

**UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI"
DIN IAȘI**



**DEPUNEREA PRIN PULVERIZARE CU PLASMĂ ȘI
CARACTERIZAREA FUNCȚIONALĂ A ACOPERIRILOR
CERAMICE YSZ CU CONȚINUT RIDICAT DE Y_2O_3 PENTRU
BARIERE TERMICE**

-REZUMAT-

Doctorand: Adomniței Ionuț

Conducător de doctorat: prof.univ.habil.dr.ing.CIMPOEȘU NICANOR

IAȘI, 2026

**DEPUNEREA PRIN PULVERIZARE CU PLASMĂ ȘI
CARACTERIZAREA FUNCȚIONALĂ A ACOPERIRILOR
CERAMICE YSZ CU CONȚINUT RIDICAT DE Y_2O_3 PENTRU
BARIERE TERMICE**

Adomniței Ionuț

domeniul Ingineria Materialelor

Președinte comisie doctorat:

Conducător de doctorat:

Referenți oficiali:

Prof. univ.dr.ing. Bujoreanu Leandru Gheorghe

Prof. univ.dr.ing. Cimpoeșu Nicanor

Prof. univ.dr.ing. Țierean Mircea

CS II dr. Moga Sorin Georgian

Prof. univ.dr.ing. Munteanu Corneliu

Comisia de îndrumare/Comisa de îndrumare

și integritate academică:

Prof. univ.dr.ing. Chelariu Romeu

Conf. univ.dr.ing. Axinte Mihai

Conf. univ.dr.ing. Istrate Bogdan

CS1 dr.ing. Pop Alin Mihai

CUPRINS

INTRODUCERE	3/3
CAPITOLUL 1: STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRIILOR PRIVIND ACOPERIRILE CERAMICE UTILIZATE CA BARIERE TERMICE	5/5
1.1. Sistemele moderne de bariere termice (TBC)	5/5
1.1.1. Metode generale de obținere a TBC-urilor	5/5
1.1.2. Aplicațiile barierelor termice	6/5
1.1.3. Structura tipică a unui sistem de acoperire cu rol de barieră termică ceramică (TBC)	7/6
1.1.4. Caracteristici funcționale și cerințe de performanță ale TBC-urilor	8/7
1.1.5. Tendințe actuale în dezvoltarea TBC-urilor	9/7
1.1.6. Principalele avantaje ale barierelor termice ceramice față de alte tipuri de bariere termice masive sau neceramice	11/7
1.2. Materiale ceramice utilizate la momentul actual pentru bariere termice	12/8
1.2.1. Ytria-Stabilized Zirconia (YSZ)	12/8
1.2.2. Gadolinia-Zirconia ($Gd_2Zr_2O_7$)	14/-
1.2.3. Lantania-Zirconia ($La_2Zr_2O_7$)	15/-
1.2.4. Considerații privind selecția materialelor ceramice	15/-
1.3. Limitări ale TBC-urilor convenționale și perspective de dezvoltare	17/9
1.3.1. Limitările sistemelor convenționale de acoperiri ceramice cu rol de barieră termică	17/9
1.3.2. Perspective de dezvoltare a TBC-urilor avansate	19/10
1.4. Rolul conținutului de Y_2O_3 în stabilizarea fazelor YSZ	20/11
1.4.1. Transformările fazice ale ZrO_2 pur	20/11
1.4.2. Influența asupra proprietăților funcționale	22/11
1.4.3. Alegerea compoziției YSZ în funcție de aplicație	23/11
1.5. Principalele metode de depunere a straturilor ceramice pentru bariere termice	25/13
1.5.1. Depunerea prin pulverizare cu jet de plasmă: APS – Atmospheric Plasma Spray	26/14
1.5.2. EB-PVD – Electron Beam Physical Vapor Deposition	28/-
1.5.3. SPS – Suspension Plasma Spray	29/-
1.5.4. SPPS – Solution Precursor Plasma Spray	30/-
1.6. Principalele metode de testare a materialelor la șocuri termice	30/14

1.6.1. Testarea ciclică în cuptor cu aer (Furnace Cycle Test – FCT)	31/-
1.6.2. Testarea cu flacără (Flame Thermal Shock Test)	31/-
1.6.3. Testarea cu răcire forțată (Water Quenching / Air Quenching)	31/-
1.6.4. Testarea cu ciclare termomecanică (TMF–ThermoMechanical Fatigue)	32/-
1.6.5. Testarea rezistenței la șoc termic utilizând un cuptor solar cu concentrator	32/15
1.6.6. Evaluarea post-experimentală (caracterizări complementare)	34/-
Concluzii parțiale	35/-
 CAPITOLUL 2. OBIECTIVELE CERCETĂRII, MATERIALE ȘI METODOLOGII EXPERIMENTALE	 36/16
2.1 Obiectivele cercetării	38/17
2.2. Materiale utilizate	38/-
2.3 Echipament de pulverizare cu jet de plasmă (Atmospheric Plasma Spraying) și parametrii tehnologici de depunere	40/-
2.3.1 Principiul procesului de pulverizare cu plasmă	40/-
2.3.2 Componentele principale ale unui sistem APS	42/-
2.4 Tehnici de caracterizare structurală și morfologică	45/-
2.4.1 Difracția de raze X (XRD)	45/-
2.4.2 Microscopia electronică de baleiaj (SEM)	46/-
2.4.3 Microscopia de forță atomică	47/-
2.4.4 Spectroscopia de radiații X cu dispersie după energie (EDS)	47/-
2.5 Tehnici de caracterizare funcțională	48/-
2.5.1 Testele de rezistență la șoc termic	48/-
2.5.2 Testele de indentare și de aderență a acoperirilor ceramice	53/-
2.6 Analiza rezistenței la coroziune a acoperirilor ceramice YSZ (cu conținut ridicat de Y_2O_3)	55/-
 CAPITOLUL 3. ANALIZA PULBERILOR ȘI CARACTERIZAREA STRUCTURALĂ ȘI CHIMICĂ A ACOPERIRILOR CERAMICE	 58/18
3.1 Analiza structurală și dimensională a pulberilor ceramice și caracterizarea acoperirilor ceramice	58/18
3.1.1 Analiza porozității acoperirilor ceramice	59/19
3.1.2 Analiza grosimii acoperirilor ceramice	62/20
3.2 Analiza chimică a acoperirii ceramice	63/21
3.2.1 Analiza chimică a acoperirilor YSZ depuse pe oțel	63/21
3.2.2 Analiza chimică a acoperirilor YSZ depuse pe Inconel	68/-
Concluzii parțiale	72/-

CAPITOLUL 4. COMPORTAMENTUL ELECTROCHIMIC AL STRATULUI DE YSZ CU CONȚINUT RIDICAT DE Y_2O_3 PE INCONEL	73/26
4.1 Potențiometrie liniară și ciclică	74/26
4.2 Spectroscopie de electroimpedanță (EIS)	76/27
Concluzii parțiale	80/-
CAPITOLUL 5 COMPORTAMENTUL LA ȘOCURI TERMICE A ACOPERIRILOR CERAMICE	82/29
5.1 Analiza variațiilor de temperatură asupra comportamentului acoperirilor ceramice	84/29
5.2 Caracterizarea structurală și chimică a acoperirilor ceramice după testele de rezistență la șoc termic	90/31
Concluzii parțiale	96/-
CAPITOLUL 6 PROPRIETĂȚILE MECANICE ALE ACOPERIRILOR CERAMICE	98/35
6.1 Analiza proprietăților mecanice a acoperirilor ceramice	98/35
6.2 Analiza influenței șocurilor termice asupra proprietăților mecanice a acoperirilor ceramice	106/40
Concluzii parțiale	112/-
CAPITOLUL 7. CONCLUZII GENERALE, CONTRIBUȚIILE AUTORULUI ȘI PERSPECTIVELE LUCRĂRII	114/42
Contribuțiile autorului tezei de doctorat	116/43
Perspectivele temei de cercetare	117/44
BIBLIOGRAFIE	118/45
LISTA DE LUCRĂRI	128/-

INTRODUCERE

În contextul actual al creșterii cerințelor de eficiență energetică și durabilitate în domenii precum industria aerospațială, energetică și auto, sistemele de bariere termice (Thermal Barrier Coatings – TBCs) au devenit componente esențiale pentru protejarea materialelor de bază împotriva temperaturilor extreme. Aceste straturi funcționale permit creșterea temperaturii de funcționare a echipamentelor, conducând astfel la o îmbunătățire a randamentului termic și la reducerea emisiilor de gaze cu efect de seră.

Materialul ceramic cel mai frecvent utilizat în realizarea TBC-urilor este oxidul de zirconiu stabilizat cu yttriu (YSZ – Yttria Stabilized Zirconia), datorită proprietăților sale excelente: conductivitate termică scăzută, stabilitate termodinamică bună la temperaturi ridicate, rezistență la șocuri termice și compatibilitate chimică cu stratul de legătură și substratul metalic. Totuși, sistemele convenționale YSZ, stabilizate cu 7–8% molar Y_2O_3 , prezintă limitări la temperaturi ce depășesc 1200 °C, în special din cauza transformărilor fazice metastabile, coalescenței porilor și degradării termomecanice în timp.

Pentru a extinde intervalul de temperatură de funcționare și pentru a îmbunătăți stabilitatea fazei tetragonale sau cubică a YSZ, se investighează noi compoziții cu conținut mai ridicat de Y_2O_3 . În acest sens, YSZ cu 38% molar Y_2O_3 devine o alternativă promițătoare, având potențialul de a stabiliza faza cubică într-un interval mai larg de temperatură, reducând astfel riscul de transformări structurale nedorite și implicit de fisurare sau decoezine a stratului ceramic.

Pulverizarea cu plasmă (Plasma Spray – APS) este una dintre cele mai utilizate tehnologii pentru obținerea straturilor ceramice datorită versatilității sale, aplicabilității industriale și posibilității de a controla microstructura acoperirilor (dimensiunea porilor, orientarea lamelor de material, grosimea stratului). Alegerea acestei tehnici pentru depunerea acoperirilor YSZ cu conținut ridicat de Y_2O_3 permite investigarea comportamentului funcțional al materialului în condiții apropiate celor industriale.

Motivația principală a prezentei lucrări constă în investigarea sistematică a comportamentului structural, mecanic și funcțional al acoperirilor ceramice de YSZ cu 38% Y_2O_3 , obținute prin pulverizare cu plasmă, în vederea evaluării potențialului acestora pentru aplicații avansate de protecție termică. Se urmărește înțelegerea relației dintre compoziția chimică, microstructură și proprietățile finale ale straturilor, în special în ceea ce privește stabilitatea la șocuri termice, aderența, duritatea și rezistența la oxidare.

Prin această cercetare se dorește, de asemenea, să se aducă o contribuție relevantă la dezvoltarea noii generații de TBC-uri ceramice, în acord cu cerințele tot mai stricte ale aplicațiilor din medii extreme, oferind totodată o bază științifică solidă pentru optimizarea proceselor de depunere și selecția compozițiilor ceramice avansate.

CAPITOLUL 1: STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR PRIVIND ACOPERIRILE CERAMICE UTILIZATE CA BARIERE TERMICE

1.1. Sistemele moderne de bariere termice (TBC)

Barierelor termice (TBC – Thermal Barrier Coatings) reprezintă sisteme de straturi funcționale aplicate pe suprafața componentelor metalice aflate în zone supuse temperaturilor extreme, cu scopul de a reduce fluxul de căldură și de a proteja substratul împotriva oxidării și degradării termice (Sezavar, 2025). În general, acestea sunt sisteme bistrat sau multistrat formate dintr-un strat de legătură metalic (de obicei pe bază de NiCrAlY sau CoCrAlY) și un strat ceramic izolator termic, frecvent bazat pe YSZ (oxid de zirconiu stabilizat cu oxid de ytriu).

Bariera termică asigură o diferență de temperatură semnificativă între suprafața expusă mediului de ardere și suprafața substratului, protejând astfel componentele structurale ale turbinelor, motoarelor sau camerelor de ardere. De regulă, temperatura la suprafața exterioară a stratului ceramic poate depăși 1200 °C, în timp ce substratul metalic este menținut la valori semnificativ mai reduse (700–900 °C) (Zhang, 2022).

1.1.1. Metode generale de obținere a TBC-urilor

Metodele de depunere a straturilor TBC influențează în mod semnificativ microstructura, porozitatea, aderența și performanțele funcționale ale acestora.

Cele mai utilizate tehnologii sunt prezentate în figura 1.1:

- Pulverizarea cu jet de plasmă (APS – Atmospheric Plasma Spray): metodă larg utilizată, bazată pe proiecția particulelor topite sau semitopite pe substrat cu ajutorul unui jet de plasmă generat electric. Produce straturi ceramice cu microstructură stratificată (lamelară), porozitate controlabilă și grosime de ordinul sutelor de microni (Ashofteha, 2017).
- Pulverizarea cu plasmă în vid (VPS) și cu plasmă în cameră controlată (LPPS): permit o mai bună controlare a reacțiilor oxidative și produc straturi cu densitate mai mare.

1.1.2. Aplicațiile barierelor termice

Barierelor termice sunt esențiale în industriile în care sunt utilizate materiale expuse la solicitări termice extreme, iar performanța componentelor este direct influențată de rezistența

lor la temperaturi înalte. Dintre aplicațiile relevante care utilizează materiale expuse la temperaturi extreme putem enumăra:

- turbinele de gaze utilizate în producerea energiei electrice și în industria aeronautică – protejarea paletelor rotorice și a componentelor statorice. TBC-urile permit funcționarea la temperaturi mai înalte decât limita de topire a superaliajelor metalice utilizate (Padture, 2002);
- motoare de aviație (turbojeturi, turboventilatoare): creșterea eficienței combustiei și reducerea uzurii componentelor interne (Ramesh, 2022);
- motoare auto de înaltă performanță (de ex., Formula 1): protecția supapelor, pistoanelor și galeriilor de evacuare (Barbero, 2024);
- componente ale reactoarelor nucleare sau sistemelor hipersonice: în care rezistența la cicluri termice severe și la oxidare este fundamentală (Bogdan, 2024).

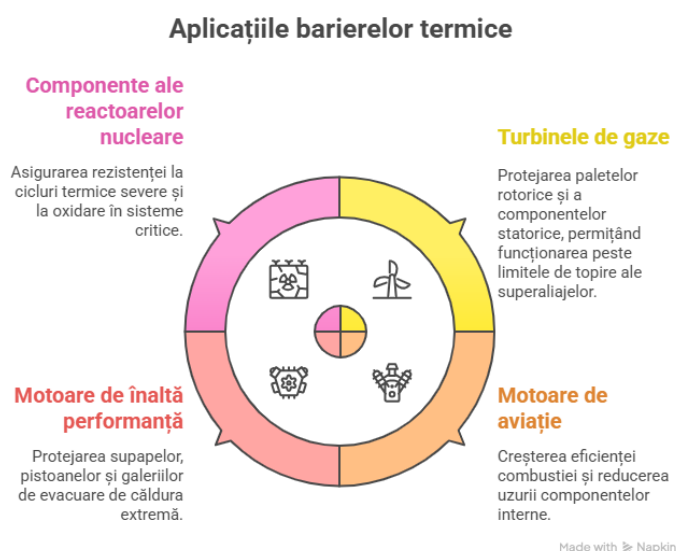


Figura 1.2 Exemple de aplicații ale barierelor termice

Aplicarea TBC-urilor, figura 1.2, contribuie direct la prelungirea duratei de viață a componentelor, reducerea consumului de combustibil și creșterea eficienței globale a sistemelor energetice.

1.1.3. Structura unui sistem de acoperire cu rol de barieră termică ceramică (TBC)

Un sistem TBC complet prezentat în figura 1.3 este compus din următoarele straturi funcționale:

➤ substratul metalic, de obicei un superaliaj pe bază de nichel (ex. Inconel 718, René 80), care conferă rezistență mecanică și termică întregii structură;

1.1.4. Caracteristici funcționale și cerințe de performanță ale TBC-urilor

Pentru a asigura protecția eficientă și durabilă a componentelor expuse la temperaturi extreme, un sistem de tip Thermal Barrier Coating (TBC) trebuie să răspundă simultan unui set riguros de cerințe funcționale și structural. Acestea sunt structurate în figura 1.4. În primul rând, conductivitatea termică redusă a stratului ceramic este fundamentală pentru a limita fluxul de căldură către substrat, contribuind astfel la menținerea temperaturii sub criticul termic al aliajului structural și la prelungirea duratei de viață a întregului ansamblu. În același timp, este esențial ca materialul ceramic să prezinte o stabilitate fazică superioară acoperirilor ceramice existente la temperaturi înalte ($\geq 1200^\circ\text{C}$), fără transformări structurale spontane (precum trecerea tetragonal–monoclinic în cazul YSZ convențional), care pot genera tensiuni interne, fisurare sau exfoliere.

Un alt criteriu esențial este rezistența la șocuri termice, care se referă la capacitatea acoperirii de a suporta variații bruște de temperatură fără a dezvolta crăpături sau pierdere de aderență. Aceasta presupune o microstructură adaptată (ex. porozitate controlată, fisuri verticale), dar și o bună compatibilitate termomecanică între stratul ceramic, stratul de legătură și substrat – în special în ceea ce privește coeficientul de dilatare termică (CTE), care trebuie să fie cât mai apropiat pentru a preveni acumularea de tensiuni interfaciale în timpul ciclizării termice.

1.1.5. Tendințe actuale în dezvoltarea TBC-urilor

Cercetările moderne în domeniul barierelor termice ceramice (TBC – Thermal Barrier Coatings) urmăresc depășirea limitărilor sistemelor convenționale prin dezvoltarea unor soluții inovatoare care să combine stabilitatea termică la temperaturi extreme, adaptabilitatea microstructurală și funcționalități extinse, figura 1.5. O direcție de cercetare este optimizarea compoziției ceramice, unde atenția se concentrează pe YSZ cu conținut ridicat de Y_2O_3 ($>20\%$ molar), capabil să stabilizeze faza cubică (c-YSZ) chiar și la temperaturi de peste 1400°C , prevenind astfel transformările fazice de structurante. În paralel, se explorează oxizi alternativi, precum $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, CeO_2 sau HfO_2 , care oferă o conductivitate termică și mai scăzută și o rezistență îmbunătățită la atac chimic sau la sinterizare accelerată.

1.1.6. Principalele avantaje ale barierelor termice ceramice

Barierelor termice ceramice sub formă de acoperiri subțiri (coatinguri) prezintă o serie de avantaje semnificative față de metodele tradiționale de protecție termică, care implică fie

straturi masive din materiale refractare, fie soluții metalice sau compozite fără componentă ceramică. Aceste avantaje se referă atât la proprietățile funcționale, cât și la eficiența tehnologică și economică.

a) Greutate redusă și adaptabilitate geometrică:

Acoperirile ceramice au grosimi tipice de ordinul 100–500 μm , comparativ cu câțiva milimetri în cazul izolațiilor masive refractare. Această caracteristică le face ideale pentru aplicații aero și auto, unde greutatea este un parametru critic.

Pot fi aplicate pe componente cu geometrii complexe, inclusiv palete de turbină, injectoare, supape etc., unde materialele masive sunt imposibil de montat sau ar afecta funcționalitatea.

b) Conductivitate termică scăzută:

Ceramica pe bază de YSZ are o conductivitate termică de 1–2 $\text{W/m}\cdot\text{K}$, comparativ cu metalele ($>20\text{--}100 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) sau chiar unele compozite metalice.

Acest aspect permite obținerea unui gradient termic ridicat cu grosimi reduse, oferind protecție termică superioară fără a necesita volume mari de material.

c) Stabilitate chimică și rezistență la coroziune:

Ceramica YSZ este inherent stabilă la temperaturi mari și are rezistență ridicată la oxidare, spre deosebire de aliajele metalice care oxidează rapid la $>1000^\circ\text{C}$.

Este rezistentă la medii agresive (gaze de ardere, particule erozive), ceea ce o face durabilă în condiții industriale severe.

1.2. Materiale ceramice utilizate pentru bariere termice

Selecția materialului ceramic pentru stratul izolator dintr-un sistem TBC este esențială pentru obținerea unei performanțe optime în aplicații supuse la temperaturi extreme, șocuri termice și medii corozive. Proprietățile ceramice precum conductivitatea termică scăzută, stabilitatea fazică, rezistența la fisurare și compatibilitatea cu stratul de legătură sunt criterii esențiale în alegerea materialului. În continuare sunt prezentate cele mai utilizate și cercetate materiale ceramice pentru bariere termice.

1.2.1. Yttria-Stabilized Zirconia (YSZ)

Yttria-stabilized zirconia (YSZ) este un material ceramic obținut prin doparea oxidului de zirconiu (ZrO_2) cu oxid de ytriu (Y_2O_3). Această stabilizare este necesară deoarece zirconia pură suferă transformări fazice distructive în timpul răcirii din starea de topire, care conduc la variații de volum și la fisurarea stratului. Prin adăugarea unei cantități controlate de Y_2O_3 , fazele instabile sunt eliminate, iar zirconia devine stabilă în faza tetragonală sau cubică (Wang, 2022).

YSZ este în prezent materialul de referință în industria barierelor termice, datorită combinației sale unice de conductivitate termică scăzută, stabilitate la temperaturi înalte și compatibilitate cu substraturile metalice utilizate în aplicațiile de mare temperatură.

Dioxidul de zirconiu (ZrO_2 - zirconia) pur prezintă trei faze principale în funcție de temperatură:

- faza monoclinică: stabilă la temperatura camerei până la $\sim 1170^\circ\text{C}$;
- faza tetragonală: stabilă între ~ 1170 – 2370°C ;
- faza cubică (fluoritică): stabilă peste 2370°C .

Îmbunătățirea cu Y_2O_3 stabilizează fazele tetragonală și/sau cubică la temperatura camerei, în funcție de concentrație:

- 3 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{ZrO}_2$ stabilizat parțial (PSZ), cu amestec de faze;
- 7–8 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3 \rightarrow$ stabilizare a fazei tetragonale metastabile (T');
- ≥ 20 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3 \rightarrow$ stabilizare completă a fazei cubice (c-YSZ).

Faza cubică are o structură tip fluorină, unde doparea cu Y^{3+} înlocuiește Zr^{4+} , generând vacanțe de oxigen care contribuie la conductivitatea ionică și la scăderea conductivității termice – ambele caracteristici dorite în aplicațiile TBC.

Cele mai frecvent utilizate compoziții YSZ sunt: YSZ parțial stabilizat cu 3 % molar Y_2O_3 (faza stabilizată este monoclinică și cea tetragonală); 7-8 % molar Y_2O_3 cu faza t' (tetragonală metastabilă) și cele cu maim ult de 20 % molar Y_2O_3 cu faza cubică stabilă.

YSZ cu 38 % Y_2O_3 , investigat în această teză, are o fază cubică pură, cu stabilitate termică extinsă și o conductivitate termică extrem de redusă, ceea ce o face potrivită pentru aplicații în medii cu temperaturi $>1300^\circ\text{C}$.

1.3. Limitări ale TBC-urilor convenționale și perspective de dezvoltare

Sistemele convenționale de bariere termice (TBC), în special cele bazate pe zirconiu stabilizat cu 7–8 mol% Y_2O_3 (YSZ), au fost utilizate pe scară largă în ultimele decenii în industria energetică și aerospațială. Deși performanțele acestora au fost satisfăcătoare pentru temperaturi de lucru de până la 1200°C , cerințele actuale și viitoare în ceea ce privește eficiența termică, durabilitatea și stabilitatea în medii extreme impun depășirea limitelor acestor sisteme.

1.3.1. Limitările sistemelor convenționale de acoperiri ceramice cu rol de barieră termică

1. Stabilitate termodinamică insuficientă peste 1200°C

YSZ stabilizat clasic cu aprox. 7–8 mol% Y_2O_3 se bazează pe faza tetragonală-metastabilă T' pentru a menține durabilitatea și tenacitatea materialului la temperaturi ridicate. Cu toate acestea, mai sus de $\sim 1200^\circ\text{C}$, fenomenele de transformare fazică

conduc la degradări semnificative: Faza T', non-echilibrată, suferă transformări progresive în fazele tetragonală echilibrată (T) și cubică (C) în timpul expunerii prelungite la temperaturi înalte, în special în timpul ciclurilor termice (Vaßen, 2010). Ulterior, faza T se transformă în faza monoclinică (m) la răcire, generând o expansiune de volum de ~4–5 %, care induce tensiuni interne puternice și poate produce microfisuri. Coexistența fazelor T', T și C duce la heterogenitate chimică și mecanică pe scara nanometrică, prin segregarea ionilor Y^{3+} și a vacanțelor de oxigen, ceea ce degradează duritatea și modulul elastic al ceramicii într-un interval de doar câteva zeci de ore la o temperatură de ~1300 °C (Song, 2019). Dintre efectele observate și implicațiile funcționale s-a observat reducerea proporției fazei T' este corelată direct cu scăderea rezistenței mecanice și tenacității materialului; faza cubică are proprietăți mecanice inferioare și nu oferă un mecanism de plasticitate prin transformare (feroelasticitate). Odată cu transformarea $T' \rightarrow T \rightarrow m$, microstructura se deteriorează rapid, scăzând capacitatea TBC-ului de a rezista șocurilor termice ciclice și reducând durata de viață operațională. În plus, după expuneri prelungite la temperaturi de funcționare, microstructura devine mai densă (porozitatea se reduce), ceea ce crește conductivitatea termică și reduce eficacitatea de izolație. Pentru a depăși limitările YSZ convențional, s-au propus compoziții modificate: Sc-YSZ (de exemplu 7 mol% Sc_2O_3 + 0.5 mol% Y_2O_3) oferă stabilitate ridicată a fazei T' la 1300 °C, menținând duritatea și modulul elastic pe durate lungi (0–40 h), spre deosebire de YSZ standard, care se degradează intens (Fan, 2022). YSZ-ul cu conținut ridicat de Y_2O_3 (≥ 20 mol %) menține faza cubică stabilă chiar după expuneri termice prelungite, reducând riscul transformărilor critice și degradarea mecanică (Kim, 2024).

2. Sinterizarea accelerată a straturilor ceramice la temperaturi ridicate

Expunerea prelungită la temperaturi >1100–1200 °C determină unirea porilor și reducerea porozității stratului ceramic, ceea ce crește conductivitatea termică și scade flexibilitatea mecanică. Straturile de YSZ obținute prin pulverizare cu plasmă prezintă o microstructură stratificată (lamelară) cu porozitate controlată. La temperaturi de funcționare (≥ 1200 °C), porii și fisurile fine dintre lamele se reduc prin difuzie de suprafață și are loc o reorientare cristalografică – un proces cunoscut sub denumirea de sinterizare. Acesta este dominat de două etape (Pakseresht, 2022):

1.3.2. Perspective de dezvoltare a TBC-urilor avansate

Pentru a depăși aceste limitări, cercetările actuale urmăresc următoarele direcții:

1. Materiale ceramice alternative pentru YSZ

- compuși precum $Gd_2Zr_2O_7$ și $La_2Zr_2O_7$ oferă stabilitate superioară la temperaturi de 1300–1500 °C, având conductivitate termică mai mică și rezistență la sinterizare;
- YSZ cu conținut ridicat de Y_2O_3 (≥ 20 –40%) stabilizează faza cubică și evită transformările structurale.

1.4. Rolul conținutului de Y_2O_3 în stabilizarea fazelor YSZ

Yttria-stabilized zirconia (YSZ) este unul dintre cele mai utilizate materiale ceramice pentru bariere termice, datorită capacității sale de a menține o fază cristalografică stabilă la temperaturi înalte. Stabilizarea fazelor zirconiei este realizată prin dopare cu oxid de ytriu (Y_2O_3), iar proporția acestuia determină tipul de fază prezentă și proprietățile funcționale ale materialului.

1.4.1. Transformările fazice ale ZrO_2 pur

Zirconia pură (ZrO_2) este un oxid ceramic policristalin care prezintă un comportament termodinamic complex, caracterizat prin tranziții fazice succesive în funcție de temperatură, fiecare cu implicații semnificative asupra stabilității și proprietăților mecanice. La temperatura camerei și până la aproximativ 1170 °C, zirconia se află în faza monoclinică (m- ZrO_2), care este stabilă termodinamic, dar are o simetrie joasă și o structură cristalină relativ densă. Această fază suferă o expansiune de volum de ~4–5% în momentul transformării în faza superioară, ceea ce poate genera fisuri și defecte interne dacă procesul nu este controlat sau dacă materialul este pur.

1.4.2. Influența asupra proprietăților funcționale

Stabilizarea zirconiei cu Y_2O_3 are un impact direct asupra proprietăților funcționale ale materialului, influențând performanța acoperirilor ceramice în aplicații critice la temperaturi înalte. Proprietățile relevante pentru barierele termice sunt: stabilitatea fazică, conductivitatea termică, tenacitatea la fisurare, rezistența la șocuri termice și rezistența la sinterizare. Conținutul de Y_2O_3 influențează direct, figura 1.8:

1.4.3. Alegerea compoziției YSZ în funcție de aplicație

Alegerea compoziției optime a YSZ (zirconia stabilizată cu ytriu) depinde de echilibrul necesar între proprietățile mecanice, termice și fazice, impus de condițiile specifice de funcționare. Conținutul de Y_2O_3 influențează atât faza cristalografică predominantă, cât și comportamentul materialului în regim termomecanic ciclic.

- YSZ 7–8 mol% Y_2O_3 : standard industrial pentru TBC-uri lucrează la temperaturi <1200 °C deoarece prezintă un echilibru între izolație, tenacitate și durabilitate (Zhang, 2019).

Tabelul 1.2 compară principalele proprietăți ale straturilor ceramice YSZ (zirconia stabilizată cu ytriu) cu diferite niveluri de dopare cu Y_2O_3 , așa cum sunt raportate în literatura de specialitate. Compararea evidențiază diferențele între compozițiile clasice (7–8 mol% Y_2O_3) și cele cu un procent ridicat de aliare (≥ 20 mol% Y_2O_3), în funcție de aplicație și performanța termomecanică.

Tabelul 1.2 Comparatie între unele valori ale proprietăților materialelor YSZ analizate în literatură de specialitate

Proprietate	YSZ (7–8 mol% Y_2O_3)	YSZ (≥ 20 mol% Y_2O_3)	Ref.
Fază stabilizată	Tetragonală metastabilă (t')	Cubică stabilă (c-YSZ)	(Clarke, 2003; Tian, 2023)
Temperatură maximă de funcționare	$\approx 1200\text{--}1250$ °C	$\approx 1400\text{--}1500$ °C	(Zhu, 2000, Fan, 2022)
Conductivitate termică	1,5–2,0 W/m·K	1,2–1,5 W/m·K	(Padture, 2002)
Tenacitate la fisurare	Ridicată (toughening prin $t \rightarrow m$)	Scăzută (fără toughening)	(Li, 2019)
Stabilitate fazică	Limitată – transformări $t' \rightarrow t \rightarrow m$	Foarte bună – fază cubică stabilă	(Yang, 2022)
Rezistență la șoc termic	Bună	Bună spre moderată (în funcție de microstructură)	(Vaßen, 2010)
Rezistență la sinterizare	Scăzută – densificare în timp	Moderată – necesită control microstructural	(Tao, 2022)
Aplicații tipice	Turbine clasice, motoare auto, aplicații ≤ 1200 °C	Turbine aeronautice avansate, camere de ardere ≥ 1300 °C	(Zhang,, 2022)

Principalele caracteristici cheie a acestor straturi ceramice se bazează pe o stabilitate fazică excelentă la temperaturi înalte, vacanțe de oxigen distribuite uniform ce conduc la o conductivitate termică foarte scăzută ($< 1,5$ W/(m·K)) și un comportament previzibil în regim de funcționare statică (Zhao, 2014).

Aplicații tipice ale acestor straturi sunt pentru materialele ce lucrează la înaltă temperatură în turbine aeronautice moderne, sistemele energetice de generație viitoare (turbine de gaz avansate) și motoare hipersonice și camere de combustie de înaltă intensitate (Fan, 2022). Limitările acestor straturi sunt legate de lipsa durificării prin transformare ceea ce conduce la o tenacitate mecanică mai scăzută asociată cu o fragilitate crescută.

Cercetări recente au demonstrat că YSZ cu 38 mol% Y_2O_3 rămâne stabil cubic până la 1500 °C, fără segregare de faze sau pierdere de aderență după expuneri prelungite (Tian, 2023).

De asemenea, co-doparea cu oxizi precum Sc_2O_3 sau Gd_2O_3 poate îmbunătăți simultan stabilitatea și rezistența la sinterizare (Fan, 2022).

1.5. Principalele metode de depunere a straturilor ceramice pentru bariere termice

Performanța și durabilitatea sistemelor TBC (Thermal Barrier Coatings) depind în mod esențial de tehnica utilizată pentru depunerea stratului ceramic. Alegerea metodei influențează direct microstructura, porozitatea, aderența interfacială, morfologia suprafeței și, implicit, comportamentul funcțional al acoperirii la temperaturi înalte și în regim ciclic. În continuare sunt prezentate cele mai importante metode industriale și de cercetare utilizate pentru depunerea straturilor ceramice YSZ sau a altor materiale izolatoare termic.

Tabelul 1.3 prezintă principalele metode de depunere a acoperirilor ceramice utilizate ca bariere termice, comparând avantajele, dezavantajele și sursele bibliografice relevante pentru fiecare tehnică.

Tabelul 1.3 Principalele avantaje si dezavantaje a celor mai utilizate tehnici de depunere a acoperirilor cu rol de barieră termică

Metodă	Avantaje	Dezavantaje	Referință bibliografică
APS (Atmospheric Plasma Spray)	Tehnologie matură, costuri reduse, porozitate reglabilă, aplicabilă pe suprafețe mari	Structură lamelară sensibilă la sinterizare, rezistență redusă la ciclizare extremă	[1] Rafiq & Wang, 2022; [2] Tao et al., 2022
EB-PVD (Electron Beam Physical Vapor Deposition)	Microstructură coloană, flexibilitate termică excelentă, rezistență foarte bună la șocuri termice	Costuri ridicate, necesită vid înalt, dificil de aplicat pe geometrii complexe	[3] Zhu & Miller, 2000; [4] Clarke & Levi, 2003
SPS (Suspension Plasma Spray)	Permite depunerea de microstructuri fine și coloanare, bun control al porozității	Pregătire complexă a suspensiei, control dificil al consistenței stratului	[5] Vaßen et al., 2010; [6] Zhang et al., 2022
SPPS (Solution Precursor Plasma Spray)	Formare in-situ a fazei ceramice, omogenitate chimică ridicată, grosimi mici și uniforme	Limitări privind grosimea stratului, precursori instabili, reproducibilitate redusă	[7] Yang et al., 2022; [8] Li et al., 2019

1.5.1. Depunerea prin pulverizare cu jet de plasmă: APS – Atmospheric Plasma Spray

Pulverizarea cu plasmă în atmosferă este cea mai larg utilizată metodă pentru aplicarea barierelor termice (TBC-urilor). Se realizează prin injectarea pulberii ceramice într-un jet de plasmă (temperaturi de 10.000–15.000 K), urmată de topirea parțială a particulelor și depunerea lor pe substratul dorit.

Principiul metodei APS: Pulverizarea cu jet de plasma este o tehnică de pulverizare termică utilizată pe scară largă pentru depunerea de straturi ceramice funcționale, inclusiv bariere termice (TBC).

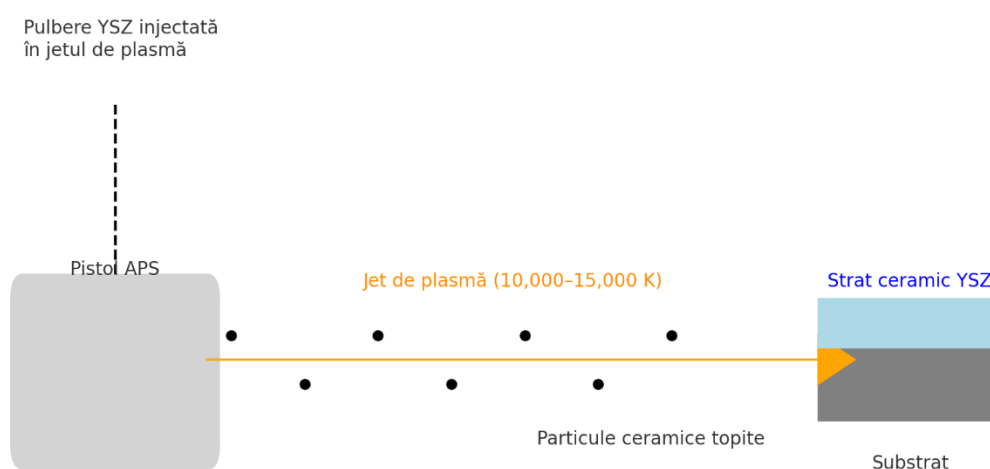


Figura 1.9 Schemă a procesului de depunere cu jet de plasmă

Aplicații tipice ale straturilor ceramice APS

- Palete de turbină și duze de evacuare din centrale termice și motoare aeronautice
- Componente din industria auto: supape, pistoane, capace de cameră de ardere
- Protecții termice pentru echipamente petro-chimice și navale
- Straturi intermediare sau funcționale pentru reactoare sau celule SOFC

1.6. Principalele metode de testare a materialelor la șocuri termice

Testarea la șocuri termice este esențială pentru evaluarea durabilității, stabilității microstructurale și rezistenței mecanice a acoperirilor ceramice expuse la variații bruște de temperatură, cum este cazul sistemelor TBC (Thermal Barrier Coating). În condiții reale, aceste materiale pot fi supuse la sute sau mii de cicluri de încălzire/răcire rapide, ceea ce le solicită intens din punct de vedere termomecanic.

1.6.5. Testarea rezistenței la șoc termic utilizând un cuptor solar cu concentrator

Testarea cu ajutorul unui cuptor solar cu concentrator reprezintă o metodă avansată și ecologică de evaluare a comportamentului materialelor ceramice la temperaturi extreme și variații rapide de temperatură. Sistemul folosește energia solară concentrată cu ajutorul unei oglinzi parabolice (heliostat sau concentrator Fresnel), focalizată asupra unei camere de testare. În această cameră, proba este expusă la fluxuri radiante intense (până la 3000 °C), ce pot genera rate de încălzire de ordinul 100–300 °C/s, simulând condiții severe de șoc termic (Abedi, 2018).

Principiul de funcționare are la bază următoarele etape reprezentate schematic și în figura 1. 13:

1. Colectare și concentrare: lumina solară este reflectată de oglinzi heliostatice către un punct focal;
2. Focalizare: un concentrator secundar direcționează fluxul într-o cameră de test (tip reactor sau cuptor);
3. Încălzire rapidă: suprafața probei atinge temperaturi între 1200–2000 °C în câteva secunde;
4. Răcire bruscă: proba este răcită rapid fie în aer, fie prin suflare cu gaz inert (N₂) sau jet de aer comprimat.

Unul dintre principalele avantaje ale utilizării unui cuptor solar cu concentrator pentru testarea materialelor la șoc termic constă în capacitatea sa de a furniza o încălzire ultra-rapidă și precisă, fără contact direct cu proba. Această metodă utilizează radiația solară concentrată, care este absorbită direct de suprafața materialului, asigurând astfel o creștere foarte rapidă a temperaturii, imposibil de obținut prin metode convenționale de tip cuptor electric sau flacără. În plus, radiația solară fiind o sursă pur radiantă, nu generează produse secundare, fum sau vapori reactivi, fapt ce contribuie la evitarea contaminării chimice a probei – un aspect esențial pentru evaluarea fidelă a comportamentului stratului ceramic (Costa Oliveira, 2024).

Principalele limitări și provocări ale acestei tehnici sunt legate de faptul că necesită radiație solară directă ceea ce presupune o funcționare dependentă de condițiile meteorologice, o configurație experimentală care este costisitoare și complex, un control al uniformității radiației pe suprafața probei ce se poate realiza în unele cazuri experimentale destul de dificil și necesită instrumente avansate pentru protecție termică și optică. Parametrii de testare, exemplificați în tabelul 1.4, pot fi variați în funcție de aplicație și pot evidenția caracteristicile acoperirilor testate.

În concluzie alegerea metodei de testare depinde de scopul caracterizării (screening rapid vs. simulare realistă), tipul și grosimea stratului și echipamentele disponibile în laborator.

În teza de față, testele la șoc termic sunt utilizate pentru a evalua durabilitatea acoperirilor YSZ cu conținut ridicat de Y₂O₃ în comparație cu YSZ clasic, valori preluate din literatură de specialitate, folosind metode de ciclizare în cuptor și caracterizări post-test microstructurale și mecanice. După ciclurile de șoc solar se realizează o evaluare post-test

pentru determinarea morfologiei stratului ceramic (exfolieri, fisuri), determinarea aderenței stratului prin teste mecanice, se investighează transformările fazice prin XRD și se compară starea stratului înainte și după test (dimensional, chimic, structural). Această metodă este utilizată în evaluarea straturilor depuse cu scop de barieră termică pentru turbine solare sau spațiale; testarea materialelor pentru scuturi termice ale vehiculelor hipersonice și verificarea durabilității ceramicilor noi dopate (YSZ avansat, GZO, LZO etc.) .

Controlul conținutului de Y_2O_3 este esențial pentru adaptarea performanței YSZ la condiții specifice de funcționare. Alegerea între faza t' și faza cubică trebuie făcută în funcție de compromisul dorit între tenacitate și stabilitate termică, iar cercetările actuale explorează optimizarea microstructurală și compozițională pentru aplicații extreme.

CAPITOLUL 2.

OBIECTIVELE CERCETĂRII, MATERIALE ȘI METODOLOGII EXPERIMENTALE

Structura generală a tezei de doctorat este ilustrată schematic în figura 2.1. Această reprezentare evidențiază, într-o manieră clară și sistematică, organizarea capitolelor principale ale lucrării, începând cu capitolul 1, elaborat pe baza informațiilor din literatura de specialitate, și continuând cu etapele esențiale ale procesului de cercetare.

Selectarea materialelor – lucrarea abordează la început alegerea substraturilor metalice (oțel carbon structural și superaliajul Inconel 718) și a pulberilor ceramice (Metco 410NS pentru stratul de legătură și Metco 207 – YSZ cu 38% Y_2O_3 pentru stratul protector). Această etapă are un rol foarte important, deoarece compatibilitatea termomecanică între substrat, stratul intermediar și stratul ceramic determină performanța finală a acoperirii dar aceste alegeri sunt determinate și de materialele utilizate în aplicațiile practice (substratul) , sau care au fost validate ca potrivite pentru tehnica de pulverizare cu jet de plasmă (pulberile pentru stratul de legătură: alegerea acestuia a ținut cont de compoziția chimică a substratului în primul rând dar și de pulberile ceramice depuse ulterior).

Depunerea prin pulverizare cu jet de plasmă (APS) – Schema evidențiază importanța procesului tehnologic, cu detalierea principiului, a componentelor sistemului și a parametrilor de depunere. Acest pas permite realizarea acoperirilor stratificate (bond coat + top coat) cu microstructuri controlate, specifice aplicațiilor de barieră termică.

Caracterizarea structurală și morfologică – Straturile obținute au fost analizate cu o suită de tehnici avansate (pentru obținerea unei imagini complete a structurii interne și a uniformității stratului ceramic):

- ✓ XRD pentru identificarea fazelor cristaline și a tensiunilor reziduale;
- ✓ SEM pentru morfologie, grosime și evaluarea porozității;
- ✓ AFM pentru analiza topografiei și rugozității la scară nanometrică;

✓ EDS pentru analiza compozițională și distribuția elementelor.

Caracterizarea funcțională – Testele de șoc termic, precum și cele de indentare și zgâriere, simulează condițiile reale de exploatare și pun în evidență rezistența la diverse cicluri de încălzire/răcire (viteze ridicate de încălzire la temperaturi diferite, viteze diferite de răcire), duritatea și aderența acoperirilor.

Analiza rezistenței la coroziune a noilor materiale: substrat metalic protejat cu o acoperire ceramică – Etapa finală se concentrează asupra comportamentului chimic al acoperirilor ceramice, utilizând metode electrochimice (polarizare liniară și ciclică, spectroscopie de impedanță electrochimică) și investigații post-test prin SEM și EDS. Această parte completează caracterizarea prin evidențierea stabilității stratului în medii agresive.

Structura tezei conține selecția materialelor și realizarea depunerilor, până la caracterizarea complexă (structurală, funcțională și chimică), demonstrând modul în care fiecare etapă contribuie la validarea performanțelor sistemului de acoperire YSZ obținut prin APS.

2.1 Obiectivele cercetării

Principalele obiective ale tezei de doctorat sunt:

1. *Selectarea materialelor adecvate*: alegerea substraturilor metalice (oțel carbon structural și superaliaj Inconel 718) în funcție de compatibilitatea termomecanică și aplicabilitatea lor în condiții de temperatură ridicată; identificarea pulberilor ceramice optime pentru sistemul de acoperire: Metco 410NS pentru stratul de legătură și Metco 207 (YSZ stabilizat cu 38% Y_2O_3) pentru stratul ceramic.

2. *Realizarea acoperirilor prin pulverizare cu jet de plasmă (APS)*: stabilirea parametrilor tehnologici pentru depunerea straturilor; obținerea de acoperiri stratificate (bond coat + top coat) cu microstructură controlată și porozitate optimă pentru aplicații de barieră termică.

3. *Caracterizarea structurală și morfologică a acoperirilor*: identificarea fazelor cristaline și a tensiunilor reziduale prin difracție de raze X (XRD), analiza morfologiei, grosimii și omogenității prin microscopie electronică de baleiaj (SEM), determinarea topografiei și rugozității suprafeței prin microscopia de forță atomică (AFM), evaluarea compoziției chimice și a distribuției elementelor prin spectroscopie EDS.

4. *Caracterizarea funcțională a acoperirilor*: investigarea rezistenței la șocuri termice în condiții extreme de încălzire/răcire rapidă; determinarea durității și a modului de elasticitate prin teste de microindentare; evaluarea aderenței la substrat prin teste de zgâriere controlată.

5. *Analiza comportamentului chimic și a rezistenței la coroziune*: testarea comportamentului electrochimic al acoperirilor în medii acide prin polarizare liniară, polarizare

ciclică și spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS); investigarea modificărilor microstructurale și compoziționale post-test prin SEM și EDS.

6.Corelarea rezultatelor structurale, funcționale și chimice

7.Stabilirea relațiilor dintre materialele selectate, parametrii de depunere și performanța obținută.

8.Identificarea avantajelor utilizării YSZ cu conținut ridicat de Y_2O_3 și a rolului stratului de legătură în creșterea durabilității acoperirilor.

CAPITOLUL 3.

ANALIZA PULBERILOR ȘI CARACTERIZAREA STRUCTURALĂ ȘI CHIMICĂ A ACOPERIRILOR CERAMICE

3.1 Analiza structurală și dimensională a pulberilor ceramice și caracterizarea acoperirilor ceramice

Ca strat de ancorare pentru acoperirea ceramică, un strat intermediar de pulberi 410NS a fost, de asemenea, produs prin pulverizare cu plasmă. Importanța și influența straturilor de ancorare utilizate pentru îmbunătățirea proprietăților acoperirilor ceramice depuse pe materiale metalice au fost prezentate în numeroase studii anterioare (Chem, 2022; Abedi, 2018; Rahimi, 2023). Pulberile din care s-au realizat straturile au fost caracterizate prin microscopie electronică de baleiaj, figura 3.1.

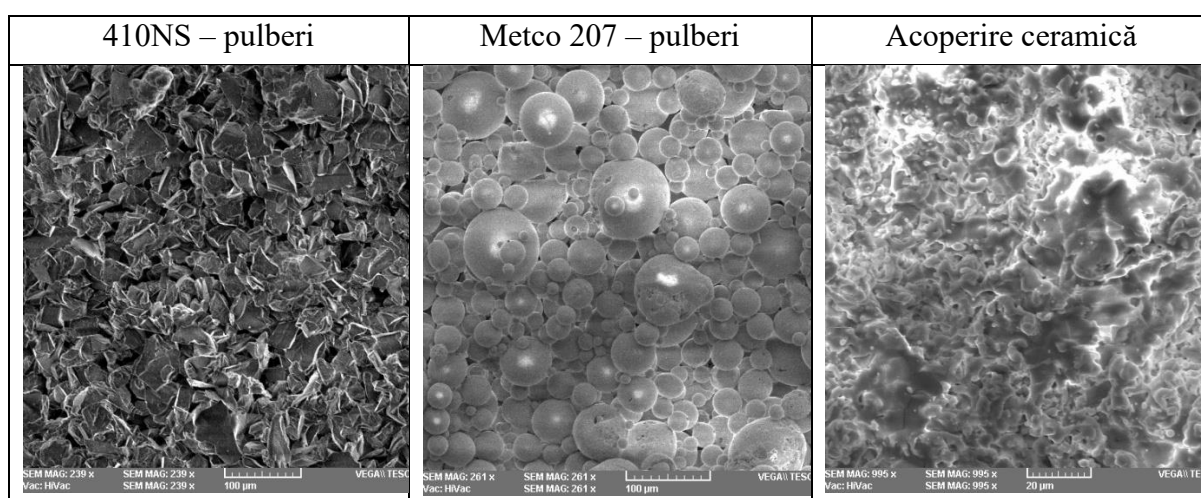
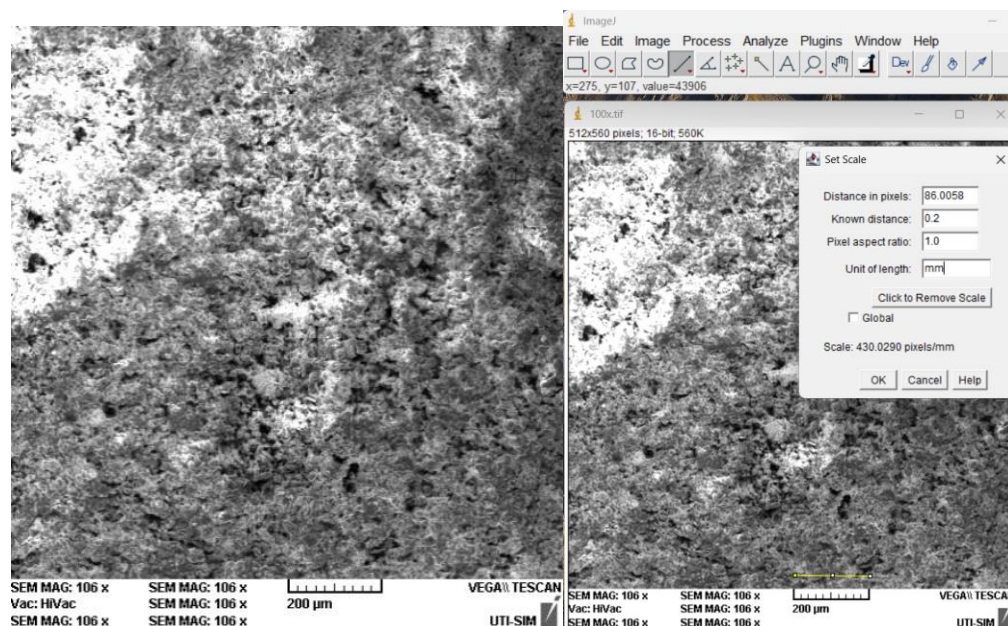


Figura 3.1 Imagini SEM ale (a) pulberilor 410NS, (b) Metco 207 și (c) acoperirii ceramice realizate din pulberile Metco 207

Dimensiunea medie a pulberilor pentru stratul de aderență, figura 3.1 (a): 30/27 μm (cu 9/6 minim și 80/70 maxim) determinată cu software-ul VegaTC după 100 de determinări. Dimensiunea medie a pulberilor ceramice, figura 3.1 (b), folosite pentru creșterea acoperirii ceramice Metco 207 a fost de 35 (± 10) μm , cu valori minime de 15 și valori maxime de 101 μm obținute din 100 de măsurători ale pulberilor cu VegaTC. Pentru pulberile YSZ cu 38% Y_2O_3 și luând în considerare un procent de 2% HfO_2 , rezultatele sunt de aproximativ 45 % de masă Zr, 29,95 % de masă Y, aproximativ 24 % de masă O și 1,05 % de masă Hf.

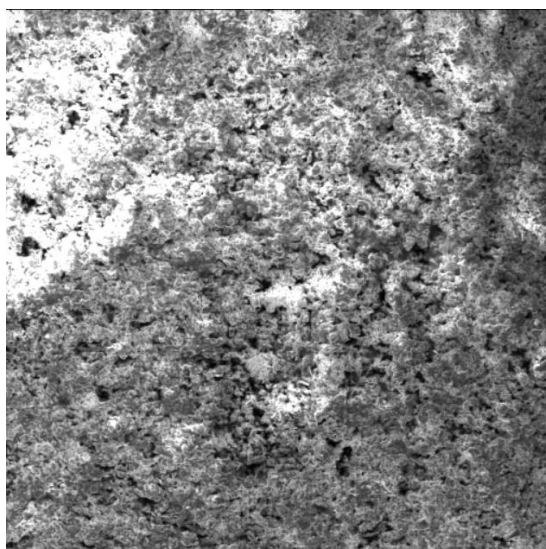
3.1.1 Analiza porozității acoperirilor ceramice

Au fost analizate 50 de imagini din diferite zone ale suprafețelor straturilor ceramice omogene, de culoare albă, cu porozitate scăzută folosind programul de analiză ImageJ, și s-a determinat o porozitate de aproximativ 4,8% valoare ce se încadrează în valorile identificate în literatura de specialitate (Mauer, 2009). Determinarea porozității din imagini de calitate ridicată se poate realiza cu programul ImageJ. Etapele principale pentru prelucrarea imaginilor sunt menționate în continuare:



(a)

(b)

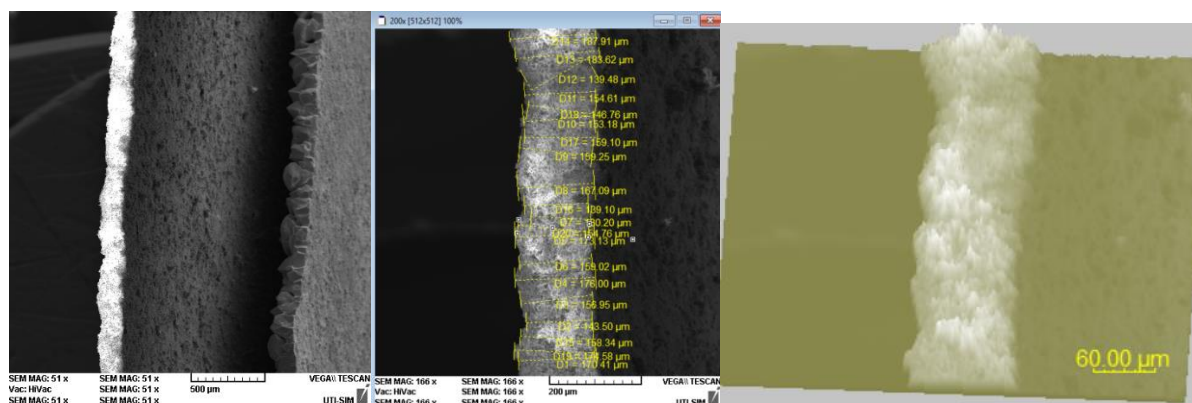


(c)

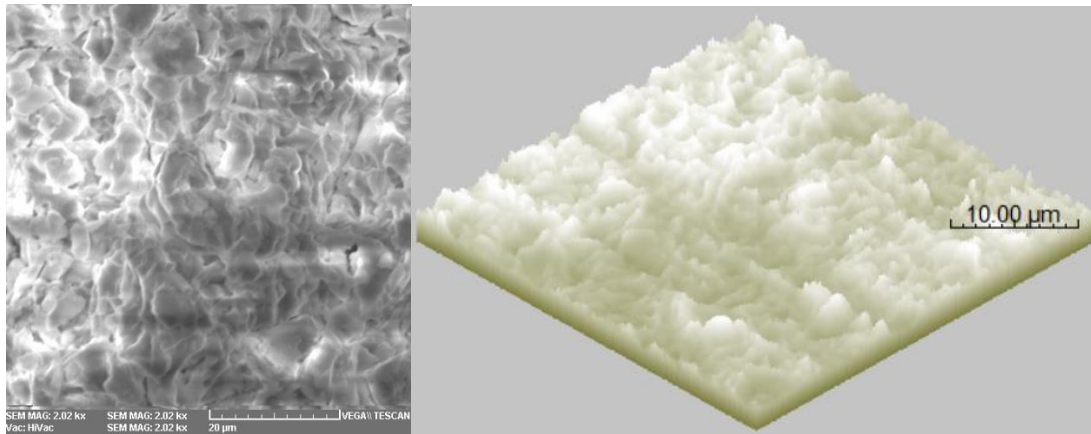
Figura 3.2 Imagini SEM ale stratului ceramic depus prin pulverizare cu jet de plasmă (a) imaginea inițială, (b) stabilirea dimensiunilor în programul ImageJ în funcție de puterea de amplificare a suprafeței și a scării imaginii și (c) imagine cu contrast prelucrat

3.1.2 Analiza grosimii acoperirii ceramice

Pentru analiza grosimii acoperirii ceramice o probă fără strat de legătură a fost încălzită într-un cuptor electric până la 1100 °C și răcită în apă la 20 °C iar în urma șocului termic stratul ceramic s-a desprins de pe substrat.



(a)



(b)

Figura 3.4 Imagini 2D și 3D ale acoperirii ceramice pe bază de YSZ obținută prin pulverizare cu jet de plasmă (a) dimensionarea și aspectul macroscopic al stratului ceramic și (b) aspectul microscopic al acoperirii ceramice (pe direcția transversală)

Grosimea stratului ceramic delaminat s-a realizat prin microscopie electronică de baleiaj folosind softul de analiză VegaTC. Valoarea medie a grosimii stratului ceramic a de $160\mu\text{m}$ cu o deviație standard $\pm 15\mu\text{m}$ (20 de măsurători – figura (c)) cu o valoare minimă de $130\mu\text{m}$ și una maximă de $188\mu\text{m}$, figura 3.4 (a). Stratul ceramic are o grosime relativ constantă pe secțiunea vizibilă, cu variații minore, ceea ce indică un control bun al parametrilor de depunere. Grosimea se menține în intervalul tipic pentru TBC-uri depuse prin APS (câteva sute de micrometri), cu margini destul de uniforme. Stratul prezintă o microstructură lamelară caracteristică depunerilor APS, cu alternanțe de picături dense și zone poroase. În general, se remarcă o bună compactare, însă există neuniformități locale datorate stropilor parțial topiți și orientării lamelare. În special în imaginea la 500x, figura 3.4 (b) se pot observa micro-fisuri ce traversează stratul pe direcția perpendiculară pe substrat.

3.2 Analiza chimică a acoperirii ceramice

3.2.1 Analiza chimică a acoperirilor YSZ depuse pe oțel

În figura 3.5 este prezentat spectrul energiilor razelor X caracteristice elementelor chimice identificate calitativ și cantitativ pe suprafața acoperirii ceramice obținute prin pulverizare cu jet de plasmă din pulberi de YSZ (cu conținut ridicat de Y_2O_3).

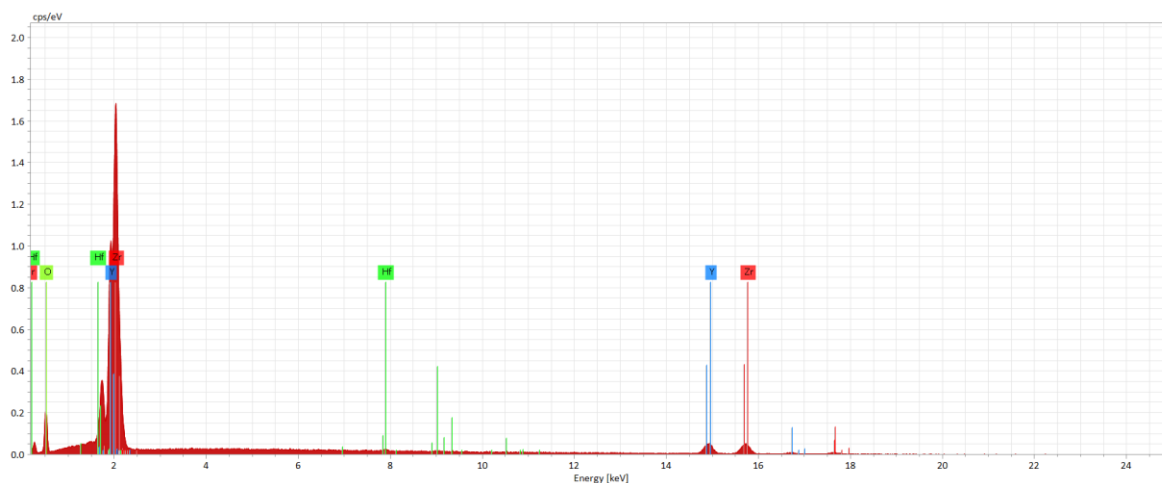


Figura 3.5 Spectrul de energii caracteristic suprafeței ceramice după depunerea cu jet de plasmă

Principalele elemente identificate (după liniile caracteristice) sunt:

- Oxigen: ($K\alpha \sim 0,525$ keV) – vârful mic de la energie joasă.
- Ytriu:
 - $L\alpha \sim 1,92$ keV, $L\beta \sim 2,14$ keV (suprapus parțial cu Zr-L);
 - $K\alpha \sim 14,96$ keV – confirmă neechivoc prezența Y.
- Zirconiu:
 - $L\alpha \sim 2,04$ keV, $L\beta \sim 2,22$ keV;
 - $K\alpha \sim 15,77$ keV – confirmă Zr.
- Hafniu (impuritate firească în ZrO_2 tehnic):
 - $M\alpha \sim 1,64$ keV și $L\alpha \sim 7,9-8,0$ keV – vârfurile verzi, figura 3.5, marcate în jurul 1,6–1,7 keV și ~ 8 keV.

În zona ~ 2 keV liniile Y-L și Zr-L se suprapun; identificarea corectă se confirmă prin liniile K la energii înalte ($\approx 15-16$ keV), după cum se vede în spectru. Spectrul este tipic pentru compusul YSZ (zirconia stabilizată cu ytriu), cu O, Zr, Y și urme de Hf. Nu apar elemente străine semnificative (în afara posibilei urme de C de la încărcare/reziduu, care aici nu este evidențiat).

Din tabelul EDS în care au fost centralizate date de pe două zone se observă în medie:

- at% (cationi): $Y/(Y+Zr) \approx 40\%$ $Y/(Y+Zr) \approx 40\% \rightarrow \approx 25$ mol% Y_2O_3 ,
- wt%: Y $\sim 28-29$ wt%, Zr $\sim 42-45$ wt%, O $\sim 25-28$ wt%, Hf ~ 1 wt%.

Conversia consacrată între wt% și mol% pentru Y_2O_3 în zirconia arată că 38 wt% $Y_2O_3 \approx 25$ mol% Y_2O_3 (YSZ stabilizată cubic). Valorile obținute, tabelul (inclusiv raportul

O/(Zr+Y): $\sim 1,90 \pm 0,14$ în Zona 1 și $\sim 2,27 \pm 0,20$ în Zona 2) sunt compatibile cu un oxid mixt $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ ușor variabil local, așa cum este de așteptat pentru straturi APS (heterogenitate de picături („splat”-uri), microsegregări, efecte de topografie etc.).

Tabel 3.1 Compoziție chimică strat YSZ

Element	wt% (aria 1)	at% (aria 1)	wt% (aria 2)	at% (aria 2)
Zirconiu	44,95	20,65	42,53	18,21
Ytriu	29,19	13,76	28,04	12,32
Oxigen	24,95	65,37	28,36	69,24
Hafniu	0,92	0,22	1,07	0,23

Din raportul stoichiometric și incertitudinile înregistrate (din rezultatele analizei EDS) ($R = \text{O}/(\text{Zr}+\text{Y})$, calculat pe baza at%, cu propagarea erorilor (1σ) presupunând erori independente:

$$\left(\frac{\sigma_R}{R}\right)^2 = \left(\frac{\sigma_O}{O}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_D}{D}\right)^2, \quad \sigma_D = \sqrt{\sigma_{\text{Zr}}^2 + \sigma_{\text{Y}}^2}$$

$(\sigma_R/R)^2 = (\sigma_O/O)^2 + (\sigma_D/D)^2$, cu $D = \text{Zr}+\text{Y}$ și $\sigma_D = \sqrt{\sigma_{\text{Zr}}^2 + \sigma_{\text{Y}}^2}$ s-au obținut următoarele valori:

Zona	O at% $\pm \sigma$ (*)	Zr at% $\pm \sigma$	Y at% $\pm \sigma$	O/(Zr+Y) $\pm \sigma$
Zona 1	$65,37 \pm 3,79$	$20,65 \pm 1,37$	$13,76 \pm 0,90$	$1,90 \pm 0,14$
Zona 2	$69,24 \pm 4,47$	$18,21 \pm 1,45$	$12,32 \pm 0,95$	$2,27 \pm 0,20$

*mențiune: s-a folosit abs. error [%] (1 sigma) din fișierele EDS pentru σ .

Se observă că valorile $R \sim 2.0$ sunt compatibile cu un oxid mixt tip $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$; diferențe mici între zone se încadrează în incertitudinile EDS raportate (1σ).

Din analiza imaginilor de distribuție a elementelor, figura 3.6, se pot menționa următoarele aspecte: distribuția globală a intensităților este relativ uniformă, ceea ce indică o bună omogenitate chimică; nu sunt evidente zone bogate în Y sau Zr separat, ceea ce sugerează că procesele APS au condus la un amestec suficient de uniform al pulberii topite iar diferențele locale de contrast pot fi atribuite variațiilor topografice și efectelor de „splat” tipice depunerilor APS, nu segregării chimice majore.

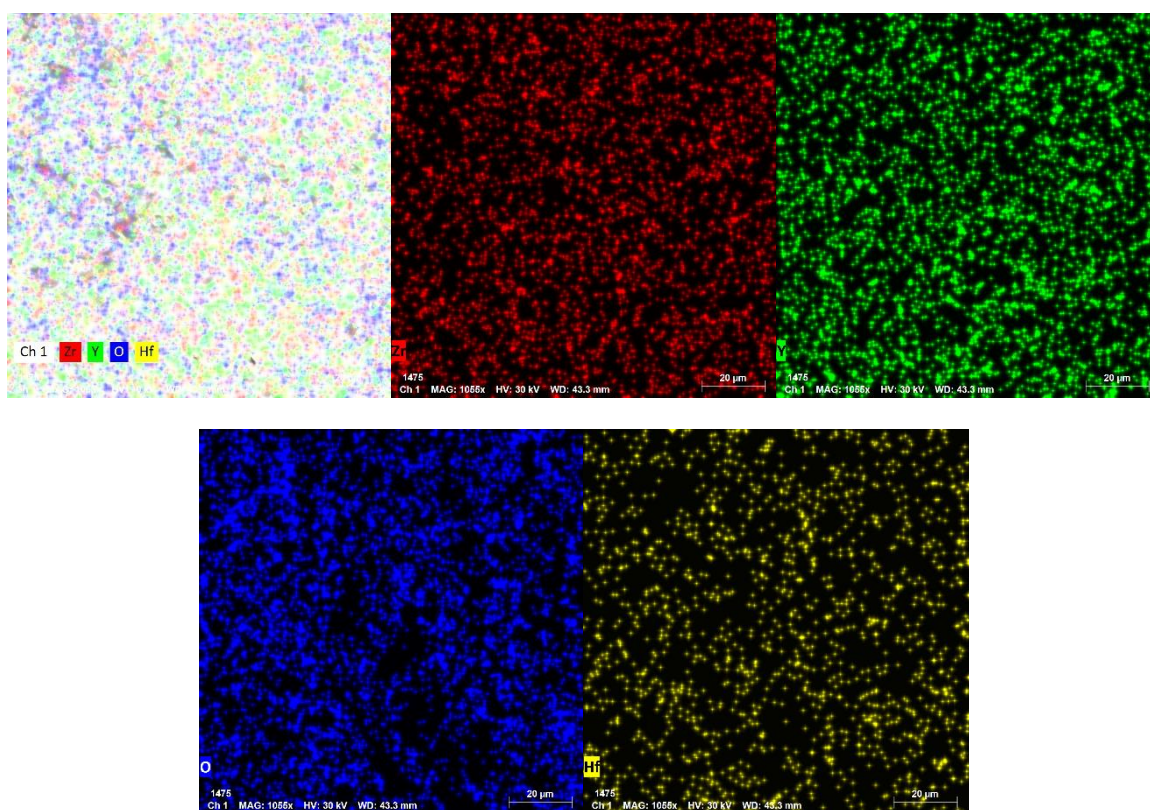


Figura 3.6 Distribuția elementelor Zr, Y, Hf și O pe suprafața stratului de YSZ (38%Y₂O₃) obținut prin APS

Din punct de vedere al porozității stratului se observă micro-cavități izolate, de formă neregulată, specifice stratului YSZ depus prin APS. Din analiza precedentă a imaginii SEM la 100x, porozitatea estimată este ~4.8%, ceea ce confirmă că stratul este dens, cu un conținut scăzut de pori. Porii sunt distribuiți aleatoriu și nu formează canale sau zone continue, ceea ce este favorabil pentru rezistența mecanică și protecția termică. Distribuția principalelor elemente (Zr, Y, O, Hf)

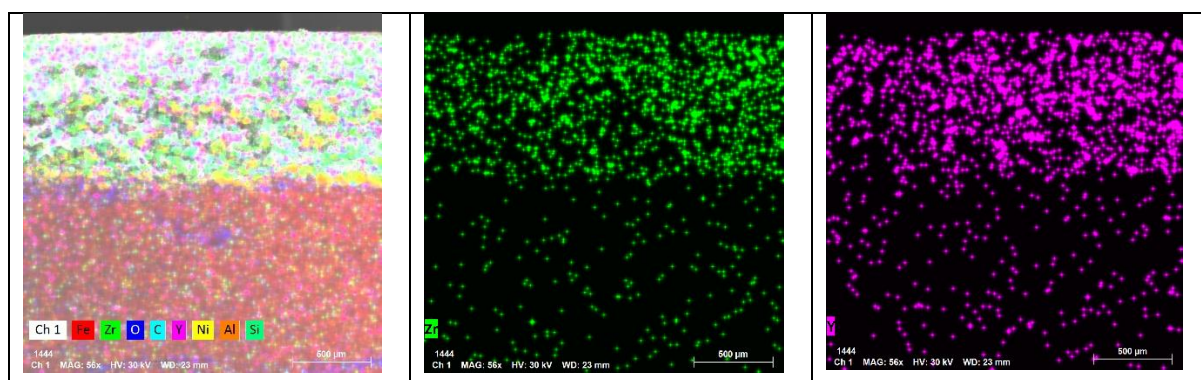
Pe baza datelor EDS și a spectrului analizat anterior se poate afirma că elementele Zr și Y au o distribuție omogenă la scară micronică adică nu apar zone segregate bogate în Y₂O₃ sau ZrO₂. Elementul O este uniform distribuit, fără un deficit evident, ceea ce confirmă o oxidare completă și o distribuție uniformă a oxizilor, Hf este prezent doar ca impuritate minoră (~1 wt%) și nu formează aglomerări vizibile. Aceste rezultate se corelează cu datele chimice obținute anterior, care arată un raport Y/(Y+Zr) ≈ 40% (at%), adică aproximativ 25 mol% Y₂O₃. Rapoartele O/(Zr+Y) de 1,90–2,27 indică o stoichiometrie apropiată de formula ideală, fără un deficit sistematic de oxigen. Din raportul Y/Zr (cationic) și echivalența în

mol% Y_2O_3 și din at% (doar cationi), rezultă pentru zona 1 un raport de $\text{Y}/(\text{Y}+\text{Zr}) \approx 40,0\% \rightarrow \sim 25,0 \text{ mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ iar pentru zona 2: $\text{Y}/(\text{Y}+\text{Zr}) \approx 40,4\% \rightarrow \sim 25,3 \text{ mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$.

Aceste rezultate sunt foarte bine în acord cu compoziția chimică a pulberii folosite pentru obținerea acoperirilor cu 38 wt% Y_2O_3 (care corespunde $\approx 25 \text{ mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ atunci când sunt convertite procentele de masă (wt%) în moli %). Prin urmare, compoziția stratului depus reflectă fidel compoziția pulberii de alimentare, în limitele uzuale de variație pentru APS.

În zirconia stabilizată cu 38 wt% $\text{Y}_2\text{O}_3 \approx 25 \text{ mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$, are loc o stabilizare completă a fazei cubice (YSZ „fully stabilized”), cu raportul atomic tipic $\text{Y}/\text{Zr} \approx 0.67$ – exact ce s-a observat în ambele zone (≈ 0.66 – 0.68). În ceea ce privește procentajul de O at% care se află între ~ 65 – 69% , cum era de așteptat pentru un oxid mixt (ZrO_2 – Y_2O_3). Diferențele wt% O între zone sunt normale la EDS pe secțiuni de strat APS, fiind influențate de topografie și geometrii locale ale picăturilor de material ceramic. Pentru elementul Hf pentru procentajul de $\sim 0,9$ – $1,1 \text{ wt}\%$ reprezintă o impuritate naturală asociată cu zirconia tehnică (HfO_2 co-există cu ZrO_2). În concluzie se poate afirma că stratul analizat are o compoziție chimică consistentă cu un YSZ $\sim 25 \text{ mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ ($\approx 38 \text{ wt}\% \text{Y}_2\text{O}_3$), adică zirconia cubică stabilizată complet, conform așteptărilor pentru pulberi cu 38 wt% Y_2O_3 pulverizate APS. Variațiile minore între zonele 1 și 2, tabelul 3.1, sunt normale pentru depunerile APS (heterogenitate de picătură, microsegregări locale) și nu sugerează pierderi semnificative de Y prin volatilizare la depunere.

Figura 3.7, prezintă straturile depuse pe substratul metalic respectiv, substratul ceramic și stratul de ancorare. O întrepătrundere parțială a celor două straturi poate fi observată pe partea dintre stratul de ancorare și stratul ceramic.



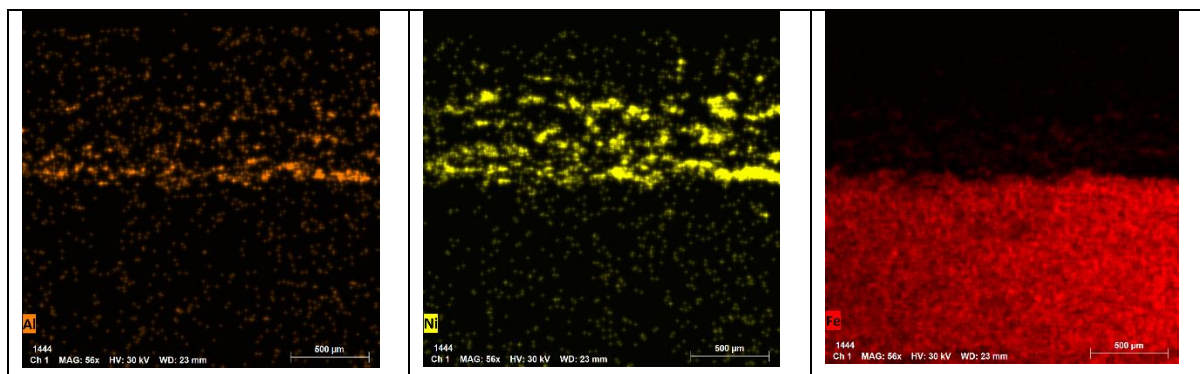


Figura 3.7. Repartiția elementelor chimice pe secțiune transversală pentru un oțel acoperit cu YSZ (38% Y_2O_3).

Chiar dacă este posibil să apară particule netopite sau parțial topite încorporate în stratul ceramic, deoarece gradul de topire depinde de parametrii de pulverizare (temperatura plasmă, distanța de pulverizare, dimensiunea pulberii), nu au fost identificate astfel de zone în acest caz. Din analiza EDS a straturilor ceramice depuse, valorile medii obținute pentru 10 determinări au fost 41,5 % în greutate Zr (cu o eroare a detectorului de aproximativ 1 %), 27,22 % în greutate Y (cu o eroare a detectorului de 0,9 %), 1,03 % Hf (eroare: 0,1 %) și 29,8 % în greutate O (eroare: 3 %), confirmând că depunerea cu plasmă este o tehnică versatilă și bună pentru menținerea stoechiometriei compoziției chimice a pulberilor utilizate ca materie primă.

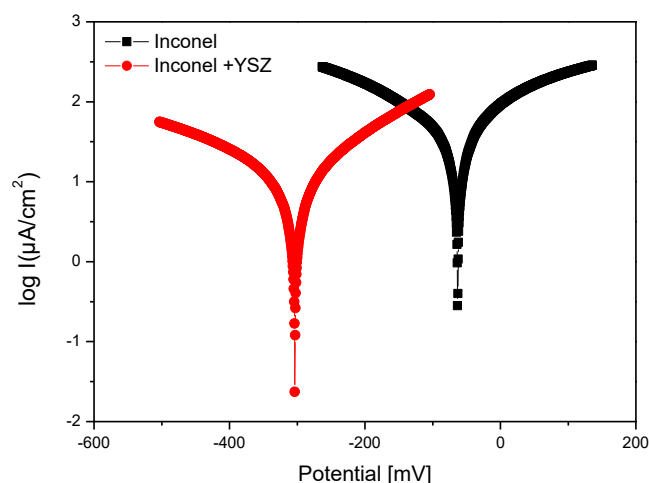
CAPITOLUL 4.

COMPORTAMENTUL ELECTROCHIMIC AL STRATULUI DE YSZ CU CONȚINUT RIDICAT DE Y_2O_3 PE INCONEL

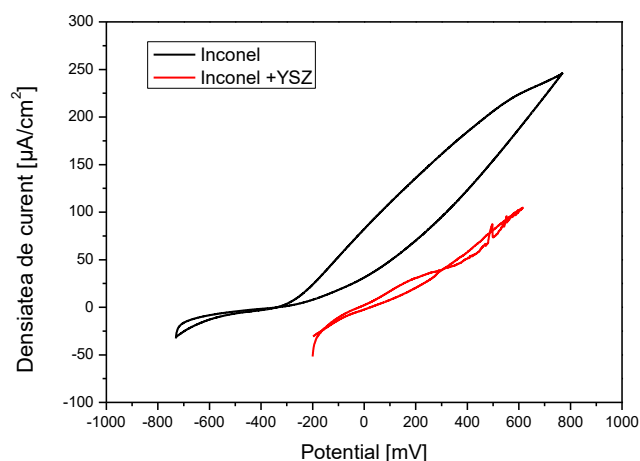
În acest capitol, se evaluează rezistența la coroziune a noilor straturi ceramice depuse prin pulverizare cu plasmă și a căror caracteristică principală este aceea a straturilor ceramice cu stabilitate ridicată la temperaturi ridicate datorită procentului mai mare de Ytria prezent pentru stabilizarea zirconiului.

4.1 Potențiometrie liniară și ciclică

Probele experimentale (Inconel cu suprafață lustruită și Inconel+YSZ cu suprafață lustruită) au fost testate pentru rezistența electrochimică la coroziune prin teste de potențiometrie liniară și ciclică, variațiile acestora fiind prezentate în figura 4.1, într-o soluție electrolitică de acid sulfuric cu pH egal cu 2.



a)



(b)

Figura 4.1 Diagrame Tafel (a) și ciclice (b) ale Inconel și Inconel+YSZ după testul de electrocoroziune

Pentru potențiometria liniară, parametri electrochimici au fost calculați utilizând extrapolarea Tafel pe baza standardului ASTM G-102. Figura 4.1 (a) prezintă reprezentarea Tafel pentru proba de Inconel și pentru proba de Inconel acoperită cu YSZ, iar tabelul 4.1 prezintă principalii parametri extrași în timpul experimentelor (au fost efectuate trei determinări pe probe cu aceleași dimensiuni ale suprafețelor expuse).

4.2 Spectroscopie de electroimpedanță (EIS)

Variațiile Nyquist și Bode ale substratului inițial (Inconel 718 neacoperit) se bazează pe o constantă de timp, în timp ce pentru materialul acoperit cu ceramică vor fi realizate două constante de timp. Două circuite electrice - EC (echivalente), Figura 4.2, pe baza explicațiilor menționate și a numărului de constante de timp din diagramele Nyquist și Bode din Figura 4.2, sunt propuse pentru studiile de coroziune ale probelor.

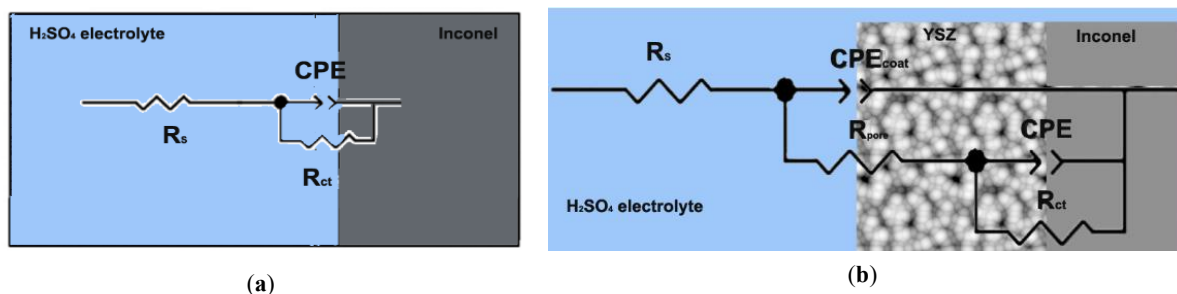
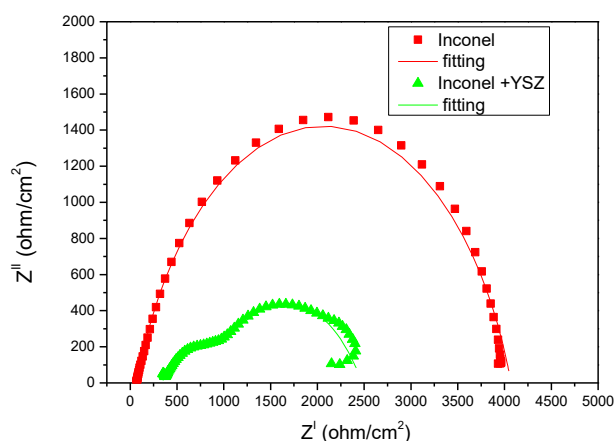
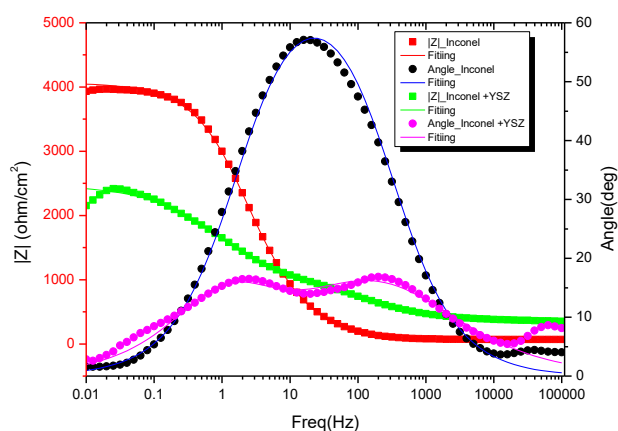


Figura 4.2 Circuite de potrivire pentru (a) Inconel și (b) Inconel+YSZ (alese din circuitele posibile din baza de date a software-ului EIS cu cel mai mare scor de potrivire cu rezultatele experimentale)

În figura 4.2 (a) este circuitul echivalent de corespondență al experimentului (sistem electrochimic) între Inconel (substrat) și soluție acidă (electrolit) au fost: R_s : o rezistență compensată între electrozii de lucru și de referință, R_{ct} : este o rezistență atribuită transferului de sarcină în stratul dublu electric (EDL) la interfața dintre substrat și soluție, CPE_{dl} este un element de fază constantă a stratului dublu în locul capacității întâlni în circuitele electrice.



(a)



(b)

Figura 4.3 Diagramele Nyquist în (a) și diagramele Bode în (b) ale probei Inconel și Inconel+YSZ

CAPITOLUL 5

COMPORTAMENTUL LA ȘOCURI TERMICE A ACOPERIRILOR CERAMICE

5.1 Analiza variațiilor de temperatură asupra comportamentului acoperirilor ceramice

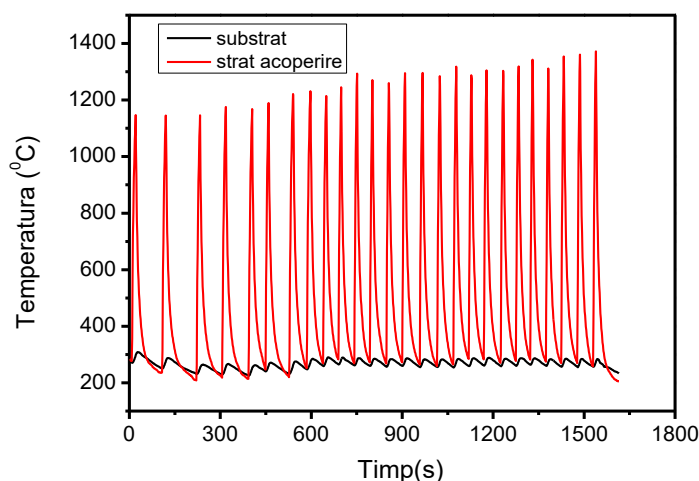
Au fost efectuate teste de rezistență la șocuri termice pe eșantioane metalice cu acoperiri ceramice. Probele au fost poziționate pe un suport metalic răcit continuu cu apă pentru a evita supraîncălzirea accidentală. Rezistența acoperirilor ceramice la teste de șoc cu temperaturi de până la 1500 °C se datorează în principal stabilității structurale ridicate a acoperirii ceramice (YSZ 38 mol% Y₂O₃). La 38 % Y₂O₃, YSZ este complet cubic, astfel încât nu suferă transformări de fază de la tetragonal la monoclinic (care cauzează adesea microfisuri în YSZ convențional).

Tabelul 5.1 Observații în timpul experimentelor de șoc termic

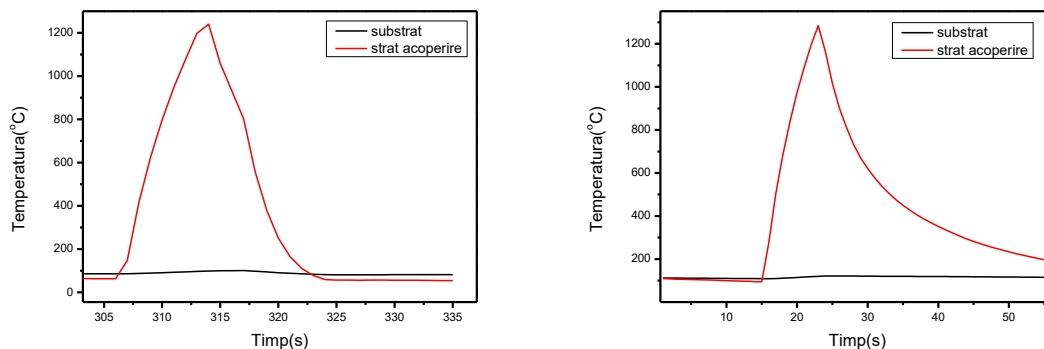
Temperatura	Număr de cicluri	Cu răcire forțată (aer comprimat)	Observații optice de suprafață	Alte observații
1000 °C	50	Nu	nicio modificare	eliminarea unor vapori a fost observată în intervalul 400-550 C pentru primul ciclu de încălzire
1050 °C	50	Nu	nicio modificare	nu au fost observate modificări de culoare ale stratului
1100 °C	100	Nu	nicio modificare	nu au fost observate modificări de culoare ale stratului și nu s-au exfoliat zone din acoperirea ceramică
1150 °C	50	Da	nicio modificare	nu au fost observate modificări de culoare ale stratului
1200 °C	100	Nu	nicio modificare	nu au fost observate modificări de culoare ale stratului și nu s-au exfoliat zone din acoperirea ceramică
1250 °C	50	Da	nicio modificare	nu au fost observate modificări de culoare ale stratului și nu s-au desprins părți
1300 °C	100	Nu	nicio modificare	nu au fost observate modificări de culoare ale stratului

1350 °C	50	Da	nicio modificare	nu au fost observate modificări de culoare ale stratului și nu s-au desprins părți
1400 °C	100	Nu	nicio modificare	nu au fost observate modificări de culoare ale stratului
1450 °C	50	Da	nicio modificare	nu au fost observate modificări de culoare ale stratului și nu s-au exfoliat zone din acoperirea ceramică
1500 °C	100	Nu	Nicio modificare semnificativă	O mică schimbare a culorii
Peste 1500 °C	>10	Da	schimbarea culorii, mai întâi spre galben și apoi spre brun-roșcat	Apariția fisurilor, exfoliere, topirea substratului metalic, fum gros gri spre negru apărut timp de 1-2 secunde

Fără transformare de fază, stratul ceramic are o rezistență termică și mecanică îmbunătățită la solicitările termice (Jiang, 2025). Compoziția cubică și o conductivitate termică scăzută înseamnă un gradient termic mic de-a lungul grosimii, ceea ce duce la reducerea tensiunilor în strat și la un comportament elastic mai uniform. Deoarece acoperirea a fost aplicată printr-o metodă eficientă (APS - Atmospheric Plasma Spray with anchor and blast coat) cu rugozitate optimă la interfață și lipsa oxidării interfeței au fost factori care au împiedicat delaminarea acoperirii ceramice (Zhao, 2014). Lucrul cu un strat ceramic subțire (0,15 mm) poate părea un dezavantaj, dar o grosime mai mică înseamnă mai puțină energie stocată, ceea ce înseamnă tensiuni mai mici și mai puține fisuri radiale sau de grosime.



(a)



(b)

Figura 5.1 Variația temperaturii pentru un oțel acoperit cu ceramică (depus prin pulverizare cu plasmă) supus încălzirii repetate ca șoc termic (baza este oțelul și partea superioară este acoperită cu YSZ) (a) cicluri de încălzire-răcire între 1100-1400 °C și (b) detalii ale diferitelor rate de răcire

5.2 Caracterizarea structural și chimică a acoperirii ceramice după testele de rezistență la șoc termic

Analiza imaginii 3D a suprafeței supuse șocului termic arată prezența unei zone plate și a unei zone rugoase, figura 5.4. O zonă relativ netedă, ușor ondulată, poate fi observată în stânga și în centru, indicând faptul că stratul ceramic a rămas parțial intact sau a fost topit/alungit. Partea superioară dreaptă (albă și înaltă): este o regiune cu proeminențe foarte înalte care indică exfolierea completă a stratului ceramic, formarea de oxizi groși și voluminoși sau ridicări topografice prin reacții la temperaturi foarte ridicate, cu posibilă oxidare sau spumare metalică la temperaturi extreme ($> 2\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$). Scara arată $900\text{ }\mu\text{m}$, ceea ce înseamnă că variațiile de înălțime sunt semnificative. Zona albă are un relief de ordinul zecilor sau sutelor de micrometri în raport cu planul. În concluzie, imaginea 3D confirmă, de asemenea, că proba a fost supusă unui șoc termic extrem, ceea ce a dus la exfolierea locală completă și la apariția unor zone cu relief dur, cauzate probabil de: oxidare internă, interacțiuni chimice între stratul ceramic, stratul de ancorare și substrat, expansiune diferențială rapidă care a dus la delaminare și spumare locală.

Se disting fisuri largi, conturate, care traversează regiuni mari ale stratului ceramic (vizibile în zona centrală din stânga). Unele fisuri apar ramificate sau bifurcate, ceea ce este tipic pentru: solicitări cu tensiuni termice acumulate, variații rapide de temperatură între cicluri. Aceste macro-crăpături sunt un semn clar de deformare incompatibilă între straturi și de relaxare bruscă a tensiunilor interne și pot conduce la canale preferențiale pentru oxidarea și exfolierea ulterioară (Zhang, 2017). Micro-crăpăturile (sub-rezoluție optică directă, microscopie electronică SEM și analiză EDS cu cartografiere) apar în zonele cu migrație

chimică a elementelor (Ni, Fe în stratul ceramic) și în zonele cu oxidare severă, acestea permițând oxigenului și metalelor să pătrundă (Shi, 2020). Fisurile apar la suprafață fie ca fisuri intergranulare sau subterane în YSZ, fie ca microfisuri cu propagare lentă, internă sau accelerată prin cicluri termice în zona de testare.

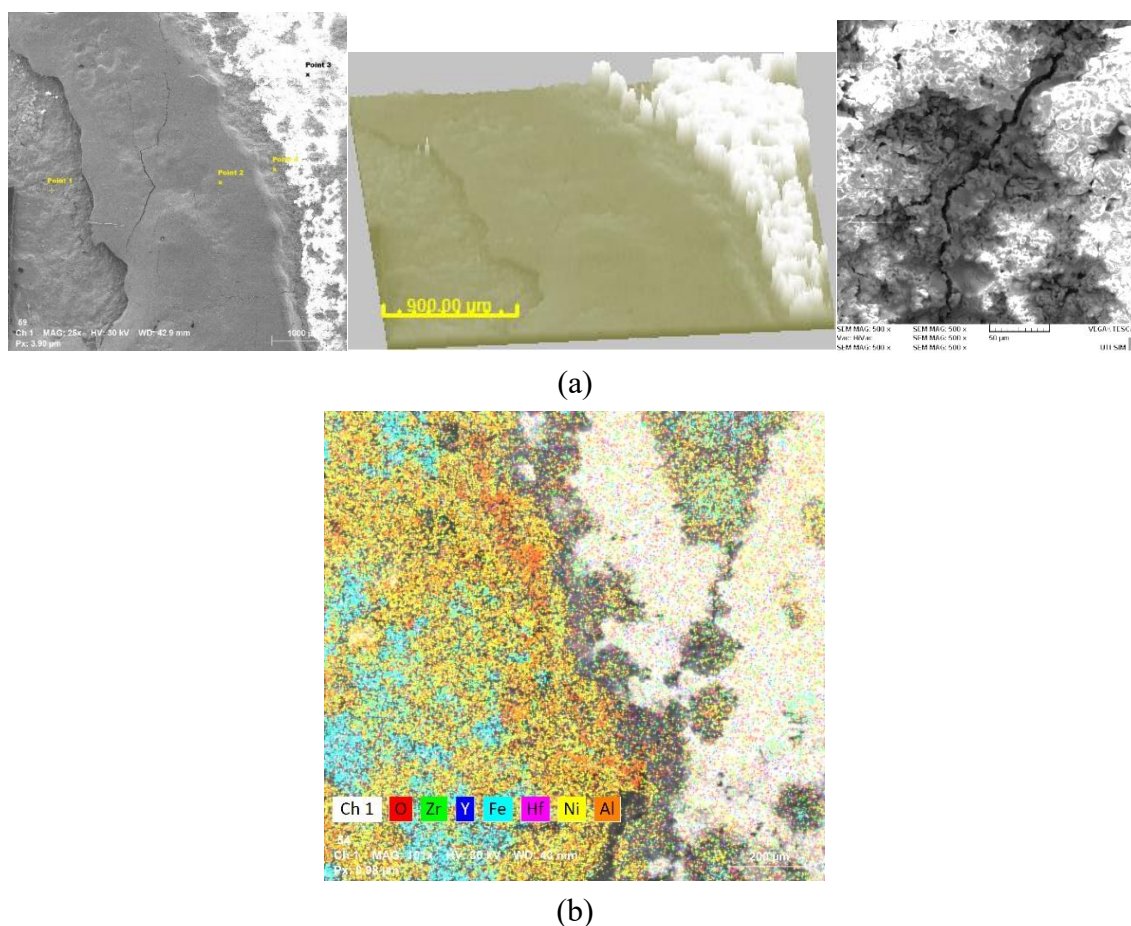


Figura 5.4 Imagini SEM ale suprafeței după cedarea stratului de acoperire în (a) și distribuția elementelor în (b)

Pe baza imaginii de analiză chimică (EDS pe SEM), interpretarea stratificării și migrării elementelor în urma șocului termic este următoarea: zona din centrul stâng al imaginii de distribuție a elementelor (zona intens colorată cu Zr, Y, O) este zona în care stratul ceramic YSZ este încă prezent, cu o prezență dominantă de: Zr (verde), Y (albastru închis), O (roșu) uneori și Hf (roz-violet), o impuritate frecventă în ZrO_2 tehnic.

Se pot observa numai linii XRD corespunzătoare structurii cubice a zirconiului complet stabilizat cu ytriu, 225: Grupul spațial Fm-3m, pentru ambele probe. Nu au fost observate linii de difracție Hf, Y_2O_3 și ZrO_2 monoclinic sau tetragonal, nici înainte, nici după șocul termic, ceea ce înseamnă că stabilitatea de fază a acoperirilor nu a fost compromisă de condițiile de șoc termic.

Parametrii XRD sunt prezentați în tabelul 5.3. Pentru determinarea structurii prin rafinare Rietveld a fost utilizat fișierul de informații cristalografice al cardului DB - 04-028-8412 $\text{Y}_{0.39}\text{Zr}_{0.61}\text{O}_{1.805}$, care corespunde unei compoziții în % în greutate de 24,23% O₂, 29,09% Y și 46,68% Zr.

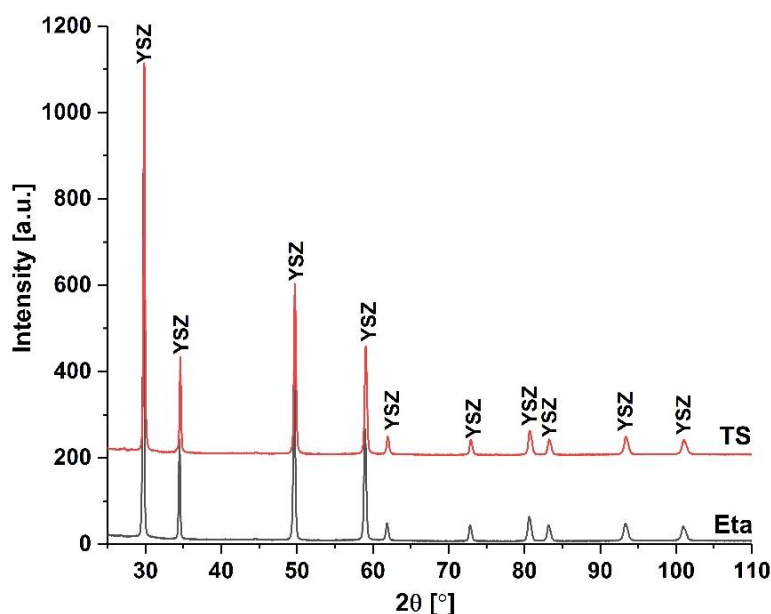


Figura 5.5 Diagrame XRD ale acoperirilor (înainte și după șocuri termice)

Tabelul 5.3 Rezultatele XRD ale parametrilor acoperirilor

Proba	Faze cristalografice	Parametrii de rețea $\pm$ SD [Å]	Dimensiunea cristalitelor $\pm$ SD [nm]	Deformare [%]
Eta	$\text{Y}_{0.39}\text{Zr}_{0.61}\text{O}_{1.805}$	$5,1855 \pm 0,0002$	$42,8 \pm 4,7$	$0,180 \pm 0,030$
TS	$\text{Y}_{0.39}\text{Zr}_{0.61}\text{O}_{1.805}$	$5,1870 \pm 0,0002$	$46,2 \pm 3,5$	$0,178 \pm 0,160$

SD: deviația standard

Singura diferență dintre cele două probe este o ușoară creștere a parametrului de rețea, care poate fi atribuită tensiunilor rezultate din condițiile de șoc termic rapid de încălzire-răcire (Alshahrani, 2023).

Straturile ceramice depuse prin pulverizare cu jet de plasmă au fost investigate cu microscopul de forță atomică pentru determinarea rugozității suprafețelor acoperirilor ceramice. Din imaginile scanate pe suprafață s-au evaluat parametrii: R_a și R_q care sunt parametri de rugozitate liniară (2D), adică derivați dintr-un profil al suprafeței (o singură linie de măsurare), spre deosebire de S_a și S_q , care sunt definiți pe o arie (3D). Au fost realizate

determinări și pe suprafață: S_a (Average Roughness – aritmetică a rugozității) ce reprezintă media aritmetică a valorilor absolute ale abaterilor de la planul mediu al suprafeței pe întreaga arie măsurată fiind este echivalentul bidimensional al parametrului R_a (rugozitate medie) din profilometrie și oferă o măsură globală a cât de "netedă" sau "aspră" este suprafața, dar nu ia în calcul variațiile mari/localizate. Pentru R_a s-au determinat valori în intervalul 30-35 nm (au fost realizate 25 de determinări) iar R_q a variat între 40 și 45 nm. După testele de rezistență la șoc termic valorile au fost mai reduse pentru R_a respective 25 nm și R_q 32.5 nm. Principalele valori medii pentru S_a determinate au fost de 101.5 nm pe proba inițială și de aproximativ 100 nm pe suprafața probei după șoc termic. Valorile sunt apropiate de cele prezentate în literatură de specialitate (Thome, 2003; Žalga 2011).

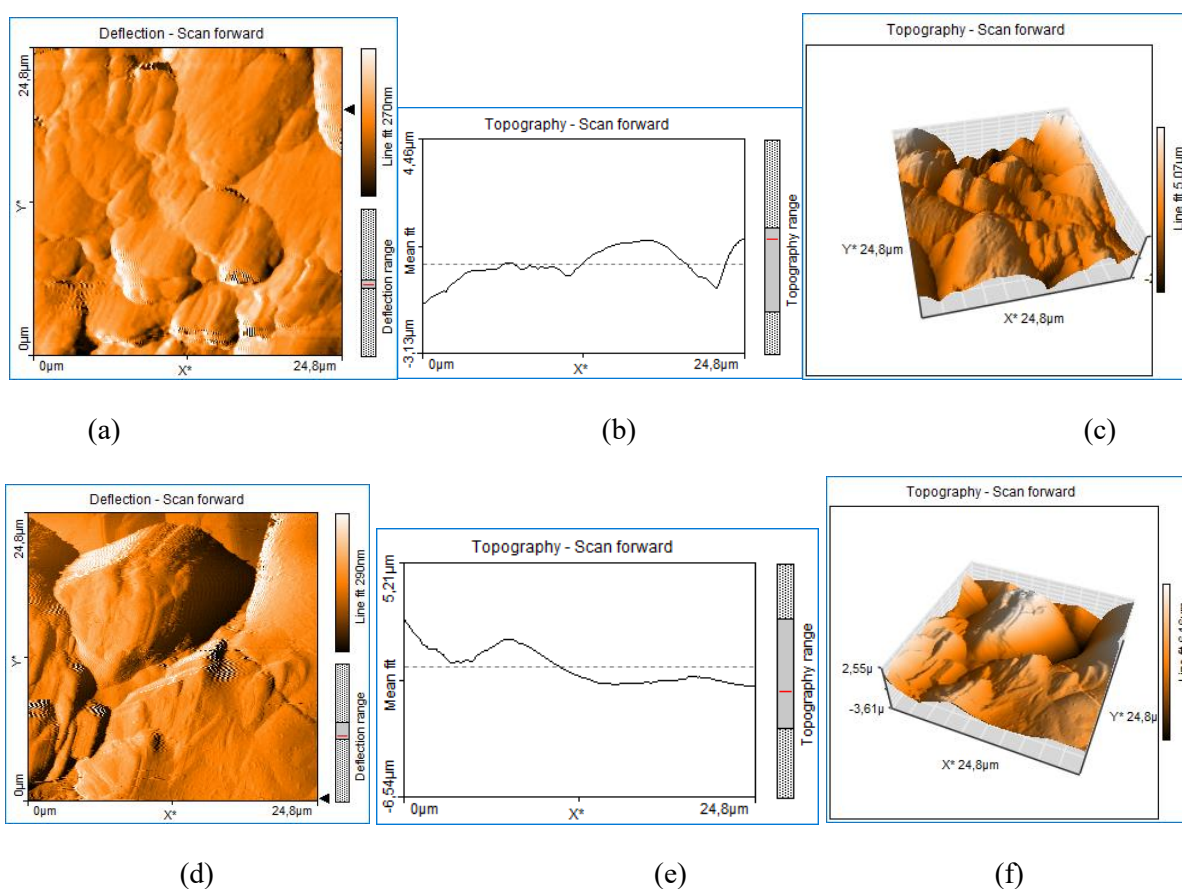


Figura 5.6 Rezultate obținute din analiza AFM a acoperirilor ceramice (a) starea suprafeței 2D a stratului de YSZ, (b) topografia suprafeței, (c) imagine 3D a acoperii de YSZ toate înainte de testele de șoc termic iar în (d), (e) și (f) sunt prezentate aceleași rezultate dar după testele de șoc termic

Aspectul vizual și morfologic (din imaginile AFM, figura 5.6) arată că înainte de șocurile termice suprafața prezintă o topografie mai neregulată, cu asperități mai evidente și vârfuri bine conturate; figura 5.6 (a) și (c), rugozitatea locală este mai mare, iar contrastul dintre zonele ridicate și cele joase este accentuat. După șoc termic, figura 5.6 (d) și (f) suprafața

apare mai „netezită”, cu o reducere a diferențelor de înălțime dintre asperități, topografia este mai uniformă, ceea ce indică fie o ușoară rearanjare a particulelor la suprafață, fie un efect de relaxare a tensiunilor după ciclurile termice. Reducerea rugozității liniare, după șocurile termice, sugerează o anumită stabilitate și rezistență a stratului ceramic, fără apariția unor deteriorări majore (fisuri, exfolieri). valorile 3D au rămas aproape constante, ceea ce indică faptul că, pe ansamblu, suprafața nu și-a modificat semnificativ structura globală. Modificările vizibile sunt mai degrabă la nivel local (2D), unde asperitățile au fost ușor reduse.

CAPITOLUL 6.

PROPRIETĂȚILE MECANICE ALE ACOPERIRILOR CERAMICE

6.1 Analiza proprietăților mecanice a acoperirilor ceramice

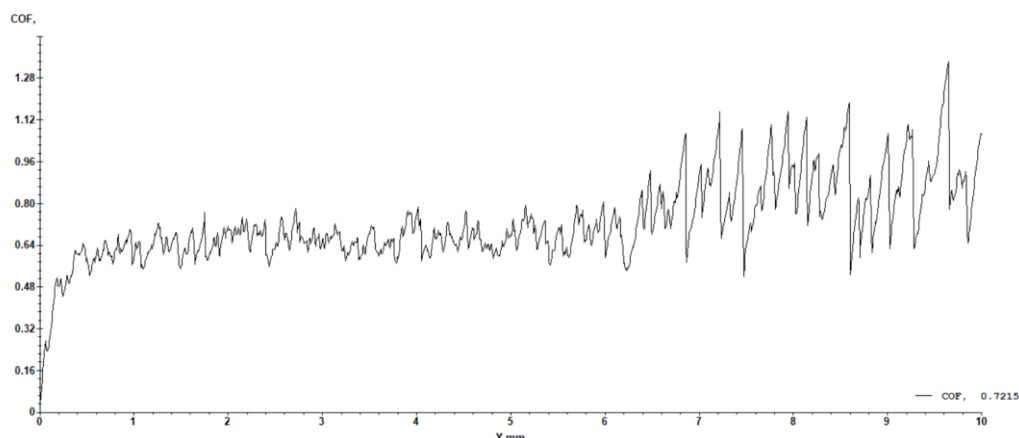
Forțele motrice pentru cedarea sistemului strat de acoperire-substrat în testul de zgâriere sunt o combinație de tensiuni de indentare elasto-plastice, tensiuni de frecare și tensiuni interne reziduale prezente în strat (de obicei ca urmare a procesului de depunere) (Lutcanu, 2019, Lutcanu, 2022). Atunci când se efectuează un test de zgâriere cu sarcină progresivă, se poate observa o serie de defecțiuni consecutive ale stratului de acoperire. Pe măsură ce sarcina crește, evenimentul final corespunde de obicei exfolierii totale. Sarcina critică depinde de mai mulți parametri; unii sunt intrinseci testului în sine, în timp ce alții sunt extrinseci combinației strat de acoperire-substrat.

Așa cum se observă în figura 6.1(a), s-a observat o variație substanțială și instabilă a coeficientului de frecare de-a lungul unei deplasări de 10 mm sub o sarcină de 15 N. Această oscilație poate fi atribuită aderenței inadecvate a stratului ceramic la substratul metalic, rezultată din absența unui strat de ancorare. Fluctuațiile bruște ale COF (coeficient de frecare) indică procese de exfoliere la scară micrometrică, exfolierea parțială a stratului și posibila expunere locală a substratului. În plus, frecarea intermitentă are potențialul de a genera o uzură neuniformă, reducând astfel fiabilitatea stratului protector.

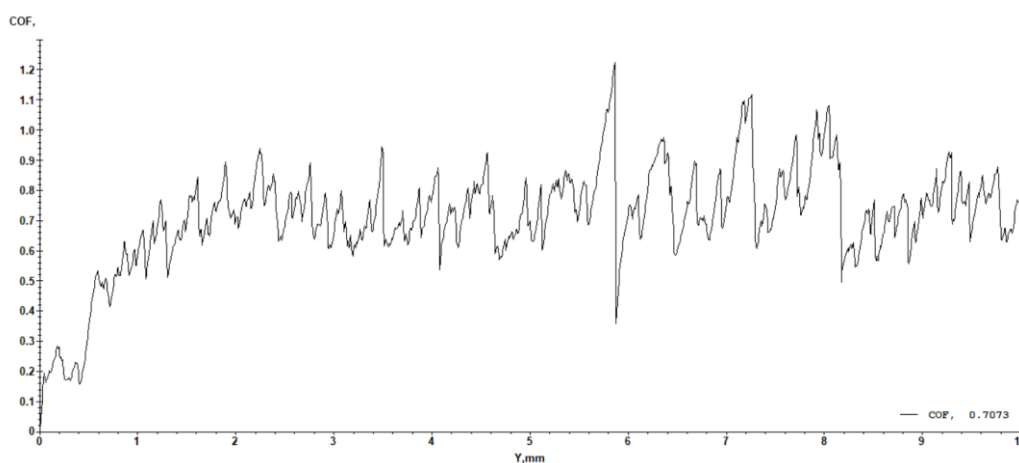
Forța tangențială este cel mai frecvent semnal de forță înregistrat. Aceasta poate fi corelată cu punctele de deteriorare a zgârieturilor și utilizată pentru recalcularea coeficientului de frecare măsurat (COF). COF este definit ca raportul dintre forța tangențială (F_t) și forța normală (F_n).

În diagrama aferentă a probei lipsite de strat de ancorare, se observă o creștere bruscă și neregulată a COF după o anumită distanță. Perforarea stratului ceramic are loc în regiunea în care COF prezintă o creștere substanțială sau o fluctuație bruscă, indicând expunerea substratului de oțel și o modificare a comportamentului tribologic. Perforarea estimată are loc

în intervalul de 5-6 mm, cu punctul estimat a fi în jurul valorii de 5,5 mm, unde se observă o tranziție vizibilă în curba COF. Distribuția elementelor pe suprafața acoperită și zgâriată, figura 6.1(a) a fost, de asemenea, prezentată pentru a confirma acest comportament. În această figură, se observă că substratul cu conținut mare de fier apare în mijlocul zgârieturii.



(a)



(b)

Figura 6.1. Variația COF a probei acoperite cu oțel (a) fără și (b) cu un strat de legătură.

Așa cum se observă din figura 6.1(b), graficul coeficientului de frecare are o evoluție semnificativ mai stabilă și uniformă, prezentând valori relativ constante pe întreaga lungime a testului. Această stabilitate indică aderența puternică dintre stratul ceramic și substratul de oțel, asigurând astfel o distribuție uniformă a sarcinii și o rezistență sporită la exfoliere (Kulyk, 2022; Zhang, 2024). Stratul metalic de ancorare funcționează ca o tranziție mecanică și termică, reducând astfel concentrațiile de stres și îmbunătățind comportamentul tribologic general. Curba este mai uniformă în comparație cu eșantionul (a), însă se observă o ușoară modificare a pantei COF în regiunea de ~7-8 mm. Această modificare ușoară, dar continuă, poate însemna străpungerea stratului ceramic și contactul ulterior cu stratul metalic de ancorare. Având în vedere proprietățile intermediare ale stratului de ancorare, care prezintă o tranziție între cele ale ceramicii și cele ale oțelului, COF nu suferă o variație bruscă, ci mai degrabă o tranziție

lină. S-a observat, din imaginile optice ale suprafeței, figura 2.8, că ambele straturi ceramice au fost străpunse, cel fără strat de legătură până la substratul din oțel iar cel cu strat de legătură până la stratul de legătură, acesta nefiind în continuare pătruns până la substratul de oțel.

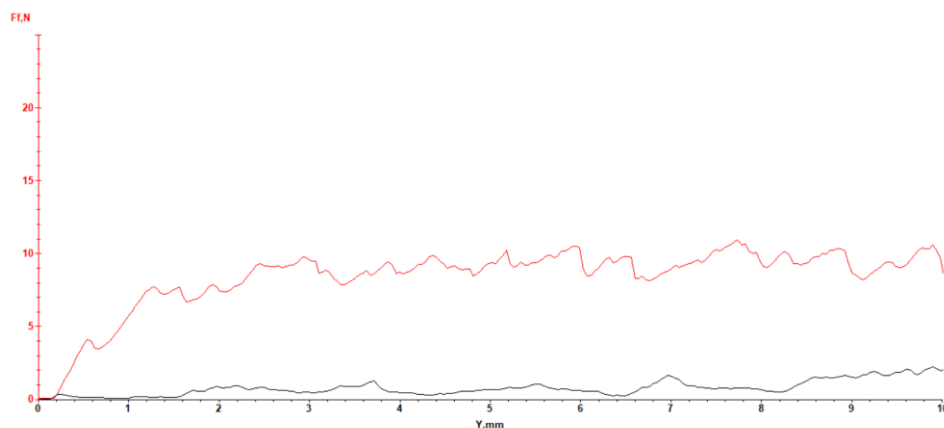


Figura 6.2 Variația forței de frecare la zgârierea unui strat ceramic de YSZ cu roșu cu o forță constantă de 15N iar cu negru cu o forță liniară (fără strat de legătură)

Se observă că pentru încărcarea constantă (15 N, curba roșie din figura 6.2) pentru stratul ceramic depus fără strat de legătură că frecarea tinde să aibă un platou inițial urmat de oscilații/creșteri bruște odată cu inițierea fisurilor și evacuarea fragmentelor de material. La străpungerea stratului ceramic în oțel, se așteaptă o schimbare bruscă a nivelului și a zgomotului frecării (contact ceramic cu metal), cu un posibil vârf și/sau variabilitate accentuată. Pentru proba cu strat de legătură curba este de obicei mai stabilă până la străpungere; când se ajunge în stratul de legătură (metalic, mai conform), variația frecării se modifică mai ușor decât în cazul intrării directe în oțel. Această tranziție mai „graduală” sugerează rolul de tampon al stratului de legătură.

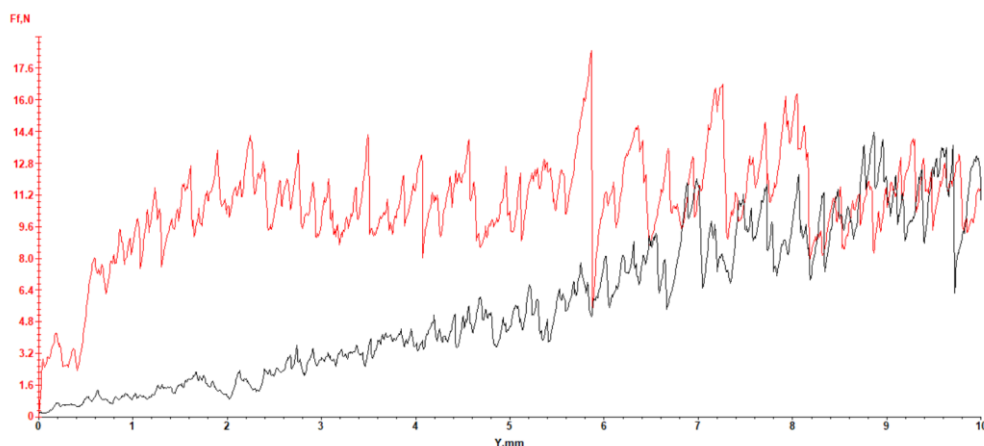


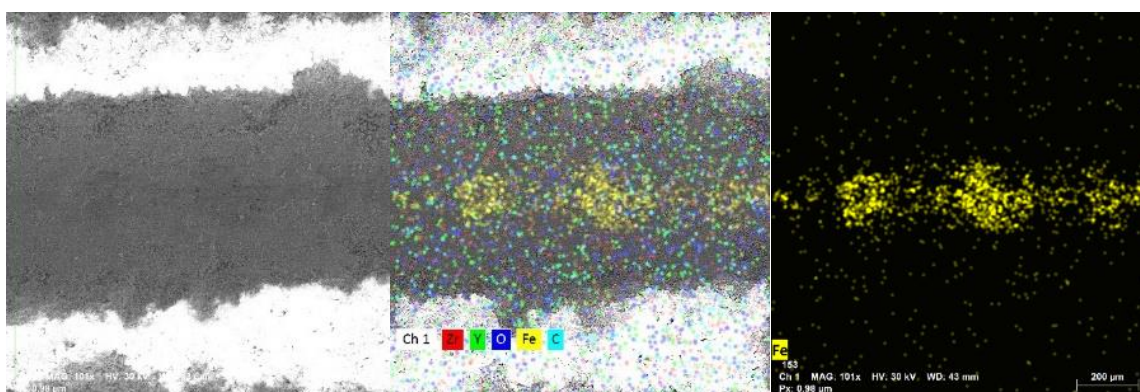
Figura 6.3 Variația forței de frecare la zgârierea unui strat ceramic de YSZ cu roșu cu o forță constantă de 15N iar cu negru cu o forță liniară (cu strat de legătură)

S-a observat că la încărcarea liniară (curba neagră) există o creștere treptată a forței de frecare (de regulă aproape proporțională) până la pragurile critice (fisurare/coeziune, delaminare). Pentru stratul fără strat de legătură apar schimbări de pantă (puncta de variație) și oscilații mai clare la atingerea substratului de oțel (tranziție severă ceramic către materialul metallic). În cazul probei cu strat de legătură se observă tipic schimbări de pantă la atingerea stratului de legătură dar fără o trecere bruscă către oțel; răspunsul rămâne mai controlat, iar zgomotul (fluctuațiile) tinând să fie mai mic după tranziție, comparativ cu cazul fără strat de legătură. În concluzie încărcarea constantă evidențiază stabilitatea tribologică la o presiune dată; încărcarea liniară scoate în evidență pragurile (L_c) prin pante/oscilații și modulul de tranziție între materiale.

Alura curbelor sugerează că proba fără strat de legătură are fluctuații mai mari și o tranziție mai abruptă la străpungere (către oțel), în timp ce proba cu strat de legătură prezintă o tranziție mai lină și un răspuns mai stabil după pătrunderea acoperirii ceramice și contactul cu stratul de legătură.

Pentru acoperirea ceramică fără stratul de legătură se poate presupune că există o forță de frecare mai scăzută în regimurile pur ceramice (în lipsa interacțiunii cu metalul), datorită durității/fragilității ridicate. Un dezavantaj al acestei probe este dat de tranziția severă la străpungerea stratului ceramic (intrarea în oțel) apărând un vârf de frecare ce reprezintă un risc mai mare de deteriorare rapidă a substratului. De asemenea se poate aprecia că acest strat are o tendință mai ridicată de exfoliere la solicitările mecanice și de impact (observat și în analizele tale anterioare).

Pentru proba cu strat de legătură se observă o tranziție mai blândă la străpungerea acoperirii ceramice și atingerea stratului de legătură și o stabilitate mai bună a frecării după străpungere. Stratul de legătură are și un rol suplimentar de protejare a substratului de oțel deoarece în testele de zgâriere nu s-a ajuns la substrat (integritate superioară la aceleași condiții).



(a)

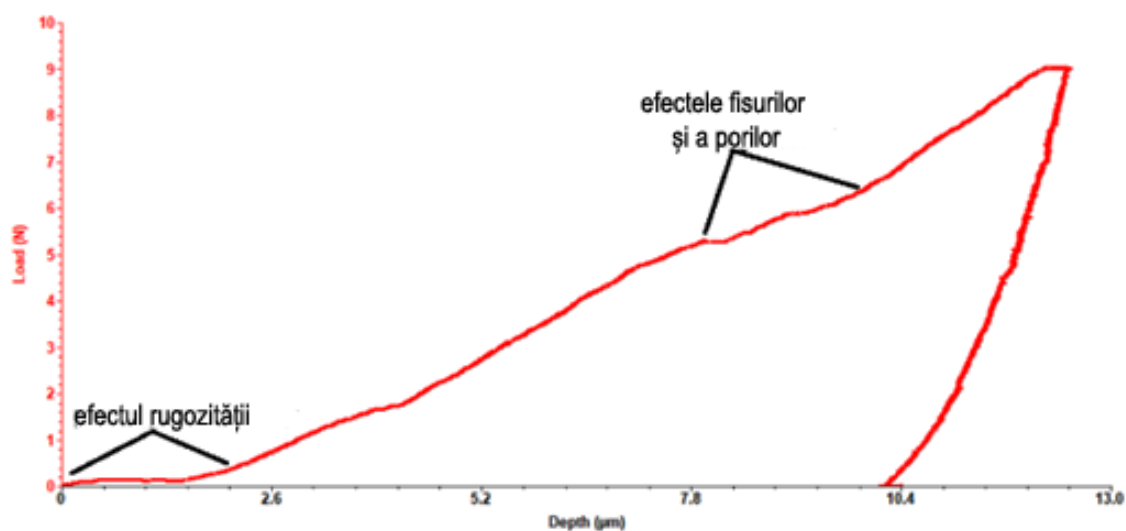
Absența unui strat de legătură (bond coat) între substratul metalic și stratul de YSZ face ca interfața să fie mai fragilă și predispusă la exfoliere, figura 6.5 (a). În zona urmei de zgâriere se observă zone unde stratul ceramic se desprinde local, ceea ce indică o aderență redusă la substrat. Sub acțiunea încărcării mecanice de zgâriere apar fisuri transversale și micro-fisuri radiale în stratul de YSZ, ceea ce arată fragilitatea tipică ceramicelor. Fisurile se propagă relativ rapid prin grosimea stratului, confirmând comportamentul casant și lipsa unui mecanism eficient de disipare a tensiunilor. Analiza elementală de-a lungul urmei, figura 6.5, arată scăderea concentrației de Zr și Y (caracteristice stratului ceramic) până la dispariție, iar apariția Fe și a elementelor caracteristice substratului (Fe, C) confirmă atingerea oțelului de bază. Acest lucru sugerează că stratul a fost penetrat complet în zona centrală a urmei de zgâriere, figura 6.5 (b).

6.2 Analiza influenței șocurilor termice asupra proprietăților mecanice a acoperirilor ceramice

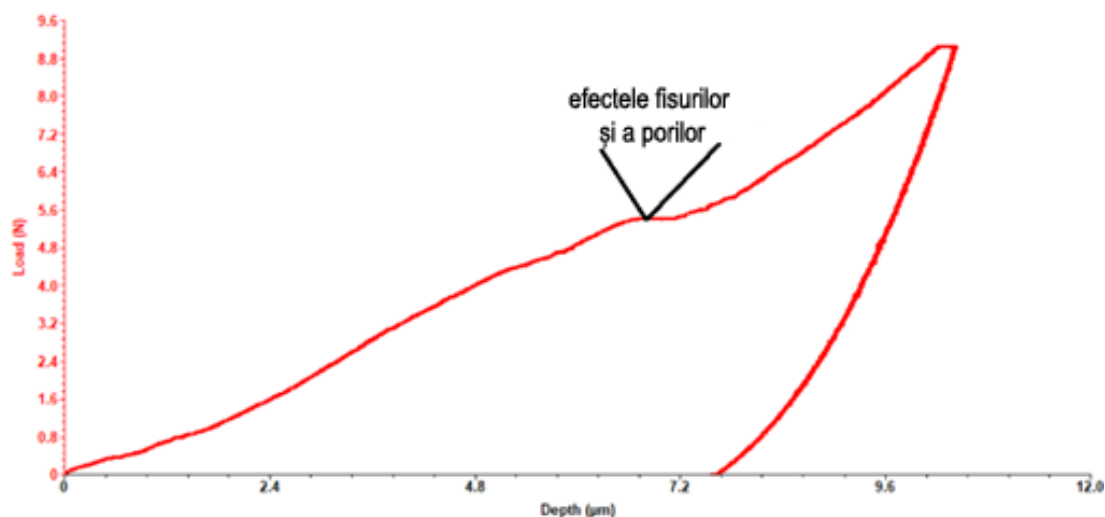
Indentarea instrumentală oferă măsurători fiabile și specifice proprietăților mecanice ale acoperirii, în special pentru straturile ceramice cu o grosime de aproximativ 150 μm , atât timp cât sarcina aplicată nu induce influența substratului. Sarcinile moderate în intervalul 1-10 N sunt adecvate pentru astfel de evaluări, cu condiția ca adâncimea adânciturii să rămână sub 10-20% din grosimea totală a stratului de acoperire pentru a asigura validitatea măsurătorilor. În acest studiu, a fost selectată o sarcină de 10 N, rezultând adâncimi de penetrare cuprinse între 5,76 μm și 14 μm , în funcție de faptul dacă straturile au fost sau nu supuse unui șoc termic. Aceste condiții confirmă caracterul adecvat al protocolului de testare pentru evaluarea răspunsului mecanic al stratului ceramic independent de substrat.

Atunci când sunt prezente defecte în zona crestată, curbele sarcină-profunditate prezintă în mod clar anomalii (Fig. 6.7) care depind de obicei de scara de măsurare, rugozitatea suprafeței, natura materialului testat și porozitatea acestuia (Łatka, 2013).

S-au efectuat cinci teste de indentare pe fiecare probă (cu și fără cicluri de șoc termic) și s-au obținut valori de ~48 GPa pentru probele acoperite cu ceramică YSZ și ~41,5 GPa pentru cele supuse la 100 de șocuri termice la 1500 °C (o reducere de ~16% a modulului elastic mediu) pentru modulul de indentare. Scăderea valorii modulului de indentare E se poate datora microfisurilor interne (subcritice), deoarece ciclurile termice induc tensiuni termice repetate din cauza spațiului de dilatare dintre stratul ceramic și substratul metalic și duc la formarea de microfisuri care nu pot fi detectate direct vizual și care reduc rigiditatea globală, nu distrug stratul, dar afectează transmiterea elastică a tensiunilor în material.



(a)



(b)

Figura 6.7 Curbe sarcină-profunditate obținute pentru sarcina maximă aplicată (10N) care arată influența rugozității suprafeței (a) fără și (b) cu sarcină de șocuri termice (1500 °C/100 cicluri).

De asemenea, o altă cauză care poate contribui la această reducere este relaxarea tensiunilor interne și redistribuirea defectelor, deoarece stratul YSZ poate suferi modificări ușoare în configurația defectelor (vacanțe de oxigen, rearanjări locale) sub efectul ciclurilor la temperaturi ridicate, ceea ce va reduce ușor legăturile active ale rețelei, ceea ce scade modulul elastic (Mao, 2015). La temperaturi mai ridicate de 1500 °C, zonele slab densificate pot deveni poroase sau pot dezvolta interfețe fragile și chiar și un procent mic de porozitate suplimentară are un impact major asupra modulului elastic (exponențial mai sensibil decât duritatea). La interfața dintre substratul metalic și straturile respective de acoperire de lipire poate avea loc o posibilă migrare a oxigenului sau interacțiuni cu substratul metalic (de exemplu, oxidare

internă, reacții marginale), aceste fenomene reducând continuitatea acoperirii sau pot forma faze secundare locale moi (He, 2017).

CAPITOLUL 7.

CONCLUZII GENERALE, CONTRIBUȚIILE AUTORULUI ȘI PERSPECTIVELE LUCRĂRII

Concluziile generale sunt organizate pe principale etape ale tezei de doctorat:

1. Obținerea acoperirilor : au fost obținute acoperiri ceramice din ZrO_2 stabilizată cu un procent ridicat de Y_2O_3 (38 wt%) prin pulverizare cu jet de plasmă (APS), depuse pe două tipuri de substrat: oțel carbon respectiv Inconel 718. Pentru ambele substraturi s-a utilizat un strat de legătură pe bază de NiAl, care a asigurat o bună aderență a stratului ceramic la substrat.

2. Caracterizarea structurală și chimică: spectrele EDS au confirmat prezența elementelor O, Y, Zr și a impurității minore Hf, corespunzând compoziției pulberii inițiale YSZ ($\sim 25 \text{ mol\% } \text{Y}_2\text{O}_3 \approx 38 \text{ wt\% } \text{Y}_2\text{O}_3$).

Stratul ceramic prezintă o structură cubică stabilizată complet, cu distribuție uniformă a Y și Zr și omogenitate chimică bună.

Imaginile SEM au arătat o porozitate scăzută, 1,8–5 %, caracteristică unor depuneri dense și de calitate.

Nu au fost identificate segregări majore sau pierderi de Y prin volatilizare; variabilitatea locală observată este tipică pentru tehnologia APS.

3. Rezistența la coroziune: în soluție acidă, acoperirile pe substrat de Inconel au prezentat o rezistență la coroziune de 6,8 ori mai bună (valoare i_{corr} mai mică) comparativ cu substratul neacoperit.

Stratul ceramic YSZ are rol de barieră inertă, reducând contactul electrolitului cu stratul de legătură și substratul.

Analizele electrochimice nu au evidențiat fisuri, gropi sau compuși de coroziune pe probele acoperite, ceea ce confirmă protecția oferită.

4. Proprietăți funcționale (șocuri termice): stratul ceramic YSZ (38 wt% Y_2O_3) a rămas structural stabil și cubic până la temperaturi de 1500 °C, suportând până la 100 de cicluri de încălzire/răcire fără fisuri majore sau exfolieri.

Analizele XRD au confirmat păstrarea fazei cubice (Fm-3m), cu parametru de rețea crescut ușor de la 5.1855 Å la 5.1870 Å și dimensiunea cristalitelor de la 42,8 nm la 46,2 nm.

În regim de șoc termic: suprafața ceramică s-a încălzit cu $\sim 287,5 \text{ }^\circ\text{C/s}$ și s-a răcit cu $\sim 32^\circ\text{C/s}$, în timp ce substratul a avut rate mult mai mici (încălzire $\sim 4 \text{ }^\circ\text{C/s}$, răcire $\sim 2 \text{ }^\circ\text{C/s}$).

Stratul ceramic a redus temperatura substratului cu peste 1000 °C (de la ~1300 °C la doar ~260 °C).

Rezistența termică a stratului YSZ de 0,15 mm a fost calculată la 0,75 m²K/W, iar împreună cu substratul (10 mm, 2,22 m²K/W) ansamblul a ajuns la 2,97 m²K/W.

La temperaturi extreme (>2000 °C), au apărut exfolieri locale, fisuri și difuzia elementelor (Ni, Fe, Al) din stratul de legătură în ceramică, cu oxidare crescută (O de la 30% la 45%).

5. Proprietăți mecanice: stratul de legătură a avut un rol critic în comportamentul acoperirilor. Probele realizate fără strat de legătură au prezentat o aderență scăzută și perforarea stratului la aproximativ 5,5 mm de la începutul testului de zgâriere, în timp ce probele cu strat de legătură au evidențiat un comportament tribologic stabil, caracterizat printr-o tranziție lină spre substrat la 7–8 mm. Din punct de vedere mecanic, probele fără strat de legătură au înregistrat o duritate de $0,91 \pm 0,134$ GPa comparativ cu $0,70 \pm 0,140$ GPa pentru cele cu strat de legătură, iar modulul de elasticitate a avut valori de $45,92 \pm 4,89$ GPa față de $48,58 \pm 3,94$ GPa. În ceea ce privește rigiditatea de contact, probele cu strat de legătură au atins 6,66 N/μm, superioară valorii de 5,51 N/μm obținute pentru probele fără strat de legătură. După expunerea la șocuri termice severe (1500 °C, 100 de cicluri), modulul elastic a scăzut cu aproximativ 16% (de la 48 la 41,5 GPa), în timp ce duritatea a crescut cu circa 24% (de la 0,70 la 0,87 GPa). De asemenea, coeficientul de frecare mediu s-a redus de la 0,64 la 0,49, iar forța de frecare a scăzut de la 5,63 N la 4,3 N. În schimb, sarcina critică de cedare a înregistrat o diminuare ușoară, de aproximativ 1,56%.

În general, probele cu un strat de legătură au prezentat aderență superioară, stabilitate tribologică și rezistență mai mare la cicluri termice.

Aceste concluzii subliniază faptul că depunerile YSZ cu conținut ridicat de Y₂O₃, obținute prin APS, oferă o protecție termică și chimică excelentă, o stabilitate structurală la temperaturi ridicate și proprietăți mecanice competitive, mai ales atunci când este utilizat un strat de legătură optim.

Contribuțiile autorului tezei de doctorat

Din concluziile generale se pot menționa câteva contribuții ale autorului tezei de doctorat:

- obținerea unor straturi ceramice protective cu omogenitate chimică și structurală foarte bună, un grad foarte ridicat de acoperire și porozitate redusă din pulberi de YSZ stabilizate cu un procent ridicat de Y₂O₃ prin pulverizare cu jet de plasmă.
- primele rezultate menționate pentru rezistența la șoc termic a straturilor de YSZ cu un procent ridicat de Y₂O₃ realizate la un cuptor solar.

- confirmarea rezistenței la șocuri termice și la o solicitare termică în formă continuată a acoperirilor ceramice de YSZ stabilizat cu un procentaj ridicat de Yttria la diverse temperaturi de solicitare (1000, 1100, 1200, 1300, 1400 și 1500 °C cu regimuri diferite de răcire (normală și forțată).
- confirmarea rolului protector al acoperirilor ceramice în soluții acide pentru Inconel cu o îmbunătățire a rezistenței la coroziune a materialului de bază.
- caracterizarea mecanică a acoperirilor ceramice înainte și după testele de rezistență la șoc termic. Determinarea unor distanțe ale zonelor afectate termic în jurul ariilor cu acoperiri ceramice exfoliate.
- caracterizarea modificărilor fazelor structurale prin șoc termic a acoperirilor ceramice de YSZ.

Perspectivile temei de cercetare

Investigarea altor compoziții ale stratului de legătură (ex. NiCrAlY, CoNiCrAlY) sau a straturilor compozite gradate pentru a reduce difuzia elementelor (Ni, Al, Fe) în stratul ceramic la temperaturi extreme.

Studiul influenței grosimii stratului de legătură asupra aderenței, rezistenței la oxidare și comportamentului la șocuri termice.

Elaborarea unor acoperiri multistrat (YSZ + oxizi rari: $Gd_2Zr_2O_7$, $La_2Zr_2O_7$, CeO_2-ZrO_2) pentru îmbunătățirea rezistenței la sinterizare și reducerea conductivității termice.

Testarea unor configurații hibride: YSZ + TGO controlat, YSZ + bariere de difuzie nanostructurate.

Extinderea testelor de șoc termic la cicluri mai lungi și temperaturi peste 2000 °C, pentru a evalua limitele de stabilitate structurală și chimică.

Investigarea rezistenței în medii corozive complexe (atmosfera sulfatate, sărate sau gaze de ardere cu particule solide).

Aplicarea tehnicilor de caracterizare in situ (XRD la temperatură înaltă, microscopie TEM) pentru a observa în timp real transformările structurale și migrarea elementelor la interfețe.

Integrarea metodelor de analiză AFM cu modul de forță pentru a evalua local proprietățile mecanice la scară nanometrică.

Dezvoltarea unor modele termomecanice care să coreleze parametrii de depunere APS – microstructura stratului – comportamentul la șoc termic și coroziune.

Simularea fluxurilor termice și a gradientelor de temperatură în aplicații reale (palete de turbină, conducte de combustibil, structuri aerospațiale).

Testarea acoperirilor în condiții apropiate de aplicațiile industriale (bancuri de testare pentru turbine, motoare cu gaz).

Evaluarea durabilității stratului în regim ciclic complex: șoc termic + vibrații mecanice + atmosferă corozivă.

BIBLIOGRAFIE-selectivă

- Abedi, H.R., Salehi, M., Shafyei, A., Microstructural, mechanical and thermal shock properties of triple-layer TBCs with different thicknesses of bond coat and ceramic top coat deposited onto polyimide matrix compo-site, *Ceramics International* 2018 44, 6212–6222.
- Adomniței I, Cimpoeșu R, Chicet DL, Coteață M, Lupu FC, Bejinariu C, Andrușcă L, Paraschiv P, Axinte M, Bădăraș G, Cimpoeșu N. Behavior of YSZ (High Y₂O₃ Content) Layer on Inconel to Electro-Chemical Corrosion. *Materials (Basel)*. 2025a;18(2):400. doi: 10.3390/ma18020400. PMID: 39859871; PMCID: PMC11767143.
- Adomniței, I., D.L. Chicet, B. Istrate, M. Benchea, G. Bădăraș, N. Cimpoeșu, Obtaining And Characterization of High-Yttria Content Zirconia Coatings, 56th International October Conference on Mining and Metallurgy PROCEEDINGS, 2025b, ISBN-978-86-6305-140-9.
- Amin, M.A., El-Bagoury, N., Saracoglu,, M., Ramadan, M., Electrochemical and Corrosion Behavior of cast Re-containing Inconel 718 Alloys in Sulphuric Acid Solutions and the Effect of Cl-, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2014, 9, 5352 – 5374.
- Ashofteha, A., Mashhadia, M.M., Amadehb, A., Seifollahpour, S., Effects of layer thickness on thermal shock behavior in double-layer ceramic top coat APS TBCs, *Ceram. Int.* 43 (2017) 13547–13559. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.027>.
- Barbero, G., Evangelista, L.R., Zola, R.S., Lenzi, E.K. and Scarfone, A.M., A Brief Review of Fractional Calculus as a Tool for Applications in Physics: Adsorption Phenomena and Electrical Impedance in Complex Fluids, *Fractal Fract.* 2024, 8(7), 369.
- Cotrut, C.M.; Vladescu, A.; Dinu, M.; Vranceanu, D.M. Influence of deposition temperature on the properties of hydroxyapatite obtained by electrochemical assisted deposition. *Ceram. Int.* 2018, 44, 669–677.
- Jiang, C., Hao, W., Liu, C., Shi, D., Song, W., Thermal cycling performance of GYbZ/YSZ thermal barrier coatings with different microstructures based on finite element simulation, *J. Alloy. Compd.* **1010** (2025) 177185. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.177185>.
- Kulyk, V., Z. Duriagina, B. Vasylyv, V. Vavrukh, T. Kovbasiuk, P. Lyutyy, V. Vira, *Materials*, 15 (8) (2022) 2707.
- Mao, W.G., Luo, J.M., Dai, C.Y., Shen, Y.G., Effect of heat treatment on deformation and mechanical properties of 8mol% yttria-stabilized zirconia by Berkovich

- nanindentation, *Applied Surface Science*, Volume 338, 2015, Pages 92-98, ISSN 0169-4332, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.02.108>.
- Pavithran, N.R., Harichandran, R., Kumar, D. D., Effect of Yttria-stabilized zirconia coating on the corrosion and thermal behaviour of additive manufactured Inconel 718 alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 968, 171877.
- Randall, N X. , *Surface and Coatings Technology*, 380, (2019), 125092, ISSN 0257-8972
- Schulz, U., Lau, H., Rätzer-Scheibe, U. and Kaysser, W. A. "Factors affecting cyclic lifetime of EB-PVD thermal barrier coatings with various bond coats" *International Journal of Materials Research*, vol. 94, no. 6, 2003, pp. 649-654. <https://doi.org/10.1515/ijmr-2003-0113>.
- Thome, T., Pham Van, L., Cousty, J., Evolution of yttria-stabilized zirconia (100) surface morphology with temperature, *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 841–846.
- Wang, J., Bai, L., Ma, F., Wan, S., Yi, G., Sun, J., Tian, X., Yang, Z., Evaluation of microstructure evolution of thermal barrier YSZ coating after thermal exposure, *Ceram. Int.* **48** (2022) 6681–6690. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.11.218>.
- Wanga, L., Li, D.C., Yanga, J.S., Shao, F., Zhong, X.H., Zhao, H.Y., Yang, K., Tao, S.Y., Wang, Y., Modeling of thermal properties and failure of thermal barrier coatings with the use of finite element methods: A review, *J. Eur. Ceram. Soc.* **36** (2016) 1313–1331. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.12.007>.
- Widyastuti, Zulfa, L.L., Rizaldi, W.A., Azhar, J., Safrida, N., Pratama, A.D., Wahyuono, R.A., Sulistijono, Fajarina, R., and Hakim, A.N., A study on thermal behaviour of thermal barrier coating: investigation of particle size, YSZ/ polysilazane, time and temperature curing effect, *RSC Adv.*, 2024, 14, 24687.
- Zhang, Y., et al. (2022). Yttria-stabilized HfO₂ coatings with low thermal conductivity. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 42(10), 4561–4570.
- Zhao, K., Huang, W.; Deng, P., Zhong, R., Tan, Z., Hu, Y., Li, J., Mao, W., Mechanical properties, thermal shock resistance and stress evolution of plasma-sprayed 56 wt% Y₂O₃-stabilized ZrO₂ thick thermal barrier coatings, *Surface & Coatings Technology* 2024, 494, 131352.
- Zhao, Y., Li, D., Zhong, X., Zhao, H., Wang, L., Shao, F., Liu, C., Tao, S., Thermal shock behaviors of YSZ thick thermal barrier coatings fabricated by suspension and atmospheric plasma spraying, *Surface and Coatings Technology*, **249**, (2014), Pages 48-55, ISSN 0257-8972, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.03.046>.