

UNIVERSITATEA "POLITEHNICA" din BUCUREȘTI
FACULTATEA de ȘTIINȚA ȘI INGINERIA MATERIALELOR
Școala Doctorală de Ingineria Materialelor



TEZĂ DE DOCTORAT

CERCETĂRI AVANSATE PRIVIND OBTINEREA DE STRATURI
SUBȚIRI CU REZISTENȚĂ MARE LA COROZIUNE ÎN CONDIȚII
EXTREME PRIN METODE PVD

Conducător științific:

Prof. Dr. Ing. Cristian PREDESCU

Doctorand:

Ing. Laurențiu Florin MOȘINOIU

Presedinte

Prof. univ.dr.ing. Iulian Vasile ANTONIAC

Universitatea Politehnica din București

Conducator de doctorat

Prof.dr.ing. Cristian PREDESCU

Universitatea Politehnica din București

Referenti stiintifici

Prof. univ.dr.ing. Constantin BACIU

Universitatea Tehnica Gh. Asachi din Iași

CSI. Dr.ing. Radu Robert PITICESCU

I.N.C.D.M.R.R București

Conf. univ.dr.ing. Andrei Constantin BERBECARU

Universitatea Politehnica din Bucuresti

București

2023

Cuprins

Introducere	8
Capitolul 1.....	13
STUDIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR PE PLAN NAȚIONAL ȘI INTERNATIONAL PRIVIND OBTINEREA DE STRATURI SUBȚIRI ÎN DOMENIUL TEMEI DE DOCTORAT	13
1.1 Considerații generale.....	13
1.2. Clasificarea proceselor de depunere a filmelor subțiri.....	16
1.3. Metoda depunerii fizice în stare de vapori (PVD)	16
1.4. Metoda depunerii chimice în stare de vapori(CVD)	27
1.5. Concluzii	40
Capitolul 2.....	41
MECANISME ȘI FORME DE COROZIUNE ÎN CADRUL OȚELURILOR.....	41
2.1. Noțiuni generale privind mecanismele și formele de coroziune în cadrul oțelurilor	41
2.2. Identificarea diferitelor forme de coroziune.....	44
2.3. Importanța controlului coroziunii.....	45
2.4. Tipuri de coroziune	46
2.4.1. Coroziunea uniformă	46
2.4.2. Coroziunea galvanică.....	46
2.4.3. Coroziunea prin fisuri (crăpături)	47
2.4.4. Coroziunea prin pitting	47
2.4.5. Coroziunea intergranulară (intercristalină)	48
2.4.6. Coroziunea prin eroziune	49
2.4.7. Coroziunea sub tensiune	49
2.5. Factorii care influențează coroziunea fierului și oțelului	50
2.6. Protecția împotriva coroziunii cu acoperiri pe oțel	54
2.7. Influența stratului de acoperire asupra duratei de viață a materialelor	56
Capitolul 3.....	59
OBIECTIVELE ȘI METODOLOGIA CERCETĂRII	59
3.1. Obiectivele tezei de doctorat	59
3.2. Metodologia de cercetare	60
3.3. Echipamente, materiale utilizate și metode de analiză care au stat la baza elaborării acestei teze de doctorat.....	62
3.3.1. Echipamente utilizate în cadrul tezei de doctorat	62

3.3.2. Materiale și materii prime utilizate	67
3.3.3 Metode de caracterizare ale arhitecturilor oxidice multistrat	72
Capitolul 4.....	76
MODELAREA TERMODINAMICĂ, OBTINEREA ȘI CARACTERIZAREA PULBERII NANOSTRUCTURATE DE ZrO₂ DOPATĂ.....	76
4.1. Modelarea termodinamică a proceselor de sinteza hidrotermala a ZrO ₂ dopat cu Y ₂ O ₃	76
4.2. Modelarea termodinamica a proceselor de sinteza hidrotermala a La ₂ Zr ₂ O ₇	78
4.3. Obținerea prin sinteză a pulberilor ceramice prin procesul hidrotermal	81
4.4. Caracterizarea fizico- chimică și structurală a pulberii de ZrO ₂ dopată obținută prin sinteza hidrotermală	84
4.5. Concluzii	90
Capitolul 5.....	91
OBTINEREA ȘI CARACTERIZAREA ARHITERCTURILOR OXIDICE MULTISTRAT DE TIPUL Al₂O₃; ZrO₂ DOPAT CU Y₂O₃; Ce₂O₃; La₂Zr₂O OBTINUTE PRIN METODA EB-PVD COMBINATORIALĂ.....	91
5.1. Obținerea arhitecturilor oxidice multistrat Al ₂ O ₃ ; ZrO ₂ dopat cu Y ₂ O ₃ ; Ce ₂ O ₃ ; La ₂ Zr ₂ O, pe substrat de oțel inox 316 L prin metoda EB-PVD	91
5.2. Caracterizarea arhitecturilor oxidice multistrat obținute: Probe depuneri EB- PVD acroș (NiCrAlY) și Al ₂ O ₃ și ZrO ₂ dopat Y ₂ O ₃ ; La ₂ Zr ₂ O ₇ ; strat de suprafață: ZrO ₂ dopat cu Ce ₂ O ₃ , pe substrat de oțel inox 316 L prin metoda EB-PVD	94
5.3. Testarea aderenței filmelor subțiri prin zgâriere (Scratch test)	98
5.4. Testarea rezistenței la coroziune electrochimică a arhitecturilor oxidice multistrat Al ₂ O ₃ ; ZrO ₂ dopat cu Y ₂ O ₃ ; La ₂ Zr ₂ O; Ce ₂ O ₃ , pe substrat de oțel inox 316 L obținute prin metoda EB-PVD.....	100
5.5. Concluzii	104
Capitolul 6.....	105
OBTINEREA ȘI CARACTERIZAREA ARHITERCTURILOR OXIDICE MULTISTRAT DE TIPUL: NiCrAlY- ZrO₂ DOPAT CU CeO₂ și Al₂O₃ PRIN METODA EB-PVD COMBINATORIALĂ.....	105
6.1. Obținerea arhitecturilor oxidice multistrat NiCrAlY- ZrO ₂ dopată cu CeO ₂ și Al ₂ O ₃ , pe substrat de oțel inox 304 L prin metoda EB-PVD.....	105
6.2. Caracterizarea arhitecturilor oxidice multistrat obținute: Probe depuneri EB- PVD acroș (NiCrAlY) - ZrO ₂ dopat cu CeO ₂ - Al ₂ O ₃ pe substrat de oțel inox 304 L prin metoda EB-PVD	108
6.3. Testarea rezistenței la coroziune electrochimică a arhitecturilor oxidice multistrat acroș (NiCrAlY) - ZrO ₂ dopat cu CeO ₂ și Al ₂ O ₃ pe substrat de oțel inox 304 L obținute prin metoda EB-PVD.....	116
6.4. Caracterizarea morfologiei suprafeței probelor P ₀ (inox 304L (neacoperit), P ₁ și P ₅ după coroziune în soluție de H ₂ SO ₄ 1N prin metoda SEM.....	119

6.5. Concluzii	121
Capitolul 7.....	124
OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA MODELELOR EXPERIMENTALE DE TIP Al₂O₃ PE SUBSTRAT DE OȚEL INOX AUSTENITIC 316L PRIN METODA EB- PVD DESTINATE COROZIUNII ÎN PLUMB TOPIT	124
7.1. Obținerea de modele experimentale tip arhitecturi oxidice multistrat NiCrAlY și Al ₂ O ₃ pe substrat de oțel inox 316 L prin metoda EB-PVD	124
7.2. Caracterizarea arhitecturilor oxidice multistrat obținute înainte de a fi testate la coroziune în Pb lichid.....	128
7.3. Caracterizarea arhitecturilor oxidice destinate testelor de coroziune în plumb topit la ICN Pitești.	132
7.4. Concluzii	140
Capitolul 8.....	142
OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA ARHITECTURILOR OXIDICE STRAT ȘI MULTISTRAT DE TIPUL:acroș (NiCrAlY) Al₂O₃ - LZO - GZO - TiO₂, Al₂O₃, Al₂O₃ - LZO - GZO, Al₂O₃-TiO₂, Al₂O₃ - LZO - GZO-TiO₂, PE SUBSTRAT DE OȚEL INOX 304 L PRIN METODA EB-PVD	142
8.1. Obținerea de modele experimentale tip arhitecturi oxidice multistrat NiCrAlY- ZrO ₂ - LZO - GZO - TiO ₂ prin metoda EB-PVD.....	142
8.2. Caracterizarea arhitecturilor oxidice multistrat obținute: Probe depuneri EB- PVD acroș (NiCrAlY) -ZrO ₂ -Ce - LZO - GZO -TiO ₂ pe substrat de oțel inox 304 L prin metoda EB-PVD	145
8.3. Obținerea de modele experimentale tip arhitecturi oxidice multistrat Al ₂ O ₃ prin metoda EB-PVD.....	150
8.4. Caracterizarea arhitecturilor oxidice strat obținute Al ₂ O ₃ pe substrat de oțel inox 304 L prin metoda EB-PVD.....	151
8.5. Obținerea de modele experimentale tip arhitecturi oxidice multistrat Al ₂ O ₃ - LZO - GZO, prin metoda EB-PVD	156
8.6. Caracterizarea arhitecturilor oxidice strat obținute Al ₂ O ₃ pe substrat de oțel inox 304 L prin metoda EB-PVD.....	158
8.7. Obținerea de modele experimentale tip arhitecturi oxidice multistrat Al ₂ O ₃ - TiO ₂ prin metoda EB-PVD	163
8.8. Caracterizarea arhitecturilor oxidice strat obținute Al ₂ O ₃ pe substrat de oțel inox 304 L prin metoda EB-PVD.....	164
8.9. Obținerea de modele experimentale tip arhitecturi oxidice multistrat Al ₂ O ₃ - LZO - GZO - TiO ₂ prin metoda EB-PVD.....	168
8.10. Caracterizarea arhitecturilor oxidice strat obținute Al ₂ O ₃ - LZO - GZO - TiO ₂ pe substrat de oțel inox 304 L prin metoda EB-PVD	170
8.11. Testarea rezistenței la coroziune electrochimică a arhitecturilor oxidice multistrat acroș (NiCrAlY) Al ₂ O ₃ - LZO - GZO - TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ - LZO - GZO, Al ₂ O ₃ -TiO ₂ , Al ₂ O ₃ - LZO - GZO-TiO ₂ , pe substrat de oțel inox 304 L obținute prin metoda EB-PVD	173

8.12. Caracterizarea morfologiei suprafeței probelor P ₀ (inox 304L (neacoperit), P ₁ și P ₅ după coroziune în soluție de H ₂ SO ₄ 1N prin metoda SEM.....	177
8.13. Concluzii	190
Capitolul 9.....	192
CONCLUZII FINALE, CONTRIBUȚII ORIGINALE ȘI PERSPECTIVE DE VIITOR	192
Concluzii finale	192
Contribuții personale	192
Perspectiv de viitor	196
BIBLIOGRAFIE	197
Listă abrevieri.....	207
DISEMINAREA REZULTATELOR.....	208

Cuvinte cheie: arhitecturi oxidice, EB-PVD, oțel inoxidabil, coroziune electrochimică, microscopie electronică de baleiaj, difracție de raze X.

Introducere

Depunerea fizică în stare de vapori (PVD) este o tehnică omniprezentă în lumea de astăzi, utilizată pe scară largă pentru fabricarea filmelor subțiri și a îmbunătăți proprietăților fizice și chimice ale materialelor. PVD este folosită foarte mult la scară industrială și este combinată cu diferite metode pentru a produce acoperiri cu proprietăți superioare. Evoluțiile recente în domeniul nanoștiinței au făcut ca această tehnică să devină din ce în ce mai utilă pentru fabricarea straturilor cu microstructura și proprietățile dorite. Cercetarea și dezvoltarea continuă a acoperirilor și a materialelor cu peliculă subțire au evaluat compoziția chimică și structurală a acestora. Acest lucru a condus la dezvoltarea de straturi și acoperiri subțiri care se concentrează mai mult pe îmbunătățirea materialelor cu peliculă subțire și determinarea tehnicilor optime de prelucrare pentru a reduce consumul unor substanțe toxice, materiale și reducerea consumului de energie în timpul prelucrării acestor materiale.

După cum am menționat anterior, acoperirile au găsit o gamă largă de aplicații atât în domeniul de protecție, cât și decorative. Cu toate acestea, istoria acoperirilor arată că acestea au fost utilizate cu precădere în scopuri de înfrumusețare și ornamentale. Aceste acoperiri au fost realizate pe pereți și pe alte ornamente pentru a spori frumusețea și a le îmbunătăți funcționalitatea prin caracteristici artistice și picturi. Acoperirile cuprindeau materiale comestibile specii de polimeri naturali, cum ar fi pigmentii de pământ și uleiuri sintetice.

Tehnologia PVD este foarte versatilă, permițând depunerea de orice tip de material anorganic, cum ar fi metale, aliaje, compuși și amestecuri, precum și unele materiale organice. Acoperirile sunt utilizate în general pentru a îmbunătăți duritatea, rezistența la uzură și rezistența la oxidare. Astfel, de acoperiri sunt utilizate într-o gamă largă de aplicații cum ar fi: industria aerospațială, industria auto, industria chirurgicală/medicală, coloranți și matrițe pentru tot felul de prelucrări de materiale, scule de tăiere, arme de foc, optică, ceasuri, filme subțiri (nuanțe pentru ferestre, produse alimentare ambalaje, etc.) și în industria textilă.

Protecția metalelor împotriva coroziunii este o problemă foarte importantă din punct de vedere economic și pentru implicațiile sale asupra mediului. Coroziunea împiedică utilizarea pe scară largă a unor materiale interesante, cum ar fi aliajele de magneziu, în aplicații strategice, cum ar fi transporturile și industria aerospațială și, prin urmare, au fost efectuate numeroase studii pentru a dezvolta strategii de prevenire a coroziunii.

Pornind de la aceste date, prin cercetările efectuate în cadrul tezei de doctorat s-a urmărit obținerea de noi arhitecturi oxidice strat și multistrat de Al_2O_3 , ZrO_2 și TiO_2 , capabile să răspundă solicitărilor de coroziune termo-chimică. Acoperirile s-au obținut utilizând metoda combinatorială de depunere în vid cu fascicol de electroni EB-PVD, cu un accent deosebit în dezvoltarea de noi componente pentru echipamentele termice, care funcționează în condiții extreme de mediu.

Astfel, prin analizele specifice și testele de coroziune efectuate în condiții de laborator s-au evidențiat caracteristicile chimice, morfologice și structurale ale arhitecturilor oxidice multistrat obținute prin metoda EB-PVD cu ajutorul microscopiei electronice de baleiaj (SEM/EDS), testarea aderenței filmelor subțiri prin metoda scratch test și difracția de raze X (XRD).

Teza de doctorat este structurată pe 9 capitole cuprinzând 32 tabele, 321 figuri și 134 de referințe bibliografice.

Capitolul 1 denumit „ **Studiul cercetărilor pe plan național și internațional privind obținerea de straturi subțiri în domeniul temei de doctorat**” cuprinde informații generale din literatura de specialitate cu privire la metodele și tehnicile de obținere a acoperirilor oxidice pe bază TiO_2 , ZrO_2 și Al_2O_3 și posibilele aplicații ale acestora în procesele industriale.

Capitolul 2 denumit „ **Mecanisme și forme de coroziune în cadrul oțelurilor**” cuprinde informații cu privire la principalele forme de degradare sau deteriorare a unor materiale de obicei din metale, în timp, atunci când, din cauza expunerii la mediu oxigenul și apa conduc la formarea de oxizi hidratați, conducând la apariția procesului de coroziune. Totodată, în acest capitol sunt descrise pe scurt care sunt principalele tipuri de coroziune care apar în cadrul oțelurilor precum și importanța controlului fenomenului de coroziune a metalelor și aliajelor și protecția acestora.

Capitolul 3 denumit „ **Obiectivele și metodologia cercetării**” cuprinde informații cu privire la principalele obiective ale tezei de doctorat, echipamentele utilizate în realizarea straturilor subțiri oxidice strat și multistrat de Al_2O_3 , ZrO_2 dopată cu oxizi de pământuri rare și TiO_2 , precum și metodologia cercetării și a planului experimental.

Capitolul 4 denumit „ **Modelarea termodinamică, obținerea și caracterizarea pulberii nanostructurate de ZrO_2 dopată**” cuprinde, calcule termodinamice predictive utilizând softuri specializate precum și date din literatură; (HSC v.9-Outokumpu Finland, MATCALC-access on line la rețeaua ENEA Roma) și baza de date electronice recente (NIST Phase

Diagrams 2016-licență multiplă achiziționată de la American Ceramic Society) precum și modelarea termodinamică prin sinteză hidrotermală.

Capitolul 5 denumit „ **Obținerea și caracterizarea arhitecturilor oxidice multistrat de tipul Al_2O_3 ; ZrO_2 dopată cu Y_2O_3 ; $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_3$; Ce_2O_3 , obținute prin metoda EB-PVD combinatorială**” cuprinde obținerea a trei tipuri de acoperiri oxidice multistrat de tipul Al_2O_3 , ZrO_2 dopată cu Y_2O_3 ; $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_3$; Ce_2O_3 , pe substrat de oțel inox 316L. Evaluarea performanțelor arhitecturilor oxidice obținute s-a realizat prin efectuarea testelor privind investigarea structurii și morfologiei prin microscopie electronică de baleiaj (SEM - EDS), utilizând măsurători de difracție de raze X (XRD). Determinarea aderenței acoperirilor obținute s-a realizat utilizând metoda Test Scrach, iar studiile de coroziune electrochimică s-au desfășurat la temperatura camerei, într-o celulă de coroziune ASTM cu volumul de 1L în soluție de electrolit utilizată a fost NaCl de diferite concentrații, respectiv 0.06M, 0.2M, 0.4M și 0.6M.

Capitolul 6 denumit „ **Obținerea și caracterizarea arhitecturilor oxidice multistrat de tipul: NiCrAlY - Al_2O_3 și ZrO_2 dopată cu CeO_2 , obținute prin metoda EB-PVD combinatorială**” cuprinde obținerea de arhitecturi oxidice multistrat de tipul Al_2O_3 , ZrO_2 dopată cu CeO_2 , pe substrat de oțel inoxidabil austenitic 304L. Acoperirile oxidice obținute s-au realizat prin intercalarea unui strat intermediar ZrO_2 dopată CeO_2 între stratul de acroș NiCrAlY și stratul de suprafață Al_2O_3 . Investigarea structurii acoperirilor și morfologiei s-a realizat prin microscopie electronică de baleiaj (SEM - EDS) și măsurători de difracție de raze X (XRD). Determinarea aderenței acoperirilor obținute s-a realizat utilizând metoda Test Scrach, iar studiile de coroziune electrochimică s-au desfășurat la temperatura camerei, într-o celulă de coroziune ASTM cu volumul de 1L. Soluția de electrolit utilizată a fost H_2SO_4 1N, experimentele s-au desfășurat după 60 minute de imersie a electrozilor în soluția de electrolit studiată. Procedura de lucru după care s-au desfășurat experimentele a fost polarizarea liniară.

Capitolul 7 denumit „ **Obținerea și caracterizarea modelelor experimentale de tip NiCrAlY - Al_2O_3 pe substrat de oțel inox autentic 316L prin metoda EB-PVD destinate coroziunii în Pb topit** ” cuprinde obținerea de arhitecturi oxidice multistrat de tipul Al_2O_3 pe substrat de oțel inoxidabil austenitic 316L. Investigarea structurii acoperirilor și morfologiei s-a realizat prin microscopie electronică de baleiaj (SEM - EDS) și măsurători de difracție de raze X (XRD). Testul de aderență a acoperirilor obținute s-a realizat utilizând metoda Test Scrach. Comportamentul la coroziune a arhitecturilor oxidice multistrat NiCrAlY și Al_2O_3 pe substrat de oțel inoxidabil 316L a fost determinat în mediu înalt coroziv (Pb topit). Testele de coroziune s-au efectuat în plumb lichid la 400°C, 450°C și 500°C pe oțel inoxidabil 316L. S-au efectuat

și teste de coroziune pe termen scurt efectuate pe un oțel AISI 316L acoperit și AISI 316L neacoperit la temperatură de 550°C. Testele de coroziune au fost efectuate în plumb stagnant fără sistem de control al oxigenului conform condițiilor - ICN Pitești.

Capitolul 8 denumit „**Obținerea de arhitecturi oxidice strat și multistrat de tipul $ZrO_2Ce - LZO - GZO - TiO_2, Al_2O_3 - LZO - GZO, Al_2O_3, Al_2O_3 - TiO_2, Al_2O_3 - LZO - GZO - TiO_2, Al_2O_3 - YSZ - LZO - GZO$** ” cuprinde obținerea de arhitecturi oxidice multistrat pe substrat de oțel inox austenitic 304L prin metoda EB-PVD. Acoperirile s-au realizat cu și fără strat de acroș NiCrAlY, Al_2O_3 , utilizând ZrO_2 dopată cu diverși oxizi de pământuri rare (R- La, Ga, Y) și TiO_2 . Investigarea structurii acoperirilor și morfologiei s-a realizat prin microscopie electronică de baleiaj (SEM - EDS) și măsurători de difracție de raze X (XRD). Determinarea aderenței acoperirilor obținute s-a realizat utilizând metoda Test Scrach, iar studiile de coroziune electrochimică s-au desfășurat la temperatura camerei, într-o celulă de coroziune ASTM cu volumul de 1L. Soluția de electrolit utilizată a fost H_2SO_4 1N, experimentele s-au desfășurat după 60 minute de imersie a electrozilor în soluția de electrolit studiată.

Capitolul 9 denumit „**Concluzii finale, contribuții originale și perspective de viitor**” scoate în evidență modul de obținere a arhitecturilor oxidice multistrat prin metoda combinată EB - PVD și rezistența acoperirilor la procesul de coroziune în diferite medii. Astfel, s-au obținut arhitecturi oxidice strat și multistrat utilizând ca strat de aderență aliajul NiCrAlY. Pentru acoperirile oxidice s-a utilizat amperit 740 - Al_2O_3, ZrO_2 dopată cu oxizi de pământuri rare (LZO, GZO, YSZ), obținută prin sinteză hidrotermală și TiO_2 . Substratul utilizat pentru depuneri a fost oțelul inox austenitic 304L și 316L, care în prealabil a fost curățat și degresat în soluție de alcool izopropilic și acetonă prin ultrasonare.

Arhitecturile oxidice obținute au fost caracterizate cu ajutorul măsurătorilor de difracție de raze X (XRD), microscopie electronică de baleiaj (SEM - EDS), metoda Test Scrach. Performanțele acoperirilor au fost testate prin coroziune în diferite soluții și medii: soluție de NaCl de diferite concentrații, respectiv 0.06M, 0.2M, 0.4M și 0.6M, Pb topit conform condițiilor ICN-Pitești și soluție de H_2SO_4 1N. Prin compararea acoperirilor oxidice obținute prin metoda EB-eam au fost demonstrate avantajele utilizării obținerii de arhitecturi oxidice strat și multistrat pe substraturi diferite de oțel inox austenitic 304L și 316L. Astfel au fost obținute acoperiri dense, cu porozitate scăzută și cu o îmbunătățire ridicată în protecția oțelului inox austenitic împotriva procesului de coroziune.

În urma rezultatelor proprii obținute în teza de doctorat și colaborării datelor din literatura de specialitate în viitor ar fi de interes continuarea cercetărilor în dezvoltarea de noi arhitecturi oxidice multistrat asupra altor tipuri de straturi subțiri care își pot regăsi aplicabilitatea în industrie pentru condiții extreme în corelație cu domeniile strategice de dezvoltare a echipamentelor și sistemelor energetice neconvenționale.

Capitolul 1

STUDIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR PE PLAN NAȚIONAL ȘI INTERNATIONAL PRIVIND OBTINEREA DE STRATURI SUBȚIRI ÎN DOMENIUL TEMEI DE DOCTORAT

1.1 Considerații generale

Necesitatea de a crește durata de viață a componentelor prin protejarea suprafețelor acestora de uzură și coroziune a accelerat dezvoltarea de noi studii de suprafață în ingineria mecanică. Inițial, au fost efectuate unele modificări de proiectare pentru a depăși problema menționată mai sus. În prezent, mai multe tehnici sunt utilizate care permit modificarea caracteristicilor suprafețelor, cum ar fi proprietățile de rezistență la uzură prin depunerea de pelicule subțiri ultradure, numite de obicei acoperiri. Utilizarea acoperirilor îmbunătățește comportamentul suprafeței la abraziune, eroziune, aderență sau oboseală, protejând-o împotriva coroziunii, îmbunătățește aspectul suprafeței, scade tensiunile reziduale și coeficienții de frecare, precum și stabilitatea chimică. Datorită importanței acestor aspecte, mulți cercetători au realizat număr amplu de studii în domeniul modelării matematice și al simulării numerice a acoperirilor. Există, de asemenea, studii privind conductivitatea termică a acoperirilor, deoarece conductivitatea termică a substraturilor este o caracteristică care influențează performanța proprietăților mecanice ale acoperirilor. În cadrul acestor studii, este foarte important să se ia în considerare corectitudinea interpretare a analizelor termice și mecanice. Alte studii, cum ar fi îmbunătățirea comportamentului de izolare termică a acoperirilor cu barieră termică, comportamentul vaporilor de la depunerea de materiale și gaze, îmbunătățirea plamei prin optimizarea sistemului de vid sau studiul procesului de coliziuni dintre țintă și substrat, au fost, de asemenea, realizate cu ajutorul Computational Fluid Dynamics (CFD) de simulare numerică.[1].

Depunerea fizică în vid este o acoperire bine stabilită, care a fost exploatat în mod viguros de multe industrii, cum ar fi electronica, optica și acoperitorii decorativi. În plus, progresele recente fac posibile noi aplicații în depunerea fizică în stare de vapori în alte industrii. Prin examinarea evoluțiilor trecute și prezente în domeniul depunerii fizice în stare de vapori, putem face o evaluare realistă a potențialului său pentru viitor [2-3].

Depunerea de pelicule subțiri este procesul de creare și depunere a straturilor subțiri pe un substrat material. Aceste acoperiri pot fi realizate din mai multe materiale diferite. Acoperirile cu pelicule subțiri au, de asemenea, multe caracteristici diferite care sunt utilizate pentru a modifica sau a îmbunătăți un anumit element al performanței substratului. "Subțire" este, bineînțeles, un strat relativ, dar, în majoritatea cazurilor, tehnicile de strat subțire depunere de pelicule subțiri sunt concepute pentru a produce straturi cu grosimea de numai câteva zeci de nanometri. La momentul actual, filmele subțiri sunt gândite în mod obișnuit în legătură cu semiconductorii. Cu toate acestea, filmele subțiri sunt importante într-o multitudine de alte domenii în care sunt necesare straturi cu grosimea de câțiva microni. Pelicula subțire este importantă pentru că modifică interacțiunile de suprafață ale substratului cu noi proprietăți ale substratului de masă. Filmele subțiri au o serie de proprietăți și întrebări în funcție de domeniile de aplicabilitate:

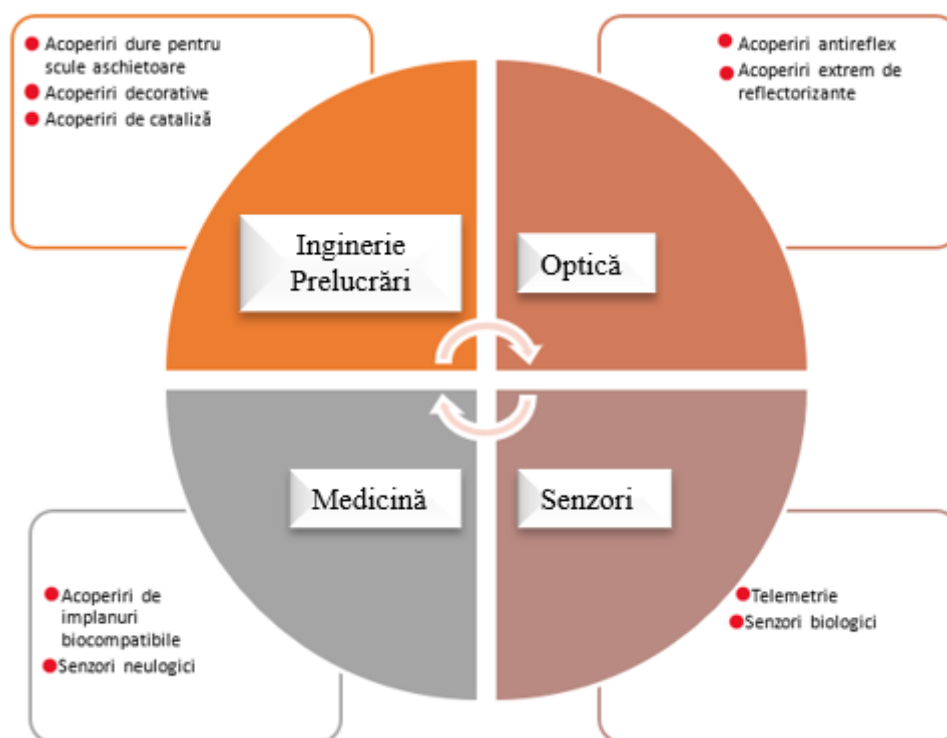


Fig. 1.1. Domeniile de utilizare a filmelor subțiri

1.2. Clasificarea proceselor de depunere a filmelor subțiri

De-a lungul anilor, diverse materiale au fost sintetizate sub formă de filme subțiri datorită importanței tehnologice potențiale pe care o au și a interesului științific pentru proprietățile acestora. Acestea au o gamă foarte largă de aplicații și se extind de la nanostructuri la acoperiri celor mai fiabile și mai puțin costisitoare de producere a filmelor subțiri. În funcție de natura procesului de depunere, tehnicile utilizate pentru realizarea straturilor subțiri (depunere de pelicule subțiri), pot fi clasificate în două grupe, și anume, procese de depunere fizică și chimică [10].

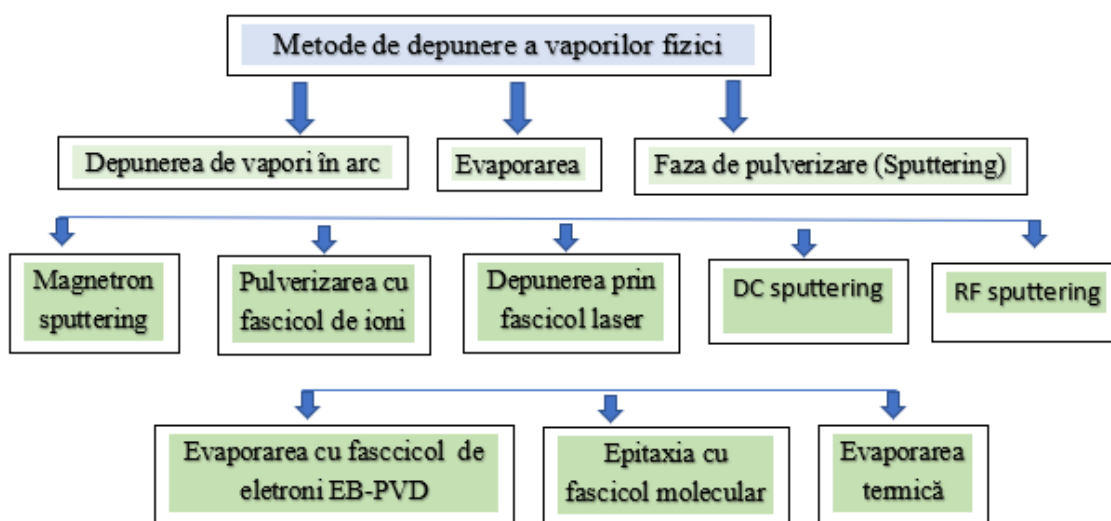


Fig. 1.2. Tehnici de depunere a filmelor subțiri (PVD) [10].

1.3. Metoda depunerii fizice în stare de vapori (PVD)

PVD înseamnă depunere fizică în stare de vapori. Acoperirea PVD se referă la o varietate de tehnici de depunere a filmelor subțiri în care un strat solid, un material solid este vaporizat într-un mediu vidat și depus pe substraturi sub formă de strat de acoperire din material pur sau din compoziția unui aliaj. Aceasta se evaporă sau pulverizează un material, producând o coloană sau un fascicul gazos care depune o peliculă pe substrat. Acoperirile create în acest mod sunt foarte durabile și rezistente la zgârieturi și coroziune. PVD este util în producția de dispozitive, de la celule solare la ochelari și semiconductori [11].

Capitolul 2

MECANISME ȘI FORME DE COROZIUNE ÎN CADRUL OȚELURILOR

2.1. Noțiuni generale privind mecanismele și formele de coroziune în cadrul oțelurilor

Coroziunea este un proces natural, care se definește ca fiind degradarea sau deteriorarea unei substanțe și/sau a proprietăților acesteia, de obicei un metal, în timpul o perioadă de timp din cauza expunerii la mediu [57]. Acesta este un proces exergonic deoarece metalul tinde spre cea mai joasă stare energetică posibilă. Prin urmare, metale precum aluminiul și oțelul au tendința naturală de a reveni la starea lor energetică cea mai scăzută atunci când se combină cu oxigenul și apa pentru a forma oxizi hidratați de aluminiu și de fier (produse de coroziune). Aceste produse de coroziune prezintă starea finală a metalelor prelucrate care se degradează în timp atunci când sunt expuse la intemperii. Astfel, ciclul de viață de la minerit minereuri și prelucrate, la produse industriale și, în cele din urmă, înapoi la starea naturală.

Mediul la care sunt expuse metalele este format din întregul mediul înconjurător aflat în contact cu metalul. Principalii factori utilizați pentru a descrie mediul înconjurător sunt

- starea fizică a mediului, fie că este gazoasă, lichidă sau solidă;
- compoziția chimică, care include constituenții și concentrațiile;
- temperatura.

2.2. Identificarea diferitelor forme de coroziune

Diferitele forme de coroziune reprezintă fenomene de coroziune clasificate în funcție de aspectul lor. Cele trei categorii sunt:

- Grupa 1: ușor de identificat prin examinare vizuală obișnuită;
- Grupa 2: pot necesita mijloace suplimentare de examinare;
- Grupa 3: verificarea este de obicei necesară prin microscopie (optică, microscopie electronica, etc).

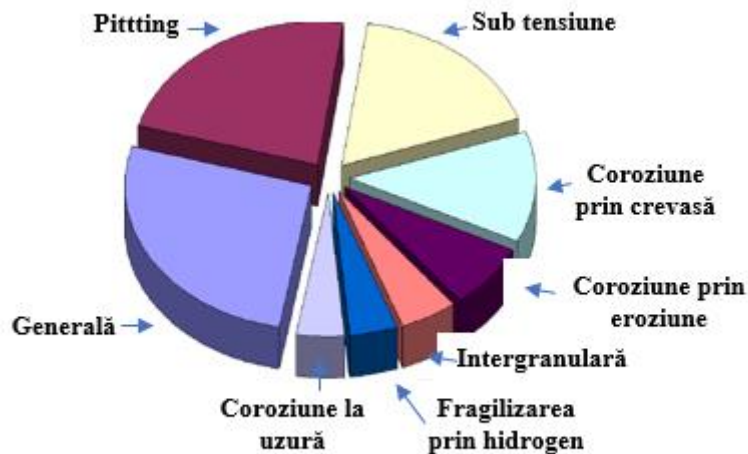


Fig. 2.2. Statistica distribuției a diferitelor tipuri de coroziune pe plan Mondial [65].

2.4. Tipuri de coroziune

Deteriorarea prin coroziune poate apărea în mai multe moduri, de exemplu, prin cedare prin fisurare, pierdere de rezistență etc. Formele de coroziune sunt: atacul uniform, coroziunea galvanică, coroziunea prin eroziune, coroziunea sub tensiune, coroziunea în crăpături, coroziunea prin eroziune și coroziunea intergranulară [68, 69].

2.4.1. Coroziunea uniformă

Corodarea uniformă este atacul unui metal în mod esențial la fel în toate zonele expuse ale suprafeței sale (Fig.1). În nici un punct pătrunderea metalului prin coroziune nu este de două ori mai mare decât viteza medie. Ruginirea oțelului în atmosferă și coroziunea aliajelor de cupru în apa de mare sunt exemple comune în care se întâlnește de obicei o coroziune uniformă. Oțelul scufundat în apă de mare suferă, de asemenea, o coroziune uniformă, dar pot suferi și un atac neuniform în anumite circumstanțe [68].



Fig. 2.3. *Atac uniform al metalului [68].*

2.6. Protecția împotriva coroziunii cu acoperiri pe oțel

Protecția împotriva coroziunii este probabil cel mai mare domeniu de aplicare a acoperirilor, atât în ceea ce privește suprafețele totale acoperite, cât și volumul de afaceri. Costurile reale pentru daunele cauzate de coroziune sunt estimate la aproximativ 3-4% din produsul intern brut (PIB) pe an al unei țări. [81].

Studiul realizat pe o perioadă de doi ani la nivel mondial, lansat la conferința CORROSION 2016 în Vancouver, B.C., a examinat aspectele economice ale coroziunii și rolul managementului coroziunii în stabilirea celor mai bune practici din industrie.

Costul anual al coroziunii la nivel global, conform studiului realizat de NACE International, este de 2,5 trilioane de dolari (aproximativ 3,4% din PIB mondial). În urma studiului, s-a constatat că implementarea celor mai bune practici de prevenire a coroziunii ar putea avea ca rezultat economii globale de 15-35% din acest cost (375- 875 de miliarde de dolari). Prevenirea coroziunii ar îmbunătăți durata de viață și durabilitatea structurilor, evitând în mod semnificativ distrugerea prematură a structurii și pierderile asociate inspecțiilor periodice. [82].

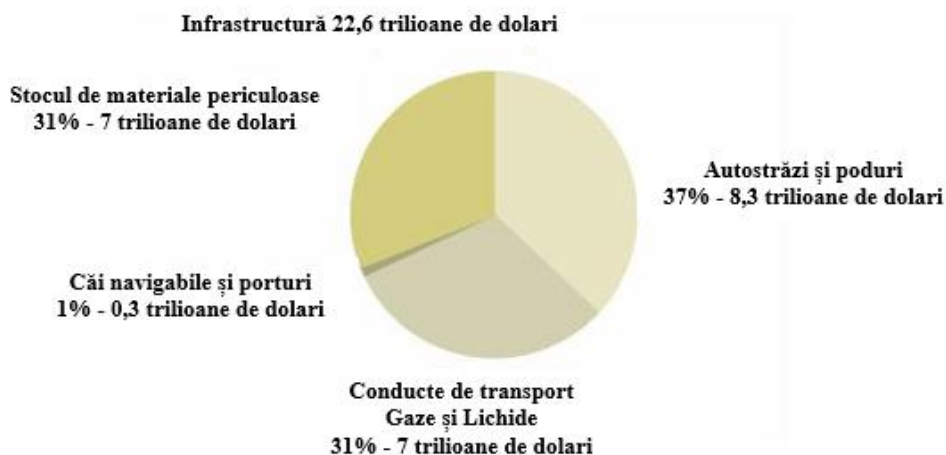


Fig. 2.11. Costul infrastructurii de coroziune [82].

Capitolul 3

OBIECTIVELE ȘI METODOLOGIA CERCETĂRII

3.1. Obiectivele tezei de doctorat

Obiectivul principal al tezei constă în selectarea dezvoltarea și realizarea unor materiale arhitecturi oxidice strat și multistrat pe bază de Al_2O_3 , ZrO_2 și TiO_2 , obținute prin procedeul EB-PVD combinatorial, capabile să răspundă solicitărilor de coroziune termo-chimică, cu potențiale aplicații în dezvoltarea de noi componente pentru echipamentele termice care funcționează în condiții extreme de mediu. Soluțiile de materiale avansate multistrat nanostructurate vor fi astfel proiectate pentru a asigura înlocuirea parțială sau totală a unor aliaje super-refractare cu conținut ridicat de materiale critice (Cr, Ni, Mo) actualmente utilizate în astfel de aplicații.

Pentru a îndeplini obiectivul principal al tezei de doctorat s-au avut în vedere următoarele obiective științifice și tehnice:

- **Selectarea specifică a materialelor necesare** utilizate ca suport- substrat pe care se vor depune arhitecturi oxidice strat și multistrat pe bază de Al_2O_3 , ZrO_2 și TiO_2 prin metoda combinatorială EB-PVD;
- **Proiectarea materialelor și arhitecturilor oxidice strat și multistrat** pe bază de Al_2O_3 , ZrO_2 și TiO_2 , pentru condiții extreme de temperatură și coroziune prin calcule termodinamice predictive utilizând softuri specializate precum și date din literatură; (HSC v.9-Outokumpu Finland, MATCALC-access on line la rețeaua ENEA

Roma) și baza de date electronice recente (NIST Phase Diagrams 2016-licență multiplă achiziționată de la American Ceramic Society).

- **Obținerea de arhitecturi oxidice multistrat de tipul Al_2O_3 ; ZrO_2 dopat cu Y_2O_3 ; ZrO_2 dopat cu Ce_2O_3 ; $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$** pe substrat de oțel inox austenitic 316L prin metoda EB-PVD combinatorială și demonstrarea conceptului propus prin testarea la coroziune a arhitecturilor oxidice obținute în soluție de electrolit NaCl de diferite concentrații, respectiv 0.06M, 0.2M, 0.4M și 0.6M, conform standard ASTM G61-86 (Reapproved 2003);
- **Obținerea de arhitecturi oxidice multistrat de tipul Al_2O_3 , ZrO_2 dopată cu oxizi de pământuri rare (CeO_2 ; Nd_2O_3 ; La_2O_3 ; GdO_3),** pe substrat de oțel inox austenitic 304L prin metoda EB-PVD combinatorială și testarea la coroziune a arhitecturilor oxidice obținute în soluție de H_2SO_4 1N.
- **Obținerea de modele experimentale de probe de tipul arhitecturi oxidice strat de tipul Al_2O_3 ,** pe substrat de oțel inox austenitic 316L prin metoda EB-PVD combinatorială și demonstrarea conceptului propus prin efectuarea testelor de coroziune în plumb topit la ICN Pitești.
- **Obținerea de arhitecturi oxidice strat și multistrat de tipul ZrO_2Ce - LZO - GZO - TiO_2 , Al_2O_3 - LZO - GZO, Al_2O_3 , Al_2O_3 - TiO_2 , Al_2O_3 - LZO - GZO - TiO_2 , Al_2O_3 - YSZ - LZO - GZO** pe substrat de oțel inox austenitic 304L prin metoda EB-PVD combinatorială și testarea la coroziune a arhitecturilor oxidice obținute în soluție de H_2SO_4 1N.

Capitolul 4

MODELAREA TERMODINAMICĂ, OBTINEREA ȘI CARACTERIZAREA PULBERII NANOSTRUCTURATE DE ZrO_2 DOPATĂ

4.1. Modelarea termodinamică a proceselor de sinteza hidrotermala a ZrO_2 dopat cu Y_2O_3

Pentru dioxidul de zirconiu pur se pot accepta trei forme polimorfe, și anume formele monoclinice (m), tetragonale (t) și cubice (c), care pot fi obținute prin intervale de temperatură și compoziție la starea de echilibru, pentru zirconiu pur. La temperaturi sub 1100 °C, ZrO_2 pur

are o structură monoclinică (m). Prin încălzirea între 1100 °C și 2370 °C, forma monoclinică se transformă în fază tetragonală, iar la temperaturi între 2370 °C și 2706 °C există ca o fază cubică. Cele două faze tetragonale și cubice pot fi stabilizate la temperaturi scăzute prin introducerea unor aditivi.

Până în prezent, au fost dezvoltate mai multe tehnici de preparare a ZrO₂ dopat cum ar fi metoda sol-gelul, co-precipitarea, sinteza coloidală și metoda hidrotermală. Studiile au arătat faptul că zirconiu dopat cu 3%Y are proprietăți excelente de bariera termica, anti-coroziune și rezistență la uzură. [124].

Formarea ZrO₂ în condiții hidrotermale are loc prin hidroliza în trepte a speciilor ionice prin reducerea valentei:

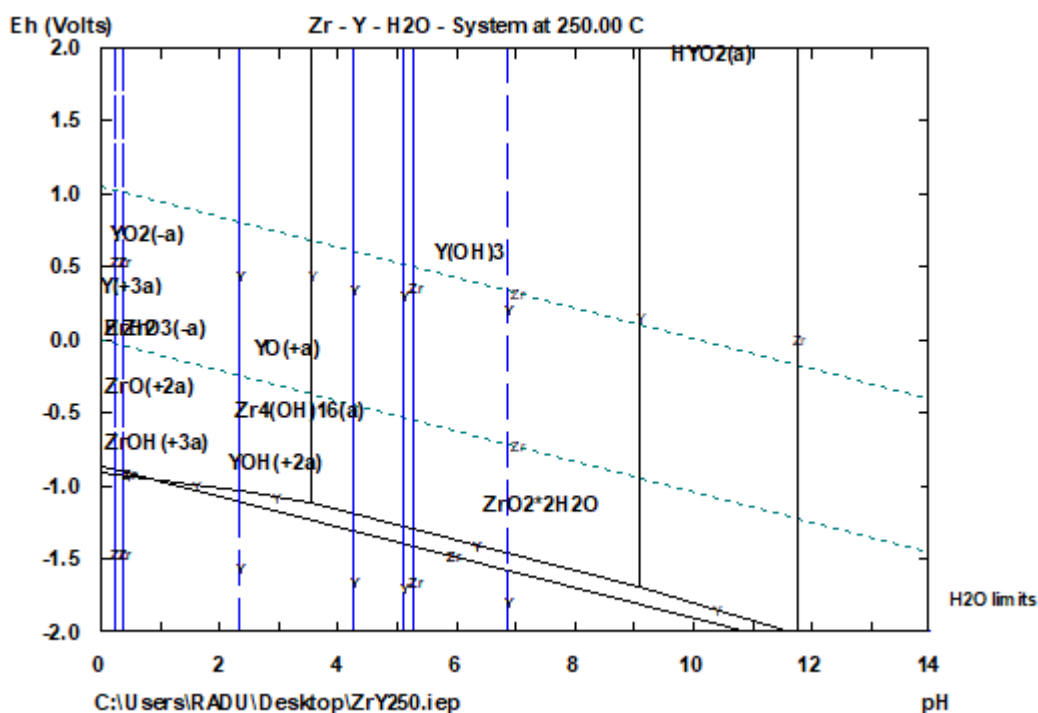
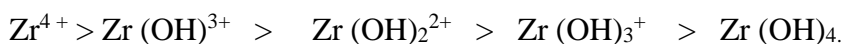


Fig. 4.2. Diagrama Pourbaix pentru sistemul Zr-Y-O-H la 250⁰C.

4.2. Modelarea termodinamica a proceselor de sinteza hidrotermala a La₂Zr₂O₇

În figurile 4.3. și 4.4. sunt prezentate diagrama Pourbaix a sistemului La-O-H la temperatura camerei și în condiții hidrotermale, la 250 °C.

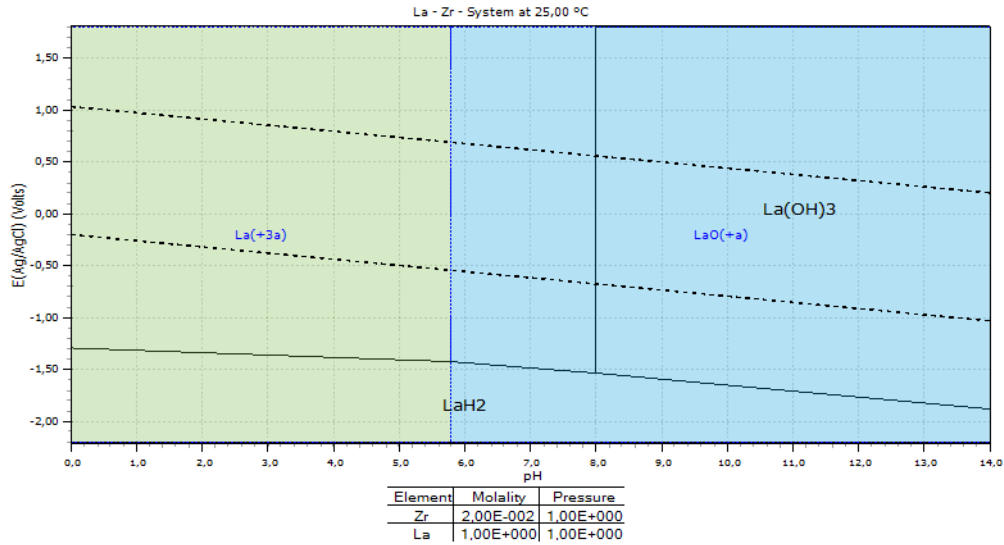


Fig. 4.3. Diagrama Pourbaix pentru sistemul La-O-H la 25 °C.

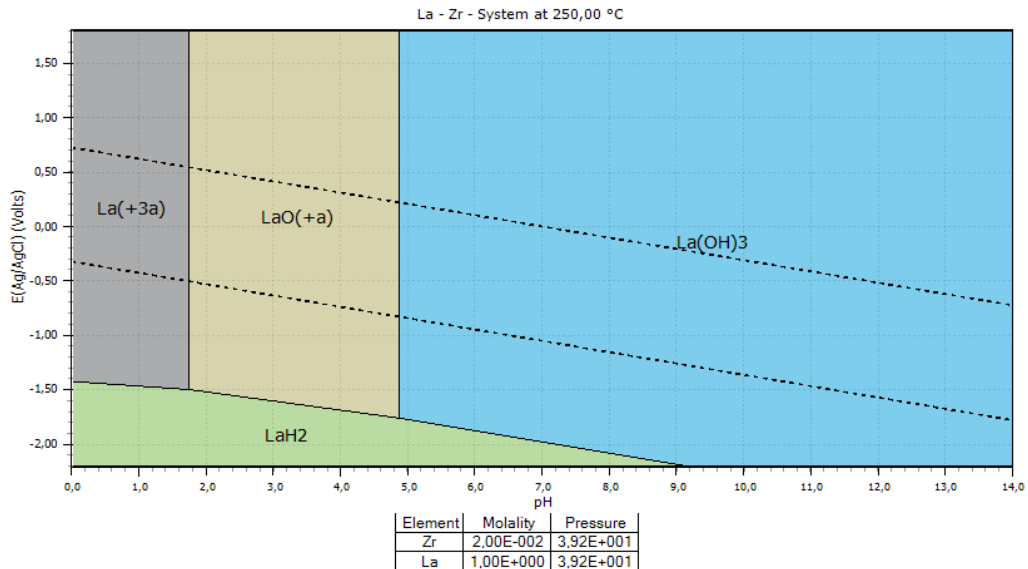


Fig. 4.4. Diagrama Pourbaix pentru sistemul La-O-H la 250 °C.

Creșterea temperaturii soluției conduce la creșterea stabilității speciei solide La (OH)₃ pe un domeniu mai larg al pH. La temperatura camerei pentru formarea speciei solide are loc în domeniul de pH = 8÷14 iar în condiții hidrotermale formarea speciei solide în domeniul de pH = 5÷14.

4.4. Caracterizarea fizico- chimică și structurală a pulberii de ZrO₂ dopată obținută prin sinteza hidrottermală

Pentru caracterizarea pulberilor oxidice obținute prin sinteza hidrottermală în cadrul INCDMNR-IMNR a fost stabilită o metodologie complexă pentru stabilirea compoziției

chimice și structurale, prin aplicarea unor metode diverse de analiză: ICP-OES, DSC-TG, DRX, SEM-EDX.

Analiza chimică cantitativă prin metoda spectrometriei de emisie optică cu plasmă cuplată inductiv (ICP-OES), conform standardului ASTM E 1479-16 a fost realizată pe un echipament tip Agilent 725-Agilent Technology SUA, pe pulberile pentru materiale oxidice obținute, au fost determinate elementele: Zr; La; Y; Ce. Rezultatele acestei analize sunt prezentate în tabelul 4.1.

Tabel 4.1. Analiza chimică cantitativa pe probele de pulberi din materialele oxidice experimentate de tipul ZrO_2 8% MY_2O_3 , ZrO_2 8% $M Ce_2O_3$, $La_2Zr_2O_7$.

Cod esantion	Denumire esantion	UM %			
		Zr	La	Y	Ce
LZ - PN1	Pulbere ZrO_2 + La	21,32	31,44	-	-
ZrO_2 - 8Y	Pulbere ZrO_2 + Y	49,36	-	8,32	-
ZrO_2 - 8 Ce	Pulbere ZrO_2 + Ce	48	-	-	8,21

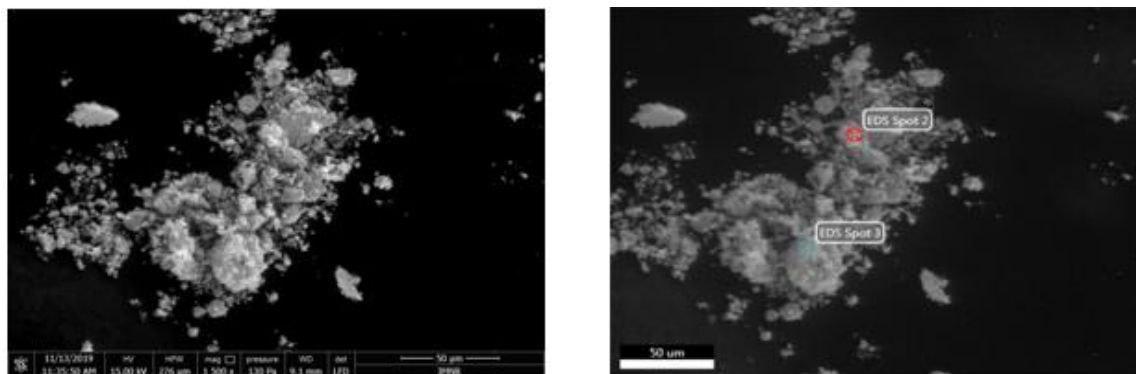


Fig. 4.14. Imagine SEM la mărimi de 1500 X pentru materialul oxidic de tip LZ și selecția punctelor EDS

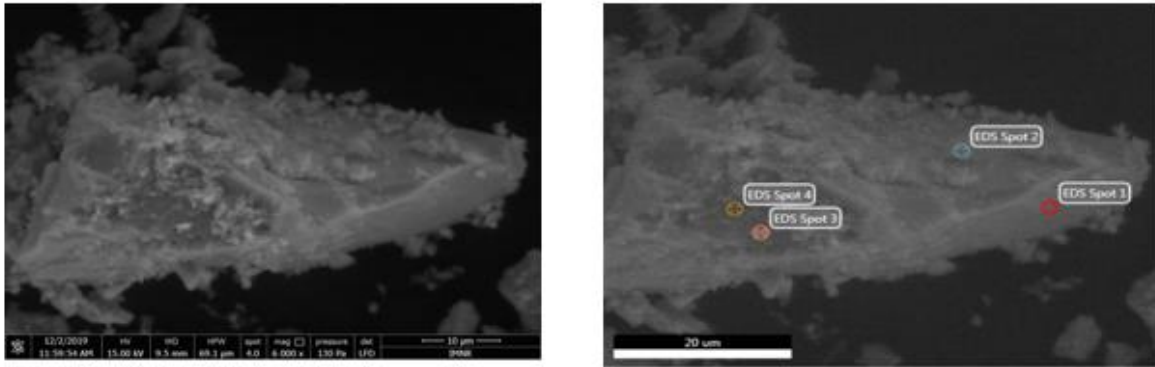


Fig. 4.16. Imagine SEM la mărimi de 6000 X pentru materialul oxidic de tip $ZrO_2 - 8Y$ și selecția punctelor EDS

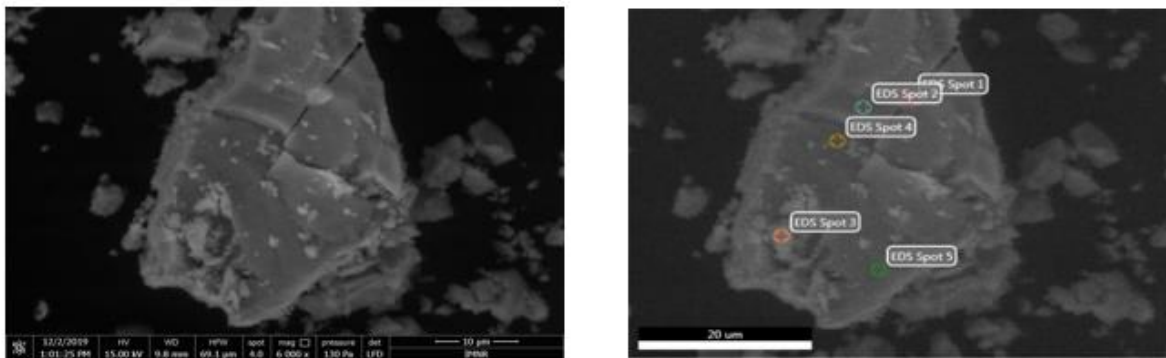


Fig. 4.18. Imagine SEM la mărimi de 1500 X pentru materialul oxidic de tip $ZrO_2 - 8Ce$ și selecția punctelor EDS

Capitolul 5

OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA ARHITERCTURILOR OXIDICE MULTISTRAT DE TIPUL Al_2O_3 ; ZrO_2 DOPAT CU Y_2O_3 ; Ce_2O_3 ; La_2Zr_2O OBȚINUTE PRIN METODA EB-PVD COMBINATORIALĂ

5.1. Obținerea arhitecturilor oxidice multistrat Al_2O_3 ; ZrO_2 dopat cu Y_2O_3 ; Ce_2O_3 ; $La_2Zr_2O_7$, pe substrat de oțel inox 316 L prin metoda EB-PVD

În vederea obținerii de arhitecturi oxidice multistrat de tipul Al_2O_3 ; ZrO_2 dopată cu Y_2O_3 ; Ce_2O_3 ; $La_2Zr_2O_7$, ca substrat au fost utilizate plăcuțe de oțel inox 316L cu dimensiuni de: 30x50x2 mm, care au fost curățate și degresate în prealabil, într-o baie de alcool izopropilic/acetona, folosindu-se concomitent ultrasonarea (Figura 3.9.). [127-131].

Substraturile astfel curățate, au fost fixate ulterior într-un dispozitiv care se cuplează la un mecanism de rotire, care se rotește cu 20 rpm în timpul procesului de acoperire, încălzirea pieselor (suportilor) cu un încălzitor cu suprafața parabolică, până la o temperatură de cca. 400° C, într-un vid înaintat de cca. 10⁻⁷Torr.



Fig. 5.3. Probă depuneri EB- PVD acroș (NiCrAlY) și Al₂O₃

5.2. Caracterizarea arhitecturilor oxidice multistrat obținute: Probe depuneri EB-PVD acroș (NiCrAlY) și Al₂O₃ și ZrO₂ dopat Y₂O₃; La₂Zr₂O₇; strat de suprafață: ZrO₂ dopat cu Ce₂O₃ pe substrat de oțel inox 316 L prin metoda EB-PVD

Pentru caracterizarea modelelor experimentale de depuneri oxidice multistrat pe substrat de oțel inox 316L obținute prin EB-PVD probele au fost marcate și ulterior a fost stabilită o metodologie complexă de investigație, prin aplicarea unor metode diverse de analiză: SEM-EDX, testul de difracție de raze X, scratch test.

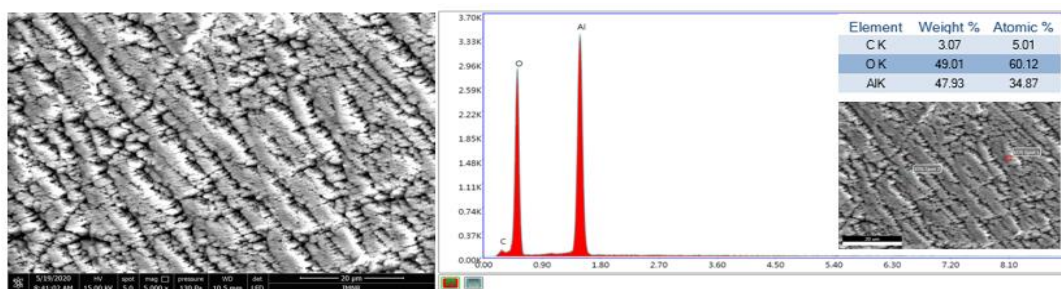


Fig. 5.5. Spectrul EDS pentru proba obținută prin procedeul EB- PVD- acroș (NiCrAlY) și Al₂O₃

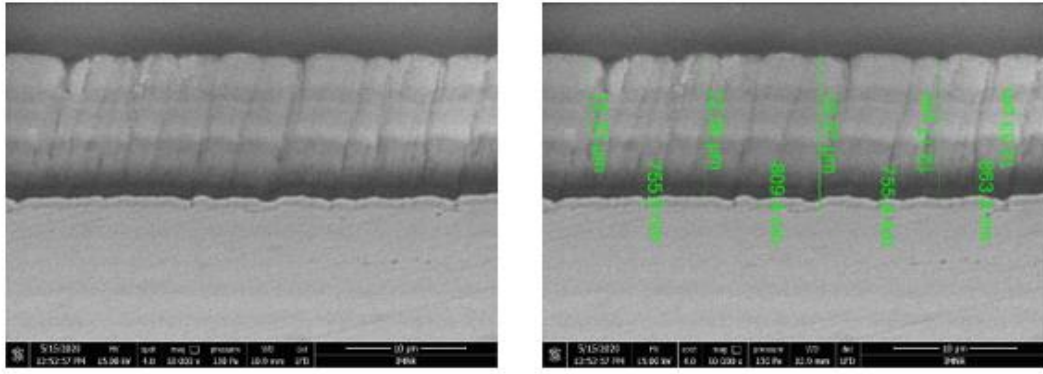


Fig. 5.6 Imagine SEM în secțiune la mărimi de 10.000 X pentru materialul oxidic de tip acroș (NiCrAlY) și Al_2O_3

Aspectul microstructural al suprafeței SEM și EDS a probelor de depuneri: stratului de acros și a multistraturilor oxidice (Al_2O_3 și ZrO_2 dopat Y_2O_3 ; $La_2Zr_2O_7$; strat de suprafață: ZrO_2 dopat cu Ce_2O_3) pe substrat de oțel inox 316L obținute prin prin procedeul EB-PVD se pot observa în figura 5.8.

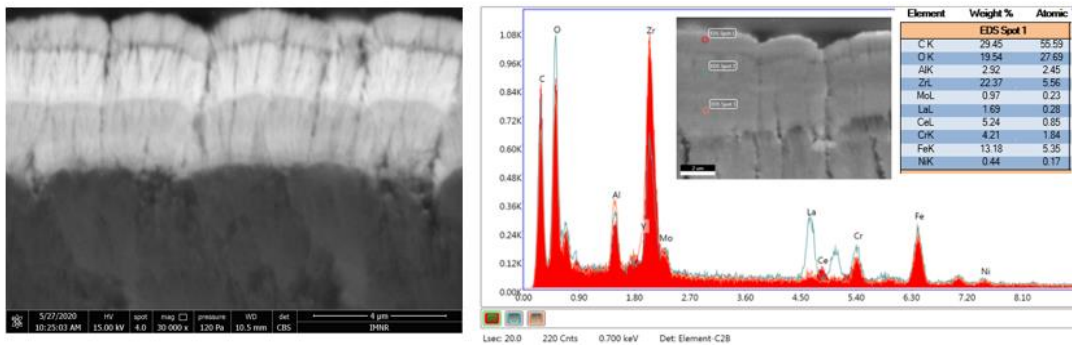


Fig. 5.8. Spectrul EDS pentru proba obținută prin procedeul EB- PVD- acroș (NiCrAlY) și Al_2O_3 și ZrO_2 dopat Y_2O_3 ; $La_2Zr_2O_7$; strat de suprafață: ZrO_2 dopat cu Ce_2O_3 .

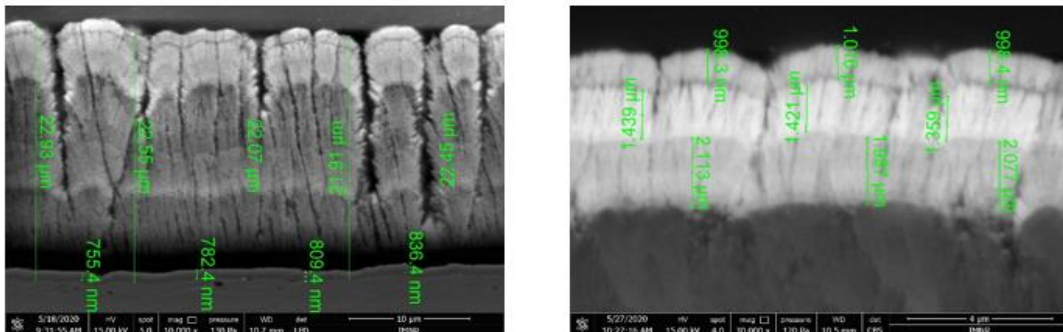


Fig. 5.9 Imagine SEM în secțiune la mărimi de 10.000 X pentru materialul oxidic de tip acroș (NiCrAlY) și Al_2O_3 și ZrO_2 dopat Y_2O_3 ; $La_2Zr_2O_7$; strat de suprafață: ZrO_2 dopat cu Ce_2O_3 pe substrat de oțel inox 316L.

Imaginile de microscopie electronică de baleiaj indică aspectul morfologic și structural al probelor studiate. Se pot observa dimensiunea creșterii pe substrat de oțel inox 316L a grăunților columnari de compusi oxidici de tipul: Al_2O_3 și ZrO_2 dopat Y_2O_3 ; $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$; strat de suprafață: ZrO_2 dopat cu Ce_2O_3 , rezultati în urma procesului de evaporare termică cu E-beam. Totodată este evidențiat la nivel microscopic aspectul eterogen al structurii materialului rezultat în urma depunerii. Așa cum sunt prezentate în figura 5.6., se evidențiază forma stratului depus precum și diametrul cuprins între 755.4 - 863.3 nm având stratul de acroș, iar stratul de Al_2O_3 având grosimea de aproximativ 12 μm . Spectrul EDS proba obținută prin procedeul EB- PVD-acroș (NiCrAlY) și Al_2O_3 confirmând prezența acestor elemente.

Capitolul 6

OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA ARHITERCTURILOR OXIDICE MULTISTRAT DE TIPUL: NiCrAlY- ZrO_2 DOPAT CU CeO_2 ȘI Al_2O_3 PRIN METODA EB-PVD COMBINATORIALĂ

6.1. Obținerea arhitecturilor oxidice multistrat NiCrAlY- ZrO_2 dopată cu CeO_2 și Al_2O_3 , pe substrat de oțel inox 304 L prin metoda EB-PVD

Analizând rezultatele obținute în urma experimentelor preliminare, desfășurate în capitolul 5, din cadrul acestei teze de doctorat, au fost stabilite pentru această capitol, trei modificări care se vor realiza în structura depunerii acestor materiale și anume:

- utilizarea ca substrat oțelul inoxidabil austenitic 304L;
- intercalarea unui strat de intermediar între stratul de acroș NiCrAlY și cel de suprafață de ZrO_2 dopat CeO_2 ;
- strat de suprafață Al_2O_3 (Amperit 740).

În vederea obținerii de arhitecturi oxidice multistrat de tipul NiCrAlY- ZrO_2 dopat CeO_2 - Al_2O_3 ; ZrO_2 dopată au fost utilizate plăcuțe de oțel inox 304L cu dimensiuni de: 30x50x2 mm, respective 55x55x2 mm, care au fost curățate și degresate în prealabil, într-o baie de alcool izopropilic/acetona, folosindu-se concomitent ultrasonarea.

Substraturile astfel curățate, au fost fixate ulterior într-un dispozitiv care se cuplează la un mecanism de rotire.

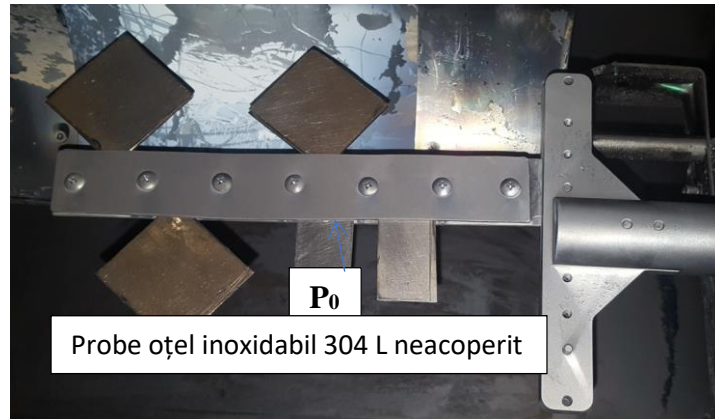


Fig. 6.1. Substraturi oțel inox 304L curățate și fixate pe dispozitiv.

După finalizarea experimentelor de depunere prin E-beam, probele au fost descarcate din instalația de depunere multiplă cu flux de electroni Fig.3.1. și ulterior marcate în vederea pregătirii lor pentru analize. În figurile 6.1 și 6.2. sunt prezentate aspecte la finalizarea acestor experimente de depunere EB-PVD.

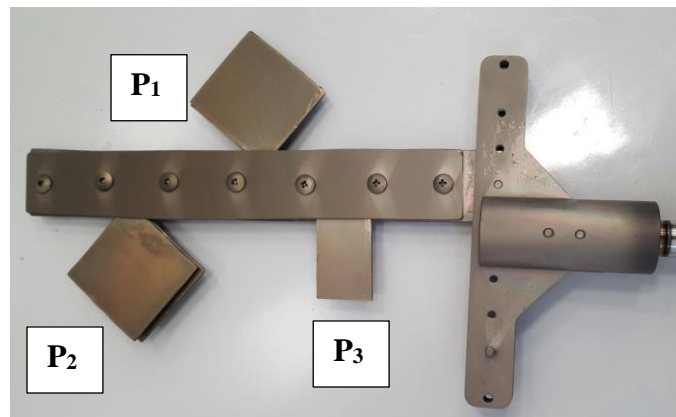


Fig. 6.3. Probe depuneri EB- PVD acroș (NiCrAlY) și ZrO_2 dopat cu CeO_2

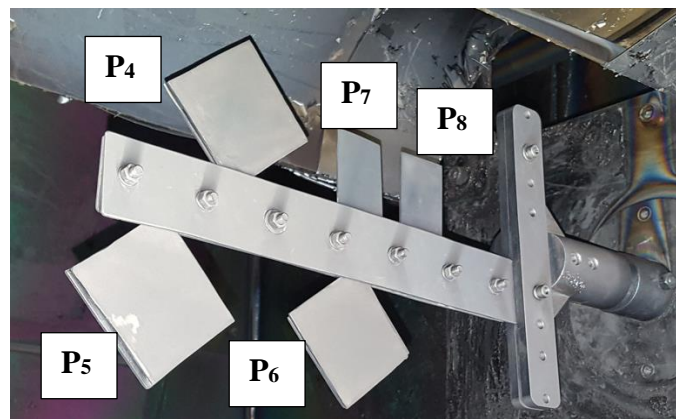


Fig. 6.4. Probe depuneri EB- PVD acroș (NiCrAlY)- ZrO_2 dopat cu $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

6.3. Testarea rezistenței la coroziune electrochimică a arhitecturilor oxidice multistrat acroș (NiCrAlY) - ZrO₂ dopat cu CeO₂ și Al₂O₃ pe substrat de oțel inox 304 L obținute prin metoda EB-PVD

Studiile de coroziune electrochimică s-au desfășurat la temperatura camerei într-o celulă plată de coroziune (figura 3.5), prevăzută cu 3 electrozi: electrodul de lucru – materialul de analizat, suprafața expusă 16.9 cm²; electrodul de referință – Ag/AgCl în soluție de KCl 3M; contra-electrodul – oțel inox 316. Cei 3 electrozi sunt cuplați la un potențiostat/galvanostat PGSTAT 128N Autolab (Methrom) conectat la un calculator prevăzut cu softul NOVA 2.1. Soluția de electrolit utilizată a fost H₂SO₄ 1N, conform standard ASTM G5-14. [129]. Experimentele s-au desfășurat după 60 minute de imersie a electrozilor în soluția de electrolit studiată.

În aceasta capitol al tezei de doctorat a fost studiată rezistența la coroziune a următoarelor tipuri de acoperiri pe substrat de oțel inox 304L pentru următoarele probe:

- **P₀ (inox 304L (neacoperit));**
- **P₁ inox 304L- NiCrAlY- ZrO₂ dopat cu CeO₂;**
- **P₅ inox 304L- NiCrAlY -ZrO₂ dopat cu CeO₂ - Al₂O₃;**
- **P₂ inox 304L- NiCrAlY- ZrO₂ dopat cu CeO₂;**
- **P₆ inox 304L- NiCrAlY -ZrO₂ dopat cu CeO₂ - Al₂O₃.**

În figurile 6.22 – 6.23. sunt prezentate Curbele Tafel în soluție în soluție de electrolit H₂SO₄ 1N.

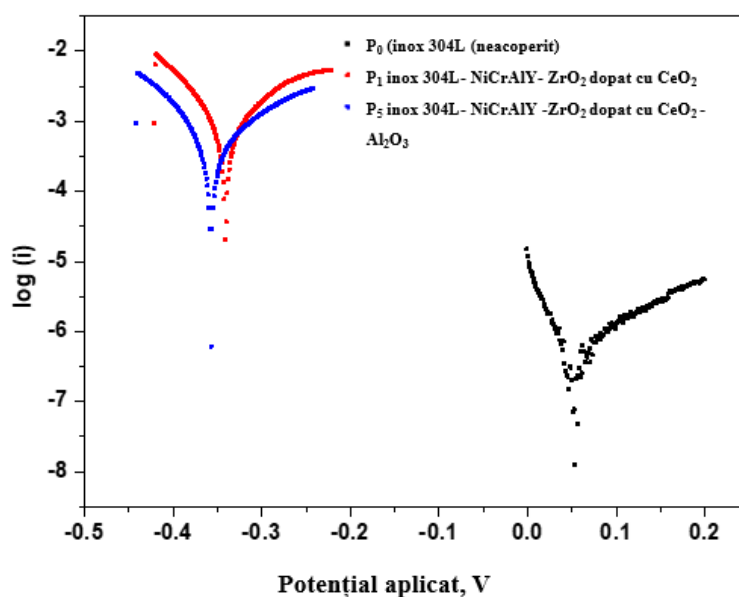


Fig. 6.22. Curba Tafel în soluție de electrolit H₂SO₄ 1N. pentru probele P₀, P₁, P₅.

6.4. Caracterizarea morfologiei suprafeței probelor P₀ (inox 304L (neacoperit), P₁ și P₅ după coroziune în soluție de H₂SO₄ 1N prin metoda SEM

Pentru a evidenția aspectul morfo-structural al probelor după procesul de coroziune în soluție de H₂SO₄ 1N, au fost investigate probele: P₀ (inox 304L (neacoperit) și câte o probă cu acoperiri diferite din celelalte probe respectiv proba P₁ inox 304L- NiCrAlY- ZrO₂ dopat cu CeO₂ și proba P₅ inox 304L- NiCrAlY -ZrO₂ dopat cu CeO₂ - Al₂O₃.

Investigarea microstructurală a probelor s-a efectuat prin microscopie electronică de baleiaj (SEM), tip FEI Qanta 250, Fig. 3.17. prezent în laboratorul de analize din cadrul IMNR. În figura 6.17. este reprezentată micrografia SEM a probei P₀ - inox neacoperit realizată pe suprafață și în secțiune:

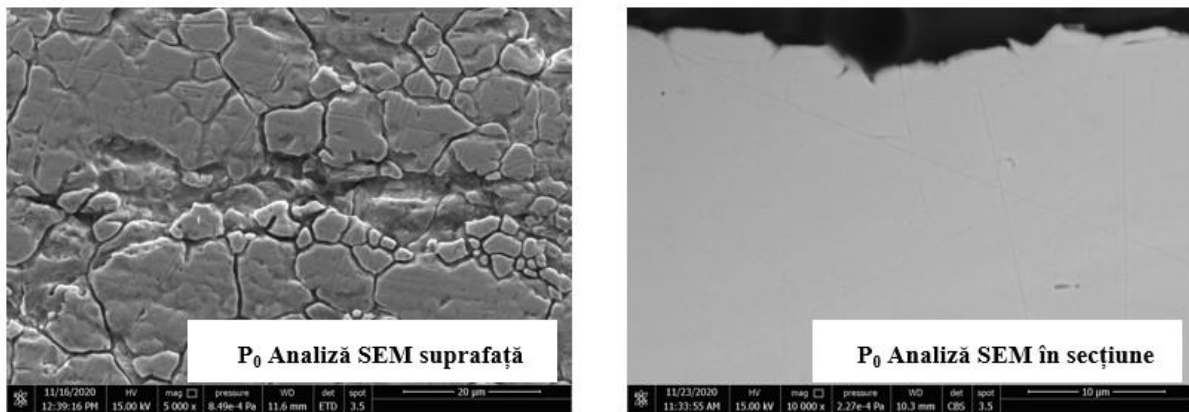


Fig. 6.17. Imagini SEM la mărimi ($M= 5000 X, 10.000 X$) realizate pe suprafață și în secțiune pentru proba P₀ - inox neacoperit

În figura 6.18. este reprezentată micrografia SEM a probei P₁ – inox 304L acoperit cu strat de acroș NiCrAlY- ZrO₂ dopat cu CeO₂ realizată pe suprafață și în secțiune:

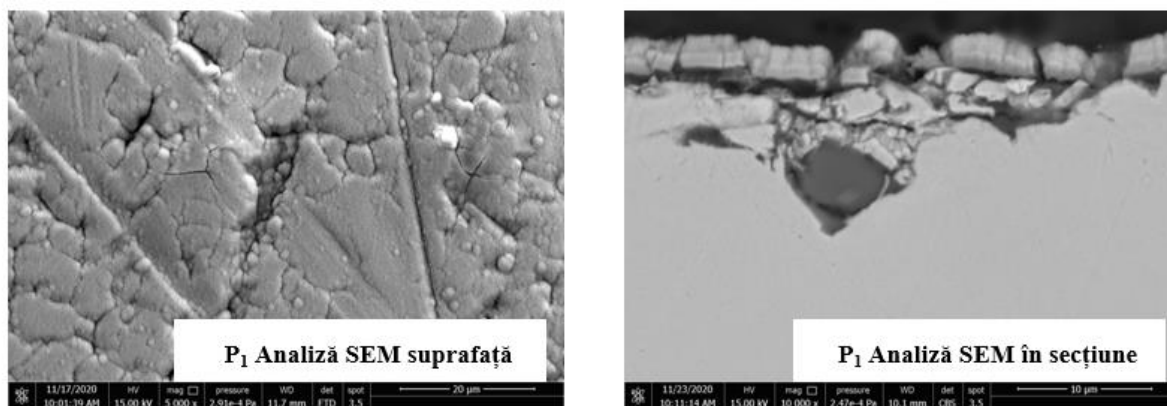


Fig. 6.18. Imagini SEM la mărimi ($M= 5000 X, 10.000 X$) realizate pe suprafață și în secțiune pentru proba P₁- inox 304L acoperit cu strat de acroș NiCrAlY- ZrO₂ dopată cu CeO₂

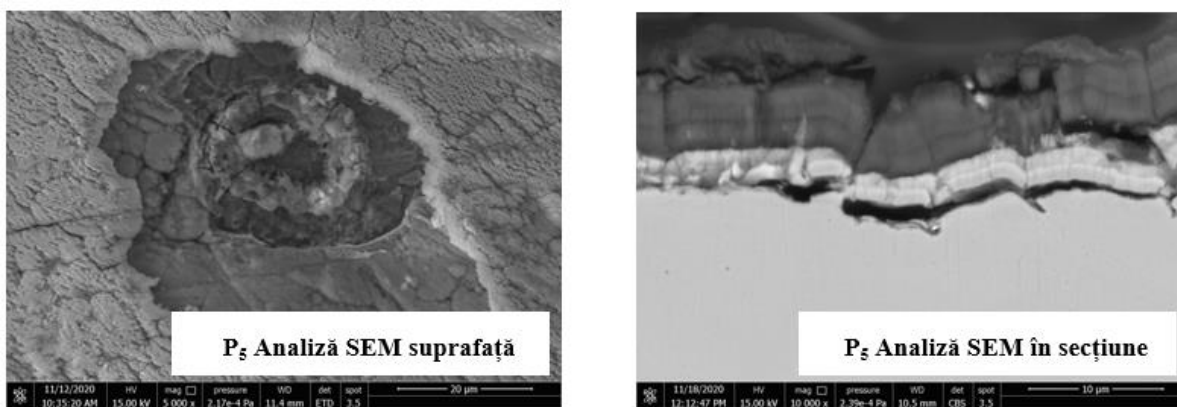


Fig. 6.19. Imagini SEM la mărimi ($M= 5000 X, 10.000 X$) realizate pe suprafață și în secțiune pentru proba P₅- inox 304L acoperit cu strat de acroș NiCrAlY- ZrO₂ dopată cu CeO₂ - Al₂O₃

Se observă faptul că, probele P₁ și P₅ caracterizate prin microscopie electronică de baleiaj sunt asemănătoare din punct de vedere morfologic. După procesul de coroziune, se observă în cazul probei P₂ (inox 304L acoperit ZrO₂ dopată cu CeO₂) acidul sulfuric atacă proba în secțiune, proba fiind corodată până la stratul de oțel, în timp ce în cazul probei P₅ (inox 304L- ZrO₂ dopată cu CeO₂ - Al₂O₃), aceasta se corodează mai mult la suprafață, nefiind atacată de acidul sulfuric până la substratul de inox. De altfel, se poate observa din tabelele 6.2 și 6.3. că vitezele de coroziune sunt comparabile ca ordin de mărime în cazul probelor P₁, P₂ (inox cu zirconie) și P₅, P₆ (inox cu zirconia și alumina). $V=16.7$ mm/an în cazul probei P₁ și 8.6 mm/an în cazul probei P₅, respectiv $V=15.8$ mm/an în cazul probei P₂ și 11.1 mm/an în cazul probei P₆.

CA 7

OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA MODELELOR EXPERIMENTALE DE TIP Al_2O_3 PE SUBSTRAT DE OȚEL INOX AUSTENITIC 316L PRIN METODA EB-PVD DESTINATE COROZIUNII ÎN PLUMB TOPIT

7.1. Obținerea de modele experimentale tip arhitecturi oxidice multistrat NiCrAlY și Al_2O_3 pe substrat de oțel inox 316 L prin metoda EB-PVD

Pentru realizarea modelelor experimentale destinate coroziunii în Pb topit obținute prin metoda de depunere EB-PVD combinatorială, substratul utilizat în experimente a fost oțelul inox austenitic 316L sub formă de plăcuțe, cu dimensiuni de 25x12x3 mm, care au fost curățate și degresate în prealabil, în alcool izopropilic/acetona folosind o baie cu ultrasunete termostată (fig. 3.9.).

Plăcuțele de substrat astfel curățate au fost fixate ulterior într-un dispozitiv, cuplat la mecanismul de rotire din care este dotată instalația E-beam, care se rotește cu 20 rpm în timpul procesului de acoperire. Fig. 7.1.



Fig. 7.1. Fixarea plăcutelor de substrat în dispozitiv și cuplarea dispozitivului la mecanismul de rotire.

După finalizarea experimentelor de depunere prin E-beam, probele montate în dispozitiv au fost descărcate din instalația de depunere multiplă cu flux de electroni TORR, Model Nr: 5X300EB-45KW fig. 3.1. și ulterior marcate în vederea pregătirii acestora pentru analize. În figura 7.4. sunt prezentate aspecte la finalizarea acestor experimente depunere prin EB-PVD, pe substrat de inox austenitic 316L, multistraturi oxidice de tipul: NiCrAlY și Al_2O_3 .

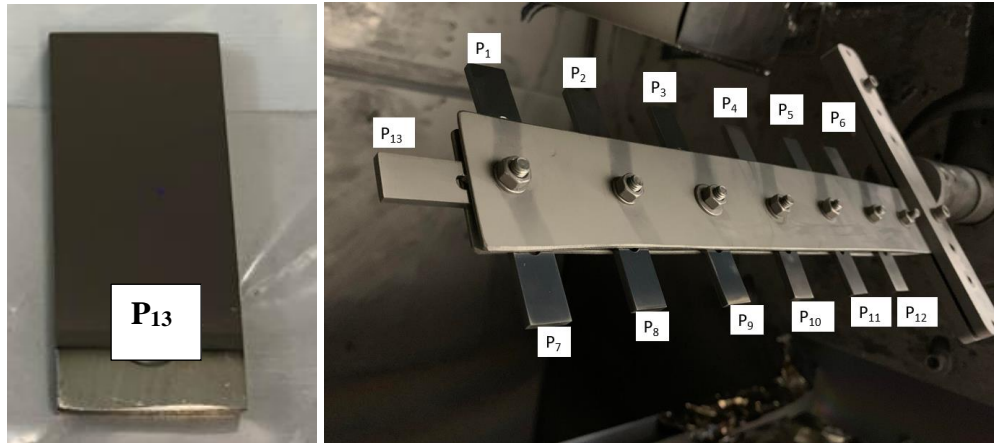


Fig.7.5. Modele experimentale de arhitecturi oxidice NiCrAl Y și Al₂O₃ pe oțel inox autentic 316L destinate coroziunii în Pb topit

7.2. Caracterizarea arhitecturilor oxidice multistrat obținute înainte de a fi testate la coroziune în Pb lichid

Au fost realizate modelele experimentale de probe depuneri de filme(straturi) de NiCrAlY și Al₂O₃ prin EB-PVD pe un substrat din oțel inox austenitic 316L - (25x12x3 mm).

Pentru caracterizarea modelelor experimentale de depuneri oxidice multistrat pe substratul de inox 316L obținute prin EB-PVD, pe proba P₁₃ la INCDMNR-IMNR a fost stabilită o metodologie complexă de investigație, prin aplicarea unor metode diverse de analiză: SEM-EDS, scratch test, difracție de raze X.

Aspectul morfologic corespunzător probei P₁₃ dezvoltată pe suprafață suport oțel inox 316L utilizând procesul EB-PVD sunt prezentate în figura 7.6.

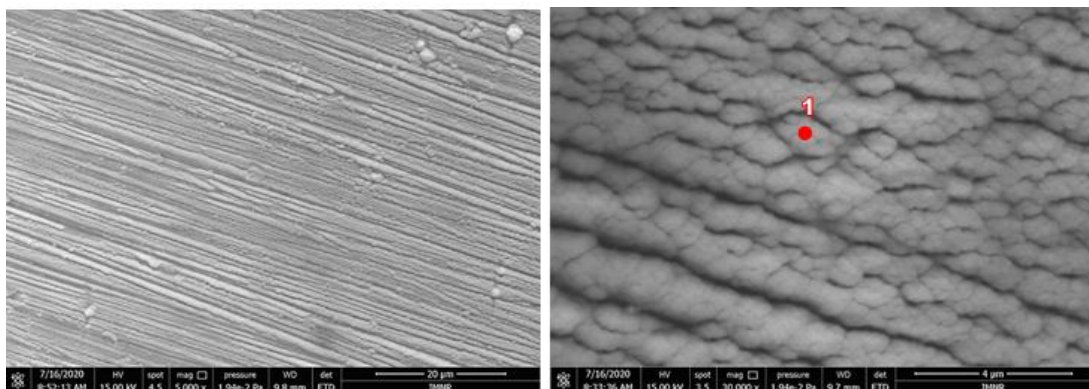


Fig.7.6. Imagini SEM la mărimi diferite ($M=5.000 X$, $30.000 X$) realizate pe suprafață pentru materialul oxidic de tip acroș (NiCrAlY) și Al₂O₃ ale probei P₁₃ și punctul selectat pentru analiza EDS

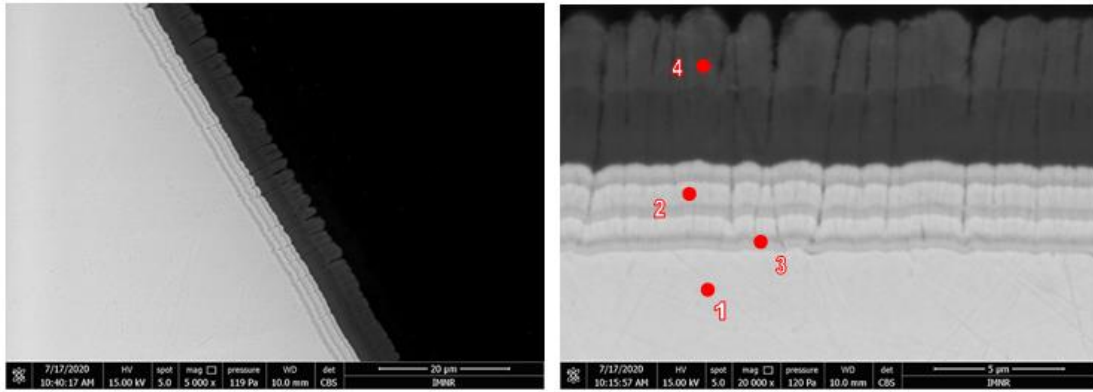


Fig. 7.8. Imagini SEM la mărimi diferite ($M=5.000 X$, $20.000 X$) realizate în secțiune pentru materialul oxidic de tip acroș ($NiCrAlY$) și Al_2O_3 ale probei P_{13} și punctele selectate pentru

Tabel 7.2. Compoziția chimică a probei acroș: $NiCrAlY - Al_2O_3$ pe oțel inox 316L conform analizei punctuale EDS

Punct analizat	Compoziția chimică, % gr.							
	O	Si	Fe	Cr	Ni	C	Y	Al
EDS Spot 1	1,2	0,38	69,34	20,45	7,46	-	-	-
EDS Spot 2	6,05	-	39,87	8,28	36,18	1,04	1,27	4,78
EDS Spot 3	-	-	45,5	26,80	27,3	-	-	2,77
EDS Spot 4	44							58

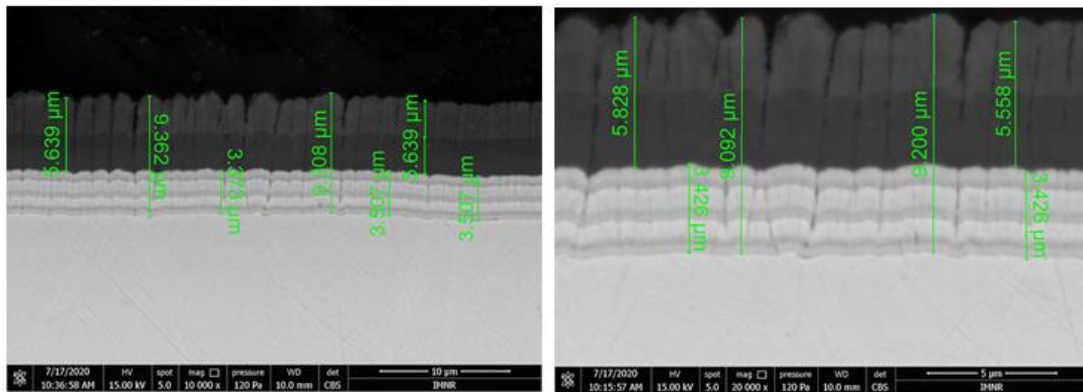


Fig.7.13. Imagini SEM la mărimi diferite ($M=10.000 X$, $20.000 X$) cu măsurătorile straturilor depuse realizate în secțiune pentru materialul oxidic de tip acroș ($NiCrAlY$) și Al_2O_3 ale probei P_{13} și punctele selectate

Proba P_{13} $NiCrAlY$ - pe substrat de oțel inox 316L obținute prin procedeul EB-PVD, au fost evaluate prin efectuarea unui test de zgâriere. Testul a fost realizat cu un aparat „Scratch Test NANOVEA”- indenter pentru zgariere/adeziune: M0-M1250 conical 120 de grade 50 micrometri. Rezultate sunt prezentate în Fig. 7.15.

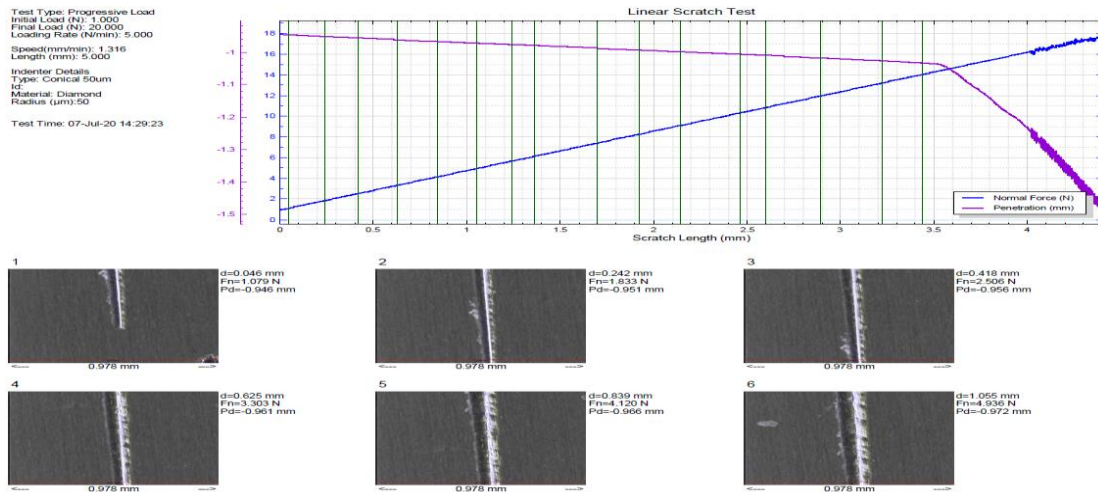


Fig. 7.15. Testul de aderență pe proba P_{13} acroș $NiCrAlY$ și Al_2O_3 pe substrat de oțel inox 316L obținută prin EB-PVD.

7.3. Caracterizarea arhitecturilor oxidice destinate testelor de coroziune în plumb topit la ICN Pitești.

Comportamentul la coroziune a arhitecturilor oxidice multistrat $NiCrAlY$ și Al_2O_3 pe substrat de oțel inoxidabil 316L a fost determinat în mediu înalt coroziv (Pb topit). Instalația experimentală cu ajutorul căreia s-au realizat testele în plumb lichid ISTRON – ICN Pitești (fig.3.6.), pentru care s-au dezvoltat facilități suplimentare, care să permită testarea în mediul plumb topit.

Testul de coroziune a fost efectuat timp de 500 h și 1000 de h la $550^\circ C$. Imediat după îndepărtarea probelor din topitură, suprafața probelor testate rămâne în anumite zone acoperita cu plumb solidificat (Figurile 7.13 – 7.14). Din aspectul vizual, se poate observa că probele goale sunt acoperite cu o cantitate mare de plumb solidificat, în comparație cu probele acoperite.

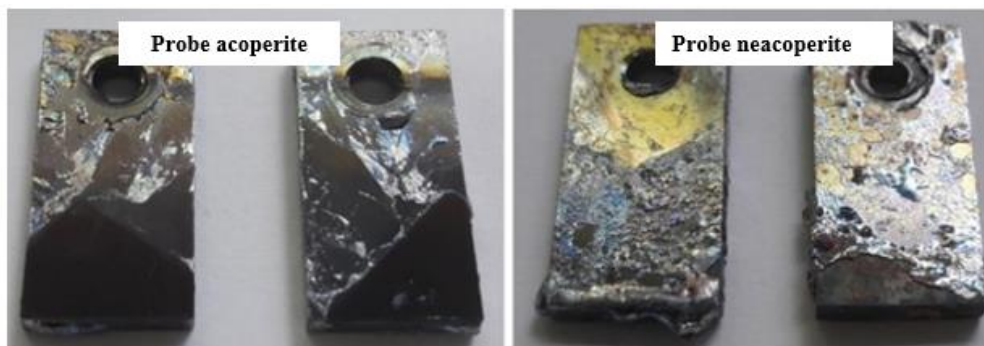


Fig. 7.13. Probe testate în Pb lichid la temperatura de $550^\circ C$ timp de 500 h.

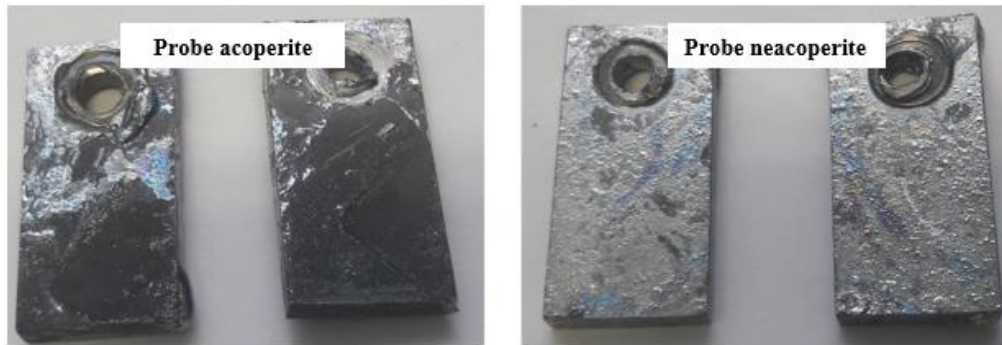


Fig. 7.14. Probe testate în Pb lichid la temperatura de 550°C timp de 1000 h.

Un microscop Olympus GX71 a fost folosit pentru a analiza suprafața probelor, grosimea stratului de oxid format sau integritatea acoperirii după expunere. Din acest motiv, unele exemplare au fost tăiate în secțiune transversală. Imaginile din Figura 7.15. arată că plumbul nu a pătruns în substratul de oțel și că integritatea structurală a materialului nu este afectată după 500 de ore de expunere.



Fig. 7.15. Secțiune transversală a unei probe de inox 316 L neacoperite testat timp de 500 de ore în plumb lichid la diferite ordin de mărime: X 200; X 500; X 1000.

Totuși, după 1000 de ore de expunere la plumb lichid, proba neacoperită prezintă un proces de coroziune în matrice, așa cum se arată în Figura 7.16. Adâncimile de penetrare măsurate în mai multe locații sunt între 2,7 μm și 7,3 μm .

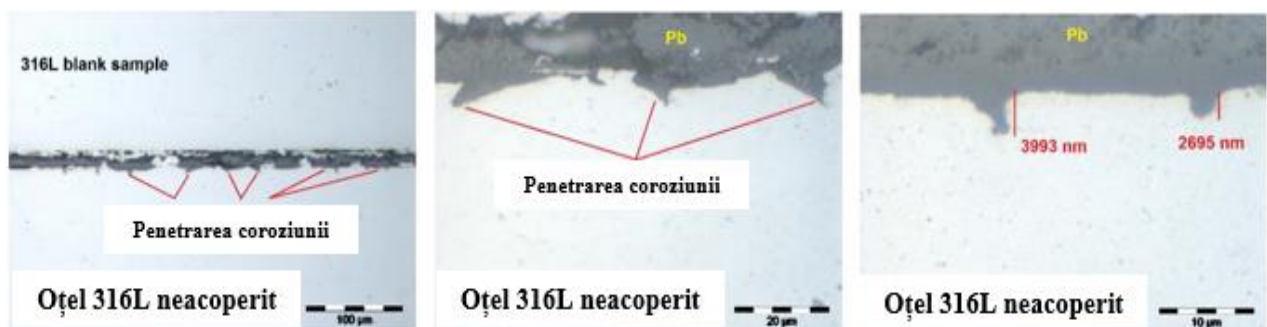


Fig. 7.16. Secțiune transversală a unei probe de inox 316 L neacoperite testat timp de 1000 de ore în plumb lichid la diferite ordine de mărime: X 200; X 1000; X 2000.

Figura 7.17 arată că, după 500 de ore de testare în plumbul lichid la 550°C, învelișul probei 316L este încă intact, aderent și compact. Grosimea acoperirii măsurată cu un microscop cu mărire x2000, după testul cu plumb topit, a fost de aproape 3,0 um pentru stratul intermediar și 5,2 um pentru stratul de alumina.

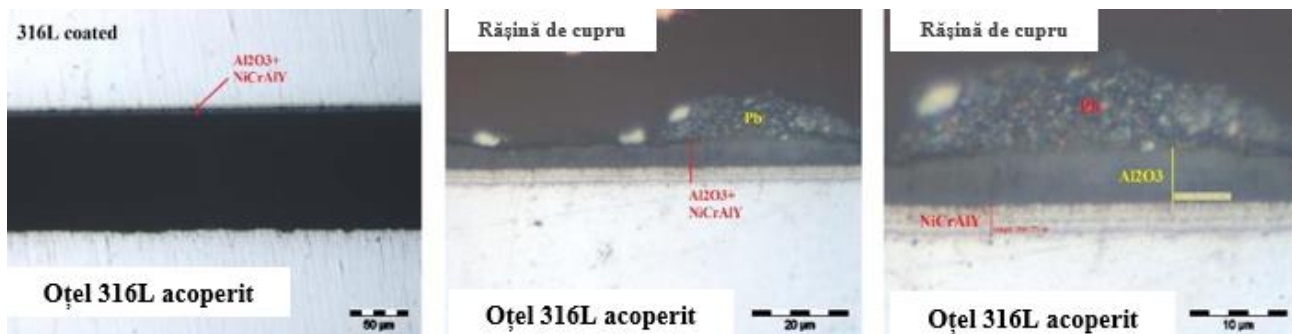


Fig. 7.17. Secțiune transversală a unei probe de inox 316 L acoperite testat timp de 500 de ore în plumb lichid la diferite ordine de mărime: X 240; X 1000; X 2000.

Chiar și după 1000 de ore de expunere la plumb topit, eșantionul acoperit cu 316L prezintă încă o peliculă continuă, intactă, aderentă și compactă, așa cum se arată în figura 7.18. În acest caz, grosimile măsurate după test au fost de 3,1 μm pentru stratul tampon NiCrAlY și 5,2 pentru stratul de Al₂O₃.

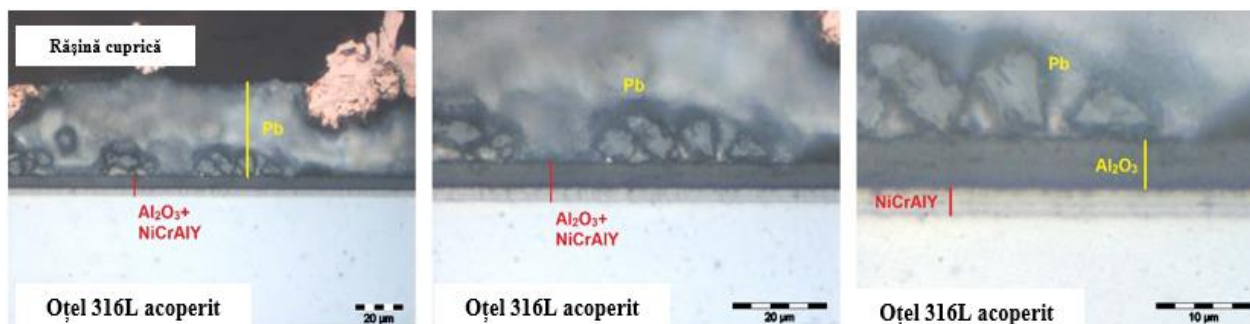


Fig. 7.18. Secțiune transversală a unei probe de inox 316 L acoperite testat timp de 1000 de ore în plumb lichid la diferite ordine de mărime: X 500; X 1000; X 2000.

Capitolul 8

OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA ARHITECTURILOR OXIDICE STRAT ȘI MULTISTRAT DE TIPUL: acroș (NiCrAlY) Al_2O_3 - LZO - GZO - TiO_2 , Al_2O_3 , Al_2O_3 - LZO - GZO, Al_2O_3 - TiO_2 , Al_2O_3 - LZO - GZO- TiO_2 , PE SUBSTRAT DE OȚEL INOX 304 L PRIN METODA EB-PVD

8.1. Obținerea de modele experimentale tip arhitecturi oxidice multistrat NiCrAlY- ZrO_2 - LZO - GZO - TiO_2 prin metoda EB-PVD

În vederea obținerii de arhitecturi oxidice multistrat de tipul : acroș (NiCrAlY) - Al_2O_3 - LZO - GZO - TiO_2 au fost utilizate ca substraturi plăcuțe de oțel inox 304L cu dimensiuni de: 30x50x2 mm, care au fost curățate și degresate în prealabil, într-o baie de alcool izopropilic/acetona, folosindu-se concomitent ultrasonarea (Figura 3.9.).



Fig. 8.7. Probe depuneri EB- PVD acroș (NiCrAlY)- Al_2O_3 - LZO - GZO - TiO_2

8.2. Caracterizarea arhitecturilor oxidice multistrat obținute: Probe depuneri EB- PVD acroș (NiCrAlY) - ZrO_2 -Ce - LZO - GZO - TiO_2 pe substrat de oțel inox 304 L prin metoda EB-PVD

Pentru caracterizarea modelelor experimentale de depuneri oxidice multistrat pe substrat de oțel inox 304L obținute prin EB-PVD a fost stabilită o metodologie complexă de investigație, prin aplicarea unor metode diverse de analiză: SEM-EDS, scratch test, difracție de raze X (DRX) și test de coroziune.

Investigarea microstructurală și microcompozițională s-a efectuat prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) și prin microanaliză de raze X dispersivă în energie (EDS) electronic de baleiaj de tip FEI Qanta 250, Fig. 3.17. prezent în laboratorul de analize din cadrul

IMNR. Aspectul morfologic corespunzător probelor dezvoltată pe suprafață suport oțel inox 304L utilizând procesul EB-PVD sunt prezentate în figura 8.8.

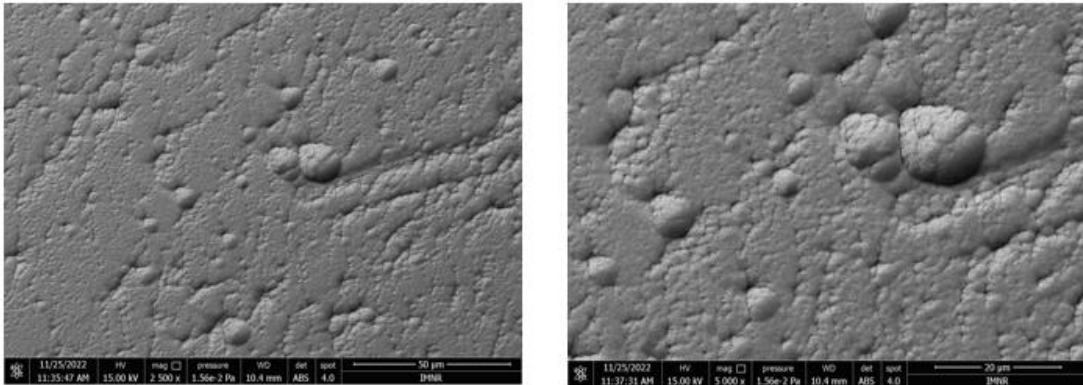


Fig. 8.8. Imagine SEM la mărimi ($M=2500$; $5.000 X$) realizată pe suprafață pentru materialul oxidic de tip acroș (NiCrAlY)- Al_2O_3 - LZO - GZO - TiO_2 .

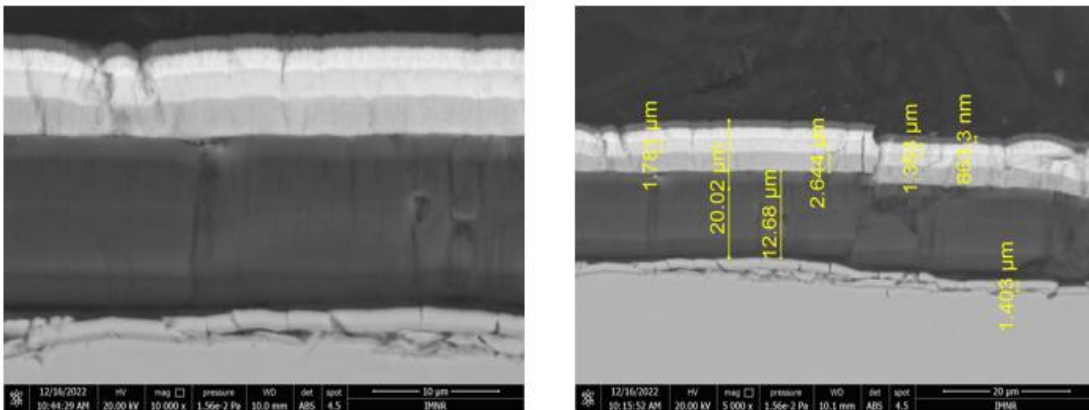


Fig. 8.10. Imagini SEM la mărimi ($M=5000X$; $10.000X$) cu măsurătorile straturilor depuse realizate în secțiune pentru materialul oxidic de tip acroș (NiCrAlY)- Al_2O_3 - LZO - GZO - TiO_2 .

Proba acroș (NiCrAlY) - Al_2O_3 - LZO - GZO - TiO_2 pe substrat de oțel inox 304L obținute prin procedeul EB-PVD, au fost evaluate prin efectuarea unui test de zgâriere. Testul a fost realizat cu un aparat „Scratch Test NANOVEA”- indentor pentru zgariere/adeziune: M0-M1250 conical 120 de grade 50 micrometri. Rezultate sunt prezentate în Fig. 8.20.

CERCETĂRI AVANSATE PRIVIND OBTINEREA DE STRATURI SUBȚIRI CU REZISTENȚĂ MARE LA COROZIUNE ÎN CONDIȚII EXTREME PRIN METODE PVD

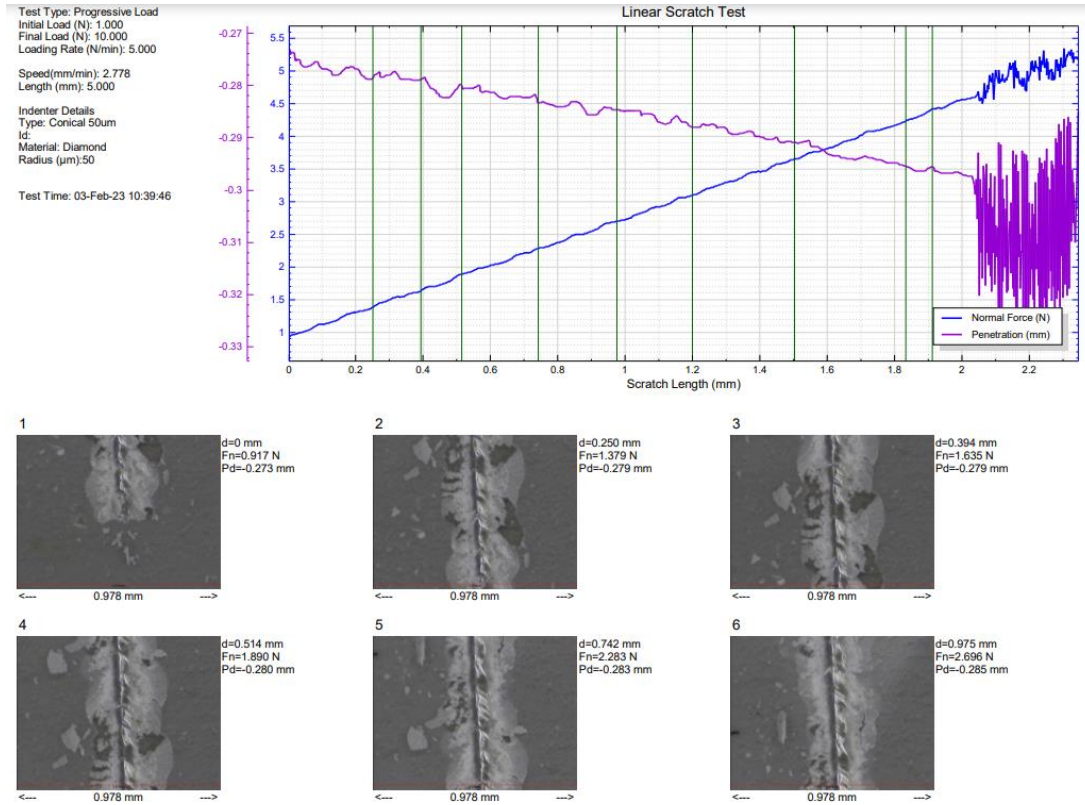


Fig. 8.12. Testul de aderență pe proba efectuat pe proba acroș (NiCrAlY)- Al_2O_3 - LZO - GZO - TiO_2 pe substrat de oțel inox 304L obținută prin EB-PVD

Graficul de frecare din figura 8.19. prezintă datele colectate pe parcursul zgârierii. În timpul procesului de zgâriere progresivă, o sarcină inițială de 1 N a fost mărită în cu sarcină în trepte de 5 N/min până când a fost atinsă sarcina finală de 10 N. Sarcina în trepte a fost aplicată pe o distanță de 5000 mm cu o viteză de 2.77 (mm/min). Odată cu creșterea forței normale de apăsare, acoperirea se desprinde mai întâi în mod coeziv și apoi în mod adeziv.

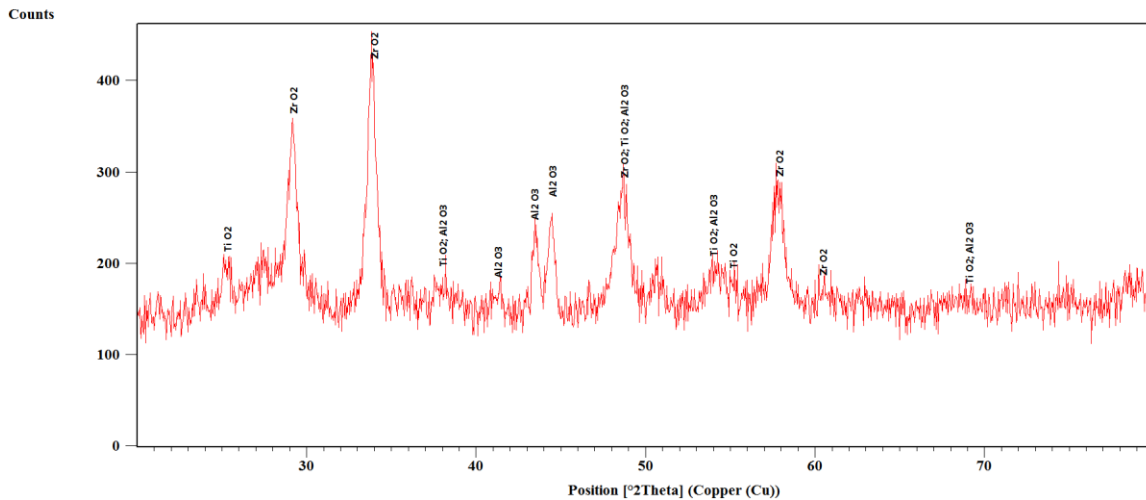


Fig. 8.13. *Difractograma de raze X a probei EB- PVD (NiCrAlY)- Al₂O₃ - LZO - GZO -TiO₂*

Analiza difractogramei de raze X pentru proba (NiCrAlY)- Al₂O₃ - LZO - GZO -TiO₂ obținută prin metoda EBPVD este prezentată în Fig.8.13. Conform acestor rezultate, se observă că ZrO₂ dopată cu OPR are o structură tetragonală, ale căror poziții sunt apropiate de cele specificate în standardul ICDD 04-007-2523. TiO₂ are o structură tetragonală, ale căror poziții sunt apropiate de cele specificate în standardul ICDD 01-071-1168.. Straturile a fost analizat sub diverse unghiuri de incidență pentru a modifica proporția dintre substrat și stratul depus astfel, pentru ambele straturi au fost detectate linii de difracție cu intensitate scăzută. Prin urmare, este dificil de evaluat natura exactă a fazelor formate.

8.11. Testarea rezistenței la coroziune electrochimică a arhitecturilor oxidice

multistrat acroș (NiCrAlY) Al₂O₃ - LZO - GZO - TiO₂, Al₂O₃, Al₂O₃ - LZO – GZO, Al₂O₃ -TiO₂, Al₂O₃ - LZO - GZO-TiO₂, pe substrat de oțel inox 304 L obținute prin metoda EB-PVD

Studiile de coroziune electrochimică s-au desfășurat la temperatura camerei într-o celulă plată de coroziune (figura 3.5), prevăzută cu 3 electrozi: electrodul de lucru – materialul de analizat, suprafața expusă 16.9 cm²; electrodul de referință – Ag/AgCl în soluție de KCl 3M; contra-electrodul – oțel inox 316. Cei 3 electrozi sunt cuplați la un potențostat/galvanostat PGSTAT 128N Autolab (Methrom) conectat la un calculator prevăzut cu softul NOVA 2.1. Soluția de electrolit utilizată a fost H₂SO₄ 1N, conform standard ASTM G5-14. [129]. Experimentele s-au desfășurat după 60 minute de imersie a electrozilor în soluția de electrolit studiată.

Procedura de lucru după care s-au desfășurat experimentele a fost polarizarea liniară. Aceasta constă în determinarea potențialului electrodului de lucru în circuit deschis (OCP), urmată de voltametrie liniară de baleiaj (linear sweep voltammetry, LSV), cu profil în trepte, în intervalul de potențial -0.1 V ÷ +0.1 V față de potențialul în circuit deschis, cu o viteză de baleiaj de 0.001 V/s. Analiza procesului de coroziune s-a efectuat prin determinarea următorilor parametri din curba Tafel:

- potențialul de coroziune, E_{corr} (V)
- densitatea de curent de coroziune, j_{corr} (A/cm²)
- viteza de coroziune (mm/an)
- rezistența la polarizare, R_p (Ω)

În aceasta capitol al tezei de doctorat a fost studiată rezistența la coroziune a următoarelor tipuri de acoperiri pe substrat de oțel inox 304L pentru următoarele probe:

- **P₀ oțel inox 304L neacoperit ;**
- **P₁ oțel inox 304L - acroș (NiCrAlY) Al₂O₃ - LZO - GZO;**
- **P₂ oțel inox 304L - Al₂O₃**
- **P₃ oțel inox Al₂O₃ - LZO – GZO**
- **P₄ oțel inox - Al₂O₃-TiO₂**
- **P₅ oțel inox - Al₂O₃ - LZO - GZO-TiO₂**

Rezultatele obținute pentru acoperirile multistrat comparativ cu substratul nedepus (oțel inox 304L) sunt prezentate în tabelul 8.9.- 8.11.. și figura 8.35.

Tabel 8.9. Parametrii procesului de coroziune în soluție de electrolit H₂SO₄ 1N

Proba	E _{corr} , Obs (V)	j _{corr} (A/cm ²)	i _{corr} (A)	Viteza de coroziune (mm/an)	Rezistența la polarizare (Ω)
P1	0.391443041	2.80647E-07	2.80647E-07	0.003261105	92848.46098
P2	0.398658304	5.98088E-08	5.98088E-08	0.000694975	435683.0441
P3	-0.098377575	5.07636E-07	5.07636E-07	0.005898703	51331.39086
P4	-0.069364591	9.89478E-07	9.89478E-07	0.011497675	26334.76909
P0	-0.057472335	6.89247E-05	6.89247E-05	0.800900917	378.0600316
P5	-0.198099606	6.16312E-06	6.16312E-06	0.071615075	4228.001224

Tabel 8.10. Probele cu cea mai bună rezistență la coroziune (viteza de coroziune cea mai mică)

Proba	Viteza de coroziune (mm/an)
P2	0.000694975
P1	0.003261105
P3	0.005898703
P4	0.011497675
P5	0.071615075
P0	0.800900917

Tabel 8.11. Probe cu cea mai bună rezistență la polarizare

Proba	Rezistența la polarizare (Ω)
P0	378.0600316
P5	4228.001224
P4	26334.76909
P3	51331.39086

P1	92848.46098
P2	435683.0441

În figura 8.35. sunt prezentate Curbele Tafel în soluție în soluție de electrolit H_2SO_4 1N pentru probele **P0, P1, P2, P3, P4, P5**.

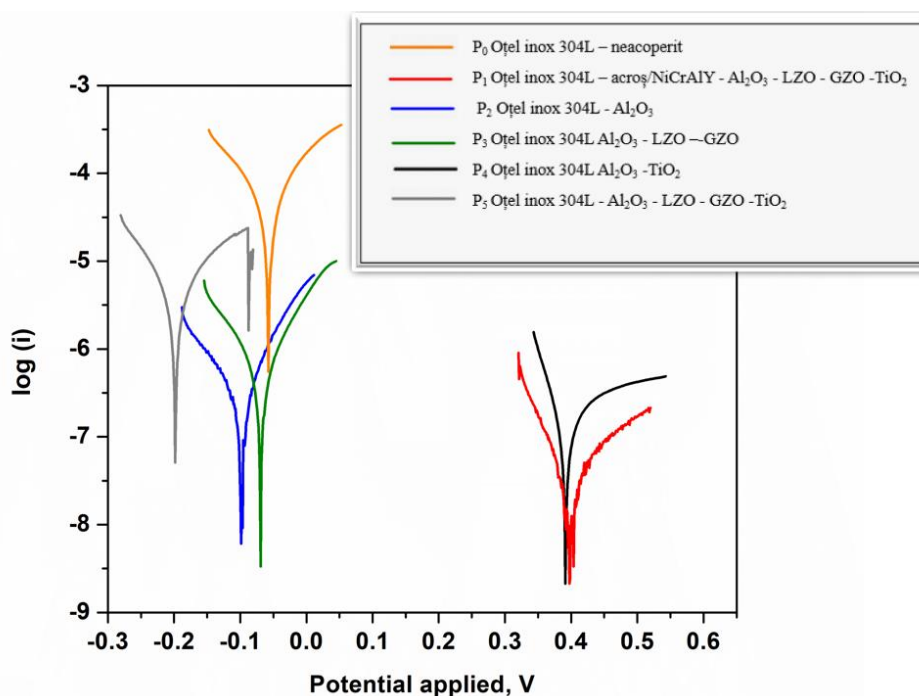


Fig. 8.35. Curba Tafel în soluție de electrolit H_2SO_4 1N. pentru probele **P0, P1, P2, P3, P4, P5**.

Calcularea vitezelor de coroziune necesită determinarea curenților de coroziune. Când mecanismele reacției de coroziune sunt cunoscute, curenții de coroziune pot fi calculați din analiza pantelor curbilor Tafel. Pentru a efectua analiza Tafel, este necesar să avem informații despre aria suprafeței electrodului, greutatea echivalentă (raportul dintre masa atomică a metalului care se corodează și numărul de electroni schimbați în reacția de dizolvare anodică) și densitatea materialului. Din pantele curbilor Tafel se obțin viteza de coroziune și rezistența la polarizare. Cu cât rezistența la polarizare (R_p) este mai mare, cu atât materialul studiat este mai rezistent la coroziune și viteza de coroziune în timp este mai mică.

Capitolul 9

CONCLUZII FINALE, CONTRIBUȚII ORIGINALE ȘI PERSPECTIVE DE VIITOR

Concluzii finale

În cadrul tezei de doctorat cu tema -"Cercetări avansate privind obținerea de straturi subțiri cu rezistență mare la coroziune în condiții extreme prin metode PVD", au fost obținute materiale avansate multistrat cu arhitectură programată capabile să răspundă solicitărilor de coroziune termo-chimică cu potențiale aplicații în dezvoltarea de noi componente pentru echipamentele termice care lucrează în condiții extreme de mediu.

Pe baza studiilor efectuate din literatura de specialitate, în cadrul tezei de doctorat s-au obținut noi arhitecturi oxidice strat și multistrat de Al_2O_3 , ZrO_2 și TiO_2 , capabile să răspundă solicitărilor de coroziune termo-chimică. Acoperirile s-au obținut utilizând metoda combinatorială de depunere în vid cu fascicol de electroni EB-PVD, cu un accent deosebit în dezvoltarea de noi componente pentru echipamentele termice, care funcționează în condiții extreme de mediu.

Astfel s-au formulat obiectivele, metodologia cercetării și planul experimental. În vederea îndeplinirii obiectivului principal al tezei de doctorat s-a avut în vedere:

- Selectarea specifică a materialelor necesare utilizate ca suport- substrat oțel inox 304L și 316L;
- Proiectarea materialelor și arhitecturilor oxidice strat și multistrat pentru condiții extreme de temperatură și coroziune prin calcule termodinamice predictive utilizând softuri specializate precum și date din literatură;
- S-a utilizat sistemul computerizat hidrotermal de obținere a pulberii nanocristaline de ZrO_2 dopată cu oxizi de pământuri rare;
- S-a realizat modelarea termodinamică a proceselor de sinteză hidrotermală a ZrO_2 dopată cu Y_2O_3 ;
- S-a realizat modelarea termodinamică a proceselor de sinteză hidrotermală a ZrO_2 dopată cu ZrO_2 8% MgO ;
- S-a realizat modelarea termodinamică a proceselor de sinteză hidrotermală a ZrO_2 dopată cu $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$;

Pentru caracterizarea pulberilor nanostructurate obținute prin sinteza hidrotermală în cadrul INCDMNR-IMNR a fost stabilită o metodologie complexă pentru stabilirea compoziției chimice și structurale, prin aplicarea unor metode diverse de analiză: ICP-OES, DSC-TG, DRX, SEM-EDS.

- S-a studiat o serie de soluții experimentale utilizând materiale specifice pentru creșterea rezistenței la coroziune pe bază de Al_2O_3 , ZrO_2 și TiO_2 prin metoda combinatorială EB-PVD;
- S-au obținut arhitecturi oxidice multistrat de tipul Al_2O_3 ; ZrO_2 dopat cu Y_2O_3 ; ZrO_2 dopat cu Ce_2O_3 ; $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}$ pe substrat de oțel inox austenitic 316L prin metoda EB-PVD;
- S-a demonstrat conceptul propus prin testarea la coroziune a arhitecturilor oxidice obținute în soluție de electrolit NaCl de diferite concentrații, respectiv 0.06M, 0.2M, 0.4M și 0.6M, conform standard ASTM G61-86 (Reapproved 2003);
- S-au obținut arhitecturi oxidice multistrat de tipul Al_2O_3 , ZrO_2 dopată cu oxizi de pământuri rare (CeO_2 ; Nd_2O_3 ; La_2O_3 ; GdO_3), pe substrat de oțel inox austenitic 304L prin metoda EB-PVD;
- Eficiența straturilor oxidice obținute s-a realizat prin testarea la coroziune în soluție de H_2SO_4 1N;
- S-au obținut modele experimentale de probe de tipul arhitecturi oxidice strat de tipul Al_2O_3 , pe substrat de oțel inox austenitic 316L prin metoda EB-PVD combinatorială ;
- S-a demonstrat conceptul propus prin testarea la coroziune propus prin efectuarea testelor de coroziune în plumb topit timp de 500 h și 1000 de h la 550°C . la ICN Pitesti;
- Obținerea de arhitecturi oxidice strat și multistrat de tipul ZrO_2Ce - LZO - GZO - TiO_2 , Al_2O_3 - LZO - GZO, Al_2O_3 , Al_2O_3 - TiO_2 , Al_2O_3 - LZO - GZO - TiO_2 , Al_2O_3 - YSZ - LZO - GZO pe substrat de oțel inox austenitic 304L prin metoda EB-PVD;
- Eficiența straturilor oxidice obținute s-a realizat prin testarea la coroziune în soluție de H_2SO_4 1N. Experimentele s-au desfășurat după 60 minute de imersie a electrozilor în soluția de electrolit studiată.

- Elaborarea unui plan de investigații și caracterizări a modelelor experimentale de depuneri oxidice strat și multistrat obținute prin EB-PVD prin aplicarea unor metode diverse de analiză: SEM-EDS, scratch test, difracție de raze X.

Contribuții personale

- Studiu complex realizat în literatura de specialitate cu privire la modul de obținere a acoperirilor oxidice multistrat prin metoda EBPVD cu scopul indentificării unor elemente de originalitate în demersul științific de obținere a straturilor subțiri Al_2O_3 , ZrO_2 dopat cu oxizi de pământuri rare (La, Ga, Y) și TiO_2 capabile să răspundă solicitărilor de coroziune termo-chimică cu potențiale aplicații în dezvoltarea de noi componente pentru echipamentele termice care lucrează în condiții extreme de mediu.
- Utilizarea de softuri specializate pentru calcule termodinamice predictive care au fost programate arhitecturile de materiale cu potențial ridicat de stabilitate chimico-fizică;
- Obținerea de noi arhitecturi strat și multistrat utilizând ca strat de acroș NiCrAlY prin substituția totală sau parțială a unor materiale critice (W, Mo, Nb, Ta) utilizate în prezent pe scara largă în aplicațiile specifice din energetica, capabile să reducă temperatura de lucru în zona de contact cu interfața metalică la valori sub temperatura de degradare;
- Obținerea prin sinteză hidrotermală de pulberi nanostructurate propus pe bază de ZrO_2 dopate urmărind influența parametrilor de sinteza (temperatură, timp, pH) asupra compoziției și microstructurii pulberilor;
- Stabilirea schemei metodologiei de cercetare în vederea obținerii arhitecturilor oxidice strat și multistrat utilizând ca suport oțelul inoxidabil austenitic 304L și 316L asupra modului de influință în procesul de coroziune termo-chimică;
- Evaporarea în condiții de vid și atmosferă controlată a materialelor oxidice ceramice pentru obținerea arhitecturilor oxidice utilizând metoda de evaporare cu fascicol de electroni EBPVD;
- Metoda EB-PVD combinatorială de obținere a arhitecturilor noi inovative cu gradient funcțional programate pentru condiții de coroziune în soluție de electrolit NaCl de diferite concentrații, respectiv 0.06M, 0.2M, 0.4M și 0.6M.
- Metoda EB-PVD combinatorială de obținere a arhitecturilor noi inovative cu gradient funcțional programate pentru condiții de coroziune în soluție de electrolit H_2SO_4 1N.

- Metoda EB-PVD combinatorială de obținere a arhitecturilor noi inovative cu gradient funcțional programate pentru condiții extreme de coroziune în plumb topit.

Perspective de viitor

- Continuarea cercetărilor prin dezvoltarea unor tipuri noi de straturi protectivă destinate aplicațiilor ce implică procese intense temperatură și coroziune prin testarea straturilor dezvoltate în condiții cât mai apropiate de cele reale în aplicațiile specifice din energetică;
- Aprofundarea cercetărilor prin obținerea unor noi materiale nanostructurate pe bază de ZrO_2 dopat prin procesul de sinteză și caracterizarea materialelor avansate pentru condiții extreme de mediu.
- Validarea unor metode rapide de analiză a materialelor avansate sub formă de acoperiri multistrat, oferind noi servicii de analiză și caracterizări către parteneri, întreprinderi și centre de cercetare.
- Pe baza studiilor realizate prin metoda de depunere EBPVD se pot realiza cercetări ulterioare cu privire la depunerea de noi straturilor subțiri care pot fi utilizate pentru aplicații diverse cum ar fi acoperiri tip barieră termică în protejarea componentelor metalice, care sunt utilizate în turbinele cu gaz aerodinamice și terestre.

BIBLIOGRAFIE

- [1] F. Silva, R. Martinho, R. Alexandre, A. Baptista, Wear Resistance of TiAlSiN Thin Coatings, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Volume 12, Number 12, December 2012, pp. 9094-9101(8).
- [2] F. Silva, R. Martinho, R. Alexandre, A. Baptista, Increasing the wear resistance of molds for injection of glass fiber reinforced plastics, *J. Wear* (2011) 01.074.
- [3] F. Silva, R. Martinho, M. Andrade, A. Baptista, R. Alexandre, Improving the wear resistance of moulds for the injection of Glass Fibre- Reinforced Plastics Using PVD Coating: A Comparative Study, *Coatings* (2017) 7, 28.
- [4] D. A. Jameel, Thin Film Deposition Processes, *International Journal of Modern Physics and Applications* Vol. 1, No. 4, pp. 193-199, 2015.
- [5] J. Thirumalai, Introductory Chapter: The Prominence of Thin Film Science in Technological Scale, <http://dx.doi.org/10.5772/67201>.

- [6] A. Baptista, F. Silva, J. Porteiro, J. Míguez and G. Pinto, Sputtering Physical Vapour Deposition (PVD) Coatings: A Critical Review on Process Improvement and Market Trend Demands, *Coatings*, 8, 402; doi:10.3390/coatings8110402, 2018.
- [7] M. Urbina et.al; The theologies and strategies for the development of novel material systems and coatings for applications in extreme environments: a critical review' *Manufacturing Rev.* 5, 9 (2018).
- [8] Mattox, Donald M. "The Foundations of Vacuum Coating Technology" Noyes Publications (2003).
- [9] Mattox, Donald M. and Vivivienne, Harwood Mattox (editors) "50 Years Of Vacuum Coating Technology and the Growth of the Society of Vacuum Coaters", Society of Vacuum Coaters (2007).
- [10] H. Soonmin, S. A. Vanalakar, Ahmed Galal and Vidya Nand Singh, A review of nanostructured thin films for gas sensing and corrosion protection, *Mediterranean Journal of Chemistry*, 7(6), 433-451, 2019.
- [11] P. A. Savale, Physical Vapor Deposition (PVD) Methods for Synthesis of Thin Films: A Comparative Study, *Archives of Applied Science Research*, 8 (5):1-8, 2016
- [12] M.C. Lovell, A.J. Avery and M.W. Vernon, *Physical Properties of Materials*, Van Nostrand Reinhold, England, (1976).
- [13] MELLES GRIOT technical manual. (www.mellesgriot.com).
- [14] Westwood, William D. "Sputter Deposition", AVS Education Committee Book Series, AVS Vol. 2 (2003).
- [15] Markus Back, Investigation of the properties of thin films grown via sputtering and resistive thermal evaporation, Uppsala University, [2015]
- [16] M. Lorenz, R. MSR. 25 years of pulsed laser deposition. *J. Phys. D. Appl. Phys.*; 47:030301–030303. DOI: 10.1088/0022-3727/47/3/030301, 2014.
- [17] D. Lowndes, D. Geoghegan, P.AA Rouleau CM. Synthesis of novel thin film materials by pulsed laser deposition. *Science*; 273(5277):898–903. DOI: 10.1126/ science.273.5277.898, 1996.
- [18] M.NR Ashfold, F. Claeysens, GM Fuge, SJ Henley. Pulsed laser ablation and deposition of thin films. *Chem. Soc. Rev*;33(1):23–31. DOI: 10.1039/B207644F, 2004.
- [19] L. Lynds, B.R. Weinberger, DM Potrepka, GG. Peterson, MP Lindsay. High temperature superconducting thin films: The physics of pulsed laser ablation. *Physica C*;159(1– 2):61–69.

DOI: 10.1016/0921-4534(89)90104-4 Advance Deposition Techniques for Thin Film and Coating doi.org/10.5772/65702 147, 1989.

[20] RE. Russo, X Mao, JJ Gonzalez, V Zorba, J. Yoo. Laser ablation in analytical chemistry. Anal. Chem.;85(13):6162–6177. DOI: 10.1021/ac4005327, 2013.

[21] Geyer TJ, Weimer WA. Parametric effects on plasma emission produced during excimer laser ablation of YBa₂Cu₃O_{7-x}. Appl. Spectros.;44(10):1659–1664. DOI: 10.1366/0003702904417454, 1990.

[22] W. A. Bryant, J. Mater. Sci. 12, 1285, 1977.

[23] R. N. Ghoshtagore, J. Electrochem. Soc. 125, 110, 1978.

[24] T. Suntola, Thin Solid Films 216, 84, 1992.

[25] R. R. Chamberlin and J. S. Skarman, J. Electrochem. Soc. 113, 86, 1966.

[26] C. J. Brinker, A. J. Hurd, G. C. Frye, K. J. Ward and CS. Ashley, J. Non-Cryst. Solids 121, 294, 1990.

[27] C. C. Chen, M. M. Nasrallah and H. U. Anderson, J. Electrochem. Soc. 140, 3555, 1993.

[28] C. J. Brinker, G. C. Frye, AJ. Hurd and CS. Ashley, Thin Solid Films 201, 97, 1991.

[29] Olayinka Oluwatosin Abegunde, Esther Titilayo Akinlabi, Oluseyi Philip Oladijo, Stephen Akinlabi¹ and Albert Uchenna Ude ; Overview of thin film deposition techniques; AIMS Materials Science, 6(2): 174–199.

[30] Olayinka Oluwatosin Abegunde, Overview of thin film deposition techniques, AIMS Materials Science, 6(2): 174–199.

[28] Muñoz-Rojas D, MacManus-Driscoll J. Spatial atmospheric atomic layer deposition: a new laboratory and industrial tool for low-cost photovoltaics. Mater Horiz.; 1:314–320, 2014.

[31] Pardon Nyamukamba, Omobola Okoh, Henry Mungondori, Raymond Taziwa and Simcelile Zinya; Synthetic Methods for Titanium Dioxide Nanoparticles: A Review; doi 10.5772/intechopen.75425 (2018).

[32] Livage J, Ganguli D. Sol-gel electrochromic coatings and devices: A review. Sol. Ener. Mater. Sol. Cells.2001;68:365–381. DOI: 10.1016/S0927-0248(00)00369-X

[33] Tjong SC, Chen H. Nanocrystalline materials and coatings. Mater. Sci. Eng. R. 2004;45(1–2):1–88. DOI: 10.1016/j.mser.2004.07.001

[34] Brinker CJ, Scherer GW. Sol-Gel Science. San Diego: Academic Press; 1990.

[35] Review Article: Withdrawing a solid from a bath: how much liquid is coated? E. Rio, & F. Boulogne.

- [36] Mitzi, D.B., Kosbar, L.L., Murray, C.E., Copel, M. and Atzali, A., “High mobility ultrathin semiconducting films prepared by spin coating”, *Nature*, 428, 299- 303, 2004.
- [37] Flow of a Viscous Liquid on a Rotating Disk, E. G. Alfred et al., *J. Appl. Phys.* (29), 858–862 (1958).
- [38] Characteristics of resist films produced by spinning, D. Meyerhofer, *J. Appl. Phys.* (49), 3993–3997 (1978).
- [39] An Investigation of the Thickness Variation of Spun-on Thin Films Commonly Associated with the Semiconductor Industry, J. W. Daughton, *J. Electrochem. Soc.* (129), 173–179 (1982).
- [40] Dynamics of polymer film formation during spin coating, Y. Mouhamad, *J. Appl. Phys.* (116), 123513 (2014).
- [41] Yagi, K. Kakizawa, K. Murakami and S. Kaneko, *J. Ceram. Soc. Jap.*, 102 (1994)
- [42] A. I. Y. Tok, F.Y. C. Boey, X. L Zhao, *Journal of Materials Processing Technology* 178, 270, 2006.
- [43] A. Aoki and G. Nogami, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 191. C. S. Huang, C. S. Tao and C. H. Lee, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) 3556, 1996.
- [44] Hyun-Suk Kim, Chang Sool Kim, Sun-Geon Kim, *J. of Non- Crystalline Solids* 352, 2204, 2006.
- [45] P. S. Patil, E. A. Ennaoui, C. D. Lokhande, M. Muller, M. Giersig, K. Diesner and H. Tributsch, *Thin Solid Films*, 310, 57, 1997.
- [46] C. H. Chem., A. A. J. Buysman, E. M. Kelder and J. Schoonman, *Solid State Ionics*, 80, 1, 1995.
- [47] R. N. Singh, J. F. Koenig, G. Poillerat and P. Chartier, *J. Electroanal. Chem.*, 314, 214, 1991.

DISEMINAREA REZULTATELOR

Lucrări științifice prezentate la conferințe naționale și internaționale

- Radu-Robert Piticescu, Mircea Corban, Arcadii Sobetskii, **Laurențiu Moșinoiu**, Gheorghe Matache, A. Paraschiv, ELECTRON BEAM - PHYSICAL VAPOR DEPOSITION (EB-PVD) OF THERMAL BARRIER COATING (TBC) FOR TURBINE BLADES, 1st International Conference on Emerging Technologies in Materials Engineering EmergeMAT and 4th International Workshop on Materials under Extreme Conditions SUPERMAT 14-16 November 2018, Bucharest, Romania

- Arcadii Sobetkii, **Laurențiu Moșinoiu**, Mircea Corban, Victor Manoliu, Mihai Boțan, G. Ionescu, Bogdan Vasile, R. Trusca, A. Surdu, Radu Robert Piticescu, Zirconium perowskites as novel materials for high temperature coatings developed through combinatorial EB-PVD deposition technology, 2nd International Conference on Emerging Technologies in Materials Engineering EmergeMAT, 06-08 noiembrie 2019, București, România
- **Laurențiu Moșinoiu**, Arcadii Sobețkii, Mircea Corban, Matei Alexandru Cristian, Daniel Petrescu, Review On The Design Of A Multilayer Material: Nicraly - Al_2O_3 Deposited By Eb-Pvd Process On Austenitic 316L Stainless Steel Support, With Applications In Nuclear Industry, International Conference "Emerging Technologies In Emergemat Materials Engineering" 29-30 October, Bucharest, 2020.
- **Laurențiu Moșinoiu**, Arcadii Sobețkii, Radu Piticescu, Mircea Corban, Daniel Petrescu, "Microstructural aspects of Cr E-beam deposition on Zr alloy support - Zircaloy-4, with applications in the nuclear industry", International Conference "Emerging Technologies In Emergemat Materials Engineering" 4-5 November, Bucharest, 2021.
- **Laurențiu Moșinoiu**, Arcadii Sobețkii, Radu Piticescu, Mircea Corban, Alexandru Cristian Matei, Aspects about the corrosion in molten Pb of stainless steel 316 L coated by EB-PVD with thin films of: NiCrAlY and Al_2O_3 intended for applications in nuclear energy, 5th International Conference Emerging Technologies in Materials Engineering.
- Arcadii Sobețkii, **Laurențiu Moșinoiu**, Mircea Corban, Thin film deposition of HEO (High Entropy Oxides) materials by PVD methods and characterization for potential use in SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) applications, 5th International Conference Emerging Technologies in Materials Engineering.
- DESIGN, SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF EB-PVD THERMAL BARRIER COATINGS BASED ON RARE EARTH ZIRCONATES FOR AEROSPACE APPLICATIONS R. R.Piticescu, A. Sobetkii, A. E. Slobozeanu, A. Ghiță, M. Corban, **L. F. Moșinoiu**, C. Bogdanescu, M. Botan, 5th International Conference Emerging Technologies in Materials Engineering.

Articole publicate în reviste de specialitate

Articole publicate în reviste cotate ISI

- Sobetkii A., **Mosinoiu L.**, Paraschiv A., Corban M., Piticescu R.R., Matache G., „Microstructural aspects of the protective ceramic coatings applied on the surfaces of refractory alloys produced by additive manufacturing”, Manufacturing Review, Open Access, Volume 72020 Article number 2020031, DOI: 10.1051/mfreview/2020031.
- **Laurentiu Florin MOSINOIU**, Cristian PREDESCU, Radu Robert PITICESCU, Mircea CORBAN, Arcadii SOBETKII, Alexandru Cristian MATEI, Laura Madalina CURSARU, Albert Ioan TUDOR, The influence of multilayer Al₂O₃ and CeO₂ doped ZrO₂ coatings on 316L austenitic steel corrosion in H₂SO₄ solution, U.P.B. Sci. Bull., Series B, Vol. 84, Iss. 1, 2022 ISSN 1454-2331.
- **Laurentiu Mosinoiu**, Arcadii Sobetkii, Mircea Corban, Radu Robert Piticescu, Nicoleta Zarnescu Ivan, Laura Madalina Cursaru, THE INFLUENCE OF THIN MULTI-LAYER OXIDE COATINGS MADE BY EB-PVD, ON THE CORROSION OF 316 L STAINLESS STEEL – Journal of Science and Arts, Volume 22, Issue1, pp. 197-210, 2022.