

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



# TEZĂ DE DOCTORAT

**Cercetări privind utilizarea eficientă a materiilor prime critice drept dopanți în materialele pe bază de zirconiu pentru aplicații în condiții extreme**

**Conducător științific:**

**Prof. Dr. Ing. Cristian PREDESCU**

**Doctorand:**

**Ing. Anca Elena SLOBOZEANU**

**Presedinte**

**Prof.univ.dr.ing. Brândușa GHIBAN**

*Universitatea Politehnica din Bucuresti*

**Conducator de doctorat**

**Prof.univ.dr.ing. Cristian PREDESCU**

*Universitatea Politehnica din Bucuresti*

**Referenti stiintifici**

**Prof.univ.dr.ing. Alina Adriana MINEA**

*Universitatea Tehnica Gh. Asachi Iasi*

**CSI,dr.ing. Roxana Mioara PITICESCU**

*I.N.C.D.M.N.R din Pantelimon*

**Prof.univ.dr.chim. Ecaterina MATEI**

*Universitatea Politehnica din Bucuresti*

**București**

**2023**

## Cuprins

Introducere .....	1
Capitolul I. STADIUL ACTUAL PRIVIND MATERIILE CRITICE ȘI ROLUL LOR ÎN ENERGIA VERDE. PĂMÂNTURILE RARE CA MATERII CRITICE.....	6
1.1 Contextul de criticitate al materiilor prime .....	6
1.2 Evaluarea criticității la nivel general.....	6
1.2.1 Indicatori de evaluare.....	6
1.2.2 Metode de evaluare a criticității.....	8
1.3 Contextul Criticității la nivel European.....	9
1.4 Materiile prime critice și tehnologiile strategice .....	13
1.4.1 Bateriile Litiu-Ion (LIB) .....	13
1.4.2 Celulele de combustie .....	15
1.4.3 Generatoare de turbine eoliene .....	17
1.4.4 Motoare electrice de tracțiune (magneți permanenți) .....	19
1.4.5 Fotovoltaicele.....	21
1.4.6 Robotică .....	24
1.4.7 Drone.....	25
1.4.8 3D printing .....	27
1.4.9 Tehnologiile digitale .....	29
1.5 Pământurile rare .....	33
1.5.1 Caracteristici și clasificare .....	33
1.5.2 Minereuri, depozite și producție .....	35
1.5.3 Aplicații.....	37
Capitolul II. STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRII ÎN DOMENIUL BARIERELOR TERMICE PE BAZĂ DE ZrO <sub>2</sub> DOPAT CU PĂMÂNTURI RARE .....	39
2.1 Obținerea materialului ceramic pe bază de ZrO <sub>2</sub> dopat cu pământuri rare.....	39
2.1.1 Dioxidul de Zirconiu .....	39
2.1.2 Stabilizarea zirconiei prin dopare .....	39
2.1.3 Zirconie dopată cu oxizi de pământuri rare .....	40
2.1.4 Sinteza și proprietățile pulberilor ceramice ZrO <sub>2</sub> dopate cu REO .....	41
2.2 Obținerea barierelor termice pe bază de ZrO <sub>2</sub> dopat cu pământuri rare .....	46
2.2.1 Generalități bariere termice.....	16
2.2.2 Tehnici de depunere .....	16
2.2.3 Acoperiri tip barieră termică pe bază de ZrO <sub>2</sub> dopat cu REO .....	50
2.2.4 Acoperiri ceramice cu mai multe straturi.....	52
2.3 Bariere termice pe baza de sisteme oxidice avansate din zirconi de lantan (LZO) și gadoliniu (GZO).....	55

Capitolul III. Obiectivele și metodologia cercetării.....	18
3.1    Obiectivele tezei de doctorat .....	18
3.2    Metodologia de cercetare .....	19
3.3    Materiale și metode .....	64
3.3.1    Materii prime.....	64
3.3.2    Metode de caracterizare .....	66
Capitolul IV. Cercetări experimentale privind obținerea și caracterizarea materialelor pe bază de ZrO <sub>2</sub> dopat cu pământuri rare.....	71
4.1    Obținerea pulberilor pe bază de ZrO <sub>2</sub> dopat cu REO.....	71
4.1.1    Predicția termodinamică HSC.....	71
4.1.2    Sinteza hidrotermală .....	22
4.1.3    Tratamentul termic al pulberilor .....	22
4.1.4    Obținere și sinterizare pastille.....	22
4.2    Caracterizarea pulberilor ceramice pe bază de ZrO <sub>2</sub> dopat cu REO .....	22
4.2.1    Caracterizarea pulberilor cu dopant unitar de REO .....	76
4.2.2    Caracterizarea pulberilor ZrO <sub>2</sub> dopate cu mixt de REO.....	89
Capitolul V. Cercetări experimentale privind obținerea și caracterizarea barierelor termice.....	294
5.1    Obținerea barierelor termice pe bază de ZrO <sub>2</sub> dopat cu REO .....	294
5.2    Caracterizarea barierelor termice pe baza de ZrO <sub>2</sub> dopat cu REO.....	302
5.2.1    Analiza materiilor prime utilizate în TBC .....	102
5.2.2    Caracterizarea barierelor termice pe bază de ZrO <sub>2</sub> CeRO .....	104
5.2.3    Caracterizarea barierelor termice pe bază de ZrO <sub>2</sub> RE.....	108
Capitolul VI. Realizarea unui studiu de piață privind barierele termice.....	113
TBC la nivel global în funcție de tip .....	113
TBC la nivel global în funcție de aplicații .....	115
TBC la nivel global în funcție de regiune .....	118
TBC la nivel global în funcție de companii .....	120
Concluzii, contribuții personale și direcții de cercetare.....	123
Concluzii finale .....	1238
Contribuții originale .....	126
Perspective de continuare a cercetărilor .....	426
Bibliografie .....	134

## LISTĂ ACRONIME

UE - Uniunea europeană

CRM - Materii Prime Critice

REE – elemente de pământuri rare

REO – oxizi de pământuri rare

TBC - acoperiri de barieră termică

HREE - Elemente de pământuri rare grele

LREE - Elemente de pământ rare ușoare

PGM - Metale din grupa platinei

LCO - Oxid de litiu-cobalt

NCA - Oxid de nichel-cobalt-aluminiu

NMC - oxid de nichel, mangan, cobalt

TEC - Coeficienții de dilatare termică

RZO - Zirconații de pământuri rare

**Cuvinte cheie:** materii prime critice, pământuri rare, sinteza hidrotermală, zirconie dopată cu pământuri rare, bariere termice

## Introducere

Interesul din ce în ce mai mare pentru producerea unei game largi de bunuri și servicii utilizate în viața de zi cu zi, dezvoltarea unor noi materiale, unor componente avansate necesare pentru susținerea aplicațiilor importante, dar și o creștere a populației și faptul că resursele pământului nostru sunt limitate ridică problema livrării materiilor prime pe viitor. Creșterea cererii globale de metale și minerale este datorată accelerării inovației, a industrializării, digitalizării și creșterii rapide a economiilor emergente, care sunt atât de necesare în special pentru dezvoltarea de noi tehnologii mai eficiente din punctul de vedere al eco-eficienței și al competitivității. Toate aceste tehnologii sunt strâns legate de marile provocări ale societății, care sunt mobilitatea, schimbările climatice, sănătatea și nevoia de noi concepte de dezvoltare urbană. Prin urmare, materiile prime, formând o bază industrială puternică, sunt cruciale pentru economia globală. Asigurarea accesului la o piață stabilă de materii prime a devenit o provocare majoră mai ales pentru economiile regionale și naționale cu o producție limitată, cum ar fi economia Uniunii Europene (UE), care se bazează pe importurile de multe metale și minerale necesare industriei, inclusiv multe materii prime critice [1–3].

Comisia Europeană a lansat Inițiativa Europeană pentru Materii Prime în 2008, o strategie integrată care abordează preocuparea continuă de a asigura și îmbunătăți accesul la materiile prime pentru UE. Stabilirea unei liste de materii prime critice (CRM) la nivel European, revizuită periodic (la 3 ani) a fost una dintre acțiunile prioritare ale acestei Inițiative [1]. În cadrul acestei liste se regăsesc și elementele de pământuri rare (REE), elemente care joacă un rol critic în economia globală.

**Motivația alegerii temei de cercetare** a placat de la problema identificată referitoare la complexitatea procesului de separare în oxizi de pământuri rare (REO) individuale. Acest fapt este datorat configurației lor electronice și proprietăților fizico-chimice similare și se reflectă în produse cu preț ridicat și amprentă mare asupra mediului. În ultimii ani, a existat un interes din ce în ce mai mare pentru utilizarea diferitelor amestecuri de REO ca dopanți pentru ceramica la temperatură înaltă, în special pentru acoperiri cu barieră termică (TBC) pe bază  $ZrO_2$ , utilizate în aeronautică și cogenerare de energie. Utilizarea REO mixte poate crește temperatura de lucru a TBC-urilor datorită formării de soluții solide tetragonale și cubice cu temperaturi de topire mai ridicate, evitând îngroșarea granulelor din cauza segregării interfeței, sporind conductivitatea ionică și sinterabilitatea acestuia. Stabilitatea termică a acoperirilor poate fi îmbunătățită suplimentar prin utilizarea zircoanelor de pământuri rare cu structuri de perovskit sau piroclor care nu au tranziții de fază înainte de topire.

Prin cercetările efectuate în cadrul tezei de doctorat, s-a urmărit utilizarea eficientă a CRM-urilor, mai exact a elementelor de pământuri rare, drept dopanți în materialele pe bază de  $ZrO_2$  pentru potențiale aplicații în domeniul barierelor termice.

Prin urmare, **obiectivul tezei** este de a demonstra potențialul de utilizare a amestecurilor de oxizi de pământuri rare (amestec care simulează compoziția naturală din concentrate de monazită), drept dopanți în proiectarea de acoperiri pe bază de zirconie, care să contribuie la o utilizare eficientă a materiilor prime critice, cu un impact asupra asigurării tranziției către neutralitatea climatică.

Astfel, eliminarea etapelor de separare și folosirea REO-urilor mixte în loc de REO individuale poate aduce o scădere importantă a costurilor de producție de-a lungul întregului ciclu de fabricație, de la materii prime la produs. Totodată, un aspect important al tezei de doctorat, este dat de dezvoltarea nanomaterialelor avansate pentru aplicații de înaltă tehnologie pentru bariere termice.

În ciuda interesului din ce în ce mai ridicat pentru utilizarea REO mixte ca dopanți în ceramica de înaltă tehnologie, doar puține încercări au fost făcute pentru a studia posibilitatea de a extrage complexul natural de REO din concentrate și de a le utiliza ca oxizi dopanți mixți multicomponent [2].

Teza de doctorat este structurată în două părți:

- parte generală**, reprezentată de **capitolele I și II**, care cuprinde stadiul actual al cunoașterii, în care se prezintă analiza literaturii de specialitate în domeniul temei de cercetare;
- parte originală**, dezvoltată în **capitolele III, IV, V, VI**, care cuprinde suma rezultatelor experimentale și contribuțiile proprii în domeniul abordat. Partea experimentală este axată pe două direcții de cercetare, și un studiu de piață, și anume: cercetări privind dezvoltarea de pulberi ceramice pe bază de  $ZrO_2$  dopat cu amestec sintetic de pământuri rare; cercetări privind dezvoltare de bariere termice pe bază de materiale ceramice  $ZrO_2$  dopat cu amestec sintetic de pământuri rare, studiu de piață privind barierele termice .

**Capitolul I**, intitulat “**STADIUL ACTUAL PRIVIND MATERIILE CRITICE ȘI ROLUL LOR ÎN ENERGIA VERDE. PĂMÂNTURILE RARE CA MATERII CRITICE**”, prezintă o analiză sintetică din literatura de specialitate de actualitate, cu privire la criticitatea materiilor prime și rolul lor în tehnologiile strategice, cu accent pe elementele de pământuri rare – tipuri de minereuri, producție și aplicațiile acestora.

**Capitolul II**, intitulat ***STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRII ÎN DOMENIUL BARIERELOR TERMICE PE BAZĂ DE  $ZrO_2$  DOPAT CU PĂMÂNTURI RARE***, este dedicat atât *obținerii materialelor ceramic pe bază de  $ZrO_2$  dopat cu pământuri rare* cât și *obținerii barierelor termice pe bază de  $ZrO_2$  dopat cu pământuri rare*. Astfel, se prezintă un fundament teoretic referitor la structura  $ZrO_2$ , dar și informații referitoare la doparea zirconiei cu pământuri rare. Totodată, sunt aduse la cunoștință informații recente privind metodele de sineză și procesele de depunere abordate pentru dezvoltarea acestor tipuri de materiale. Sunt prezentate pe scurt cele mai relevante rezultate obținute în acest domeniu.

**Capitolul III, *OBIECTIVELE ȘI METODOLOGIA CERCETĂRII***, oferă informații referitoare la obiectivele, țintele propuse și metodologia cercetării tezei de doctorat. De asemenea, sunt prezentate materialele, metodele și echipamentele necesare atât la dezvoltarea materialelor cât și la caracterizarea acestora.

**Capitolul IV, intitulat *CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND OBTINEREA ȘI CARACTERIZAREA MATERIALELOR PE BAZĂ DE  $ZrO_2$  DOPAT CU PĂMÂNTURI RARE***, a urmărit în primul rând studiul sintezei pulberilor pe bază de  $ZrO_2$  dopata cu 8%  $Y_2O_3$  și co-dopate cu diferite cantități controlate (4,6,8% în greutate) dintr-un singur REE (REE= La, Nd, Sm și Gd). Astfel, au fost dezvoltate 12 tipuri de pulberi prin metoda hidrotermală:  $MxZY4La$ ,  $MxZY6La$ ,  $MxZY8La$ ,  $MxZY4Nd$ ,  $MxZY6Nd$ ,  $MxZY8Nd$ ,  $MxZY4Sm$ ,  $MxZY6Sm$ ,  $MxZY8Sm$  și  $MxZY4Gd$ ,  $MxZY6Gd$ ,  $MxZY8Gd$ .

Înainte de sinteza propriu-zisă, s-a apelat la predicția termodinamică a reacțiilor hidrotermale, care a fost utilă la înțelegerea formării și stabilității tuturor speciilor în condiții de proces date (temperatura de reacție, presiunea, concentrația reactivilor și pH-ul). S-au putut astfel identifica regiunile fezabile pentru sinteza hidrotermală a materialelor.

Pulberile obținute au fost caracterizate din punctul de vedere al: compoziției chimice, purității fazei și structurii cristalului, stabilității termice și microstructurii, pentru a confirma fezabilitatea procesului.

A urmat studiul comportării celor 12 tipuri de pulberi la tratament termic ( $T_{tratament} = 400\text{ }^\circ\text{C}/ 800\text{ }^\circ\text{C}/ 1000\text{ }^\circ\text{C}/ 1200\text{ }^\circ\text{C}/ 1400\text{ }^\circ\text{C}$ ) prin evidențierea evoluției fazelor și a morfologiei pulberilor. În acest scop au fost obținute 60 pulberi tratate termic. A fost selectat un lot de pulberi ( $MxZY6RE - T_{tratament} = 1000^\circ\text{C}$ ) pentru urmărirea proprietăților de conductivitate termică.

Experimentele au continuat prin dezvoltarea a două tipuri de pulberi:

- pulbere pe bază de  $ZrO_2$  dopat cu 8% în greutate amestec de REOs sintetic cu un raport corespunzător apariției naturale în concentratele selectate de monazit bogate în La . A rezultat un tip de pulbere denumit în continuare  $ZrO_2$ -RE.
- pulbere pe bază de  $ZrO_2$  dopat cu 8% în greutate amestec de REOs sintetic cu un raport corespunzător apariției naturale în concentratele selectate de monazit bogate în Ce. A rezultat un tip de pulbere denumit în continuare  $ZrO_2$ -CeRO.

Pulberile obținute au fost caracterizate din punctul de vedere al: compoziției chimice, purității fazei și structurii cristalului, stabilității termice, microstructurii și a conductivității termice.

**Capitolul V**, intitulat, **CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND OBTINEREA ȘI CARACTERIZAREA BARIERELOR TERMICE**, prezintă obținerea prin procedeul EB-PVD a două tipuri de bariere termice pe baza pe  $ZrO_2$  dopat cu amestec de elemente de pământuri rare.

Prin urmare, s-au obținut acoperiri multistrat pe suport de aliaj super-refractor NIMONIC 80, care au următoarea arhitectură:

- Nimonic/NiCrAlY/ $Al_2O_3$ / $ZrO_2$ RE/LZO/GZO;
- Nimonic/NiCrAlY/ $Al_2O_3$ / $ZrO_2$ CeRO/LZO/GZO).

Mostrele de TBC obținute au fost caracterizate din punctul de vedere al: microstructurii, morfologiei, proprietăților tribologice, rugozității și comportamentului la șocuri termice.

**Capitolul VI**, denumit **REALIZAREA UNUI STUDIU DE PIAȚĂ PRIVIND BARIERELE TERMICE** prezintă un studiu de piață cu ajutorul datelor furnizate de firma de specialitate Maya Research Analysis U.K., datele fiind culese pentru perioada 2016-2020 și prognozele pentru perioada 2021-2027.

Prin urmare, în cadrul acestui capitol, s-au realizat grafice și s-au interpretat date privind TBC la nivel global în funcție de tip, de aplicație și de regiune, ajutând la crearea unei vederi de ansamblu în acest domeniu.

Așadar, **noutatea și originalitatea** tezei de doctorat este dată de integrarea tehnologiilor emergente, a sintezei hidrotermale cu cea a depunerii fizice de vapori prin fascicul de electroni (EB-PVD) cu scopul de a demonstra eficiența utilizării amestecurilor sintetice de pământuri rare (amestec care simulează amestecul regăsit în monazită) drept dopanți în materialele pe bază de  $ZrO_2$  cu aplicații în acoperiri tip barieră termică. Integrare.

Această integrare denotă de altfel și **caracterul interdisciplinar al tezei**.

**Pentru prima dată** se va exploata atât potențialul sintezei hidrotermale în obținerea de pulberi multi componente complexe pe bază de amestec de pământuri rare (care simulează compoziția din monazită), de tipul  $ZrO_2$ RE,  $ZrO_2$ CeRO cât și potențialul procesului EB-PVD în obținerea de acoperiri multistrat, de tipul barierelor termice.

Teza se încheie cu referințe bibliografice, lista de lucrări publicate în domeniul tezei, precum și lista comunicărilor susținute.



# CAPITOLUL I. STADIUL ACTUAL PRIVIND MATERIILE CRITICE ȘI ROLUL LOR ÎN ENERGIA VERDE. PĂMÂNTURILE RARE CA MATERII CRITICE

## 1.1 Contextul de criticitate al materiilor prime

Încă din primele decenii ale secolului XX, pe baza fricii de întrerupere a aprovizionării, a fost remarcat un discurs referitor la materiile prime strategice. Astfel, din cauza Războiului industrial de masă din Primul Război Mondial (1914–1918), au început gândiri strategice referitoare la materiile prime minerale considerate esențiale pentru proiecția puterii militare și pentru comerțul național [7].

Înainte să izbucnească cel de-al Doilea Război Mondial (1939-1945), în iulie 1939 a fost folosit pentru prima termenul „criticitate” în SUA, dată în contextul legislației privind stocurile de materii prime [3][4]. Materiale strategice și critice” au fost „materiale acestea ar fi necesare pentru a furniza nevoile militare, industriale și civile esențiale ale Statelor Unite în timpul unei situații de urgență națională și nu sunt găsite sau produse în Statele Unite în cantități suficiente pentru a satisface această nevoie” [10]. În acea perioadă, Administrația Americană a luat hotărârea să dețină un stoc de 42 de materii prime pentru un caz militar de urgență. Situația geopolitică s-a relaxat după încheierea Războiului Rece.

Astăzi, termenul „criticitatea” nu se mai raportează doar la tehnologiile militare și economiile naționale, se poate referi la un nivel regional sau global, putând fi luate în considerare pe lângă importanța strategică, aspecte politice, ecologice, etice, sociale, și tehnice ale criticității [11].

## 1.2 Evaluarea criticității la nivel general

### 1.1.1 Indicatori de evaluare

Pentru a putea evalua criticitatea este nevoie de stabilirea anumitor indicatori. În general, din analiza literaturii și din opiniile grupurilor de experți, acești indicatori sunt împărțiți în indicatori de aprovizionare și indicatori economici [4].

Primul criteriu este format dintr-un „*indicator de aprovizionare*” și un „*indicator economic*”.. „Riscul de aprovizionare” și „vulnerabilitatea” sunt incluse în „indicatorul de aprovizionare”, iar „riscul economic” este stabilit ca un sub-indicator al „indicatorului economic”. Cei trei sub-indicatori sunt definiți ca al doilea criteriu, iar indicatorii sunt subdivizați în total în unsprezece indicatori.

### 1.1.2 Metode de evaluare a criticității

Modul în care materiile prime critice sunt identificate în multe studii este reprezentat în figura 1.2.

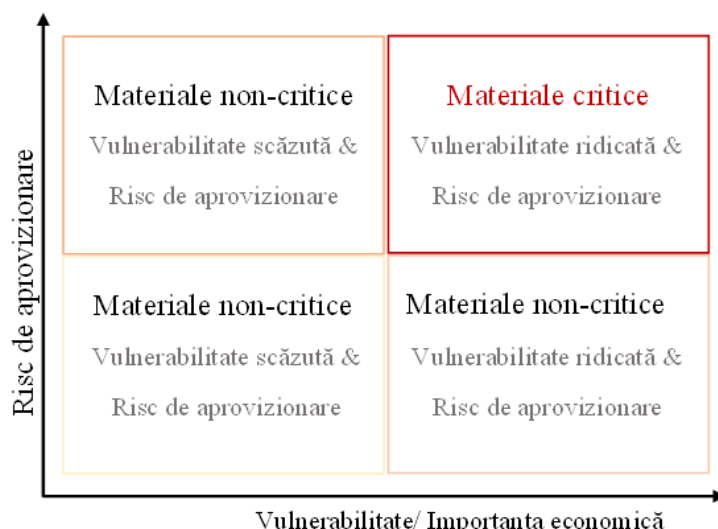


Figura 1. 1. Schema evaluării criticității care arată modul în care materiile prime critice sunt identificate.

### 1.3 Contextul Criticității la nivel European

*Pactul ecologic (verde) european*, adoptat la 11 decembrie 2019 reprezintă o nouă strategie de creștere a Europei, care vizează transformarea UE într-o societate cu economie modernă, competitivă și eficientă din punctul de vedere al utilizării resurselor. Astfel, accesul la resurse este o strategie de securitate pentru a se îndeplini ambițiosul obiectiv de a fi primul continent neutru din punct de vedere climatic din lume, până în anul 2050 [20]. Un rol important în această provocare îl are industria. Noua *strategie industrială pentru UE* adoptată în anul 2020 aduce în prim plan faptul ca odată cu tranziția industriei europene către neutralitatea climatică, dependența actuală de combustibilii fosili ar putea fi înlocuită cu o dependență de materii prime. Astfel, se propune consolidarea autonomiei strategice deschise a Europei [21].

Se continuă astfel activitatea Comisiei Europene de a aborda preocuparea crescândă de a asigura materii prime valoroase pentru economia UE.

Pe lângă toate aceste provocări, s-a alăturat și Criza provocată de pandemia de COVID-19, care a arătat clar dependența Europei de furnizorii din afara UE pentru materii prime critice, dezvăluind cât de repede și cât de profund pot fi întrerupte lanțurile de aprovizionare globale, având un impact negativ asupra industriei și a alor sectoare.

Una dintre acțiunile prioritare ale inițiativei a fost crearea unei liste de materii prime critice neenergetice la nivelul UE [22].

Prima listă a fost stabilită în 2011 și este actualizată la fiecare trei ani. Cea mai recentă listă, cea din 2023, prezintă evaluarea a 70 de materii prime, cuprinzând 67 de materiale individuale și trei

grupuri de materiale: zece elemente de pământuri rare grele (HREE), cinci elemente de pământuri rare ușoare (LREE) și cinci metale din grupul platinei (PGM), 87 de materii prime individuale în total. Au fost evaluate patru materiale noi: neon, cripton, xenon și lemnul [23].

Criticitatea unei materii prime este determinată prin compararea celor parametri principali, Importanța Economică (EI) și Riscului de aprovizionare (SR) cu valorile pragului de critică stabilite, pe baza rezultatelor scalate ale evaluărilor de critică. Materiilor prime care ating sau depășesc pragurile stabilite pentru ambii parametri sunt încadrate ca fiind materiilor prime critice (CRM). Din punctul de vedere al criticității nu există o ordine de clasare a materiilor prime [25].

În comparație cu lista apărută în 2020, cea din 2023 prezintă cu 6 mai multe materii prime critice (arsen, feldspat, heliu, mangan, dar și cupru și nichelul considerate a fi elemente strategice). Indiu și cauciucul natural nu se mai găsesc printre elementele a fi considerate critice.






China este principalul furnizor global de materii prime critice, în care sunt incluse toate REE și alte materii prime critice, cum ar fi magneziu, tungsten, antimoniu, galiu și germaniu, printre altele. China, de asemenea, este și un consumator major al mai multor dintre aceste materii prime critice, de ex.: HREE, LREE, antimoniu, PGM, grafit natural, magneziu, wolfram etc. [26-27].

Toate aceste materii prime evaluate ca fiind critice de către Comisia Europeană, sunt premise esențiale pentru dezvoltarea sectoarelor strategice, cum ar fi: mobilitatea electrică, energia regenerabilă, tehnologiile digitale, apărarea și aerospațial.

Industria UE depinde în mare măsură în prezent de importurile pentru multe dintre materiile prime, fiind astfel, în unele cazuri, extrem de expusă vulnerabilităților de-a lungul lanțului de aprovizionare.

În tabelul 1.11. sunt prezentate utilizarea celor mai importante materiale în tehnologiile strategice.

Tabel 1. 1. Utilizarea materialelor în tehnologiile strategice [28].

Risc de aprovizionare	Material									
5,98	LREEs		✓	✓	✓		✓	✓		✓
5,63	HREEs		✓	✓	✓		✓	✓		
3,91	Mg		✓				✓	✓	✓	✓
3,90	Nb	✓		✓				✓	✓	
3,89	Ge					✓		✓		✓
3,55	P	✓					✓	✓		✓
3,19	B		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
3,09	Sc							✓	✓	
2,57	St		✓				✓	✓		
2,54	Co	✓	✓	✓			✓	✓	✓	✓
2,38	PGMs		✓				✓	✓		✓
2,29	Be							✓		
2,27	C(grafit)	✓	✓				✓	✓		✓
2,22	Bi						✓	✓		✓
2,01	Sb						✓	✓		
1,79	In					✓	✓	✓		
1,69	V		✓				✓	✓	✓	✓
1,64	Li	✓	✓				✓	✓		
1,61	W						✓	✓	✓	
1,36	Ta						✓	✓		
1,15	F	✓					✓	✓		
1,26	Ti	✓	✓				✓	✓	✓	✓
1,26	Ga					✓	✓	✓		✓
1,19	As		✓				✓	✓		✓
1,18	Si	✓	✓		✓	✓	✓	✓	✓	✓
1,12	Hf							✓	✓	
0,94	Mo		✓	✓		✓	✓	✓	✓	✓
0,93	Mg	✓	✓	✓			✓	✓	✓	✓
0,90	Sn	✓				✓	✓	✓		✓
0,86	Cr		✓				✓	✓	✓	✓
0,83	Zr		✓				✓	✓	✓	✓
0,68	Ag		✓			✓	✓	✓		✓
0,59	Al	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
0,51	Te					✓	✓	✓		✓
0,49	Ni	✓	✓			✓	✓	✓		✓
0,46	Fe	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
0,41	Se	✓	✓				✓	✓		✓
0,34	Zn					✓	✓	✓		
0,34	Cd					✓	✓	✓		✓
0,32	Cu	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
0,19	Au		✓				✓	✓		✓
0,09	Pb	✓		✓		✓	✓	✓		✓

Dintre aceste materii critice, pământurile rare sunt din ce în ce mai importante în industria modernă. În tranziția către o economie verde, elementele din pământuri rare (REE) devin din ce în ce mai importante.

## 1.5 Pământurile rare

Pământurile rare se referă, de regulă, la elemente de pământuri rare (REE), care sunt un grup de 17 elemente din tabelul periodic care cuprinde 15 elemente cu numere atomice de la 57 la 71 (numite lantanide), plus scandiu (Sc, 21) și ytriu (Y, 39) [63-65]. Acestea elemente sunt considerate REE deoarece apar în aceleași zăcămintele precum lantanidele, prezentând de asemenea proprietăți chimice similare [66].

În general, REE sunt divizate în două mari categorii și anume elemente de pământuri rare ușoare (LREE) (de la La, la Gd) și elemente de pământuri rare grele (HREE) (de la Tb la Lu) [73].

Cele mai importante surse de REE combinate în zăcămintele minerale sunt monazita și bastnaesite. Monazita este un mineral fosfat, în timp ce bastnaesite este un mineral carbonat fluorurat care conține diferite REE [79]

China controlează o mare parte din lanțul de aprovizionare cu pământuri rare. Se ocupă de 91% din rafinare și 87% din separarea oxizilor [82].

Elementele de pământuri rare sunt denumite și „Vitaminele industriei moderne”, deoarece sunt extrem de importante în dezvoltarea gadgeturi de înaltă tehnologie, dar și pentru dezvoltarea mai multor aplicații precum ceramicele, bateriile, catalizatoarele, etc. [66].

## CAPITOLUL II. STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRII ÎN DOMENIUL BARIERELOR TERMICE PE BAZĂ DE ZrO<sub>2</sub> DOPAT CU PĂMÂNTURI RARE

### 2.1 Obținerea materialului ceramic pe bază de ZrO<sub>2</sub> dopat cu pământuri rare

#### 2.1.1 Dioxidul de Zirconiu

Dioxidul de zirconiu (ZrO<sub>2</sub>) cunoscut și sub denumirea de oxid de zirconiu sau zirconie, este un material ceramic care prezintă o mare importanță tehnologică datorită proprietățile sale multidimensionale

avansate, cum ar fi: conductivitate termică scăzută, stabilitate la temperaturi ridicate, rezistență la coroziune, inerție chimică, conductivitate ionică ridicată și biocompatibilitate [87-89]. Datorită acestor proprietăți,  $ZrO_2$  joacă un rol important în aplicații precum: acoperirile tip barieră termică [90], pile de combustibil cu oxid solid [91], senzori de gaz [92], cataliză [93], proteze medicale [94] și dispozitive de memorie [95].

În funcție de condițiile de temperatură, zirconia pură se găsește sub trei forme polimorfe și anume [79,96,97]:

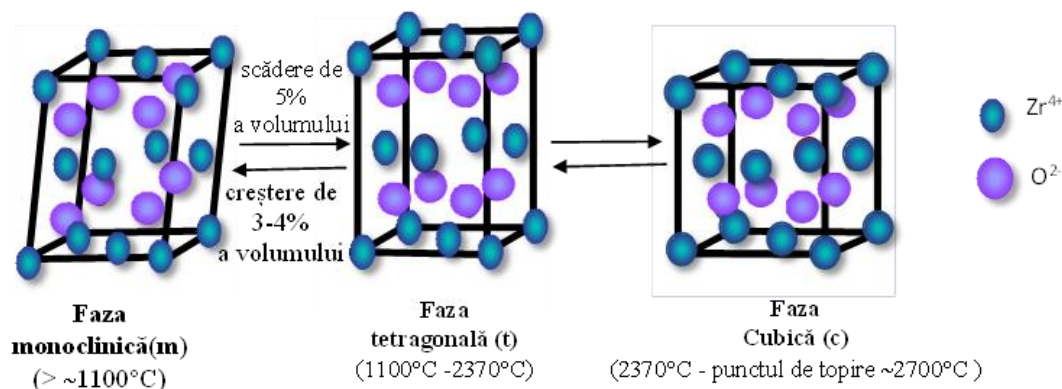


Figura 2. 1. Cele trei structuri cristaline comune ale zirconiei.

### 2.1.2 Stabilizarea zirconiei prin dopare

În urma solicitărilor mari din perioada de răcire,  $ZrO_2$  pur suferă micro-fisuri care afectează puternic proprietățile mecanice. Acest tip de problemă poate fi depășit prin adăugarea unor oxizi (cationi mai mari cu valență mai mică decât  $Zr^{4+}$ ) cum ar fi  $MgO$ ,  $CaO$  și  $Ln_2O_3$  ( $Ln$ : toate metalele de tranziție din seria lantanului din tabelul periodic al elementelor), drept stabilizatori, la oxidul de zirconiu pentru a stabiliza fazele tetragonale și/sau cubice la temperatura camerei [98-100].

Utilizarea oxizilor de pământuri rare (REO) ca dopanți poate evita îngroșarea granulelor din cauza segregării interfeței în ceramica de zirconiu dopată, îmbunătățind astfel proprietățile termomecanice ale acesteia.

### 2.1.4 Sinteza și proprietățile pulberilor ceramice $ZrO_2$ dopate cu REO

În ceea ce privește doparea zirconiei cu oxizi mixti de pământuri rare au fost propuse diferite metode pentru sinteză. Un rezumat asupra influenței căii de sinteză asupra structurii și morfologiei  $ZrO_2$  dopate cu oxizi de pământuri rare, este prezentat în tabelul 2.2.

Tabel 2. 1. Proprietățile morfologice și structurale ale diferitelor materiale pe bază de  $ZrO_2$  dopată cu oxizi de pământuri rare.

Nr.	Material	Tip sinteză	Proprietăți morfologice și structurale	Ref
1	ZrO <sub>2</sub> dopate cu 8% în greutate pământuri rare (Ce, Gd și Y).	Sol-gel	Fazele monoclinice și tetragonale; dopând cu ioni RE, dimensiunea cristalitelor este redusă (D = 6752 nm pentru ZrO <sub>2</sub> nedopat, D = 4640 nm pentru ZrO <sub>2</sub> dopat).	[111]
2	ZrO <sub>2</sub> dopat cu Ce, ZrO <sub>2</sub> dopat cu Dy	Co-precipitare	Fazele tetragonale și monoclinice; dopând cu ioni RE, dimensiunea cristalitelor este redusă (D = 12 nm pentru ZrO <sub>2</sub> nedopat, D = 9 nm pentru ZrO <sub>2</sub> /Dy, D = 6 nm ZrO <sub>2</sub> /Ce).	[112]
4	YSZ dopat cu 1 mol% RE <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (RE =La, Nd, Gd, Yb) și co-dopat cu 1 mol% Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1RE1Yb-YSZ)	Co-precipitare	Faza tetragonală	[113]
10	xmol% Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 1,5 mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> ( x = 4.5, 5.5, 6.5,	co-precipitare chimică	crescând conținutul de Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , stabilitatea fazei crește și ea.	[114]
3	(Gd (1–9 mol%) dopat cu ZrO <sub>2</sub>	Arderea soluției	D = 25–35 nm	[89]
5	substituirea parțială a Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> cu echivalentul Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Ln = Nd, Sm, Gd) în ceramica ZrO <sub>2</sub> -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Reacția în stare solidă	faza tetragonală	[115]
	x mol% ZrO <sub>2</sub> -Gd <sub>3</sub> NbO <sub>7</sub> (x = 0, 3, 6, 9, 12)	Reacții în stare solidă	D = 2–20 μm	[116]
6	ZrO <sub>2</sub> -Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Ln =Nd, Sm sau Gd) ZrO <sub>2</sub> - dopat cu (8,3% mol Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 8,3% mol Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . 1 mol.% Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub> substituit 1 mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Reacție în stare solidă	Toate compozițiile au constat doar din fază tetragonală (t) când 1 mol % Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a fost înlocuit cu 1 mol % Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . De asemenea, introducerea de Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a dus la o scădere a creșterii grăunților.	[117]
7	ZrO <sub>2</sub> -Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (unde Ln = Sm, Yb)	Sinteza chimica coloidală și spark plasma sintering	nu are loc transformarea de fază în timpul încălzirii	[103]
8	ZrO <sub>2</sub> 9.5Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5.6Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5.2Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Precipitare chimică	stabilitate excelentă a fazei tetragonale (a ciclului termic la 1300 °C timp de 50 de ore)	[98]

## 2.2 Obținerea barierelor termice pe bază de $ZrO_2$ dopat cu pământuri rare

### 2.2.1 Generalități bariere termice

Acoperirile de tip barieră termică sunt sisteme de acoperiri complexe, utilizate ca o barieră de căldură pentru a opri progresia acesteia în tot materialul, reducând temperatura substratului între  $100\text{ }^\circ\text{C}$  și  $300\text{ }^\circ\text{C}$  [118]. TBC joacă rolul semnificativ de a proteja piesele motorului cu ardere internă [119-125] părțile părților metalice ale motoarelor cu turbine cu gaz (cum ar fi palete, supape și camere de ardere), [126-130], și altele care funcționează la temperaturi mai ridicate, oferind o rezistență semnificativă la coroziune, eroziune și oxidare la temperaturi ridicate [131,132].

Sistemul de acoperire cu barieră termică utilizat pentru a proteja superaliajele pe bază de Ni este prezentat în Figura 2.3. TBC constă în general din două straturi cheie: un *strat de aderență* (BC) rezistent la oxidare, cum ar fi  $M\text{CrAlY}$  ( $M=\text{Ni}, \text{Co}$ ) și un *strat superior ceramic* (TC). Stratul de aderență este depus între substratul metalic și stratul superior pentru protejarea substratului de oxidare și coroziune la temperaturi ridicate dar și pentru a ajuta la cuplarea stratului de acoperire ceramic și substratul metalic, echilibrând nepotrivirea termică dintre stratul superior și substrat. Datorită temperaturilor ridicate ca produs de reacție între stratul superior și stratul de legătură se formează un oxid crescut termic (TGO), predominant alumină) [135,136].

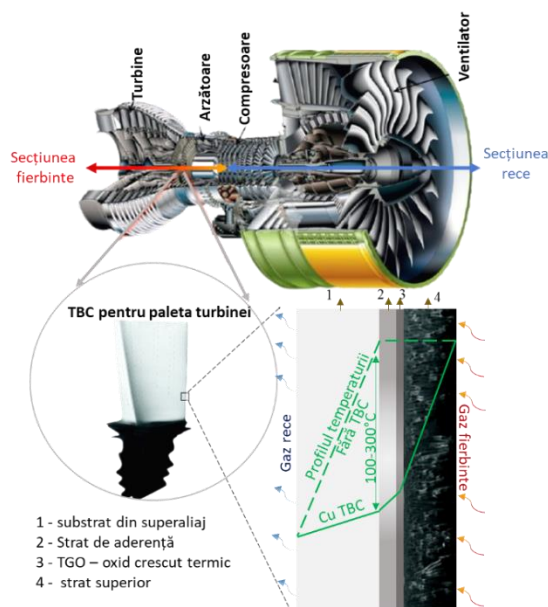


Figura 2. 2. Schema unei acoperiri tipice cu barieră termică pentru paletele turbine de gaz.

### 2.2.2 Tehnici de depunere

EB-PVD și APS sunt cele mai utilizate tehnici pentru obținerea TBC-urilor și a diferitelor acoperiri multistrat dintr-o clasă mare de materiale diferite. Tabelul 2.3 prezintă principalele caracteristici ale diferitelor tehnologii de acoperire utilizate pentru fabricarea TBC-urilor.



Un aspect specific al acoperirilor EB-PVD este legat de microstructura lor columnară (figura 2.5 a) care determină comportamentul acoperirii în timpul duratei sale de viață. Această structură conduce la o toleranță foarte mare la deformare, care apare în timpul schimbărilor ciclului termic, dar reduce și nepotrivirea expansiunii termice între BC și TC, promovând o durată de viață mai lungă a sistemului TBC [137,148,149].

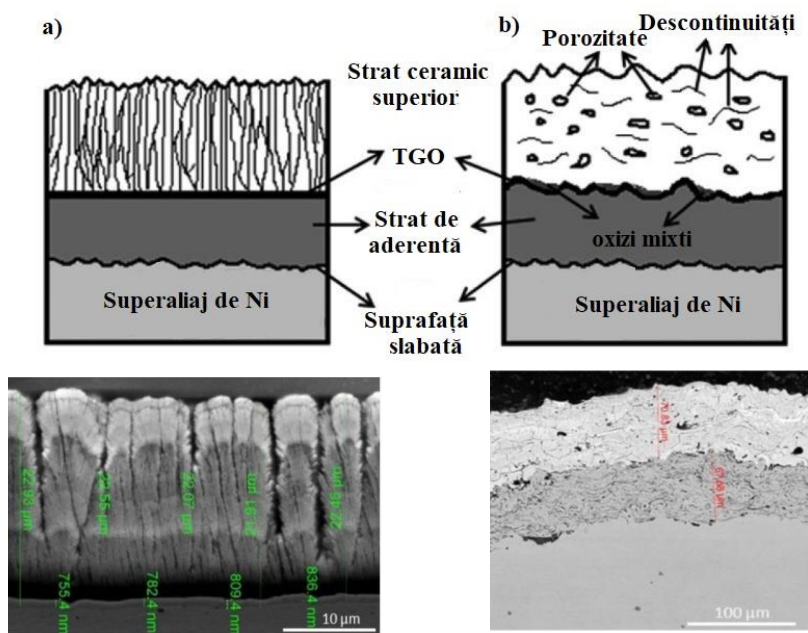


Figura 2. 3. Schema structurilor TBC obținute prin: (a) EB-PVD și (b) APS și Micrografii SEM care arată morfologia tipică a acoperirilor YSZ depuse pe substratul Nimonic 80A: ( a ) structura columnară a acoperirii EB-PVD și ( b ) morfologia plată a acoperirii APS [151]

### 2.2.3 Acoperiri tip barieră termică pe bază de $ZrO_2$ dopat cu REO

În ultimii ani, există un interes teoretic și practic din ce în ce mai mare pentru utilizarea diferitelor amestecuri de REO ca dopanți pentru ceramică la temperaturi ridicate, în special pentru acoperirile cu barieră termică (TBC) bazate pe  $ZrO_2$  utilizate în aeronautică și în co-generarea de energie. Utilizarea REO-urilor mixte poate crește temperatura de lucru a TBC, datorită formării de soluții solide tetragonale și cubice, cu temperaturi mai mari de topire, evitând îngroșarea mărimii bobului datorită segregării interfeței, sporind conductivitatea ionică și sinterabilitatea acestuia.

### 2.2.4 Acoperiri ceramice cu mai multe straturi.

Pentru a îmbunătăți durata de viață a straturilor de acoperire s-au dezvoltat sistemele de acoperire ceramică cu două straturi. Stratul inferior este YSZ, iar stratul superior ar trebui să fie un material cu stabilitate de fază la temperatură ridicată. Astfel de tipuri de materiale sunt piroclorul și perovskitul [151].

O schemă a unei astfel de structuri prezentată este prezentată în figura 2.6.

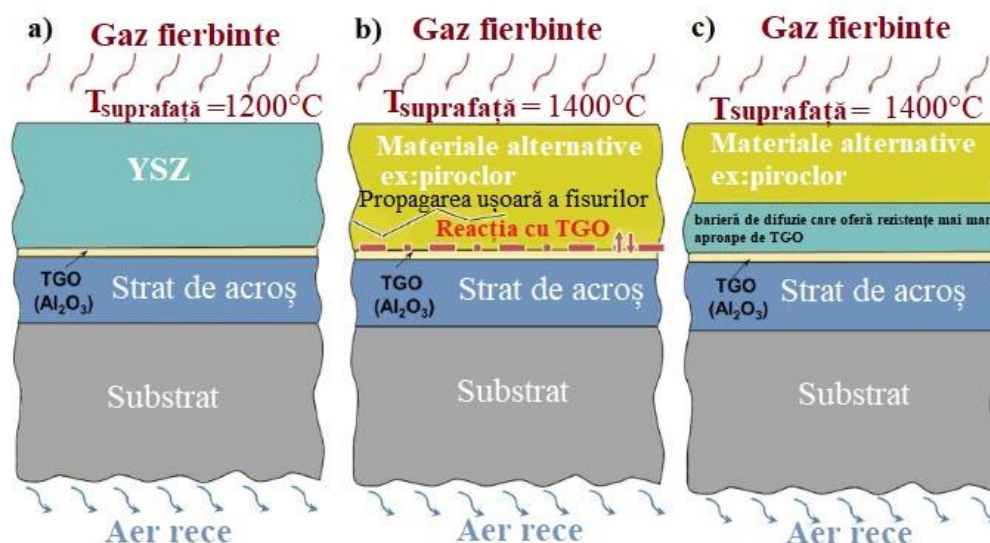


Figura 2. 4. Comparație între TBC cu un singur strat convențional (a) și un singur strat de material alternativ (b) cu TBC cu strat dublu (c), care îmbunătățesc posibilitatea de a lucra la temperaturi de funcționare mai ridicate [151].

### 2.3 Bariere termice pe baza de sisteme oxidice avansate din zirconiți de lantan (LZO) și gadoliniu (GZO)

Zirconiții de pământuri rare (RZO) cu structură tip piroclor sunt considerați în prezent materiale TBC emergente datorită lipsei tranzițiilor de fază până la punctul de topire (aproximativ 2300 °C) și conductivității termice intrinseci mai scăzute ( $1,4$  până la  $1,6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  comparativ cu  $\sim 2,3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  pentru ceramica YSZ). Conductibilitatea termică scăzută a structurii piroclorului ( $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ) este determinată de concentrația mari de vacante de oxigen și de diferența de masă ionică dintre  $\text{Ln}^{3+}$  și  $\text{Zr}^{4+}$  care are ca rezultat împrăștierea fononilor [167-176]. Dezavantajele constau în rezistența mai mică la rupere ( $0,9\text{--}1,3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0,5}$ ) decât cea a YSZ ( $\sim 3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0,5}$ ) [158-168] și diferențele mai mari ale coeficienților de dilatare termică care apar în timpul ciclului termic, reducând aderența TBC [167].

## CAPITOLUL III. OBIECTIVELE ȘI METODOLOGIA CERCETĂRII

### 3.1 Obiectivele tezei de doctorat

În prezent, există un interes crescut din partea cercetătorilor pentru problemele de durabilitate legate de exploatarea și tratarea REE. Cercetătorii care lucrează în acest domeniu sunt adesea preocupați de

impactul REE asupra sistemelor de mediu și studiază evaluarea ciclului de viață al REE deoarece acestea pot fi o sursă de contaminare în mai multe sisteme ecologice [186] generând, de asemenea, mai multe riscuri pentru sănătatea umană [187].

Plecând de la acest aspect, la baza dezvoltării tezei de doctorat a stat întrebarea “Ce ar fi dacă s-ar utiliza acești REO așa cum se găsesc în minereuri?!”

Prin urmare, **obiectivul tezei** este de a demonstra potențialul de utilizare a amestecurilor de oxizi de pământuri rare (REOs) (amestec care simulează compoziția naturală din concentrate de monazită), drept dopanți în proiectarea de acoperiri pe bază de zirconie, care să contribuie la o utilizare eficientă a materiilor prime critice, cu un impact asupra asigurării tranziției către neutralitatea climatică.

Acest nou concept poate avea, de asemenea, un impact ridicat în reducerea consumului de reactivi prin eliminarea extracției individuale a oxizilor de pământuri rare, având ca rezultat reducerea costului materialelor utilizate în aplicații high tech.

Pentru a asigura îndeplinirea obiectivului principal al tezei de doctorat, s-a avut în vedere următoarele 6 **obiective specifice**:



**Obiectivul 1:** Elaborarea unui *studiu de literatură* privind materiile critice și rolul lor în energia verde. Pământurile rare ca materii prime critice;



**Obiectivul 2:** Elaborarea unui *studiu de literatură* privind obținerea barierelor termice pe bază de  $ZrO_2$  dopat cu pământuri rare;



**Obiectivul 3:** Evaluarea influenței oxizilor  $La_2O_3$ ,  $Nd_2O_3$ ,  $Sm_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$  utilizați drept dopanți asupra structurii și morfologiei ceramicii  $ZrO_2$  dopat cu  $Y_2O_3$ ;



**Obiectivul 4:** Demonstrarea potențialului de utilizare al amestecului mixt sintetic de REO pentru obținerea a două tipuri de materiale pe bază de  $ZrO_2$  sub formă de pulberi ( $ZrO_2RE$ ,  $ZrO_2CeRO$ );



**Obiectivul 5:** Demonstrarea potențialului de utilizare a amestecului mixt sintetic de REO pentru obținerea a două tipuri de bariere termice (Nimonic/NiCrAlY/ $Al_2O_3$ / $ZrO_2RE$ /LZO/GZO, Nimonic/NiCrAlY/ $Al_2O_3$ / $ZrO_2CeRO$ /LZO/GZO);



**Obiectiv 6:** Elaborarea unui studiu de piață privind barierele termice.

## 3.2 Metodologia de cercetare

Metodologia de cercetare, planul de lucru, experimentele și caracterizările propriu-zise au fost concepute și realizate în cadrul Institutului Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Metale Neferoase și Rare.

**Planul de lucru** al tezei de doctorat cuprinde două părți care urmăresc îndeplinirea obiectivelor specifice. **Prima parte** este una ce ține de **stadiul actual al cunoașterii**, din care fac parte capitolele unu și doi, în care se prezintă starea actuală a temei de cercetare, printr-o analiză descriptivă a cercetărilor din domeniu, pe baza unei documentări laborioase.

**A doua parte** a tezei este dată de **contribuția personală** a autorului și cuprinde cercetările experimentale din cadrul lucrării de doctorat, precum și un studiu de piață.

În cadrul tezei de doctorat s-a urmărit atingerea următoarelor ținte care conținu în:

- ◆ **12 tipuri de pulberi** pe bază de  $ZrO_2$  dopata cu 8%  $Y_2O_3$  și co-dopată cu 4/6/8 % RE (RE=La, Nd, Sm, Gd):  $MxZY4La$ ,  $MxZY6La$ ,  $MxZY8La$ ,  $MxZY4Nd$ ,  $MxZY6Nd$ ,  $MxZY8Nd$ ,  $MxZY4Sm$ ,  $MxZY6Sm$ ,  $MxZY8Sm$  și  $MxZY4Gd$ ,  $MxZY6Gd$ ,  $MxZY8Gd$ ;
- ◆ **60 de pulberi tratate termic:**  $MxZY4La$ ,  $MxZY6La$ ,  $MxZY8La$ ,  $MxZY4Nd$ ,  $MxZY6Nd$ ,  $MxZY8Nd$ ,  $MxZY4Sm$ ,  $MxZY6Sm$ ,  $MxZY8Sm$  și  $MxZY4Gd$ ,  $MxZY6Gd$ ,  $MxZY8Gd$  la  $T=400/800/1000/1200/1400$  °C;
- ◆ **2 tipuri de pulberi** pe bază de  $ZrO_2$  dopat cu amestec de pământuri rare:  $ZrO_2RE$  (element majoritar La),  $ZrO_2CeRO$  (element majoritar Ce)
- ◆ **tipuri de pastile presate:**  $P1-MxZY6La$ ,  $P2-MxZY6Nd$ ,  $P3-MxZY6Sm$ ,  $P4-MxZY6Nd$ ,  $P5-ZrO_2RE$ ;  $P6-ZrO_2CeRO$ ;
- ◆ **2 tipuri de mostre de bariere termice:**  $Nimonic/NiCrAlY/Al_2O_3/ZrO_2RE/LZO/GZO$ ;  $Nimonic/NiCrAlY/Al_2O_3/ZrO_2CeRO/LZO/GZO$

În probele  $ZrO_2RE$ ,  $ZrO_2CeRO$ , 8% în greutate  $Y_2O_3$  folosit în mod obișnuit ca dopant pentru TBC a fost înlocuit cu 8% amestec de REOs sintetic cu un raport corespunzător apariției naturale în concentratele selectate de monazit bogate în La, respectiv Ce.

Etapele ce au stat la baza elaborării teze de doctorat sunt prezentate în continuare în figura 3.1.

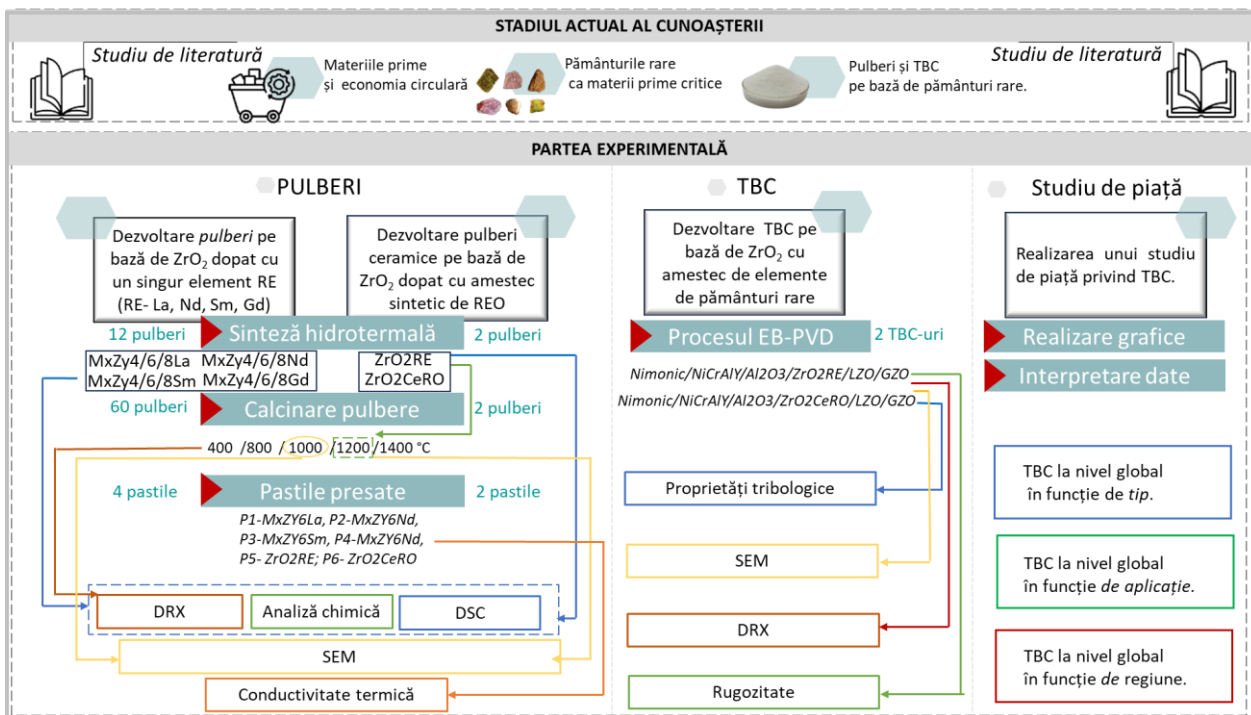


Figura 3. 1 Reprezentarea schematică a planului de lucru.

În vederea îndeplinirii obiectivului general propus, în teza de față s-au utilizat metodele și tehnicile de investigație cele mai relevante pentru furnizarea rezultatelor în vederea demonstrării potențialului de utilizare al amestecului mixt sintetic de REO: analiza chimică a pulberilor, microstructura și morfologia, stabilitatea termică, conductivitatea termică, precum și determinarea proprietăților tribologice ale TBC-urilor, comportamentului la șoc termic.

## CAPITOLUL IV. CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND OBTINEREA ȘI CARACTERIZAREA MATERIALELOR PE BAZĂ DE ZrO<sub>2</sub> DOPAT CU PĂMÂNTURI RARE

### 4.1 Obținerea pulberilor pe bază de ZrO<sub>2</sub> dopat cu REO

#### 4.1.2 Sinteza hidrotermală

Toate pulberile nanostructurate au fost sintetizate într-o singură etapă prin metoda hidrotermală la temperaturi moderate (max. 250 °C) și presiuni (max. 40 atm).

#### 4.1.3 Tratamentul termic al pulberilor

Următorul pas a fost acela de a aprecia **stabilitatea fazei** pulberilor MxZY 4/6/8La, MxZY4/6/8Nd, MxZY, 4/6/8Sm, MxZY 4/6/8Gd. Prin urmare, au fost supuse tratamentului termic la diferite temperaturi (400 °C/ 800 °C/ 1000 °C/1200 °C/1400 °C) timp de 60 de minute și au fost analizate compozițiile lor de fază.

Drept urmare, pulberile ZrO<sub>2</sub>RE și ZrO<sub>2</sub>CeRO au fost supuse tratamentului termic la temperatura considerată optimă, aceea de 1200 °C timp de 60 de minute, analizându-se de asemenea, compoziția de fază.

#### 4.1.4 Obținere și sinterizare pastile

O presă manuală este utilizată pentru a obține pelete cu dimensiunea de aproximativ 20 mm. Astfel, s-au obținut 6 tipuri de pastile presate, denumite în continuare: P1-MxZY6La, P2 - MxZY6Nd, P3 - MxZY6Sm, P4 - MxZY6Gd, P5 - ZrO<sub>2</sub>RE, P6 - ZrO<sub>2</sub>CeRO.

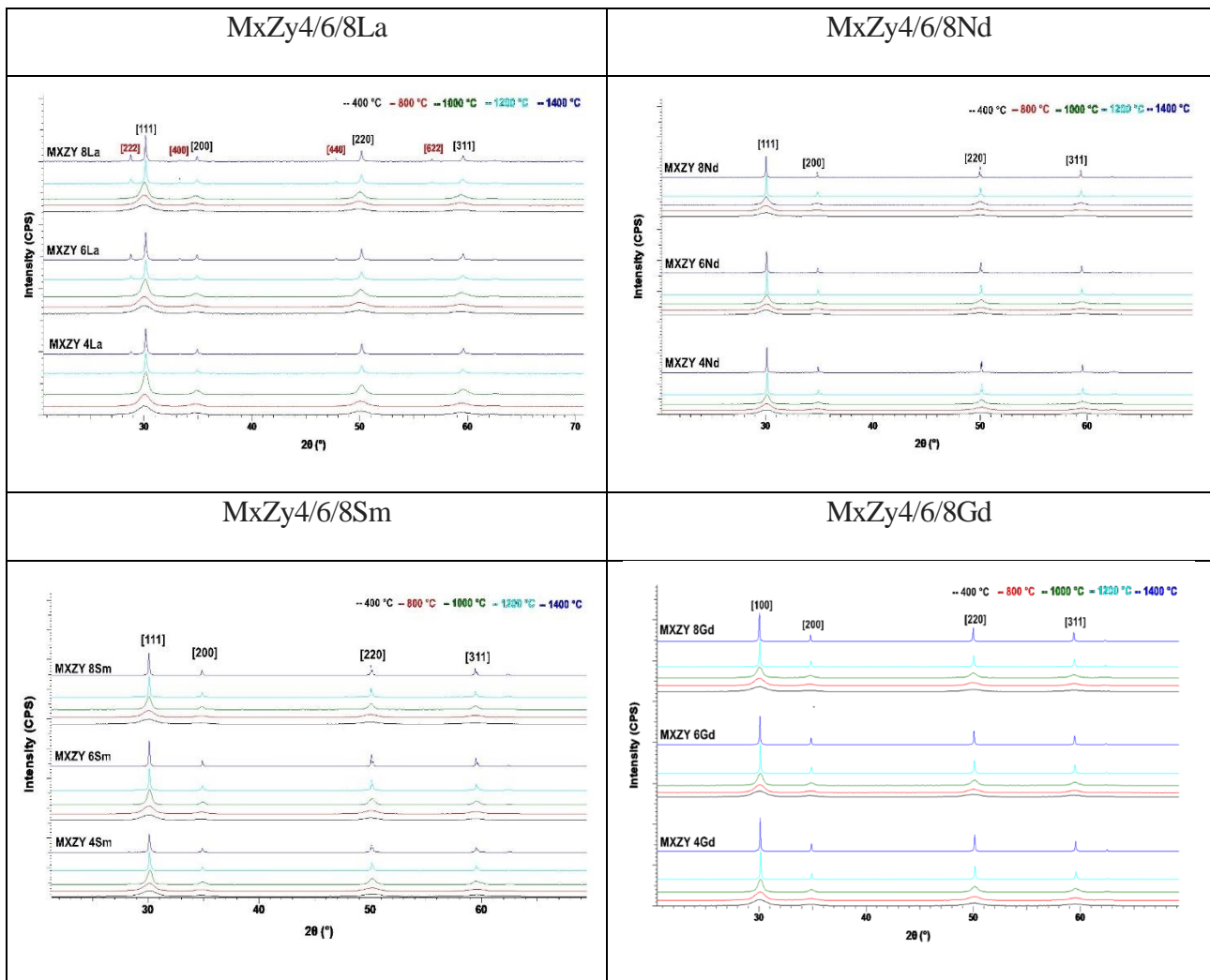
### 4.2 Caracterizarea pulberilor ceramice pe bază de ZrO<sub>2</sub> dopat cu REO

În acest capitol, au fost prezentate rezultatele privind dezvoltarea zirconiei dopate cu REO individuale cât și multicomponente simulând compoziția existentă în unele concentrate de monazită selectate după îndepărtarea elementelor radioactive (Th, U și Ra).

#### 4.2.1 Caracterizarea pulberilor cu dopant unitar de REO

Pulberile de ZrO<sub>2</sub> dopate cu 8% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și co-dopate cu amestec de REO sintetic 8% (conținând La, Gd, Y, Nd, Gd și Yb cu un raport corespunzător apariției naturale în concentrate selectate de monazit bogat în La, respectiv Ce) au fost preparate printr-o metodă hidrotermală la temperaturi moderate (max. 250 °C) și presiuni (max. 40 atm.). Modelul XRD al acestei pulberi corespunde unui ZrO<sub>2</sub> tetragonal monofazic soluție solidă, formată din agregate granulare cu dimensiuni de până la zeci de micrometri.

*Tabel 4. 1. Spectre XRD pentru probele MxZY 4/6/8La, MxZY4/6/8Nd, MxZY, 4/6/8Sm, MxZY 4/6/8Gd tratate termic la diferite temperaturi.*



Analiza SEM arată că în toate sistemele se formează nanopulberi cu forme neregulate și nu se observă o creștere semnificativă a granulelor după calcinare. În figura 4.5 este prezentată ca exemplu doar morfologia pulberilor YSZ de 8% în greutate co-dopate cu 4/6/8%  $\text{La}_2\text{O}_3$ , obținute prin procedee hidrotermale și după calcinare la 1000 °C, inclusiv dimensiunile granulelor tuturor probelor.

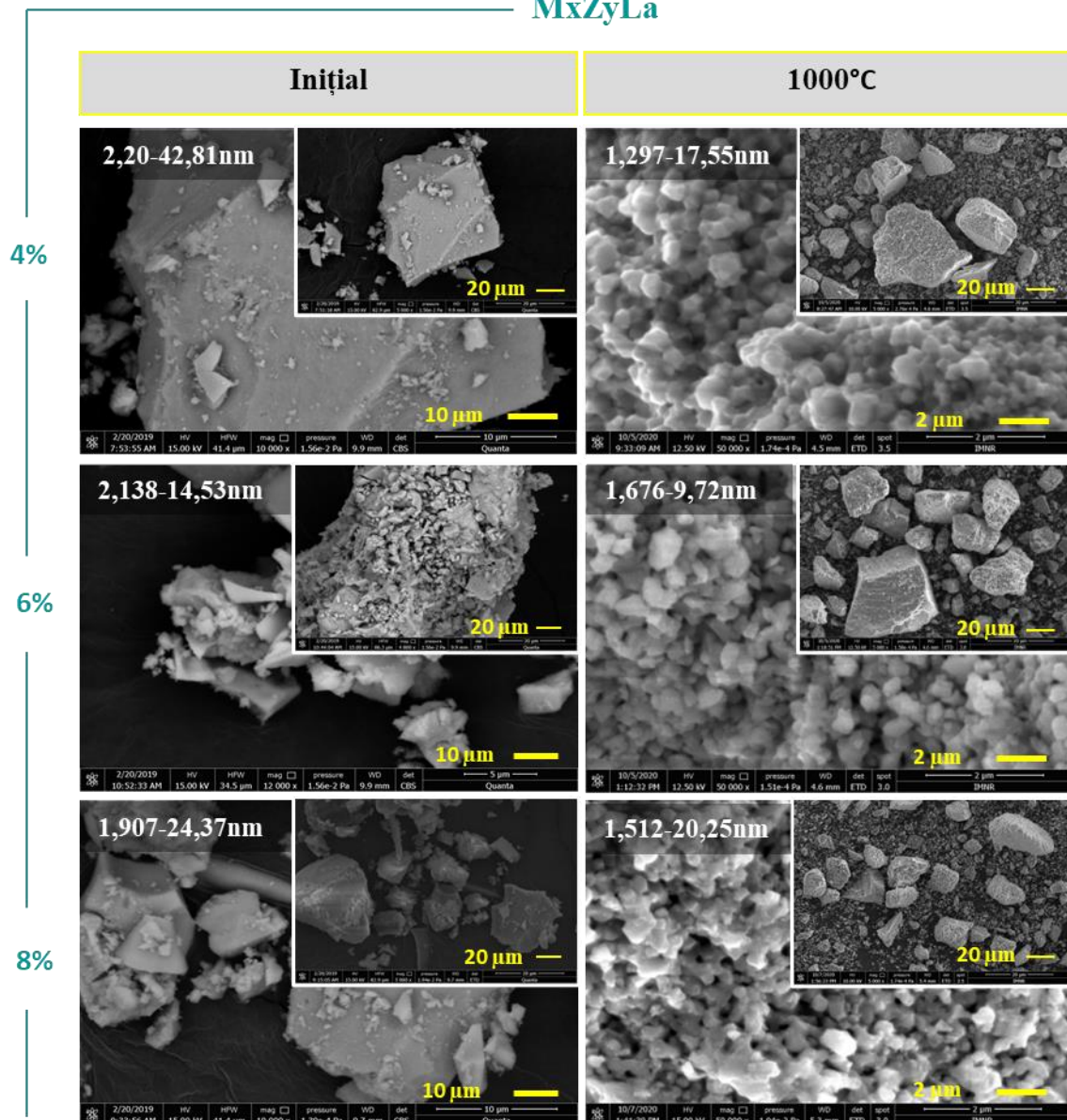
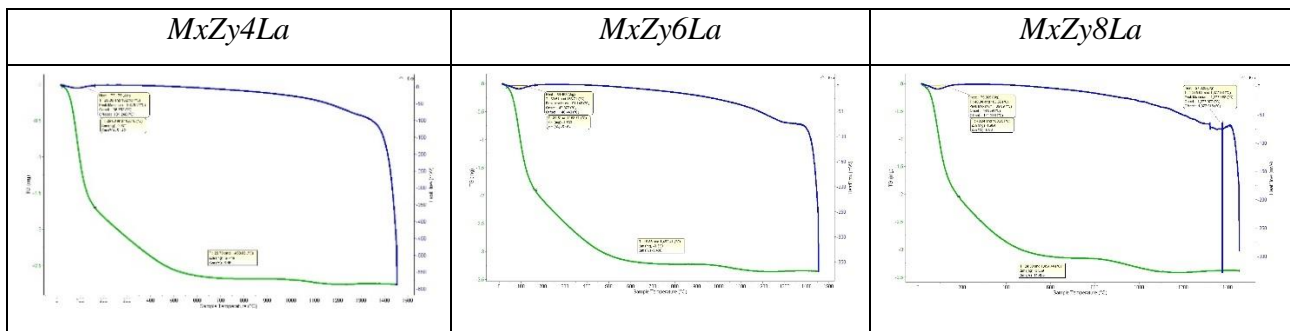


Figura 4. 1. Imagini SEM reprezentative ale materialului MxZy4La, MxZy6La, MxZy8La la diferite mărimi.

Analiza termică a fost utilizată pentru a urmări stabilitatea termică a pulberilor sintetizate hidrotermal și transformările de fază în timpul tratamentului termic. Doar graficele TG și DSC ale pulberilor MxZy4/6.8%La încălzite de la temperatura ambientală la 1450 °C sunt prezentate în tabelul 4.6, cu specificația că pentru celelalte prob graficele sunt asemănătoare.

Tabel 4. 2. Analiza DSC-TG a MxZy4/6/8%Ln.





Măsurătorile DSC-TG arată o pierdere continuă de masă până la aproximativ 600 °C și un vârf endotermic în jurul valorilor 80-90 °C, dezvăluind un proces de deshidratare a materialelor, care este în acord cu alte studii din literatură [192].

### *Conductivitatea termică*

Valorile obținute sunt cuprinse de la 0,305 W/mK, pentru pelete co-dopate La, până la 0,38 W/mK pentru pelete co-dopate cu Gd.

Valorile conductivității termice obținute sunt similare celor obținute în lucrarea [193] în care materialele RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (RE = La, Yb, Ce și Gd) și ZrO<sub>2</sub> co-dopată cu Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a fost obținut prin metode sol-gel. Conductivitatea termică pentru pulberile RE-YSZ (RE = La, Yb, Ce și Gd) au fost: 0,5181, 0,4215, 0,4851, 0,5187 și respectiv 0,5347 W/mK.

## **4.2.2 Caracterizarea pulberilor ZrO<sub>2</sub> dopate cu amestec de REO**

### *Analiza chimică*

Analiza chimică a pulberilor sintetizate în condiții hidrotermale este prezentată în Tabelul 4.6. și este în conformitate cu compozițiile proiectate. Concentrația de Zr, Y și Ln în lichidul mamă rezultat din filtrarea produselor de reacție hidrotermală și în apele de spălare a fost în toate cazurile <10<sup>-3</sup> g · L<sup>-1</sup>.

### *DRX*

Spectrele DRX pentru pulberile ZrO<sub>2</sub>CeRO și ZrO<sub>2</sub>RE sunt prezentate în figura 4.14, respectiv 4.15.

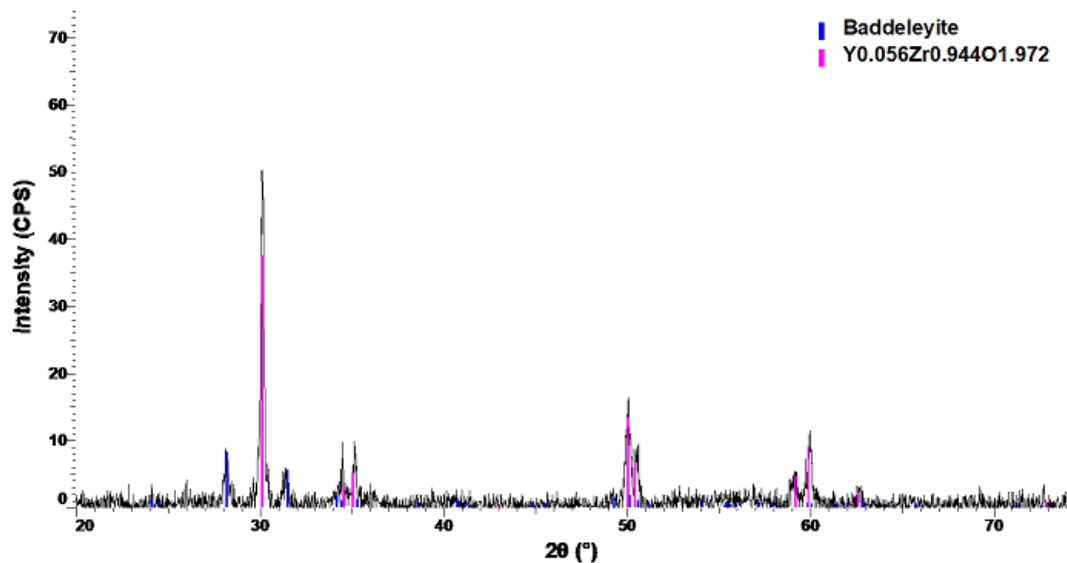


Figura 4. 2. Spectrul DRX pentru pulbere ZrO<sub>2</sub>CeRO tratat termic la 1200°C.

Nume compus	Formula	Cartela identificata	Sistem de cristalizare
Baddeleyite	ZrO <sub>2</sub>	PDF 04-004-4339	Monoclinic
Zirconium Oxide	Ss baza ZrO <sub>2</sub>	PDF 01-079-1769	Tetragonal

Pulberea de ZrO<sub>2</sub>CeRO sintetizată hidrotermal are soluția solidă pe bază de ZrO<sub>2</sub> cu structură tetragonală drept fază principală și oxidul de zirconiu monoclinic (Baddeleyite) ca fază secundară.

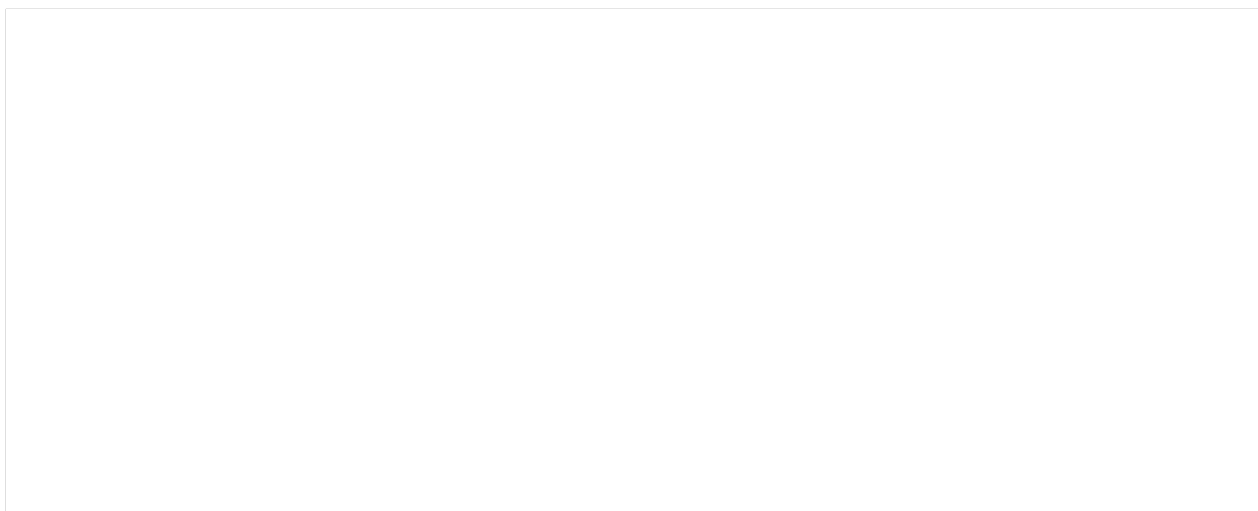


Figura 4. 3. Spectrul DRX pentru pulbere ZrO<sub>2</sub>RE tratat termic la 1200 °C.

Nume compus	Cartelă	Formula chimică	Sistem
Zirconium Yttrium Oxide	PDF 00-060-0505	ss((Y,La,Gd,Nd,Sm,Yb) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) (ZrO <sub>2</sub> )	tetragonal

Pulberea de ZrO<sub>2</sub>RE sintetizată hidrotermal are soluția solidă ss((Y,La,Gd,Nd,Sm,Yb)<sub>2</sub> O<sub>3</sub>) (ZrO<sub>2</sub>) cu structură tetragonală drept fază unitară.

ZrO<sub>2</sub>RE

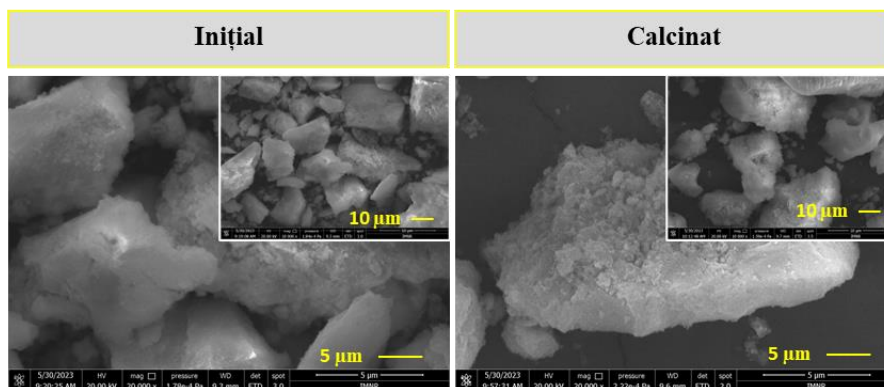


Figura 4. 4. Imagini SEM reprezentative ale materialului ZrO<sub>2</sub>RE.

ZrO<sub>2</sub>CeRO

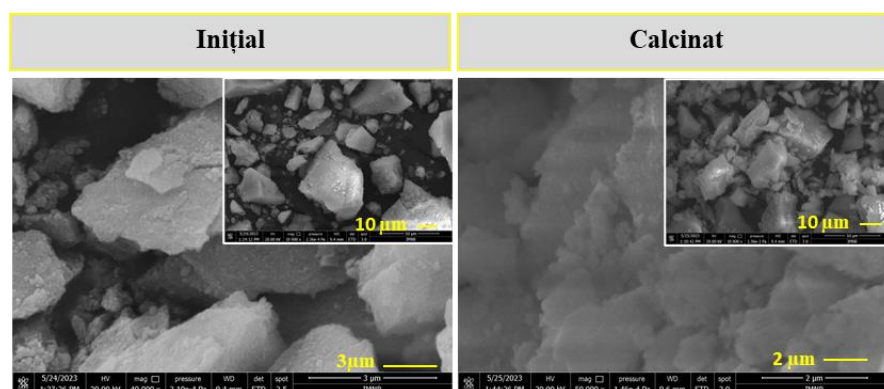
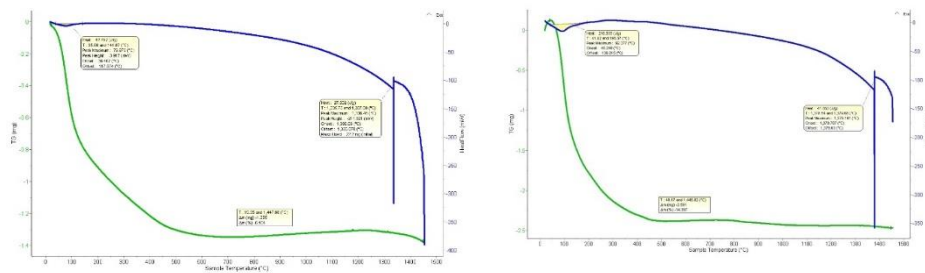


Figura 4. 5. Imagini SEM reprezentative ale materialului ZrO<sub>2</sub>CeRO.

Imaginile microscopiei electronice cu scanare prezentate în figurile 4.16 și 4.17 arată că în toate sistemele se formează nanopulberi cu forme neregulate și nu se observă o creștere semnificativă a grăunților după calcinare.

Spectroscopia cu raze X cu dispersie de energie (EDS) a fost utilizată pentru a determina compoziția chimică a pulberilor utilizate în acest studiu. Rezultatele EDS sunt prezentate în figurile 4.19 și 4.19.

## Analiza DSC



a)

b)

Figura 4. 6. Analiza DSC-TG pentru a) pulberea  $ZrO_2CeRO$  și b) pulberea  $ZrO_2RE$ .

Măsurătorile DSC-TG pentru ambele tipuri de pulberi, sunt asemănătoare cu pulberile dopate cu un singur element REO. Astfel, se observă o pierdere continuă de masă până la aproximativ 500 °C și un vârf endotermic în jurul valorilor 70 pentru pulbere  $ZrO_2CeRO$  și în jurul valorii 90 pentru pulberea  $ZrO_2RE$ . Acestea din urma sunt atribuite unui proces de deshidratare a materialelor, care este în acord cu alte studii din literatură.

## Analiza termică

Valorile conductivității termice obținute pentru probele P5- $ZrO_2RE$  și P6- $ZrO_2CeRO$  sunt  $0.8902 \pm 0.00311$ , respectiv  $0.68228 \pm 0.0035$ .

## CAPITOLUL V. CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND OBTINEREA ȘI CARACTERIZAREA BARIERELOR TERMICE.

### 5.1 Obținerea barierelor termice pe bază de $ZrO_2$ dopat cu REO

În cadrul acestui capitol s-a urmărit obținerea a două tipuri de bariere termice pe bază de pulberi  $ZrO_2RE$  și  $ZrO_2CeRO$ . Arhitectura celor două tipuri de TBC dezvoltate prin tehnica EBB-PVD este prezentată în figura 5.1.

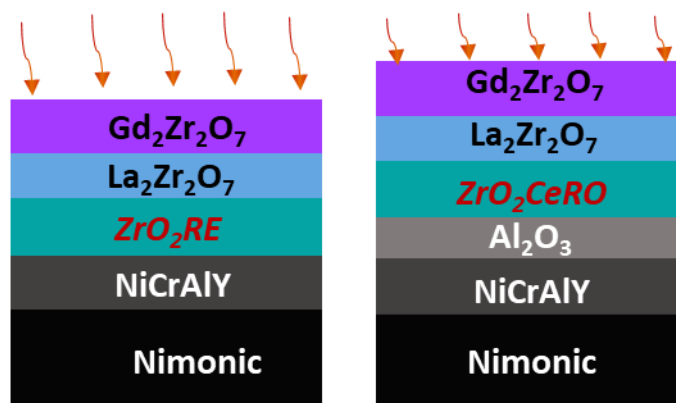


Figura 5. 1 Arhitectura barierelor termice dezvoltate în cadrul acestui studiu.

Aceste TBC-uri au fost dezvoltate într-un echipament special de acoperire cu peliculă subțire EB-PVD (Torr International Inc., New Windsor, NY, SUA – Figura 5.3) dotat cu senzori de cuarț (QCM) montați lângă fiecare creuzet pentru monitorizarea ratei de depunere și un software care permite crearea unei rețele complexe de depunere care poate fi efectuată în mod automat menținând constantă viteza de evaporare.



Figura 5. 2. Sistemul de depunere EB-PVD.

Toate straturile succesive au fost depuse prin procesul EB-PVD. Pulberile comerciale de NiCrAlY (Amperit) au fost folosite pentru a depune stratul de acroș înainte de depunerea stratului ceramic. Pulberile granulate comerciale  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (LZO) (dimensiuni ale granulelor 30–120  $\mu\text{m}$ ) și pulberi granulate  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (GZO) (dimensiuni ale granulelor 45–140  $\mu\text{m}$ ) de la Trans-Tech Ceramics și Advanced Materials USA au fost, de asemenea, utilizate pentru a depune straturile exterioare, ținând îmbunătățirea proprietăților de șoc termic ale sistemului.

Pentru a asigura o trecere gradată de la compoziția stratului de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  la cel de LZO, pentru prima dată au fost utilizate pulberi de  $\text{ZrO}_2$  co-dopate cu amestec de pământuri rare,  $\text{ZrO}_2\text{RE}$  și  $\text{ZrO}_2\text{CeRO}$  obținute printr-o tehnologie hidrotermală. Totodată selectarea acestui material corespunde tendințelor din literatura de specialitate de obținere a unor materiale compozite cu proprietăți mecanice îmbunătățite.

## 5.2 Caracterizarea barierelor termice pe baza de $\text{ZrO}_2$ dopat cu REO

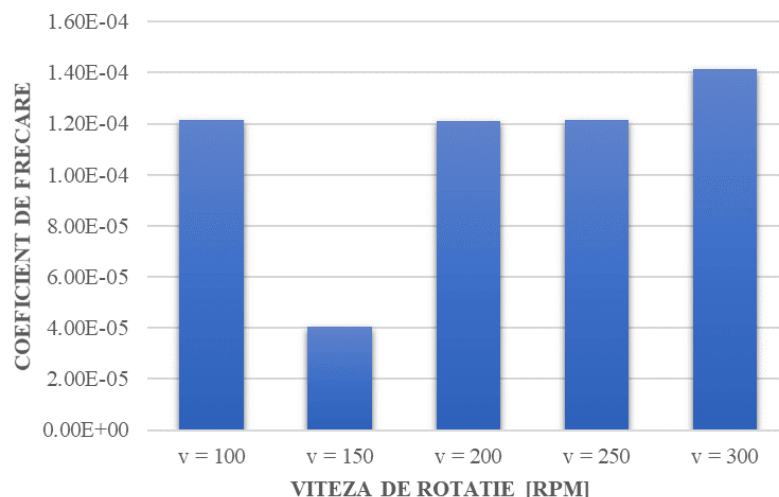


Figura 5. 3. Valorile ratei de uzură masică pentru epruvetele testate.

Din analiza ratei de uzură (Figura 5. 9), pentru epruvetele de Nimonic + NiCrAlY/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ / $\text{ZrO}_2\text{CeRO}$ / $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ / $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , valoarea cea mai mică a fost obținută la viteza de alunecare de 150 rpm, iar cea mai mare a ratei de uzura este data de testarea epruvetei la viteza de 300 rpm. Pentru restul vitezelor de testare, rata de uzura are aproximativ aceeași valoare.

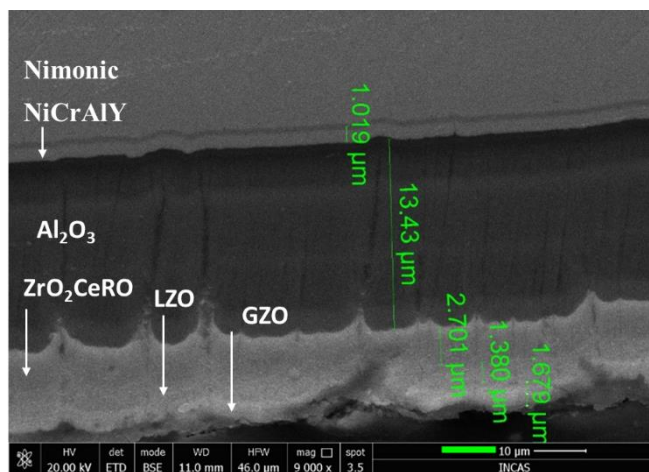


Figura 5. 4. Imagine SEM în secțiune pentru proba Nimonic+ NiCrAlY/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ ZrO<sub>2</sub>CeRO/ LZO/ GZO.

După cum se poate observ în imagine, acoperirea prezintă o structură columnară, cu grăunți perpendiculari pe suprafață, care este o caracteristică tipică a acoperirii EB-PVD [194,195].

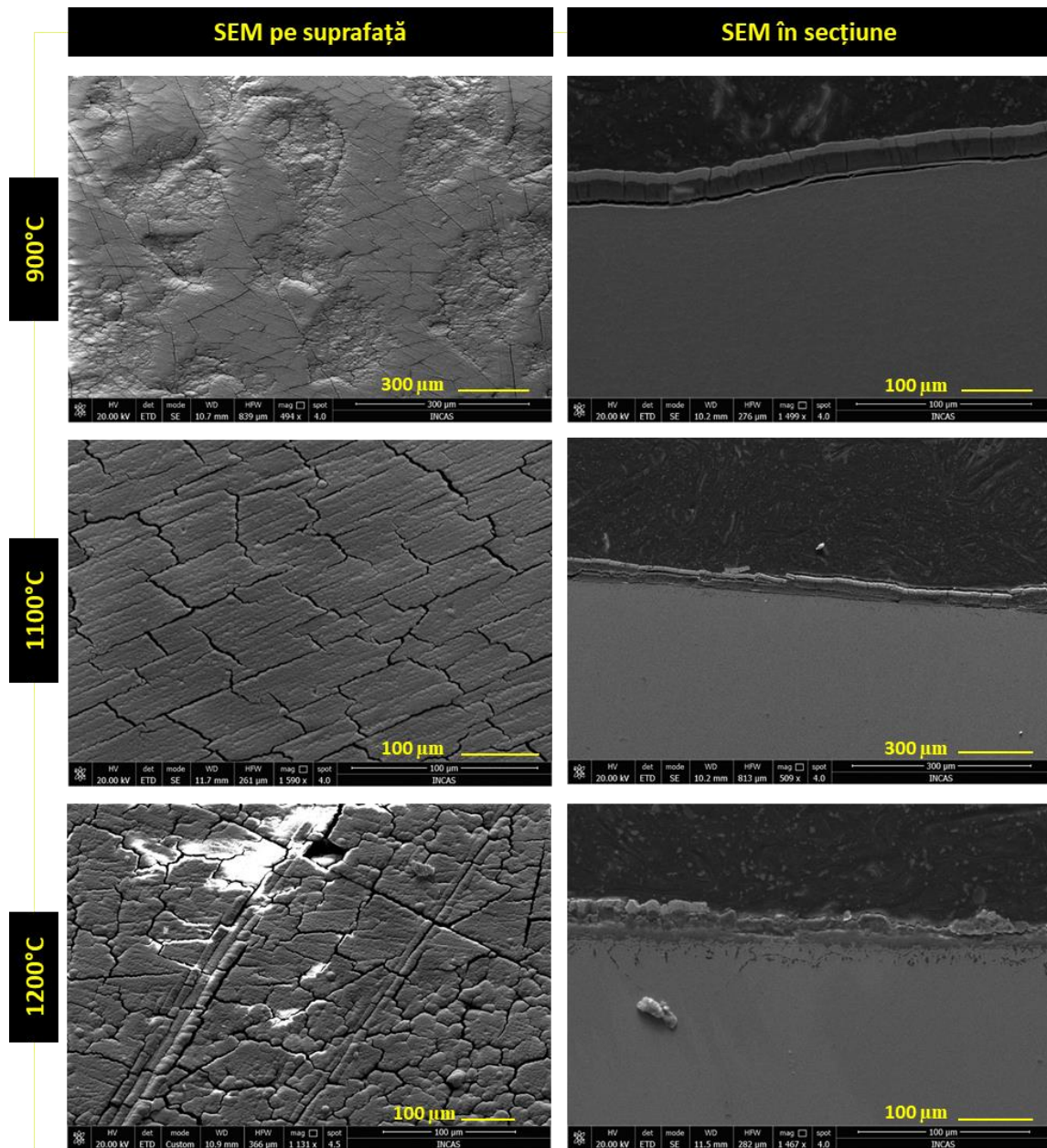


Figura 5.12 studiază microstructura pe suprafață și în secțiune transversală a TBC-urilor pe baza de  $ZrO_2CeRO$  după testarea șocului termic la diferite temperaturi.

La temperatura de 1200 °C, stratul de barieră termică suferă cea mai mare distrugere, în comparație cu celelalte probe.

Fisurile verticale crescute la interfață contribuie la furnizarea canalului de flux de căldură, prin urmare stratul de legătură experimentează oxidare la temperatură mai mare în timpul testelor de șoc termic [196].

Exfolierea stratului superficial poate fi atribuit nivelului ridicat de tensiuni interne care apar la nivelul interfeței dintre straturi.



### 5.2.3 Caracterizarea barierelor termice pe bază de ZrO<sub>2</sub>RE

#### Analiza DRX

Proba de Nimonic cu 4 straturi de material de tipul NiCrAlY/YSZ/LZO/GZO a fost supusă tratamentului termic la o temperatură de 1250°C timp de 10 minute în azot, pentru a determina comportamentul acesteia în condiții de temperaturi înalte.

Difractograma obținută pentru suportul de Nimonic acoperit cu 4 straturi de material (NiCrAlY/YSZ/LZO/GZO) după tratamentul termic (figura 5.14 prezintă fazele Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (ICDD PDF4+ 01-078-4083) și La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (ICDD PDF4+ 00-050-0837) caracteristice ultimelor 2 straturi depuse pe suportul de Nimonic.

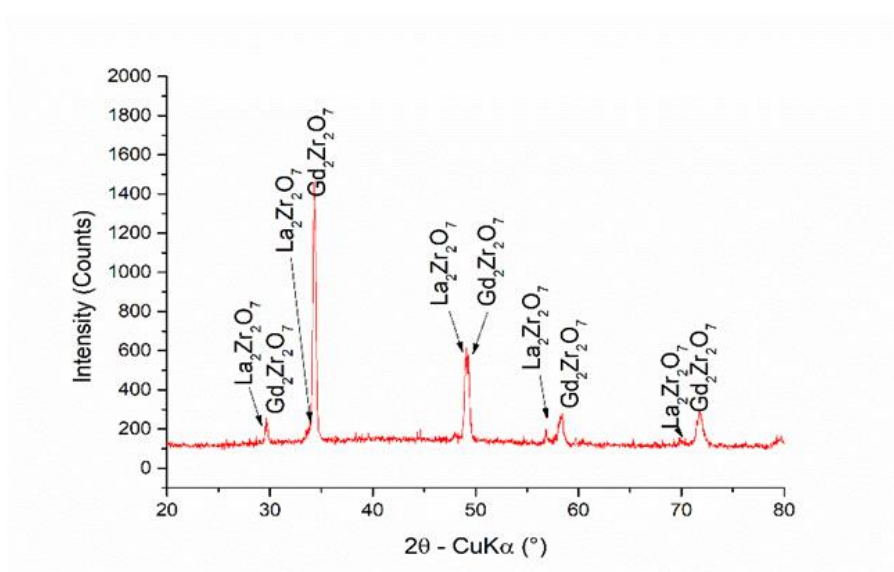


Figura 5. 14. Spectrul de difracție de raze X obținut pentru Nimonic cu 4 straturi de material (NiCrAlY/YSZ/LZO/GZO) după tratamentul termic la temperatura de 1250°C.

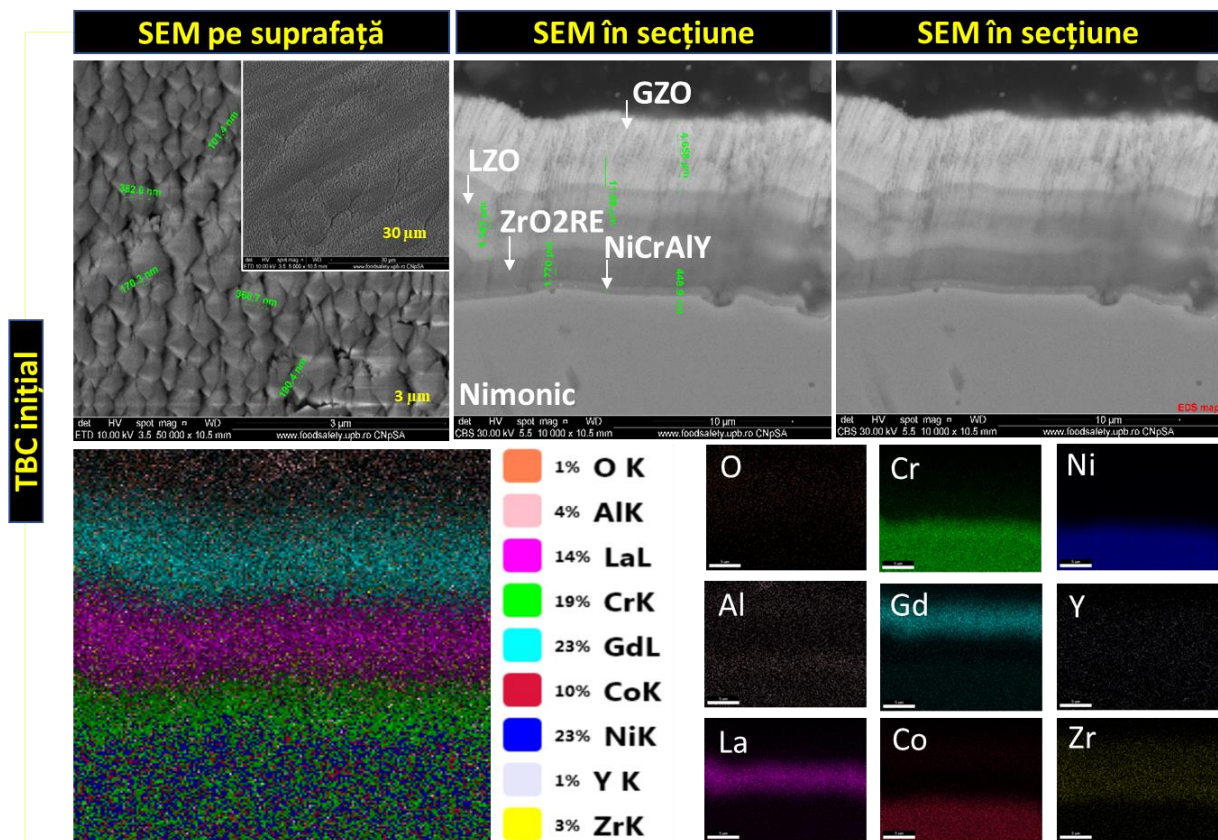


Figura 5. 5. Imagini SEM la diferite mărimi (x5 000, x50 000), reprezentând suprafața depunerii de tipul NiCrAlY/ZrO<sub>2</sub>RE/LZO/GZO pe substrat de Nimonic, vederea în secțiune a depunerii de tipul NiCrAlY/YSZ/LZO/GZO pe substrat de Nimonic, precum și cartografierea elementală.

Analiza SEM pe suprafața probei Nimonic cu 4 straturi de material (NiCrAlY/YSZ/LZO/GZO) (figura 5.15) arată că depunerea este uniformă fiind prezent un film continuu pe suport. Sunt identificate granule poliedrale cu muchii bine definite și dimensiuni cuprinse între 190 și 380 nm.

Vederea în secțiune a suportului de Nimonic cu acoperiri de tipul NiCrAlY/YSZ/LZO/GZO evidențiază prezența celor 4 straturi dispuse astfel: NiCrAlY cu grosime a stratului de 448.9 nm, YSZ cu grosime a stratului de 1.770 μm, LZO cu grosime a stratului de 4.543 μm și GZO cu grosime a stratului de 4.658 μm. Grosimea totală a depunerii având o dimensiune de 12.15 μm. Cartografierea elementală delimitează prin colorațiile alese elementelor specifice dispunerii acoperirii sub formă de multistraturi.

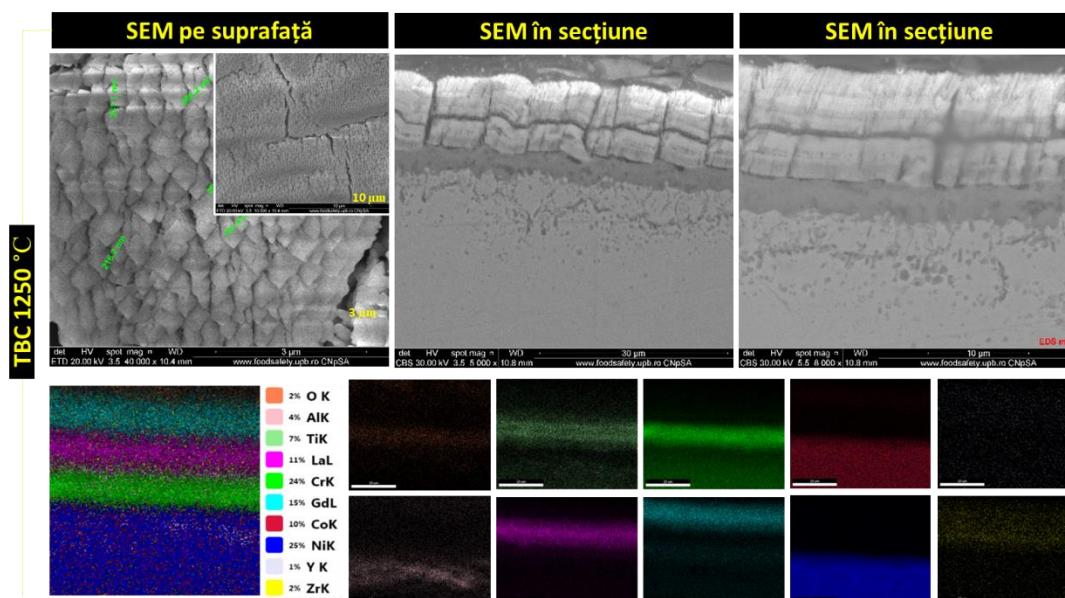


Figura 5. 6. Imagini SEM la diferite mărimi ( $\times 5\,000$ ,  $\times 50\,000$ ), reprezentând suprafața depunerii de tipul NiCrAlY/ZrO<sub>2</sub>RE/LZO/GZO pe substrat de Nimonic, vederea în secțiune a depunerii de tipul NiCrAlY/ZrO<sub>2</sub>RE/LZO/GZO pe substrat de Nimonic, precum și cartografierea elementală la temperatura de 1250°C.

În micrografiile SEM obținute după tratament se poate observa că straturile nu și-au schimbat morfologia fiind similare probei înainte de tratamentul termic. Filmul este uniform pe substrat, însă apar fisuri la limitele intergranulare.

După tratamentul termic, vederea în secțiune a probei de Nimonic cu 4 straturi de material NiCrAlY/ZrO<sub>2</sub>RE/LZO/GZO și cartografierea elementală conduce la următoarele concluzii: șocul termic a determinat fisurarea stratului de ZrO<sub>2</sub>RE, difuzia Ti către stratul de acroșaj și Cr dinspre acroș spre substrat, precum și formarea de TiO<sub>2</sub>.

### Rugozitatea

Din rezultatele investigațiilor de rugozitate prezentate în Figura 5.17, poate fi observată o ușoară modificare a rugozității medii a suprafeței de la 0,448 μm a substratului Nimonic 80A la 0,521 μm pentru substratul Nimonic acoperit. Aceste valori sunt foarte asemănătoare, dovedind astfel că acoperirile cresc uniform urmând morfologia substratului.

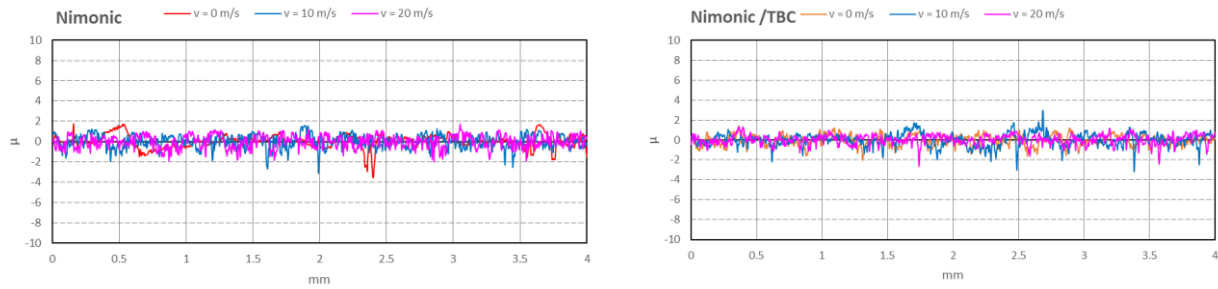


Figura 5. 7. Studii de rugozitate a suprafeței substratului Nimonic 80A neacoperit și acoperit.

### Șoc termic

Rezultatele testelor de șoc termic sunt prezentate în Figura 5.18 și Figura 5.19. Acest test arată numărul de cicluri de încălzire și răcire pe care un material acoperit le poate suporta fără delaminarea straturilor de acoperire. Comparația dintre valorile șocului termic ale arhitecturii noi de acoperiri cu cele existente poate fi o metodă de evaluare a potențialei lor aplicații în aeronautică. Rezultatele arată un comportament satisfăcător obținut după un număr de minim 150 de cicluri în intervalele de temperatură 1200-1300 °C pentru arhitectura de acoperire propusă NiCrAlY/ZrO<sub>2</sub>-RE1/LZO/GZO cu o grosime totală de aproximativ 11,5 μm. Rezultatele sunt comparabile cu cele ale acoperirilor tradiționale YSZ cu grosime mai mare de 100 μm [ 65], arătând capacitatea noilor materiale de acoperire de a îmbunătăți în continuare proprietățile termice ale TBC-urilor la grosime mult mai mică.

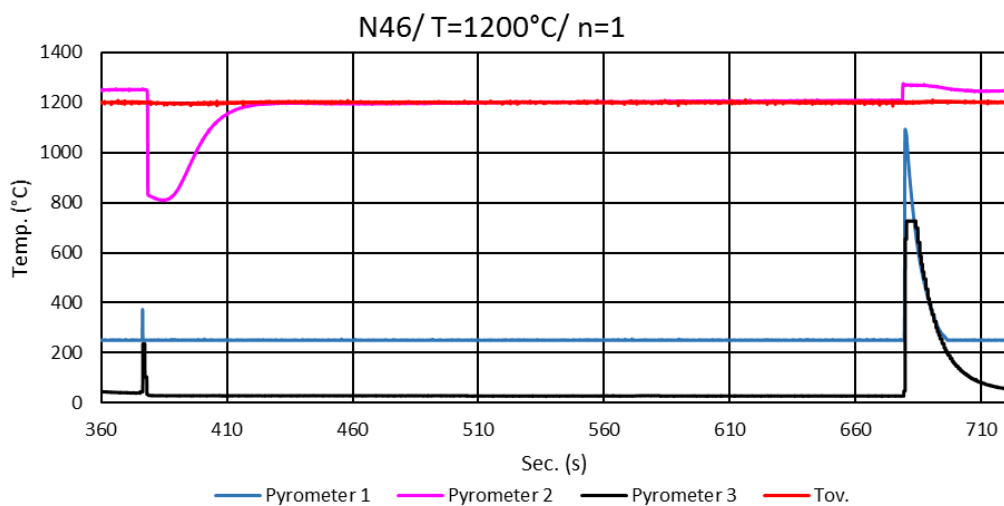


Figura 5. 8. Teste de șoc termic. Linia roșie (TCup)—reprezintă temperatura înregistrată a cuptorului de către termocuplul Pt/PtRh montat în interiorul cuptorului; linia magenta (pirometrul 2) reprezintă temperatura probei peste etapa de încălzire în timpul testului, care arată un vârf pornind de la temperatura scăzută și o temperatură stabilizată pentru timpul de așteptare. Liniile albastre și negre reprezintă modificarea temperaturii probei în etapa de răcire de către pirometrul 1 și respectiv pirometrul 3.

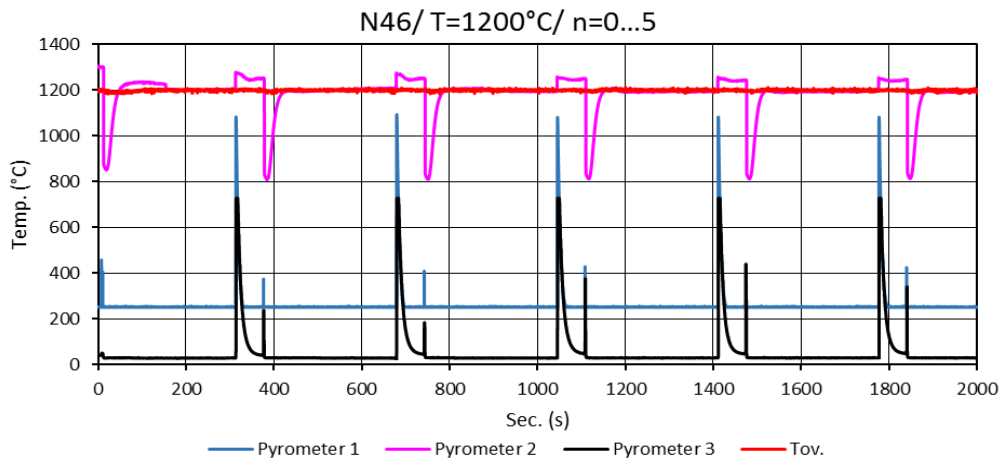


Figura 5. 9. Termograma pentru ciclurile de șoc termic 38–43, interval de temperatură 800–1300 °C.

## CAPITOLUL VI. REALIZAREA UNUI STUDIU DE PIAȚĂ PRIVIND BARIERELE TERMICE

Această secțiune va ajuta la stabilirea unei panorame a dezvoltării industriale și a caracteristicilor pieței de acoperiri de bariere termice. Acest studiu se bazează pe datele furnizate de Maya Research Analysis, unde 2016 este considerat un an istoric, 2020 un an de bază, 2021 anul estimat și 2027 un an de prognoză. Studiul este împărțit pe analiza pieței în funcție de tipul de materiale utilizate, aplicații, regiune și companii care produc TBC.

Conform cercetării, piața globală a acoperirilor cu barieră termică are o valoare totală a vânzărilor de 697,07 milioane USD în 2016 și a crescut la 1990,43 milioane USD în 2020. Predicția piețelor TBC poate fi de 2827,82 milioane USD până în 2027. CAGR privind TBC este de 6,03% din 2021 până în 2027.

America de Nord a fost cea mai mare piață de venituri, cu o cotă de piață de 41,91% în 2016 și 41,77% în 2021, cu o scădere de 0,14%. Europa s-a clasat pe locul doi, cu o cotă de piață de 35,68% în 2020. De asemenea, piața din Asia Pacific pentru acoperiri de bariere termice este de așteptat să fie piața cu cea mai promițătoare rată de creștere. Dezvoltarea economiei, progresul inovației tehnologice în economiile emergente, mai exact în China și India, au condus la o creștere a cererii.

Companiile de acoperiri de bariere termice sunt în principal din SUA și Europa; rata de concentrare a industriei este relativ scăzută. Primele trei companii sunt Praxair Surface Technologies, Cincinnati Thermal Spray și Treibacher Industrie AG, cu o cotă de piață a veniturilor de 9,17%, 6,67% și 6,14% în 2020.

Piața globală a acoperirilor cu bariere termice este de așteptat să înregistreze o creștere în perioada de prognoză din cauza cererilor multiple din partea industriilor din aval. Celălalt factor care stimulează creșterea pieței acoperiri de barieră termică este inovația continuă.

## CONCLUZII, CONTRIBUȚII PERSONALE ȘI DIRECȚII DE CERCETARE.

### Concluzii finale

Teza de doctorat cu tema *Cercetări privind utilizarea eficientă a materiilor prime critice drept dopanți în materialele pe bază de zirconiu pentru aplicații în condiții extreme*, a avut la bază studiul amplu

de literatura de specialitate care a concluzionat mai multe aspecte referitoare la tendințele actuale din domeniul de interes, după cum urmează:

- Materiile prime critice formează o bază industrială puternică, care contribuie la producerea unei game largi de produse și aplicații utilizate în viața de zi cu zi și în tehnologiile moderne. Acestea permit industriei europene să îndeplinească obiectivele politice ale UE. O primă evaluare a UE privind materiile prime critice a fost lansată în anul 2008. O acțiune prioritară a fost stabilirea unei liste de materii prime critice la nivelul UE în 2011. Această listă a fost un răspuns al provocărilor legate importanța lor economică și riscul lor de aprovizionare și este actualizată la fiecare trei ani pentru a evalua în mod regulat criticitatea materiilor prime.
- Printre materiile prime critice la nivel European se numără REE. S-a subliniat necesitatea unei acțiuni sporite și susținute astfel încât utilizarea acestora ca materii prime critice să fie mai durabilă și cu un impact scăzut asupra mediului.
- Cel mai utilizat material ceramic pentru bariere termice este zirconia stabilizată cu 7-8 % ytriu (YSZ), care de altfel este considerat a fi standardul de aur pentru TBC pentru turbine;
- Cu toate acestea, principalul dezavantaj al YSZ este, de fapt, stabilitatea sa la o temperatură mai mare de 1200 °C, datorită transformării de fază cu creșterea volumului la expunerea pe termen lung (în general mai mare de 100 h) la temperaturi ridicate. Mai mult decât atât, după expunere îndelungată la temperaturi ridicate, YSZ tinde să se sinterizeze și/sau să-și crească conductivitatea termică și este, de asemenea, susceptibil la infiltrarea CMAS (silicați de calciu, magneziu, aluminiu)
- Prin urmare, dezvoltarea de noi materiale TBC care pot fi aplicate la temperaturi ridicate timp îndelungat este necesară urgent;
- S-a constatat că zirconia cu faza tetragonală (t') netransformabilă este mai dura decât faza cubică din cauza întăririi feroelastice;
- În ultimii ani, există un interes teoretic și practic din ce în ce mai mare pentru utilizarea diferitelor amestecuri de REO ca dopanți pentru ceramică la temperaturi ridicate, în special pentru acoperirile cu barieră termică (TBC) bazate pe  $ZrO_2$  utilizate în aeronautică și în co-generarea de energie;
- S-a raportat ca prin co-doparea zirconiei cu diferite REO-uri pentru a îmbunătăți proprietățile termice ale acoperirilor cu bariere termice și proprietățile de oxidare, datorită reducerii tensiunilor mecanice și a porozității în straturile de oxid;
- Mai multe studii au demonstrat că structura TBC-urilor cu mai multe straturi prezintă proprietăți mai bune în comparație cu TBC-urile cu un singur strat. De regulă, stratul inferior este YSZ, iar stratul

superior ar trebui să fie un material cu stabilitate de fază la temperatură ridicată. Astfel de tipuri de materiale sunt piroclorul și perovskitul.

Luând în considerare aceste informații, s-au formulat **obiectivele, metodologia cercetării și planul de lucru.**

În teza de față s-a adoptat strategia utilizării REO-urilor mixte în locul REO-urilor individuale cu scopul de a minimiza impactul asupra mediului și a diminua costurile de producție a potențialelor aplicații.

Obiectivul principal al tezei de doctorat a fost îndeplinit prin:

- Dezvoltarea prin metoda hidrotermală a două tipuri de materiale pe bază de amestec sintetic de oxizi de pământuri rare:  $MxZyCeRO$  și  $MxZyRE$ . La baza obținerii acestor pulberi a stat un studiu experimental legat de doparea zirconiei cu diferite cantități (4,6,8% în greutate) de elemente individuale de REO (La, Nd, Sm, Gd) pentru a urmări influența fiecărui element în ceea ce privește structura și morfologia;
- Dezvoltarea prin metoda EB-PVD a două categorii de TBC-uri cu mai multe straturi, printre care  $ZrO_2$  dopat cu pământuri rare ca strat intermediar între stratul de legătură și LZ, cu scopul de a ajusta nepotrivirea termică, precum și îmbunătățirea execuției la ciclul termic al TBC.

Rezultatele activităților de cercetare efectuate au indicat:

- Eficiența utilizării sintezei hidrotermale în obținerea de materiale ceramice pe bază de  $ZrO_2$  dopat cu amestec sintetic de pământuri rare.

Astfel, s-au obținut un număr de 12 pulberi,  $ZrO_2$  dopat cu 8%  $Y_2O_3$  și co-dopate cu 4/6/8% dopant unitar RE (La, Nd, Sm, Gd), pentru care s-au urmărit evoluția fazelor și a morfologiei pulberilor la diferite temperaturi de tratament termic.

S-au obținut pulberi nanocristaline formate din  $ZrO_2$  cu structură cubică drept fază majoră și  $M-ZrO_2$  monoclinic (Baddeleyite) ca fază secundară, cu excepția YSZ dopată cu Nd care constau doar dintr-o fază cubică. Evoluția de fază a pulberilor în timpul tratamentului termic în intervalul 400–1400 °C arată formarea progresivă a diferitelor soluții solide prin înlocuirea izomorfă a  $Zr^{4+}$  cu  $Ln^{3+}$ . S-a constatat că temperatura optimă de tratament termic este cea de 1200 °C, unde se observă formarea de soluții solide piroclor ( $Pyr-RE_2Zr_2O_7$  unde RE—Y și Ln) se observă pentru toate compozițiile, cu excepția probelor co-dopate cu 4, 6 și 8 % în greutate Nd, 6 și 8 % în greutate Sm și 8 % în greutate Gd, când a fost observată numai faza cubică ( $ZrO_2$ ) SS- ( $Ln_{0,14} Y_{0,14} Zr_{0,72}$ )  $O_{1,86}$ .

Valorile scăzute ale conductivităților termice au fost măsurate prin metoda plăcii fierbinți la temperatura camerei.

Ambele pulberi  $ZrO_2RE$  și  $ZrO_2CeRO$  obținute prin sinteză hidrotermală au prezentat structură tetragonală. Proba  $ZrO_2CeRO$  a prezentat, în schimb și o fază monoclinică drept fază secundară.



- Fezabilitatea realizării unor acoperiri de tipul barierelor termice care includ  $ZrO_2$  dopat cu amestec sintetic de pământuri rare ca strat intermediar între acroș și substraturile de suprafață. S-au obținut două tipuri de bariere termice:

În cazul substratul de NIMONIC 80 neacoperit, care a fost supus tratamentului termic la  $1250\text{ }^\circ\text{C}$ , s-a observat o modificare a morfologiei suprafeței și o apariție a oxidării ca urmare a temperaturii la care a fost supus, prin apariția  $TiO_2$  și  $Cr_2O_3$ .

Analiza structurală și morfologică, a confirmat că s-au obținut cu succes TBC-uri multistrat. Astfel, microstructura ambelor tipuri de acoperiri indică faptul că prin tehnica EB-PVD s-au obținut acoperiri cu structuri uniforme, dense, cu structură columnară și grăunți perpendiculari pe suprafață, structură caracteristică acestei tehnici de depunere.

În cazul TBC-urilor cu arhitectură  $NiCrAlY/ZrO_2RE/La_2Zr_2O_7/Gd_2Zr_2O$ , care a fost supusă tratamentului termic la  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  timp de 10 minute, în azot s-a observat că nu a apărut o schimbare semnificativă a morfologiei, apărând fisuri la limita intergranular, dar fără o afectare a substratului. Studiul de rugozitate atât pe substratul simplu cât și pe cel depus cu arhitectura... a dovedit faptul că acoperirile cresc uniform, urmând morfologia substratului.

Rezultatele testelor la soc termic pe această arhitectură, după un număr de peste 150 de cicluri la temperatura între  $1200\text{-}1300\text{ }^\circ\text{C}$ , sunt comparabile cu cele ale acoperirilor clasice YSZ care au o grosime mult mai mare. Astfel, se evidențiază capacitatea acestor noi tipuri de acoperiri, pentru dezvoltarea TBC-urilor cu grosime mult mai mică, reducând astfel consumul de materii prime critice.

Pentru TBC cu arhitectura  $NiCrAlY/Al_2O_3/ZrO_2CeRO/La_2Zr_2O_7/Gd_2Zr_2O$ , analizând suprafața probelor după testarea la șoc termic la diferite temperaturi, total cicluri 0-50, s-a constatat că opentru temperatura de  $1200$  apare o exfoliere parțială a stratului superior, care poate fi datorată nivelului ridicat de tensiuni interne care apar la nivelul interfeței dintre stratul metalic (Bond Coat -BC) și cel al suprapunerilor de straturi din oxizi ( $Al_2O_3/ZrO_2CeRO/La_2Zr_2O_7/Gd_2Zr_2O_7$ ) ales pentru sistemul stratul superior ceramic de bariera termică (Top Coat). Deși această exfoliere parțială apare, nu se evidențiază schimbări la nivelul substratului, prezentând potențial pentru aplicații de tipul barierelor termice.

Prin urmare, rezultatele concluzionate mai sus, subliniază faptul că utilizarea  $ZrO_2$  dopat cu mixt de pământuri rare, combinat cu materialele de tip piroclor (LZO, GZO) în arhitectura TBC-urilor conduce la obținerea unor bariere termice cu conținut redus de materii prime critice, care au proprietăți asemănătoare celor utilizate în prezent.

## Contribuții originale

**Contribuțiile originale** au fost aduse în cadrul fiecărei etape, de la realizarea studiului de literatură, la alegerea dopanților, proiectarea puberilor ceramice și a barierelor termice, la selectarea parametrilor proceselor tehnologice.

În continuare sunt prezentate contribuțiile originale, descrise pe larg pe parcursul tezei de doctorat:

- Realizarea unui **studiu de literatură de specialitate** privind domeniile de interes: materiile prime critice și tehnologiile strategice, elementele de pământuri rare și aplicațiile lor, obținerea de materiale ceramice pe bază de pământuri rare, obținerea TBC pe bază de pământuri rare;
- Realizarea unor **predicții termodinamice a reacțiilor hidrotermale** pentru obținerea materialelor ceramice pe bază de **ZrO<sub>2</sub> dopat cu pământuri rare**;
- A fost realizat **studiul influenței diferitelor cantități de e REE** (La, Nd, Sm și Gd) utilizate drept co-dopanți asupra morfologiei și structurii zirconiu dopate cu 8% în greutate Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;
- **Demonstrarea potențialului de utilizare a amestecului mixt sintetic de REO** pentru obținerea a două tipuri de materiale pe bază de **ZrO<sub>2</sub> sub formă de pulberi** (ZrO<sub>2</sub>-RE, ZrO<sub>2</sub>-CeRO) cu proprietăți promițătoare legate de utilizarea pentru dezvoltarea barierelor termice. Obținerea unor astfel de rezultate reprezintă o etapă importantă
- **Demonstrarea potențialului de utilizare a amestecului mixt sintetic de REO** pentru obținerea a două tipuri de **bariere termice**;
- Realizarea unui **studiu de piață privind TBC**.

## Perspective de continuare a cercetărilor

- Dezvoltarea unor materiale ceramice pe bază de ZrO<sub>2</sub> dopat cu amestec natural de pământuri rare;
- Dezvoltarea unor TBC pe bază de ZrO<sub>2</sub> dopat cu amestec natural de pământuri rare;
- Dezvoltarea unor filme subțiri pe bază de ZrO<sub>2</sub> dopat cu REE pentru aplicații în pile de combustie cu oxid solid.

