

**COMPORTAMENTUL UNOR
STRUCTURI CERAMICE DE TIP BTA
ÎN CONDIȚII TERMICE EXTREME**

**BEHAVIOR OF SOME CERAMIC
TBC STRUCTURES IN
EXTREME THERMAL CONDITIONS**

S. DIMITRIU¹, V. MANOLIU², A. BUZĂIANU³, Gh. IONESCU², A. ȘTEFAN²

¹Universitatea "Politehnica" București, Splaiul Independenței nr. 313, România

²Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare Aerospațială - INCAS, București, România

³METAV - R&D S.A., București, str. C.A. Rosetti nr. 31, România

Person contact: laurentiu_zamfir@yahoo.com

REZUMAT / ABSTRACT

Folosirea materialelor ceramice a adus avantaje importante în realizarea unor straturi de acoperire care acționează ca și bariere termice. Aceste bariere termice de acoperire (BTA) vor juca un rol din ce în ce mai important în industria componentelor aeronautice datorită capacității de creștere a temperaturilor de operare și a reducerii nevoii de răcire și a emisiilor poluante.

Oxizii ceramici multi componenți au conductivități termice semnificativ mai reduse și stabilitate termică mai mare în special ZrO₂ dopat cu Y₂O₃.

În această lucrare am ales să analizăm în special relația dintre parametri care definesc șocul termic și schimbările structurale induse în stratul de protecție tip BTA pe componentele motoarelor turbo.

The use of ceramic materials brought great advantages for the performing of covering layers acting as thermal barriers. Thermal barrier coatings (TBCs) will play an increasing important role in aeronautical components because of the ability to increase temperatures operating and reduces cooling and pollutant emission. The ceramic multi-component oxides, to have significantly lower thermal conductivities and thermal stability in a wide, in particular ZrO₂ doped with the Y₂O₃.

In this paper we chose to specifically analyze the relationship between the parameters that define the thermal shock and structural changes induced in TBC type layer of protection on turbo engines components.

Keywords: thermal barrier coatings (TBCs), turbo engines, wear factors, quick thermal shock

1. INTRODUCERE

Componentele motoarelor turbo sunt caracterizate de condiții de operare mai dificile decât cele întâlnite de obicei în construcția de mașini. "Piesele fierbinți" ale unor părți de contact cu focul ale unui motor turbo, lamelele, duzele reglabile, tubul etc. pe timpul operării sunt supuse unor factori complecși de uzură care pot acționa simultan. Dintre toți factorii de uzură, care acționează asupra "pieselor fierbinți" ale motoarelor turbo la temperaturi de peste 1500°C, respectiv șocul termic rapid, eroziunea prin particule de piroliză cu viteza peste Mach 3, coroziunea, aderența etc., factorul (șocul) termic acționează cel mai deranjant [1, 2]. Oboseala termică este definită ca un fenomen de distrugere progresivă a materialului datorită încălzirii și răcirii repetate, care induce eforturi ale ciclului

1. INTRODUCTION

The turbo engines components are characterized by operational conditions for worse than those usually encountered in engineering. "Hot parts" of turbo-engine fire walls, blades, adjustable nozzles, tube, etc. - during operation are subject to wear complexity factors then can act simultaneously. From all wear factors, the factor that work on the "hot parts" of the turbo engines at temperatures above 1500°C, quick thermal shock, pyrolyzed particle erosion to speed above Mach 3, corrosion, adhesion etc.; the thermal factor acts most disturbing [1, 2]. Thermal fatigue is defined as a phenomenon of gradual destruction of the material due to repeated heating and cooling which induces thermal cycle's efforts. Each cycle is a complex combination of effort to change within

termic. Fiecare ciclu este o combinație complexă a efortului de schimbare dintre temperatură și proprietățile variate ale materialului. Distribuția temperaturii produce eforturi termice de întindere și contractare și implicit solicitări termice interne. Creșterile eforturilor termice, deși de scurtă durată, în special la pornire și la oprire, pot avea valori considerabile și pot conduce la deformarea plastică a materialului.

Supapele de capăt ale compresoarelor de depozitare, care conduc gazul fierbinte pe peretele turbinei, sunt de obicei răcite cu aer, la temperaturi mai mici de 1100°C. Aceste componente sunt degradate prin oxidare, coroziune la cald și oboseală termică. Solicitățile mecanice la camerele de ardere sunt în general minore. La uzura prin oboseală termică, asociem solicitări de șoc termic care acționează cel mai deranjant pe motoarele turbo acoperite BTA.

Acest articol își propune să sugereze o metodă pentru studiul și diagnosticul calității și durabilității straturilor de acoperire cu rol de barieră termică pentru piesele din aluminiu ale componentelor motoarelor.

Mecanismul de distrugere a acoperirilor ceramice, transformările de fază și produșii de coroziune au fost studiate utilizând microscopia electronică de baleiaj (SEM), combinată cu analiza de fază prin difracția cu raze X (XRD) după testele de duranță.

2. INVESTIGAȚII EXPERIMENTALE

Eșantioanele speciale de testare au fost fabricate din superaliaj Nimonic 90 combinat cu barieră termică multistrat de Me / Y_2O_3 - ZrO_2 - Al_2O_3 .

Eșantioanele au formă dreptunghiulară cu dimensiunile 2,6 x 30 x 50 mm (**Figura 1**).



Fig. 1. Eșantion testat înainte (a și b) și după (c) șocul termic
The tested specimen before (a and b) and after (c) thermal shock

Pentru a evalua schimbările structurale cauzate de oboseala termică, barierele termice de acoperire au fost testate la șoc termic și apoi au fost investigate prin microscopie electronică. Stratul de protecție a fost obținut prin depunerea succesivă a substratului de legătură și a stratului ceramic cu metoda jet de plasmă în

the temperature and material properties vary. Temperature distribution produces stretching and contracting thermal efforts and implicitly thermal stresses in side. The increases in the thermal efforts though short duration, especially at start up and shut down, can have considerable value and lead to plastic deformation of the material.

Compressor end valves for storage, which direct the hot gas to the turbine wall, are usually cooled with air at temperatures below 1100°C. Those components are clearly degraded by oxidation, hot corrosion and thermal fatigue. Mechanical stresses at the combustion chambers are generally minor. To the wear by thermal fatigue, we associate thermal shock stresses which act the most disturbing on the turbo engines TBC coatings.

This paper intends to suggest a method for the study and diagnosis the quality and durability of thick thermal barrier coatings for aluminum parts engines components.

The ceramic coating failure mechanisms, corrosion products and phase changes were studied using scanning electron microscopy (SEM) combined with X-ray diffraction (XRD) phase analysis after endurance tests.

2. EXPERIMENTAL INVESTIGATIONS

The special test samples were manufactured from super alloy Nimonic 90 associated of the multi-layer thermal barrier layer of Me / Y_2O_3 - ZrO_2 - Al_2O_3 .

*The specimens have rectangular shape with dimensions 2.6 x 30 x 50 mm (**Figure 1**).*

To asses structural changes due to thermal fatigue, thermal barrier coatings were tested at thermal shock and them where investigate by electron microscopy. Layer of protection were obtained by successive depositing of a bonding layer (substrate) and ceramic layer with air plasma jet method on a type METCO

aer pe o instalație tip METCO (**Figura 2**). Șocul termic constă în încălzirea eșantioanelor de la zeci de grade la temperaturi de sute de grade într-un timp scurt (aproximativ 1 minut) și răcirea acestora de la temperaturi ridicate (sute de grade) la temperaturi scăzute (zeci de grade). Trebuie remarcat faptul că nu există o metodă standardizată sau o instalație specială pentru testele de șoc termic pentru materialele învelite cu straturi de protecție.

În general, producătorii, precum și utilizatorii de materiale, și-au creat propriul echipament. De asemenea, este important de remarcat faptul că instalațiile cunoscute au în general, viteze de încălzire și răcire mai joase, de ordinul a câteva zeci de °C/min, atât pentru încălzire cât și pentru răcire. Instalația este utilă pentru piesele care sunt supuse la șoc termic mediu, instalație care nu poate da rezultate în cazul unor piese din industria aerospațială, nave spațiale, piese fierbinți ale motoarelor turbo, piese din industria metalurgică, palete de turbine din industria energetică etc. Aceste piese sunt supuse puternic la cicluri severe de încălzire-răcire în câteva zeci de secunde, temperatura la care ele sunt supuse poate crește de la temperatura înconjurătoare până la 1000°C și în același număr de secunde să ajungă de la 1000°C la temperatura ambiantă.

installation (Figure 2). The thermal sock is the heating of samples from tens of degrees temperatures at hundred of degrees in a short time (approximately 1 minute) and cooling of the samples from high temperatures (hundred of degrees) at low temperatures (tens of degrees). It should be noted that there is no standardized method and an installation for thermal shock testing of the materials covered with protection layers.

Generally, the manufactures as well as, the materials users have both created their own equipment. It is also important to highlight that the known installation have generally lower heating and cooling rate of the order of several tens of °C/min, for both heating and cooling. The installation are useful for part that are subject to mild thermal shock, installation which may not give results in the case of parts from the aerospace industry, space shuttles, hot parts of the turbo engines, parts of metallurgical industry, turbine blades from power industry, etc. These parts are subject to hard heating-cooling cycles within a few tens of seconds, the temperature at which they undergo can increase from the ambient temperature to 1000°C and in as many seconds to reach from 1000°C to ambient temperature.



Fig. 2. Instalație de depunere cu plasmă termică, METCO
Thermal plasma installation for process deposition, METCO



Fig. 3. Instalație QTS2 pentru testarea materialelor în condiții termice extreme
QTS2 - Installation for material testing in extreme thermal conditions

Mai sus este prezentată instalația QTS2, proiectată și construită pentru testarea materialelor în condiții de șoc termic ușor, dar, de asemenea, pentru condiții extreme ale vitezelor de încălzire - răcire (**Figura 3**). Parametri funcționali ai instalației QTS2 pentru testarea materialelor până la 1500°C sunt: viteza de încălzire variabilă și viteza de răcire rapidă a eșantionului în funcție de geometrie, structură și compoziția chimică, operare în ciclu automat, monitorizarea parametrilor funcționali, măsurarea continuă a temperaturii eșantionului la încălzire și la răcire, sistem de achiziție de date Lab View, a se vedea curba de încălzire cuptor, curba de încălzire și curba de răcire a eșantionului [4].

3. TEST DE REZISTENȚĂ LA ȘOC TERMIC

Ciclul termic generează tensiuni foarte ridicate din cauza diferențelor extreme de proprietăți termo-mecanice ale barierei termice și ale substratului. Ciclul termic în combinație cu încărcarea mecanică ciclică intensă creează o situație extremă la bariera - substratului (**Figurile 4-5**). În cele din urmă, insuficiența critică a BTA începe în apropierea sau de-a lungul interfeței. Aceste fisuri inițiale prin stratul de acoperire formează o rețea care, într-o ilustrare bidimensională, poate fi prezentată ca un sistem periodic de fisurare.

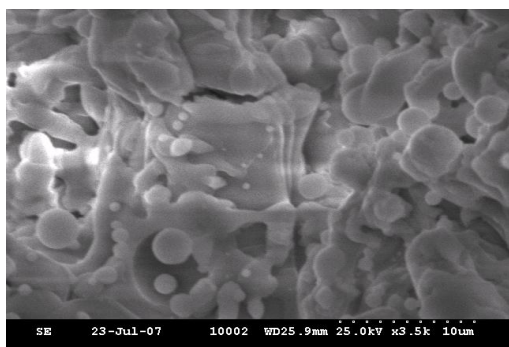


Fig. 4. Imagine SEM a stratului depus din zirconie stabilizată cu Y_2O_3 . x 3000

SEM image on Y_2O_3 stabilized zirconia deposited layer x 3000

Formarea și propagarea fisurilor de interfață care conectează periodic sistemul inițial sunt componente esențiale în distrugerea BTA. Testul pentru șoc termic este încheiat atunci când apar defecte macroscopice de exfoliere, fisuri și porozitate pe mai mult de 25% din suprafața BTA testată. Testele de șoc termic au fost efectuate la temperaturi de 900°C, 1000°C și 1100°C.

În **Figurile 6 și 7** se arată imaginea compoziției sistemului de protecție NiCrAlY / Y_2O_3 - ZrO_2 - Al_2O_3 după testul de șoc termic la 1000°C. Este de remarcat, menținerea uniformității grosimii straturilor și porozitatea lor scăzută. Grosimea medie a stratului ceramic este de 68,28 μm . Grosimea substratului de

*Above is presented the QTS2 installation, designed and built for the materials testing under conditions of mild heat shock, but also for extreme conditions of heating-cooling rates (**Figure 3**). The functional parameters of QTS2 installation for materials testing up to 1500°C are: variable heating speed and quick cooling speed of the specimen depending on geometry, structure and chemical composition, operating on automatic cycle, monitoring functional parameters, continuous measurement of temperature specimen at heating and cooling, Lab View data acquisition system, view oven heating curve, heating curve cooling curve of specimen [4].*

3. THERMAL SHOCK RESISTANCE TEST

*The thermal cycle generates very high stresses due to the extreme differences in the thermo-mechanical properties of the thermal barrier and the substrate. The thermal cycle in combination with intense mechanical cyclic loading creates the extreme situation at the barrier - substrate (**Figures 4-5**). Eventually the critical failure of TBCs develops near or along the interface. These initial cracks through the coating layer form a network that in two-dimensional illustration may be presented as a periodical crack system.*

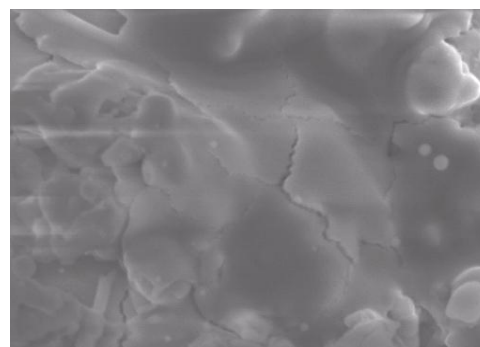


Fig. 5. Aspectul stratului depus de ZrO_2 - Y_2O_3 prin metoda pulverizării cu plasmă SEM. x 5000

SEM image on ZrO_2 - Y_2O_3 deposited layer through plasma sprayed method. x 5000

Formation and crack growth interface that connects the initial periodic system are essential components of failures in TBC. Test for thermal shock damage is done when there are macroscopic exfoliation, cracks, porosity, more then 25% of the tested TBC surface. The thermal shock tests have been performed at 900°C, 1000°C and 1100°C temperatures.

Figures 6 and 7 show the composition image NiCrAlY/ Y_2O_3 - ZrO_2 - Al_2O_3 protection system, after thermal shock test at 1000°C. It is to be noticed the maintaining of layers' thickness uniformity and their porosity low low. The ceramic layer medium thickness

aderență este de 23 μm . La interfața substrat / metal de bază se observă existența unor fisuri orizontale. Aceasta relevă existența unor fisuri orientate haotic pe o suprafață mică a substratului de aderență.

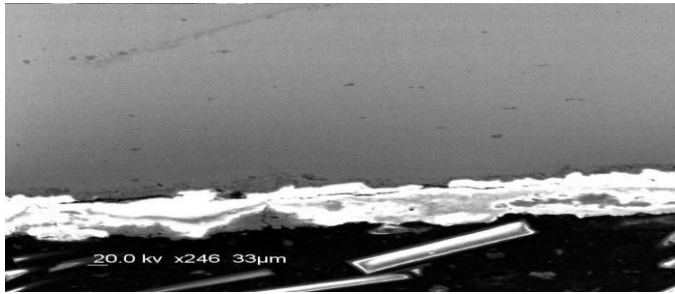


Fig. 6. Imagine de compoziție a sistemului de protecție NiCrAlY/ $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ și, după testul de șoc termic la 1000°C - test N98
Composition image NiCrAlY / $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ protection system, after thermal shock test at 1000°C - test N98

is 68.28 μm . The thickness of the bonding layer is about 23 μm . At the interface bonding layer/base metal is observed the existence of some horizontal cracks. It reveals the existence of chaotic oriented cracks on a small area in the bonding layer.

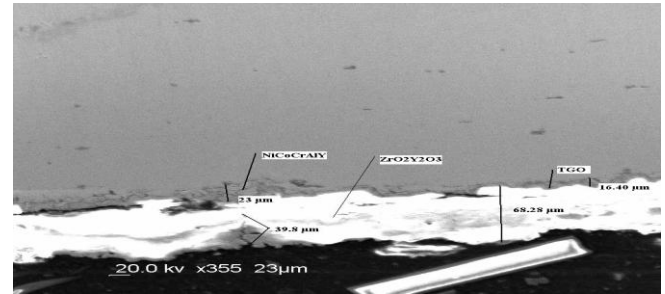


Fig. 7. Imagine de compoziție a sistemului de protecție NiCrAlY / $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, după testul de șoc termic la 1000°C - test N98.
Composition image NiCrAlY / $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ protection system, after thermal shock test at 1000°C - test N98

În **Figurile 8 și 9** sunt grafice de testare la șoc termic, la temperaturi de 900°C și 1100°C. Datele au fost obținute cu software Lab View și prelucrate cu programul Origin 6. Cuptorul se încălzește la temperatura ciclică de testare. Eșantionul este mutat de la temperatura mediului ambiant în cuptor. Viteza de încălzire a eșantionului este variabilă în funcție de dimensiunea acestuia, de tipul de material, un singur strat sau multistrat. Eșantionul este mutat din interiorul cuptorului în zona de răcire, în care este răcit până la circa 40°C. Testul de șoc termic rapid a fost efectuat cu următorii parametri: viteza de încălzire eșantion 12,98°C/s; viteza de răcire eșantion 12°C/s; timp de răcire 60s; timp de menținere în cuptor 5min.; durata testului 6 min.; presiuni maxime ale aerului de răcire 7,13 bar.

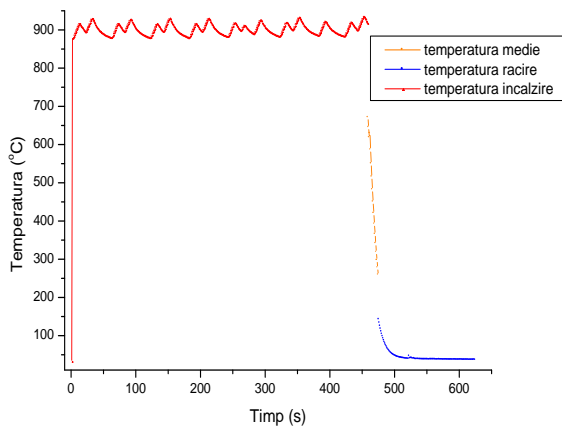


Fig. 8. Grafic privind testul la șoc termic pentru eșantionul la 900°C - test N98
Graphic concerning the thermal shock test of the specimen at 900°C - test N98

In **Figures 8 and 9** are graphs of thermal shock test at temperatures of 900°C and 1100°C. The data were obtained with Lab View software and processed with the Origin 6 program. The oven is heated at the test cycling temperature. The sample is moved from the environment temperature into the oven. The heating rate of the specimen is variable depending on the specimen size, type of material, single layer or multilayers. The specimen is moved from inside the oven to the cooling area where is cooled till about 40°C. The quick thermal test shock were carried out with the following parameters: specimen heating rate 12.98°C/s; specimen cooling rate 12°C/s; cooling time 60 s; maintaining time in oven 5 min; test duration 6 min; cooling air maximum pressures 7.13 bar.

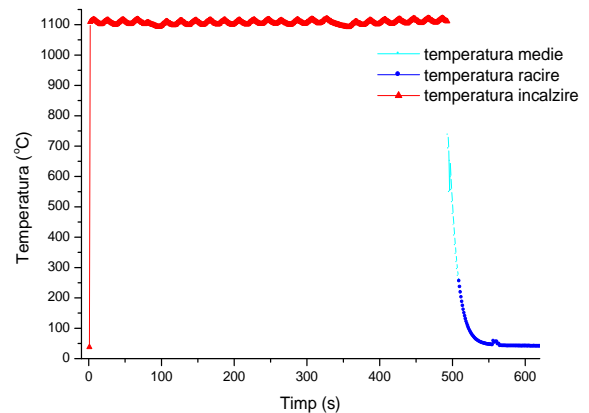


Fig. 9. Grafic privind testul la șoc termic pentru eșantionul la 1100°C - test N98
Graphic concerning the thermal shock test of the specimen at 1100°C - test N98

Metoda folosită mai sus permite testarea depunerilor de straturi cu rezistență ridicată la uzură și coroziune, precum și pentru depunerile de straturi, care sunt rezistente atunci când sunt aplicate pe piese de mare precizie. Metoda în sine este foarte flexibilă din punct de vedere tehnologic și este folosită pentru a testa depunerea de materiale de diferite tipuri de straturi care pot fi: metalice, compozite și ceramice cu o varietate mare de aplicații.

4. CONCLUZII

1. "Piesele calde" ale motoarelor turbo, dar și cele ale sistemelor co-generative din industria energetică sunt supuse unor factori de uzură-coroziune, eroziune, aderență, prin oboseală termică, care acționează simultan la valori ridicate.
2. Uzura prin oboseală termică pe care o asociem șocului termic acționează cel mai deranjant asupra rezistenței straturilor protectoare ale barierei termice de acoperire (BTA) ale motoarelor turbo.
3. Creșterea oxidării termice se datorează creșterii mărimii parametrilor de șoc termic (temperatură și viteză de încălzire/răcire) și poate reprezenta cauza fundamentală care determină dezlipirea acoperirii ceramice a motorului turbo și deteriorarea lui finală.
4. Studiile de microscopie electronică demonstrează formarea stratului de oxid, complex, cu grosime nano sau micronică de la interfața stratului de aderență / ceramic, CTO - creștere termică de oxid - datorită migrației de elemente reactive din stratul de aderență și oxidarea ulterioară a acestora.

The above method we used permits the tested of deposits in layers with high wear resistance and corrosion as well as for the deposits of layers that are resistant when applied on high precision pieces. The method itself is very flexible from the technological point of view and it is used to test of deposit materials of different types of substrates that can be: metallic, composites and ceramics with a high variety of applications.

4. CONCLUSIONS

1. *The "hot parts" of the turbo engines but also those of the co-generative systems from power industry are subject to the factors of wear-corrosion, erosion, adhesion, by thermal fatigue, which act simultaneously at high values.*
2. *Wear by thermal fatigue which we associate with the thermal shock acts mostly by disturbing on the endurance of thermal barrier coating (TBC) type protecting coatings of turbo engines.*
3. *The growth of thermal oxidation is due to enhancing of thermal shock parameters amounts (temperature and heating/cooling rate) and may represent the fundamental cause which initiates the delamination of ceramic coating of the turbo engine and its final failure.*
4. *Electron microscopy study reveals the formation of oxide layer, complex, nano or micro-size thickness at the interface bonding layer/ceramic layer, TGO - Thermal Oxide Growth - due to migration of reactive elements from the bonding layer and their subsequent oxidation.*

BIBLIOGRAFIE / REFERENCES

- [1] **E. ADELPOUR** - *Thermal Barrier Coating for Gas Turbine Engine*, NASA/TM, October 1999-209453, pp. 28-31.
- [2] **B.A. PINT, I.G. WRIGHT, W.J. BRINDLEY** - *Evaluation of TBC Systems on Novel Substrates*, Journal of Thermal Spray Technology 9/2 (2000), pp. 198-203.
- [3] **J.T. DEMASI, K.D. SHEFFLER, M. ORTIZ** - *Thermal Barrier Coating Life Prediction Model Development* - NASA CR-182230, December 1989.
- [4] **V. MANOLIU, Gh. IONESCU, A. ȘTEFAN, C. VÂLCU** - *Principiu cu privire la testarea materialelor în condiții termice extreme*, a 15-a ediție a Congresului IFHTS&SMT20, Viena, 24-29 Septembrie 2006.
- [5] **V. MANOLIU, A. ȘTEFAN, Gh. IONESCU, S. GAMAN, I. DINCĂ, A. STAN** - *Comportamentul materialelor nanostructurate multistrat la șoc termic rapid*, Congresul Știința Materialelor și Inginerie, Nurnberg 1-4 Septembrie, 2008.
- [6] **Gh. IONESCU, S. DIMITRIU, V. MANOLIU, S. ILINA, C. VÂLCU** - *Factorii de uzură care acționează asupra motoarelor turbo din industria aeronautică*, a 13-a Conferință Internațională de Lucrări Științifice AFASES, România, 26-28 Mai 2011.