotor. După generarea structurilor suport au fost setați parametri de proces identificați ca fiind optimi (v. § 5.2), iar modelul 3D procesat a fost introdus în programul CELOS al echipamentului Lasertec 30 SLM. După realizarea operațiilor preliminare de fabricație (poziționare platformă, ajustare

nivelator de pulbere, calibrare senzori oxigen etc.) și a fabricației propriu-zise (Fig. 5.7.a), pulberea a fost aspirată (Fig. 5.7.b), structurile suport de pe piciorul paletelor (Fig. 5.7.c) au fost îndepărtate (Fig. 5.7.d), iar suprafețele aerofoliei care urmează să fie protejate termic cu acoperiri TBC au fost sablate (Fig. 5.7.e).

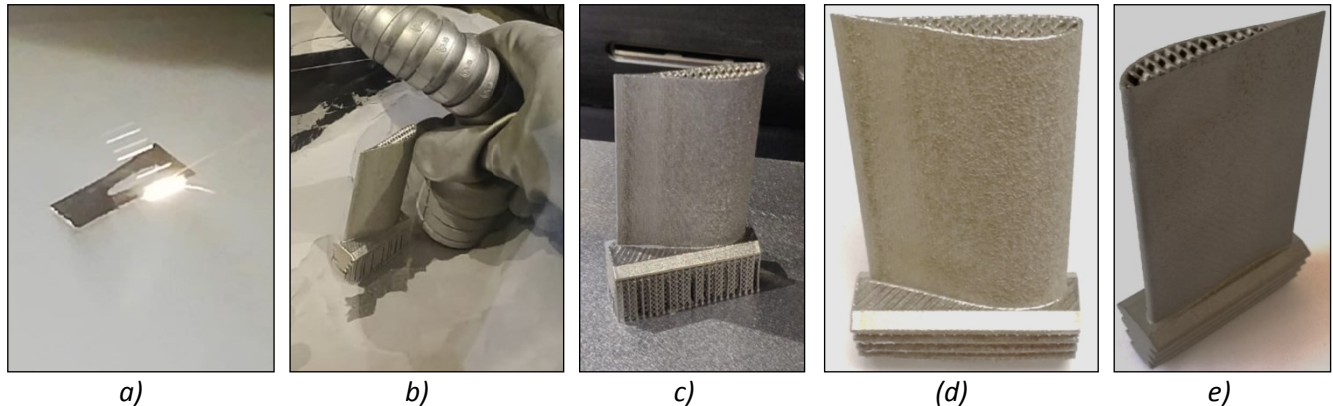


Fig. 5.7 Procesul de fabricație aditivă prin topire selectivă cu laser a modelului experimental de paletă: (a) topirea selectivă a straturilor (b) aspirarea pulberii, (c) curățarea piesei (d) paleta în stare brut printată și (e) paleta sablată

Concomitent cu realizarea cercetărilor privind dezvoltarea tehnologiei de fabricație SLM pentru realizarea modelului experimental de paletă de turbină, au fost realizate cercetări fundamentale și aplicative cu privire la dezvoltarea unor acoperiri cu rol de barieră termică (TBC) pentru protecția termică a paletelor de turbină și, în general, a componentelor gazodinamice complexe.

Capitolul 6. Contribuții privind modelarea prin simularea numerică și fabricația sistemelor substrat/acoperire TBC

6.1 Modelarea prin simularea numerică a comportamentului termo-mecanic al sistemelor substrat/acoperire TBC la temperaturi înalte

În demersul întreprins pentru dezvoltarea unor acoperiri inovative TBC a fost realizată o modelare prin simularea numerică a performanțelor la temperaturi ridicate a sistemelor substrat/acoperire TBC propuse (v. § 2.7).

În prima parte a procesului de modelare au fost impuse condițiile termice și au fost analizate rezultatele privind distribuția temperaturii în sistemele investigate. Impunerea în cea de-a doua parte a procesului de modelare a unui set de condiții mecanice a fost necesar pentru determinarea stării de tensiuni interne din componentele sistemelor.

Analiza termo-structurală a fost realizată pe șase modele experimentale de sisteme substrat/acoperire TBC (E2T2-E2T7) și două modele de referință: sistem fără acoperire TBC (E2T0) și sistem cu un strat metalic (E2T1) (v. Fig. 6.1).

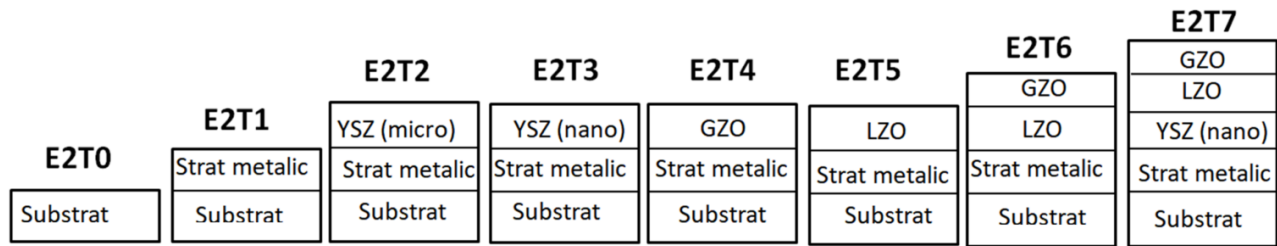


Fig. 6.1 Modele experimentale de sisteme analizate

Utilizând programul ANSYS R19.2, pentru fiecare variantă de sistem substrat/acoperire TBC s-a realizat un model 3D redus dimensional pentru simplificarea calculelor. Modelul 3D a fost introdus în sistemul de lucru unde s-a realizat prin metoda MultiZone rețeaua de noduri și elemente (*mesh*) (Fig. 6.2.a-b). Zona de încastrare a modelelor a fost setată pe suprafața laterală a acestora (Fig. 6.2.c), deoarece în condiții reale paleta de turbină cu acoperiri este fixată la un capăt, în discul de turbină.

Pe baza datelor experimentale din literatură au fost identificate și introduse în sistemul de lucru proprietățile fizico-mecanice (densitate și modul de elasticitate) și proprietățile termo-fizice (coeficient de expansiune termică, conductivitate termică și căldură specifică) ale materialelor (Feuerstein A. et al. 2007, Cao X. 2004b, Wang L. et al. 2014).

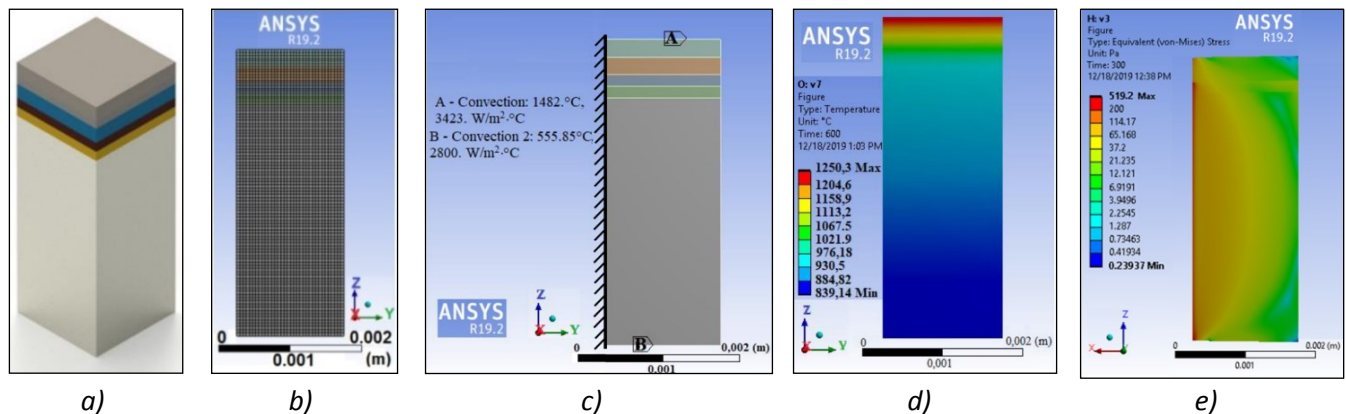


Fig. 6.2 Analiza termo-structurală a sistemelor substrat/acoperire TBC: (a-b) realizarea grilei de puncte pe modelul 3D al sistemului; (c) setarea zonelor de convecție și reprezentarea zonei de încastrare, (d) distribuția temperaturilor și (e) a tensiunilor von-Mises în sistem (Frigioescu T. F., Paraschiv A. et al. 2020a)

Simularea termică a constatat în încălzirea suprafeței acoperite a sistemelor substrat/acoperire TBC cu un jet de aer fierbinte cu debit mare și, simultan, răcirea părții opuse (fără acoperire), cu un jet de aer mai rece și cu un debit mai redus. Pentru simularea condițiilor de temperatură la care trebuie să funcționeze un sistem substrat/acoperire TBC au fost alese condițiile de operare din turbina motorului F100-PW-220E (Apostolidis A. 2015, Lee A. S. et al. 2009):

- Temperatura inițială: 22°C;
- Convecția pe suprafața superioară (acoperită): 3423 W/m²°C, cu o temperatură de 1482°C;
- Convecția pe suprafața inferioară (neacoperită): 2800 W/m²°C, cu o temperatură de 556°C.

Pentru o evidențiere mai clară a rezultatelor simulării, datele obținute în zona interfețelor substrat/strat metalic/strat ceramic au fost prelucrate cu ajutorul programului Octave. În Fig. 6.3.a-b sunt reprezentate grafic pentru două sisteme (E2T3 și E2T7) valorile căderii de temperatură pe

substrat, iar în Fig. 6.3.c sunt prezentate comparativ temperaturile înregistrate la interfața substrat/acoperire din sistemele analizate.

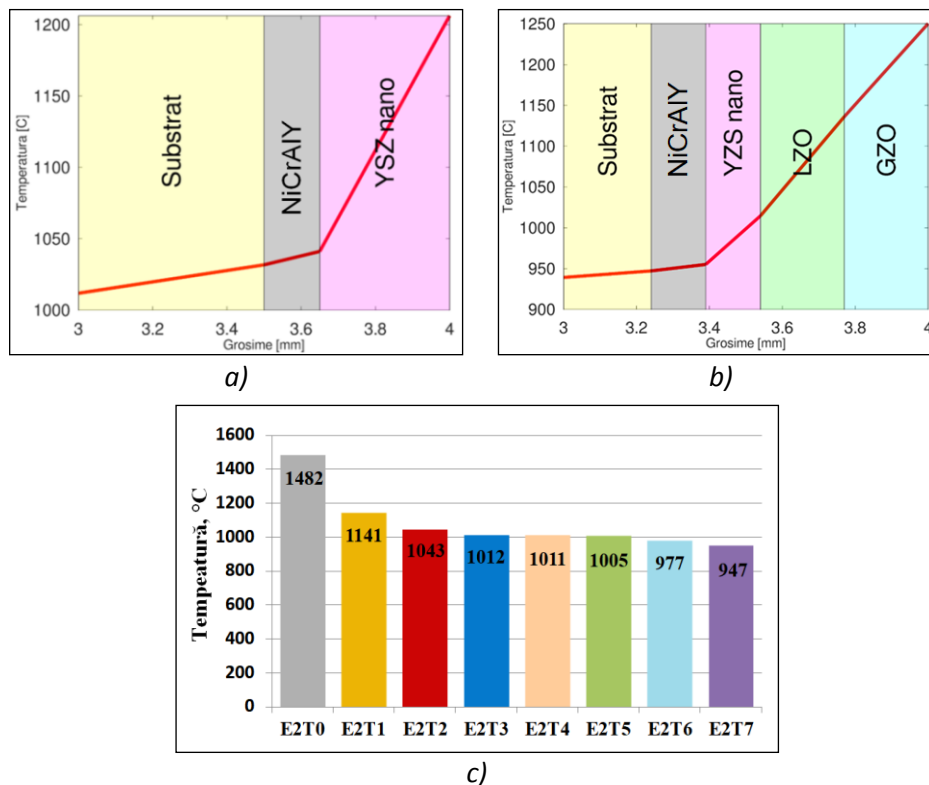


Fig. 6.3 Determinarea căderii de temperatură pe substrat: (a) în sistemul E2T3, (b) în sistemul E2T7 și (c) temperaturile la interfața substrat/acoperire TBC din sistemele analizate (adaptat după Frigioescu T. F., Paraschiv A. et al. 2020a)

Simularea termo-structurală s-a realizat pentru două durate de timp: 0.1 secundă, pentru simularea comportamentului la șoc termic și după 300 de secunde, pentru simularea comportamentului după stabilizarea temperaturii. În Fig. 6.4.a-b sunt reprezentate grafic distribuțiile tensiunilor von-Mises în două sisteme (E2T3 și E2T7), iar în Tab. 6.1 sunt centralizate valorile maxime ale tensiunilor echivalente von-Mises înregistrate în sistemele substrat/acoperire TBC după stabilizarea temperaturii.

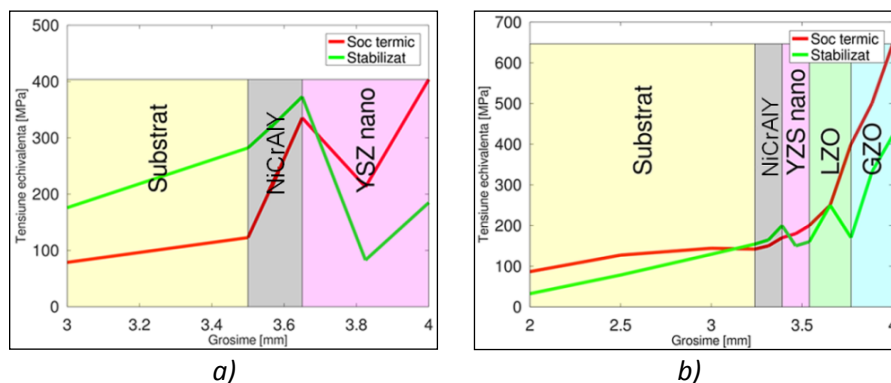


Fig. 6.4 Distribuția de tensiuni echivalente von-Mises: (a) în sistemul (E2T3) și (b) în sistemul E2T7

Tab. 6.1 Valorile maxime ale tensiunilor echivalente von-Mises în sistemele E2T2-E2T7

Sisteme	E2T2	E2T3	E2T4	E2T5	E2T6	E2T7
Valorile max. tensiuni von-Mises [MPa]	390	373	416	415	393	421

Rezultatele simulării termo-structurale au indicat că sistemele cu acoperiri TBC formate din oxizi de Zr cu La și Gd (E2T4-E2T7) au avut cele mai mari căderi de temperatură pe substrat (v. Fig. 6.3.c, dar și cele mai ridicate tensiuni echivalente von-Mises (v. Tab. 6.1). Deși au cele mai eficiente bariere termice, aceste sisteme sunt și cele mai predispuse în timpul ciclurilor termice la exfoliere din cauza tensiunilor induse de diferențele mari între coeficienții de dilatare termică ai stratului metalic ($\sim 15 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$) și cei ai straturilor din oxizi de pământuri rare ($9\text{-}10 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$). La polul opus din punct de vedere al tensiunilor a fost sistemul cu acoperire TBC cu strat din YSZ nanostructurată (E2T3) (v. Tab. 6.1) care a avut o cădere de temperatură pe substrat cu 31°C mai mare decât cea a sistemului cu strat din YSZ convențională (E2T2) (v. Fig. 6.3.c).

Din cauza caracterului anizotrop al acoperirilor pulverizate termic și a tensiunilor interne induse de formarea (în timpul oxidării) a stratului TGO la interfața strat metalic/strat ceramic, pe baza simulărilor se pot face aprecieri doar într-o anumită măsură asupra comportamentului pe care îl vor avea aceste sisteme în timpul expunerii la temperaturi ridicate. Testarea fizică, în condiții similare sau mai severe decât cele de funcționare (oxidare izotermă și șoc termic), rămâne în continuare cea mai eficientă și sigură metodă de evaluare a performanțelor unei acoperiri TBC.

6.2 Fabricația și pregătirea probelor suport

Pentru validarea rezultatelor obținute în urma simulării numerice, modelele experimentale de acoperiri TBC (v. Fig. 6.1) au fost depuse prin pulverizare termică cu jet de plasmă în condiții atmosferice (APS) pe probe suport din aliaj IN 625 laminat, debitate prin jet de apă dintr-o tablă cu dimensiunile $1000 \times 170 \times 3 \text{ mm}$ (Fig. 6.5.a-b) și pe probe suport din aliaj IN 625 fabricat aditiv (Fig. 6.5.c-d) cu parametri de proces optimizați (v. § 5.2).

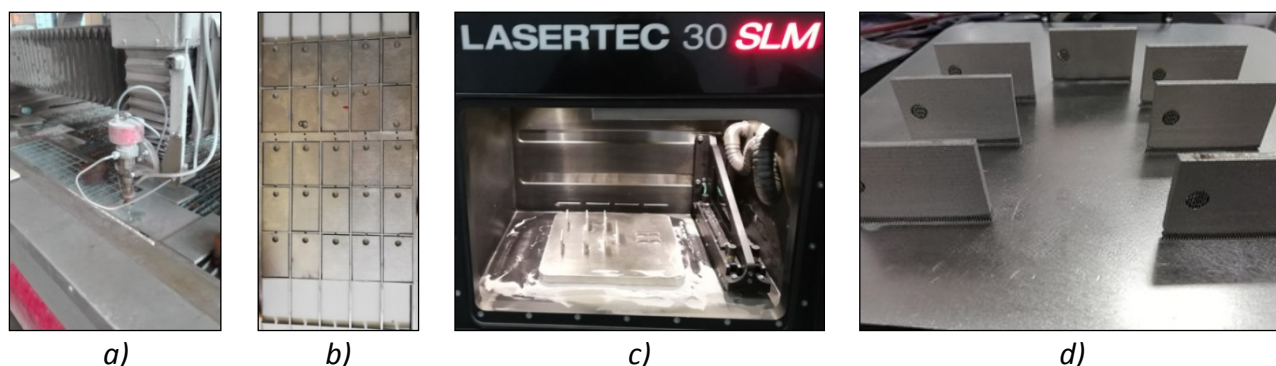


Fig. 6.5 Realizarea probelor suport din IN 625: (a-b) debitare cu jet de apă a probelor din tablă din aliaj IN 625 laminat și (c-d) fabricația aditivă prin tehnologia SLM a probelor din aliaj IN 625

6.3 Fabricația modelelor experimentale de acoperiri TBC

Înainte de depunerea acoperirilor TBC, probele suport au fost curățate, sablate și verificate din punct de vedere al calității și rugozității suprafețelor, iar morfologia și compozițiile chimice ale

pulberilor utilizate pentru depunerea straturilor au fost analizate prin investigații microstructurale (Fig. 6.6.a) și de microcompoziție (Fig. 6.6.b), utilizând microscopia electronică cu baleiaj și spectroscopia cu energie dispersivă de raze X (SEM-EDS).

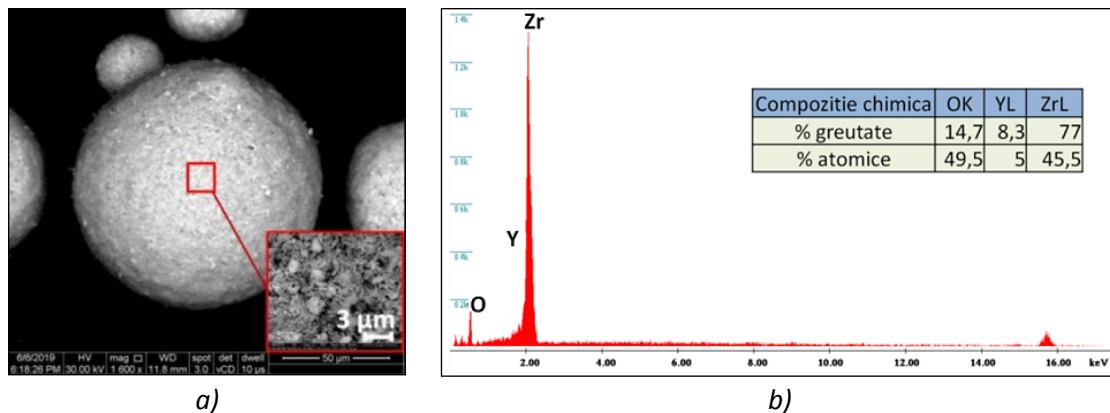


Fig. 6.6 Analiza pulberilor ceramice din YSZ nanostructurată: (a) imagine SEM (Paraschiv A. 2020c) și (b) compoziția chimică a particulelor pe baza spectrului EDS

Pentru realizarea acoperirilor TBC a fost utilizată o instalație de pulverizare în jet de plasmă de tip Metco 7M, iar controlul pistolului de pulverizat s-a realizat cu ajutorul unui robot industrial KUKA programat în prealabil pentru configurația fiecărui tip de acoperire (Fig. 6.7.a-c).

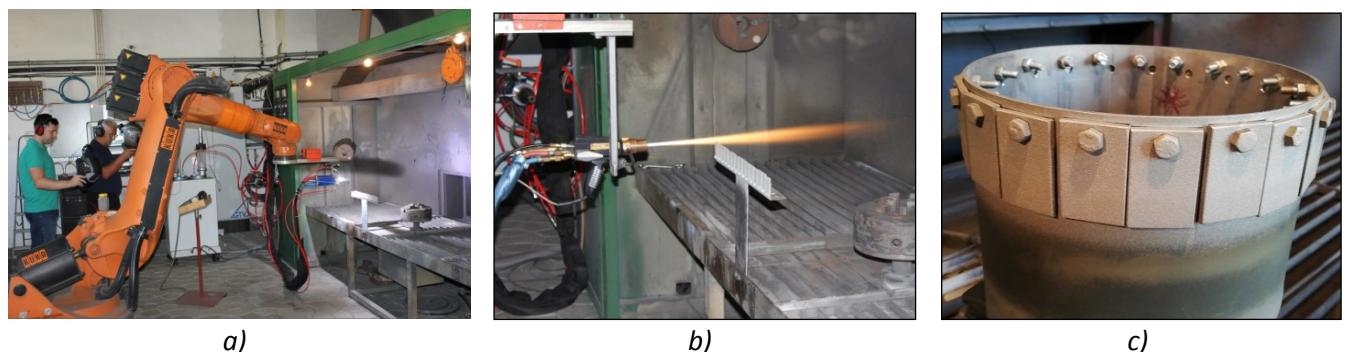


Fig. 6.7 Fabricația modelelor experimentale de acoperiri TBC: (a) instalația de pulverizare termică prin tehnologia APS; (b) pulverizarea termică a straturilor și (c) probe din IN 625 cu acoperiri TBC

Modele experimentale de acoperiri TBC (Fig. 6.8) au fost depuse prin tehnologia (APS), modificând anumiți parametri de proces (intensitate și tensiune electrică, distanța de pulverizare și presiunea gazelor de proces). Realizarea modelelor experimentale de acoperiri TBC s-a realizat în trei campanii de depunere de unde au rezultat în total 44 de probe.

E2T1		E2T2		E1T1,E2T3, E3T1		E2T4		E2T5		E2T6		E2T7	
YSZ (micro)		YSZ (micro)		YSZ (nano)		GZO		LZO		GZO		GZO	
Strat metalic		Strat metalic		Strat metalic		Strat metalic		Strat metalic		Strat metalic		YSZ (nano)	
Substrat		Substrat		Substrat		Substrat		Substrat		Substrat		Strat metalic	

Fig. 6.8 Modelele experimentale de acoperire TBC obținute prin pulverizare termică

Capitolul 7. Contribuții teoretice și experimentale privind testarea la temperaturi ridicate și caracterizarea sistemelor substrat/acoperire TBC

7.1 Testarea la oxidare a sistemelor substrat/acoperire TBC

Pentru atingerea obiectivului privind dezvoltarea unor acoperiri inovative TBC și a tehnologiei de pulverizare termică pentru protecția paletei de turbină fabricată aditiv, modelele experimentale de sisteme substrat/acoperire TBC au fost testate în condiții de laborator apropiate (oxidare ciclică) și mult mai severe (șoc termic) decât cele din timpul exploatarei.

Condițiile de testare la oxidare ciclică au constat în încălzirea probelor cu o viteză de 10°C/min până la temperatura de 1100°C și menținerea acestora timp de șase cicluri a câte 100 de ore. La fiecare ciclu de oxidare, din fiecare tip de acoperire a fost extrasă câte o probă și supusă investigațiilor. După primul ciclu de oxidare sistemele substrat/acoperire TBC cu straturi din oxizi de Zr cu La (LZO) și Ga (GZO) s-au exfoliat prematur la nivelul interfeței strat metalic/strat ceramic. Pe de altă parte, sistemele cu acoperiri cu strat din YSZ (convențională și nanostructurată) și-au păstrat integritatea structurală chiar și după șase cicluri de oxidare la 1100°C, nefiind identificate delaminări, exfolieri sau macrofisuri. Analizând zona de rupere a straturilor și luând în considerare concluziile rezultate în urma simulării comportamentului termo-mecanic al sistemelor cu straturi din oxizi de Zr cu La (LZO) și Ga (GZO) (v. § 6.1), principala cauză a exfolierii acestor acoperiri a fost nivelul ridicat de tensiuni interne de la nivelul interfeței dintre stratul metalic sau stratul din YSZ (în funcție de tipul sistemului) și stratul/straturile din oxizi de Zr cu La și/sau Ga. Alți factori care au favorizat exfolierea acestor acoperiri sunt rezistența scăzută la adeziune/coeziune a straturilor (*Paraschiv A. et al. 2018c*), grosimea ridicată și porozitatea redusă a straturilor din GZO și LZO. Pe plan național nu au fost identificate studii în legătură cu depunerea prin pulverizare termică a unor acoperiri TBC cu straturi din LZO, GZO și YSZ nanostructurată, iar nivelul de maturitate tehnologică pentru depunerea acestor acoperiri este redus și necesită cercetări aprofundate.

Cercetările privind testarea și caracterizarea comportamentului la oxidare a modelelor experimentale dezvoltate au continuat pe probele cu acoperiri TBC cu strat ceramic din YSZ convențională și YSZ nanostructurată, folosind ca sisteme de referință probele din IN 625 laminat și fabricat aditiv, cu și fără strat metalic. Sistemele substrat/acoperire TBC, în stare inițială și după fiecare ciclu de oxidare, au fost analizate în detaliu din punct de vedere al comportamentului mecanic și al evoluțiilor rugozității stratului metalic. De asemenea, au fost analizate evoluțiile grosimii stratului de oxizi crescut (TGO) și a porozității stratului ceramic, iar datele experimentale au servit ulterior la realizarea unei analize comprehensive a cineticii procesului de oxidare la temperaturi înalte a modelelor experimentale de sisteme substrat/acoperire TBC.

7.2 Comportamentul mecanic al aliajelor laminate și fabricate aditiv

Efectele oxidării de lungă durată la 1100°C asupra comportamentului mecanic al celor două aliaje IN 625 (laminat și fabricat aditiv) au fost analizate prin investigații microstructurale și încercări

de microduritate Vickers (HV 0.3) realizate cu echipamentului Vickers Wolpert Wilson® Instruments 402 MVD, în conformitate cu standardul ASTM E384-10e2 (**[ASTM E384-10e2 2010](#)).

Investigațiile SEM au evidențiat că stratul superficial de oxizi care se formează pe suprafața aliajului se fragilizează după trei cicluri de oxidare (300 de ore) în lipsa unei acoperiri de protecție, permițând oxigenului să difuzeze în substrat pe o adâncime de peste 100 μm după șase cicluri de oxidare, atât în cazul aliajului laminat (Fig. 7.1.b), cât și în cazul celui fabricat aditiv (Fig. 7.2.b). Similitudini au fost observate și în ceea ce privește comportamentul mecanic al celor două aliaje. În stare inițială, aliajul laminat și fabricat aditiv au avut valori medii apropiate ale microdurității Vickers, și-anume 260±22 HV0.3 și respectiv, 258±18 HV0.3. Pe măsură ce durata de oxidare a crescut, asupra ambelor aliaje s-a produs un efect de îmbătrânire care a determinat o creștere a microdurității cu aproximativ 10% față de starea inițială (Fig. 7.1.c, Fig. 7.2.c).

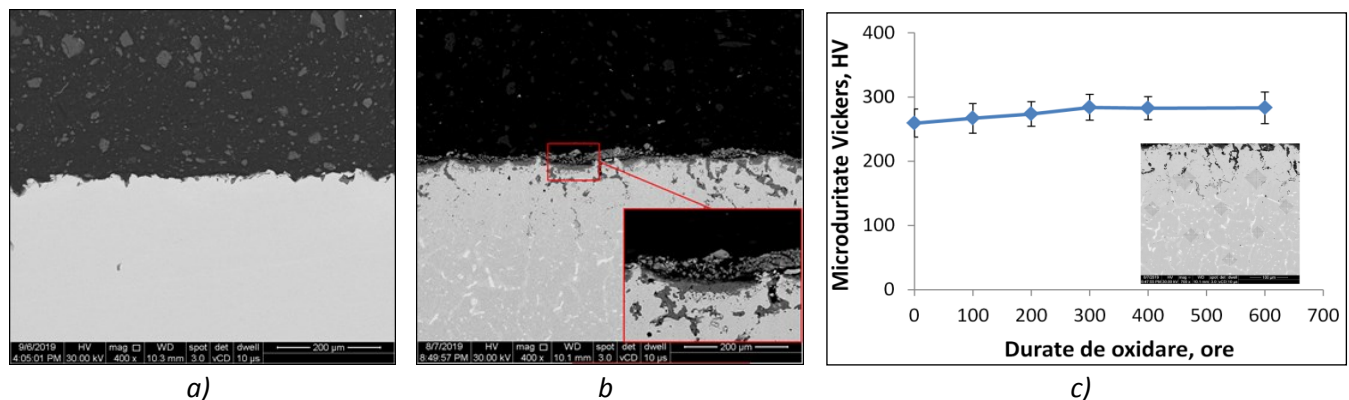


Fig. 7.1 Efectele oxidării la temperaturi înalte asupra aliajului IN 625 laminat: (a-b) imagini SEM cu microstructura în stare inițială și după 600 de ore de oxidare și (c) evoluția microdurității Vickers

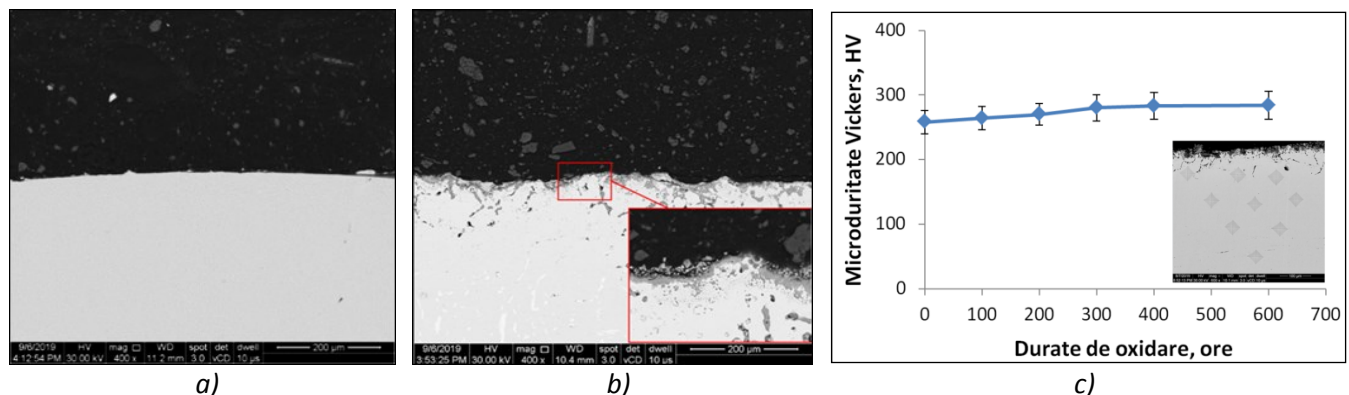


Fig. 7.2 Efectele oxidării la temperaturi înalte asupra aliajului IN 625 fabricat aditiv: (a-b) imagini SEM cu microstructura în stare inițială și după 600 de ore de oxidare și (c) evoluția microdurității Vickers

7.3 Comportamentul mecanic al stratului metalic

Analizele microstructurale realizate în secțiunea transversală a probelor cu strat metalic (fără strat ceramic) au relevat că expunerea la temperaturi ridicate pentru perioade lungi de timp a facilitat o accentuare a procesului de oxidare, determinând o scădere semnificativă în grosime a stratului metalic după 600 de ore de oxidare (Fig. 7.3.b).

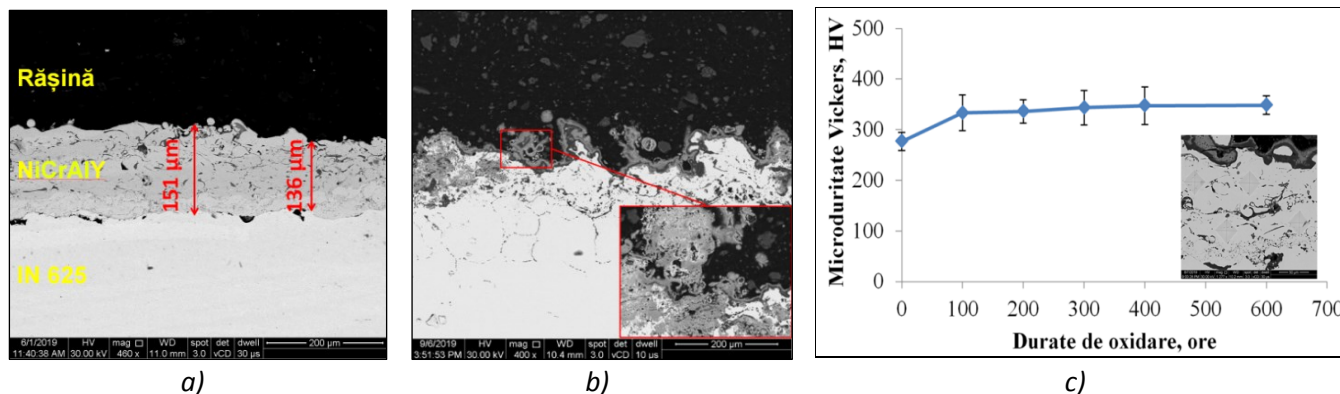


Fig. 7.3 Efectele oxidării la temperaturi înalte asupra stratului metalic din aliaj NiCrAlY: (a-b) imagini SEM cu microstructura în stare inițială, (b) după 600 de ore de oxidare și (c) evoluția microdurității Vickers

La fel ca în cazul substratului, efectul de durificare prin îmbătrânire rezultat în urma oxidării a fost observat și în cazul stratului metalic din aliaj NiCrAlY, când microduritatea a crescut după oxidare cu peste 25% față de starea inițială (277 HV0.3). Oxigenul din atmosferă reacționează cu aluminiul care se află în concentrații mari în precipitatele de fază β din stratul metalic, formând la nivelul suprafeței acestuia un strat subțire din alumina (Al_2O_3), cunoscut în literatură ca strat de oxizi crescut termic (TGO) (A. Banu, A. Paraschiv et al. 2020). Stratul TGO copiază profilul suprafeței stratului metalic și îi accentuează proeminențele acestuia (crește rugozitatea) pe măsură ce crește în grosime, inducând tensiuni interne la interfața strat metalic/strat TGO/strat ceramic.

7.4 Evoluția rugozității la interfața substrat/acoperire TBC

Metodele convenționale utilizate pentru măsurarea rugozității suprafețelor (palpare mecanică, interferometria și stereomicroscopia) (Paraschiv A. et al. 2016) nu se pot aplica și în cazul unor suprafețe deja acoperite, cum este cazul stratului metalic din acoperirile TBC.

Acest neajuns a stat la baza motivației de a dezvolta în cadrul tezei de doctorat o metodologie de evaluare non-contact a rugozității stratului metalic bazată pe tehnici de imagistică, reprezentări grafice și calcul numeric. Această metodologie presupune utilizarea unor echipamente/instrumente pentru realizarea următoarelor operații:

- (I) debitarea și pregătirea metalografică a probei cu acoperire TBC;
- (II) captarea și prelucrarea imaginilor de microscopie electronică cu baleiaj (SEM) în format .tif;
- (III) determinarea profilului de rugozitate din imaginile SEM prelucrate;
- (IV) calcularea parametrilor de rugozitate;
- (V) verificarea acurateței de măsurare a metodei.

Inițial, proba cu acoperire TBC este debitată transversal, înglobată la cald într-o rășină epoxidică, pregătită metalografic și introdusă în microscopul electronic cu baleiaj. Pentru analiza rugozității pe întreaga secțiune a probei se captează în diferite câmpuri de la nivelul interfeței strat metalic/strat ceramic câte 12 imagini SEM (la o mărire de x300) care sunt ulterior binarizate în programul Matlab. După operația de binarizare a imaginilor SEM (Fig. 7.4.a-c), coordonatele spațiale ale profilului de rugozitate a stratului metalic, exprimate inițial în pixeli și transformate în micrometri, sunt determinate printr-o programare iterativă realizată în programul Matlab (Fig. 7.4.d) pe baza căreia se obține profilul suprafeței de interes sub formă unui vector.

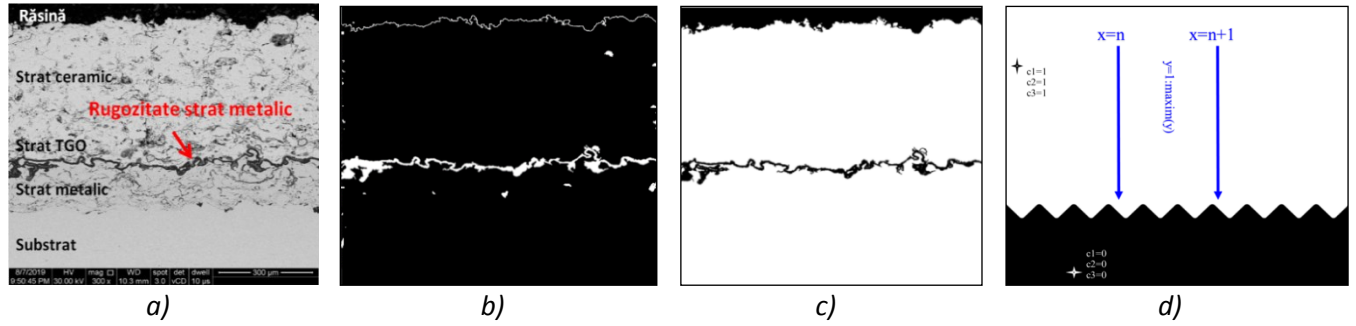


Fig. 7.4 Binarizarea imaginii SEM cu secțiunea transversală a unei probe cu acoperiri TBC: (a) imagine brută și (b) imagine binarizată după o iterație (*Paraschiv A. et al. 2021*)

Pentru obținerea liniei mediane a profilului de rugozitate (vectorului), în funcție de care sunt calculați toți parametrii de rugozitate, în cadrul metodologiei propuse au fost analizate patru filtre alternative la filtrele convenționale (2CR, ISO 2CPC și Gaussian) (*Whitehouse D. 2002*): trei filtre preluate din baza de date Matlab (filtru digital – Relația 7.1, filtru de normalizare – Relația 7.2 și filtru de mediere mobilă – Relația 7.3) și un filtru propus de *Helminiak M.A. et al. (2008)* (filtru de mediere – Relația 7.4) (v. și secvența din codul 1 - Matlab, Fig. 7.5.b). După determinarea liniei mediane a profilului de rugozitate se calculează abaterile dimensionale față de o linie de referință cu ajutorul Relației 7.5.

$$m(t) = \frac{1}{windowSize} (y(t) + y(t-1) + \dots + y(t - (windowSize - 1))) \quad (7.1)$$

$$medie_vector = \frac{y(1) + y(2) + y(3) + \dots + y(n)}{n} \quad (7.2)$$

$$m = \frac{y(1) + y(2) + y(3) + \dots + y(n)}{n} \quad (7.3)$$

$$k(i) = \frac{y(i-1) + y(i) + y(i+1)}{3} \quad (7.4)$$

$$r = y - m \quad (7.5)$$

unde, m este linia mediană, y este vectorul spațial al profilului pe verticală, t este iterația, n este lungimea vectorului, i este intervalul profilului, k este parametrul care determină valorile pe care le va avea un interval, iar r reprezintă vectorul ce conține abaterile dimensionale.

După calcularea abaterilor dimensionale (Relația 7.5) sunt calculați parametrii de rugozitate Ra , Rp , Rq și Rz . Pentru o comparare corectă a rezultatelor obținute pe baza metodologiei propuse cu cele obținute cu ajutorul unui instrument convențional de măsurare a rugozității (MarSurf PS 10), au fost aplicate formulele parametrilor de rugozitate conform standardului BS EN ISO 4287:2000. Formulele parametrilor de rugozitate au fost adaptate pentru codul realizat în Matlab, un exemplu în acest sens fiind parametrul Ra a cărui formulă specifică a fost adaptată în program Matlab (Relația 7.6).

$$Ra = \frac{1}{l} \int_0^l |Z(x)| dx \quad \xrightarrow{\text{adaptată în program}} \quad Ra = \frac{r(1) + r(2) + r(3) + \dots + r(n)}{n} \quad (7.6)$$

Pentru validarea metodologiei și verificarea acurateții de măsurare, în programul Matlab a fost prelucrat profilul de rugozitate generat de un instrument convențional pe suprafața unui etalon de

rugozitate cu valoarea nominală $Rz=9.686 \mu\text{m}$. Prin aplicarea filtrului digital (Relația 7.1) a fost obținută o abatere a parametrului Rz calculat față de Rz nominal de 0.64% ($Rz=9.748 \mu\text{m}$) (Fig. 7.5.a).

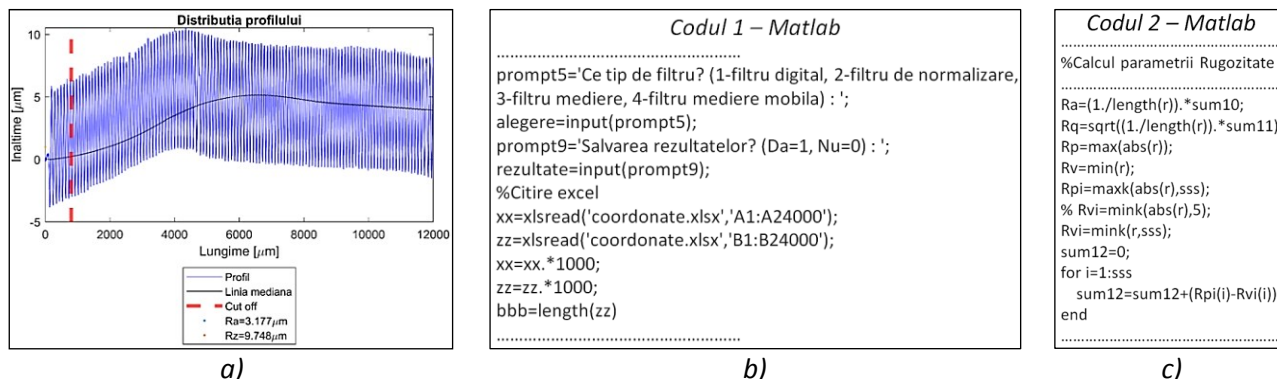


Fig. 7.5 Aplicarea metodologiei de evaluare non-contact a rugozității: (a) determinarea liniei mediane a profilului de rugozitate (adaptat după Paraschiv A. et al. 2021); (b-c) secvențe ale codurilor 1 și 2 din Matlab

Metodologia dezvoltată a fost aplicată pentru analiza evoluției parametrilor de rugozitate Ra , Rz , Rp și Rq ai stratului metalic din sistemele substrat/acoperire TBC cu strat ceramic din YSZ convențională și YSZ nanostructurată, în stare inițială și după fiecare ciclu de oxidare de 100 ore la 1100°C (v. și secvența din codul 2 - Matlab, Fig. 7.5.c). Pentru a analiza întreaga interfață a acoperirii, câte 12 imagini SEM au fost captate la o mărire de x300 pentru fiecare probă.

În Fig. 7.5.a sunt prezentate comparativ valorile medii (obținute pe baza a 12 valori) ale rugozității Ra a straturilor metalice din sistemele cu YSZ convențională și YSZ nanostructurată, în stare inițială și după fiecare ciclu oxidare. În Fig. 7.6.b sunt prezentate imagini SEM și reprezentări schematice cu evoluția proeminențelor stratului metalic după un ciclu și după șase cicluri de oxidare la 1100°C .

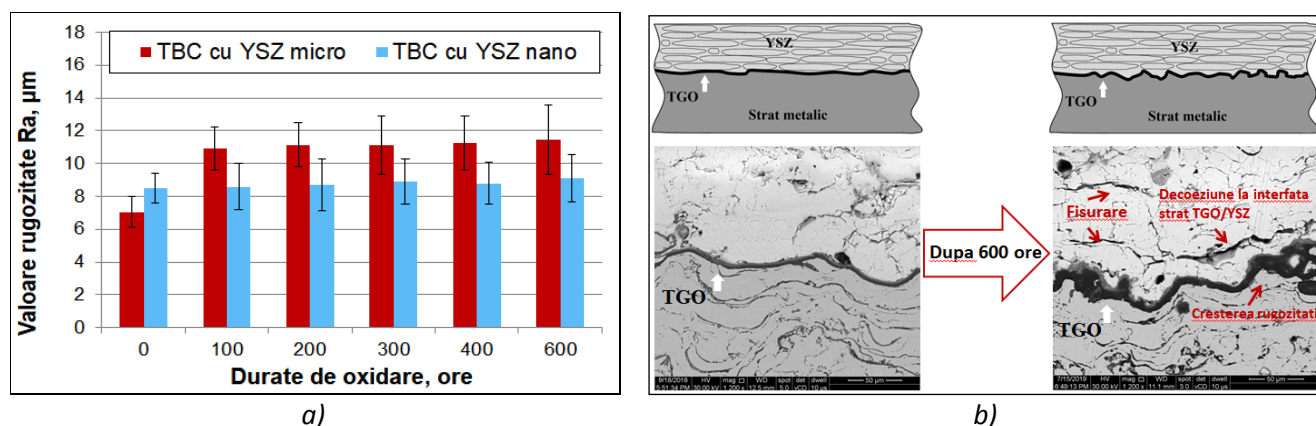


Fig. 7.6 Evoluția rugozității stratului metalic din sistemele cu YSZ convențională și YSZ nanostructurată în urma ciclurilor de oxidare la 1100°C : (a) evoluția rugozității Ra și (b) ilustrare a efectelor induse de creșterea rugozității la nivelul interfeței strat metalic/strat ceramic (adaptat după Paraschiv A. et al. 2021)

Valorile parametrilor de rugozitate a respectat, în general, aceeași tendință de creștere în funcție de creșterea duratelor de oxidare ca urmare a creșterii stratului TGO și a oxizilor micști, fiind mai ridicate în cazul sistemului cu YSZ convențională decât în cazul sistemului cu YSZ nanostructurată.

Dezvoltarea unei metodologii de măsurare non-contact a parametrilor de rugozitate (Ra , Rz , Rq și Rp) ai stratului metalic ajută la o mai bună înțelegere a efectelor oxidării asupra componentelor dintr-un sistem substrat/acoperire TBC și poate oferi informații privind rugozitatea optimă pe care trebuie să o aibă suprafața (în stare inițială) a stratului metalic, precum și o predicție asupra comportamentului sistemului în timpul oxidării.

7.5 Comportamentul la oxidare a straturilor ceramice

7.5.1 Microdureitatea Vickers

Oxidarea la temperaturi înalte a sistemelor cu acoperiri TBC produce un efect de densificare care reduce porozitatea, îmbunătățește coeziunea straturilor și crește duritatea straturilor ceramice. Valoarea microdureității în stare inițială a stratului din YSZ convențională și YSZ nanostructurată a fost de 594 ± 99.3 HV0.3 și respectiv, 734 ± 96 HV0.3, iar după șase cicluri de oxidare, a crescut cu aproximativ 25% și respectiv, cu 45% (Fig. 7.7.a-b).

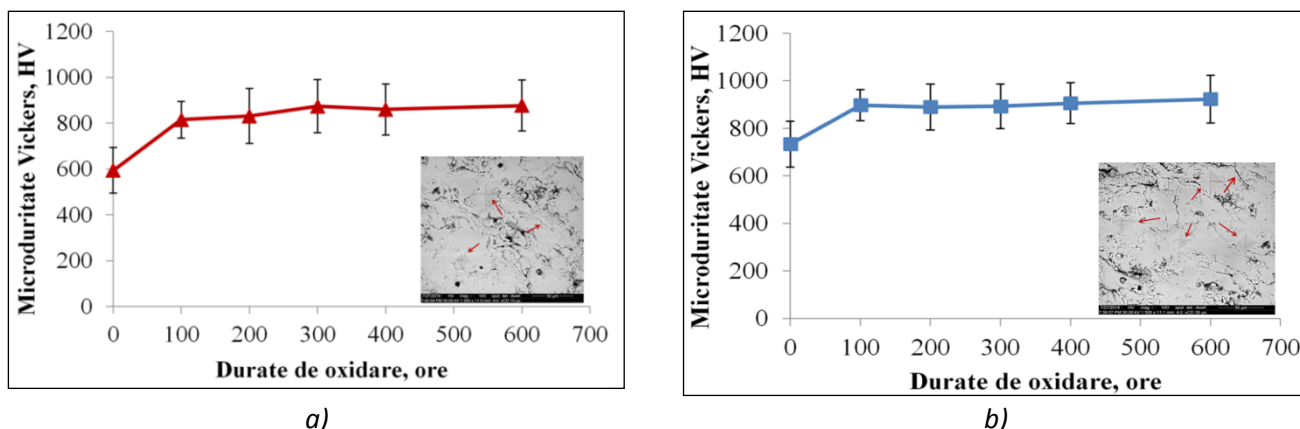


Fig. 7.7 Efectul oxidării la 1100°C asupra microdureității stratului ceramic: (a) din YSZ convențională și (b) YSZ nanostructurată

O particularitate a straturilor ceramice, observată și prin prisma gradului ridicat de împrăștiere a rezultatelor la testele de microdureitate (v. Fig. 7.7.a-b), este predispoziția acestor materiale fragile de a se fisura ușor în urma indentării.

7.5.2 Tenacitatea la rupere

Prin corelarea lungimii medii a diagonalelor amprenteii Vickers cu lungimea medie a fisurilor care se formează în momentul depășirii unei sarcini critice în apropierea sau din vârfurile amprenteii, se poate evalua o altă proprietate mecanică importantă a straturilor mecanice depuse prin pulverizare termică, denumită tenacitatea la rupere (KIC) (Paraschiv A. et al. 2015, 2018c).

Pentru evaluarea modului de propagare a fisurilor în funcție de sarcina de indentare, straturile din YSZ convențională și YSZ nanostructurată (în stare inițială) au fost testate preliminar cu patru sarcini de indentare (50, 100, 200 și 300 gf), iar lungimea fisurilor s-a măsurat cu ajutorul microscopului electronic cu baleiaj (SEM) și a programului dedicat pentru prelucrarea și procesarea imaginilor SEM, Scandium 5.2. Rezultate experimentale preliminare au indicat o creștere liniară a lungimii medii a fisurilor în funcție de creșterea sarcinilor de indentare. În ambele tipuri de straturi

fisurile au fost de tip Palmqvist (*Evans A.G. și Charles E.A. 1976*), iar formula utilizată pentru determinarea tenacității la rupere este descrisă de Relația 7.7.

$$K_{IC} = 0.16HV \cdot a^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{c}{a}\right)^{-\frac{3}{2}} \quad (7.7)$$

unde, K_{IC} este tenacitatea la rupere ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$), HV este valoarea microdurității Vickers (Gpa), c este suma dintre lungimea medie a fisurilor și a diagonalei medii a amprentei (mm), iar a este jumătate din diagonala medie a amprentei (mm).

Aplicând Relația 7.7, valorile medii (obținute pe baza a câte 20 de valori) ale tenacității la rupere ale straturilor din YSZ convențională și YSZ nanostructurată, în stare inițială și după fiecare ciclu de oxidare sunt prezentate în Fig. 7.8.a.

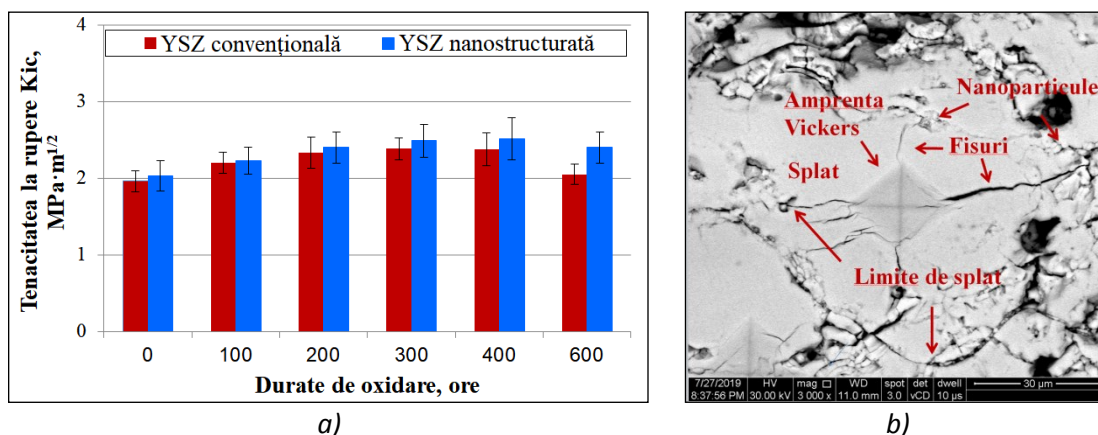


Fig. 7.8 Analiză comparativă a tenacității la rupere a straturilor ceramice din YSZ convențională și YSZ nanostructurată în funcție de creșterea duratelor de oxidare și (b) amprentă de microduritate Vickers și fisuri tipice rezultate în urma indentării stratului ceramic din YSZ nanostructurată

Pe tot parcursul testelor de oxidare, tenacitatea la rupere a stratului din YSZ nanostructurată a fost mai ridicată decât în cazul stratului din YSZ convențională datorită aglomerărilor de nanoparticule din strat care au împiedicat propagarea fisurilor (v. Fig. 7.8.b) și au întârziat cu cel puțin 100 de ore efectul de sinterizare al YSZ.

7.5.3 Porozitatea

Evoluția porozității straturilor ceramice din YSZ convențională și YSZ nanostructurată din sistemele testate la oxidare a fost analizată cu ajutorul unei metodologii dezvoltate în cadrul tezei pentru măsurarea cantitativă a porilor din straturi pe baza procesării imaginilor SEM. Prin binarizarea imaginilor SEM realizate în secțiunea transversală a acoperirilor TBC (Fig. 7.9.a), porii și chiar nanoporii (care nu pot fi detectați prin metode convenționale) din acoperire pot fi măsuțați cantitativ pe baza cuantificării pixelilor asociați și raportării la întreaga arie analizată (*Paraschiv A. et al. 2018a*).

Metodologia dezvoltată a fost utilizată pentru analiza evoluției porozității după diferite cicluri de oxidare ale straturilor din YSZ convențională (sistemul E2T2) și YSZ nanostructurată (sistemul E1T1) care au avut o porozitate în stare inițială de 16.17% și respectiv, 12.87%. Suplimentar, au fost analizate alte două sisteme cu strat din YSZ nanostructurată, E2T3 și E3T1, care au avut în stare inițială o porozitate de 20.92% și respectiv, 16.21% (Fig 7.9.b).

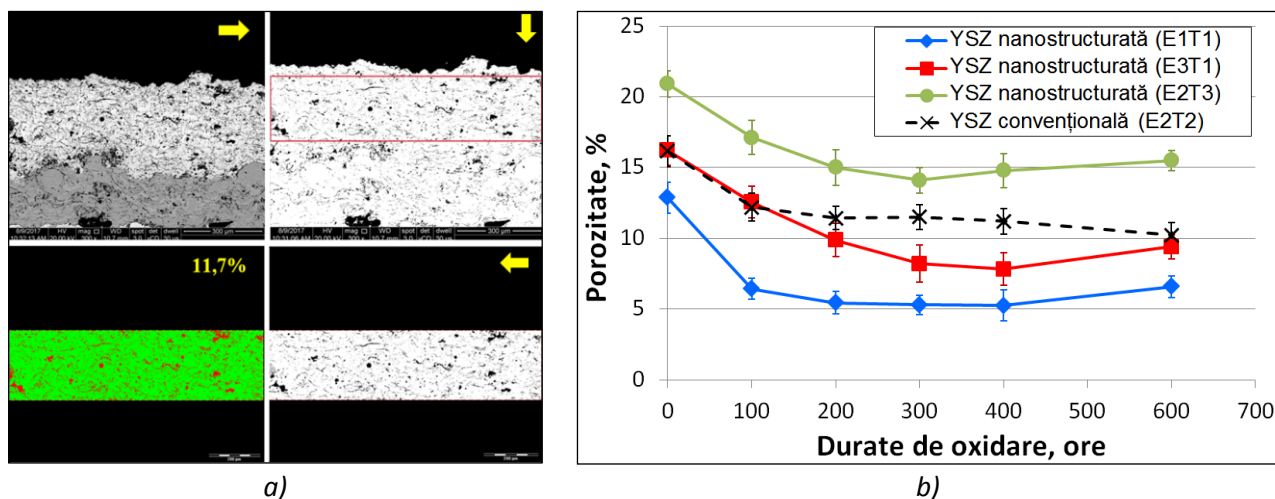


Fig. 7.9 Evaluarea porozității straturilor ceramice după oxidarea la 1100°C : (a) procesarea imaginilor SEM pentru determinarea cantitativă a porozității și (b) evoluția porozității în straturile ceramice din YSZ convențională (E2T2) și YSZ nanostructurată (E1T1, E2T3, E3T1) (adaptat după Paraschiv A. et al. 2020c)

În toate cazurile, după primul ciclu de oxidare (100 de ore) porozitatea straturilor ceramice s-a redus cu peste 20% față de starea inițială. Un nivel scăzut de porozitate în stratul ceramic al unei acoperiri TBC are un impact negativ asupra eficienței și duratei de viață a acoperirilor TBC deoarece scade toleranța la deformări și crește conductivitatea termică a acoperirii, fiind de preferat o menținere cât mai ridicată a porozității în timpul ciclurilor termice. În acest caz, avantajul acoperirilor TBC cu strat din YSZ nanostructurată (E1T1, E2T3 și E3T1) este dat de structura bimodală (structură nano- și micrometrică) ale cărei aglomerări de nanoparticule au o contracție mai mare decât zonele adiacente cu structuri lamelare (structură micrometrică), forțând creșterea porilor și a discontinuităților dintre cele două tipuri structuri (Baïamonte L. et al. 2015).

7.6 Comportamentul la oxidare a stratului de oxizi crescut termic (TGO)

Cercetările au continuat cu analiza comportamentului la oxidare a stratului de oxizi crescut termic (TGO) în sistemele cu strat din YSZ convențională și YSZ nanostructurată.

În Fig. 7.10-7.11 sunt prezentate imagini SEM în secțiune transversală cu sistemul cu strat din YSZ convențională (E2T2) și sistemul cu strat din YSZ nanostructurată (E1T1) în stare inițială și după 100, 200, 300, 400 și 600 de ore de menținere la temperatura de 1100°C.

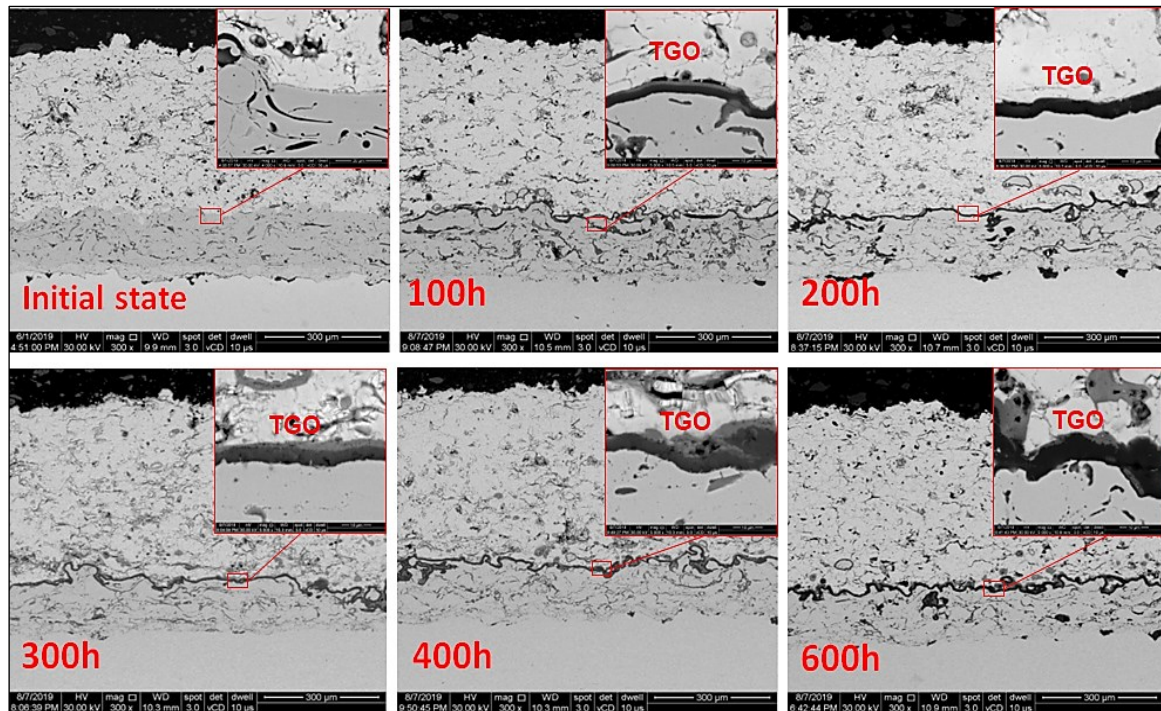


Fig. 7.10 Imagini SEM în secțiune transversală cu evoluția stratului TGO în sistemele cu strat din YSZ convențională (E2T2) în urma expunerii la cicluri de oxidare la 1100°C (Paraschiv A. et al. 2020c)

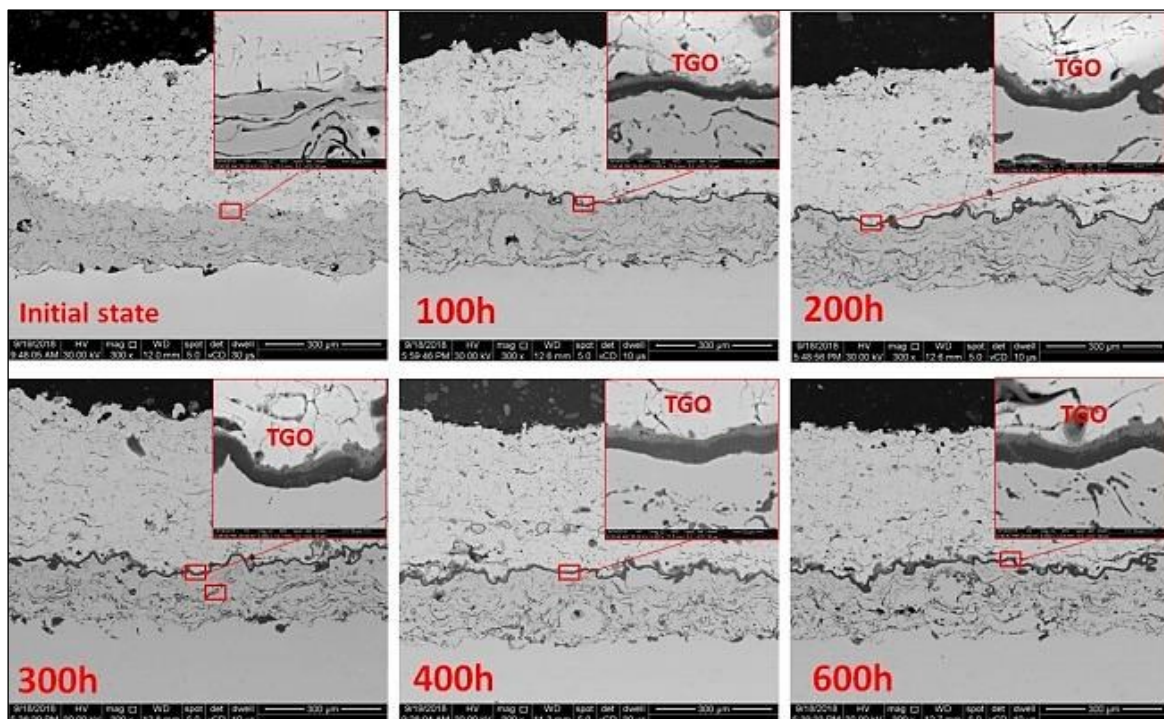


Fig. 7.11 Imagini SEM în secțiune transversală cu evoluția stratului TGO în sistemele cu strat din YSZ nanostructurată (E1T1) în urma expunerii la cicluri de oxidare la 1100°C (Paraschiv A. et al. 2020c)

Pentru evaluarea grosimii medii a stratului TGO pe întreaga secțiune a unei acoperiri, au fost captate după fiecare ciclu de oxidare câte 12 imagini SEM, iar în fiecare imagine stratul TGO a fost

măsurat în câte 5 puncte la distanțe de aproximativ 50 μm . În Fig. 7.12 sunt prezentate valorile medii ale grosimii stratului TGO în funcție de durata de oxidare, unde fiecare punct reprezintă media a 60 de măsurători.

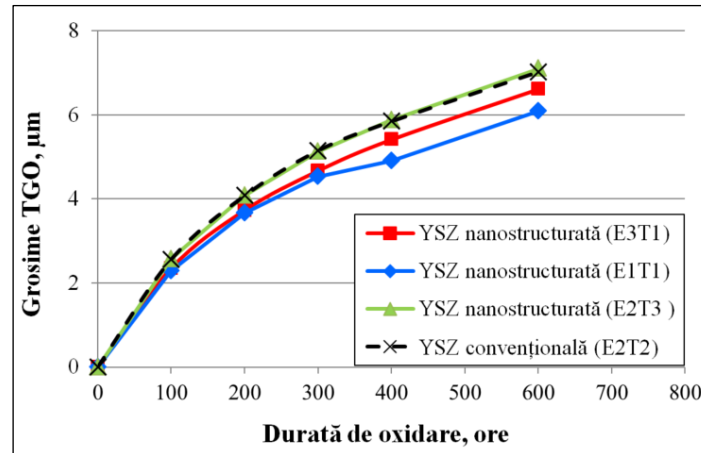


Fig. 7.12 Evoluția grosimii stratului de oxizi TGO în sistemele cu strat ceramic din YSZ convențională (E2T2) și YSZ nanostructurată (E1T1, E2T3, E3T1) în urma oxidării la 1100°C

Stratul de oxizi TGO a avut în toate cazurile aceeași tendință de creștere în grosime în funcție de creșterea duratelor de oxidare (Fig. 7.12), urmând o lege parabolică, tipică acoperirilor TBC expuse pentru durate lungi de timp la temperaturi mai mari de 1000°C (*Keyvani A. et al. 2012, Lima R.S. și Marple B.R. 2008, Sun J. et al. 2010*). În urma analizei datelor experimentale s-a observat că valorile grosimii stratului TGO din sistemele analizate pot fi modelate de o distribuție Gaussiană. În Fig. 7.13 sunt reprezentate grafic distribuțiile de probabilitate normală ale grosimilor stratului TGO în sistemele cu strat din YSZ convențională (E2T2) și strat din YSZ nanostructurată (E1T1, E2T3, E3T1) după șase cicluri de oxidare la 1100 °C, iar în Fig. 7.14.a-b sunt reprezentate individual, după fiecare ciclu de oxidare la 1100°C, grosimile stratului TGO din sistemul cu strat din YSZ convențională (E2T2) și YSZ nanostructurată (E1T1).

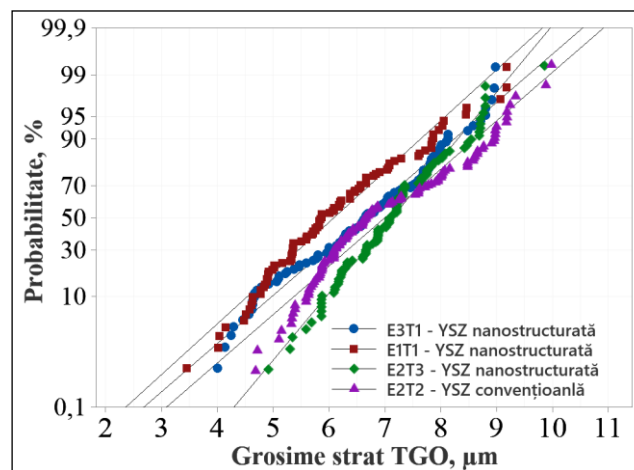


Fig. 7.13 Graficul distribuțiilor de probabilitate ale grosimii stratului TGO în sistemele cu strat din YSZ convențională (E2T2) și YSZ nanostructurată (E1T1, E2T3, E3T1) după șase cicluri de oxidare la 1100°C

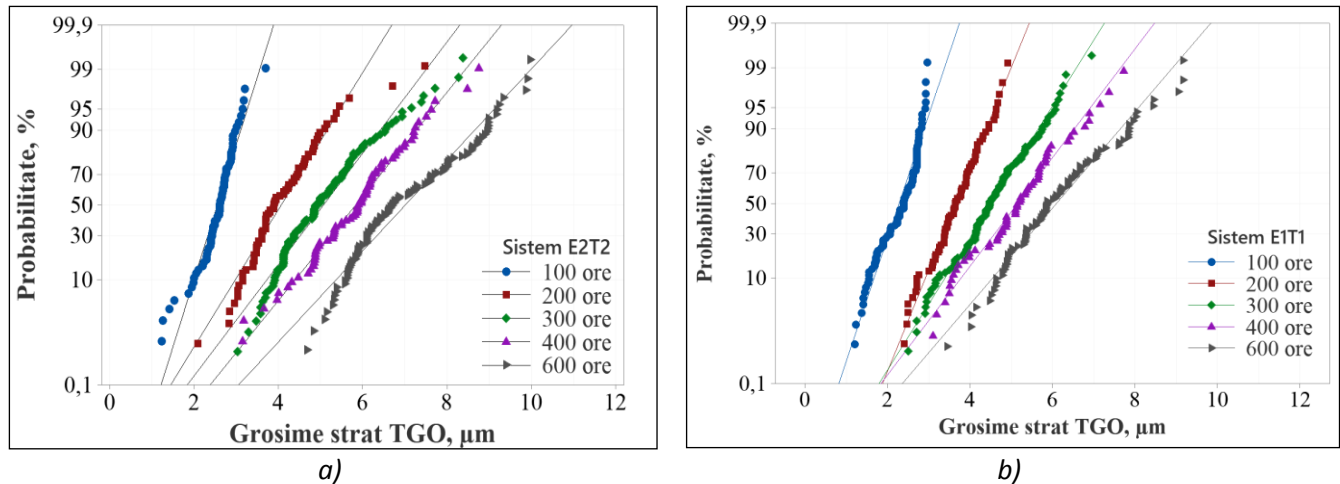


Fig. 7.14 Grafice cu distribuțiile de probabilitate ale grosimii stratului TGO după fiecare ciclu de oxidare la 1100°C în sistemele: (a) cu strat din YSZ convențională (E2T2) și (b) cu strat din YSZ nanostructurată (E1T1)

Deși cele două tipuri de straturi prezintă diferențe considerabile din punct de vedere al grosimii stratului TGO, analiza histogramelor din Fig. 7.14.a-b relevă că distribuțiile de probabilitate ale valorilor stratului TGO au avut tendințe asemănătoare în funcție de creșterea duratei de oxidare. De asemenea, în ambele cazuri a fost observată o creștere a deviațiilor standard ceea ce indică o creștere neuniformă a stratului de oxizi (în special, după 600 de ore), posibilele cauze fiind: (i) orientarea diferită a grăunților de alumina; (ii) formarea mai accentuată a oxizilor micști în zonele cu defecte, fisuri, pori etc.; (iii) creșterea neomogenă a stratului. Aceste posibile cauze sunt întărite și de analizele microstructurale și de microcompoziție (SEM-EDS) ale stratului TGO din sistemul cu YSZ convențională și YSZ nanostructurată. În Fig. 7.15.a-b sunt prezentate imagini SEM și hărți de distribuție a elementelor chimice din sistemul cu strat din YSZ convențională (E2T2) după șase cicluri de oxidare.

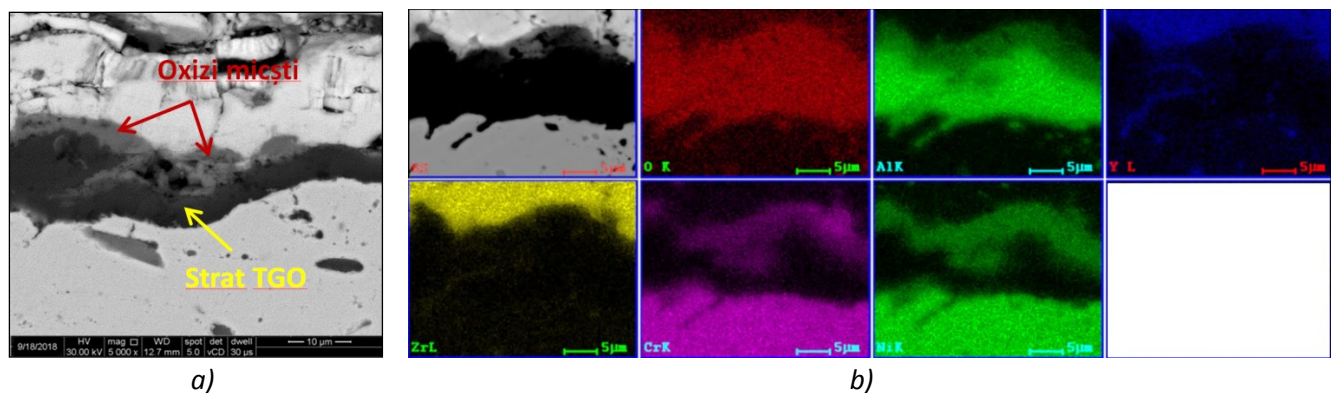


Fig. 7.15 Imagine SEM în secțiune transversală și hărți de distribuție a elementelor chimice la interfața strat metalic/strat TGO/strat ceramic din sistemul cu strat din YSZ convențională (E2T2) după șase cicluri de oxidare (Paraschiv A. et al. 2020c)

Analiza EDS a evidențiat că stratul TGO format, în principal, din oxigen și aluminiu (Al_2O_3) este acoperit după șase cicluri de oxidare de un strat subțire și neregulat de oxizi micști (spinel) de tipul NiCr_2O_4 și NiAl_2O_4 , rezultați în urma difuziei și reacției elementelor Cr și Ni cu oxigenul și cu alți compuși (Cr_2O_3 , Al_2O_3 și NiO) (Liu X. et al. 2016, Girolamo G. D. 2016, A. Banu, A. Paraschiv et al. 2020).

7.7 Contribuții teoretice privind cinetica procesului de oxidare la temperaturi înalte a modelelor experimentale de sisteme substrat/acoperire TBC

7.7.1 Cinetica oxidării

Cinetica oxidării la temperatura de 1100°C a sistemelor cu strat ceramic din YSZ convențională (E2T2) și YSZ nanostructurată (E1T1, E2T3, E3T1) a fost analizată pe baza evoluțiilor straturilor TGO (v. Fig. 7.12). Întrucât în toate cazurile, creșterea în grosime a stratului TGO a urmat o funcție parabolică, cinetica oxidării poate fi descrisă prin Relația 7.8 (Pimin Z. 2018).

$$d_{TGO} = k_p (t_{Tmax})^n \quad (7.8)$$

unde, d_{TGO} este media grosimii stratului TGO în metri, t este timpul în ore, k_n este coeficientul vitezei exprimate în $\mu\text{m}/\text{h}^{0.5}$, iar n este exponentul de oxidare.

Identificarea unei valori cât mai exacte a exponentului de oxidare n este importantă pentru o determinare precisă a vitezei de oxidare a acoperirii, însă în majoritatea studiilor din literatură este aleasă valoarea 2 pentru simplificarea calculelor. Determinarea valorii exponentului de oxidare n pentru sistemele cu strat din YSZ convențională (E2T2) și YSZ nanostructurată (E1T1, E2T3, E3T1) s-a realizat prin analize de regresie. Pentru testarea liniarității modelului și a gradului polinomului de aproximare au fost realizate mai multe iterații, unde n a luat valori de la 1 la 3, până când valoarea coeficientului de determinare R^2 s-a apropiat cel mai mult de 1. În Fig. 7.16 sunt prezentate iterațiile pe baza cărora au fost determinați exponenții de oxidare ai sistemelor E1T1, E2T2, E2T3 și E3T1.

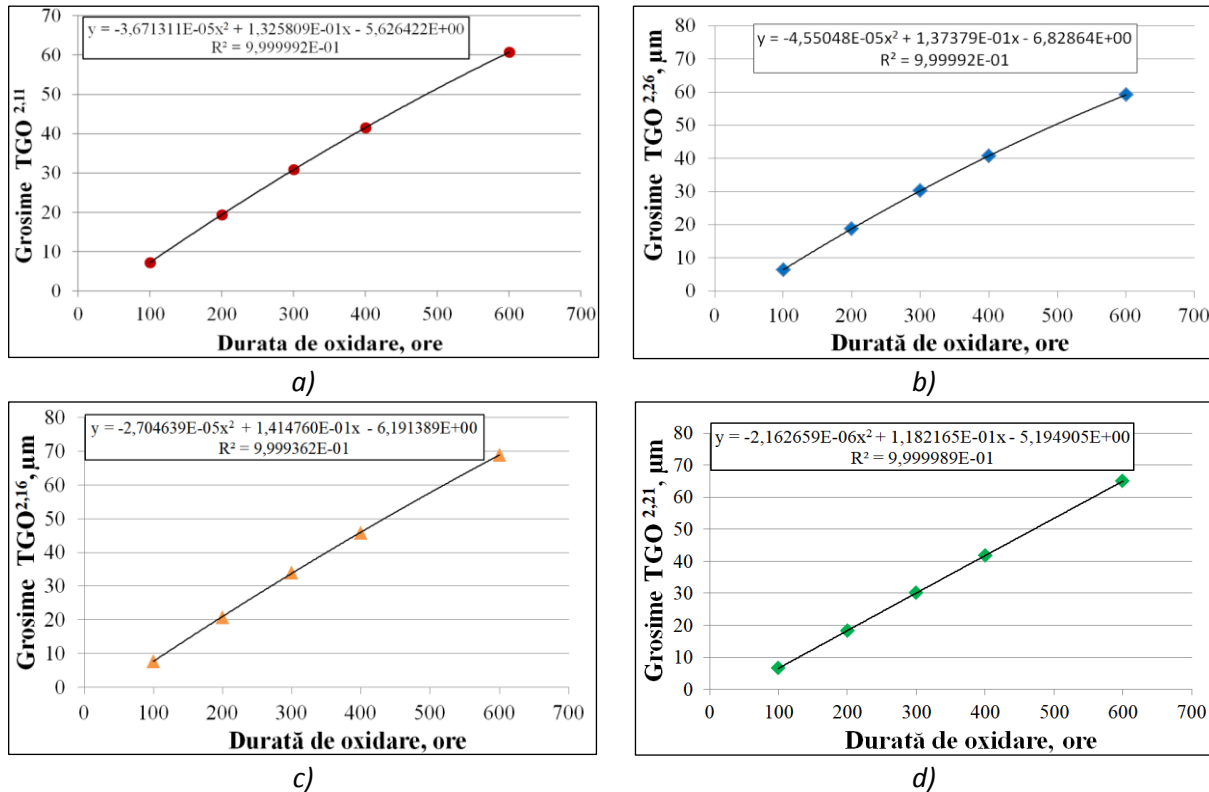


Fig. 7.16 Determinarea exponenților de oxidare: (a) sistemul cu YSZ convențională (E2T2, $n=2.11$) și (b-d) sistemele cu YSZ nanostructurată (E1T1, $n=2.26$; E2T3, $n=2.16$; E3T1, $n=2.21$)

În toate cele patru sisteme a fost identificată o valoare a exponentului de oxidare (n) mai mare ca 2 (v. Fig. 7.16.a-d), ceea ce indică faptul că cinetica oxidării urmează o lege „sub-parabolică” (Jackson R. D. et al. 2011). Pe baza valorilor calculate ale exponentului de oxidare (n) și aplicând formula pentru calculul vitezei de oxidare (v. Relația 7.8), au fost calculate după fiecare ciclu de oxidare la temperatura de 1100°C vitezele de oxidare, reprezentate grafic în funcție de durata de oxidare (Fig. 7.17.a) și reprezentate 3D în funcție de exponentul de oxidare n (Fig. 7.17.b).

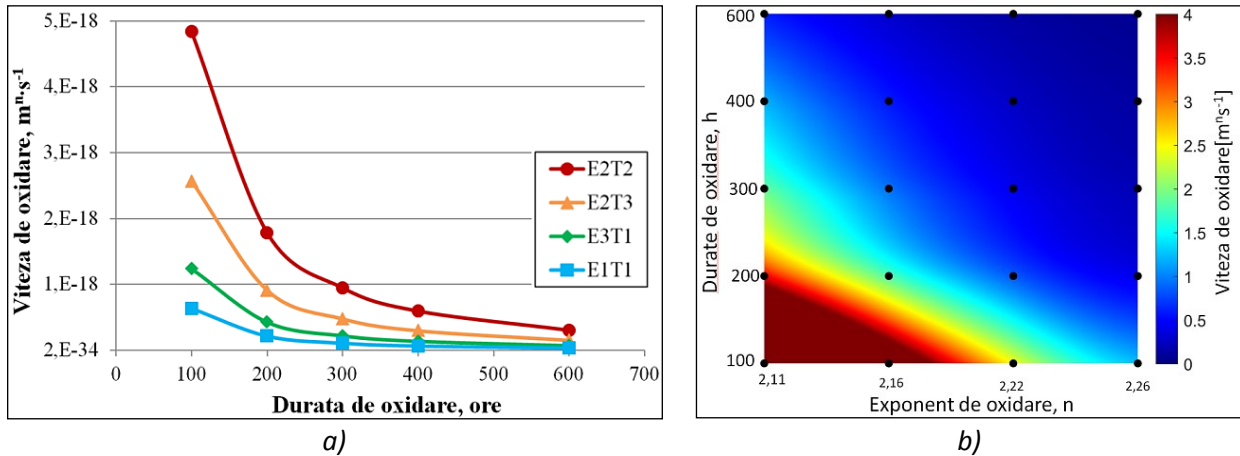


Fig. 7.17 Vitezele de oxidare ale sistemelor cu strat ceramic din YSZ convențională (E2T2) și YSZ nanostructurată (E1T1, E2T3, E3T1): (a) reprezentare grafică a vitezelor de oxidare în funcție de timp și (b) reprezentare 3D a evoluției vitezelor de oxidare în funcție de timp și de valoarea exponentului de oxidare n

Viteza de creștere a stratului de oxizi în funcție de timp în cele patru sisteme analizate a putut fi cel mai corect exprimată printr-o funcție polinomială de gradul 2. Prin determinarea pantei drepte aferente fiecărei curbe (sistem) din Fig. 7.17.a au putut fi calculate constantele vitezelor de oxidare prezentate în Tab. 7.1. Pentru compararea rezultatelor cu alte rezultate din literatură obținute pe aceleași tipuri de sisteme, în condiții similare, constantele vitezelor de oxidare au fost recalculate și pentru valoarea „standard” 2 a exponentului de oxidare n (v. Tab. 7.1).

Tab. 7.1 Constantele vitezelor de oxidare ale sistemelor cu YSZ convențională și YSZ nanostructurată

Referințe	Tip YSZ	Exponent de oxidare, n - calculat	Viteza de oxidare, k_n (n calculat), $m^n \cdot s^{-1}$	Exponent de oxidare, $n=2$ (standard)	Constanta vitezei de oxidare, k_n ($n=2$), $m^2 \cdot s^{-1}$	Constanta vitezei de oxidare, k_n ($n=2$), $\mu m/h^{0.5}$
E2T2	conv.	2,11	5,9826E-18	2	2,42E-17	0,324
E3T1	nano.	2,21	1,5246E-18	2	2,19E-17	0,281
E1T1	nano.	2,26	8,0573E-19	2	2,18E-17	0,280
E2T3	nano.	2,16	3,1717E-18	2	2,42E-17	0,295
(Jackson R. D. et al.2011)	conv.	2,99	4,93E-23	2	1,92E-17	0,263
(Keyvani A. et al. 2012)	conv.	2,36	$0,5107 \cdot \sigma^{0,4218}$	-	-	-
	nano.	2,37	$0,4217 \cdot \sigma^{0,4190}$	-	-	-
(Liu X. et al. 2016)	conv.	-	-	2	3,29E-17	0,344
(Keyvani A. 2015)	nano.	-	-	2	1,22E-17	0,209
	conv.	-	-	2	2,78E-17	0,245
(Daroonyparvar M. et al. 2018)	nano.	-	-	2	2,01E-17	0,269
(Sezavar A. et al. 2019)	nano.	-	-	2	2,62E-17	0,307
	conv.	-	-	2	3,01E-17	0,329

Analiza cineticii procesului de oxidare a evidențiat că procesul de oxidare în sistemele cu YSZ nanostructurată este mai lent decât în sistemele cu YSZ convențională datorită aglomerărilor de nanoparticule și a structurii bimodale a stratului din YSZ nanostructurată care împiedică difuzia oxigenului către stratul metalic și, implicit, încetinesc creșterea stratului TGO (*Paraschiv A. et al. 2020c, Lima R.S. și Marple B.R. 2008*). Un alt factor cu un puternic impact asupra comportamentului la oxidare al sistemelor cu acoperiri TBC este porozitatea stratului ceramic care la valori scăzute reduce permeabilitatea oxigenului din aer, iar la valori ridicate permite o pătrundere mai ușoară a oxigenului din aer către stratul metalic (*Odhiambo J.G. et al. 2019, Rohnke M. et al. 2004*).

7.7.2 Influența porozității stratului ceramic asupra cineticii oxidării

Analiza rezultatelor experimentale obținute în cadrul prezentei teze de doctorat a indicat că între porozitatea în stare inițială a stratului ceramic din YSZ nanostructurată, exponentul de oxidare n și durata de oxidare există o strânsă legătură reprezentată 3D în Fig. 7.18.

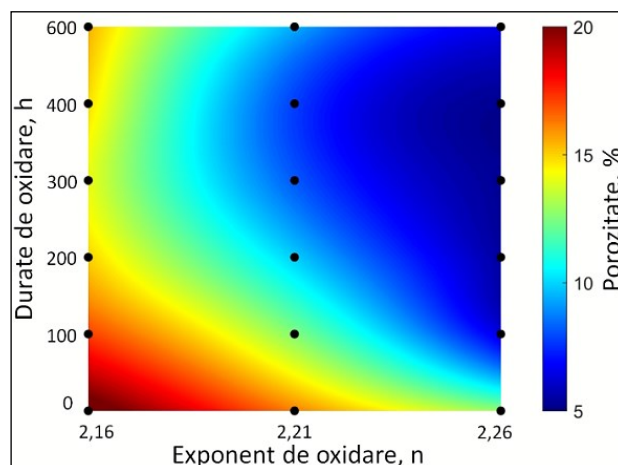


Fig. 7.18 Reprezentare 3D a legăturii dintre exponentul de oxidare și porozitatea stratului ceramic din YSZ nanostructurată în funcție de creșterea duratelor de oxidare la 1100°C

Ipoteza că porii și fisurile din stratul ceramic influențează comportamentul la oxidare al unei acoperiri TBC este unanim acceptată, însă nu au fost identificate studii în literatura care să prezinte o modelare matematică a influenței porozității stratului ceramic asupra cineticii oxidării sistemelor substrat/acoperire TBC cu strat din YSZ nanostructurată. Rezultatele experimentale obținute în cadrul tezei de doctorat, dar și în alte studii din literatură privind porozitatea în stare inițială a stratului YSZ nanostructurată și constanta vitezelor de oxidare a sistemelor oxidate la 1100°C, sunt prezentate în Tab. 7.2.

Tab. 7.2 Porozitatea în stare inițială a stratului din YSZ nanostructurată și constantele vitezelor de oxidare obținute în cadrul tezei de doctorat și în alte studii din literatură

Tip acoperire	Porozitate strat YSZ nano [%]	Exponent de oxidare, n	Constanta vitezei de oxidare, k_p	
			$[m^2 \cdot s^{-1}]$	$\mu m/h^{0.5}$
E1T1	12,87	2	2,18E-17	0,280
E3T1	16,21	2	2,19E-17	0,281
E2T3	20,94	2	2,42E-17	0,295

<i>Keyvani A. et al. 2012</i>	7,3	2	1,22E-17	0,209
<i>Daroonparvar M. et al. 2018</i>	10,5	2	2,01E-17	0,269
<i>Sezavar A. et al. 2019</i>	26	2	2,62E-17	0,307

Rezultatele prezentate în Tab. 7.2 au fost utilizate ca date de intrare într-un program conceput în Matlab pentru dezvoltarea unui model matematic care descrie interdependența dintre porozitatea în stare inițială a stratului din YSZ nanostructurată dintr-un sistem substrat/acoperire TBC și constanta vitezei de oxidare rezultate în urma oxidării la temperatură de 1100°C.

Programul principal începe cu introducerea valorilor celor două variabile: porozitate (exprimată în procente) și constantă de oxidare (exprimată în $\mu\text{m}/\text{h}^{0.5}$) (v. Tab. 7.2). Pentru îmbunătățirea rezultatelor a fost realizată o interpolare liniară a valorilor folosind instrucțiunea *interp2* și metoda *pchip* din Matlab și s-a generat curba care trece cel mai aproape de punctele experimentale (curba de interpolare) reprezentată grafic în Fig. 7.19. Pentru obținerea unei funcții a constantei vitezei de oxidare în funcție de porozitate „ $K_p=f(\text{porozitate})$ ” s-a folosit instrucțiunea *polyfit* din Matlab pe baza căreia s-a obținut o funcție polinomială de gradul 4, descrisă de Relația 7.9, care fitează curba de interpolare generată la pasul anterior (Fig. 7.19).

$$F(kp) = -0,00000723 \text{ porozitate}^4 + 0,00052926 \text{ porozitate}^3 - 0,01408424 \text{ porozitate}^2 + 0,16321359 \text{ porozitate} - 0,41773066 \quad (7.9)$$

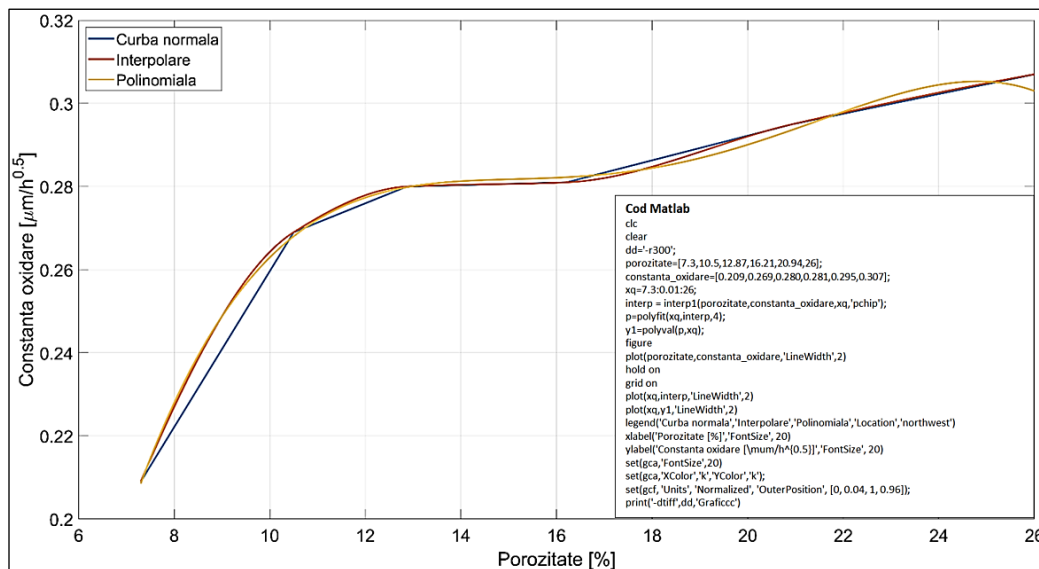


Fig. 7.19 Reprezentare grafică a funcțiilor interpolare și polinomiale pe baza programului conceput în Matlab

Modelul matematic descris de Relația 7.9 are o utilitate practică deosebită în toate fazele de dezvoltare a tehnologiei de pulverizare termică a acoperirilor TBC datorită următoarelor avantaje:

- Conferă o predicție precisă privind comportamentul la oxidare la 1100°C al sistemului substrat/acoperire TBC cu YSZ nanostructurată;
- Se poate deduce valoarea exponentului de oxidare n și, implicit, a constantei vitezei de oxidare a unei acoperiri, fără să fie necesară testarea acestuia la sute de ore la temperaturi ridicate;

- Poate asigura o proiectare optimală a componentelor dintr-un sistem substrat/acoperire TBC;
- Variabilele procesului modelat matematic (porozitatea și constanta vitezei de oxidare) sunt doi indicatori ai performanțelor sistemelor cu acoperiri TBC ce pot fi relativ ușor de determinat;
- Prin lărgirea bazei de date experimentale și prelucrarea statistică a acestora, modelul matematic poate fi îmbunătățit/adaptat și pentru alte intervale de temperaturi sau durate de oxidare, cu condiția ca straturile depuse să se realizeze prin aceeași tehnologie.

7.8 Încercarea la șoc termic a sistemelor substrat/acoperire TBC

Modele experimentale de sisteme substrat/acoperire TBC dezvoltate (Fig. 7.20) au fost testate în condiții de laborator mult mai severe (testare la șoc termic) decât condițiile de funcționare dintr-un turbomotor. Testele de șoc termic s-au realizat cu ajutorul unei instalații automatizate pentru testarea la șoc termic, oxidare și coroziune a acoperirilor TBC care a fost dezvoltată în cadrul lucrării de doctorat și pentru care a fost depusă **cererea de brevet nr. a 2020 00191** din data 08.04.2020, publicată în data de 30.10.2020 cu **numărul 134516 A0** (*****Buletinul oficial de proprietate industrială, 2020**). De asemenea, invenția va fi prezentată în cadrul celei de-a 25-a ediție a Salonului Internațional de Invenții, INVENTICA 2021, Iași, România.

Conform invenției, ciclurile de oprire și pornire ale unei turbine (staționare sau de aviație) sunt simulate prin realizarea unor cicluri de încălzire/răcire a două probe testate simultan în condiții prestabilite (temperatură de încălzire și răcire, durate cicluri), unde răcirea poate fi lentă sau bruscă (șoc termic), cu sau fără aport de compuși corozivi (compuși CMAS sau mixt de compuși Na_2SO_4 și V_2O_5), în funcție de specificațiile motorului, condiții de exploatare etc. În cadrul instalației de testare, aceste cicluri de încălzire-răcire se repetă până când sistemul de autodetectare a degradărilor înregistrează o micșorare a ariei suprafeței acoperite a probelor cu 20% față de starea inițială, limită prevăzută în standardul ISO 13123:2011 (*****Standard ISO 13123 2011**).

E2T2	E1T1,E2T3, E3T1	E2T4	E2T5	E2T6	E2T7
YSZ (micro)	YSZ (nano)	GZO	LZO	GZO	GZO
Strat metalic	Strat metalic	Strat metalic	Strat metalic	LZO	LZO
Substrat	Substrat	Substrat	Substrat	Strat metalic	YSZ (nano)
				Substrat	Strat metalic
					Substrat

Fig. 7.20 Modele experimentale de sisteme substrat/acoperire TBC testate la cicluri de șoc termic

În primă fază, modelele experimentale de sisteme substrat/acoperire TBC (Fig. 7.20) au fost testate în următoarele condiții:

- Temperatura maximă de încercare: 1100°C;
- Temperatura minimă la răcire: 70°C;
- Durata de încălzire a probelor: 200 sec.;
- Durata de menținere la 1100°C: 900 sec.;
- Durata de răcire până la 70°C: 195 sec.;
- Durată totală a unui ciclu termic: 22 minute;
- Criteriu de finalizare testare: exfoliere 20% din suprafața totală a acoperirii.

În Fig. 7.21.a este prezentată instalația automatizată de testare la șoc termic, iar în Fig. 7.21.b sunt prezentate comparativ rezultatele privind rezistența la șoc termic a acoperirilor TBC exprimate pe baza numărului maxim de cicluri termice până când 20% din suprafața totală a acoperirii s-a exfoliat.

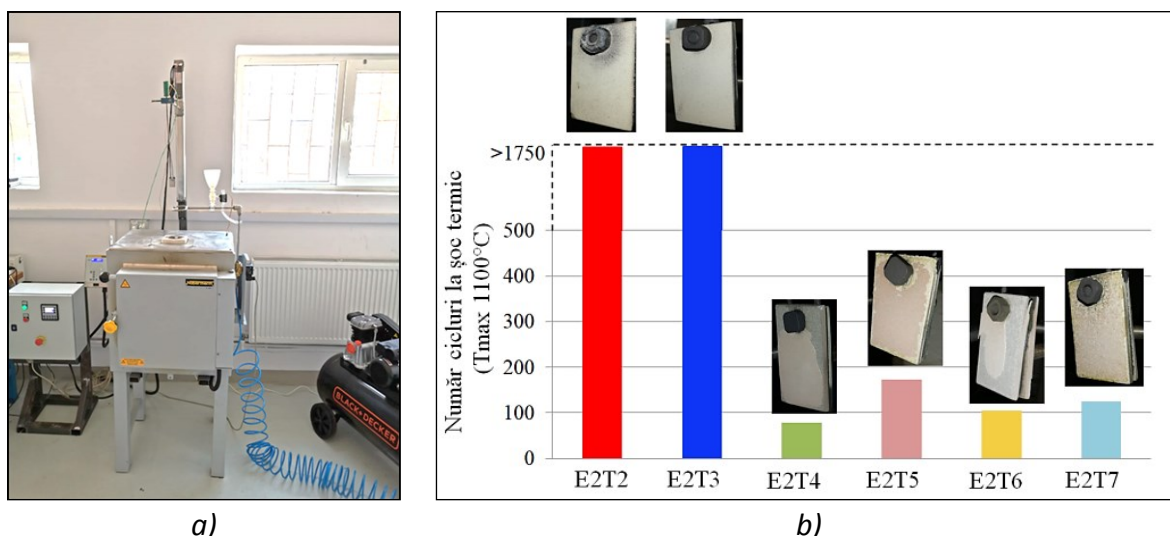


Fig. 7.21 Încercarea la șoc termic a sistemelor substrat/acoperire TBC dezvoltate: (a) instalație automatizată de testare a sistemelor substrat/acoperire TBC și (b) rezistența la șoc termic (70-1100°C) a sistemelor (E2T2-E2T7)

Sistemele cu oxizi de Zr cu pământuri rare (E2T4, E2T5, E2T6 și E2T7) au avut o rezistență la șoc termic ($T_{\max}=1100^{\circ}\text{C}$) foarte redusă (maximum 172 cicluri – E2T5). Acest comportament a fost previzionat în cadrul simulării termo-structurale (v. § 6.1) care a arătat că cele mai mari tensiuni interne se găsesc în sistemele cu straturi din oxizi de pământuri rare ca urmare a diferențelor dintre coeficienții de dilatare termică ai materialelor care compun sistemul. O soluție propusă de [Mahade S. et al. \(2016\)](#), avută în vedere și în cadrul acestor experimentări, a fost utilizarea unui strat intermediar de YSZ între stratul metalic și straturile de oxizi de Zr cu pământuri rare (sistemul E2T7). În acest caz, a fost înregistrată o ușoară creștere cu până la 125 a numărului de cicluri, însă și această valoare este nesemnificativă în raport cu cele 1750 de cicluri (care au însumat în total peste 640 de ore de testare) la care au rezistat sistemele cu YSZ convențională (E2T2) (Fig. 7.22.c) și YSZ nanostructurată (E3T2) (Fig. 7.22.d) fără să fie observate fisuri, delaminări sau exfolieri ale straturilor.

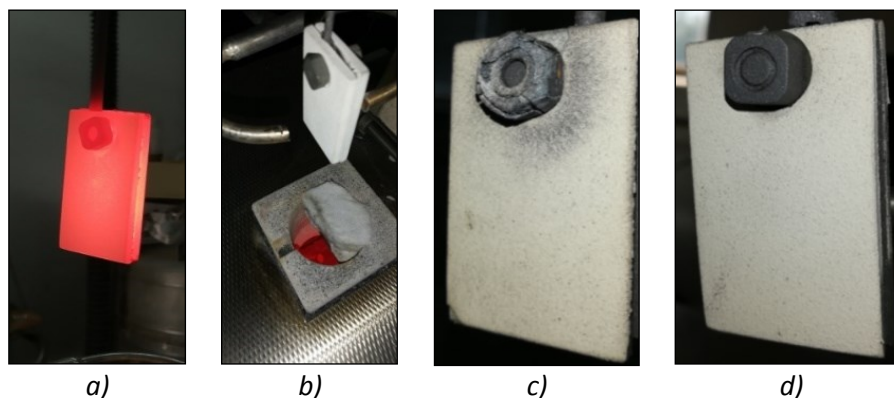


Fig. 7.22 Imagini din timpul testelor la cicluri de șoc termic: (a-b) probe în timpul ciclurilor de încălzire/răcire, (c-d) probe cu strat YSZ convențională și YSZ nanostructurată după 1750 de cicluri la șoc termic (70-1100°C)

În urma acestor rezultate preliminare, studiul comportamentului la șoc termic s-a concentrat pe testarea în condiții și mai agresive a modelelor experimentale de sisteme cu YSZ convențională și YSZ nanostructurată, utilizând temperaturi din ce în ce mai ridicate (1150°C, 1250°C și 1300°C) și durate mai scurte ale ciclurilor de încălzire/răcire pentru amplificarea efectului șocului termic.

La testele de șoc termic cu o temperatura maximă de 1150°C, numărul de cicluri la care acoperirea cu YSZ nanostructurată (E2T3) s-a degradat a fost de 828, fiind cu aproximativ 25% mai ridicat decât în cazul sistemului cu YSZ convențională (E2T2). Sistemul cu strat din YSZ nanostructurată a avut o rezistență la șoc termic superioară sistemului cu strat din YSZ convențională din următoarele două considerente:

- Creșterea stratului TGO este mai lentă în sistemul cu strat din YSZ nanostructurată (v. § 7.6, Fig. 7.12), inducând mai puține tensiuni în straturile acoperirii;
- Aglomerările de nanoparticule din stratul din YSZ nanostructurată reduc propagarea fisurilor formate în timpul ciclurilor de încălzire/răcire (Fig. 7.23.a-b). Același efect al aglomerărilor de nanoparticule a fost observat și în urma încercărilor de tenacitate la rupere (v. § 7.5.2, Fig 7.8.b).

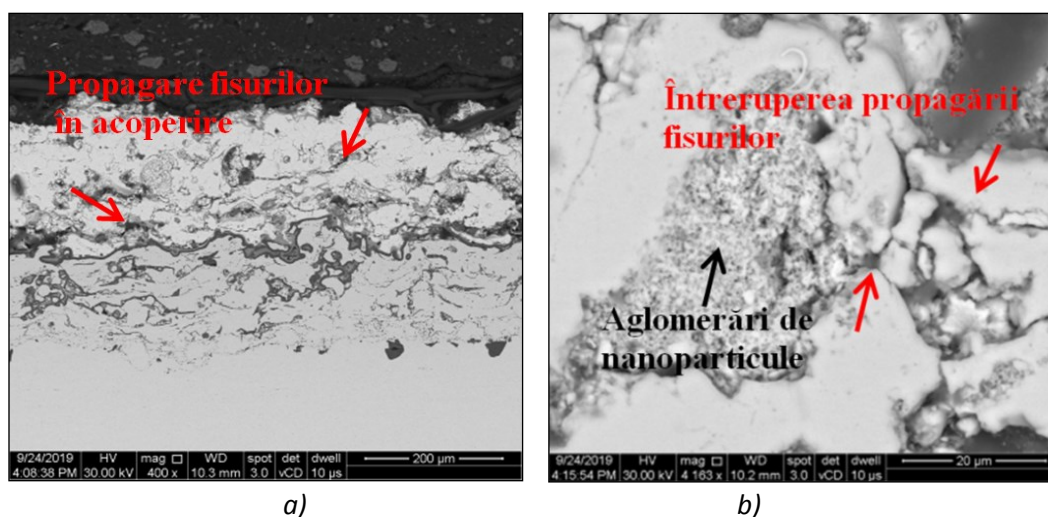


Fig. 7.23 Imagini SEM cu evidențierea modului de propagare a fisurilor în stratul cu YSZ nanostructurată (E2T3) după 828 de cicluri la temperaturi cuprinse între 70-1150°C: (a) imagine realizată în secțiunea transversală a sistemului și (b) imagine realizată în suprafața stratului ceramic

În urma testării la șoc termic la temperatura maximă de 1150°C a sistemelor cu strat din YSZ nanostructurată E1T1, E2T3, E3T3 au rezultat următoarele concluzii:

- Utilizarea într-un sistem cu YSZ nanostructurată (E2T3) a două straturi metalice (depus prin pulverizare în flacără oxigen-combustibil cu viteză ridicată (HVOF) și pulverizare cu jet de plasmă în condiții atmosferice (APS), în loc de un strat metalic (depus prin APS), poate asigura o îmbunătățire a rezistenței la șoc termic a acoperirilor cu peste 8%.
- Rezistența la șoc termic a sistemelor cu acoperiri cu strat din YSZ nanostructurată E2T3 nu a fost influențată de tehnologia de fabricație a substratului (laminare și fabricație aditivă), fiind situată între 830 cicluri (sistem cu substrat fabricat convențional) și 840 cicluri (sistem cu substrat fabricat aditiv).

- Rezistența la șoc termic a sistemului cu o grosime ridicată (360 μm) și o porozitate scăzută (12.87%) a stratului YSZ nanostructurată (E1T1) a fost de 1337 cicluri, fiind cu 60% mai mare decât cea a sistemului care a avut o grosime scăzută (154 μm) și o porozitate ridicată (20.94%) a stratului YSZ nanostructurată (E3T3).

Suplimentar, sistemul cu YSZ nanostructurată (E1T1) cu cea mai mare rezistență la șoc termic la temperatura de 1150°C a fost testat la șoc termic la temperaturi maxime de 1200°C și 1300°C. Rezultatele testelor la șoc termic la 1250°C au indicat o rezistență la șoc termic de 451 cicluri, fiind mai scăzută cu peste 60% față același sistem testat la temperatura de 1150°C. În urma testării la temperaturi maxime de 1300°C, rezistența la șoc termic a scăzut până la 36 de cicluri, fiind cu peste 90% mai mică decât cea obținută pe același sistem testat la șoc termic la temperatura maximă de 1250°C (Fig. 7.24).

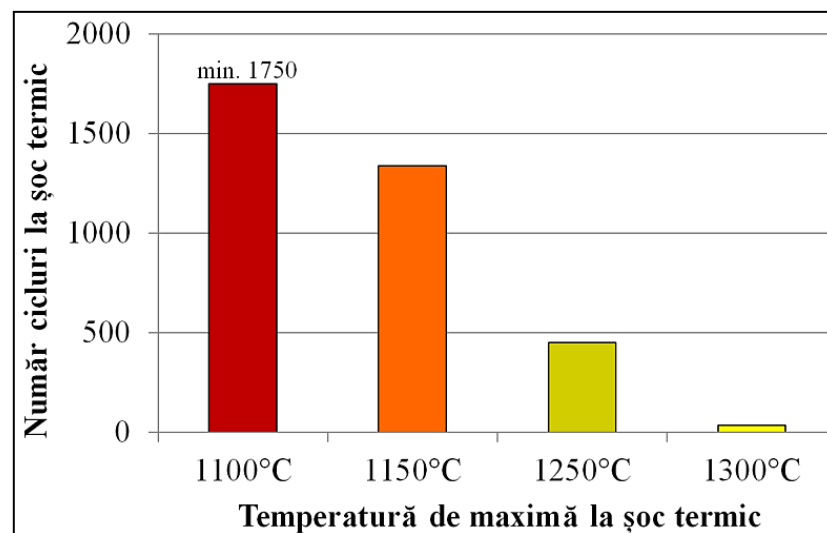


Fig. 7.24 Rezistența la șoc termic a sistemelor cu YSZ nanostructurată (E1T1) la temperaturi maxime de testare de 1100°C, 1150°C, 1250°C și 1300°C

7.9 Pulverizare termică a acoperirii TBC pe paleta de turbină fabricată aditiv

Pe baza rezultatelor experimentale obținute în cadrul testelor realizate la temperaturi ridicate a rezultat că sistemul cu strat din YSZ nanostructurată E1T1 a prezentat cele mai bune performanțe, atât la oxidare ciclică de lungă durată, cât și la șoc termic.

Tehnologia de fabricație a acoperirii cu strat din YSZ nanostructurată (E1T1) a fost utilizată mai departe pentru acoperirea modelului experimental de paletă de turbină fabricată aditiv prin tehnologia SLM (v. § 5.3). Succesiunea și caracteristicile straturile depuse sunt următoarele:

- **Strat metalic 1:** aliaj NiCrAlY depus prin pulverizare termică prin tehnologia HVOF cu o grosime 30 μm și cu o rugozitate de 4 μm , utilizând parametrii de proces prezenți în Tab. 7.3;
- **Strat metalic 2:** aliaj NiCrAlY depus prin pulverizare termică prin tehnologia APS cu o grosime de 135 μm și cu o rugozitate de 10 μm , utilizând parametrii de proces prezentați în Tab. 7.3.
- **Strat ceramic:** zirconie stabilizată cu 8% ytrie obținută din pulberi cu dimensiuni nanometrice (YSZ nanostructurată) depusă prin pulverizare termică cu o grosime de 360 μm , utilizând parametrii prezentați în Tab. 7.3.

Tab. 7.3 Parametrii de proces utilizați pentru acoperirea paletelor de turbină

Strat metalic 1 (aliaj NiCrAlY)		Strat metalic 2 (aliaj NiCrAlY) & strat ceramic YSZ nanostructurată		
Parametrii de pulverizare HVOF		Parametrii de pulverizare în jet de plasmă - APS		
Parametrii	NiCrAlY	Parametrii	NiCrAlY	YSZ nano
Argon (bar)	4.5	Argon (NLPM)	45	40
Hidrogen (bar)	6.0	Hidrogen (NLPM)	6	10.6
Tensiune (V)	50	Jet de aer (bar)	5	5
Amperaj (A)	550	Tensiune (V)	61	70
Distanță de pulverizare (mm)	170	Amperaj (A)	550	530
Unghiul de pulverizare (°)	90	Distanță de pulverizare (mm)	125	100
-	-	Duza de injecție (mm)	8	6
-	-	Unghiul de injecție (°)	90	90
-	-	Rata de pulverizare g/min	50	50
-	-	Viteză (m/min)	75	75
-	-	Pasul (mm/pas)	4	4
-	-	Treceri ale pistolului	2	2

Paleta fabricată aditiv a fost fixată într-un dispozitiv și acoperită conform specificațiilor anterioare. În Fig. 7.25.a-d sunt prezentate imagini din timpul procesului de acoperire a paletelor fabricate aditiv.

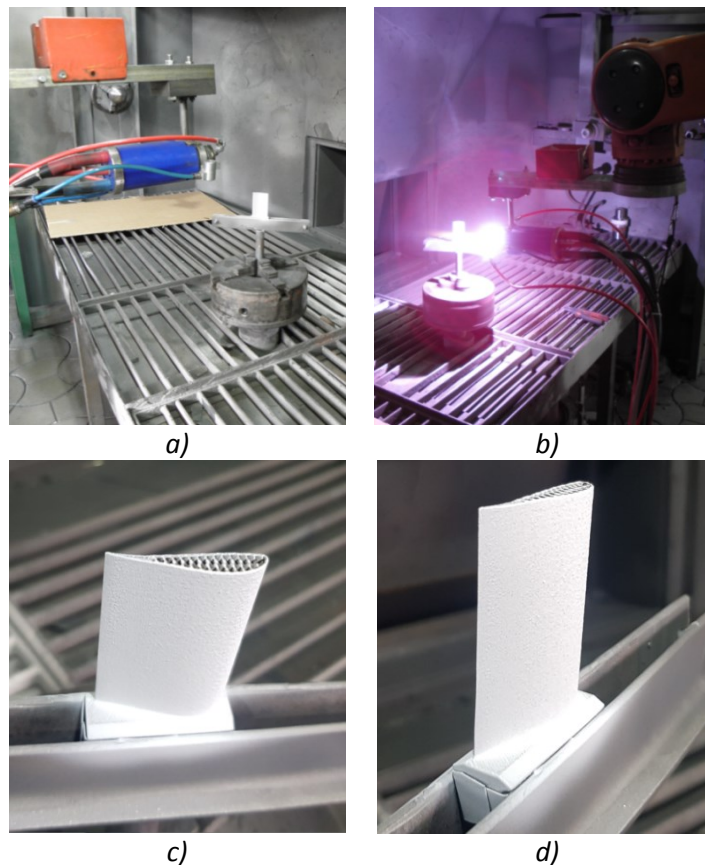


Fig. 7.25 Imagini din timpul procesului de acoperire a aerofoliei paletelor de turbină fabricate aditiv prin tehnologia SLM: (a) depunere straturi metalice (b) depunere strat ceramic și (c-d) paleta de turbină cu acoperire TBC cu strat din YSZ nanostructurată (E1T1)

În Fig. 7.26 sunt prezentate principalele etape din procesul de fabricație a modelului experimental de paletă de turbină cu acoperire TBC, utilizând tehnologia SLM, pentru realizarea substratului și tehnologia de pulverizare termică, pentru realizarea acoperirii TBC: **I.** proiectarea 3D a paletelor; **II.** procesarea modelului 3D și selectarea parametrilor de proces; **III.** fabricația aditivă a paletelor prin tehnologia SLM; **IV.** îndepărtarea pulberii și a structurilor suport; **V.** Sablarea suprafețelor de acoperit ale paletelor; **VI.** Pulverizarea acoperirii TBC pe suprafețele aerofoliei paletelor.

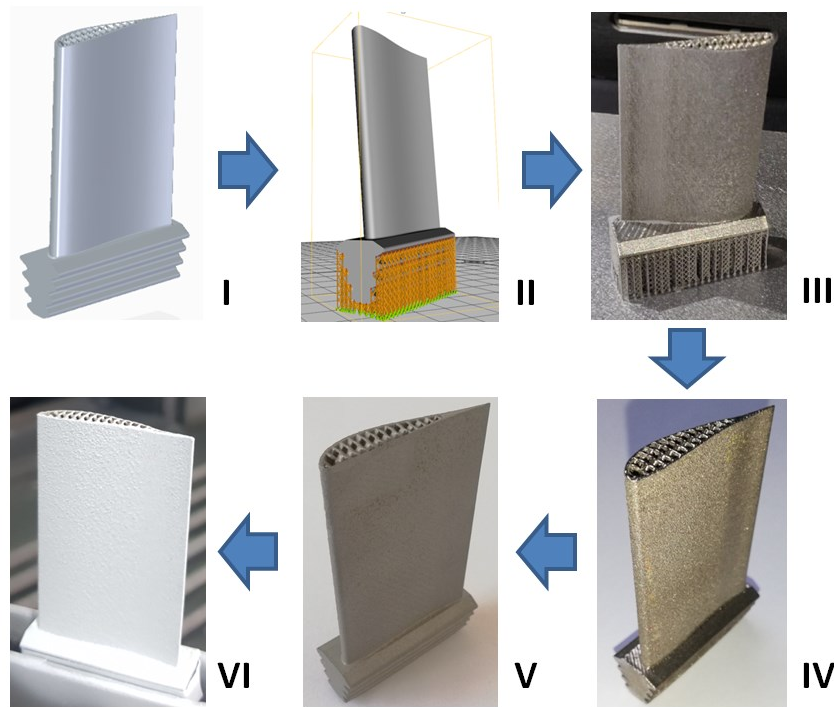


Fig. 7.26 Etapele procesului de fabricație a modelului experimental de paletă de turbină cu canalizații de răcire și cu acoperire TBC utilizând tehnologiile de fabricație aditivă și pulverizare termică

În cazul pieselor fabricate aditiv se impune efectuarea unor cercetări aprofundate privind operațiile de post-procesare necesare pentru îndeplinirea cerințelor tehnice și de funcționare ale paletelor: tratament termic de detensionare și îmbătrânire, presare izostatică la cald, rectificarea și finisarea suprafețelor, sablarea suprafețelor etc. Pentru respectarea toleranțelor dimensionale și geometrice ale paletelor de turbină impuse de normele de aviație sunt necesare operații suplimentare de inspecție a preciziei geometrice și dimensionale, precum și efectuarea unui control nedistructiv. În plus, în cazul unui produs nou obținut printr-o astfel de tehnologie, pentru validarea și certificarea produsului sunt necesare cercetări aprofundate și teste de lungă durată realizate în condiții similare celor din exploatare. Aceste cercetări privind operațiile de post-procesare și inspecție care se aplică în cazul unei paletă de turbină fabricate aditiv, precum și testarea produsului în condiții similare celor din exploatare, constituie direcții viitoare de cercetare.

Pe baza cercetărilor și rezultatelor experimentale obținute în cadrul tezei de doctorat privind dezvoltarea tehnologiilor de fabricație aditivă și pulverizare termică pentru creșterea performanțelor de funcționare a componentelor gazodinamice complexe, se poate concluziona că obiectivul principal a fost îndeplinit cu succes.

Capitolul 8. Concluzii, contribuții proprii și direcții viitoare de cercetare

8.1 Concluzii generale

Teza de doctorat, intitulată, „*Cercetări privind dezvoltarea unor tehnologii inovative de fabricație pentru creșterea performanțelor componentelor gazodinamice complexe*”, a abordat un subiect neexplorat temeinic la nivel mondial, de mare interes, în special în domeniul aerospațial și energetic, având ca obiectiv principal dezvoltarea unei tehnologii inovative de fabricație a unei componente gazodinamice complexe de tip paletă turbină din componența unui turbomotor, combinând tehnologia de fabricație aditivă SLM pentru fabricarea substratului cu tehnologia de pulverizare termică pentru depunerea unei acoperiri cu rol de barieră termică. Lucrarea începe cu o scurtă introducere în domeniul fabricației aditive și a acoperirilor cu rol barieră termică și este structurată în opt capitole.

Concluzii generale desprinse în urma cercetărilor sunt:

- Topirea selectivă cu laser (SLM) face parte din categoria tehnologiilor care utilizează procesul de fuziune pe pat de pulbere (PBF) pentru fabricația pieselor metalice și reprezintă o alternativă promițătoare la tehnologiile convenționale pentru fabricația componentelor cu geometrie complexă destinate, în special, industriei energetice și aerospațiale, datorită următoarelor avantaje: libertate de proiectare, materialele fabricate au performanțe mecanice ridicate, comparabile cu cele ale materialelor obținute convențional, etapele de producție sunt mult simplificate, iar costurile și duratele de fabricație sunt reduse în comparație cu tehnologiile convenționale;
- Tehnologia SLM prezintă și o serie de limitări și dezavantaje reprezentate de defectele de structură ale materialului fabricat, anizotropia proprietăților mecanice, necesitatea utilizării structurilor suport pentru construcția pieselor și a aplicării unor operații de pre- și post-procesare pentru finisarea/îmbunătățirea pieselor fabricate aditiv;
- Pentru atingerea potențialului maxim al tehnologiei SLM este necesară optimizarea principalilor parametri de proces (intensitate curent, timp de expunere a laserului și grosime a stratului topit) și identificarea orientării optime a piesei pe platforma de fabricație în funcție de cerințele impuse;
- Tehnologia SLM reprezintă o soluție viabilă pentru fabricația unei palete cu performanțe de funcționare îmbunătățite, în condiții avantajoase, capabile să depășească performanțele unei palete obținută prin tehnologii convenționale.
- Utilizarea acoperirilor cu rol de barieră termică (TBC) pentru protecția componentelor gazodinamice complexe contribuie la o creștere a capacității acestora de a funcționa la temperaturi ridicate și, implicit, la o creștere a performanțelor globale ale turbomotorului;
- Acoperirile TBC cu strat ceramic din zirconie stabilizată cu ytrie (YSZ convențională) conferă protecție împotriva oxidării și coroziunii la temperaturi ridicate, însă au o durată de viață scurtă în raport cu durata de exploatare a unui motor și sunt limitate la temperaturi de funcționare de până la 1200°C din cauza procesului de sinterizare și a transformărilor de fază ale zirconiei;

- Studiul bibliografic a evidențiat că cele mai promițătoare materiale pentru înlocuirea stratului ceramic din YSZ convențională sunt zirconia stabilizată cu ytrie obținută din aglomerări de nanoparticule (YSZ nanostructurată), oxizii de zirconiu cu lantan (LZO) și/sau gadolinu (GZO), iar tehnologia cu cele mai bune rezultate pentru depunerea acestora este pulverizarea termică cu jet de plasmă în condiții atmosferice (APS);
- Principalii parametri dintr-un proces SLM (timp de expunere, intensitate curent și grosime a stratului topit) alături de modul de orientare a piesei pe platforma de fabricație influențează proprietățile mecanice, caracteristicile microstructurale și duratele de fabricație ale pieselor. Pentru optimizarea parametrilor de proces s-a ales ca modificarea parametrilor de proces să se realizeze în mod independent și nu combinativ, principalul criteriu de evaluare fiind rezistența mecanică a aliajului.
- Prin modificarea fiecărui parametru de proces pe mai multe niveluri, în baza unui plan experimental, au fost fabricate epruvete și probe care au fost testate la încercări mecanice și analizate microstructural în stare brut printată, principalele rezultate experimentale fiind sintetizate în continuare:
 - Timpul de expunere a laserului nu influențează semnificativ proprietățile mecanice, însă poate afecta microstructura aliajului și calitatea suprafețelor atunci când depășește valoarea de 40 μ s;
 - Creșterea intensității curentului a fasciculului laser are un impact pozitiv asupra performanțelor mecanice și densității aliajului IN 625, dar și un efect negativ din punct de vedere al deformațiilor și tensiunilor interne induse în piese;
 - Grosimea stratului topit influențează puternic, atât proprietățile mecanice și calitatea suprafețelor pieselor fabricate aditiv, cât și productivitatea procesului de fabricație. În general, rezistența mecanică a aliajului scade odată cu creșterea grosimii stratului topit.
 - Au fost identificați ca fiind optimi, următorii parametri de proces:
 - Intensitate curent: 2000 mA;
 - Timp de expunere a laserului: 40 μ s;
 - Grosime strat topit: 50 μ m;
- Aliajul IN 625 obținut prin tehnologia SLM prezintă o anizotropie a proprietăților mecanice influențată de orientarea pieselor pe axele platformei de fabricație și de vitezele de răcire ale aliajului (din timpul procesului de solidificare) care definesc modul de orientare a grăunților columnari. Cele mai scăzute performanțele mecanice ale aliajului IN 625 fabricat aditiv se obțin atunci când orientarea pieselor se realizează pe axa Z a platformei de fabricație. Rezultatele experimentale au arătat că, indiferent de orientarea epruvetelor pe platforma de fabricație (pe axele X, Y, Z și rotite la 45° în planul XY), în urma optimizării parametrilor de proces se poate obține un aliaj IN 625 cu o microstructură fină, fără defecte sau deformații și cu o rezistență mecanică superioară valorilor minime prevăzute de standardele în vigoare pentru acest aliaj, fabricat aditiv și convențional (forjare).
- Parametrii de proces identificați ca fiind optimi în urma testelor mecanice și a investigațiilor microstructurale au fost utilizați pentru fabricația probelor suport (necesare pentru depunerea,

testarea și caracterizarea acoperirilor TBC) și a unui demonstrator experimental de paletă de turbină cu canalizații interioare de răcire.

- Pentru identificarea orientării optime a unei palete de turbină cu canalizații de răcire sunt necesare realizarea mai multor iterații pentru determinarea unghiului minim dintre două suprafețe la care nu este neapărat necesară utilizarea structurilor suport, astfel încât să nu fie afectată aerofolia paletei sau canalizațiile interioare de răcire și să nu se impună efectuarea unor operații majore de post-procesare;
- Prin analiza distribuției de temperaturi și a tensiunilor interne, utilizând simularea numerică, pot fi identificate cele mai eficiente acoperiri TBC din punct de vedere al căderii de temperatură pe substrat, dar și cele mai predispuse la exfoliere în timpul expunerii la temperaturi înalte;
- Pentru validarea rezultatelor obținute în urma simulării numerice, au fost fabricate aditiv și convențional probe suport din aliaj IN 625 care au fost acoperite cu mai multe modele experimentale de acoperiri TBC, cu diferite caracteristici și compoziții chimice ale straturilor.
- Pentru simularea (într-un mod mai agresiv) a condițiilor de exploatare dintr-o turbină cu gaze, sistemele substrat/acoperire TBC se testează la oxidare ciclică de lungă durată (minimum 500 de ore) și la cicluri de șoc termic la temperaturi de minimum 1100°C.
- Pentru validarea unui sistem substrat/acoperire TBC sunt necesare analize exhaustive, atât în stare inițială, cât și după diferite durate de oxidare la temperaturi ridicate, privind comportamentul mecanic, microstructura și microcompoziția straturilor, cinetica oxidării, evoluția rugozității stratului metalic, a grosimii stratului de oxizi crescut și a porozității stratului ceramic;
- Sistemele substrat/acoperire TBC cu strat din YSZ nanostructurată sunt superioare sistemelor cu strat din YSZ convențională și mai ales, sistemelor cu straturi din oxizi de Zr cu La și/sau Ga, atât din punct de vedere al comportamentului la oxidare la temperaturi ridicate, cât și din punct de vedere al rezistenței la șoc termic.
- Metodele și tehnicile convenționale de evaluare a caracteristicilor sistemelor substrat/acoperire TBC pot fi insuficiente și inexacte atunci când se evaluează porozitatea stratului ceramic și rugozitatea stratului metalic. Dezvoltarea unei metodologii de măsurare cantitativă a porozității stratului ceramic bazată pe prelucrarea și procesarea imaginilor SEM poate îmbunătăți semnificativ acuratețea de evaluare a acestei caracteristici, chiar și în cazul nanoporilor ce nu pot fi detectați prin metode convenționale. Dezvoltarea unei metodologii de măsurare non-contact a parametrilor de rugozitate (Ra , Rz , Rq și Rp) ai stratului metalic ajută la o mai bună înțelegere a efectelor oxidării asupra componentelor dintr-un sistem substrat/acoperire TBC și poate conferi o predicție precisă pe termen lung a comportamentului acestuia la temperaturi ridicate.
- Dezvoltarea unui model matematic care descrie interdependența dintre porozitatea în stare inițială a stratului din YSZ nanostructurată dintr-un sistem substrat/acoperire TBC și constanta vitezei de oxidare a acestuia are o utilitate practică ridicată în toate fazele de dezvoltare a tehnologiei de depunere a acoperirilor TBC datorită posibilității de a realiza o predicție pertinentă a duratei de exploatare a unui sistem substrat/acoperire TBC și de a contribui la o dezvoltare optimală a acoperirilor TBC.
- Tehnologia de fabricație a substratului (fabricație aditivă sau convențională) nu influențează semnificativ performanțele la temperaturi ridicate ale sistemelor substrat/acoperire TBC.

- Sistemele substrat/acoperire TBC cu două straturi metalice depuse prin tehnologiile de pulverizare termică HVOF și APS sunt superioare din punct de vedere al rezistenței la șoc termic sistemelor cu un singur strat metalic depus prin tehnologia APS. Porozitatea și grosimea stratului ceramic din YSZ nanostructurată dintr-un sistem substrat/acoperire TBC au, de asemenea, o influență majoră asupra rezistenței la șoc termic.
- În urma testării mai multor variante de sisteme substrat/acoperire TBC cu diferite grosimi și niveluri de porozitate ale stratului din YSZ nanostructurată a fost identificat modelul experimental de acoperire TBC cu cea mai ridicată rezistență la oxidare și șoc termic.
- Tehnologia de depunere a celui mai performant model experimental de acoperire TBC a fost utilizată pentru acoperirea modelului experimental de paletă de turbină fabricată aditiv, atingând astfel, obiectivul principal al tezei de doctorat privind dezvoltarea unei tehnologii inovative de fabricație a unei componente gazodinamice complexe din componența unui turbomotor, prin combinarea tehnologiei SLM de fabricație aditivă și a tehnologiei de pulverizare termică.

8.2 Contribuții proprii

Importanța practică a rezultatelor obținute în prezenta teză de doctorat este susținută de o serie de contribuții proprii aduse în domeniul fabricației aditive și pulverizării termice pentru creșterea performanțelor de funcționare a componentelor gazodinamice complexe destinate turbomotoarelor. Principalele contribuții au fost:

1. Analiza critică a materialului bibliografic privind stadiul actual al tehnologiilor de fabricație aditivă și de pulverizare termică utilizate pentru fabricația componentelor gazodinamice complexe;
2. Realizarea unui studiu privind impactul creșterii temperaturilor de funcționare asupra creșterii forței de propulsie și a consumului specific de combustibil din turbomotorul F100-220 care echipează aeronavele militare de tipul F16 și F15;
3. Optimizarea principalilor parametri de proces ai tehnologiei SLM (intensitate curent, timp de expunere a laserului și grosime a stratului topit) pe baza unor teste și analize ce au vizat, în principal, proprietățile mecanice și caracteristicile microstructurale ale aliajului IN 625;
4. Demonstrarea anizotropiei proprietăților mecanice ale aliajului IN 625 fabricat aditiv pe baza rezultatelor obținute în urma încercărilor mecanice și a analizelor fractografice ale epruvetelor fabricate cu diferite orientări pe platforma de fabricație;
5. Fabricația prin tehnologia SLM a unui demonstrator experimental de paletă de turbină cu canalizații interioare de răcire, astfel încât aerofolia și canalizațiile interioare de răcire ale paletei să nu fie afectate de structuri suport și nu necesite operații de post-procesare majore;
6. Modelarea prin simularea numerică în programul Ansys a performanțelor la temperaturi înalte a sistemelor substrat/acoperire TBC propuse, prin analiza distribuției de temperaturi și a tensiunilor interne din straturi;
7. Realizarea unor probe suport din IN 625 laminat și fabricat aditiv peste care s-au depus, variind anumiți parametri de depunere cu jet de plasmă în condiții atmosferice, acoperiri TBC inovative,

cu unul sau mai multe straturi superioare formate din: YSZ convențională, YSZ nanostructurată cu sau fără oxizi de Zr cu La și/sau Gd;

8. Analiza proprietăților mecanice ale sistemelor substrat/acoperire TBC pe baza încercărilor de microduritate Vickers cu diferite sarcini de indentare;
9. Dezvoltarea unei metodologii de măsurare non-contact a parametrilor de rugozitate (R_a , R_z , R_q și R_p) ai stratului metalic dintr-un sistem substrat/acoperire TBC testat la oxidare la temperaturi înalte cu ajutorul microscopiei electronice cu baleiaj (pentru captarea imaginilor SEM cu suprafața stratului metalic în secțiune transversală) și a unui program dezvoltat în Matlab pentru efectuarea următoarelor operații: prelucrarea/procesarea imaginilor SEM, determinarea profilului de rugozitate, aplicarea unor filtre de corecție și calcularea parametrilor de rugozitate;
10. Aplicarea metodologiei de măsurare non-contact a rugozității pentru analiza evoluției rugozității stratului metalic din sistemele substrat/acoperire TBC cu YSZ convențională și YSZ nanostructurată testate la oxidare la temperaturi înalte;
11. Utilizarea unei metode inovative de determinare a tenacității la rupere a acoperirilor ceramice prin încercări de microduritate cu penetrator Vickers și măsurarea cu ajutorul microscopiei electronice cu baleiaj a lungimii fisurilor generate în jurul amprentelor de microduritate în urma depășirii sarcinii critice de indentare;
12. Dezvoltarea unei metodologii de evaluare cantitativă a porilor cu dimensiuni micro- și nanometrice din stratul ceramic al unei acoperiri TBC, prin măsurarea ariei totale a porilor (pe baza pixelilor asociați) și raportarea acestora la întreaga arie investigată, utilizând tehnici de binarizare și procesare a imaginilor SEM captate în secțiunea transversală a acoperirilor;
13. Utilizarea metodologiei dezvoltate pentru determinarea cantitativă a porozității pentru analiza evoluției porozității straturilor din YSZ convențională și YSZ nanostructurată expuse la oxidare;
14. Analiza cineticii procesului de oxidare a acoperirilor TBC cu strat ceramic din YSZ convențională și YSZ nanostructurată, utilizând măsurători ale grosimii stratului TGO care au stat la baza identificării valorilor reale ale exponentului de oxidare n și la calcularea constantelor vitezelor de oxidare a sistemelor investigate;
15. Identificarea unei interdependențe între porozitatea în stare inițială a stratului ceramic dintr-un sistem substrat/acoperire TBC cu YSZ nanostructurată și constanta vitezei de oxidare a acoperirii, pe baza căreia a fost dezvoltat un model matematic original cu o utilitate practică importantă în toate fazele de dezvoltare a tehnologiei de pulverizare termică a acoperirilor TBC;
16. Proiectarea și dezvoltarea unei instalații automatizate pentru testarea la șoc termic, oxidare și coroziune la temperaturi înalte în vederea testării modelelor experimentale de sisteme substrat/acoperire TBC în condiții similare sau mai agresive decât cele dintr-o turbină cu gaze. Instalația are integrat un sistem de autodectare a degradărilor de suprafață a acoperirilor și poate exercita în mod automatizat cicluri de încălzire/răcire de scurtă durată (șoc termic) sau de lungă durată (oxidare ciclică), cu sau fără aport de compuși corozivi;
17. În vederea brevetării invenției cu titlul „*Instalație automatizată pentru testarea la șoc termic, oxidare și coroziune a acoperirilor cu rol de barieră*” a fost depusă cererea de brevet nr. a 2020 00191 din data 08.04.2020, iar în data de 30.10.2020 brevetul a fost publicat cu numărul 134516

A0. De asemenea, invenția va fi prezentată în cadrul celei de-a 25-a ediție a Salonului Internațional de Invenții, INVENTICA 2021, Iași, România.

18. Realizarea de încercări la șoc termic la diferite temperaturi/durate a sistemelor substrat/acoperire TBC, utilizând instalația automatizată pentru testarea la șoc termic, oxidare și coroziune și analiza comparativă a rezistenței la șoc termic a acestora.

8.3 Direcții viitoare de cercetare

Problematica dezvoltării unei componente gazodinamice complexe, utilizând tehnologiile de fabricație aditivă și pulverizare termică, în condiții tehnico-economice mai avantajoase decât cele din cazul componentelor fabricate convențional, necesită o activitate de cercetare-dezvoltare aprofundată axată pe mai multe direcții de cercetare. Realizarea activităților prevăzute în cadrul viitoarelor direcții de cercetare-dezvoltare pot asigura, utilizând tehnologiile de fabricație aditivă și pulverizare termică, dezvoltarea modelului experimental de laborator și ulterior (după atingerea TRL 6), a prototipului de paletă de turbină cu acoperiri TBC, prin efectuarea următoarelor activități:

- a) Optimizarea parametrilor de proces SLM (strategie de scanare, retopirea ultimului strat/ultimelor straturi, distanța între două linii de scanare și parametrii de contur) responsabili pentru îmbunătățirea calității suprafețelor și reducerea deformațiilor pieselor fabricate aditiv;
- b) Extinderea cercetărilor privind efectuarea unor operații de post-procesare a paletei de turbină fabricate aditiv în vederea asigurării calității și respectării (după printare) toleranțelor dimensionale și geometrice impuse paletelor utilizate în aviație;
- c) Analize privind controlul dimensional al paletei fabricat aditiv (convențional și prin scanare 3D) și scalarea modelului 3D al paletei în vederea respectării cerințelor impuse de specificațiile unui motor.
- d) Testarea paletei de turbină fabricate aditiv în condiții reale de funcționare, utilizând un stand dedicat pentru testarea turbomotoarelor;
- e) Realizarea de cercetări privind comportamentul sistemelor substrat/acoperire TBC la cicluri combinate de șoc termic, oxidare și coroziune la temperaturi înalte, utilizând instalația experimentală dezvoltată în prezenta teză;
- f) Fabricația aditivă a unei palete de turbină dintr-un alt aliaj (Ti, Al, CoCr sau oțel) și optimizarea procesului de fabricație;
- g) Realizarea unor studii și cercetări privind compatibilitatea acoperirilor TBC dezvoltate în cadrul tezei pentru alte componente fabricate aditiv sau convențional din aliaje de Ti, Al, CoCr sau oțeluri refractare.
- h) Analiza cineticii oxidării sistemelor substrat/acoperire TBC testate la temperaturi de 1000°C și 1150°C pentru durate de până la 1000 de ore;
- i) Creșterea nivelului de maturitate tehnologică a modelului experimental de acoperire TBC cu strat/straturi de oxizi de Zr cu pământuri rare depuse prin tehnologii de pulverizare termică și/sau depunere în stare fizică de vapori cu fascicul de electroni;

O parte din rezultatele experimentale obținute în cadrul tezei de doctorat au fost diseminate prin prezentarea unor lucrări în cadrul unor conferințe realizate pe plan național și internațional și prin publicarea unor articole ca prim autor și coautor în reviste de specialitate.

A. Prezentări susținute în cadrul unor conferințe internaționale:

1. **Paraschiv A.**, Matache G., Condruz M.R., Badea T.A., Ionica I., (2020), The influence of laser defocusing in selective laser melted IN 625, Prezentare orală, 8-th International Conference on Materials Science and Technologies, November 26-27th, 2020, Bucharest, Romania.
2. **Paraschiv A.**, Matache G., Frigioescu T.-F., Vladut M., Scanning strategy and laser re-melting influence on top surface deformation of additively manufactured IN 625, Prezentare orală, 3rd International Conference on Emerging Technologies in Materials Engineering – EmergeMAT, 29-30 October 2020, Bucharest, Romania;
3. Matache G., **Paraschiv A.**, Condruz M. R., Pambaguian L., Toma A., Puscasu C., Optimization of selective laser melting process parameters for high density IN625, Prezentare orală, Aerospace Europe Conference 2020, 25-28 February 2020, Bordeaux, France;
4. **Paraschiv A.**, Matache G., Condruz M. R., Influence of the layer thickness and scan speed on the microstructure and mechanical properties of SLM Inconel 625, Prezentare orală, 11th International Conference on Materials Science and and Engineering – BraMat 2019, March 13-16 2019, Brașov, Romania.
5. Matache G., **Paraschiv A.**, R. M. Condruz, Edge and corner effects in selective laser melting of in 625 alloy G. Matache, M. Vladut, Prezentare orală, 2ND International ConferencE on Emerging Technologies in Materials Engineering, 6-8 November 2019, Bucharest, Romania;
6. **Paraschiv A.**, Banu A., Doicin C. and Ionica I., Microstructure and isothermal oxidation behavior of nanostructured yttria partially stabilized zirconia thermal barrier coatings, Secțiunea poster, 11th International Conference on Materials Science and and Engineering – BraMat 2019, March 13-16 2019;
7. **Paraschiv A.**, Gheorghe M., Condruz R., Effect of laser scanning speed on microstructure and mechanical properties of selective laser melted Inconel 625, Premiul I - Secțiunea poster, în cadrul 1st International Conference on Emerging Technologies in Materials Engineering EmergeMAT, November 14th- 16h, 2018, Bucharest, Romania.

B. Prezentare care urmează să fie susținută în cadrul unei conferințe internaționale:

Paraschiv A., T. Frigioescu T. A. Badea, Ion Ionica, (2021), Image analysis algorithms for measuring the interfacial roughness in TBCs systems, lucrare acceptată pentru prezentare în cadrul conferinței Thirteenth Conference of the Euro-American Consortium for Promoting the Application of Mathematics in Technical and Natural Sciences, Albena, Bulgaria, June 24-29.

C. Articole publicate în reviste de specialitate:

1. **Paraschiv A.**, Banu A., Doicin C. and Ionica I., (2020), Isothermal oxidation behavior of plasma-sprayed conventional and nanostructured YSZ thermal barrier coatings, U.P.B. Sci. Bull., Series B, Vol. 82(2), pp. 163-174. Articol indexat ISI.
2. Banu A., **Paraschiv A.**, Petrescu S., Atkinson I., Anghel E. M., Marcu M., (2020), Isothermal Oxidation Behavior of Novel Al₂O₃ / NiCrAlY / Ti3Al System at 850°C, Rev. Chim., Vol. 71(5), pp. 106-116, <https://doi.org/10.37358/RC.20.5.8118>. Revistă ISI (zona gri – Q3), factor de impact 1.605;
3. Matache G., **Paraschiv A.** and Condruz M. R., (2020), Tensile Notch Sensitivity of Additively Manufactured IN 625 Superalloy, Materials, Vol. 13(21), pp.1-24, doi:10.3390/ma13214859. Revistă ISI, factor de impact 3.057;
4. Matache G., Vladut M., **Paraschiv A.**, Condruz R. M., (2020), Edge and corner effects in selective laser melting of IN 625 alloy, Manufacturing Rev. Vol. 7(8), <https://doi.org/10.1051/mfreview/2020008>. Articol indexat ISI;
5. Condruz M. R., Matache G., **Paraschiv A.**, (2020), Characterization of IN 625 recycled metal powder used for selective laser melting, Manufacturing Rev. Vol. 7(5) pp. 1-22, <https://doi.org/10.1051/mfreview/2020002>. Articol indexat ISI;
6. Badea T. A., **Paraschiv A.**, Condruz M. R., Frigioescu T.-F., Zamfir L. C., Ionica I., (2020), Isothermal oxidation behavior and thermal shock resistance of thermal barrier coatings, Jurnalul Științific TURBO, volumul VII(1), pp.65-72.
7. Frigioescu T. F., **Paraschiv A.**, Condruz M. R., Badea T. A., Ionica I., (2020a), Finite element analysis of temperature distribution in plasma-sprayed thermal-barrier coatings, Jurnalul Științific TURBO, Vol. VII(1), pp. 101-107.
8. Frigioescu T. F., Condruz M. R., **Paraschiv A.**, Badea T. A., Ionica I., (2020b), System and method design for TBC degradation detection, Jurnalul Științific TURBO, vol. VII(1), pp. 73-78.
9. Condruz M.R., Matache G., **Paraschiv A.**, Badea T., Bădiliță V., (2020), High temperature oxidation behaviour of Selective Laser Melting manufactured IN 625, Vol. 10(5), nr. art.668, Metals 2020, pp.1-19, <https://doi.org/10.3390/met10050668>. Revistă ISI (Q1), factor de impact 1.605;
10. Condruz M. R., Matache G., **Paraschiv A.**, Frigioescu T. F., Badea T., (2020), Microstructural and tensile properties anisotropy of Selective Laser Melting manufactured IN 625, Materials 2020, Vol. 13(21), pp.1-22, doi: 10.3390/ma13214829. Revistă ISI (Q2), factor de impact 3.057;
11. Condruz M. R., Matache G., **Paraschiv A.**, (2020), Computational and experimental microstructure characterization of Selective Laser Melted IN 625, Vol. 82(2), pp.213-224, UPB Scientific Bulletin. Articol indexat ISI;
12. Sobetki A., Mosinoiu L., **Paraschiv A.**, Corban M., Piticescu R. R., Matache G., (2020), Microstructural aspects of the protective ceramic coatings applied on the surfaces of refractory alloys produced by additive manufacturing, Manufacturing Review Vol.7, Nr.33, <https://doi.org/10.1051/mfreview/2020031>. Articol indexat ISI.

13. Banu A., Marcu M., Trusca O., **Paraschiv A.**, Anghel E. M., Atkinson I., (2019), Microstructural Characterization of NiCrFeSiBC Coating During Long-Term Isothermal Oxidation at 850°C, J Therm Spray Tech, Vol. 28(6) pp. 1275-1283, doi: 10.1007/s11666-019-00881-1. Revistă ISI, factor de impact 2.12;
14. **Paraschiv A.**, Matache G., Puscasu C., (2018), The effects of heat treatment on homogenization of CMSX-4 Single-Crystal Ni-Based Superalloy, Transportation Research Procedia Vol. 29, pp. 303–311, <https://doi.org/10.1016/j.trpro.2018.02.027>. Articol indexat ISI;
15. **Paraschiv A.**, Matache G., Puscasu C. and Grigorescu M., A correlation between fracture toughness and cohesion strength of molybdenum thermal sprayed coatings, MATEC Web of Conferences Vol. 145, pp. 1-9 (2018), doi: 10.1051/mateconf/201814502007. Articol BDI;
16. Condruz M. R., Matache G., **Paraschiv A.**, Pușcașu C., (2018), Homogenization Heat Treatment and Segregation Analysis of Equiaxed CMSX-4 Superalloy for Gas Turbine Components Journal of Thermal Analysis and Calorimetry Vol. 134, pp. 443-453. Revistă ISI, factor impact: 1.953;
17. **Paraschiv A.**, Matache G., C.Puscasu, Condruz R., (2017), Non-Contact Roughness Investigation of Ball-Cratered Molybdenum Thermal Spray Coatings, Applied Mechanics and Materials Journal, Vol. 859, pp. 9-14, <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.859.9>. Articol BDI;
18. Matache G., **Paraschiv A.**, Pușcașu C., Condruz M. R., (2017), Simulation Segregation in CMSX-4 Superalloy: Experiments and Simulation Predictions, Jurnalul Științific TURBO, Vol. IV(1), pp. 11-14;
19. Matache G., **Paraschiv A.**, Puscasu C., (2016), An Investigation of the Thermal Sprayed Molybdenum Coatings Behaviour to Micro-abrasion Wear, Applied Mechanics and Materials, 841, pp. 15-20, <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.841.15>. Articol BDI;
20. Banu A., Marcu M., Petrescu S., Ionescu N. and **Paraschiv A.**, (2016), Effect of niobium alloying level on the oxidation behavior of titanium aluminides at 850°C, International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 23(1), pp. 1452 – 1457, DOI: 10.1007/s12613-016-1369-y. Revistă cotată ISI, factor impact: 0.943;
21. Anghel E. M., Marcu M., Banu A., Atkinson I., **Paraschiv A.**, Petrescu S., (2016), Microstructure and oxidation resistance of a NiCrAlY/Al₂O₃-sprayed coating on Ti-19Al-10Nb-V alloy, Ceramics International, 42(10), pp. 12148–12155; DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.04.148. Revistă cotată ISI, factor impact: 2.758;
22. **Paraschiv A.**, Matache Gh., Pușcașu C., Evaluation of Fracture Toughness of Molybdenum Thermal Sprayed Coating, Proceeding from the Advanced Materials and Structures - AMS'15, Timisoara, 16 - 17 October 2015;
23. Matache G., Puscasu C., **Paraschiv A.**, Trusca O., (2015), Investigation of some Intrinsic Properties of Thermal Sprayed Molybdenum Coatings for Railway Axle Applications, Applied Mechanics and Materials Vol. 811, pp. 19-23. Articol BDI;
24. Marcu M., Banu A., Anghel E. M., **Paraschiv A.**, (2015), Corrosion Behavior of a Thermally Oxidized Ortho-Titanium Aluminide in Synthetic Seawater Int. J. Electrochem. Vol. 10, pp. 8284 - 8297; Revistă cotată ISI, factor impact: 1.500;

D. Articole în curs de publicare în reviste de specialitate:

1. **Paraschiv A.**, T. Frigioescu T. A. Badea, Ion Ionica, (2021), Image analysis algorithms for measuring the interfacial roughness in TBCs systems, lucrare în curs de publicare în cadrul unui Proceeding al platformei de reviste online American Institute of Physics (AIP) (2021).
2. **Paraschiv A.**, Matache G., Condruz M. R., T. Frigioescu, Ionica I., (2020a), The influence of laser defocusing in selective laser melted IN 625, lucrare trimisă spre publicare (mai 2021) în numărul cu titlul "Design and Application of Additive Manufacturing" din jurnalul Materials (ISSN 1996-1944, IF 3.057)

E. Articol publicat în mass-media

COMOTI revoluționează industria turbinelor cu gaze pe baza fabricației aditive cu materiale metalice, MARKET WATCH, (2018), Articol disponibil la adresa: http://www.marketwatch.ro/articol/16039/COMOTI_revolutioneaza_industria_turbinelor_cu_gaze_pe_baza_fabricatiei_aditive_cu_materiale_metalice/. Ultima accesare: 17.05.2019.

Rezultatul activității de cercetare în domeniul conexe tezei de doctorat poate fi prezentat sintetic astfel:

- Număr total articole publicate în reviste de specialitate: 38 (conform Google Scholar)
- Număr articole publicate în reviste și volume indexate ISI: 24 (conform ISI Web of Science)
- Citări în reviste de specialitate: 67 (conform Google Scholar)
- Citări în reviste ISI: 41 (conform ISI Web of Science)
- h-index: 4
- i10-index: 2
- Contracte de cercetare științifică: 19
- Brevete de invenție: 3

Bibliografie selectivă

1. Anam M. A., (2018), Microstructure and mechanical properties of selective laser melted superalloy Inconel 625, Electronic Theses and Dissertation, Paper 3029, University of Louisville.
2. Apostolidis A., (2015), Turbine cooling and heat transfer modelling for gas turbine performance simulation, Thesis Cranfield University, School of Engineering.
3. Ban A. M., Aboutaleb L., (2018), Chapter 5, Optimization of Laser-Based Additive Manufacturing, Laser-Based Additive Manufacturing of Metal Parts Modeling, Optimization, and Control of Mechanical Properties, Ed. CRC Press Taylor & Francis Group, Edited by Bian L., Shamsaei N., and Ushe J.M, ISBN 978-1498739986.
4. Baiamonte L., Marra F., Pulci G., Tirillò J., Sarasini F., Bartuli C., Valente T., (2015), High temperature mechanical characterization of plasma-sprayed zirconia–yttria from conventional and nanostructured powders, Surface & Coatings Technology, Vol. 277, pp. 289–298.
5. Banu A., Paraschiv A., Petrescu S., Atkinson I., Anghel E.M., Marcu M., (2020), Isothermal Oxidation Behavior of Novel Al₂O₃ / NiCrAlY / Ti₃Al System at 850°C, Rev. Chim., Vol.71 (5) , pp. 106-116.
6. Bose S., DeMasi-Marcin T. J., (1997), Thermal barrier coating experience in gas turbine engines at Pratt & Whitney, Journal of the Thermal Spray Technology Vol.6(1), pp. 99–104.
7. Brandt M., (2016), The role of lasers in additive manufacturing, Introduction in Laser Additive Manufacturing Materials, Design, Technologies and Applications, Edited by Milan Brandt., Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials: Number 88 ISBN: 9780081004333.
8. Caiazza F., Alfieri, Vittorio P., Argenio and Corrado G., (2017), Laser powder-bed fusion of Inconel 718 to manufacture turbine, Int J Adv Manuf Technol Vol. 93, pp. 4023–4031.
9. Cao X. (2004b), Development of New Thermal Barrier Coating Materials for Gas Turbines, University Bochum, Thesis, Centrul de cercetare Jülich.
10. Delgado J., Ciurana J., Rodríguez C.A., (2012), Influence of process parameters on part quality and mechanical properties for DMLS and SLM with iron-based materials, The International Journal of Advanced Manufacturing Technology Vol. 60, pp. 601–610, doi:10.1007/s001.
11. Evans A. G., Clarke D. R., Levi C. G., (2008), The influence of oxides on the performance of advanced gas turbines, J. Eur. Ceram. Soc., Vol.28, pp. 1405-1419 .
12. Fauchais P. L., Heberlein J. V. R., Boulos M., (2014), Thermal Spray Fundamentals: From Powder to Part, Springer, ISBN 978-0-387-68991-3.
13. Feuerstein A, Knapp J., Taylor T., Ashary A., Bolcavage A. and Hitchman N., (2007), Technical and Economical Aspects of Current Thermal Barrier Coating Systems for Gas Turbine Engines by Thermal Spray and EBPVD: A Review, JTTEE Vol. 17, Nr. 2, pp 199–213.
14. Girolamo G. D., Brentari A., Serra E., (2016), Some recent findings on the use of SEM-EDS in microstructural characterisation of as-sprayed and thermally aged porous coatings: a short review, AIMS Materials Science, Vol. 3(2), pp. 404-424.
15. Han P., (2017), Additive Design and Manufacturing of Jet Engine Parts, Engineering Vol. 3, pp. 648-652.

16. Hanzl H., Zetek M., Bakša T., Kroupa T., (2015), The Influence of Processing Parameters on the Mechanical Properties of SLM Parts, *Procedia Engineering* Vol. 100, pp. 1405 – 1413.
17. Jamali H., Mozafarinia R., Razavi R. S., Ahmadi-Pidani R., (2012), Comparison of thermal shock resistances of plasma-sprayed nanostructured and conventional yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings, *Ceramics International*, Vol. 38(8), pp. 6705-6712.
18. Wilson J. M., (2014), Remanufacturing of turbine blades by laser direct deposition with its energy and environmental impact analysis, *Journal of Cleaner Production* Vol. 80, pp. 170-178.
19. Jackson R. D., Taylor M. P., Evans H. E., X.-H. Li, (2011), Oxidation Study of an EB-PVD MCrAlY Thermal Barrier Coating System, *Oxid. Met.*, Vol. 76, pp. 259–271.
20. Kempen K., Yasa E., Thijs L., Kruth J.P., Humbeeck J. V., (2011), Microstructure and mechanical properties of selective laser melted 18Ni-300 steel, *Physics Procedia*, Vol. 12, pp. 255-263.
21. Keyvani A., Saremi M., Heydarzadeh Sohi, Valefi Z., (2012), A comparison on thermomechanical properties of plasma-sprayed conventional and nanostructured YSZ TBC coatings in thermal cycling, *Journal of Alloys and Compounds* Vol. 541, pp. 488-494.
22. Khaimovich A. I., Kokareva V. V., Smelov V. G., Agapovichev A. V., Sotov A. V., (2019), Development of an Additive Manufacturing Quality System for Gas Turbine Engine Part Production, *Engineering Reality Magazin*, Vol. 9, pp.64-68.
23. Khoda B., (2017), Chapter 2 Computer-Aided Design of Additive Manufacturing Components, *Laser-Based Additive Manufacturing of Metal Parts Modeling, Optimization, and Control of Mechanical Properties*, CRC Press Taylor, Edited by L. Bian, N.Shamsaei, and J. M. Usher, ISBN 9781315151441.
24. Kokini K., Takeuchi Y.R., Choules B. D., (1996), Surface Thermal Cracking of Thermal Barrier Coatings Owing to Stress Relaxation: Zirconia vs Mullite, *Surf. Coat. Technol*, Vol. 82, pp. 77-82.
25. Kruth J.-P., Badrossamay M., Yasa E., Deckers J., Thijs L., Van HumbeeckPart J., (2010), Material properties in selective laser melting of metals, 16th International Symposium on Electromachining (ISEM XVI), Shanghai, China.
26. Leary M., (2017), Chapter 4, Surface roughness optimisation for selective laser melting (SLM): accommodating relevant. Edited by Milan Brandt, *Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials*: Nr. 88, pp. 99-118.
27. Lee A. S., Singh R., Probert S., (2009), Modelling of the Performance of a F100-PW229 Equivalent Engine under Sea-level Static Conditions, 45th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit 2 - 5 August, Denver, Colorado.
28. Lima R. S., Marple B. R., (2008), Nanostructured YSZ thermal barrier coatings engineered to counteract sintering effects, *Materials Science and Engineering* , Vol. 485, pp. 182–193.
29. Liu B., Li B.-Q., Li Z., (2019), Selective laser remelting of an additive layer manufacturing process on AlSi10Mg, *Results in Physics* Vol.12, pp.982–988.
30. Li. R., Zhang M.,(2015), Overview on Thermal Barrier Coatings Application and Development, *International Journal of Research in Engineering and Science* Vol. 3(7), pp. 33-35.
31. Liu B., Wang J. Y., Zhou Y. C., Liao T., Li F. Z., (2007), Theoretical elastic stiffness, structure stability and thermal conductivity of La₂Zr₂O₇ pyrochlore, *Acta Mater* Vol. 55, pp. 2949-2957.

32. Liu R., Wang Z., Sparks T., Liou F., Newkirk J., (2017), Chapter 13 - Aerospace applications of laser additive manufacturing in Laser additive manufacturing, Woodhead Publishing, pp. 351-371.
33. Liu X., Wang T., Li C., Zheng Z., Lin Q., (2016), Microstructural evolution and growth kinetics of thermally grown oxides in plasma sprayed thermal barrier coatings, Progress in Natural Science: Materials International, Vol. 26, pp. 103–111.
34. Magerramova L., Turichin G., Nozhnitsky T.A., Klimova-Korsmik O., Vasiliev B., Volkov M. and Salnikov A., (2018), Peculiarities of additive technologies application in the production of gas turbine engine parts, Journal of Physics Conference Series, Vol. 1109(1):012051, pp.1-9.
35. Mahade S., Li R., Curry N., Bjorklund S., Markocsan N., Nyl P., (2016), Isothermal Oxidation Behavior of Gd₂Zr₂O₇/YSZ Multilayered Thermal Barrier Coatings, Int. J. Appl. Ceram. Technol Vol.13(3), pp. 443-450.
36. Mukhtinalapati N. R., (2011), Materials for Gas Turbines – An Overview, Advances in Gas Turbine Technology, Dr. Ernesto Benini (Ed.), pp. 293-314
37. Nickels L., (2015), AM and aerospace: An ideal combination. Met. Powder Rep., Vol. 70, pp. 300–303.
38. Odhiambo J. G., Li W., Zhao Y. and Li C., (2019), Porosity and Its Significance in Plasma-Sprayed Coatings, Vol.9 (460), pp. 1-19.
39. Pan W., Phillpot S. R., Wan C., Chernatynskiy A., Qu Z., (2012), Low thermal conductivity oxides, MRS Bulletin Vol. 37, pp. 917-922.
40. Pankotai F., Rawlins F., (2018), Gas turbine AM components for new production and repair opportunities, AM WG's meeting, ETN.
41. Paraschiv A., Matache G., Puscasu C., Grigorescu M., (2018c), A correlation between fracture toughness and cohesion strength of molybdenum thermal sprayed coatings. MATEC Web of Conferences, Vol.145, pp. 1-9, doi: 10.1051/mateconf/201814502007
42. Paraschiv A., Matache G., Puscasu C., Condruz R., (2016), Non-Contact Roughness Investigation of Ball-Cratered Molybdenum Thermal Spray Coatings, Applied Mechanics and Materials 859, pp. 9-14.
43. Paraschiv A., Matache G., Puscasu, C. (2018a), The effect of heat treatment on the homogenization of CMSX-4 Single-Crystal Ni-Based Superalloy, Transportation Research Procedia, Vol.29, pp. 303–311, <https://doi.org/10.1016/j.trpro.2018.02.027>.
44. Paraschiv A., Banu A., C. Doicin and I. Ionica, (2020c), Isothermal oxidation behavior of plasma-sprayed conventional and nanostructured YSZ thermal barrier coatings, U.P.B. Sci. Bull., Series B, Vol. 82(2), pp. 163-174.
45. Petrat T., Graf B., Gumenyuk A. and Rethmeier M., (2016), Laser metal deposition as repair technology for a gas turbine burner made of Inconel 718,” Physics Procedia, Vol. 83, pp. 761 – 768.
46. Pimin Z., (2018), Oxidation behaviour of MCrAlX coatings: effect of surface treatment and an Al-activity based life criterion, Thesis, Linköping Studies in Science and Technology Licentiate Thesis No. 1799.

47. Rohnke M., Janek J., Kilner J. A., Chater R. A., (2004), Surface oxygen exchange between yttria stabilised zirconia and a low-temperature oxygen rf-plasma, *Solid State Ionics* 166 (1/2), pp. 89-102.
48. Salvati E., Lunt A., Ying S., Sui T., Zhang H., Heason C., Baxter G., Korsunsky A. M., (2017), Reconstruction of Residual Strains in an Additively Manufactured and Shot Peened Nickel Superalloy Compressor Blade, *Computer Methods in Applied Mechanics*, Vol. 320, pp.335-351.
49. Shaikh A. S., (2018), Development of a γ' Precipitation Hardening Ni-Base Superalloy for Additive Manufacturing,”. Thesis for: Master of Science in Materials Engineering, Department of Industrial and Materials Science, Gothenburg, Sweden 2018.
50. Song B., Dong S., Coddet P., Liao H., Coddet C. (2014), Fabrication of NiCr alloy parts by selective laser melting: columnar microstructure and anisotropic mechanical behavior. *Materials & Design*, Vol.53(Nr.1-7), doi:10.1016/j.matdes.2013.07.010.
51. Smelov V. G., Sotov A. and Agapovichev A., (2016), Research on the possibility of restoring blades while repairing gas turbines engines parts by selective laser melting, *International Seminar on Interdisciplinary Problems in Additive Technologies. IOP Conference Series Materials Science and Engineering* 140(1):012019.
52. Sufiiarov V. A., Popovich A. A., Borisov E. V., Polozov I. A., Masaylo D. V., Orlov A. V., (2017), The effect of layer thickness at selective laser melting, *Procedia Engineering*, Vol. 174, pp. 126 – 134.
53. Sun J., Zhang L., Zhao D., (2010), Microstructure and thermal cycling behavior of nanostructured yttria partially stabilized zirconia (YSZ) thermal barrier coatings, *Journal of Rare Earths*, Vol. 28, pp. 198-201.
54. Thijs L., Montero Sistiaga M. L., Wauthle R., Xie Q., Kruth J.-P. and Humbeeck J. V., (2013), Strong morphological and crystallographic texture and resulting yield strength anisotropy in selective laser melted tantalum, *Acta Mater.*, Vol.61, Nr.12, pp. 4657-4668.
55. Ulmeanu M., Doicin C., (2018), Dezvoltarea produselor fabricate aditiv. Editura Bren, ISBN 978-606-610-219-3, 427 pagini.
56. Vassen R., Cao X., Tietz F., Basu D., and Stöver D., (2000), Zirconates as new materials for thermal barrier coatings, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 83, pp. 2023-2028.
57. Vaßen R., Jarligo M.O., Steinke T., Mack D.E., Stöver D., (2010), Overview on advanced thermal barrier coatings, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 205, pp. 938-942.
58. Wang L., Zhong X.H., Zhao Y.X., Tao S.Y., Zhang W., Wang Y., Sun X.G., (2014), *Journal of Asian Ceramic Societies*, Vol. 2(2), pp. 102–116.
59. Wang W. Q., Sha C. K., Sun D. Q., Gu X. Y., (2006), Microstructural feature, thermal shock resistance and isothermal oxidation resistance of nanostructured zirconia coating, *Materials Science and Engineering:A*, Vol. 424, pp.1–5.
60. Wu J., Guo H., Zhou L., Wang L., Gong S., (2010), Microstructure and Thermal Properties of Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings from Nanostructured YSZ, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol.19(6), pp. 1186–1194.
61. Yu Z., Dharmasena K. P., Hass D. D., Wadley H. N. G., (2006), Vapor deposition of platinum alloyed nickel aluminide coatings, *Surface & Coatings Tehnology* , Vol. 201, pp. 2326-2334.

62. Zhang L. C., Klemm D., Eckert J., Hao Y.L., Sercombe T. B., (2011), Manufacture by selective laser melting and mechanical behavior of a biomedical Ti–24Nb–4Zr–8Sn alloy, Scripta Materialia, Vol. 65, pp. 21–24.
63. ***Community Research ***Navrotsky V., (2018), State of the Art Additive Manufacturing in the gas turbine components (ETN meeting's presentation).
64. ***Dassault Systemes, (2018), Disponibil la: <https://make.3dexperience.3ds.com/processes/sheet-lamination>, Ultima accesare 04.02.2018.
65. ***ETN Additive Manufacturing Working Group, (2019), Best practices for defects detection in additively manufactured components in the energy sector, ETN Global, pp.1-50.
66. ***González D. S., Álvarez, A. G., (2018), AM Manufacturing Feasibility Study & Technology Demonstration, EDA AM State of the Art & Strategic Report, Disponibil la: https://eda.europa.eu/docs/default-source/projects/eda-am-study-and-strategic-report_v6.pdf. Ultima accesare 03.08.2020.
67. ***National Aeronautics and Space Administration, Disponibil la: <https://data.nasa.gov/dataset/TBC-with-High-Temperature-Phase-Stability-for-Low-/by4i-n86t>, Ultima accesare 04.05.2020.
68. ***Siemens 3D Printed Gas Turbine Blades, (2016), Disponibil la: <http://www.powerworldanalysis.com/siemens-achieves-breakthrough-3d-printed-gas-turbine-blades/>, Ultima accesare 04.11.2019.
69. ***SIEMENS Gas Turbine Blades, (2018), Disponibil la: <https://pubs.spe.org/en/ogf/ogf-article-detail/?art=3882>, Ultima accesare 04.09.2018.
70. ***Siemens 3D Printed Gas Turbine Blades, (2016), Disponibil la: <http://www.powerworldanalysis.com/siemens-achieves-breakthrough-3d-printed-gas-turbine-blades/>, Ultima accesare 04.11.2019.
71. ***Standard ISO/ASTM DIS 52900, (2018), Additive manufacturing – General principles – Terminology.
72. ***TURBOCAM International, (2018), Disponibil la: <http://www.turbocam.com/direct-metal-laser-sintering-dmls>, Ultima accesare 12.11.2019.