



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

INPE-12921-TDI/1016

**ESTUDO DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS SOBRE
SUBSTRATO METÁLICO, OBTIDOS POR DEPOSIÇÃO FÍSICA
DE VAPORES POR FEIXE DE ELÉTRONS PARA APLICAÇÃO
COMO BARREIRA TÉRMICA**

Daniel Soares de Almeida

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Cosme Roberto Moreira da Silva e Maria do Carmo de Andrade Nono, aprovada em 24 de fevereiro de 2005.

INPE
São José dos Campos
2005

620.1

ALMEIDA, D. S.

Estudo de revestimentos cerâmicos sobre substrato metálico, obtidos por deposição físico de vapores por feixe elétrons para aplicação como barreira térmica / D. S.

Almeida. – São José dos Campos: INPE, 2005.

175p. – (INPE-12921-TDI/1016).

1.Óxidos de nióbio. 2.Revestimento cerâmico.
3.Zircônia estabilizada com ítria. 4.Deposição de vapores.
5.Feixe de elétrons. 6.Óxidos de ítrio. I.Título.

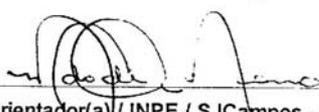
Aprovado (a) pela Banca Examinadora em cumprimento ao requisito exigido para obtenção do Título de Doutorado em ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores

Dr. Chen Ying An



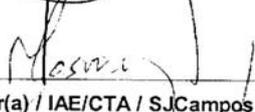
Presidente / INPE / SJC Campos - SP

Dra. Maria do Carmo Andrade Nono



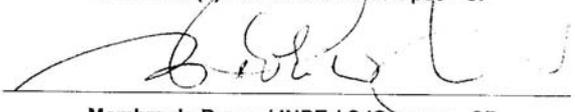
Orientador(a) / INPE / SJC Campos - SP

Dr. Cosme Roberto Moreira da Silva



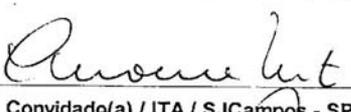
Orientador(a) / IAE/CTA / SJC Campos - SP

Dr. Francisco Piorino Neto



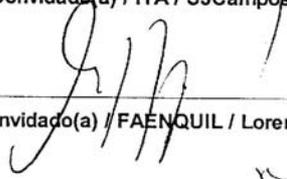
Membro da Banca / INPE / SJC Campos - SP

Dr. Carlos Moura Neto



Convidado(a) / ITA / SJC Campos - SP

Dr. Miguel Justino Ribeiro Barboza



Convidado(a) / FAENQUIL / Lorena - SP

Aluno (a): Daniel Soares de Almeida

São José dos Campos, 24 de fevereiro de 2005

“É claro que não sente medo aquele que acredita que nada lhe pode acontecer [...] Sentem medo aqueles que acreditam ser provável que alguma coisa lhes aconteça [...] As pessoas não acreditam nisso quando estão, ou pensam estar, no meio de grande prosperidade, e são por isso insolentes, desdenhosas e temerárias [...]. [Mas se] chegarem a sentir a angústia da incerteza, deve haver alguma tênue esperança de salvação.”

Aristóteles (384-22 a.C.)
Retórica

*À Valéria e a meus filhos,
Gabriela e Pedro.*

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho só foi possível graças à orientação e ao apoio dos Profs. Drs. Cosme Roberto Moreira da Silva e Maria do Carmo de Andrade Nono, ao financiamento da FAPESP e suporte da Divisão de Materiais (AMR) do Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE) do Centro Técnico Aeroespacial (CTA), do Programa de Pós-graduação e do Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do Centro de Tecnologias Espaciais (CTE) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE).

Foi de grande importância a colaboração da Sra. Elizabeth Godoy Cezar Salgado, dos Srs. Ronaldo Rodrigues da Cunha, José Luis de Oliveira, Rogério Duque Gonçalves, Jefferson Rodrigues Tavares, Edevaldo Faria Diniz, Geraldo Pereira de Castro, Rui de Araujo Ribeiro, João Batista Rodrigues, dos Drs. Vinícius André Rodrigues Henriques, Jorge Otubo, Olivério Moreira de Macedo Silva, Getúlio de Vasconcelos e dos demais colegas da Divisão de Materiais.

Devo mencionar o carinho e atenção de minha mãe, que muito me incentivou.

E, especialmente, agradeço o companheirismo e dedicação de Valéria, minha esposa, que por tantos anos tem estado a meu lado.

RESUMO

Palhetas de turbinas de aeronaves e de termoelétricas operam em atmosferas agressivas e em elevadas temperaturas e pressões. Uma técnica para aumentar sua vida útil ou mesmo a temperatura de trabalho é o uso de revestimentos cerâmicos especiais sobre um substrato metálico, aplicados por deposição física de vapores por feixe de elétrons. Os materiais mais utilizados para essa finalidade são as cerâmicas de zircônia dopadas com ítria. A adição de nióbia como co-dopante nessas cerâmicas pode reduzir a condutividade térmica e melhorar as propriedades mecânicas dos revestimentos. O objetivo desse trabalho foi desenvolver e otimizar revestimentos de zircônia-ítria-nióbia obtidos por EB-PVD em um forno de fusão por feixe de elétrons, especialmente adaptado. Essa nova formulação poderá, no futuro, tornar-se uma alternativa à composição atualmente empregada pelo setor aeroespacial nos TBC por EB-PVD. A influência da adição da nióbia na microestrutura dos TBC foi analisada por meio de técnicas de difração de raios X, microscopias óptica e eletrônica de varredura (MEV), microdureza e perfilometria. Para a avaliação das propriedades térmicas dos revestimentos foi utilizado um difusímetro a pulso laser. As análises indicam que os revestimentos cerâmicos estudados apresentam uma estrutura colunar e apenas a fase tetragonal da zircônia está presente. É observada uma correlação entre tetragonalidade (relação c/a do reticulado cristalino) e a quantidade de dopantes. À medida que a diferença $(\text{NbO}_{2,5} - \text{YO}_{1,5}) \%$ em mol aumenta a relação c/a aumenta. Considerando que soluções sólidas de zircônia começam a ficar instáveis quando a relação c/a ultrapassa 1,020, é possível determinar o conteúdo máximo de nióbia que pode ser adicionado ao revestimento. Observa-se, finalmente, uma significativa redução da condutividade térmica em revestimento de zircônia co-dopada com ítria e nióbia quando comparado com revestimento de zircônia dopada apenas com ítria.

CERAMICS COATINGS ON METALLIC SUBSTRATE STUDY BY ELECTRON BEAM-PHYSICAL VAPOR DEPOSITION AS THERMAL BARRIER COATINGS

ABSTRACT

Turbine blades of airplanes and thermoelectric plants work in adverse conditions, with corrosive environment and high temperature and pressure. One technique to improve the life and/or the working temperature of the blades is the use of special ceramic coatings over metallic material applied by Electron Beam – Physical Vapor Deposition. The most usual material for this application is yttria doped zirconia. Addition of niobia, as a co-dopant in the Y_2O_3 - ZrO_2 system, can reduce the thermal conductivity and improve mechanical properties of the coating. The purpose of this work is to develop and to optimize zirconia ceramic coatings co-doped with yttria and niobia. For this process an electron beam melting furnace, especially adapted is used. This new formulation will be able, in the future, to become an alternative to the composition currently used by the aerospace sector in EB-PVD TBC. The influence of the addition of the niobia on the ceramic coatings microstructure was analyzed by x-ray diffraction (XRD), optic and scanning electron microscopy (SEM), microhardness and surface roughness. For coatings thermal properties determinations, was used the laser flash technique. The analysis of the studied ceramic coatings shows a columnar structure and only zirconia tetragonal phase is present. It is observed a correlation between tetragonality (c/a ratio) and concentration of dopants. As the difference ($NbO_{2.5}$ - $YO_{1.5}$) mol % increases the ratio c/a increases. Considering that the zirconia solid solutions begins unstable when the relation c/a exceeds 1.020, it is possible to evaluate the maximum niobia content that can be added to the coating. A significant reduction of the thermal conductivity in the zirconia ceramic coatings co-doped with yttria and niobia when compared with zirconia-yttria coatings is observed.

SUMÁRIO

Pág.

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE SÍMBOLOS

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	31
CAPÍTULO 2 - OS TBC	33
2.1 Revestimentos como Forma de Barreira Térmica	35
2.2 Técnicas de Aplicação dos Revestimentos	38
2.3 Evaporação	41
2.4 Deposição	42
2.4.1 Adsorção	43
2.4.2 Difusão Superficial	44
2.4.3 Nucleação	44
2.4.4 Desenvolvimento da Estrutura - Diagrama de Zonas Estruturais	46
2.4.5 Crescimento de Filmes sem Ativação Térmica	48
2.4.6 Crescimento de Filmes Termicamente Ativados	49
2.5 Modelos	50
2.6 Outros Fatores que Influenciam a Microestrutura do Filme	54
2.7 Obtenção de Filmes por PVD	57
2.8 Evaporação de Ligas Multicomponentes	59
2.9 Equipamentos	61
2.10 Análise da Deposição Física de Vapores	62
2.11 Os Constituintes de um TBC	64
2.12 A Zircônia	67
2.12.1 Zircônias Dopadas com Ítria	69
2.12.2 A Transformação Tetragonal → Monoclínica	71
2.12.3 Zircônias Co-dopadas	74
2.12.4 A Zircônia nos TBC	77
2.12.5 Condutividade Térmica de Revestimentos à Base de Zircônia	79
2.12.6 Medida de Propriedades Térmicas de Revestimentos	83
2.13 Camada de Ligação (MCrAlY)	84
2.14 Camada de Óxido Termicamente Crescido (TGO)	87
2.15 Substrato (Superliga à Base de Níquel)	89
2.16 Mecanismos de Falha	89
2.17 Medição e Avaliação da Aderência do Revestimento ao Substrato	94
CAPÍTULO 3 - EQUIPAMENTOS, MATERIAIS E MÉTODOS	97
3.1 Forno de Fusão por Feixe Eletrônico	97
3.1.1 Proteção Radiológica	98
3.1.2 Implantação de um Sistema de Monitoramento da Operação	98

3.1.3 Adaptação de Termopares e Sistema de Aquecimento do Substrato	98
3.1.3.1 Projeto e Construção do Sistema de Aquecimento do Substrato	99
3.1.4 Manutenção Preventiva	101
3.2 Materiais	101
3.2.1 Substrato	101
3.2.2 Pó Metálico (MCrAlY)	102
3.2.3 Pós Cerâmicos	103
3.2.3.1 Composição Química	103
3.2.3.2 Distribuição Granulométrica das Partículas	105
3.3 Metodologia	105
3.3.1 Obtenção dos Alvos Metálicos e Cerâmicos	106
3.3.1.1 Mistura dos Pós	106
3.3.1.2 Prensagem Uniaxial a Frio	106
3.3.1.3 Sinterização	106
3.3.2 Preparação do Substrato	107
3.3.3 Evaporação e Obtenção dos Revestimentos	107
3.4 Caracterização dos Alvos e Revestimentos	110
3.4.1 Determinação da Massa Específica Aparente das Amostras Sinterizadas	111
3.4.2 Estimativa da Massa Específica dos Depósitos	111
3.4.3 Análise por Difração de Raios X	112
3.4.4 Rugosidade Superficial	113
3.4.5 Análise Microestrutural	113
3.4.6 Microdureza Vickers	113
3.4.7 Propriedades Térmicas	114
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	115
4.1 Modificações do Forno EB-PVD	115
4.2 Matérias-Primas	115
4.3 Caracterização dos Alvos Sinterizados	118
4.3.1 Alvos de MCrAlY	118
4.3.1.1 Composição Química	118
4.3.1.2 Difração de Raios X	119
4.3.2 Alvos de Cerâmica de Zircônia Dopada com Ítria	120
4.3.2.1 Massa Específica	120
4.3.2.2 Fases Cristalinas	120
4.3.2.3 Microestruturas	122
4.3.3 Alvos de Cerâmicas de Zircônia Co-dopadas com Ítria e Nióbia	123
4.3.3.1 Massa Específica	124
4.3.3.2 Fases Cristalinas	125
4.4 Deposição dos Filmes	126
4.5 Características dos Revestimentos	133
4.5.1 Camada de Ligação (MCrAlY)	133
4.5.1.1 Microestruturas	133
4.5.1.2 Fases Cristalinas	136
4.5.2 Camada Cerâmica	138
4.5.2.1 Fases Cristalinas	138
4.5.2.2 Massa Específica	144

4.5.2.3 Microestruturas.....	146
4.5.2.4 Características Químicas dos Filmes.....	149
4.5.3 O Sistema.....	153
4.5.3.1 Rugosidade Superficial.....	154
4.5.3.2 Dureza dos Filmes.....	157
4.5.3.3 Propriedades Térmicas.....	159
CONCLUSÕES.....	163
Sugestões para Futuros Trabalhos.....	164
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	167
APÊNDICE - TRABALHOS APRESENTADOS PARA PUBLICAÇÃO.....	177

LISTA DE FIGURAS

2.1 Diagrama temperatura versus entropia para um ciclo Brayton ideal, sendo: 1→2 compressão isentrópica, 2→3 aquecimento isobárico, 3→4 expansão isentrópica, 4→1 resfriamento isobárico.....	33
2.2 (a) Rotor com palhetas e placas de proteção térmica em uma câmara de combustão com a carenagem removida. (b) Palheta de turbina com orifícios de refrigeração e com revestimento TBC.....	34
2.3 Melhoria na temperatura de operação de turbinas a gás e ano de introdução no mercado da nova tecnologia em materiais.....	35
2.4 Palheta de turbina em corte e desenho esquemático de um TBC, apresentando o gradiente de temperatura que ocorre durante a operação ao longo das diversas camadas.	37
2.5 Modos de falhas por impacto de partículas nos revestimentos obtidos por PS e por EB-PVD.	39
2.6 Influência da velocidade das partículas abrasivas na erosão de TBC. (partículas de alumina de 40 a 100µm).	40
2.7 Esquema apresentando a diferença na vida útil média e na dispersão (desvio-padrão) para revestimentos por PS e por EB-PVD.....	41
2.8 Processos de adsorção atômica e/ou molecular.....	43
2.9 Modos de crescimento de filmes: (a) Frank-Van der Merwe, (b) Volmer-Weber, (c) Stranski-Krastanov.....	45
2.10 Zonas estruturais em filmes policristalinos.	47
2.11 Rugosidade estatística para uma deposição balística aleatória.....	48
2.12 Processos atômicos no desenvolvimento de estruturas em crescimento sem difusão: (a) agregação balística, (b) efeito do tamanho finito, (c) atração lateral e (d) sombra oblíqua.....	49
2.13 Simulação computacional bidimensional do efeito da temperatura sobre a difusão durante o processo de deposição atômica.	50
2.14 Ilustração esquemática representando a chegada de átomo na superfície de um filme.....	52
2.15 Influência da temperatura do substrato na microestrutura/morfologia do material depositado, de acordo com o modelo de Yang.....	53
2.16 Efeito da taxa de deposição na microestrutura do filme, fixando a temperatura do substrato, de acordo com o modelo de Yang.....	54
2.17 Influência da rugosidade superficial na microestrutura de TBC por EB-PVD: a) Polido, b) Lixa 220, c) Lixa 80, d) Lixa 50.....	56
2.18 Efeito da rotação do substrato na microestrutura das colunas durante EB-PVD. ...	56
2.19 Esquema do equipamento EB-PVD.	58
2.20 Comparação entre dados experimentais e valores calculados para a evaporação de uma liga (FeCr18Ni12) em função do tempo.....	60
2.21 Equipamento EB-PVD para produção de TBC.....	62
2.22 Desenho esquemático de um equipamento EB-PVD.....	62
2.23 Diagrama da geometria utilizada em PVD.....	63

2.24	Esquema de um revestimento para uso como barreira térmica com as respectivas funções.....	65
2.25	Condutividade térmica x coeficiente de expansão térmica.	66
2.26	Representações esquemáticas das três fases da zircônia cristalina: (a) cúbica, (b) tetragonal, (c) monoclinica.	67
2.27	Parte do diagrama de equilíbrio de fases do sistema $ZrO_2 - YO_{1,5}$	70
2.28	Efeito dos óxidos metálicos dopantes na tetragonalidade.	73
2.29	Transformabilidade de zircônias em função da tetragonalidade.	74
2.30	Tenacidade à fratura de zircônias em função da tetragonalidade.....	74
2.31	Diagrama de equilíbrio de fases binário do sistema nióbia-zircônia.....	76
2.32	Influência do conteúdo de ítria na vida útil em ciclos térmicos oxidantes para revestimentos de zircônia obtidos por PS.....	77
2.33	Condutividade térmica de cerâmicas à base de zircônia e de revestimentos como forma de barreira térmica em função do conteúdo de ítria.....	81
2.34	Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Al-Ni (regiões achuradas representam as fases possíveis de ser encontradas em revestimentos de MCrAlY).	86
2.35	Composição da camada de ligação correlacionada com resistência à oxidação e corrosão.	87
2.36	Espessura do TGO em função do tempo e da temperatura.....	89
2.37	Mecanismos atuantes durante a operação de um TBC.....	91
2.38	“Ondulações” encontradas em um sistema de TBC típico obtido por EB-PVD. A seqüência apresenta o crescimento do TGO e dos defeitos, à medida que aumenta o número de ciclos térmicos.....	93
2.39	Diagrama do teste de indentação.....	95
3.1	(a) Vista geral do forno de fusão por feixe eletrônico do AMR/IAE/CTA; (b) vista interna da câmara de fusão/evaporação do forno.....	97
3.2	Vista frontal do interior da câmara do EB-PVD modificado (unidades em mm).	99
3.3	Desenho do sistema de aquecimento do substrato (unidades em mm).	101
3.4	Micrografia do pó de MCrAlY.....	103
3.5	Fluxograma do processo de obtenção dos filmes por EB-PVD.	108
3.6	Alvo de (a) MCrAlY e (b) cerâmica de zircônia durante o processo de evaporação.....	109
4.1	Difratograma de raios X do pó de MCrAlY.....	115
4.2	Difratograma de raios X do pó de nióbia calcinada.	116
4.3	Difratograma de raios X do pó de ítria.....	117
4.4	Difratograma de raios X do pó de zircônia monoclinica.....	117
4.5	Difratograma de raios X da mistura de pós de zircônia com 8% em peso de ítria..	118
4.6	Alvo de MCrAlY sinterizado.	119
4.7	Difratograma de raios X de alvo de MCrAlY sinterizado.....	119
4.8	Difratogramas de raios X de três alvos de zircônia sinterizados em diversas temperaturas.	121
4.9	Difratogramas de raios X com alta resolução angular de três cerâmicas de zircônia sinterizadas em diversas temperaturas.....	122
4.10	MEV da superfície polida de um alvo de zircônia com 8% em peso de ítria sinterizada a 1600°C. Ataque: ácido fosfórico em ebulição.....	123

4.11 Alvos sinterizados a 1700°C de zircônia co-dopada com ítria e nióbia.	123
4.12 Relação entre quantidade de nióbia no sinterizado e massa específica aparente. Temperatura de sinterização = 1700°C.....	124
4.13 Difrátogramas de raios X de alvos de zircônia sinterizados em 1700°C variando-se a percentagem em peso de nióbia.	125
4.14 Fotomicrografia obtida por MEV da seção transversal de uma amostra (superfície polida sem ataque) evidenciando falta de adesão (a) entre substrato e camada de MCrAlY e (b) entre MCrAlY e camada cerâmica.	127
4.15 Fotomicrografia obtida por MEV da seção transversal de uma amostra (superfície polida e atacada com Fray) evidenciando a região da interface entre substrato e camada de MCrAlY.....	127
4.16 Fotomicrografia obtida por MEV da seção transversal de uma amostra (superfície de fratura), apresentando a região da interface entre MCrAlY e a camada cerâmica.	128
4.17 Micrografia óptica da seção polida de uma camada de MCrAlY depositada na temperatura de 300°C ($T_H=0,36$) evidenciando a presença de uma trinca.	129
4.18 Fotomicrografia obtida por MEV da seção transversal polida de uma camada de MCrAlY depositada na temperatura de 940°C ($T_H=0,75$) evidenciando a presença de trincas e falta de aderência entre as camadas.....	130
4.19 Fotomicrografia obtida por MEV da seção transversal de um depósito cerâmico ($T_H=0,42$) destacada do substrato e fraturado.	130
4.20 Fotomicrografia obtida por MEV da seção transversal de uma amostra apresentando um salpico aderido à camada cerâmica.	131
4.21 Corpo de prova com revestimento cerâmico.	132
4.22 Alvos cerâmicos em que ocorreram a formação de crateras.	132
4.23 Fotomicrografia obtida por MEV da seção transversal de um sistema destacado do substrato e fraturado.	133
4.24 Fotomicrografia obtida por MEV da seção transversal polida de uma camada de MCrAlY depositada sobre o substrato de aço inoxidável (amostra M-05).	134
4.25 Análise por EDX apresentando a variação da composição química ao longo da seção transversal da camada de MCrAlY (amostra M-05).....	135
4.26 Fotomicrografia obtida por MEV da superfície de uma camada de MCrAlY ($T_s/T_m=0,5$) destacada do substrato e fraturada (amostra M-08).....	136
4.27 Difrátogramas de raios X de depósitos de MCrAlY para vários valores de T_s/T_m	137
4.28 Difrátograma de raios X convencional de um depósito de zircônia com 8% em peso de ítria.....	138
4.29 Difrátogramas de raios X de alta resolução angular de um depósito de zircônia com 8% em peso de ítria.....	139
4.30 Corpos de prova revestidos com zircônia - 8% em peso de ítria e nióbia. (a) 0%, (b) 5% , (c) 15 % e (d) 20% em peso de nióbia. As setas indicam regiões de descolamento dos revestimentos cerâmicos.	140
4.31 Difrátogramas de raios X convencional de depósitos de zircônias co-dopadas com nióbia e ítria (% em peso).....	140
4.32 Difrátogramas de raios X de alta resolução angular de depósitos de zircônias co- dopadas com nióbia e ítria (% em peso).....	141

4.33	Correlação entre tetragonalidade e temperatura do substrato nos filmes de zircônia com 8% em peso de ítria (composição química dada pelas massas dos pós para confecção dos alvos).	143
4.34	Influência da quantidade de nióbia e ítria na tetragonalidade de depósitos de zircônias co-dopadas, temperatura do substrato: aproximadamente de 960°C (composição química dada pelas massas dos pós para confecção dos alvos).	144
4.35	Correlação entre fração molar de nióbia (subtraindo-se fração molar de ítria) e massa específica teórica dos depósitos de cerâmicas à base de zircônia, temperatura do substrato: aproximadamente de 960°C (composição química dada pelas massas dos pós para confecção dos alvos).....	145
4.36	Influência da quantidade de nióbia na massa específica aparente dos depósitos. Temperatura do substrato: aproximadamente de 960°C (composição química dada pelas massas dos pós para confecção dos alvos).....	146
4.37	Fractografias por MEV de diversos revestimentos cerâmicos.	148
4.38	Fotomicrografia obtida por MEV seção transversal polida de um depósito cerâmico (amostra cer-07).	149
4.39	Resultado das análises por EDX ao longo da seção transversal da camada cerâmica (amostra cer-06 - 8% em peso de ítria no alvo).	150
4.40	Resultado das análises por EDX ao longo da seção transversal da camada cerâmica (amostra cer-08 - 7,4% de ítria mais 5,4% de nióbia em peso no alvo).	151
4.41	Resultado das análises por EDX ao longo da seção transversal da camada cerâmica (amostra cer-11 - 8,0 % de ítria mais 15,0 % de nióbia em peso no alvo).....	151
4.42	Resultado das análises por EDX ao longo da seção transversal da camada cerâmica (amostra cer-14 - 8,0 % de ítria mais 20,0 % de nióbia em peso no alvo).....	152
4.43	Influência da quantidade de nióbia e ítria na tetragonalidade de depósitos de zircônias co-dopadas. Temperatura do substrato aproximadamente de 960°C (análise por EDX na seção transversal polida da camada cerâmica).	153
4.44	Fotomicrografia obtida por MEV da seção polida de um sistema típico: (1) camada cerâmica, (2) camada de ligação, (3) substrato.	154
4.45	Perfis de rugosidade da superfície de: (a) substrato polido, (b) camada de MCrAlY; depósitos cerâmicos de zircônia mais 8% em peso de ítria com (c) 0% em peso de nióbia, (d) 5% em peso de nióbia, (e) 15% em peso de nióbia e (f) 20 % em peso de nióbia.....	155
4.46	Fotomicrografia obtida por MEV da superfície da camada de MCrAlY.	156
4.47	Fotomicrografia obtida por MEV da superfície do revestimento cerâmico.	156
4.48	Micrografia apresentando impressões de microdureza em uma camada cerâmica.....	157
4.49	Micrografia apresentando impressões de microdureza em uma camada de MCrAlY.....	157
4.50	Correlação entre microdureza Vickers e quantidade de nióbia no revestimento. ..	158
4.51	Correlação entre microdureza Vickers e a massa específica aparente dos revestimentos cerâmicos.....	159

4.52	Corpos de prova para determinação da difusividade térmica. (a) sem revestimento, (b) com revestimento de zircônia dopada com ítria e (c) com revestimento de zircônia co-dopada com ítria e nióbia.	159
4.53	Resultados comparativos de difusividade térmica para os ensaios realizados nas três amostras.	161
4.54	Condutividade térmica dos revestimentos cerâmicos.....	162

LISTA DE TABELAS

2.1 Propriedades de TBC obtidos por EB-PVD e por PS.....	41
2.2 Pressão de vapor e temperatura de fusão de alguns óxidos metálicos.....	61
2.3 Camadas de um TBC.....	66
2.4 Propriedades físicas de algumas cerâmicas de zircônias	68
2.5 Propriedades mecânicas de algumas cerâmicas de zircônias.	68
2.6 Formas polimórficas da zircônia.	69
2.7 Efeito dos óxidos metálicos dopantes na redução da condutividade térmica.....	80
2.8 Relação entre raio de delaminação normalizado e tenacidade interfacial.	95
3.1 Análise química do aço inoxidável SAE 304.	102
3.2 Análise química do pó de MCrAlY.....	102
3.3 Análise química por fluorescência de raios X do pó de zircônia.	104
3.4 Análise química por espectroscopia de massa do pó de ítria.	104
3.5 Análise química do pó de nióbia.	105
3.6 Distribuição granulométrica dos pós cerâmicos.....	105
3.7 Variáveis do processo para obtenção dos filmes por EB-PVD.	109
3.8 Parâmetros utilizados na obtenção dos revestimentos de MCrAlY.	110
3.9 Variáveis de processo usadas na obtenção dos revestimentos cerâmicos.	110
4.1 Análise por EDX (% em peso) do pó e do sinterizado de MCrAlY.....	119
4.2 Massa específica de alvos de ZrO ₂ com 8% em peso de Y ₂ O ₃ sinterizados	120
4.3 Composição e massa específica aparente dos alvos sinterizados.....	124
4.4 Fração molar da fase monoclinica nos alvos de nióbia-ítria-zircônia sinterizados.	126
4.5 Análise por EDX (quantidade expressa em % em peso) ao longo da seção transversal da camada de MCrAlY, para a amostra M-05.	134
4.6 Parâmetros de rede das fases presentes nos depósitos de MCrAlY.	137
4.7 Parâmetros de rede dos depósitos de zircônias dopadas com quantidades diferentes de ítria.	139
4.8 Posições e intensidades dos diversos picos de difração de raios X convencional dos revestimentos cerâmicos.	141
4.9 Parâmetros de rede calculados para vários tipos de amostras de revestimentos cerâmicos.....	142
4.10 Diâmetro médio das colunas de diversos depósitos.	147
4.11 Composição química dos alvos e dos revestimentos cerâmicos.	152
4.12 Rugosidade média das superfícies de depósitos.....	155
4.13 Valores de microdureza para diversos tipos de camadas.	158
4.14 Características das amostras.	160
4.15 Valores da difusividade térmica (cm ² /s) obtidos para as diversas amostras (média de três medidas).....	160
4.16 Capacidade térmica e condutividade térmica dos revestimentos.	161

LISTA DE SÍMBOLOS

a	Distância entre sítios
A	Área
$A_{NbO_{2,5}}$	Massa atômica da nióbia
$A_{YO_{1,5}}$	Massa atômica da ítria
A_{ZrO_2}	Massa atômica da zircônia
c	Capacidade térmica
c/a	Tetragonalidade
c_p	Capacidade calorífica à pressão constante
c_v	Calor específico
D	Difusividade
d	Diâmetro do átomo
e	espessura
E	Módulo de flexão
E_C	Módulo de dobramento de todo o conjunto
E_s	Barreira de energia entre sítios, kJ/mol
E_{St}	Módulo de dobramento do substrato
E_{vap}	Taxa de evaporação do material
f	Coefficientes de atividade dos componentes
G_r	Taxa de crescimento do filme
I	Intensidades dos picos de difração das diversas fases
I_r	Corrente na resistência
J_i	Fluxo de vapor
J_r	Fluxo de deposição (moléculas indo para a superfície)
k	condutividade térmica
K	Parâmetro empírico de fracionamento de ligas
K_0	Tenacidade da matriz
K_{Ic}	Tenacidade à fratura de um material multifásico frágil
k_p	Condutividade térmica devida à vibração da rede
k_r	Condutividade térmica devido à radiação
K_s	Constante de reação

$k_{sólido}$	Condutividade da zircônia tetragonal densa
l	Distância da fonte
l_a	Comprimento de amostragem
l_{gb}	Contribuição ao caminho médio livre devida aos contornos de grão
l_i	Contribuição ao caminho médio livre devida aos intersticiais
l_p	Caminho médio livre para os fônons espalhados
l_r	Caminho livre médio para espalhamento dos fônons
l_{strain}	Contribuição ao caminho médio livre devida às distorções na rede
l_{vac}	Contribuição ao caminho médio livre devida às vacâncias
M	Massa molecular
m	Expoente adiabático
m_k	Porcentagem em mol do soluto k
M_S	Temperatura de transformação tetragonal para monoclinica
n	Número de átomos na célula unitária
n_i	Velocidade das moléculas em direção à superfície
n_o	Sítios de adsorção/cm
N_{res}	Vida residual
n_r	Índice de refração
O_O	Átomos de oxigênio
P	Carga aplicada
P_3	Pressão de entrada na turbina
P_4	Pressão de saída da turbina
P_i	Peso imerso na água
P_o	Pressão de vapor na temperatura de evaporação da liga líquida
P_S	Peso seco
P_{YC}	Carga no revestimento para uma deformação permanente de 0,1%
Q	Fluxo de calor
$q_{entrada}$	Calor na entrada da turbina
q_{saida}	Calor na saída da turbina
R	Coefficiente de correlação
r_a	Taxa de material depositado no substrato
Ra	Rugosidade média

S_c	Coefficiente de adesão
t	Tempo
T_3	Temperatura de entrada na turbina
T_4	Temperatura de saída da turbina
t_C	Espessura do revestimento
T_H	Temperatura homóloga, razão entre temperaturas do substrato e de fusão do filme
T_M	Temperatura de fusão do filme
t_{NA}	Distância do eixo neutro da barra a partir da base do substrato
T_S	Temperatura do substrato
t_{St}	Espessura do substrato
V	Fração volumétrica
$V_{\dot{O}}$	Vacância de oxigênio
V_r	Tensão na resistência
w	Espessura da barra de teste
x	Posição ao longo do substrato
y	Deslocamento
$y(x)$	Valores do perfil de rugosidade
α	Difusividade térmica
α_c	Coefficiente de condensação
α_T	Coefficiente de expansão térmica
δ	Probabilidade de aderência da molécula no substrato
ΔK_c	Contribuição dos diversos mecanismos de aumento de tenacidade
Δr_k	Diferença entre os raios iônicos do cátion dopante e do zircônio
ΔT	Diferença de temperatura
ΔZ_k	Diferença entre as valências do cátion dopante e do zircônio
Φ_i	Ângulo do fluxo de moléculas com o substrato
ϕ	diâmetro
γ	Coefficiente de acomodação térmica
γ_f	Tensão superficial da superfície livre do filme
γ_i	Tensão superficial da interface substrato-filme
γ_s	Energia superficial do substrato

η	Fração de utilização de vapor
$\eta_{teórico}$	Eficiência térmica
L	Distância de difusão
λ	Comprimento de onda
v	Velocidade do fônon
v_i	Velocidade média dos átomos
v_{os}	Freqüência com a qual um átomo adsorvido pula para o sítio adjacente
ρ	Massa específica
ρ_g	Massa específica do vapor do material
σ	Constante de Stephen-Boltzmann
σ_W	Condutividade térmica do tungstênio
ξ	Probabilidade de reação

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AMR - Divisão de Materiais

BC – Camada de Ligação (*Bond Coating*)

c - cúbica

CBMM - Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração

CTA - Centro Técnico Aeroespacial

CTE - Centro de Tecnologias Espaciais

CTMSP – Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo

DNPM - Departamento Nacional de Pesquisa Mineral

EB-PVD - Deposição Física de Vapores por Feixe de Elétrons (*Electron Beam – Physical Vapour Deposition*)

EDX - Energia Dispersiva de raios X

FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo

FGC - Revestimentos com Gradiente Funcional (*Functionally Graded Materials*)

IAE - Instituto de Aeronáutica e Espaço

INPE - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

IPEN - Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares

JPDF – *Joint Commitee on Powder Diffraction File*

LAS - Laboratório Associado de Sensores e Materiais

m - monoclínica

MCrAlY – Ligas metálicas onde o M pode ser Ni, Co e/ou Fe

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

PS - Aspersão Térmica por Plasma (*Plasma Sprayed*)

PSZ - Zircônia Parcialmente Estabilizada (*Partially Stabilized Zirconia*)

SAA - *South Africans Airlines*

t - tetragonal

t' - tetragonal metaestável

TBC - Revestimentos como Forma de Barreira Térmica (*Thermal Barrier Coating*)

TGO - Camada de Óxido Crescida Termicamente (*Thermally Grown Oxide*)

TTC - Cerâmica Resistente por Transformação (*Transformation-Toughened Ceramics*)

TWI - Interferometria de Ondas Térmicas (*Thermal Wave Interferometry*)

TZP - Zircônia Tetragonal Policristalina (*Tetragonal Zirconia Polycrystals*)

ZT - Zona de Transição

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Palhetas de turbinas de aeronaves e de termoelétricas operam em atmosferas agressivas e em elevadas temperaturas e pressões, o que compromete a integridade estrutural. Uma técnica para aumentar a vida útil ou mesmo a temperatura de trabalho, que envolve alta tecnologia agregada, é a utilização de revestimentos especiais depositados por diversos processos [1]. A eficiência destes revestimentos é grandemente dependente tanto dos materiais utilizados no revestimento, como do processo utilizado para obtê-los. Este tipo de revestimento é chamado de barreira térmica (*Thermal Barrier Coating* – TBC), devido a sua função específica. É necessária a elaboração de uma interface adequada para viabilizar a aderência do revestimento cerâmico ao substrato metálico.

Dentre os processos mais avançados e que melhor se aplica aos componentes aeroespaciais está a obtenção de revestimentos por deposição física de vapores por feixe de elétrons (*Electron Beam Physical Vapor Deposition* - EB-PVD) [2, 3].

Os revestimentos são um recurso efetivo e de baixo custo para aumentar a temperatura de operação das ligas metálicas usadas nas palhetas de turbina. À medida que as pesquisas em novos materiais e o entendimento da microestrutura, propriedades mecânicas e térmicas progredirem, será possível a operação das turbinas a gás em temperaturas mais altas, com melhor desempenho, durabilidade e confiabilidade [4].

A aplicação de tais revestimentos na câmara de combustão e nas palhetas dos primeiros estágios de uma turbina pode reduzir o consumo de combustível entre 1 a 2%, o que representa uma economia de até dezenas de milhões de dólares por ano para algumas companhias aéreas [5, 6, 7].

No Brasil, existem diversas empresas, como por exemplo Cascadura e Brasimet, que produzem revestimentos de materiais por aspersão térmica por plasma (*Plasma Sprayed* - PS). Nesta técnica, pós ou arames de materiais cerâmicos ou metálicos são alimentados em uma tocha a plasma onde são aquecidos até as temperaturas de fusão ou próximas de fusão. O resultado é a formação de gotículas quase fundidas ou fundidas que são arrastadas e aceleradas num fluxo de gás e projetadas na superfície a ser revestida (substrato). As propriedades obtidas por esta técnica são inferiores às obtidas pela técnica de evaporação. Existem, também, centros de pesquisa que utilizam evaporadores por feixes eletrônicos, que por serem de baixa potência, não são adequados para a evaporação de materiais refratários.

Buscando obter revestimentos nacionais de alto desempenho, na Divisão de Materiais (AMR) do Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE) do Centro Técnico Aeroespacial (CTA), estão sendo desenvolvidos trabalhos que permitam a manufatura de revestimentos para uso como de barreira térmica em palhetas de turbinas aeronáuticas como forma de barreira térmica. Para tanto, foram realizadas adaptações no Forno de Fusão por Feixe Eletrônico (JEBM-30D – Jeol), do Centro Técnico Aeroespacial (CTA), com apoio financeiro da FAPESP, melhorando a utilização como equipamento de evaporação. As adaptações incluíram um sistema de aquisição de dados

e de automação que permitiu um melhor controle e repetibilidade do processo, sistema para fixação e aquecimento do substrato, instalação de termopares para monitoramento da temperatura do mesmo, além de manutenção preventiva.

Feitas as adaptações necessárias no Forno de Fusão por Feixe Eletrônico está sendo possível pesquisar materiais e parâmetros de deposição mais adequados para aplicação em palhetas de turbina.

O material mais utilizado para aplicação como revestimento é a cerâmica de zircônia estabilizada com ítria. Apesar deste material ser largamente utilizado, ele apresenta uma série de deficiências que limitam o aprimoramento dos revestimentos. Dentre as limitações destacam-se a baixa estabilidade de fase cristalina em temperaturas da ordem de 1000°C e a condutividade térmica relativamente elevada. A possibilidade de desenvolver novos materiais é de grande interesse e muitas pesquisas são, atualmente, direcionadas no sentido de aprimorar tais revestimentos.

Justamente devido às deficiências das cerâmicas estabilizadas com ítria, buscou-se, neste trabalho, estudar o comportamento de uma nova formulação. Escolheu-se a zircônia co-dopada com ítria e nióbia na expectativa de otimização, tanto das características microestruturais, como propriedades térmicas e mecânicas dos revestimentos destas cerâmicas para aplicação como revestimentos do tipo TBC. Para esta etapa do trabalho contou-se com a experiência dos pesquisadores do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), que realizam pesquisa e desenvolvimento em cerâmicas à base de zircônia desde 1986.

É importante salientar que tanto a zircônia procedente do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN/SP), quanto a nióbia da Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), são produtos nacionais e que o Brasil tem reservas significativas de zircônio e é detentor de 92,4 % da produção mundial de nióbio [8].

CAPÍTULO 2

OS TBC

Até hoje, o uso de TBC em palhetas de turbinas de aeronaves não tem um projeto integrado. Eles são usados freqüentemente para reduzir a temperatura no metal e, em consequência, aumentar a vida útil. Caso o revestimento se destacar do substrato metálico, a temperatura do metal aumenta, mas não acima de uma temperatura crítica que possa causar danos estruturais na palheta. Com um projeto integrado, seria possível aumentar a eficiência, reduzir o consumo de combustível e diminuir a emissão de poluentes, mas, para tanto, a confiabilidade no comportamento dos TBC teria de ser de 100% [9].

O processo em uma turbina a gás, de acordo com a Termodinâmica é descrito pelo ciclo Joule ou Brayton (Figura 2.1) e a eficiência térmica teórica ideal é determinada pela razão entre temperatura e pressão (Equação 2.1) [9].

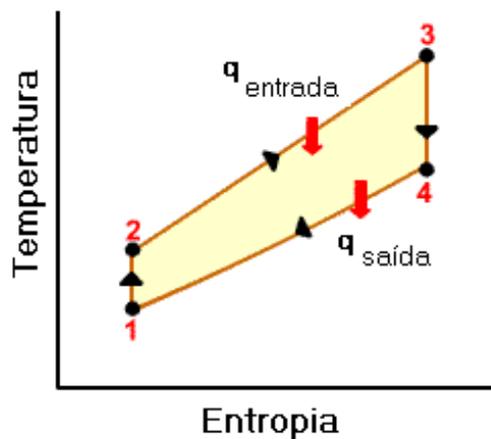


FIGURA 2.1 - Diagrama temperatura versus entropia para um ciclo Brayton ideal, sendo: 1→2 compressão isentrópica, 2→3 aquecimento isobárico, 3→4 expansão isentrópica, 4→1 resfriamento isobárico. FONTE: adaptada de [9].

$$\eta_{teórico} = 1 + \frac{q_{entrada}}{q_{saída}} = 1 - \frac{T_4}{T_3} = 1 - \left(\frac{p_4}{p_3} \right)^{\frac{m-1}{m}}, \quad (2.1)$$

em que:

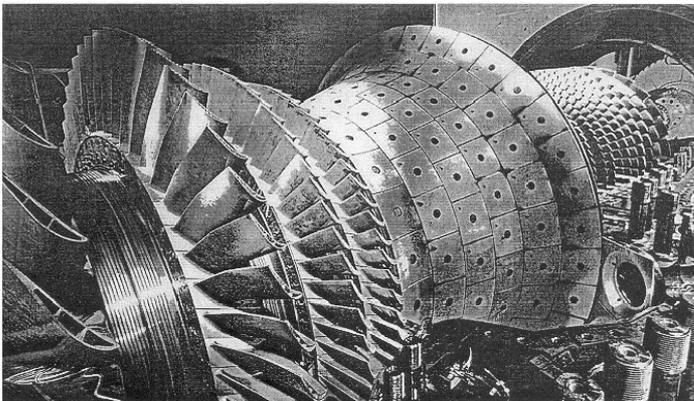
$q_{entrada}$ e $q_{saída}$: calor na entrada e saída da turbina;

T_3 e T_4 : temperatura de entrada e saída da turbina;

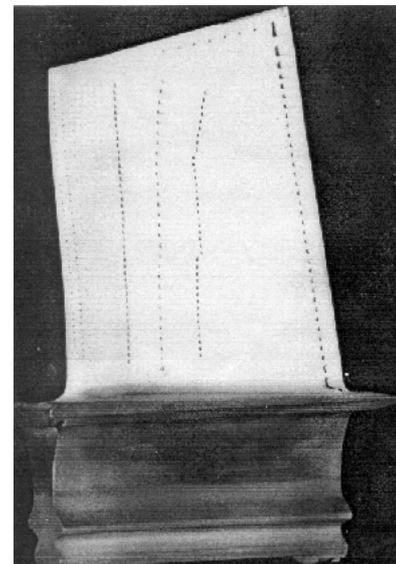
P_3 e P_4 : pressão de entrada e saída da turbina e

m : expoente adiabático.

As temperaturas mais altas em uma turbina ocorrem na câmara de combustão, seguidas pela temperatura de entrada nas primeiras palhetas, podendo atingir 1400°C em turbinas mais avançadas. Uma possibilidade para aumentar a eficiência é elevar a temperatura de entrada na turbina, T_3 , mantendo constante os níveis de refrigeração. No entanto, tal alternativa é limitada pelos materiais utilizados nestas partes. O revestimento aplicado nas partes quentes aumenta a resistência destes materiais à corrosão em temperaturas elevadas e ambientes oxidantes (Figura 2.2) [9].



(a)



(b)

FIGURA 2.2 - (a) Rotor com palhetas e placas de proteção térmica em uma câmara de combustão com a carenagem removida. (b) Palheta de turbina com orifícios de refrigeração e com revestimento TBC.

FONTE: [9].

A otimização da composição química das superligas à base de níquel utilizadas nas palhetas resultou em uma elevada resistência mecânica, mesmo em temperaturas elevadas devido, principalmente, à boa resistência à corrosão. No entanto, acima de 1100°C (temperatura de fusão do níquel: 1433°C) as superligas estão sujeitas à oxidação e devem ser protegidas. A introdução de novas técnicas de processamento como a solidificação direcional e técnicas de obtenção de monocristais reduziram os problemas relacionados com a microestrutura como a corrosão nos contornos de grão [10].

A Figura 2.3 apresenta a evolução da temperatura de trabalho das ligas e revestimentos em função do ano de início de uso de novas tecnologias em materiais.

Nos últimos 25 anos, a tecnologia de refrigeração permitiu um aumento na temperatura de operação das turbinas em torno 400°C. A introdução das superligas e o

desenvolvimento nos processos de fabricação, substituindo microestruturas de grãos equiaxiais por palhetas monocristalinas, permitiram incremento na temperatura de operação de aproximadamente 120°C. Utilizando isolamento térmico do tipo TBC foi possível reduzir a temperatura na superfície da superliga entre 100 a 200°C [11].

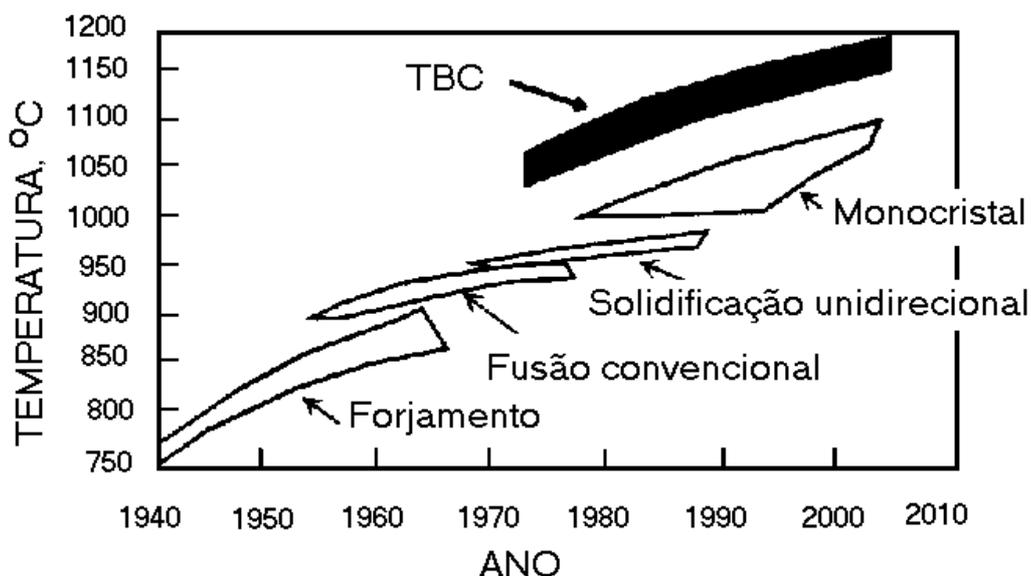


FIGURA 2.3 - Melhoria na temperatura de operação de turbinas a gás e ano de introdução no mercado da nova tecnologia em materiais.
 FONTE: adaptada de [7].

A redução da temperatura nas palhetas por meio de revestimentos só ocorre em combinação com técnicas de refrigeração que criam gradientes de temperaturas ao longo de sua seção transversal. Estes revestimentos são constituídos de materiais isolantes térmicos com espessura suficiente para permitir uma significativa diferença de temperaturas entre a liga metálica do substrato e a superfície exposta aos gases quentes. O benefício de tais revestimentos está no fato de permitirem um grande gradiente térmico na presença de uma refrigeração adequada do lado do substrato [12].

Paralelamente ao desenvolvimento das superligas e dos revestimentos, o projeto de canais de refrigeração interna e de filmes de refrigeração contribuiu para a elevação da temperatura de trabalho. O aumento no nível de refrigeração leva a um decréscimo na eficiência da turbina. Portanto, deve haver um compromisso entre temperatura de trabalho e nível de refrigeração nas palhetas para a obtenção da máxima eficiência da turbina. A Figura 2.2 - b apresenta uma palheta revestida com um TBC e orifícios de refrigeração.

2.1 Revestimentos como Forma de Barreira Térmica

A grande vantagem dos revestimentos é que, alterando-se apenas a parte superficial do componente, modifica-se a resposta ao ambiente, conferindo propriedades

completamente diferentes ao mesmo. Alguns dos benefícios alcançados são: redução dos custos de manutenção, temperaturas maiores de operação, redução das cargas térmicas, aumento da resistência ao desgaste, à erosão e à corrosão e redução da oxidação em altas temperaturas [13, 14].

A baixa condutividade térmica, o alto ponto de fusão e a resistência à oxidação e aos meios corrosivos são requisitos básicos dos revestimentos cerâmicos para aplicação como componentes de máquinas térmicas de alto desempenho.

Além disso, outro requisito necessário aos revestimentos cerâmicos é que sejam efetivos na preservação das propriedades mecânicas, na manutenção da resistência aos ciclos térmicos e na redução da fadiga de superligas à base de níquel [15].

As cerâmicas, quando comparadas com os metais, não apresentam confiabilidade e reprodutibilidade com relação às propriedades mecânicas. Apesar de muitas pesquisas em cerâmicas estruturais, esta baixa confiabilidade limita a aplicação em peças totalmente feitas com este material. As vantagens das cerâmicas e metais são combinadas na utilização dos TBC.

O sistema TBC é constituído por um revestimento cerâmico, uma camada de óxido crescida termicamente (*Thermally Grown Oxide* – TGO), um revestimento metálico de ligação e finalmente um substrato, normalmente uma superliga à base de níquel (Figura 2.4). O óxido de zircônio estabilizado com óxido de ítrio é o revestimento de maior êxito quando combinado com uma camada metálica intermediária, devido à condutividade térmica extremamente baixa e boa estabilidade de fase [16, 17, 18].

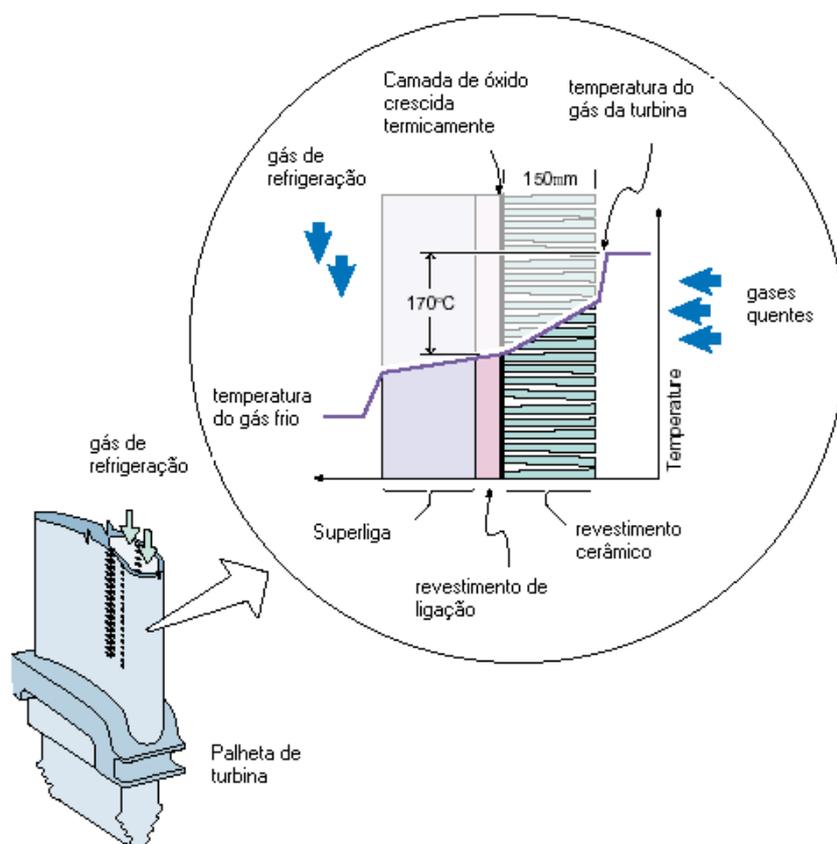


FIGURA 2.4 - Palheta de turbina em corte e desenho esquemático de um TBC, apresentando o gradiente de temperatura que ocorre durante a operação ao longo das diversas camadas.
 FONTE: adaptada de [16].

O revestimento metálico intermediário funciona, por um lado, como camada de ligação e, por outro, como uma barreira de proteção contra oxidação e corrosão, devido à natureza porosa e permeável ao oxigênio da camada cerâmica. Ambas podem ser aplicadas por PS ou EB-PVD.

A história dos revestimentos protetores para palhetas em superligas começou com a aplicação de revestimentos de aluminetos simples, seguida por modificações com silício, cromo e paládio, depois com camadas de MCrAlY (ligas metálicas onde o M pode ser Ni, Co e/ou Fe) e, finalmente, os TBC por EB-PVD, recentemente introduzidos em serviço [10].

A primeira descrição pública do processo de aluminização é de uma patente norte-americana de 1911 e, em seguida, vários outros pioneiros utilizaram o alumínio para aumentar a resistência à oxidação de metais através da formação seletiva de uma camada de alumina [10].

Em 1942, engenheiros alemães utilizaram aço de baixo carbono aluminizado na construção de câmaras de combustão de aeronaves em substituição às ligas à base de cromo e níquel cujo suprimento estava prejudicado devido à guerra [10].

Após a 2ª Guerra Mundial os avanços continuaram e, em 1964, uma liga com a composição: Fe, 25% Cr, 4% Al e 1% Y surgiu do programa nuclear da General Electric. Pesquisas da Pratt and Whitney confirmaram que esta liga apresentava excepcional aderência com a alumina em ciclos de oxidação. Mas não se mostrou eficiente em altas temperaturas porque o níquel do substrato reage com o alumínio do revestimento e forma uma camada de NiAl entre o revestimento e a liga. Em seguida, foi desenvolvida uma liga de CoCrAlY, apresentando boa resistência à corrosão a quente e à oxidação, mas sem a ductilidade necessária. A composição nominal Ni, 23% Co, 15% Cr, 12% Al, 0,5% Y apresentou propriedades adequadas de oxidação, corrosão a quente e provou ter aplicação satisfatória para motores da Pratt and Whitney. Atualmente, existem mais de 40 patentes com variações do MCrAlY original e, aplicados por EB-PVD, são usados largamente para a proteção de palhetas de turbinas estacionárias, unidades de bombeamento de gás e turbinas de transporte de gás, aumentando em até quatro vezes a vida das palhetas [19].

Os primeiros estudos com revestimentos cerâmicos iniciaram-se na década de 70 com a aplicação por aspersão térmica de MgO-ZrO₂ sobre uma camada de NiCr. Este tipo de revestimento tinha como limitação a baixa vida útil devido à oxidação acelerada da camada de ligação (interface entre o substrato metálico e o revestimento cerâmico). Melhores resultados foram obtidos para revestimentos cerâmicos de zircônia parcialmente estabilizada com 8% (em peso) de ítria aplicada por aspersão térmica sobre uma camada de ligação de MCrAlY [10].

E, finalmente, no início da década de 80, os revestimentos cerâmicos à base de ZrO₂ aplicados por EB-PVD sobre uma camada de MCrAlY promoveram a durabilidade suficiente para serem usados em partes móveis de turbinas.

Poucos produtos desenvolvidos para o setor aeroespacial experimentaram um período tão curto da “invenção” à “aplicação” como ocorreu com os TBC depositados por EB-PVD. A primeira aplicação comercial ocorreu 10 anos depois das primeiras patentes de produtos e processos terem sido requeridas nos EUA, quando a *South Africans Airlines* (SAA) teve problemas com as turbinas das aeronaves. Devido ao *apartheid*, os aviões da SAA não podiam aterrissar na África e, em consequência, as aeronaves tinham que operar em condições extremas (elevadas altitudes de vôo, máximo peso na decolagem, altas temperaturas e umidade elevada). Como resultado a vida das palhetas das turbinas foi reduzida em 80%. Nestas condições, o uso de TBC por EB-PVD foi a solução do problema [2].

Os TBC por EB-PVD estão sendo largamente utilizados em projetos avançados de turbinas como, por exemplo, a família 4000 da Pratt and Whitney, a versão CFM 56-7 da General Electric/SNECMA e uma grande variedade de turbinas aeronáuticas e industriais da Westinghouse e Siemens [1, 11].

2.2 Técnicas de Aplicação dos Revestimentos

Os TBC podem ser aplicados tanto por PS quanto por EB-PVD. A deposição durante o processo EB-PVD resulta na formação de uma estrutura colunar. Os contornos de grão promovem uma ligação fraca entre as colunas individuais monocristalinas, favorável à acomodação das tensões mecânicas geradas durante os ciclos térmicos [20, 21].

Em contraste, durante o procedimento por PS a fusão, a aceleração e finalmente o impacto de partículas com o substrato resulta numa estrutura lamelar, podendo incorporar de 10 a 20% de porosidade à microestrutura da camada cerâmica. Além disto, pode ocorrer formação de microtrincas durante o processo. Estes fatores tendem a reduzir o módulo de elasticidade da cerâmica, o que minimiza as tensões geradas durante o uso, mas torna o revestimento mais susceptível aos danos causados por impacto de partículas [20].

Para a deposição da camada cerâmica por PS, a camada de ligação deve ter uma superfície áspera para a obtenção de uma boa aderência, por ser o mecanismo de aderência destes revestimentos largamente mecânico. A tolerância a tensões é obtida pela alta porosidade dos depósitos [11].

Para os revestimentos obtidos por EB-PVD, uma camada de ligação com superfície lisa e temperatura do substrato adequada garantem uma estrutura colunar e uniforme com um desempenho superior. Neste processo, a adesão da cerâmica com a camada de ligação é obtida por ligação química através de uma camada de óxido crescida termicamente (TGO) durante o processo de deposição e/ou durante a operação do TBC [22].

Durante a operação, partículas de areia são aspiradas pela turbina. O impacto dessas partículas contra a superfície das palhetas e o contato com os gases quentes resultam na erosão do revestimento cerâmico. O decréscimo de espessura causado pelo desgaste é responsável por um aumento da temperatura no substrato metálico [9]. Enquanto nos revestimentos por PS o efeito do impacto de partículas é o de arrancamento de lamelas inteiras, nos revestimentos por PVD o impacto de partículas arranca apenas pequenas porções das colunas individuais (Figura 2.5).

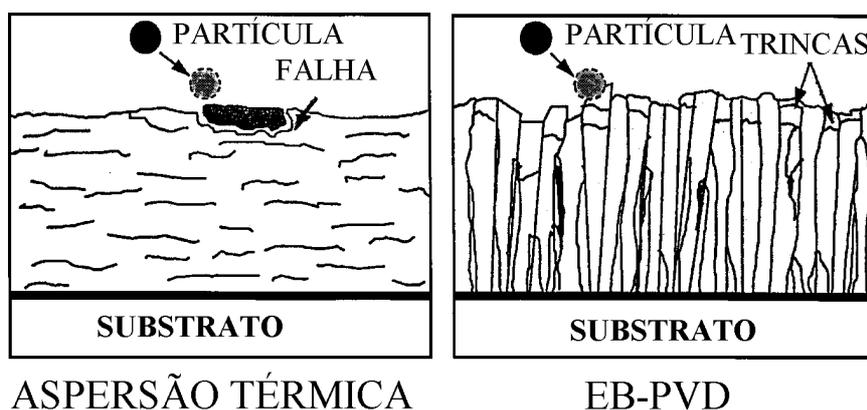


FIGURA 2.5 - Modos de falhas por impacto de partículas nos revestimentos obtidos por PS e por EB-PVD.
 FONTE: adaptada de [20].

A taxa de erosão dos componentes revestidos sob a influência do impacto de partículas abrasivas é apresentada na Figura 2.6. Wellman observou que a taxa de

erosão dos revestimentos por EB-PVD pode ser até 10 vezes menor quando comparada aos revestimentos por PS uma vez que a microestrutura colunar formada apresenta uma maior resistência às tensões mecânicas de trabalho [21].

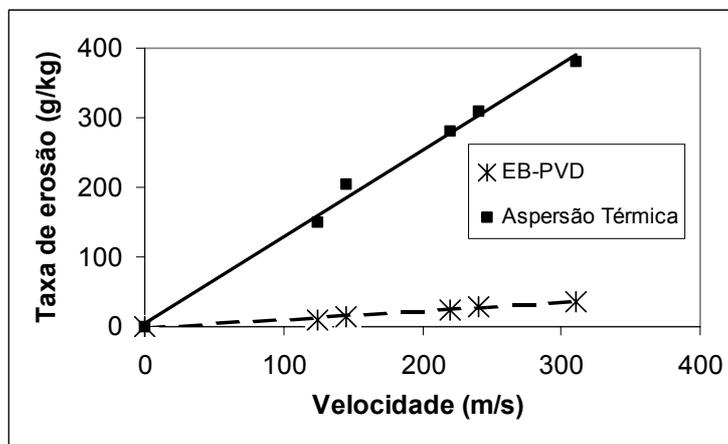


FIGURA 2.6 - Influência da velocidade das partículas abrasivas na erosão de TBC. (partículas de alumina de 40 a 100 μ m).
FONTE: adaptada de [20].

O processo EB-PVD é mais caro, comparado com o PS, mas apresenta, além de uma alta resistência à abrasão, uma série de outras vantagens, tais como:

- obtenção de camadas espessas, estrutural e quimicamente uniformes [20];
- rugosidade baixa da superfície do TBC (fazendo com que o arraste aerodinâmico da palheta diminua com conseqüente aumento de eficiência da turbina [23]);
- os orifícios abertos nas peças mantêm-se abertos após o processo de revestimento [20];
- a estrutura da camada depositada garante uma longa vida do revestimento quando sujeito aos ciclos térmicos de alta intensidade (elevadas temperaturas e altas taxas de resfriamento) [24];
- vida útil cerca de 80% superior e com muito mais baixo desvio-padrão [11] (Figura2.7) e
- excelente tolerância a tensões e choques térmicos [25].

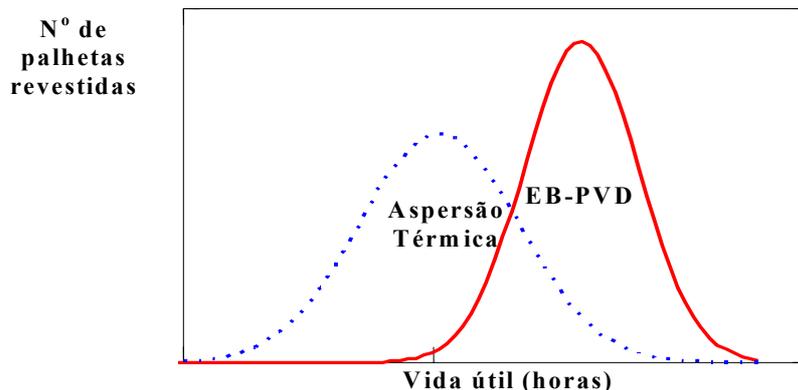


FIGURA 2.7 - Esquema apresentando a diferença na vida útil média e na dispersão (desvio-padrão) para revestimentos por PS e por EB-PVD.
 FONTE: adaptada de [11].

As principais desvantagem deste processo são:

- alto custo dos equipamentos [26] e
- revestimentos cerâmicos com maior condutividade térmica que os obtidos por aspersão térmica, para a mesma espessura de camada, acarretando maiores temperaturas no substrato [11].

A Tabela 2.1 apresenta algumas propriedades dos revestimentos obtidos por EB-PVD em comparação com os obtidos por PS.

TABELA 2.1 - Propriedades de TBC obtidos por EB-PVD e por PS.

Propriedades/Características	EB-PVD	PS
Condutividade térmica (W/mK)	1,5 a 1,9	0,8 a 1,1
Rugosidade superficial (μm)	1,0	10,0
Resistência de adesão (MPa)	400	20-40
Módulo de Young (GPa)	90	200
Taxa de erosão (normalizado para PVD)	1	7

FONTE: adaptada de [20].

Atualmente, o aumento da capacidade de isolamento térmico surge, claramente, como um desafio técnico e econômico para os engenheiros de manufatura. A redução da condutividade térmica dos TBC permitirá aumento do desempenho das turbinas pela melhora da eficiência de combustão, redução do consumo específico de combustível além de contribuir para a redução da refrigeração interna e da temperatura das partes metálicas [2].

2.3 Evaporação

Pela evaporação simultânea de várias substâncias, mistura dos vapores e posterior condensação em substratos, é possível obter combinações e/ou proporções e

produzir microestruturas que são difíceis ou impossíveis de se obter por meio de métodos e tecnologias do estado sólido. Usando evaporação e deposição será possível projetar microestruturalmente os materiais, tirando vantagens do controle individual dos átomos e, investigar seu comportamento, conhecendo como se comportam, produzir materiais com composição, estrutura e propriedades pré-determinadas [27].

Durante o processo de evaporação, ocorre a formação de uma densa nuvem de vapor próxima à superfície fundida da fonte ou alvo do feixe de elétrons [28]. A fase vapor não obedece às leis de solubilidade da Termodinâmica e, portanto, as substâncias podem ser misturadas em qualquer proporção.

No entanto, a composição química da poça de fusão formada no alvo utilizado para evaporação é fortemente influenciada pela diferença entre as pressões de vapor de saturação de cada um dos elementos. A evaporação de ligas é seletiva, resultando em diminuição e enriquecimento na poça de fusão. Além disto, ocorrem interações entre componentes individuais na poça. Estas interações são muito complexas e dependem da temperatura e concentração de cada elemento na liga [29].

O fenômeno de fracionamento de sistemas multicomponentes na evaporação a vácuo e subsequente condensação é o princípio básico de vários processos na metalurgia a vácuo, em particular o refino de metais e ligas e pode ser muito útil na deposição via fase vapor de revestimentos [30,31].

2.4 Deposição

As microestruturas formadas por PVD são governadas essencialmente por quatro fatores básicos: sombreamento, difusão superficial, difusão volumétrica e dessorção. Estes fatores estão interligados com a temperatura homóloga ($T_H = T_S/T_M$, razão entre temperatura do substrato, T_S , e temperatura de fusão do filme, T_M , em K, não em °C), pressão de gás e grau de ionização na fase gasosa. Curvatura da superfície, rugosidade e movimento do substrato podem aumentar a influência do sombreamento e desviar do resultado esperado em condições normais [32].

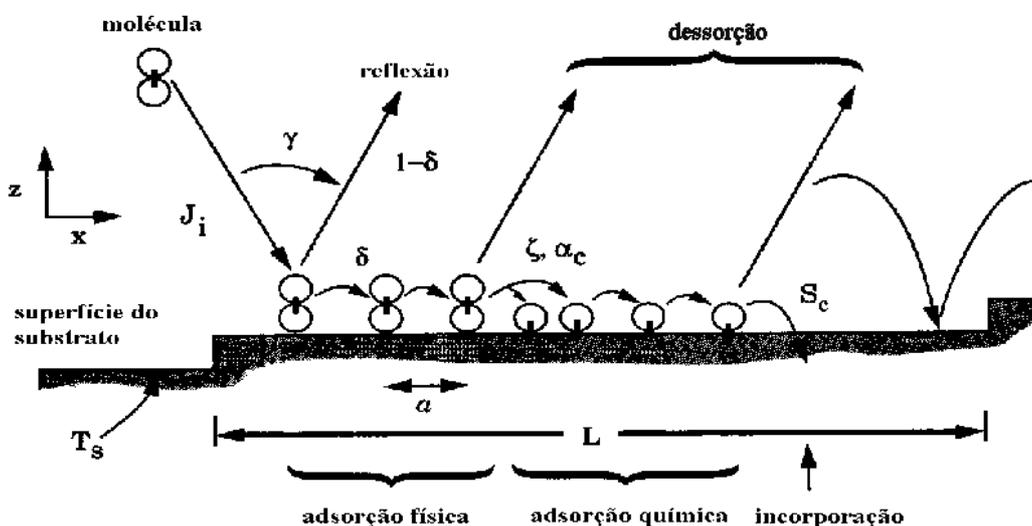
A forma que um cristal adquire quando obtido por qualquer processo de crescimento cristalino depende das condições de nucleação e da difusão superficial de material pelos planos cristalográficos durante o crescimento.

Na deposição de filmes por PVD, ocorre a formação de uma estrutura constituída de colunas, há um consenso geral de que estas colunas sejam monocristalinas e monofásicas e com uma forte tendência de alinhamento de uma dada direção cristalográfica entre elas (textura cristalográfica) influenciada pelos parâmetros de processo. As colunas não apresentam contato umas com as outras nas suas superfícies (contornos de grãos), o que proporciona um espaçamento favorável à acomodação de tensões durante ciclos térmicos [32].

A morfologia resultante e a fração volumétrica de poros em um revestimento obtido por PVD são fortemente dependentes da habilidade dos átomos adsorvidos (ou espécies moleculares) de moverem-se através da superfície em crescimento para as regiões de menor energia. Quando esta mobilidade é alta, a difusão permite que o material atinja regiões sombreadas da superfície (Figura 2.12). Como resultado, a massa específica do filme é aumentada e o desenvolvimento de textura é promovido. A

mobilidade das espécies na superfície será afetada pela energia das mesmas (isto é, energia de translação, calor latente de condensação e composição), assim como pela temperatura do substrato e pela taxa de deposição [33].

A deposição de filmes pode ser considerada como um processo em seis etapas (Figura 2.8). Os átomos ou moléculas que chegam ao substrato precisam primeiro ser adsorvidos pela superfície, depois difundem-se por uma determinada distância, antes de serem incorporados (nucleados) pelo filme. A nucleação envolve a interação das espécies adsorvidas umas com as outras e com a superfície para que se forme a ligação com o material do filme. À medida que o filme vai crescendo, ocorre o desenvolvimento de uma estrutura ou morfologia, a qual inclui tanto topografia (rugosidade) quanto a estrutura cristalina. A estrutura do filme pode variar de amorfa, passando por monocristalina até policristalina. Finalmente, ocorrem interações difusionais com o restante do filme e com o substrato [34].



Ligação química – uma barra vertical	S_c - coeficiente de adesão
δ - probabilidade de aderência	α_c - coeficiente de condensação
γ - coeficiente de acomodação térmica	η - fração de utilização de vapor
J_i - fluxo de vapor	T_s - temperatura do substrato
ξ - probabilidade de reação	

FIGURA 2.8 - Processos de adsorção atômica e/ou molecular.
FONTE: adaptada de [34].

2.4.1 Adsorção

Quando uma molécula no estado vapor se aproxima de uma superfície começa a ser atraída pela interação com as moléculas desta superfície. Isto acontece tanto com moléculas, quanto com gases inertes e é devido ao fato destas moléculas e átomos agirem como dipolos em oscilação, criando uma interação do tipo Van der Waals. Se uma quantidade suficiente da componente perpendicular do momento da molécula for dissipada na superfície durante esta interação, a molécula não conseguirá escapar e estará apta para migrar ao longo da superfície [34, 35].

2.4.2 Difusão Superficial

A difusão superficial é um dos fatores mais importantes na determinação da estrutura dos filmes, pelo fato de permitir que as espécies adsorvidas encontrem umas com as outras e com os sítios mais ativos [34].

Na superfície de um cristal perfeito, os átomos ou as moléculas adsorvidas tendem a permanecer em poços de energia potencial. O potencial desses poços varia ao longo da superfície em função da periodicidade da estrutura cristalina.

Para que aconteça difusão superficial é necessário que ocorra quebra parcial das ligações entre átomos adsorvidos e sítios de adsorção na superfície; assim, o átomo adsorvido pode se mover até o sítio vizinho e formar novas ligações [34].

Considerando que os átomos adsorvidos estão livres para se moverem em uma superfície (gás bidimensional) e que os mesmos obedeçam uma distribuição normal, a distância de difusão (Λ) pode ser expressa pelas equações:

$$\Lambda = a \sqrt{\frac{v_{os} n_o}{J_r} e^{-E_s/2RT}} \quad (2.2)$$

$$\Lambda = a \sqrt{k_s t} = 2\sqrt{Dt} \quad (2.3)$$

em que:

a	- distância entre sítios (cm);
v_{os}	- frequência com a qual um átomo adsorvido pula para o sítio adjacente (s^{-1});
n_o	- sítios de adsorção (sítios/cm);
J_r	- fluxo de deposição ($mc/cm^2 \cdot s$);
E_s	- barreira de energia entre sítios (kJ/mol);
k_s	- constante de reação;
t	- tempo;
D	- difusividade (cm^2/s).

Estas equações permitem verificar que a distância de difusão é função do tempo e aumenta exponencialmente com a temperatura, observando-se o limite de temperatura de reevaporação [34]. Sendo a distância de difusão determinante da estrutura do filme, quanto maior, menos rugoso, mais homogêneo e com menor quantidade de defeitos ele será.

2.4.3 Nucleação

O fenômeno de nucleação está associado ao conceito de energia superficial. A energia superficial existe porque moléculas de uma fase condensada são ligadas umas às outras. No caso dos sólidos a energia superficial é função da composição química, da orientação cristalográfica e da rugosidade em escala atômica, podendo ser minimizada por mecanismos de difusão [34].

Em sólidos cristalinos, a tensão superficial normalmente é anisotrópica sendo que, nos planos mais densos, estão as maiores possibilidades de ligação, já que estes planos contêm o maior número de vizinhos por sítio [34].

Uma barreira energética para a adsorção de átomos ou moléculas da fase vapor é a passivação, onde uma monocamada de determinado elemento se forma sobre a superfície do substrato reduzindo a energia superficial.

Para a deposição em substrato que não seja o mesmo do material da fase vapor, a nucleação é fortemente influenciada pela tensão superficial do substrato (γ_s). No entanto, após a formação da primeira camada, é necessário levar em consideração tanto a tensão superficial do substrato, quanto da interface substrato-filme (γ_i) e da superfície livre do filme (γ_f). Os três valores são geralmente dependentes da orientação cristalográfica e passivação [34].

Assumindo que haja suficiente difusão superficial para que ocorra o rearranjo atômico e /ou molecular e redução da tensão superficial, isto é, que a nucleação não seja cineticamente limitada e possa aproximar do equilíbrio ($\Lambda \gg a$), existem duas condições de nucleação no substrato livre. A primeira ocorre quando o filme molha o substrato (Equação 2.4) permitindo um crescimento suave, camada por camada e com forte ligação. A outra possibilidade é quando o filme não molha o substrato. Neste caso, ocorre baixa ligação com o substrato, há formação de ilhas tridimensionais e o filme apresenta rugosidade elevada [34], ou seja:

$$(\gamma_f + \gamma_i < \gamma_s) \quad (2.4)$$

Existe ainda um terceiro tipo, no qual o crescimento muda de camada para camada, para o crescimento em ilhas após a primeira ou segunda monocamada. Estes modos de crescimento [34] são denominados respectivamente Frank-Van der Merwe, Volmer-Weber e Stranski-Krastanov e estão representados na Figura 2.9.

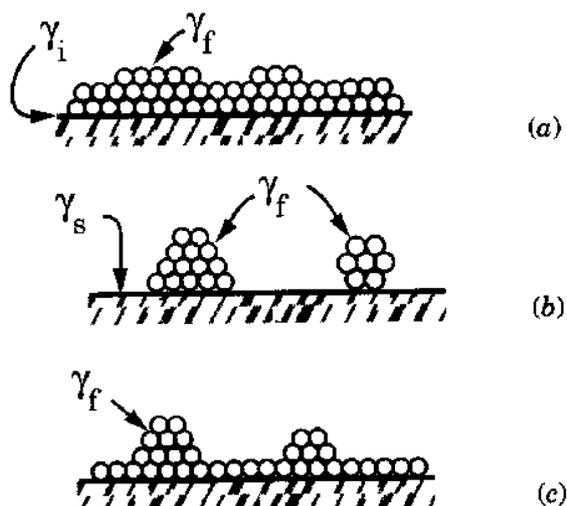


FIGURA 2.9 - Modos de crescimento de filmes: (a) Frank-Van der Merwe, (b) Volmer-Weber, (c) Stranski-Krastanov.

FONTE: [34].

A nucleação tridimensional normalmente não é desejada, porque ela leva à obtenção de filmes rugosos e não uniformes. Muitas vezes ela pode ser mudada para crescimento bidimensional por meio de manipulação em um dos termos da Equação 2.4 para satisfazer a desigualdade.

Por exemplo, γ_i decresce com o aumento da ligação entre filme e substrato. Esta ligação depende da reatividade química do filme e substrato e da similaridade de ligação química entre estes dois materiais. Em geral, a ligação interfacial é mais forte entre materiais que tenham o mesmo tipo de ligação química (covalente, iônica ou metálica).

Para melhorar a aderência entre filme e substrato de naturezas diferentes usa-se uma camada intermediária de ligação que tenha afinidade tanto com o substrato quanto com o filme [34].

Alternativamente, técnicas de alta energia, particularmente bombardeamento iônico e espirramento catódico (processo no qual a extração de átomos de um eletrodo é conseguida pelo bombardeamento da superfície por íons, o vapor obtido é, em seguida, depositado em substratos semelhantemente aos processos convencionais de PVD), podem promover a energia de ativação necessária para a ligação entre filme e substrato através da redução de γ_i [34].

Os filmes podem apresentar textura cristalina, grau com o qual os cristalitos em um filme policristalino são orientados uns em relação aos outros. Quando não existe nenhuma orientação (orientação aleatória) não existe textura e, no caso oposto, estão os monocristais, quando a orientação é total [34].

2.4.4 Desenvolvimento da Estrutura - Diagrama de Zonas Estruturais

As propriedades físicas dos filmes são fortemente dependentes da microestrutura, e esta dependente dos parâmetros de deposição utilizados. Portanto, para a otimização das propriedades dos filmes, o controle da microestrutura é fundamental [34].

Após a coalescência dos núcleos para a formação de um filme contínuo, a etapa de nucleação está completa e inicia-se a formação da estrutura do filme propriamente. A forma da estrutura varia muito com a quantidade de energia térmica disponível durante o crescimento do filme, cuja medida é a temperatura homóloga (T_H), razão entre temperaturas do substrato e de fusão do filme em kelvin.

A classificação da microestrutura dos filmes depositados pode ser efetuada, qualitativamente, utilizando-se o diagrama de zonas estruturais ou diagrama empírico de Movchan, Demchiskim e Thorton [36] (Figura 2.10), que se baseia na compilação de resultados experimentais e correlaciona a estrutura granular com a temperatura homóloga e a pressão residual da câmara de evaporação [37].

Esse diagrama prevê a existência de três tipos diferentes de estruturas (zonas) que estão associadas à mobilidade crescente dos átomos adsorvidos com o aumento da temperatura homóloga [32, 38].

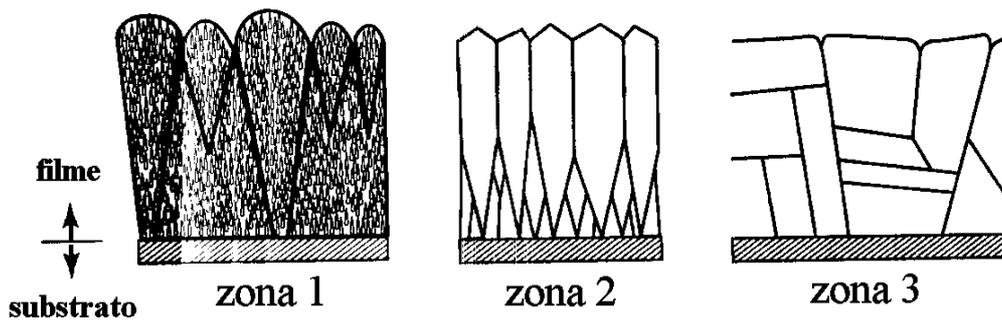


FIGURA 2.10 - Zonas estruturais em filmes policristalinos.
 FONTE: adaptada de [34].

Zona 1 ($T_H < 0,3$)

T_H é muito baixa e, em consequência, a difusão superficial é mínima, isto é, $\Lambda < a$. É constituída de cristais colunares com dezenas de nanômetros de diâmetro, no formato de cones finalizados em domos, alta densidade de defeitos (baixa cristalinidade ou amorfa), presença de subestruturas entre as colunas, baixa resistência lateral, estrutura mais desorganizada, sem distinção entre os contornos de grão. Há uma redução do diâmetro das colunas com a temperatura [34].

Esta estrutura é resultado de um rearranjo atômico limitado. Quando a temperatura de deposição é suficientemente baixa, relativamente à taxa de deposição, o tempo de residência para os átomos adsorvidos é relativamente grande, comparado com o intervalo de chegada dos mesmos. Em consequência, a difusão é limitada pela chegada de novos átomos adsorvidos. A estrutura nesta zona é caracterizada por baixa massa específica, cristais precariamente alinhados, superfície terminando em domo, muito rugosa e com colunas de pequeno diâmetro. Esta porosidade é difícil de ser eliminada mesmo com tratamentos térmicos de recozimento posteriores, caso em que os poros apenas mudam de formato [34].

Zona 2 ($0,3 < T_H < 0,5$)

Quando a temperatura é aumentada até o ponto onde o tempo de residência é comparável ao tempo de chegada dos átomos adsorvidos, a estrutura porosa colunar começa a mudar para uma estrutura completamente densa e separada por contornos de grão distintos e densos. É caracterizada por grãos colunares, com menor quantidade de defeitos, separados por contornos de grão bem definidos e terminando em superfícies facetadas. O crescimento é controlado pela difusão superficial dos átomos adsorvidos [34].

Neste intervalo de temperaturas, o processo é controlado pela difusão superficial, visto que a energia de ativação para difusão superficial é significativamente menor que a energia requerida para difusão volumétrica. As colunas ficam maiores com o aumento da temperatura.

Zona 3 ($T_H > 0,5$)

As estruturas, para este intervalo de temperaturas, são obtidas por difusão volumétrica. Os grãos são equiaxiais correspondendo a uma estrutura totalmente

recozida. Os átomos perdem toda a memória dos eventos iniciais associados à condensação.

2.4.5 Crescimento de Filmes sem Ativação Térmica

Quando a ligação inicial dos átomos ou moléculas da fase vapor com a superfície do filme é forte o suficiente e a temperatura homóloga é baixa, não há tempo para ocorrer a difusão superficial antes da deposição da próxima camada atômica. Os átomos ficam imobilizados na posição em que chegam à superfície do substrato. Este processo é conhecido como deposição balística, uma vez que o único movimento dos átomos que afeta a deposição é a direção de chegada de átomos e/ou moléculas de vapor [34].

Pode-se concluir que este tipo de deposição resultaria em um filme sem rugosidade e estruturalmente homogêneo, especialmente no caso dos átomos e/ou moléculas do vapor chegar à superfície do substrato de maneira uniforme e perpendicular, como ocorre na deposição em alto vácuo a partir de fonte pontual das espécies sobre um substrato polido. No entanto, mesmo nestas condições, dois fatores destabilizantes atuam na geração de vazios e rugosidade. Estes fatores são a rugosidade estatística e o efeito de auto-sombreamento [34].

A rugosidade estatística surge devido às variações aleatórias que ocorrem na chegada do fluxo de vapor. Este efeito pode ser ilustrado com a ajuda de um modelo no qual os átomos de diâmetro (d) chegam perpendicularmente à superfície, mas suas posições são escolhidas aleatoriamente nos sítios com um arranjo linear. Como resultado, surge uma topografia característica após a deposição de um número médio (N) de átomos por sítio, apresentada na Figura 2.11.

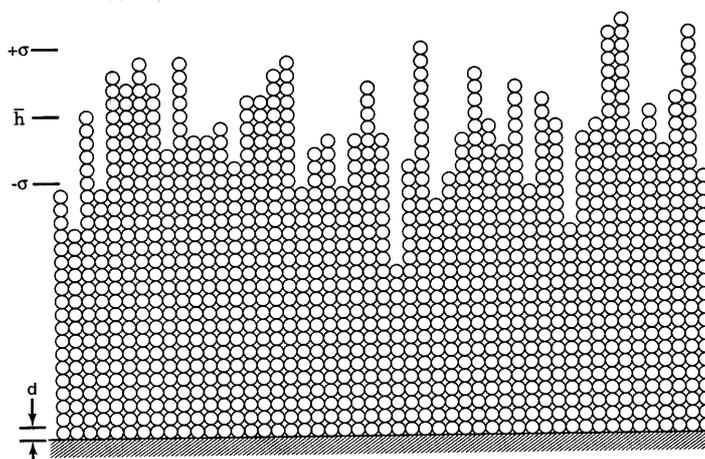


FIGURA 2.11 - Rugosidade estatística para uma deposição balística aleatória.
FONTE: [34].

A altura média da coluna (espessura do filme) é $h = dN$, mas há uma grande variação na altura h de cada coluna. Considerando uma distribuição gaussiana, o desvio-padrão é dado pela Equação 2.5.

$$\text{Desvio} = d\sqrt{N} = \sqrt{dh} \quad (2.5)$$

Refinamentos mais acurados deste modelo unidimensional levam em consideração interações laterais entre colunas vizinhas de átomos. Neste caso, a geometria dos vazios e das rugosidades resultantes é bastante complexa.

O auto-sombreamento é o segundo fator que gera rugosidade superficial durante a deposição do filme sendo a causa da estrutura colunar com vazios da Zona 1 do diagrama de zonas estruturais. A Figura 2.12 apresenta alguns processos de auto-sombreamento que levam em consideração algumas regras como a agregação balística, em que o átomo não vai para a posição mais próxima, mas sim para aquela onde ele estabelece ligações mais relaxadas com os vizinhos [Figura 2.12 (a)]. Devido ao tamanho finito dos átomos algumas regiões ficam inacessíveis [Figura 2.12 (b)]. A Figura 2.12 (c) apresenta a atração atômica exercida pelas laterais das colunas sobre os átomos que se aproximam e a Figura 2.12 (d) apresenta o efeito da aproximação oblíqua das espécies componentes do vapor [34].

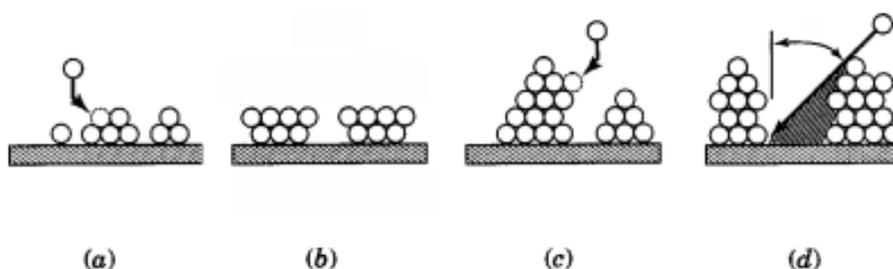


FIGURA 2.12 - Processos atômicos no desenvolvimento de estruturas em crescimento sem difusão: (a) agregação balística, (b) efeito do tamanho finito, (c) atração lateral e (d) sombra oblíqua.

FONTE: [34].

2.4.6 Crescimento de Filmes Termicamente Ativados

Quando a temperatura homóloga é aumentada até que $\Lambda > a$, a difusão superficial começa a ser um fator preponderante na determinação da morfologia do filme. Vazios começam a ser preenchidos por átomos adsorvidos em difusão e o filme desenvolve estrutura colunar característica da Zona 2 do diagrama de zonas estruturais. Pelo fato de Λ aumentar exponencialmente com a temperatura, a transição ocorre para uma faixa estreita de temperatura, empiricamente para $T_H = 0,3$. A Figura 2.13 ilustra a transição por meio de uma simulação computacional bidimensional, envolvendo agregação balística de átomos incidentes com energia cinética desprezível e inclinação de 30° em relação à perpendicular como ângulo de incidência [34].

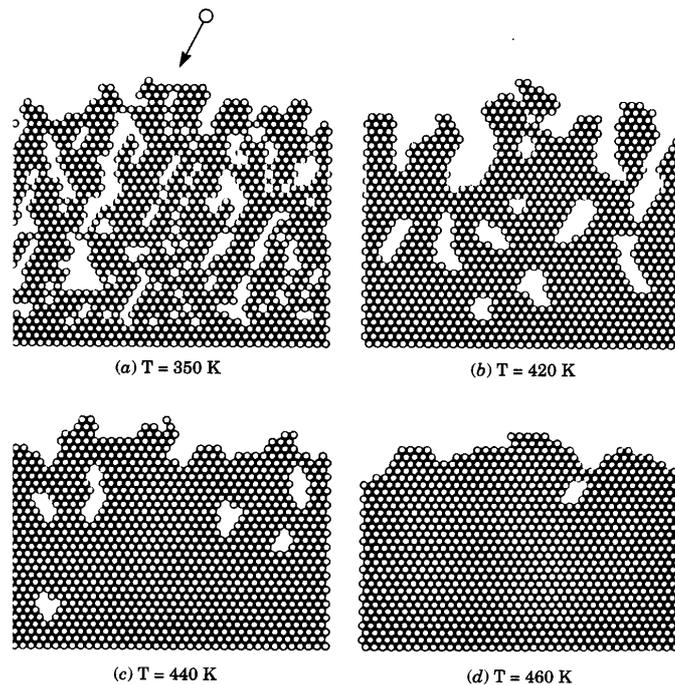


FIGURA 2.13 - Simulação computacional bidimensional do efeito da temperatura sobre a difusão durante o processo de deposição atômica.
 FONTE: [34].

2.5 Modelos

Existem várias técnicas para simulação da deposição física de vapores. Os modelos clássicos de previsão da estrutura cristalina (Frank – van der Merwe, Volmer – Weber e Stranski – Krastanov) são aplicados apenas para os primeiros estágios de nucleação e crescimento epitaxial [34].

Os modelos para camadas mais espessas são de dois tipos: os determinísticos e os probabilísticos. Nos primeiros, a configuração atômica do depósito é representada pelas coordenadas e velocidades dos átomos. Permite simulação da estrutura granular, crescimento epitaxial, formação de maclas e desenvolvimento de tensões. No entanto, devido ao fato dos átomos vibrarem na rede, as forças em cada átomo têm de ser calculadas várias vezes por período de vibração da rede o que implica em maior complexidade do algoritmo [34].

Nos modelos probabilísticos os movimentos dos átomos são determinados por uma gama de leis estatísticas estabelecidas previamente, trazendo como vantagem a possibilidade de simular grande número de átomos rapidamente. No entanto, impõe severas restrições à estrutura do cristal (o crescimento do cristal envolve apenas pequena fração das posições atômicas possíveis, não modelando sistemas amorfos, discordâncias, maclas, textura, tensões, etc.).

Um modelo probabilístico bidimensional de crescimento foi sugerido por Müller em 1985, apresentando que a baixa mobilidade dos átomos adsorvidos influencia a

microestrutura da Zona 1 devido ao auto-sombreamento, resultando na incorporação de poros [39, 40].

Dependendo da temperatura do substrato, a taxa de migração dos átomos adsorvidos para as regiões de sombreamento é suficientemente grande para superar a taxa de formação dos vazios durante o crescimento do filme, resultando em uma súbita mudança estrutural na temperatura de transição de uma estrutura colunar porosa para um filme sem vazios.

O modelo probabilístico sugerido por Yang leva em consideração que a espécie a ser adsorvida tem aproximação por impacto com o substrato e faz uma análise difusional por múltiplos caminhos para simular a morfologia superficial e a evolução da estrutura atômica no interior do filme [39].

Os parâmetros que governam a cinética do processo são o fluxo atômico (taxa de deposição), ângulo de incidência do fluxo, energia cinética do átomo incidente e temperatura do substrato.

Um método para o encaixe dos átomos é usado para determinar a energia de ativação para cada um dos muitos caminhos disponíveis para a difusão. Este método é capaz de determinar o efeito das diversas variáveis de processo (orientação do fluxo de vapor, taxa de deposição e temperatura do substrato) na morfologia/microestrutura (densidade de empacotamento, rugosidade superficial e largura das colunas), permitindo comparação com vários aspectos do diagrama empírico de Movchan, Demchiskim e Thorton [39].

Como apresentado na Figura 2.14, um átomo incidente (O) viajando ao longo da direção (cd), inclinado com o ângulo (α) em relação à normal ao substrato irá, primeiramente, tocar o átomo (F) localizado na posição (f). Pelo modelo de Henderson (simulação de crescimento bidimensional de filme depositado via fase vapor com baixa mobilidade do átomo adsorvido, com relaxação instantânea na posição atômica mais próxima, formada por pelo menos dois outros vizinhos), o átomo irá para o sítio estável mais próximo (B). Este método resulta em uma baixa densidade de empacotamento em comparação com os resultados experimentais (mesmo em processos de deposição de baixa energia, os átomos carregam uma considerável energia quando atingem o substrato). Portanto, pela conservação de momento o átomo “O” irá se mover até o sítio (A), apesar da distância OA ser maior que a OB. Esta simples modificação gera configurações completamente diferentes daquela prevista pelo modelo de Henderson e muito mais densa [41].

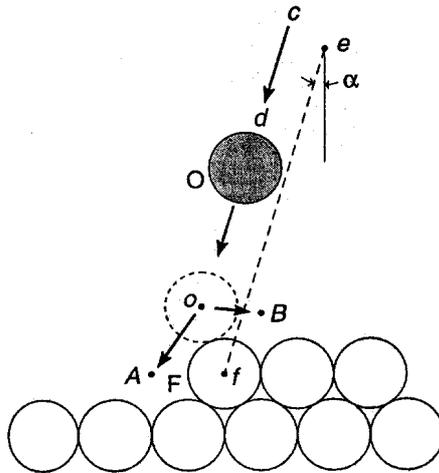


FIGURA 2.14 - Ilustração esquemática representando a chegada de átomo na superfície de um filme.
 FONTE: [41].

Modelos anteriores [39] a Yang et al [41] não levam em consideração a difusão atômica e prevêm baixa densidade. Na prática, na maioria dos processos de deposição, a difusão atômica ocorre simultaneamente com a deposição.

A Figura 2.15 apresenta o efeito da temperatura do substrato na microestrutura/morfologia do filme, e considerando:

- $T_H = 0,22$: estrutura de baixa densidade de empacotamento (0,79). Esta estrutura é devida à geração de sombras e representa a Zona I do diagrama de Movchan;
- $T_H = 0,26$: densidade de empacotamento de 0,97. Os contornos de grão abertos desaparecem e os contornos das colunas ficam mais definidos mas a superfície ainda é muito rugosa;
- $T_H = 0,35$: é observada uma estrutura colunar completamente densa e uma superfície facetada típica da Zona 2. O contorno das colunas pode ser observado com a ajuda dos traçadores;
- $T_H = 0,48$: a superfície começa a ficar completamente plana e a largura das colunas aumenta.

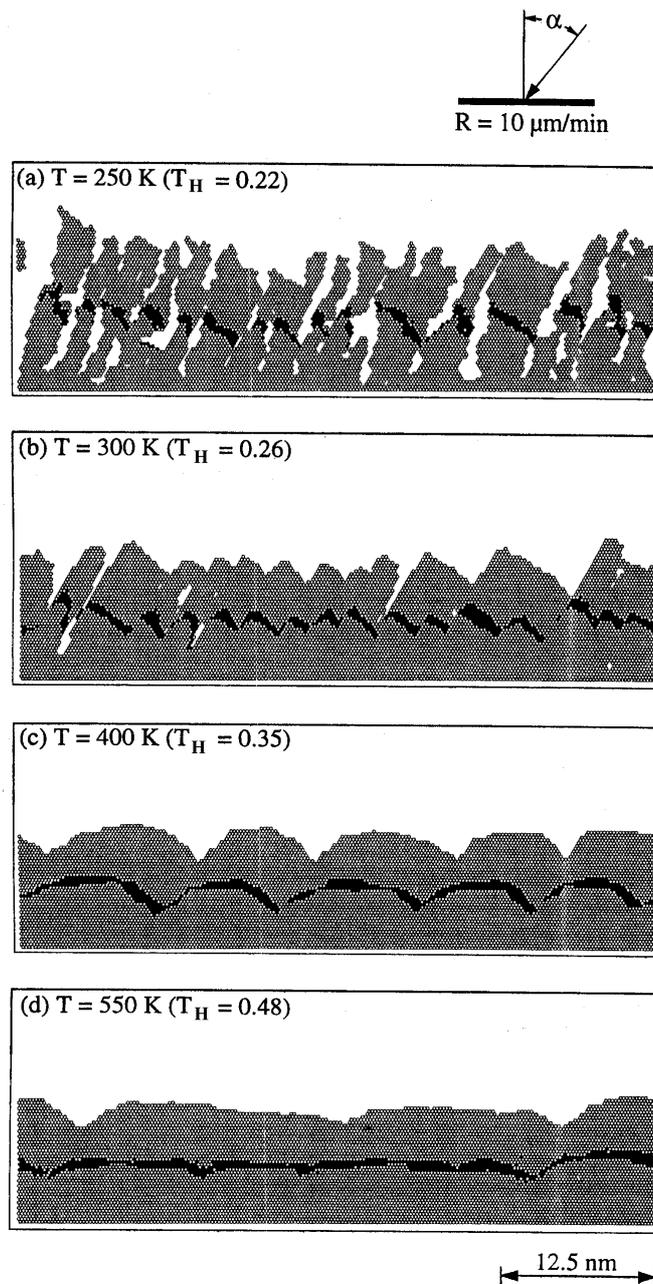


FIGURA 2.15 - Influência da temperatura do substrato na microestrutura/morfologia do material depositado, de acordo com o modelo de Yang.
 FONTE: [41].

A Figura 2.16 apresenta o efeito da taxa de deposição na microestrutura do filme, fixando a temperatura do substrato. As altas taxas de deposição geram estruturas colunares com baixa massa específica, sendo que, para taxas maiores de deposição, as temperaturas de transição são mais elevadas.

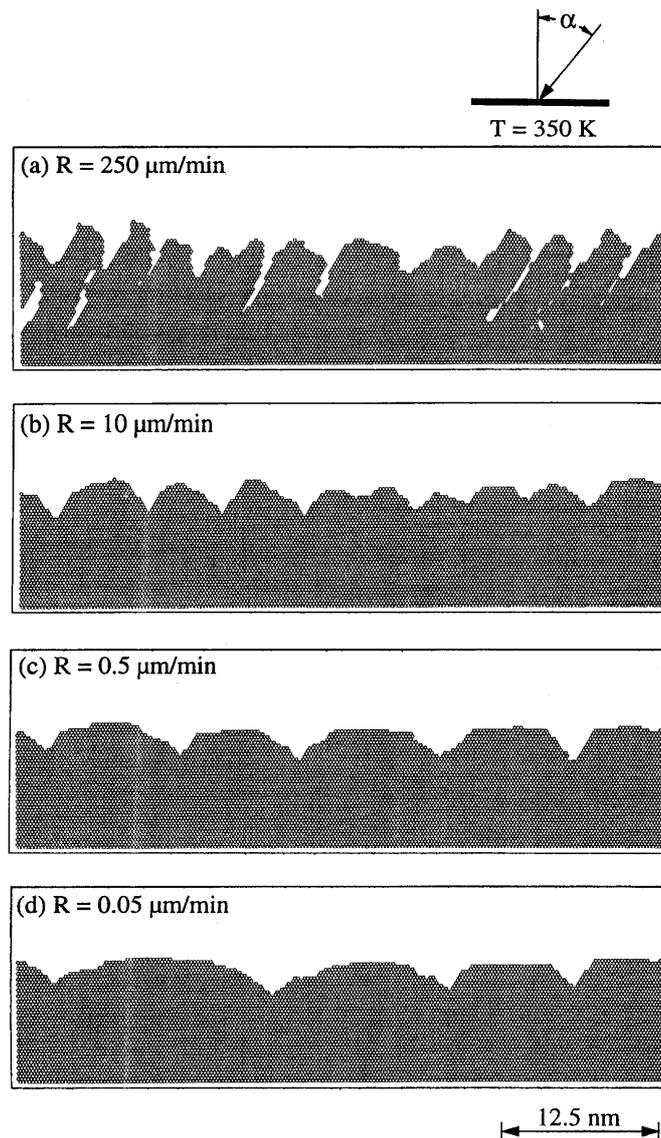


FIGURA 2.16 - Efeito da taxa de deposição na microestrutura do filme, fixando a temperatura do substrato, de acordo com o modelo de Yang.
 FONTE: [41].

2.6 Outros Fatores que Influenciam a Microestrutura do Filme

Durante a produção de revestimentos de zircônia por EB-PVD, a primeira camada a se formar é constituída de grãos equiaxiais de aproximadamente 30 nm de diâmetro sem orientação preferencial (nucleação). Esta região é de grande importância pelo fato de ser a interface com o substrato e é onde normalmente ocorrem as falhas mecânicas [42].

Uma direção favorável de crescimento cristalográfico (textura) aparece imediatamente após a zona equiaxial. Esta direção pode derivar de considerações atomísticas como a distância de ligação entre átomos [42]. O diâmetro das colunas e as características morfológicas são controlados, principalmente, pela temperatura do

substrato, velocidade de rotação do substrato e morfologia da superfície. Com ângulo de incidência das espécies químicas do vapor constante e sem rotação do substrato durante a deposição, a estrutura colunar é mais densa com menor porosidade entre as colunas.

O crescimento de um grande número de colunas em condições de alta saturação leva à seleção das colunas com orientação favorável. A mobilidade dos átomos adsorvidos é significativamente maior para as posições mais favoráveis da rede. A auto-sombra do filme nas áreas mais baixas causada por aglomerados, ou protuberâncias, começa a ser efetiva. A anisotropia de crescimento e de coeficiente de difusão leva ao predomínio de colunas com taxa de crescimento maiores em detrimento das que crescem lentamente e, novamente, são as mais sombreadas [43].

Diversos parâmetros de processo de deposição por EB-PVD têm efeito na espessura, massa específica, orientação cristalina e microestrutura do revestimento. Estes parâmetros de processo incluem taxa de deposição, temperatura do substrato, distância da fonte ao substrato, pressão na câmara de evaporação, ângulo de incidência do vapor e efeitos de sombreamento [43].

Um método comum para quantificar a textura em um revestimento é a obtenção de difratogramas de raios X. Pelos cálculos das relações entre as alturas dos picos, determinar se existe um conjunto de planos predominantemente paralelos à superfície do substrato (normalmente os planos que apresentam as maiores intensidades normalizadas) [43].

Infelizmente, os difratogramas são obtidos pela incidência dos raios X normais à superfície do substrato (isto é, não são normais à direção de crescimento das colunas) e, portanto, não se podem tirar conclusões com respeito à direção de crescimento dos cristais baseadas apenas em dados de difração de raios X. Estes dados dão apenas informações básicas a respeito de textura, mas não descrevem o estado exato da orientação dos grãos no revestimento. Portanto, são necessárias análises de figuras de pólo para uma completa caracterização do tipo de textura cristalográfica [43].

Diferentes tipos de textura têm sido encontrados nos revestimentos cerâmicos à base de zircônia, sendo que predominam as seguintes famílias de direção: $\langle 001 \rangle$, $\langle 011 \rangle$, $\langle 113 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$. Fatores como ângulo de incidência dos vapores, temperatura do substrato, espessura do revestimento e rotação do substrato exercem influência na textura dos depósitos e não há uma correlação clara entre estes diversos fatores [43].

Heydt, por exemplo, verifica que a textura cristalográfica é independente do material do substrato. No entanto, a direção de crescimento muda dependendo da temperatura passando de $[111]$ em temperaturas entre 700 e 900°C para $[200]$ a 1150°C [44].

Uma superfície do substrato de baixa rugosidade promove o crescimento paralelo das colunas. Com o aumento da rugosidade as colunas alargam-se, assim como há um desvio da orientação ideal, Figura 2.17 [25]. Além disto, os picos e vales da superfície de substrato com elevada rugosidade funcionam como concentradores de tensão criando sítios favoráveis à nucleação de trincas [45].

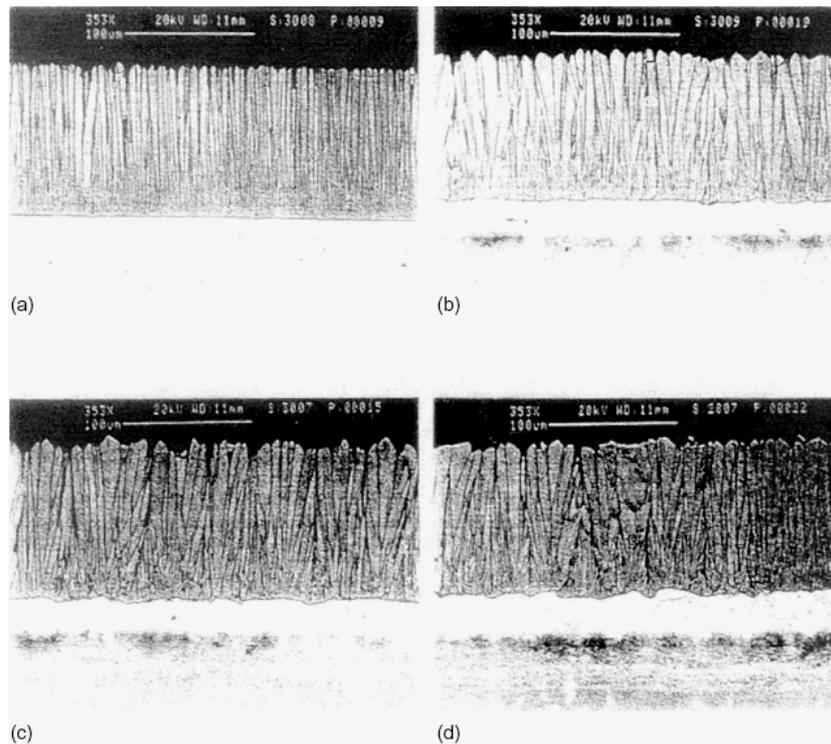


FIGURA 2.17 - Influência da rugosidade superficial na microestrutura de TBC por EB-PVD: a) Polido, b) Lixa 220, c) Lixa 80, d) Lixa 50.
 FONTE: [25].

A aplicação de revestimento em peças com formas complexas exige que elas estejam em rotação durante a deposição. Isso resulta no aparecimento de subestruturas nos grãos individuais (Figura 2.18) [46].

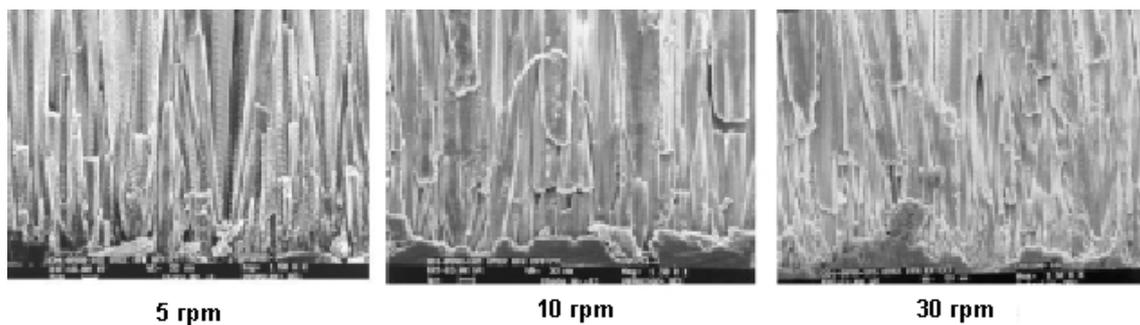


FIGURA 2.18 - Efeito da rotação do substrato na microestrutura das colunas durante EB-PVD.
 FONTE: [46].

A morfologia destas microestruturas depende do fluxo de vapor e da taxa de rotação. O aumento do fluxo de vapor, mantendo constante a velocidade de rotação, resulta em estrutura grosseira devido às altas taxas de condensação.

Além da influência da temperatura e rugosidade do substrato, do efeito da rotação e da taxa de rotação, outras variáveis podem ser introduzidas para a obtenção de determinados efeitos no substrato. Por exemplo, a oscilação do substrato ou oscilação no ângulo de incidência do fluxo de vapor permite a formação de uma estrutura em zig-zag que poderia reduzir a condutividade térmica do revestimento [33, 47].

2.7 Obtenção de Filmes por PVD

A obtenção de filmes por evaporação é um processo empregado em diversos setores industriais. Para tanto, é utilizado um ambiente de vácuo e calor necessário à evaporação do material. O vapor forma uma nuvem de átomos ou moléculas que condensa como filme ou revestimento em um substrato mantido a uma dada temperatura. Quando em ambiente de vácuo, a temperatura de evaporação dos materiais é sensivelmente reduzida assim como a formação de óxidos e a incorporação de impurezas no revestimento [35, 48].

Normalmente, os filmes são depositados em pressões, no interior da câmara de evaporação, da ordem de $13 \cdot 10^{-3}$ Pa (10^{-5} Torr) ou, no caso de revestimentos para aplicações especiais, pressões de até $13 \cdot 10^{-7}$ Pa (10^{-9} Torr) podem ser utilizadas. Nesses níveis de pressão, o número de colisões entre moléculas de vapor e gás residual é mínimo, garantindo um percurso retilíneo para a maioria delas, sendo possível colocar o substrato a distâncias de 10 a 50 cm da fonte [48, 49].

Existem diversos métodos para se conseguir evaporação, como por exemplo, o aquecimento dos materiais por resistência elétrica, por arco elétrico, por rádio frequência, por laser e por feixe eletrônico [48].

Utilizando-se feixe eletrônico (2.19), os elétrons são acelerados através de um campo de 5 a 25 kV e focalizados, por meio de lentes magnéticas, na superfície do material a ser evaporado, eliminando os inconvenientes apresentados pelos outros métodos de aquecimento relacionados à reação do material com o cadiño de suporte e às baixas taxas de evaporação [48].

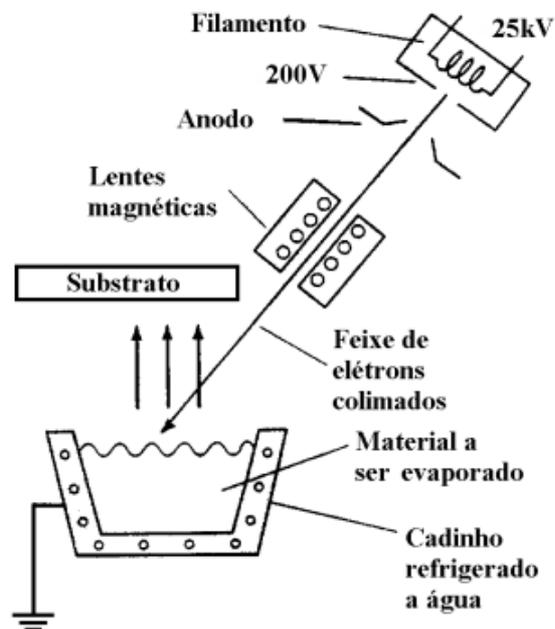


FIGURA 2.19 - Esquema do equipamento EB-PVD.
 FONTE: adaptada de [48].

Os elétrons perdem a energia rapidamente quando atingem o alvo a ser evaporado. A superfície deste material funde rapidamente e evapora, isto é, a superfície é aquecida diretamente pela colisão dos elétrons com os átomos do material, em contraste com os métodos convencionais de aquecimento. Pelo fato de apenas os átomos da superfície serem evaporados, o material em contato com o cadinho refrigerado a água mantém-se sólido, diminuindo as possibilidades de contaminação e permitindo a evaporação de materiais reativos e refratários [23, 48].

A utilização de evaporadores por feixe eletrônico possibilita obter revestimentos com uma grande variedade de composição química como: MgF_2 , Ga_2Te_3 , Nd_2O_3 , Si, $CuInSe_2$, $InAs$, $Co-Al_2O_3$, $Ni-MgF_2$, TiC , NbC , V, SnO_2 , TiO_2 , Be, Y, Nb, W, Ti e ZrO_2 [48].

No processo EB-PVD são utilizados alvos no formato de lingotes cilíndricos de alta pureza (>99,5%). Estes lingotes devem ter resistência mecânica suficiente para o manuseio e apresentar massa específica e estrutura de poros uniformemente distribuídos. Além disso, devem ter boa tolerância ao choque térmico, baixa quantidade de gases incorporados e baixa emissão de material fundido (salpicos) durante a evaporação. Se os lingotes forem muito densos, eles sofrerão choques térmicos muito severos, quando forem submetidos ao feixe de elétrons [4].

É essencial que a integridade mecânica dos lingotes seja mantida durante o processo de fusão e evaporação. Se a integridade não for mantida, a superfície da poça fundida irá se romper e o líquido escorrerá pelas trincas formadas [4].

Um exemplo de emissão de salpicos ocorre durante a fusão e evaporação da zircônia onde há liberação de oxigênio na forma gasosa que, em contato com a poça líquida acaba por ejetar material fundido (salpicos). A presença de impurezas com alta

pressão de vapor ou a reação de impurezas que formam compostos de alta pressão de vapor também podem gerar salpicos [4].

Em um lingote de massa específica ou distribuição de porosidade não uniforme, podem existir porosidades fechadas. Neste caso, a liberação do gás retido também pode ocasionar salpicos. Estes salpicos, quando aderidos ao revestimento, irão causar defeitos que funcionarão como sítios de nucleação de falhas [4].

A massa específica ótima em lingotes para revestimentos por EB-PVD normalmente está entre 60 e 70 % da massa específica teórica do material. Nessas condições, o material é completamente evaporado [4].

No caso da evaporação da zircônia, devido ao seu elevado ponto de fusão (~3000°C), uma pequena poça de líquido é formada no local de incidência do feixe de elétrons de alta densidade energética. Neste ponto, a temperatura pode alcançar 5000°C [23].

2.8 Evaporação de Ligas Multicomponentes

Uma das vantagens da técnica EB-PVD é a possibilidade de depositar ligas multicomponentes com diferentes composições. No entanto, existem fatores que devem ser levados em consideração. Tendo cada material uma determinada pressão de saturação de vapor em uma dada temperatura, a evaporação de ligas é um processo seletivo. Como resultado, na poça de fusão há enriquecimento de determinados constituintes e empobrecimento de outros. Ao mesmo tempo, ocorrem interações entre os componentes individuais durante a fusão. Estas interações são complexas e dependem dos materiais, temperatura e concentração dos elementos na liga [29].

Por exemplo, considerando a evaporação de uma liga composta de dois componentes A e B e assumindo que o componente A tenha maior pressão de vapor na temperatura de evaporação em comparação com o componente B, é possível descrever um parâmetro empírico K, (Equação 2.6), que caracteriza a capacidade da liga em se fracionar [27], ou seja:

$$K = \frac{f_A}{f_B} \frac{P_{oA}}{P_{oB}} \left(\frac{M_B}{M_A} \right)^{1/2}, \quad (2.6)$$

em que:

f_A e f_B : coeficientes de atividade dos componentes A e B;

P_{oA} e P_{oB} : pressões de vapor dos componentes A e B na temperatura de evaporação da liga líquida e

M_A e M_B : massas moleculares dos componentes A e B.

Se $0 \leq K < 1$, o primeiro componente, com maior pressão de vapor (A), é totalmente evaporado antes que o componente de menor pressão de vapor (B) comece a evaporar. Para $K=1$, a liga evapora-se sem fracionamento e, se $K > 1$, o componente A começa a evaporar; mas, à medida que a poça de fusão fica pobre em A, o componente B começa a evaporar. O fracionamento é tanto maior, quanto maiores forem o parâmetro K e a concentração inicial do elemento A [27].

Após um período de tempo de transição, é atingido o equilíbrio. A concentração na poça e as taxas de evaporação não irão mais mudar. Nesse estado, a composição do banho de evaporação pode desviar grandemente da composição original. No entanto, de acordo com a lei de conservação de massas, a composição final do material evaporante e do depósito devem ser as mesmas no final do processo [29].

O período de tempo de transição depende da temperatura de evaporação, da taxa de evaporação, do volume da poça de fusão, das diferenças entre as pressões de vapor dos componentes e das concentrações na liga. Um aumento na taxa de evaporação resulta numa redução do período de transição. Um aumento nas diferenças das pressões de vapor irá aumentar consideravelmente o período de transição [29].

Evaporações a partir de uma única fonte não devem ser usadas para ligas que contenham componentes cujas diferenças nas pressões de vapor sejam superiores a três ordens de magnitude [29].

Para a maioria das aplicações técnicas o período de transição está entre alguns minutos até 2 a 4 horas. Caso os desvios de concentrações dos componentes no estado de equilíbrio sejam conhecidos, o período de transição pode ser reduzido pela produção de um alvo com composição química correspondente [29].

Metzner e Scheffel desenvolveram um programa de computador para simular a taxa de evaporação de cada um dos componentes de uma liga (FeCr18Ni12) em função do tempo e compararam os resultados com a composição química ao longo da camada depositada (Figura 2.20).

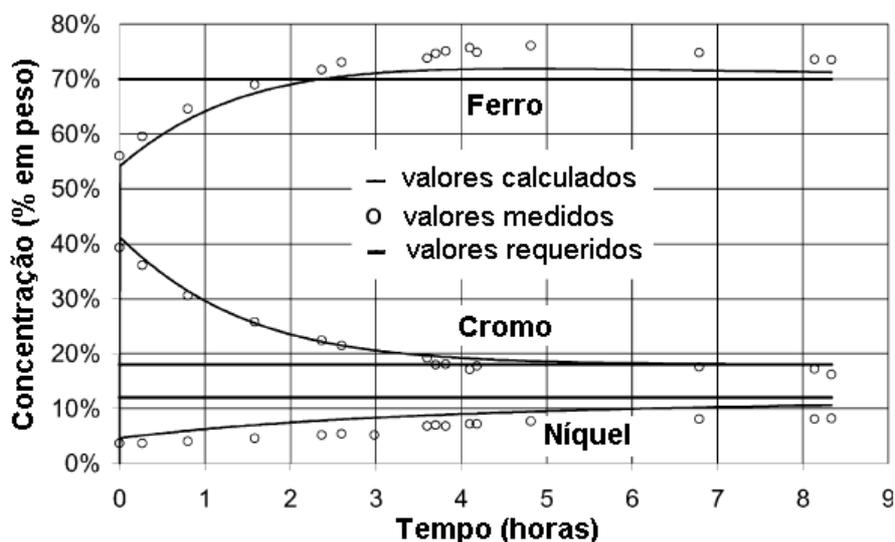


FIGURA 2.20 - Comparação entre dados experimentais e valores calculados para a evaporação de uma liga (FeCr18Ni12) em função do tempo.

FONTE: adaptada de [29].

Em alvos de zircônia dopadas, ocorrem dois efeitos durante a evaporação: redução considerável da temperatura de fusão do lingote e aumento do tamanho da poça

de fusão. Com a poça maior, processos seletivos são facilitados o que causa a evaporação preferencial de componentes de alta pressão de vapor, ficando a poça rica em componentes de baixa pressão de vapor (Tabela 2.2), ocorrendo flutuação em composição química ao longo da espessura dos revestimentos [32].

TABELA 2.2 - Pressão de vapor e temperatura de fusão de alguns óxidos metálicos.

Óxido	Pressão de vapor em 2500°C (atm)	Temperatura de fusão (°C)
HfO ₂	—	—
ZrO ₂	4x10 ⁻⁵	2700
Y ₂ O ₃	4x10 ⁻⁵	2400
CeO ₂	2x10 ⁻²	2400
Al ₂ O ₃	5x10 ⁻²	2050
SiO ₂	1,5x10 ⁻²	1720
Nb ₂ O ₅	1,0x10 ⁻⁴ (a 1860°C)	1500
	1,0x10 ⁻⁵ (a 1800°C)	

FONTE: adaptada de [32].

Soluções para minimizar ou reduzir as heterogeneidades em composição ao longo da seção transversal de revestimentos são: a utilização de equipamentos com vários canhões e fontes de evaporação [32] ou a alteração da composição química do material a ser evaporado, de tal forma que se obtenha no depósito a composição desejada [35].

Para garantir a estequiometria e, conseqüentemente reduzir tensões internas nos filmes, alguns pesquisadores injetam uma quantidade controlada de oxigênio na câmara de deposição durante a evaporação de óxidos como, por exemplo, a zircônia [32]. Este fenômeno ocorre durante a sinterização dos alvos e/ou sua evaporação em ambiente de vácuo e que deve ser levado em consideração durante a obtenção de tais filmes.

2.9 Equipamentos

Atualmente, existem diversos fabricantes de equipamentos tanto de laboratório, quanto industriais para evaporação e deposição por EB-PVD (Figs. 2.21 e 2.22). Esses equipamentos dispõem de diversos recursos que permitem a obtenção de revestimentos com elevadas propriedades tanto físicas quanto mecânicas. Dentre esses recursos destacam-se: sistemas para manipulação de substratos de geometria complexa, como é o caso das palhetas de turbinas; unidades auxiliares para limpeza dos substratos por bombardeamento de íons; válvulas de alta precisão para permitir introdução de pequenas quantidades de argônio e oxigênio na câmara de vácuo; disponibilidade de diversos canhões de elétrons para evaporação de diversos elementos simultaneamente e complexos sistemas de monitoração e controle de processo.



FIGURA 2.21 - Equipamento EB-PVD para produção de TBC.
FONTE: [50].

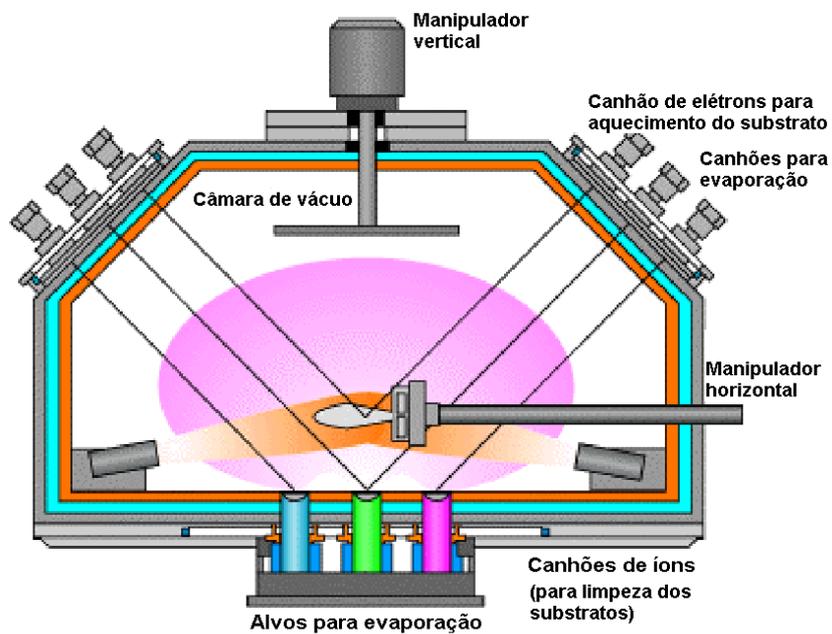


FIGURA 2.22 - Desenho esquemático de um equipamento EB-PVD.
FONTE: adaptada de [50].

2.10 Análise da Deposição Física de Vapores

No processo de deposição física de vapores, o vapor é produzido em um cadinho e os átomos ou moléculas movem-se e condensam em um substrato que é posicionado a

uma certa distância (L) da fonte (Figura 2.23). Como o sistema está sob alto vácuo, os átomos ou as moléculas movem-se em linha reta da fonte até o substrato [51].

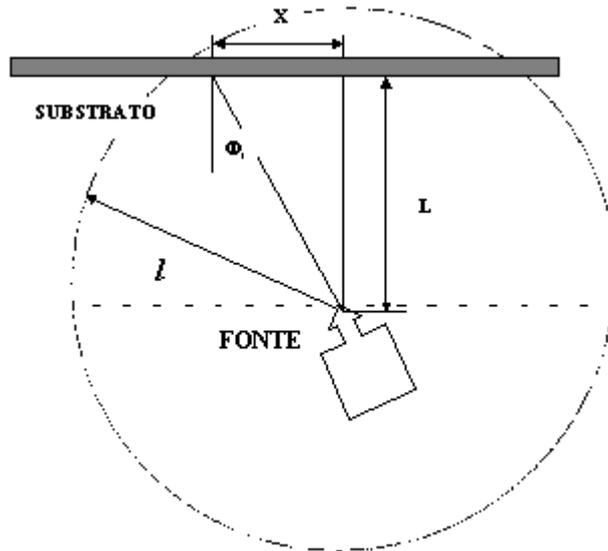


FIGURA 2.23 - Diagrama da geometria utilizada em PVD.
FONTE: adaptada de [51].

Considerando a fonte de vapor pontual e assumindo que a mesma produza um fluxo igual em todas as direções, é possível desenvolver uma equação de fluxo de átomos a uma distância (l) da fonte.

Definindo E_{vap} como sendo a taxa de evaporação do material (g/h), fazendo um balanço de massa no volume de controle indicado pela Figura 2.23, assumindo que o material entre apenas vindo da fonte e saia apenas pela superfície do volume de controle, pode-se afirmar que o fluxo de massa é:

$$\text{Entrada de fluxo de massa} = E_{vap}, \quad (2.7)$$

$$\text{Saída de fluxo de massa} = (\text{área})(\text{fluxo}) = 2\pi l^2 \left| \vec{v}_i \rho_g \right| \quad (2.8)$$

sendo \vec{v}_i a velocidade média dos átomos em cm/s, ρ_g a massa específica do vapor do material em g/cm³ e l a distância da fonte. Igualando a entrada com a saída, tem-se:

$$\left| \vec{v}_i \rho_g \right| = \frac{E_{vap}}{2\pi l^2} \quad (2.9)$$

Assumindo, ainda, que a taxa de condensação do material no substrato obedeça à Equação 2.10 e a probabilidade de aderência do material seja constante, é possível desenvolver uma expressão para a espessura do depósito em função da taxa de evaporação, distância da fonte, (l) e posição ao longo do substrato (x), na forma:

Taxa de condensação do metal no substrato:

$$\begin{cases} J_r = (\vec{v}_i \cdot \vec{n}_i) \rho_g = v_i \cos(\Phi_i) \rho_g \dots \text{para} \dots -\frac{\pi}{2} < \Phi_i < \frac{\pi}{2} \\ J_r = 0 \dots \dots \dots \text{caso} \dots \text{contrário} \end{cases} \quad (2.10)$$

em que \vec{n}_i é a velocidade das moléculas em direção à superfície, Φ_i é o ângulo do fluxo de moléculas com o substrato e J_r o fluxo total de moléculas indo para a superfície em moléculas/cm².s.

A probabilidade da molécula aderir ao substrato “ δ ”, é:

$$\delta = (\text{n}^\circ \text{ de moléculas aderidas}) / (\text{n}^\circ \text{ de moléculas que atingem o substrato}) \quad (2.11)$$

Combinando as equações 2.10 e 2.11, tem-se a taxa de material depositado no substrato (r_a), que é expressa por:

$$r_a = |v_i \rho_g| \delta \cos(\Phi_i) \quad , \quad (2.12)$$

em que:

$$\cos(\Phi_i) = \frac{L}{\sqrt{L^2 + x^2}} \quad , \quad (2.13)$$

$$l = \sqrt{L^2 + x^2} \quad (2.14)$$

A taxa de crescimento do filme, (G_r), em cm/h é dada por:

$$G_r = \frac{r_a}{\rho_s} \quad . \quad (2.15)$$

Combinando as equações de 2.9 até 2.15, tem-se:

$$G_r = \frac{E_{vap} \cdot L \cdot \delta}{\rho_s (x^2 + L^2)^{3/2}} \quad (2.16)$$

2.11 Os Constituintes de um TBC

Existem quatro constituintes primários em um sistema de revestimento como forma de barreira térmica (Figura 2.24). Eles compreendem a barreira térmica (TBC) propriamente dita; o componente à base de superliga de níquel, tratado aqui como substrato; uma camada de ligação (BC) que contém alumínio, localizada entre o substrato e o TBC; e uma camada de óxido crescida termicamente (TGO), constituída predominantemente de α -alumina que se forma entre o TBC e a camada de ligação. O TBC é o isolante térmico, a camada de ligação é responsável pela proteção antioxidante e a superliga suporta as cargas estruturais. O TGO é um produto da reação de oxidação e funciona como elemento de adesão entre o óxido e o metal. Cada uma dessas camadas está sujeita a mecanismos de difusão e todas interagem contribuindo para o desempenho e durabilidade do sistema [52].

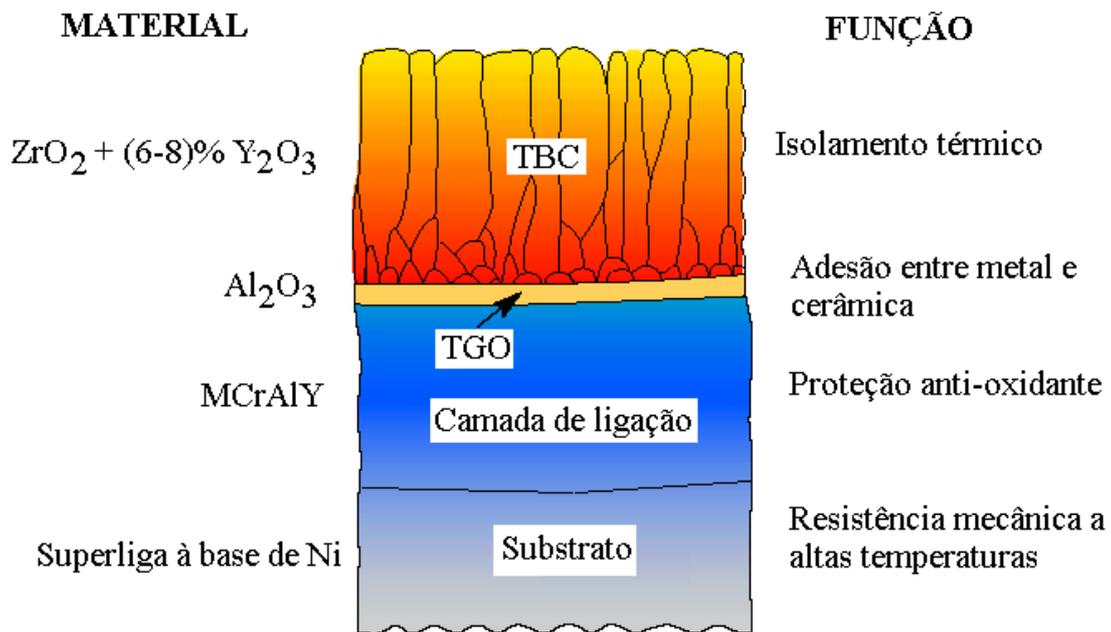


FIGURA 2.24 - Esquema de um revestimento para uso como barreira térmica com as respectivas funções.
 FONTE: adaptada de [2].

Com essa configuração, o sistema TBC apresenta uma transição suave do coeficiente de expansão térmica do substrato ($16 \cdot 10^{-6}/K$), passando pela camada de ligação ($11 - 13 \cdot 10^{-6}/K$) e chegando ao revestimento cerâmico ($5 - 10 \cdot 10^{-6}/K$) (Figura 2.25). Essa transição suave reduz as tensões térmicas geradas durante a operação dos TBC [12, 26]. A Tabela 2.3 apresenta as principais características de cada uma das camadas de um TBC.

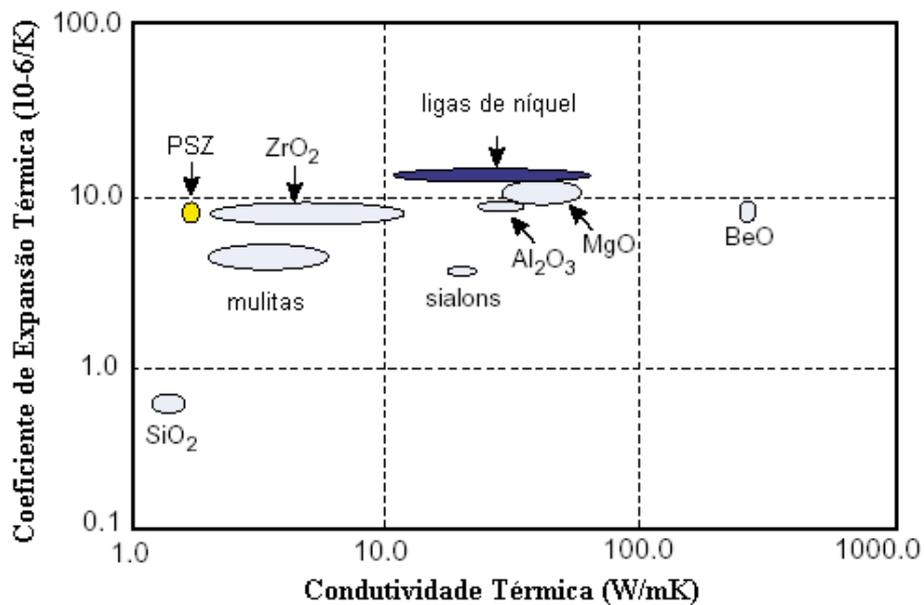


FIGURA 2.25 - Condutividade térmica x coeficiente de expansão térmica.
 FONTE: adaptada de [16].

TABELA 2.3 - Camadas de um TBC.

Camada	Características
TBC (ZrO ₂ com 6 a 8% em peso de Y ₂ O ₃)	<ul style="list-style-type: none"> - Tetragonal metaestável - Grãos colunares - Crescimento com o eixo c paralelo à superfície - Baixa condutividade térmica: 1,5 a 1,9 W/mK - Relativamente alto coef. exp. térmica: $\alpha_T=5\sim 10\cdot 10^{-6}K^{-1}$ - Boa resistência à erosão - Excelente resistência química - Ponto de fusão: 2730 °C - Tenacidade à fratura (a 21 °C): 15 a 18 MPa.m^{1/2}
TGO (Al ₂ O ₃)	<ul style="list-style-type: none"> - Camada de óxido termicamente crescida - Inibe o transporte de oxigênio - Faz a ligação química entre a cerâmica e o metal - $\alpha_T=8,6\cdot 10^{-6}K^{-1}$
MCrAlY (Ni, 31%Cr, 11%Al, 6,5%Y)	<ul style="list-style-type: none"> - Camada intermediária ou de ligação - $\alpha_T=11$ a $13\cdot 10^{-6}K^{-1}$
Substrato (superliga a base de Níquel, monocristalina)	<ul style="list-style-type: none"> - Ponto de fusão: 1330 °C - $\alpha_T=16\cdot 10^{-6}K^{-1}$ - Tenacidade à fratura (a 21 °C): 35 MPa.m^{1/2}

FONTE: adaptada de [53, 54].

A zircônia parcialmente estabilizada com ítria é o material mais utilizado pela indústria. No entanto, apresenta uma série de deficiências que limitam o aprimoramento dos TBC. Um dos problemas é a falta de estabilidade de fase em temperaturas altas. Em

adição, apesar de ter uma condutividade térmica baixa, é desejável um material cerâmico com condutividade térmica ainda menor [4].

Durante a operação em serviço, o revestimento cerâmico sinteriza e sofre contração volumétrica progressivamente. A condutividade térmica aumenta, assim como a sensibilidade ao choque térmico. Portanto, são requeridos materiais que apresentem propriedades superiores às da zircônia parcialmente estabilizada com ítria. Também deve ser levado em consideração os coeficientes de dilatação térmica do revestimento cerâmico, do TGO, da camada de ligação e do substrato metálico [4].

2.12 A Zircônia

A zircônia pura, na pressão ambiente é polimórfica, apresentando uma estrutura cúbica (c) em temperaturas altas ($>2370^{\circ}\text{C}$), uma estrutura tetragonal (t) nas temperaturas intermediárias ($1200 - 2370^{\circ}\text{C}$) e simetria monoclinica (m) em temperaturas baixas ($<950^{\circ}\text{C}$). A Figura 2.26 apresenta representações esquemáticas das três fases polimórficas da zircônia cristalina.

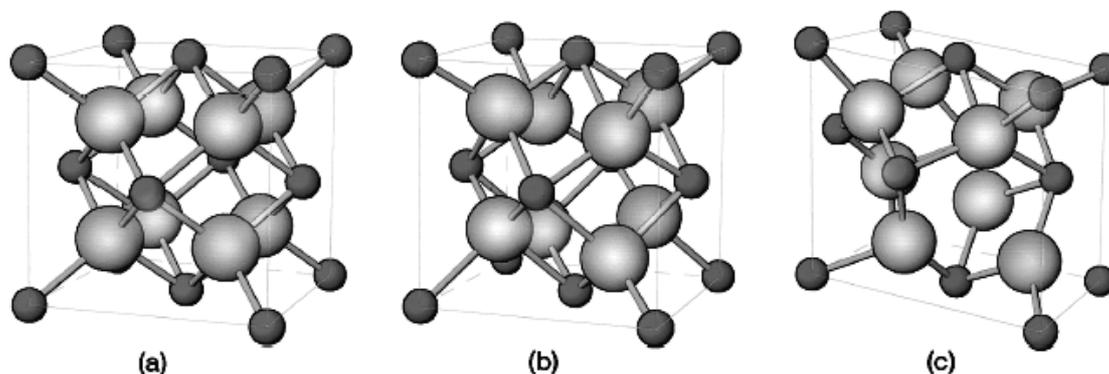


FIGURA 2.26 - Representações esquemáticas das três fases da zircônia cristalina: (a) cúbica, (b) tetragonal, (c) monoclinica.

FONTE: [55].

A transformação de fase que altera a estrutura cristalina da zircônia de tetragonal para monoclinica é acompanhada de uma expansão volumétrica de 4% a 7% durante o resfriamento. O não acomodamento das tensões geradas pela expansão volumétrica gera muitas microtrincas, o que resulta em uma grande diminuição da resistência mecânica das cerâmicas fabricadas apenas com zircônia.

A zircônia tem outras propriedades físicas e químicas intrínsecas de grande interesse tecnológico incluindo dureza, resistência ao desgaste, baixo coeficiente de atrito, módulo de elasticidade, inércia química, condutividade iônica, propriedades elétricas, propriedades térmicas e alto ponto de fusão que a torna atrativa como material de engenharia [55]. Houve um grande impulso na aplicação industrial da zircônia ao se descobrir que a transformação de fase tetragonal para monoclinica pode ser controlada.

As cerâmicas à base de zircônia têm várias características que as tornam semelhantes aos aços como, por exemplo, coeficiente de expansão térmica e módulo de elasticidade. Além disto, como para o ferro, a zircônia possui várias formas alotrópicas

e pode ser estabilizada para adquirir uma variedade de microestruturas e propriedades. E, mais notável, ambos os sistemas apresentam transformação martensítica em temperaturas relativamente baixas [56]. Assim como a transformação martensítica no aço, a transformação de fase tetragonal para monoclinica na zircônia pode ser usada para modificar a resistência mecânica e a tenacidade à fratura através de ajustes na composição química e de controle cuidadoso da microestrutura.

O principal objetivo na obtenção de qualquer cerâmica resistente mecanicamente por transformação (*Transformation-Toughened Ceramics* - TTC), e particularmente no caso das cerâmicas à base de zircônia, é a produção e retenção de uma fase metaestável t-ZrO₂, na temperatura ambiente e que se transforme em m-ZrO₂ apenas sob a influência de aplicação de tensões externas [55, 57]. O controle da composição química (geralmente com cátions aliovalentes) e o tratamento térmico produzem uma microestrutura de fase t que dificulta a ocorrência de transformação martensítica durante o resfriamento na temperatura ambiente.

Para aplicação em engenharia é necessário que a zircônia esteja estabilizada ou parcialmente estabilizada. O termo “estabilizada” originalmente referia-se à estabilização parcial da fase cúbica. Sendo assim, a zircônia parcialmente estabilizada (*Partially Stabilized Zirconia* - PSZ) contém outras fases. Adições de dopantes são feitas para estabilizar a fase cúbica mantendo precipitados dispersos na forma de partículas de fase tetragonal. Além dos estabilizantes mais comumente utilizados (Ca, Mg, Ce e Y), virtualmente todos os íons de terras raras formam solução sólida com a zircônia. A Tabela 2.4 apresenta propriedades físicas e a Tabela 2.5 propriedades mecânicas de algumas cerâmicas à base de zircônia [55].

TABELA 2.4 - Propriedades físicas de algumas cerâmicas de zircônias .

Propriedade	Mg-PSZ	Y-PSZ	Y-TZP
Massa específica (g/cm ³)	5,9	6,05	6,1
Coef. expansão térmica 0-1000°C (x10 ⁻⁶ /K)	6,8	10,23	10,6
Condutividade térmica (W/mK)	1-2	1-2	1-2
Difusividade térmica (mm ² /s)	1,14*	1,04**	1,19***

*3,0% em peso de MgO, **8,6% em peso de Y₂O₃, ***2,4% em peso de Y₂O₃.

Obs.: PSZ - zircônia parcialmente estabilizada, TZP - zircônia tetragonal policristalina.

FONTE: Adaptada de [58].

TABELA 2.5 - Propriedades mecânicas de algumas cerâmicas de zircônias.

Propriedade	Mg-PSZ	Ca-PSZ	Y-PSZ	Y-TZP	Ce-TZP
% em peso estabilizante	2,5-3,6	3,0-4,5	5-10	2-3	2-3
Dureza (GPa)	10-14	14-17	8-12	10-12	7-10
Módulo de Young (GPa)	170-210	200-220	180-220	140-200	140-200
Resistência ao dobramento (MPa)	440-720	400-650	650-1000	800-1300	500-800
Tenacidade à fratura (MPa.m ^{1/2})	6-20	6-12	6-8	6-15	6-30

FONTE: adaptada de [58].

A Tabela 2.6 apresenta a influência de vários aditivos nos parâmetros de rede de cerâmicas de zircônia e os respectivos números das fichas JPDF [59]. O valor do parâmetro de rede (a) da fase cúbica é muito similar aos valores (a) e (c) da fase tetragonal. Conseqüentemente, é difícil quantificar diferenças entre zircônia cúbica e tetragonal por difração de raios X, quando as duas fases estão presentes. Em particular, a pequena diferença angular entre os picos de difração (111)_c e (111)_t leva à sobreposição, tornando necessária a análise em ângulos de difração maiores. Os picos (400)_t e (004)_t podem ser resolvidos separadamente, mas picos de alto ângulo, são fracos e alargados fazendo com que o resultado da análise quantitativa seja não confiável [58].

TABELA 2.6 - Formas polimórficas da zircônia.

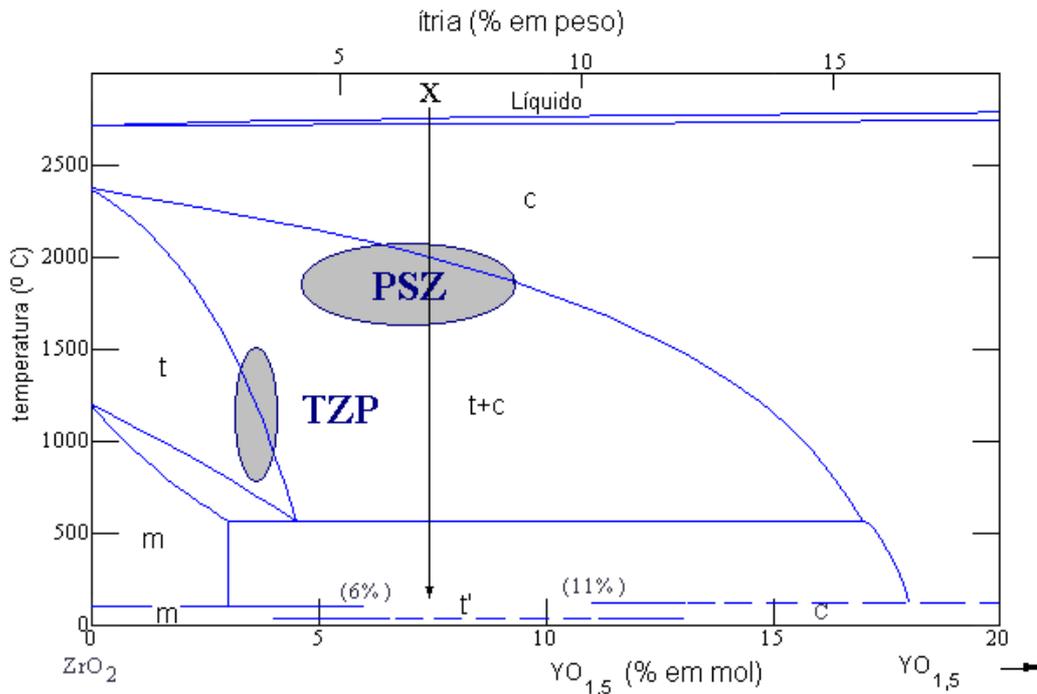
Material	a (nm)	b (nm)	c (nm)	Fichas JPDF
Monoclínica (pura)	0,51507	0,52031	0,53154	
Monoclínica (pura)	0,51698	0,52328	0,53418	13-307 e
Monoclínica (pura)	0,5174	0,5226	0,5308	36-420
Tetragonal (2Y*)	0,5095		0,5180	14-534,
Tetragonal (3Y*)	0,5096		0,5180	17-923 e
Tetragonal (5Y*)	0,5116		0,5157	24-1164
Tetragonal (12,2Ce*)	0,5125		0,5220	
Cúbica (9,4Mg)	0,5080			7-337
Cúbica (8,4 Ca)	0,5132			27-997 e
Cúbica (5Y)	0,5130			30-1468
Ortorrômbica(Mg-PSZ)	0,5088	0,5071	0,5184	34-1084

*% em mol de (YO_{1,5})

FONTE: adaptada de [58].

2.12.1 Zircônias Dopadas com Ítria

Sendo as zircônias estabilizadas com ítria as cerâmicas mais utilizadas nos TBC depositados tanto por EB-PVD quanto por PS, torna-se necessário um melhor entendimento desse sistema. A principal característica do diagrama binário zircônia-ítria é a grande área da fase tetragonal que, até quase 5% em mol de YO_{1,5} está em solução sólida. Isto, em conjunção com a baixa temperatura de transformação eutetóide (~520°C), possibilita obter a zircônia totalmente tetragonal ou zircônia tetragonal policristalina (*Tetragonal Zirconia Polycrystals* - TZP), constituída de grãos monofásicos tetragonais, em temperaturas de sinterização relativamente baixas (1400 - 1550 °C). Para estas temperaturas é possível um controle da taxa de crescimento dos grãos durante a sinterização (Figura 2.27) [58].



Em que: c - cúbica, t - tetragonal, m - monoclinica.

FIGURA 2.27 - Parte do diagrama de equilíbrio de fases do sistema $ZrO_2 - YO_{1,5}$.
 FONTE: adaptada de [60].

O diagrama de equilíbrio de fases do sistema zircônia-íttria também apresenta um largo campo de mistura de fases t + c, permitindo a obtenção de Zircônia Parcialmente Estabilizada (PSZ).

Sob resfriamento lento a partir da temperatura de sinterização e posterior envelhecimento, irão ocorrer reações difusionais que levam à formação de precipitados tetragonais metaestáveis em uma matriz cúbica. A morfologia desses precipitados irá depender da temperatura e do tempo de envelhecimento. No entanto, se for utilizada uma taxa de resfriamento elevada a partir da temperatura de sinterização, irá ocorrer uma transformação independente de mecanismos de difusão, formando um outro tipo de fase tetragonal, que tem uma relação entre os parâmetros de rede c/a menor que da fase tetragonal normal [58].

Na faixa de 6 a 11% em mol de $YO_{1,5}$, amostras sinterizadas entre $1700^{\circ}C$ e $2200^{\circ}C$ e resfriadas rapidamente serão tetragonais na temperatura ambiente. Resfriamentos lentos resultam, inicialmente, na separação das fases cúbica e tetragonal e, a seguir, a fase tetragonal transforma em monoclinica em temperaturas baixas [60].

Esta fase tetragonal estável na temperatura ambiente é denominada tetragonal metaestável de alto teor de ítria (t'). Diferentemente da tetragonal de baixa ítria, é estável com relação à transformação para a fase monoclinica mesmo sob aplicação de tensões. O surgimento dessa fase ocorre porque, durante o processo de têmpera, o ajuste em composição requerido para o desenvolvimento das quantidades de equilíbrio para a

obtenção das fases t de baixa ítria e c de alta ítria é impedido. A t' forma-se por transformações independentes de mecanismos de difusão a partir da fase cúbica durante o resfriamento [56, 61].

A Figura 2.27 evidencia também que cerâmicas de Y-PSZ podem ser obtidas para uma larga faixa de composição (6 a 11 % em mol de $YO_{1,5}$). As cerâmicas de Y-TZP são obtidas para composições em torno de 4% em mol de $YO_{1,5}$.

O diagrama de equilíbrio de fases do sistema $ZrO_2 - YO_{1,5}$ (Figura 2.27) inclui tanto as fases em equilíbrio, quanto as fases de rápido resfriamento da região de líquido para o campo cúbico. As fases de rápido resfriamento são indicadas por barras na parte inferior do diagrama. Um X marcado na região de líquido representa a composição típica utilizada na obtenção de TBC ($ZrO_2 - 8\%$ em mol de $YO_{1,5}$, aproximadamente 7,4% em peso). Durante a obtenção de revestimentos, tanto por PS quanto por EB-PVD, o material resfria rapidamente. O processo de resfriamento é indicado pela linha vertical. Essa linha intercepta a barra horizontal que corresponde à fase t', que é a fase de menor energia livre para uma transformação sem difusão ou com difusão desprezível [61].

2.12.2 A Transformação Tetragonal → Monoclínica

A fase t' é referida muitas vezes como a t não transformável por não passar pela transformação martensítica $t \rightarrow m$ e, portanto, não contribuindo para o aumento da tenacidade à fratura da cerâmica. Isto é uma descrição incompleta, pois a fase t' é metaestável e apresenta a transformação para o equilíbrio c e t após envelhecimento de longa duração [58].

A tenacidade à fratura de um material multifásico frágil, K_{Ic} , pode ser descrita por uma relação da forma:

$$K_{Ic} = K_0 + \Delta K_c \quad (2.17)$$

em que:

K_0 – tenacidade da matriz e

ΔK_c – contribuição dos diversos mecanismos de aumento de tenacidade.

Em cerâmicas contendo uma distribuição apreciável de fase metaestável t, a transformação induzida por tensão $t \rightarrow m$ no campo de tensões de uma trinca potencialmente danosa, proporciona um aumento da tenacidade através de mecanismos associados à acomodação de forma durante a transformação. A mudança de volume associada à transformação cria um campo de tensões compressivas em torno da ponta da trinca que se opõe à sua propagação (aumento de tenacidade devido à transformação - $\Delta K_{CT} \approx 15 \text{ MPa.m}^{1/2}$). Contribuições adicionais ao aumento da tenacidade provêm de microtrincas associadas com as tensões de acomodação de forma da transformação ($\Delta K_{CM} \approx 2-6 \text{ MPa.m}^{1/2}$) e da deflexão da trinca pela zona de transformação à frente da trinca ($\Delta K_{CD} \approx 2-4 \text{ MPa.m}^{1/2}$). A contribuição de cada mecanismo depende da escala, morfologia, dispersão e fração volumétrica da fase t [55, 62 e 63].

Para que os mecanismos de aumento de tenacidade à fratura por transformação entrem em ação, a cerâmica tem de conter a fase t em um estado tal, que possa ser induzida a transformar, geralmente pela aplicação de tensão que contenha um componente cisalhante.

A estabilização termodinâmica da fase t em ligas de ZrO₂ envolve considerações de energia superficial e sujeição da matriz. A estabilização da t-ZrO₂ pode ser obtida pela adição de óxidos divalentes de baixa solubilidade como o MgO, o CaO ou combinação dos dois, que produzem um sistema de ZrO₂ bifásico, podendo ser melhorado através da adição de dopantes de alta solubilidade como, por exemplo, a adição de 2 a 8 % em mol de YO_{1,5} ou 12 a 20 % em mol de CeO₂ [55, 62 e 63].

A valência e a concentração determinam o número de vacâncias de oxigênio criadas pela formação da solução sólida substitucional [64].

A fase t-ZrO₂ geralmente pode ser estabilizada contra a distorção para a fase monoclinica por dopantes que: induzem a criação de vacâncias de oxigênio e são geralmente trivalentes, exemplos Gd³⁺, Fe³⁺ e Y³⁺; são maiores ou menores em relação aos cátions de zircônio, exemplos Ti⁴⁺, Ge⁴⁺ e Ce⁴⁺; ou resultam em combinações que equilibram as cargas eletrônicas, como o YNbO₄ e o YTaO₄. No entanto, os dopantes mais comuns são Y₂O₃, CeO₂ e alguns óxidos de terras raras [55, 65, 66].

As microestruturas de cerâmicas Y-PSZ e Y-TZP são complexas devido à presença de duas formas tetragonais: t e t'. A fase t possui menor teor de soluto e pode ser transformada por tensão. A fase t' tem maior teor de soluto e precisa ser decomposta na fase totalmente estabilizada c-ZrO₂ mais a fase metaestável t-ZrO₂ antes da transformação t→m, que aumenta a tenacidade à fratura.

A partir de resultados de diversos outros pesquisadores, Kim [67] desenvolveu equações empíricas para os parâmetros de rede, a e c, de zircônias tetragonais em solução sólida na temperatura ambiente. Estas equações levam em consideração as diferenças entre raio iônico, valência dos cátions e percentagem em mol do soluto (Equações 2.18 e 2.19). A Figura 2.28 apresenta o resultados destas equações para diversos dopantes.

$$a = [0,5086 + \sum_k (0,0255\Delta r_k + 0,00015\Delta Z_k)m_k]nm; \quad (2.18)$$

$$c = [0,5189 + \sum_k (0,0213\Delta r_k + 0,00064\Delta Z_k)m_k]nm; \quad (2.19)$$

em que:

$\Delta r_k = r_k - r_{Zr}^{4+}$: diferença entre os raios iônicos do cátion dopante e do zircônio;

$\Delta Z_k = Z_k - 4$: diferença entre as valências do cátion dopante e do zircônio;

m_k = percentagem em mol do soluto k na forma Mo_x, x= Z_k/2;

Raios iônicos na coordenação 8:

Zr⁴⁺ = 0,084nm

Ce⁴⁺ = 0,097nm

Ta⁵⁺ = Nb⁵⁺ = 0,074nm

$$\text{Hf}^{4+} = 0,083\text{nm}$$

$$\text{Y}^{3+} = 0,1019$$

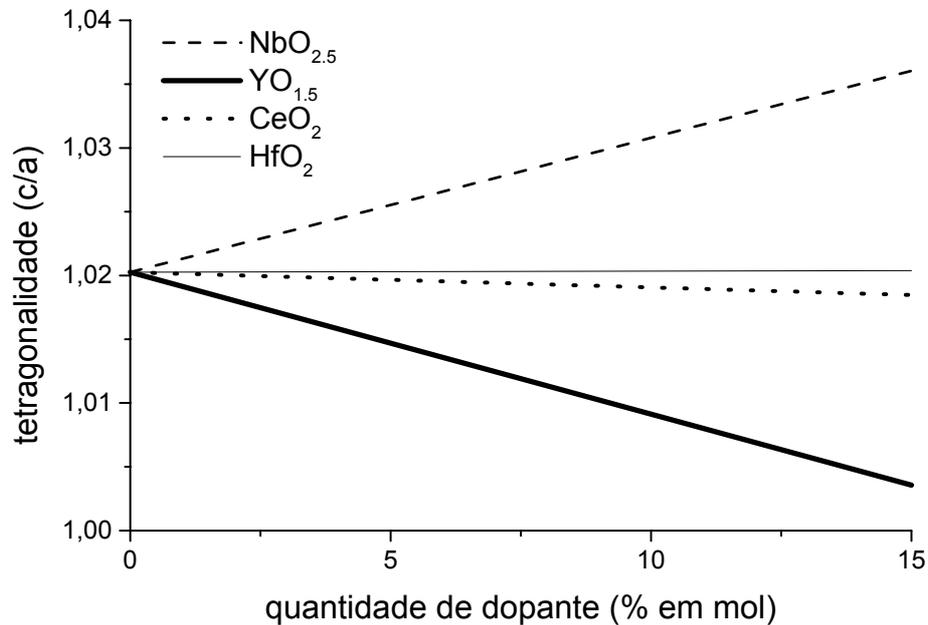


FIGURA 2.28 - Efeito dos óxidos metálicos dopantes na tetragonalidade.

FONTE: adaptada de [67].

Deve-se ressaltar que as soluções sólidas t-ZrO₂ começam a ficar instáveis à medida que a tetragonalidade, definida como a relação entre os eixos “c” e “a” da célula unitária da zircônia tetragonal, ultrapassa 1,020, relação correspondente à razão c/b da m-ZrO₂ à temperatura ambiente [67]. Lee [68] estima que o limite de composição para obtenção de TZP estáveis no sistema ZrO₂-Y₂O₃-Nb₂O₅ seja pouco inferior a 20% em mol de YNbO₄ a 1400°C. Utilizando as equações 5.2 e 5.3 para essa cerâmica (8% de YO_{1.5} e 12 % de NbO_{2.5} em mol) obtém-se uma relação c/a = 1,024, ou seja, próximo ao limite sugerido por Kim.

Por outro lado, estas soluções sólidas começam a estabilizar à medida que a tetragonalidade decresce para a unidade, a qual corresponde à c-ZrO₂. Estas relações permitem classificar os óxidos em estabilizantes (redutores da tetragonalidade) ou destabilizadores (acrécimo da tetragonalidade) para a fase t-ZrO₂ na temperatura ambiente [67].

A transformabilidade (Figura 2.29), temperatura na qual ocorre a transformação tetragonal para monoclinica - M_s, e a tenacidade à fratura (Figura 2.30) das zircônias dopadas aumentam linearmente com o acréscimo da tetragonalidade.

A adição de uma pequena quantidade de Ta₂O₅ ou Nb₂O₅ na t-ZrO₂ no sistema ZrO₂ - Y₂O₃, a qual está relacionada com o aumento da tetragonalidade da t-ZrO₂, pode aumentar a tenacidade à fratura dessas cerâmicas [64, 66, 67, 68, 69, 70, 71].

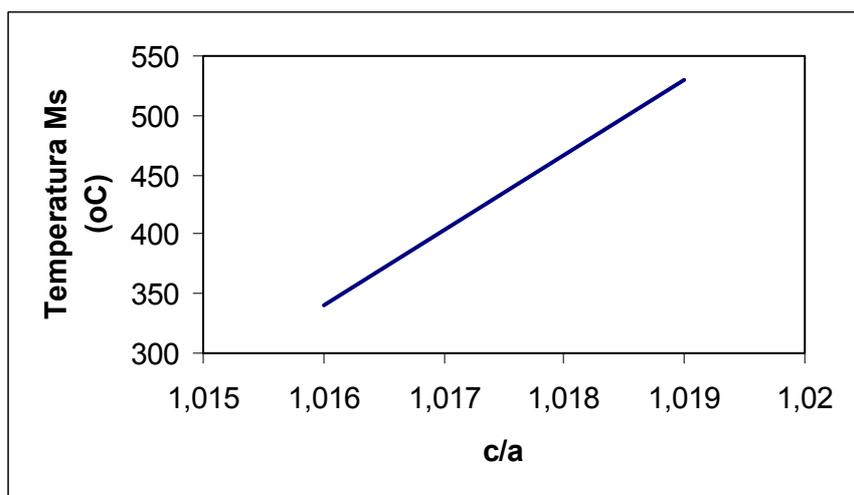


FIGURA 2.29 - Transformabilidade de zircônias em função da tetragonalidade.
FONTE: adaptada de [67].

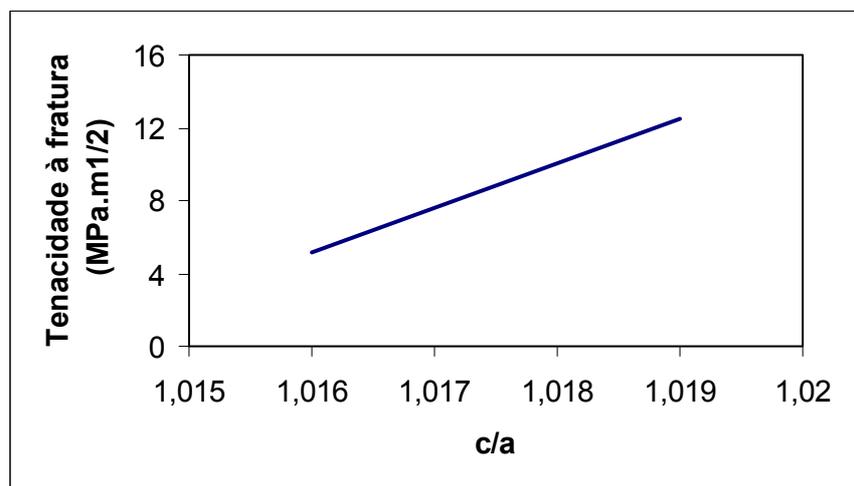


FIGURA 2.30 - Tenacidade à fratura de zircônias em função da tetragonalidade.
FONTE: adaptada de [67].

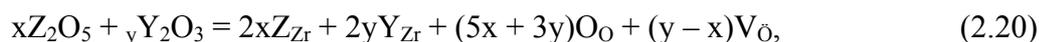
2.12.3 Zircônias Co-dopadas

Nos últimos anos, as pesquisas em novos materiais levaram à descoberta de candidatos promissores para aplicações como TBC. Esses materiais devem possuir estabilidade de fases, alto ponto de fusão e baixa condutividade térmica. Fatores como as diferenças na massa atômica, raios dos átomos da matriz e dos elementos substitucionais, número de defeitos e complexidade da estrutura cristalina têm influência tanto na condutividade térmica, quanto nas propriedades mecânicas destes materiais [72].

Quando um óxido trivalente, por exemplo, Y_2O_3 , é adicionado ao ZrO_2 como estabilizador, uma certa quantidade de vacâncias de íons de oxigênio e solutos carregados negativamente é introduzida na rede cristalina da ZrO_2 para que ocorra o balanço nas cargas de valências. A adição dos óxidos pentavalentes no ZrO_2

estabilizado irá afetar a estrutura original dos defeitos e, em consequência, as propriedades da cerâmica. A tântala (Ta_2O_5) diminui a estabilidade da fase tetragonal e as propriedades elétricas e a nióbia (Nb_2O_5) diminui a concentração e mobilidade das vacâncias de oxigênio; conseqüentemente, a resistividade aumenta, assim como a probabilidade de defeitos associados [73]. Além disto, com a adição destes óxidos pentavalentes no sistema binário ítria-zircônia ocorre a supressão da formação de vacâncias de íons de oxigênio devido à substituição de Zr^{4+} por Ta^{5+} ou Nb^{5+} .

Os defeitos químicos devido à co-dopagem podem ser quantificados pela Equação 2.20 [74]:



em que:

- x, y: frações molares;
- Z = Ta ou Nb;
- V_O : vacância de oxigênio e
- O_O : átomos de oxigênio.

Pela Equação 2.20 verifica-se que, quando os dopantes Y e Nb ou Ta são adicionados em quantidades iguais ($x = y$), é possível produzir uma solução sólida sem vacâncias de oxigênio. Alternativamente, regulando a adição dos dois óxidos é possível controlar as concentrações de vacâncias de oxigênio e de defeitos substitucionais independentemente uns dos outros, levando à obtenção de zircônias que contenham ambos os tipos de defeitos e que apresente menor condutividade térmica que a zircônia dopada com ítria [74].

Pelo diagrama de equilíbrio de fases binário do sistema nióbia-zircônia apresentado na Figura 2.31, verifica-se que a solubilidade da nióbia na zircônia alcança quase 10% em mol de Nb_2O_5 (20% em peso), o que permitiria a obtenção de soluções sólidas de alto ponto de fusão nesta faixa de composição, aplicáveis em TBC. A co-dopagem com ítria tende a aumentar a solubilidade da nióbia na fase tetragonal além desse limite [74], através do aumento do campo da solução sólida rica em zircônia no diagrama de equilíbrio de fases.

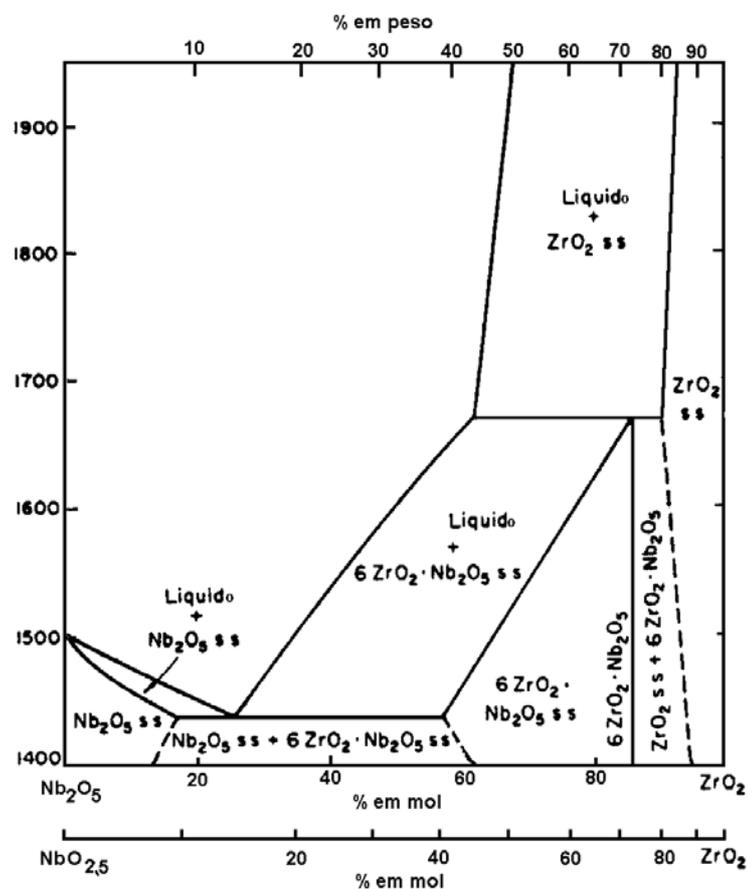


FIGURA 2.31 - Diagrama de equilíbrio de fases binário do sistema nióbia-zircônia.
 FONTE: adaptada de [75].

O efeito de dopagem obtido por óxidos pentavalentes (tântalo e nióbia) na redução da condutividade térmica das zircônias não está ainda bem estudado. Os óxidos de nióbio e de tântalo têm raios catódicos, para valência +5, aproximadamente iguais ($\sim 0,68 \text{ \AA}$), sendo que a massa atômica do tântalo (180.9g) é o dobro da massa atômica do nióbio (92.9g). Em comparação, o raio iônico do Zr^{4+} é de $0,79 \text{ \AA}$ e a massa atômica é de 91.2g. Medidas de condutividade iônica indicam que tanto o nióbio quanto o tântalo entram na estrutura da zircônia como íons substitucionais, eliminando as vacâncias de oxigênio geradas pela dopagem de ítria na proporção da concentração. Os defeitos gerados por estes dois dopantes são idênticos e ambos poderiam ser utilizados na redução da condutividade térmica através do espalhamento dos fônons pela diferença de raio iônico e de ligação química [74].

A zircônia estabilizada com 6 a 8 % em mol de $\text{YO}_{1,5}$ comercialmente utilizada é empregada na forma tetragonal metaestável. No entanto, ela tende a retornar à configuração mais estável termodinamicamente, que é uma mistura de fase tetragonal com baixa concentração de ítria e de fase cúbica de alta concentração de ítria. Durante o resfriamento a fase tetragonal pobre em ítria pode se transformar em monoclinica com conseqüências deletérias. Portanto, além de possuírem condutividade térmica baixa, as

cerâmicas co-dopadas poderiam apresentar uma resistência à degradação por transformação de fase maior [74].

2.12.4 A Zircônia nos TBC

Os TBC que trabalham em temperaturas superiores a 1000°C são produzidos a partir de zircônias estabilizadas com ítria, cálcia, magnésia, e céria, entre outros óxidos dopantes. Os revestimentos mais duráveis são aqueles obtidos com zircônias estabilizadas com 6 a 8 % em peso de ítria (PSZ) [16, 17, 18]. Por exemplo, a influência do conteúdo de ítria na vida útil em ciclos térmicos oxidantes para revestimentos de cerâmicas de zircônia obtidos por PS é apresentado na Figura 2.32.

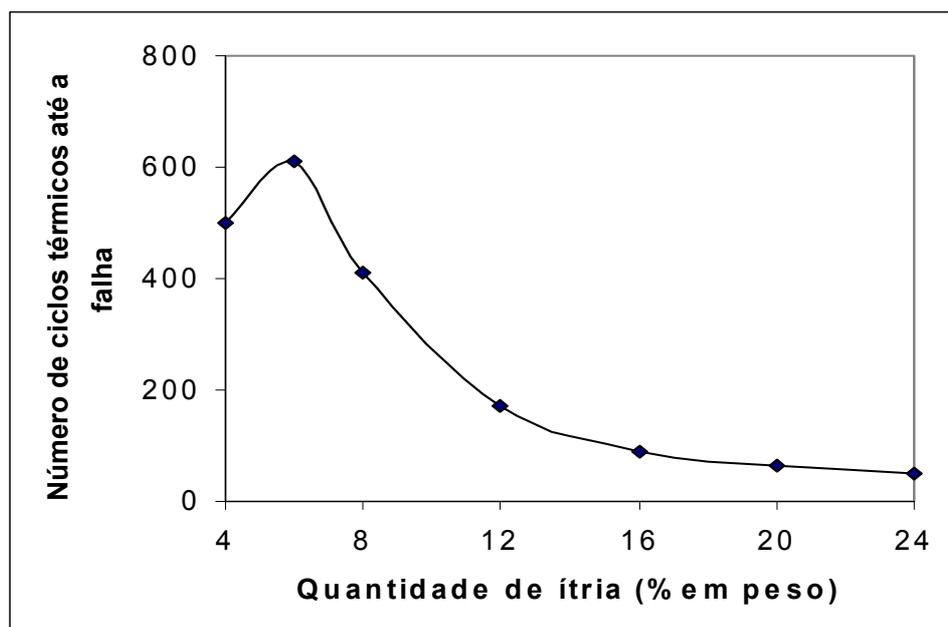


FIGURA 2.32 - Influência do conteúdo de ítria na vida útil em ciclos térmicos oxidantes para revestimentos de zircônia obtidos por PS.

FONTE: adaptada de [76].

A fase t' como depositada é estável quando submetida a tensões externas como, por exemplo, quando moída. Isto ocorre porque essa fase só pode ser transformada se o teor de ítria for reduzido por processos de separação de fase controlados por difusão a temperaturas superiores a 500°C . A moagem sozinha não pode causar a difusão necessária. Diferentemente, a fase tetragonal transformável metaestável t , que é observada para composições de baixa ítria, transforma-se martensiticamente (sem difusão) para a fase monoclinica de equilíbrio pela energia mecânica fornecida pela moagem [61].

Portanto, o modelo de aumento de tenacidade por transformação induzida por tensão, que é utilizado para explicar a alta tenacidade à fratura de zircônias de baixo teor de ítria e 100% tetragonal (TZP), não pode ser usado para composições ricas em ítria onde a fase tetragonal não transforma quando submetida a tensões [61].

Na faixa de 6 a 8 % em peso de Y_2O_3 , muitos autores observam uma estrutura cúbica que permanece durante a operação do componente em temperaturas da ordem de $1000^\circ C$. Este resultado é inesperado e está em contradição com os atuais conhecimentos do diagrama de fase $ZrO_2 - Y_2O_3$. Sob rápido resfriamento, a zircônia parcialmente estabilizada com ítria, forma espontaneamente a fase não transformável t' , que deriva da solução sólida c [77]. Portanto, o revestimento cerâmico obtido por EB-PVD é constituído unicamente pela fase tetragonal metaestável (t'), como esperado, quando se toma um caminho fora do equilíbrio no diagrama de fase zircônia-ítria, após deposição em substratos com temperaturas superiores a $850^\circ C$ [7].

Essa tetragonalidade não é fácil de ser identificada por difração de raios X, porque os grãos t' apresentam uma forte textura cristalográfica, com o plano (100) paralelo à interface cerâmica/metal [77]. Ou seja, os grãos colunares estão orientados com o parâmetro de rede “a” perpendicular à superfície e o parâmetro “c” paralelo à superfície [22].

A fase t' é a mais efetiva para aumento de durabilidade dos TBC com excelente resistência à flexão, alta energia de propagação de trinca, alta tenacidade à fratura e alta tolerância a choques térmicos (Figura 2.32) [7]. Mesmo sendo metaestável, pode resistir a repetidos ciclos térmicos de até $1100^\circ C$, sem decomposição para as fases de equilíbrio tetragonal e cúbica, quando utilizadas como TBC em palhetas de turbina [78].

A zircônia monoclinica, se estiver presente no depósito, é fácil de ser identificada por análise de raios X. Os picos mais intensos da fase monoclinica podem ser detectados a $2\theta = 28,2^\circ$ e a $2\theta = 31,5^\circ$. An e colaboradores, ressaltam que a quantidade da fase monoclinica no depósito é insignificante [61, 79].

As quantidades relativas das fases m , t' e c influenciam nas propriedades térmicas e mecânicas, por isto, é importante determinar os volumes. Para uma amostra policristalina e distribuição aleatória dos grãos de zircônia, (a forte textura dos revestimentos por EB-PVD faz com que resultados quantitativos tenham baixa precisão [7]) as frações molares de m , c e t' em uma mistura são dadas por [61, 79]:

$$\frac{M_m}{M_{c,t'}} = 0,82 \frac{I_{m(11\bar{1})} + I_{m(111)}}{I_{c,t'(111)}}, \quad (2.21)$$

$$\frac{M_c}{M_t} = 0,88 \frac{I_{c(400)}}{I_{t'(400)} + I_{t'(004)}}, \quad (2.22)$$

em que:

I_m, I_c e I_t' = intensidades integradas dos picos de difração das diversas fases.

Se a fase cúbica estiver presente em uma cerâmica à base de zircônia, aparecerá um pico adicional entre os picos $t'(002)$ e $t'(200)$, resultando em um alargamento do pico $t'(200)$. Aparecerão também picos adicionais à esquerda do pico $t'(111)$ e do lado direito do pico $t'(220)$, assim como um pico adicional entre os picos $t'(004)$ e $t'(400)$ [22].

Em amostras de zircônia tetragonal, com orientação cristalográfica aleatória, tanto os picos (002) e (200) quanto os (004) e (400) são muito próximos, o que torna difícil separação em difratogramas de raios X. Czech e colaboradores [22] observam em TBC por EB-PVD, ou seja, zircônia tetragonal com alta orientação cristalográfica, apenas os picos (200) e (400). Não é observada a separação destes picos, embora se tenham utilizados equipamentos de difração de raios X de alta resolução [22].

2.12.5 Condutividade Térmica de Revestimentos à Base de Zircônia

A condutividade térmica de revestimentos à base de zircônia depende da condutividade intrínseca da cerâmica compacta, que está relacionada com a composição, e da estrutura e arquitetura estrutural dos poros, ou seja, da fração volumétrica dos poros, geometria e distribuição. Conseqüentemente, a redução da condutividade térmica de camadas cerâmicas pode ser obtida pela escolha da composição química e microestrutura do revestimento [2].

Revestimentos cerâmicos obtidos por PS, até o presente, apresentam condutividade térmica menor (0,8 a 1,1 W/mK) que os revestimentos obtidos por EB-PVD (1,5 a 1,9 W/mK), que têm menor condutividade térmica que a cerâmica compacta (Y – PSZ; 2,2 a 2,9 W/mK), devido à microestrutura desenvolvida em cada caso.

Os TBC obtidos por PS exibem uma rede de microtrincas, orientada paralelamente à superfície do revestimento, que corresponde às fracas ligações entre as gotículas solidificadas e aderidas e uma segunda rede, orientada perpendicularmente ao revestimento, resultante de microtrincas que surgem durante o resfriamento das gotículas. As microtrincas paralelas à superfície são particularmente efetivas na redução da condutividade térmica, uma vez que as interfaces formadas pelas trincas são perpendiculares ao fluxo de calor. Em adição, microporosidades esféricas dispersas também reduzem a condutividade térmica [2 e 80].

Para os TBC obtidos por EB-PVD, a condutividade térmica reflete uma configuração microestrutural diferente. As porosidades finas intracolunares contribuem para a redução da condutividade térmica em comparação com a cerâmica compacta, mas é menos efetiva que nos revestimentos obtidos por PS, pelo fato da orientação ser alinhada perpendicularmente à superfície do revestimento, isto é, paralelamente à direção do fluxo de calor [2].

Pela comparação dessas microestruturas fica evidente a importância no controle da condutividade térmica dos TBC, particularmente o efeito benéfico que pode ser conseguido através da introdução deliberada de defeitos microestruturais como poros, vazios, microtrincas e barreiras planares (estruturas “laminadas”), como as que resultam naturalmente do processo por PS [2]. No entanto, esta redução tende a não ser duradoura, porque o TBC pode ser sinterizado durante a operação a temperaturas da ordem de 1000°C, levando à eliminação destes defeitos microestruturais [5].

A Equação 2.23 relaciona o efeito da porosidade na redução da condutividade térmica. Este modelo é válido para uma estrutura bifásica com uma fase sólida contínua e porosidades homoganeamente distribuídas [81].

$$k = k_{\text{sólido}} V_{\text{sólido}}^{3/2} + k_{\text{poro}} V_{\text{poro}}^{1/4} \quad (2.23)$$

em que:

$k_{\text{sólido}}$: condutividade da zircônia tetragonal densa;

$k_{\text{poro}} = 0,0258 \text{ W/mK}$ (condutividade térmica do nitrogênio) e

V : fração volumétrica.

Materiais densos à base de zircônia apresentam baixa condutividade térmica. A introdução de estabilizantes, requeridos para eliminar os efeitos danosos da transformação de fase tetragonal para monoclinica, nas temperaturas típicas de serviço, é acompanhada pela incorporação de uma quantidade substancial de vacâncias que são fontes eficientes de espalhamento de fônons (o fônon é o quantum de energia vibracional da rede), o que leva a uma redução adicional da condutividade térmica [2].

A eficiência dos defeitos pontuais em reduzir a condutividade térmica em um reticulado cristalino vai depender da diferença de massa e de raio iônico entre os átomos dopantes e hospedeiros e também das ligações atômicas.

Quando os dopantes adicionados à zircônia são óxidos subtetravalentes (Y_2O_3 , CaO e MgO), os defeitos que mais influenciam são as vacâncias de oxigênio, que são criadas pelo balanço de carga. Os defeitos substitucionais no reticulado têm pequena influência. Quando os dopantes são óxidos tetravalentes (CeO_2), os íons de cério substitucionais são responsáveis pela redução da condutividade térmica da zircônia. Por isto, mais de 17% em peso de céria são requeridos para a obtenção da mesma redução em condutividade térmica que 4% em peso de ítria. Os defeitos substitucionais podem reduzir a condutividade térmica, da mesma forma que a incorporação de vacâncias de oxigênio, apesar de serem menos efetivos, levando-se em conta a quantidade de defeitos. A Tabela 2.7 relaciona os dopantes com os mecanismos associados à redução da condutividade térmica em cerâmicas à base de zircônia.

TABELA 2.7- Efeito dos óxidos metálicos dopantes na redução da condutividade térmica.

Dopantes	Efeitos
Subtetravalentes (Y_2O_3 , CaO , MgO)	- Criação de vacâncias de oxigênio (criadas para manter o balanço de carga); - O efeito dos cátions é secundário.
Tetravalentes (CeO_2)	- Íons de cério são os responsáveis pela redução da condutividade térmica.
Supertetravalentes (Ta_2O_5 , Nb_2O_5)	- Espalhamento dos fônons pelos íons devido à diferença de raios iônicos e ligações químicas.

FONTE: Adaptada de [74].

A condutividade térmica é uma função decrescente do conteúdo de dopantes, pelo menos para os relativamente baixos conteúdos de estabilizantes [2, 80]. A Figura

2.33 apresenta a influência do teor de ítria na condutividade térmica de cerâmicas à base de zircônia.

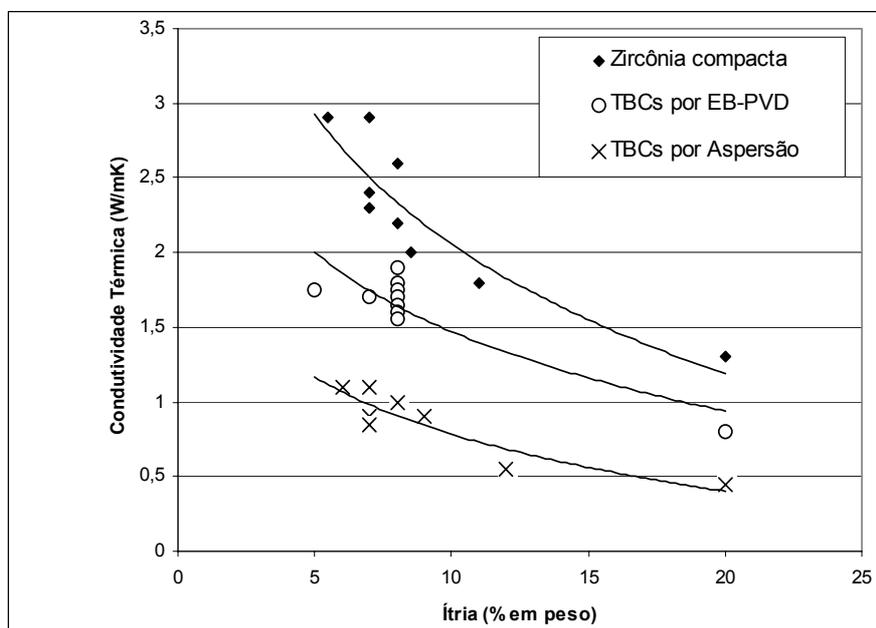


FIGURA 2.33 - Condutividade térmica de cerâmicas à base de zircônia e de revestimentos como forma de barreira térmica em função do conteúdo de ítria.

FONTE: adaptada de [80].

Em sólidos cristalinos, o calor é transferido por termomecanismos: elétrons, vibrações na rede e por radiação. Como as cerâmicas de zircônia são isolantes eletrônicos (a condutividade eletrônica em altas temperaturas ocorre por difusão de íons de oxigênio), a contribuição dos elétrons é desprezível na condutividade térmica total do sistema e, em consequência, a condução na zircônia é por vibração da rede (fônons) ou por radiação (fótons) [80].

A contribuição para a condutividade térmica da vibração da rede (k_p), sendo o quanta o fônons, é dada por:

$$k_p = \frac{1}{3} \int c_v \rho v \bar{l}_p \quad (2.24)$$

em que:

- c_v : calor específico;
- ρ : massa específica;
- v : velocidade do fônons e
- \bar{l}_p : caminho médio livre para os fônons espalhados.

A ítria diminui o caminho médio livre na zircônia pelo aumento da dispersão dos fônons. Esta ocorrência deve-se, provavelmente, à combinação do efeito de liga, campo de tensões locais e introdução de vacâncias na rede. Assim como na condução de

fônons, a zircônia é susceptível à condução por radiação (transporte de fótons a altas temperaturas). A PSZ normalmente utilizada em TBC começa a ficar significativamente transparente para a radiação térmica, em comprimentos de onda entre 0,3 e 5 μm . A 1250°C, 90% da radiação incidente está na faixa de 0,3 a 2,8 μm , fazendo com que 10% do fluxo de calor através da zircônia, nesta temperatura, sejam por radiação [80].

A contribuição devido à radiação pode ser escrita como:

$$k_r = \frac{16}{3} \sigma n_r^2 T^3 l_r, \quad (2.25)$$

em que:

k_r : condutividade térmica devido à radiação;

σ : constante de Stephen-Boltzmann;

n_r : índice de refração;

T : temperatura absoluta;

l_r : caminho livre médio para espalhamento dos fônons.

A condutividade total da zircônia é:

$$k_T = k_p + k_r \quad (2.26)$$

Para temperaturas inferiores a 1200°C, o transporte de fônons domina a condução térmica através da zircônia. À medida que a temperatura ultrapassa 1200°C, a radiação começa a ser mais significativa, o que poderá ser de grande importância para as futuras turbinas que trabalharão em temperaturas dessa ordem [80].

A redução da condutividade térmica intrínseca de um material pode ser obtida pela redução da capacidade calorífica específica, da velocidade dos fônons, do caminho médio livre dos fônons, da massa específica e/ou do índice de refração.

Portanto, para projetar uma cerâmica à base de zircônia com menor condutividade térmica, as únicas opções são: reduzir o caminho médio livre, visando a redução da velocidade dos fônons ou reduzir a massa específica do material.

Em estruturas cristalinas reais, o espalhamento dos fônons ocorre quando eles interagem com imperfeições do reticulado cristalino. Estas imperfeições incluem vacâncias, discordâncias, contornos de grão, átomos de massas diferentes e outros fônons. Íons e átomos diferentes também podem espalhar fônons pela distorção local da rede e através de introdução de campos de tensões elásticas na rede. O efeito destas imperfeições pode ser quantificado através da influência sobre o caminho livre médio (l_p), ou seja:

$$\frac{1}{l_p} = \frac{1}{l_i} + \frac{1}{l_{vac}} + \frac{1}{l_{gb}} + \frac{1}{l_{strain}} \quad (2.27)$$

em que:

l_i , l_{vac} , l_{gb} , l_{strain} : contribuições ao caminho médio livre devidos aos intersticiais, às vacâncias, aos contornos de grão e às distorções na rede, respectivamente.

Como exemplo, a adição de óxidos de metais de transição divalentes reduz de 30 a 40 % a condutividade térmica dos TBC por EB-PVD de zircônia-ítria. A adição desses dopantes atua de duas maneiras. Primeiro, reduz o transporte de fônons no material e segundo, reduz o mecanismo de transporte radiativo. Esses óxidos introduzem vacâncias, assim como centros de tensão na rede, ambos reduzindo o caminho médio livre dos fônons. Ao mesmo tempo, esses dopantes mudam a cor do TBC para verde escuro/cinza, reduzindo o transporte de radiação na faixa do visível [80].

Um modelo baseado em física do estado sólido que leva em consideração mecanismos de condutividade em óxidos cerâmicos desordenados foi desenvolvido por Schulz [2] para calcular a condutividade térmica de materiais à base de zircônia dopada com íons trivalentes e pentavalentes, apresentando uma redução significativa (>40%) em comparação com a zircônia estabilizada com 8% de ítria.

Outras cerâmicas de composição alternativa vêm sendo estudadas e algumas são muito promissoras, combinando alta capacidade de isolamento térmico com alta estabilidade de fase em elevadas temperaturas [2].

2.12.6 Medida de Propriedades Térmicas de Revestimentos

Existem diversas técnicas que permitem a determinação das propriedades térmicas de filmes cerâmicos. No presente trabalho empregou-se o método *flash* para a medida da difusividade térmica. Neste método, a superfície de uma pequena amostra é submetida a um pulso curto de energia térmica radiante (usualmente um laser). Em consequência, a temperatura na superfície oposta da amostra aumenta e é medida através do uso de um detector de infravermelho. A difusividade térmica é calculada a partir da relação entre essa temperatura e tempo. Vários modelos teóricos estão disponíveis para o método *flash*, os quais incluem, por exemplo, condições de contorno adiabáticas, perdas de calor e efeitos de revestimentos na superfície [82].

Pelo fato do sensor de temperatura não estar fisicamente ligado à amostra, o método *flash* elimina o problema de resistência de contato entre amostra e dispositivo de medida além de minimizar as perdas térmicas através da redução do tempo de medida [82].

Uma outra técnica empregada para a determinação das propriedades térmicas dos TBC é a determinação da difusividade térmica (α) por interferometria de ondas térmicas (*Thermal Wave Interferometry* - TWI). É uma técnica fototérmica que se baseia no estudo das ondas térmicas geradas na superfície de amostras excitadas por luz modulada, tipicamente laser (as medidas são feitas no estado transiente). Como em qualquer fenômeno ondulatório, as ondas térmicas são parcialmente refletidas e parcialmente transmitidas na interface de dois materiais. A análise da temperatura fornece informações sobre a espessura do revestimento e sobre a difusividade térmica [83].

A condutividade térmica (k) do revestimento cerâmico também pode ser medida diretamente (estado estacionário) pelo uso de microtermopares ou microscópio térmico de infravermelho em conjunção com um aquecedor a laser infravermelho. Nessa configuração, a amostra do material a ser estudada é colocada entre dois materiais de condutividade térmica conhecida. Com a aplicação do calor pelo laser na direção

perpendicular às interfaces e pela medida das temperaturas ao longo dos três materiais, infere-se o fluxo de calor (Q) e determina-se a condutividade térmica pela Equação 2.28 [16, 17].

$$Q = -k.A.\frac{\Delta T}{\Delta x}, \quad (2.28)$$

em que:

Q : fluxo de calor;

A : área e

ΔT : diferença de temperatura para uma dada espessura Δx .

A difusividade térmica (α) do material esta relacionada com a condutividade térmica pela equação:

$$k = \alpha.c_p.\rho, \quad (2.29)$$

em que:

c_p : capacidade calorífica à pressão constante e

ρ : massa específica do material.

As determinações tanto da massa específica quanto da capacidade calorífica apresentam dificuldades ao serem medidas em filmes por limitações dimensionais. A capacidade calorífica é uma propriedade intrínseca do material; já a massa específica e a difusividade dependem tanto do material quanto da estrutura.

A Equação 2.29 é válida para materiais idealmente densos, não levando em consideração que os TBC são caracterizados por grande quantidade de porosidade que influencia tanto na massa específica quanto na difusividade. O formato, a quantidade e a orientação das porosidades, com relação ao fluxo de calor, têm um efeito muito grande na condutividade térmica. Em adição, percentagem das diversas fases e estequiometria também têm grande influência, especialmente no caso de TBC à base de zircônia [83].

2.13 Camada de Ligação (MCrAlY)

Entre a camada cerâmica e o substrato metálico é necessária a utilização de uma camada metálica intermediária que atua como um revestimento de ligação e também como uma proteção contra oxidação e corrosão do substrato [5, 9, 23], pois a zircônia é essencialmente transparente para o oxigênio em altas temperaturas [84].

A função da camada de ligação é, essencialmente, promover uma boa adesão da camada cerâmica com o substrato metálico (normalmente uma superliga à base de níquel) e proteger o substrato contra a oxidação. Para tanto, deve-se ter um coeficiente de expansão térmica compatível. A camada de ligação também contribui para a inibição da oxidação e promove uma boa estabilidade de difusão com o substrato [12, 26].

A camada de ligação deve ter um alto teor de alumínio, servindo como um reservatório para a formação do óxido de alumínio durante um longo período de tempo, sem que ocorram perdas de alumínio da superliga à base de níquel do substrato [85].

Existem duas categorias de camadas de ligação. Uma é baseada no sistema MCrAlY, cujos revestimentos são geralmente bifásicos, uma solução sólida γ (γ -Ni₃Al - baixo teor de Al) supersaturada de níquel como matriz e inclusões de fase β (β -NiAl - alto teor de Al). Elementos ativos como Si, Ti, Re e Y são acrescentados à liga para a obtenção de determinados efeitos como, por exemplo, o Y que é adicionado em baixas concentrações para promover a adesão do TGO, agindo como sítio de captura de enxofre no estado sólido. A segunda categoria é baseada em β -NiAl monofásico modificado por platina [86, 87, 88].

O enxofre, proveniente do substrato à base de níquel, tende a migrar para a região do TGO. A presença do enxofre nesta região leva à formação de sulfetos que por sua vez podem gerar poros e/ou descolamentos, resultando na redução de durabilidade dos TBC [89].

As ligas intermetálicas de Ni-Al têm resistência mecânica e à oxidação a altas temperaturas superiores às das superligas a base de níquel. Pesquisas estão sendo feitas para investigar a possibilidade de uso alternativo destas ligas intermetálicas simples em substituição às superligas à base de níquel para aplicação em palhetas de turbina. Tal aplicação pode, no entanto, ser limitada por dificuldades no processamento metalúrgico e de usinagem das ligas deste sistema [90].

Por outro lado, a aplicação destas ligas intermetálicas, como uma camada superficial em um substrato adequado, melhora a resistência à oxidação nas temperaturas de operação das palhetas de turbina, enquanto são preservados os requisitos de resistência mecânica e de tenacidade do componente [90].

A proporção e distribuição das fases, assim como os conteúdos de impurezas na camada de ligação, são influenciados pelo método de processamento. A aplicação da camada de β -(Ni,Pt)Al é usualmente feita por eletrodeposição (*surface plating*), seguida de um tratamento térmico para promover interdifusão. Para os MCrAlYs é utilizada a técnica de aspersão térmica por plasma a baixa pressão (PS). EB-PVD é uma rota alternativa capaz de produzir ambos os tipos, porém, menos utilizada. A obtenção da camada de ligação por EB-PVD é uma rota potencialmente atrativa, pois tem como vantagem a possibilidade de se obter a deposição seqüencial, tanto dessa camada, como da camada cerâmica no mesmo ciclo de processamento [90].

A Figura 2.34 apresenta o diagrama de equilíbrio de fases do sistema Al-Ni, sendo que as regiões achuradas representam as fases possíveis de ser encontradas em revestimentos de MCrAlY.

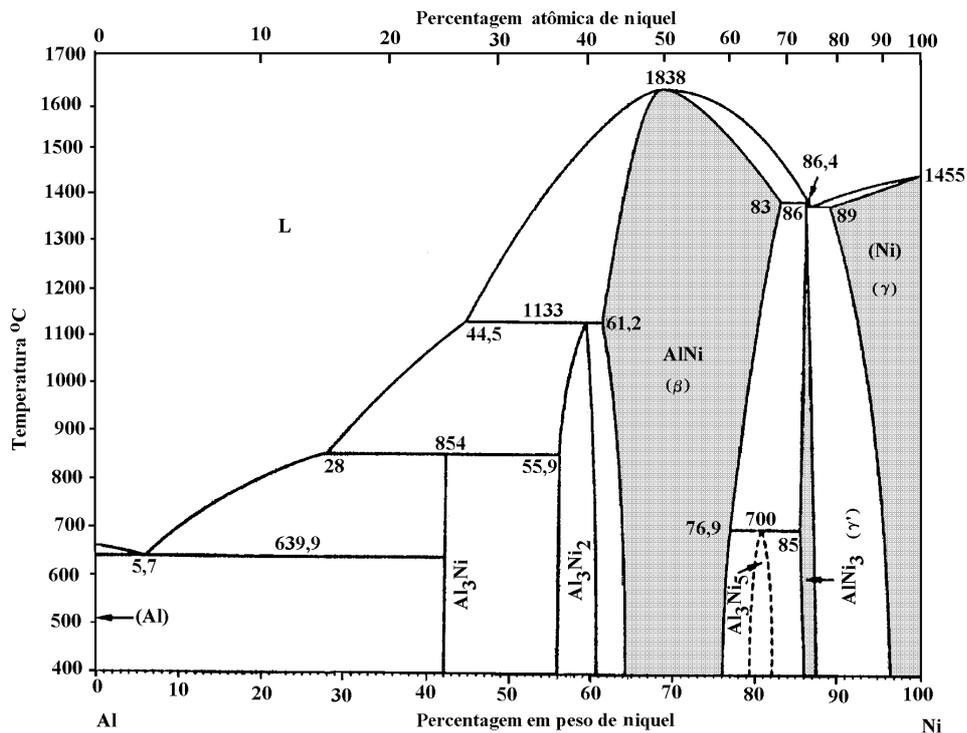


FIGURA 2.34 - Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Al-Ni (regiões achuradas representam as fases possíveis de ser encontradas em revestimentos de MCrAlY).
 FONTE: adaptada de [91].

Após a aplicação da camada de ligação, os componentes devem ser submetidos a alguma forma de preparação da superfície antes da deposição do TBC. Esse tratamento pode ser por jateamento de areia ou partículas metálicas, ou em banho de lama abrasiva. Concluídas estas etapas, o TGO, uma fina camada de alumina, pode ser crescida nestas superfícies, apresentando variação na morfologia, na composição química e na quantidade de defeitos, dependendo do processo utilizado [87].

A composição da camada de ligação é projetada como uma fonte de alumínio, permitindo a formação preferencial de alumina α . A escolha correta da composição química desta camada permite otimizar a resistência à oxidação ou a resistência à corrosão, dependendo da aplicação desejada (Figura 2.35).

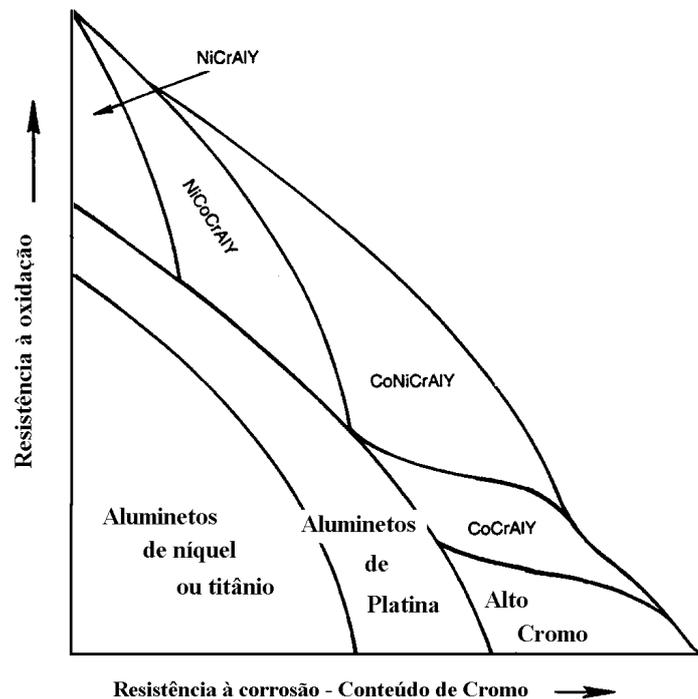


FIGURA 2.35 - Composição da camada de ligação correlacionada com resistência à oxidação e corrosão.
 FONTE: adaptada de [23].

He e colaboradores estudaram o comportamento sob ciclos térmicos de oxidação de depósitos obtidos por EB-PVD de $Ni_{30}Al_{70}$ (aproximadamente 50% em peso). Esta liga, por ter alto teor de alumínio e, como o alumínio tem ponto de fusão mais baixo do que do níquel ele evapora primeiro. Apresenta a desvantagem de sofrer forte fracionamento durante o processamento, levando à formação de um gradiente em composição química muito acentuado. Apesar disso, apresenta elevada resistência à oxidação em temperaturas elevadas associada à baixa difusividade do oxigênio nos compostos intermetálicos formados no depósito.

2.14 Camada de Óxido Termicamente Crescido (TGO)

A interface planar entre a camada de ligação e a camada cerâmica é a região mais fraca do sistema TBC. A diferença nos coeficientes de expansão térmica do metal e da cerâmica, assim como mudanças de fase e de volume causados pela oxidação durante o serviço, podem resultar no descolamento da camada cerâmica [87].

A durabilidade e a confiabilidade dos TBC dependem de fenômenos associados com a evolução da alumina na interface entre substrato metálico e a superfície da cerâmica [87]. Para que ocorra a adesão química do depósito por EB-PVD de PSZ com a camada de MCrAlY, é essencial que na superfície da camada de ligação haja a formação de uma camada de óxido termicamente crescido (TGO) constituída basicamente de Al_2O_3 puro [22]. A verdadeira camada de ligação entre o revestimento cerâmico e a camada de MCrAlY é o TGO [85].

A natureza muito fina ($<0,5\mu\text{m}$) do TGO na condição como depositado faz com que análises de fases presentes e morfologia sejam muito difíceis. Análises por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução indicam que o TGO é composto de duas sub-camadas: uma camada contínua de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ entre a zona de mistura de óxidos e a camada de ligação e uma zona de mistura de óxidos entre a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e o TBC [92].

A formação do TGO ocorre durante o uso do componente revestido, durante a deposição da camada cerâmica ou, ainda, pode ser produzido por diferentes técnicas, por exemplo, a oxidação do alumínio da superfície da camada de ligação na câmara de vácuo, antes da deposição da camada cerâmica, à pressão residual abaixo de 1.10^3 Pa (10 Torr) e temperatura de 1000°C (ou, como sugerido por Hass, 4 horas, a 1120°C , pressão de 1.10^{-4} Pa ($7,5.10^{-7}$ Torr) [16]) é o método mais comum [27].

O TGO também é a maior fonte de incompatibilidades de tensões que pode ser a causa do descolamento durante ciclos térmicos, assim como a fonte de defeitos que podem iniciar o processo de falha. Portanto, estudar esta camada é essencial para o uso de todo o potencial dos sistemas TBC [87].

Durante a utilização das peças revestidas com TBC, o oxigênio proveniente dos gases quentes da turbina penetra na camada cerâmica e entra em contato com a camada de ligação. O alumínio presente nesta camada vai gradativamente difundindo para a interface metal/cerâmica e oxidando. Este mecanismo possibilita uma melhor interação entre o revestimento cerâmico e o metal da interface (MCrAlY), uma vez que ocorre uma ligação entre compostos químicos de mesma natureza química, que são o óxido de zircônio e o óxido de alumínio [87, 93].

Devido à transparência do TBC aos íons de oxigênio e à estrutura colunar, a quantidade de oxigênio que chega à superfície do TGO durante a operação do sistema é muito maior que a quantidade que difunde pelo TGO. O coeficiente de difusão para o oxigênio na zircônia a 1150°C é de $3,5.10^{-8}\text{m}^2/\text{s}$, enquanto na alumina à mesma temperatura é de $3.10^{-11}\text{m}^2/\text{s}$. Por causa disto, o aumento na área superficial do TGO (aumento de rugosidade da interface) resulta num acréscimo de oxigênio difundido na interface metal/óxido e num aumento da taxa de crescimento [85].

Se o suprimento de alumínio diminui, outros óxidos começam a se formar, resultando num estado complexo de tensões. A adição de elementos em menor concentração no MCrAlY (Si, Hf, Ta, Zr, Re, etc.) influencia a difusão do alumínio para a superfície e a cinética de oxidação [9].

O crescimento da camada de óxido é heterogêneo e depende das fases presentes no MCrAlY, resultando em rugosidade mesmo em superfícies polidas. Pequenas concentrações de elementos reativos (Y, Hf, Ce) ou impurezas à base de enxofre influenciam na adesão da camada de óxido com a camada de ligação [9]. A falha do TBC, normalmente, ocorre quando o TGO atinge espessuras da ordem de 4 a $6\mu\text{m}$ (Figura 2.36) [85].

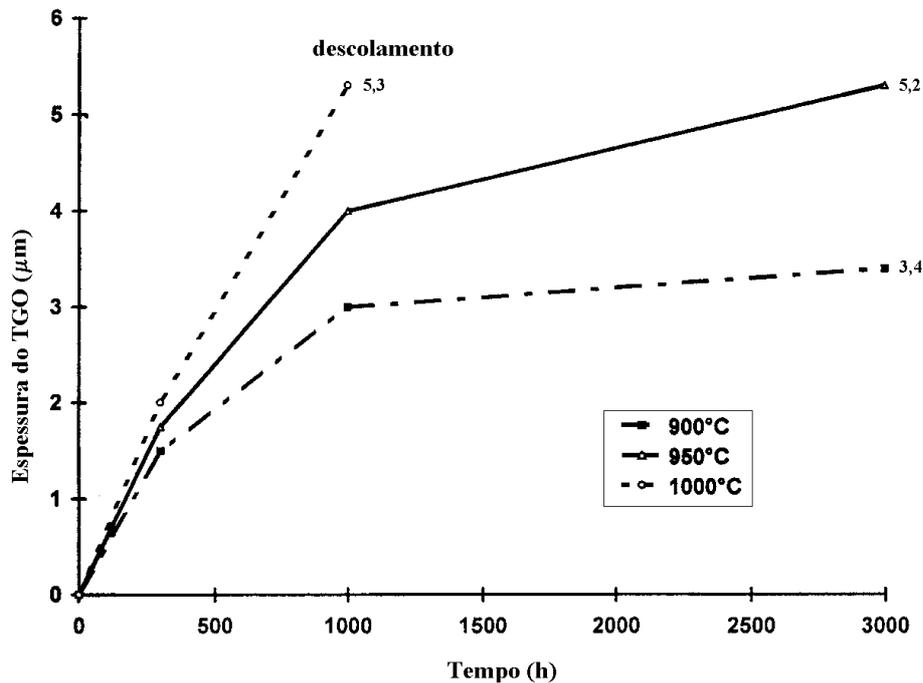


FIGURA 2.36 - Espessura do TGO em função do tempo e da temperatura.
 FONTE: adaptada de [22].

2.15 Substrato (Superliga à Base de Níquel)

As palhetas de turbinas que trabalham em temperaturas da ordem de 1000°C, normalmente, são feitas de superligas à base de níquel ou cobalto. Estas ligas, quimicamente complexas, são desenvolvidas para apresentarem uma combinação de elevada resistência mecânica a altas temperaturas, resistência em uma atmosfera agressiva, tenacidade à fratura, fluência e resistência à fadiga [23].

Diferenças nas atividades químicas dos elementos da camada de ligação e substrato levam a interdifusão, embora um certo nível de interdifusão seja requerido para garantir a adesão entre as camadas [22]. Em geral, o níquel da superliga difunde-se na camada de ligação e o cromo e o alumínio da camada de ligação difundem-se no substrato. A difusão do níquel do substrato para a camada de ligação leva ao aparecimento de uma zona empobrecida em γ' o que reduz a resistência mecânica da superliga [9].

2.16 Mecanismos de Falha

O maior problema no uso dos TBC é a delaminação causada por fadiga térmica durante a exposição a ciclos oxidantes. As falhas são causadas principalmente pelas tensões geradas por diferenças nos coeficientes de expansão térmica entre cerâmica e metal, crescimento do TGO, transformações de fase, sinterização do revestimento cerâmico, fadiga, impacto de partículas, erosão além de fluência (deformação inelástica ativada termicamente e dependente de tempo) da camada de ligação [23, 94].

Sob condições normais, se ocorrerem falhas de operação dos TBC, elas ocorrerão durante a fase de resfriamento do ciclo térmico e na interface TGO/camada de ligação, pelo desenvolvimento de tensões devido às diferenças nos coeficientes de expansão térmica das diversas camadas [95, 96]. O controle das tensões residuais é um dos principais objetivos no desenvolvimento de TBC [97].

Em geral o processo de descolamento em TBC é progressivo e análogo à fadiga em metais. Danos localizados podem iniciar a uma relativamente baixa fração (5 a 20%) da vida útil total. Em TBC por EB-PVD o início da falha pode ocorrer em defeitos na camada de ligação ou irregularidades. O avanço da falha é, muitas vezes, por crescimento de microtrincas. Assim como na fadiga, se os defeitos microestruturais forem reduzidos em quantidade e tamanho ou mesmo eliminados, seria possível obter um aumento significativo da vida útil [45].

Os requisitos críticos para a aplicação dos TBC em substratos metálicos são a resistência termo-mecânica intrínseca da cerâmica e a alta resistência de ligação entre camada de ligação e cerâmica. O crescimento do TGO na interface cerâmica/metal é o principal fator que contribui para o aumento da resistência interfacial [76].

A resistência termo-mecânica dos TBC no sistema zircônia-ítria é fortemente dependente do teor de ítria. Observa-se que a vida útil em condições de ciclos térmicos a altas temperaturas apresenta um máximo acentuado para concentrações de ítria de 7 a 8 % em peso, correspondendo à zircônia parcialmente estabilizada, associada à presença da fase metaestável tetragonal t' . Para maiores teores de ítria, correspondendo à zircônia totalmente estabilizada na fase cúbica, a resistência termo-mecânica do revestimento reduz significativamente (Figura 2.32). As justificativas para esses fenômenos são: a fase t' , obtida durante a deposição, apesar de ser metaestável, não se decompõe facilmente nas fases de equilíbrio ($t+c$) e, em consequência, não sofre a transformação martensítica para a fase monoclinica além da tenacidade intrínseca da fase t' ser mais alta que da zircônia cúbica [76].

A resistência termo-mecânica superior dos revestimentos por EB-PVD, em comparação aos revestimentos por PS, é atribuída essencialmente à orientação favorável das porosidades intergranulares. A falha dos TBC sob condições de fadiga térmica ocorre através da propagação de macrotrincas na cerâmica paralelas e próximas da interface cerâmica/metal. É provável que durante o crescimento dessas trincas, ocorra encontros com microtrincas ortogonais, e assim, a velocidade de propagação seria reduzida [77].

Uma explicação adicional para justificar a excelente tenacidade de alguns TBC por EB-PVD é que a propagação de uma trinca em um grão de zircônia irá seguir predominantemente um dos planos de clivagem. Em células cúbicas de corpo centrado, são oito planos $\{111\}$. Considerando que os revestimentos por EB-PVD têm uma forte textura cristalográfica (100), acontece que os planos de clivagem mais fácil, ortogonais ao eixo c , também são ortogonais à interface cerâmica/metal. A consequência é que, para uma trinca, propagando em um plano paralelo a esta interface, será muito difícil encontrar um plano de fácil clivagem. Em outras palavras, a propagação de uma trinca, como aquelas surgidas durante ciclos térmicos são refreadas porque a zircônia apresenta

simetria tetragonal e o revestimento cerâmico apresenta uma forte textura cristalográfica [77].

No entanto, mesmo para os revestimentos por EB-PVD, a exposição prolongada a temperaturas da ordem de 1000°C leva a transformações de fase da t' , tanto para a fase t quanto para a fase c . Em consequência, aparecem tensões associadas às transformações. Na seqüência, a fase t irá se transformar na fase m durante o resfriamento e, novamente, gerando tensões [9].

Durante a operação em altas temperaturas ou durante a exposição a ciclos térmicos a ligação entre as três camadas de materiais diferentes (substrato, MCrAlY e cerâmica) gera tensões, que no limite levam ao descolamento do TBC [9].

A Figura 2.37 apresenta esquematicamente os componentes de um TBC, as propriedades e processos que estão envolvidos durante a operação.

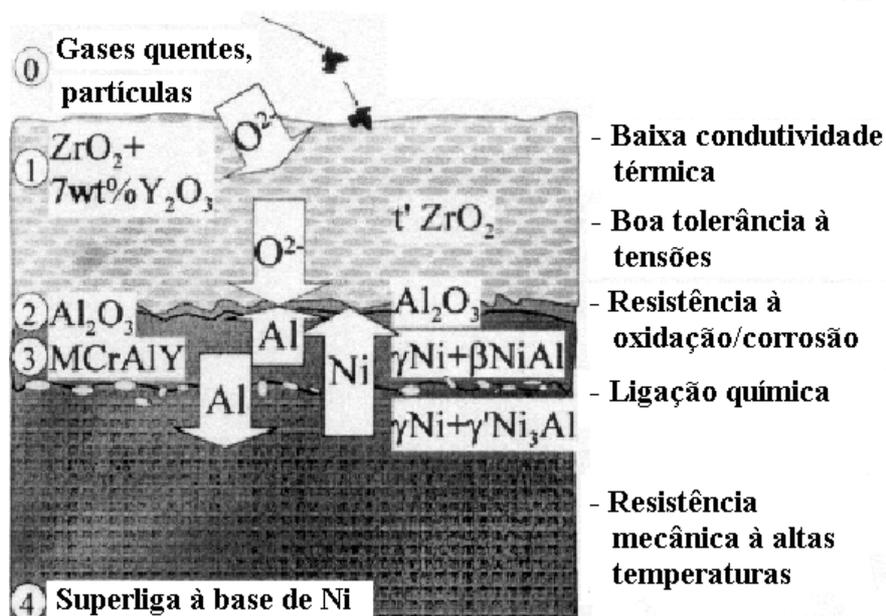


FIGURA 2.37 - Mecanismos atuantes durante a operação de um TBC.

FONTE: adaptada de [9].

A durabilidade dos TBC é governada por uma seqüência de nucleação, propagação e coalescimento de trincas que levam à falha por descolamento. Essa seqüência é governada por tensões normais ao substrato e tensões associadas a imperfeições, à medida que o TGO vai ficando mais espesso [12]. Portanto, a resistência à oxidação da camada de ligação tem uma influência muito grande na vida útil do TBC [98].

As porosidades abertas e a morfologia das trincas do revestimento de zircônia, assim como à boa condutividade de íons O^{2-} , são os responsáveis pela oxidação da camada de ligação [9].

O surgimento da camada de TGO, que se forma principalmente em temperaturas mais elevadas do ciclo térmico, cria tensões residuais compressivas extremamente

elevadas (3 a 6 GPa). Elas crescem primeiramente durante o resfriamento, devido à diferença entre coeficiente de expansão térmica do TGO e do substrato. As tensões também crescem, em menor intensidade, durante o crescimento do TGO. Quando a espessura ultrapassa 5 a 6 μm , as tensões não acomodadas acabam por levar o sistema à falha (Figura 2.36) [12, 25].

Em alguns casos, a falha eventual está associada ao aparecimento de vazios de diâmetros milimétricos. Áreas de descolamento também podem aparecer em cantos livres [12], devido a singularidades de tensão geradas pela geometria [84].

Em resumo, observações apresentam que a falha nos TBC está associada ao aumento da espessura do TGO e à presença de imperfeições entre camada cerâmica e camada de ligação. As imperfeições mais comuns são “ondulações” na superfície da camada de ligação (Figura 2.38). O desenvolvimento de tensões em torno de tais defeitos, à medida que o TGO fica mais espesso, é o principal mecanismo de falha [12]. Portanto, ao contrário dos revestimentos por PS, onde a superfície da camada de ligação deve ser rugosa para aumentar a aderência, a superfície para o processo EB-PVD deve ser a mais lisa possível [9, 99].

Altas tensões de tração aparecem especialmente em regiões côncavas ou cantos livres o que leva ao descolamento da camada cerâmica [9].

A segregação de enxofre para vazios entre a camada de alumina e o metal do substrato promove a delaminação da alumina pela redução da energia interfacial. A redução do teor de enxofre através de recozimento em atmosfera de hidrogênio reduz os efeitos da segregação e aumenta a aderência da alumina. A adição de ítrio ou outros elementos ativos como háfnio, érbio, etc., que promovem a formação de sulfetos termodinamicamente estáveis na liga, também previnem a segregação do enxofre. Um balanço cuidadoso dos principais elementos de liga, assim como dos elementos em menor quantidade do MCrAlY, deve ser feito para promover uma boa aderência da camada de alumina [25, 100].

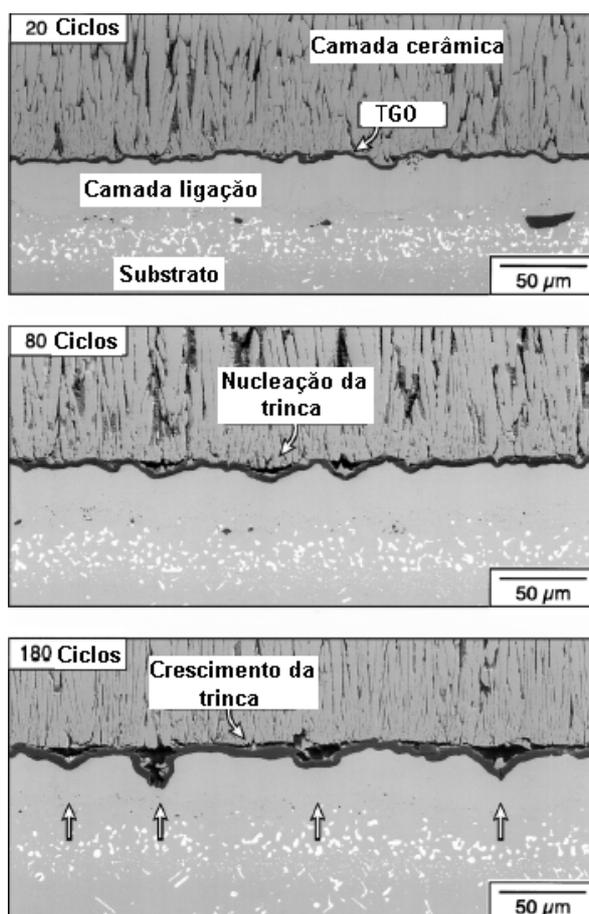


FIGURA 2.38 - “Ondulações” encontradas em um sistema de TBC típico obtido por EB-PVD. A seqüência apresenta o crescimento do TGO e dos defeitos, à medida que aumenta o número de ciclos térmicos.
 FONTE: [12].

A camada de ligação começa a perder resistência mecânica em temperaturas superiores a 600°C, dependendo da composição química e microestrutura. Se cargas mecânicas como tensões residuais no interior do TBC aparecem acima desta temperatura, pode ocorrer fluência na camada de MCrAlY e o sistema fica praticamente livre de tensões a temperaturas elevadas. No entanto, com o rápido resfriamento, esta deformação plástica é irreversível e a camada de ligação é novamente resistente. Em consequência, surge um estado de tensões compressivas na cerâmica e de tração no substrato/camada de ligação, devido aos diferentes coeficientes de expansão térmica.

A maioria dos MCrAlY sofre transformações a temperaturas elevadas. Em particular, os precipitados de γ' dissolvem-se a temperaturas superiores a 850-900°C. A dissolução dos γ' está associada a uma significativa queda no coeficiente de expansão térmica, levando à criação de um novo perfil de distribuição de tensões durante os ciclos térmicos [25].

Uma técnica para aumentar a vida útil dos TBC, levando-se em consideração que a falha ocorre preferencialmente na interface TGO/camada de ligação, consiste em

diluir a interface, através de uma variação gradual na composição química do substrato metálico até a camada cerâmica (*Functionally Graded Materials*), o que poderia reduzir as tensões térmicas no revestimento causadas pelas diferenças nos coeficientes de expansão térmica [23]. Infelizmente, alguns estudos indicam que esta solução sofre severas tensões compressivas resultantes da expansão causada por oxidação desta camada de composição variável [23].

2.17 Medição e Avaliação da Aderência do Revestimento ao Substrato

Uma das propriedades mais importantes a ser avaliada nos revestimentos cerâmicos é a adesão com o substrato. Estes métodos são aplicáveis à avaliação ou medição de aderência de filmes finos e alguns deles também aos filmes moderadamente espessos (até cerca de 10 μm). Infelizmente, os métodos tradicionais de avaliação qualitativa que foram desenvolvidos para revestimentos menos complexos têm aplicação limitada nos TBC [23].

Segundo Schulz, ensaios mecânicos para avaliar a adesão interfacial em TBC aplicados por EB-PVD são realmente uma questão crítica. Pesquisadores tentaram utilizar os testes *pull* normalizados pela ASTM. No entanto, a resistência do adesivo utilizado é o fator limitante. Ensaio de flexão em quatro pontos podem ser utilizados para a determinação da tenacidade interfacial. Alguns trabalhos recentes pesquisam técnicas de indentação. Todos estes métodos necessitam de um entendimento detalhado dos mecanismos envolvidos e de modelagem das tensões e deformações envolvidas [101].

Segundo Levi [102], existem dois modos típicos de falha, um através dos descolamentos entre TGO e camada de ligação, e o outro através de trincas que se propagam através do TBC logo acima do TGO. No primeiro caso o interesse está em medir a adesão interfacial verdadeira enquanto no segundo precisa-se medir a tenacidade efetiva do TBC na microestrutura e configuração de interesse. Os testes preferíveis para TBC parecem ser aqueles baseados em indentação [103 e 104].

A falha dos TBC, quando ocorre, envolve fratura frágil através de início de trinca e crescimento. Portanto, é fundamental entender os mecanismos de trinca dos revestimentos. Uma gama de mecanismos atua durante o carregamento, iniciando em defeitos como poros, contornos de colunas, interface de fases secundárias e em trincas pré-existentes [105].

Os resultados da maioria dos ensaios mecânicos apresentam uma grande dispersão dos resultados. Essa grande dispersão pode ser atribuída à diversidade das técnicas utilizadas para determinação do módulo de elasticidade e, no caso da flexão em quatro pontos, da grande espessura do substrato em relação ao revestimento que acaba por mascarar os resultados [106]. Além disto, as modelagens teóricas são relativamente complexas, o que conduz a utilização de condições de contorno que geralmente resultam na redução da confiabilidade da técnica.

Vasinonta e colaboradores [105] desenvolveram uma metodologia para avaliar os resultados de ensaios de indentação em revestimento. Um diagrama do teste é apresentado na Figura 2.39. O ensaio é feito usando um equipamento de dureza Rockwell com um indentador da escala “C” – 150 kg. O revestimento (TBC e TGO) é

penetrado pelo indentedor e a deformação plástica do material do substrato (camada de ligação e superliga) induz uma tensão compressiva radial. Esta tensão é transferida através da espessura do revestimento, agindo como força motriz de crescimento de uma trinca na interface (similar a uma delaminação espontânea) [105].

A tenacidade interfacial pode ser determinada pela análise mecânica do problema e medidas da indentação e do raio da delaminação. Além disto, deve-se levar em consideração a espessura do revestimento, as tensões residuais e as propriedades elásticas do revestimento e do substrato (Figura 2.39).

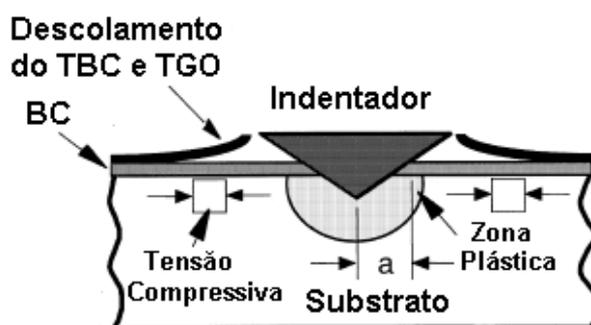


FIGURA 2.39 - Diagrama do teste de indentação.
 FONTE: adaptada de [105].

Vasinonta e colaboradores [105], utilizando TBC de zircônia estabilizada com ítria obtido por EB-PVD, apresentam os procedimentos para calcular a tenacidade interfacial por meio de um modelo normalizado de indentação e do raio de delaminação observado. As equações são apresentadas para um sistema TBC de multicamadas. Com o uso destas equações e com os valores de tensão residual, módulo de elasticidade, etc., é possível relacionar R/a (R – raio da delaminação, a – raio de contato) com a tenacidade interfacial (Tabela 2.8).

TABELA 2.8 Relação entre raio de delaminação normalizado e tenacidade interfacial.

R/a	Tenacidade ($\text{MPa m}^{1/2}$)
1,0	3,7
6,55	1,4
10,0	1,1
10,3	1,1

FONTE: adaptada de [105].

CAPÍTULO 3

EQUIPAMENTOS, MATERIAIS E MÉTODOS.

3.1 Forno de Fusão por Feixe Eletrônico

Neste trabalho, os revestimentos foram obtidos usando-se um forno de fusão por feixe de elétrons (marca JEOL LTD, modelo JEBM-30D), alocado no AMR/IAE/CTA e especialmente modificado para a produção de revestimentos metálicos e cerâmicos (Figura 3.1). Esse equipamento é constituído de um canhão de elétrons com tensão de aceleração de 25 kV e corrente do feixe com variação de 0 a 1,2 A. O sistema de vácuo permite alcançar uma pressão final na câmara de evaporação de 10^{-4} Pa ($\sim 10^{-6}$ Torr) [107].

As demais características do forno de fusão por feixe eletrônico utilizado nesse trabalho são as seguintes:

- potência máxima: 30 kW;
- sistema de deflexão lateral (X): 50 V, DC / 100mA;
- sistema de deflexão transversal (Y): +/-5 V, DC / 100mA e
- sistema de vácuo: 1 bomba mecânica e três bombas difusoras.

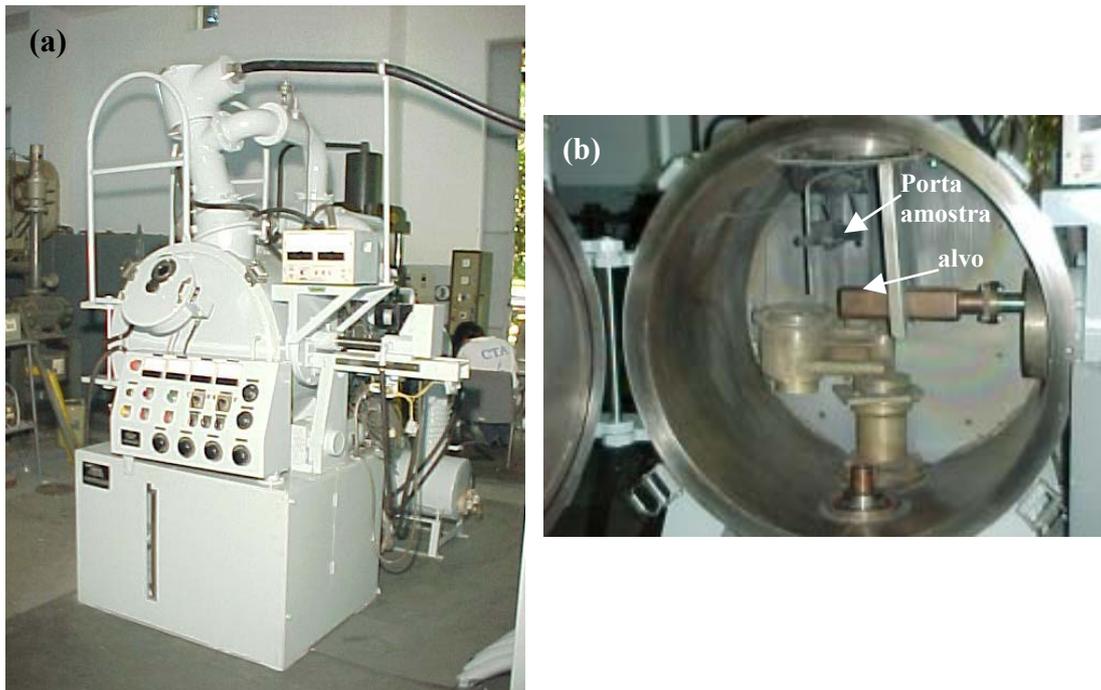


FIGURA 3.1 - (a) Vista geral do forno de fusão por feixe eletrônico do AMR/IAE/CTA; (b) vista interna da câmara de fusão/evaporação do forno.

Com recursos financeiros obtidos junto à FAPESP, Projeto de Pesquisa Individual número 02/06514-1, realizaram-se as modificações no forno para sua utilização como equipamento de evaporação. Estas modificações incluem:

- proteção radiológica;

- implantação de um sistema de monitoramento da operação;
- adaptação de termopares e sistema de aquecimento do substrato;
- manutenção preventiva.

3.1.1 Proteção Radiológica

A Divisão de Materiais em conjunto com o Serviço de Proteção Radiológica do CTA realizou trabalhos para verificar possíveis vazamentos de radiação ionizante e desenvolver blindagens de chumbo para eliminar tais vazamentos.

3.1.2 Implantação de um Sistema de Monitoramento da Operação

O sistema de monitoramento da operação permitiu um melhor controle e repetibilidade do processo, fator muito importante pois a obtenção de revestimentos envolve um controle muito preciso da estrutura cristalina e das condições de crescimento das camadas, tanto cerâmica quanto metálica.

Para atender estas necessidades foi instalado um sistema de aquisição e supervisão de dados e demais componentes, constituídos de:

- controle de temperatura do porta-amostras utilizando malha de controle via CLP e relê de estado sólido para atuar em carga resistiva de 2kW/220V;
- instalação de configuração do *software* de aquisição de dados para obtenção das seguintes variáveis de processo: valor da corrente do feixe eletrônico, valor da tensão de aceleração do feixe eletrônico, valor da temperatura do porta-amostras;
- instalação de circuito fechado de TV para supervisão interna do forno e
- instalação e configuração de um PC para residir o *software* supervisor.

3.1.3 Adaptação de Termopares e Sistema de Aquecimento do Substrato

Um suporte para o substrato foi instalado acima da fonte de vapor a uma distância vertical de até 17 cm, para amostras planas de até 5 cm x 10 cm. Um filamento de tungstênio com 0,3 mm de diâmetro e 80 cm de comprimento foi utilizado para aquecer, por efeito Joule, o substrato até a temperatura desejada. A medição e o controle da temperatura foram feitos por um termopar Tipo K e um controlador programável de temperatura. Os alvos foram colocados em um cadinho de cobre refrigerado com água (Figura 3.2).

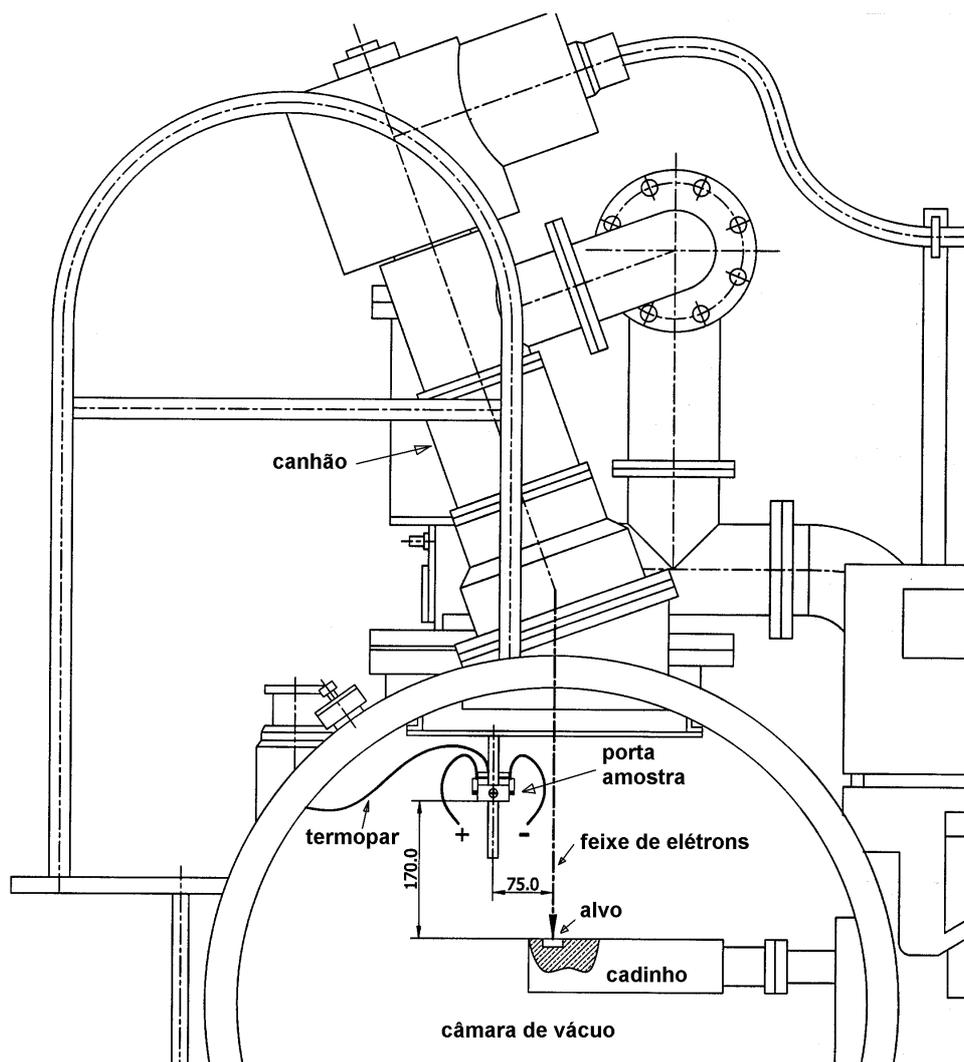


FIGURA 3.2 - Vista frontal do interior da câmara do EB-PVD modificado (unidades em mm).

3.1.3.1 Projeto e Construção do Sistema de Aquecimento do Substrato

Sendo as propriedades físicas dos revestimentos dependentes da microestrutura e esta dependente principalmente da temperatura do substrato durante a deposição, foi necessário projetar e construir um dispositivo para aquecimento. O problema não é de solução simples, uma vez que a temperatura ideal para a deposição dos filmes cerâmicos é relativamente elevada (aproximadamente 1000°C) e a região aquecida deve ser apenas a região do suporte para as amostras, por limitações do forno de evaporação.

Supondo que no ambiente de vácuo da câmara de evaporação, as perdas de calor ocorram apenas por radiação (o ambiente de vácuo minimiza as perdas por convecção e o suporte do porta-amostras tem um isolamento térmico que reduz as perdas térmicas por condução) e que a temperatura ambiente seja 25°C, pode-se calcular a potência necessária para manter as amostras em uma dada temperatura pela Equação [108]:

$$q = \sigma \cdot A \cdot (T_1^4 - T_2^4) \cdot \varepsilon, \quad (3.1)$$

em que:

- σ : constante de Stefan-Boltzmann ($\sigma = 5,669 \cdot 10^{-8} \text{ w/m}^2\text{K}^2$);
- T_1 : temperatura da amostra ($T_1 = 1273 \text{ K}$);
- T_2 : temperatura do ambiente ($T_2 = 273 \text{ K}$);
- A : área do porta-amostras ($A = 0,08\text{m} \times 0,05\text{m} = 0,004\text{m}^2$) e
- ε : emissividade das amostras ($\varepsilon = 0,6$).

Conclui-se que a potência necessária para manutenção da temperatura do substrato em 1000°C é de 350 W. Adotando-se um coeficiente de segurança de 25% comumente empregado em equipamentos de vácuo [109], tem-se uma potência de operação necessária de 440 W. Para fornecer essa potência, utilizou-se um Variac de 3kW, com variação de 0 a 130V e para a construção de uma resistência que dissipasse essa potência utilizou-se um filamento de tungstênio de 0,3 mm de diâmetro sendo o comprimento calculado pela Equação 3.2 [110]:

$$l = \frac{V_r}{I_r} \phi \cdot \sigma_w, \quad (3.2)$$

em que:

- V_r : tensão na resistência ($V=55\text{V}$);
- I_r : corrente na resistência ($I=8\text{A}$);
- σ_w : condutividade térmica do tungstênio a 2000°C ($\sigma_w=1,42 \cdot 10^6 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) e
- ϕ : diâmetro (0,3mm).

Pela equação 3.2, deve-se utilizar uma resistência com aproximadamente 70 cm de comprimento. É bom ressaltar que outros materiais foram utilizados na tentativa de se construir a resistência (Kantal A1, Cuni 45, etc.); no entanto, o material que melhor suportou as temperaturas necessárias foi o filamento de tungstênio e, por limitações geométricas, o diâmetro mais indicado deve estar entre 0,3 e 0,5 mm.

Definida a resistência, foi necessário desenvolver um suporte para ela. A solução encontrada, tanto para reduzir as perdas térmicas quanto para evitar curtos-circuitos, foi a utilização de miçangas de alumina de alta massa específica para o encapsulamento do filamento. Uma caixa de alumina sinterizada foi construída na Divisão de Materiais do IAE/CTA para suporte do conjunto (Figura 3.3).

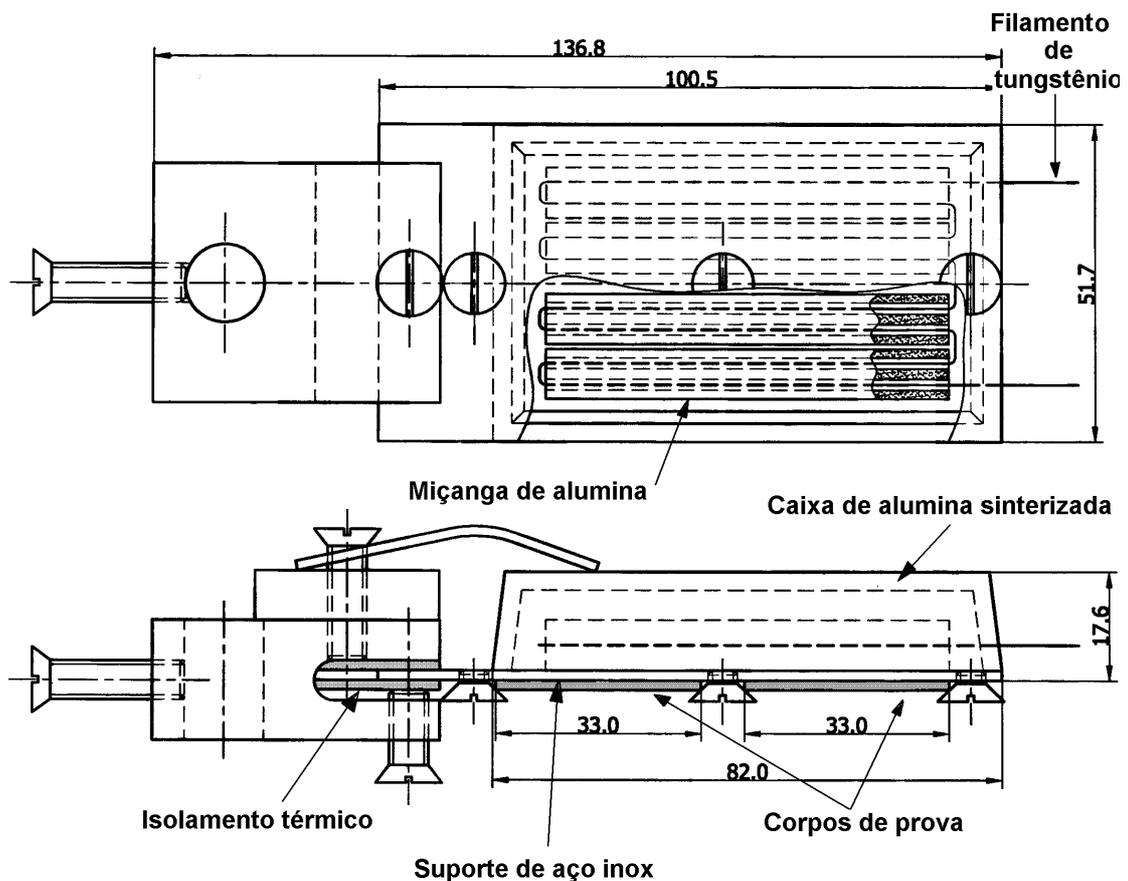


FIGURA 3.3 - Desenho do sistema de aquecimento do substrato (unidades em mm).

3.1.4 Manutenção Preventiva

A manutenção preventiva consistiu das seguintes etapas:

- limpeza geral para remoção de poeira e resíduos graxos, preparando o forno para os outros serviços;
- revisão mecânica das tubulações de óleo e partes motrizes; lubrificação e verificação das válvulas de controle;
- reorganização do cabeamento elétrico, reaperto das conexões e troca de componentes danificados e
- análise das propriedades elétricas e físico-químicas do óleo de refrigeração do transformador.

3.2 Materiais

3.2.1 Substrato

Os materiais mais indicados para a fabricação de palhetas de turbina de alto desempenho são as superligas monocristalinas à base de níquel. No entanto, além de apresentarem elevado custo, não existe disponibilidade de tais materiais no mercado

nacional. Os aços inoxidáveis, por terem diversas propriedades semelhantes às superligas como coeficiente de dilatação térmica, afinidade química e ponto de fusão, têm sido utilizados como substrato em pesquisas onde se buscam investigar as diversas camadas de um sistema TBC [6, 83]. Portanto, como o objetivo principal do presente trabalho foi investigar a camada cerâmica, os substratos utilizados foram confeccionados em chapas de aço inoxidável SAE 304 de 1,59 mm de espessura e 30x50 mm² de área, cuja análise química por espectroscopia de absorção atômica e determinador de C e S é dada pela Tabela 3.1.

TABELA 3.1 - Análise química do aço inoxidável SAE 304.

Elementos químicos	Quantidade (% em peso)
C	0,06
S	0,003
P	0,031
Si	0,40
Mn	1,24
Cr	18,23
Ni	8,00
Mo	0,06

FONTE: Relatório AMR [111].

3.2.2 Pó Metálico (MCrAlY)

Foi utilizado o pó NI-246-3, produzido pela Praxair - EUA, com a seguinte composição química nominal; Ni, 31%Cr, 11%Al, 0,65%Y e análise química dada pela Tabela 3.2.

TABELA 3.2 - Análise química do pó de MCrAlY.

Elementos químicos	Quantidade (% em peso)
Al	11,3
Cr	31,0
H	0,0019
N	0,0038
Ni	Balanço
O	0,0033
S	< 0,005
Outros	< 0,5
Y	0,9

FONTE: Análise fornecida pela Praxair junto ao material adquirido.

De acordo com o fabricante, o pó NI-246-3 pode ser aplicado por aspersão térmica por plasma tanto no ar quanto no vácuo e apresenta boa estabilidade difusional e propriedades antioxidantes elevadas. A temperatura de fusão está entre 1304°C e 1335°C e é recomendado para operação em temperaturas de até 982°C. O teor elevado de cromo (aproximadamente 31 % em peso) tem por objetivo aumentar a atividade e difusividade do alumínio na formação da liga, contribuindo também para reduzir a quantidade de alumínio necessária para formação do TGO e, em conseqüência, reduzir a fragilidade do filme.

As partículas do pó NI-246-3 são esféricas (Figura 3.4) e, de acordo com o fabricante, a granulometria está entre $-45\mu\text{m} / +5\mu\text{m}$.

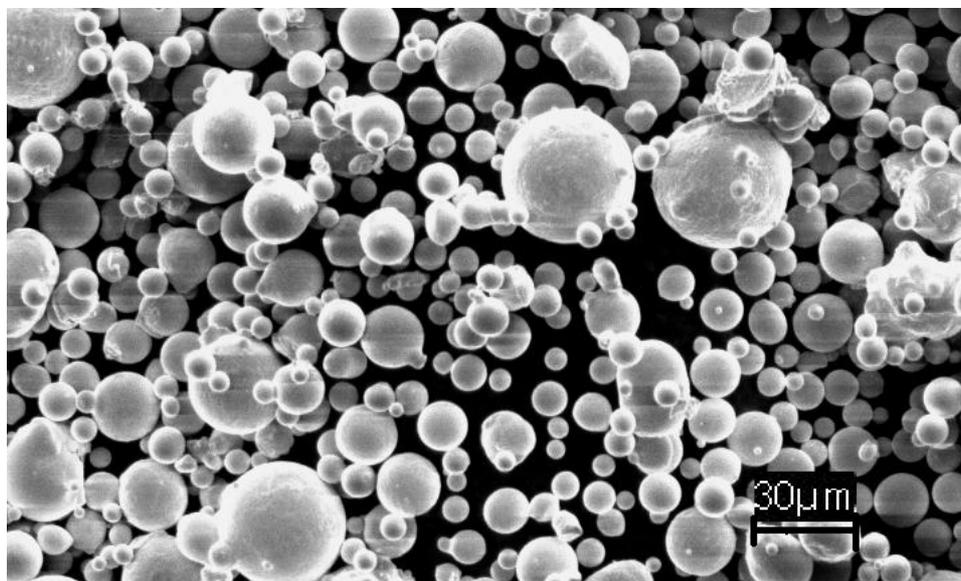


FIGURA 3.4 - Micrografia do pó de MCrAlY.

3.2.3 Pós Cerâmicos

Neste trabalho, foram utilizados três tipos de pós cerâmicos para a fabricação dos alvos. A zircônia foi produzida na planta piloto do IPEN em São Paulo; a ítria, devido a inexistência no mercado nacional, foi adquirida da H. C. Starck e a nióbia proveniente da CBMM.

3.2.3.1 Composição Química

As análises químicas dos pós de zircônia, ítria e nióbia são apresentadas nas Tabelas 3.3, 3.4 e 3.5, respectivamente.

TABELA 3.3 - Análise química por fluorescência de raios X do pó de zircônia.

Óxidos	Quantidade (% em peso)
ZrO ₂	97,5
HfO ₂	2,15
SO ₃	< 0,001
Cl	< 0,001
SiO ₂	0,055
Fe ₂ O ₃	0,03
Al ₂ O ₃	0,014
TiO ₂	0,001
Y ₂ O ₃	0,037
CaO	0,029
Cr ₂ O ₃	0,014
MnO	0,073
NiO	0,023
CuO	0,005
MnO	0,073
K ₂ O	< 0,001
Na ₂ O	0,010

FONTE: Informações do fabricante.

TABELA 3.4 - Análise química por espectroscopia de massa do pó de ítria.

Elementos químicos	Quantidade (% em peso)
Al	0,02
Ca	0,02
C	0,1
Fe	0,05
Mo	0,01
Si	0,1
Zr	0,1

FONTE: Informações do fabricante.

TABELA 3.5 - Análise química do pó de nióbia.

Constituintes	Quantidade
Nb ₂ O ₅	98,5 %
Perda ao fogo	0,5 %
Ta	2000 ppm
Fe	1000 ppm
Si	1000 ppm
Ti	1500 ppm
K	1000 ppm
Na	500 ppm
P	100 ppm
C	100 ppm
S	100 ppm
Pb	5 ppm
Sn	5 ppm

FONTE: Informações do fabricante.

3.2.3.2 Distribuição Granulométrica das Partículas

Existem diversas técnicas para determinação da distribuição granulométrica de partículas em pós. Neste trabalho, empregou-se o analisador de partículas CILAS 1064 do IPEN, na análise dos pós de zircônia, ítria e nióbia (Tabela 3.6). Este equipamento baseia-se no princípio de difração de luz. Quando partículas dispersas em um fluido atravessam um feixe de luz colimado (laser) ocorrerá difração da mesma, se o tamanho das partículas for maior que o comprimento da onda luminosa. A intensidade da luz refratada é proporcional ao quadrado do diâmetro da partícula e o ângulo de difração é inversamente proporcional ao diâmetro da partícula [112].

TABELA 3.6 - Distribuição granulométrica dos pós cerâmicos.

Materiais	Diâmetro a 10%	Diâmetro a 50%	Diâmetro a 90%	Diâmetro médio
	(μm)	(μm)	(μm)	(μm)
Zircônia	0,17	0,80	2,43	1,09
Ítria	0,19	0,70	2,96	1,34
Nióbia	0,69	4,42	20,23	8,33

3.3 Metodologia

Os revestimentos de MCrAlY foram depositados sobre a superfície de chapas de aço inoxidável como camada intermediária. Sobre a camada de MCrAlY foi depositada uma camada cerâmica de zircônia com 8% em peso de ítria. Este material foi escolhido como revestimento de referência devido à condutividade térmica baixa, boa estabilidade de fases cristalinas e por ser largamente empregado pela indústria aeroespacial.

Determinados os parâmetros ótimos de deposição através da utilização do revestimento de referência, foi possível comparar as características microestruturais, térmicas e mecânicas deste revestimento com os revestimentos de zircônias co-dopadas com ítria e nióbia.

3.3.1 Obtenção dos Alvos Metálicos e Cerâmicos

Materiais na forma de pó ou mesmo compactados a frio tendem a ser arrastados de dentro da câmara de vácuo do forno de fusão por feixe eletrônico, no início da evacuação. Devido à impossibilidade de se utilizar pós na câmara de vácuo foi imprescindível a confecção de alvos sinterizados. Além disto, durante o processo de evaporação os alvos sinterizados devem ter integridade mecânica e resistência ao choque térmico e liberarem a menor quantidade possível de salpicos. Portanto, foi necessário estabelecer as condições ideais de temperatura, tempo e atmosfera para sinterização.

Testes de evaporação indicaram que, quando os alvos são sinterizados em vácuo, ocorre uma redução significativa na evolução de salpicos. Sendo assim, todos os alvos utilizados nesse trabalho foram sinterizados em vácuo. Estes testes também indicam que alvos mais densos apresentam uma resistência ao choque térmico maior e uma evolução de salpicos menor.

3.3.1.1 Mistura dos Pós

Os pós cerâmicos foram pesados em balança analítica nas diversas composições empregadas neste trabalho. Foram realizadas misturas em moinho por 60 minutos, para a homogeneização.

3.3.1.2 Prensagem Uniaxial a Frio

As misturas dos pós cerâmicos foram primeiramente compactadas uniaxialmente a frio em matrizes de aço, com camisa flutuante na forma de pastilhas cilíndricas com 20 mm de diâmetro e massa de aproximadamente 20 gramas cada. A compactação final foi executada em prensa hidráulica uniaxial, a carga de compactação utilizada foi de 50 MPa, aplicada durante 30 segundos, com subsequente descompressão.

Não foi possível obter pastilhas compactadas do pó de MCrAlY devido à morfologia (grãos esféricos) e à elevada dureza que impediram a deformação e o ancoramento mecânico das partículas durante o processo de compactação.

3.3.1.3 Sinterização

Tanto os alvos cerâmicos quanto metálicos foram sinterizados em vácuo, utilizando-se um forno de sinterização com atmosfera controlada, modelo HP20-3060-20, marca Thermal Dynamics – EUA do AMR/IAE/CTA.

Após várias tentativas para otimização, os seguintes parâmetros foram utilizados durante a sinterização dos alvos:

Alvos de MCrAlY

O pó de MCrAlY foi colocado em cadinhos de alumina com aproximadamente 2cm de diâmetro por 2 cm de altura e estes colocados em cadinhos de titânio. O material foi aquecido em atmosfera de argônio até 950°C, em seguida aquecido até 1340°C por meia hora em vácuo de 10^{-7} Torr. A taxa de aquecimento para ambas as rampas foi de 20°C/minuto e o tempo de patamar foi de meia hora.

Alvos Cerâmicos

Os alvos compactados foram colocados diretamente em cadinho de grafite e sinterizados a uma temperatura de 1700°C por meia hora em vácuo de 10^{-7} Torr, utilizando uma taxa de aquecimento de 20 °C/minuto [113].

3.3.2 Preparação do Substrato

A superfície do substrato foi lixada na seqüência de lixas 80, 120, 400 e 600, seguido de polimento mecânico em pasta de diamante de 3µm. Imediatamente após o polimento, as amostras foram colocadas em recipientes com acetona e feita limpeza por 5 minutos em ultra-som.

3.3.3 Evaporação e Obtenção dos Revestimentos

Os principais parâmetros e variáveis de controle do processo EB-PVD estão esquematizados no fluxograma da Figura 3.5. Verifica-se que, para a obtenção de um filme com uma determinada espessura, massa depositada e tenacidade na interface, o substrato deve ser colocado em uma determinada posição em relação à fonte de vapor, deve estar em uma dada temperatura e a superfície deve receber um acabamento adequado. Além disto, o material do alvo deve ser corretamente selecionado e preparado, assim como a energia do feixe de elétrons deve ser corretamente ajustada. Simplificando, para uma determinada energia empregada no canhão de elétrons, uma certa massa de material do alvo se evapora e, dependendo da probabilidade de adesão das moléculas evaporadas (δ), ocorrerá a formação do filme com determinadas propriedades (espessura, tenacidade na interface, microestrutura, condutividade térmica, etc.).

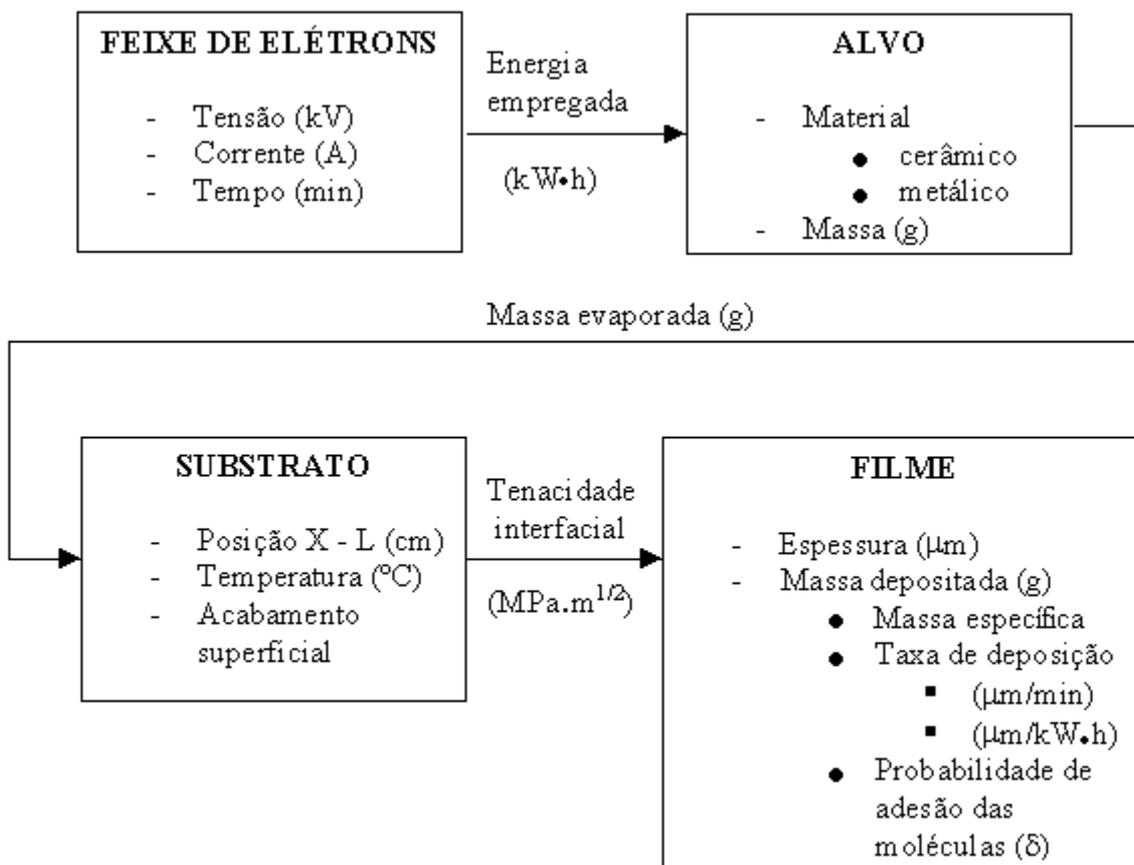


FIGURA 3.5 - Fluxograma do processo de obtenção dos filmes por EB-PVD.

Os valores de referência das variáveis de processo utilizadas para a deposição tanto da camada metálica, quanto cerâmica, estão resumidos na Tabela 3.7. A evaporação/condensação do MCrAlY exige um maior consumo de energia e a taxa de deposição é menor, se comparados com a zircônia. Este maior consumo energético durante a evaporação da liga metálica pode estar associado à maior condutividade térmica e em consequência, maior perda de calor para o cadinho refrigerado com água. A probabilidade de adesão, que dá uma idéia da eficiência do processo, é praticamente a mesma para ambos os materiais.

TABELA 3.7 - Variáveis do processo para obtenção dos filmes por EB-PVD.

Variáveis		MCrAlY		ZrO ₂ + 8% em peso de Y ₂ O ₃	
		Média	Desvio	Média	Desvio
Feixe de elétrons	Tensão (kV)	25,9	0,7	26,0	0,6
	Corrente (A)	0,16	0,04	0,18	0,11
	Tempo (min)	171	18	139	68
	Energia (kW.h)	11,56	1,74	9,34	5,02
Alvo	Massa evaporada (g)	18,15	3,50	21,16	10,46
Substrato	Posição (cm) ^a L	15,8	1,1	14,9	2,3
	x	7,5	-	7,5	-
	Temperatura (°C)	507	116	964	47
Filme	Espessura (µm)	26,2	10,2	52,5	24,9
	Massa (g)	0,35	0,13	0,66	0,16
	Massa específica (g/cm ³) ^b	7,91	0,42	4,98	1,29
	Taxa de deposição (µm/min)	0,16	0,07	0,43	0,24
	Taxa de deposição (µm/kW-h)	2,25	0,63	6,78	3,65
	Probabilidade de adesão ^c	31,81	3,32	32,51	7,06

^a Ver Figura 2.23.

^b Massa específica calculada pela massa depositada e geometria do depósito.

^c Calculado pela Equação 2.16.

Visualmente, também é possível identificar diferenças entre a evaporação dos dois materiais. Durante a evaporação do MCrAlY a poça de fusão é de maior dimensão e não há tendência de formação de crateras. Enquanto na evaporação da cerâmica, a poça de fusão é bem menor, há formação de crateras e, em consequência, aparecem bordas íngremes na periferia do alvo (região mais fria) difíceis de serem evaporadas (Figura 3.6).

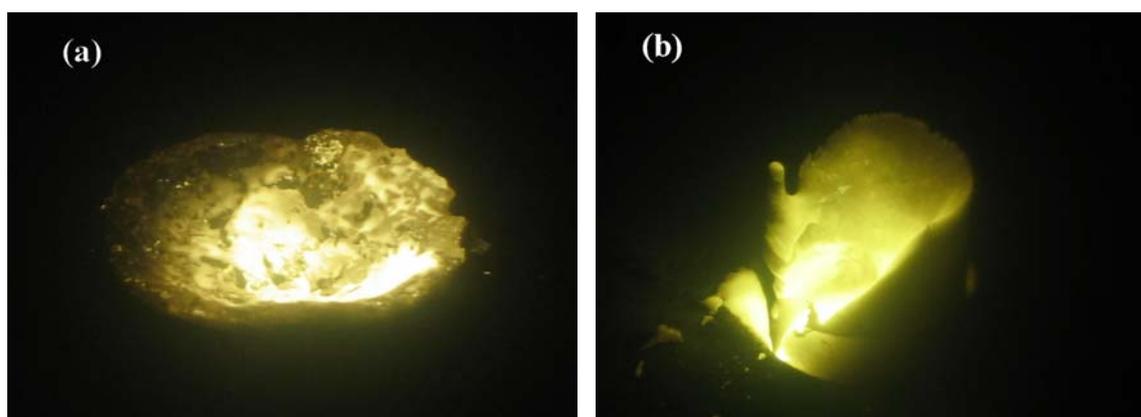


FIGURA 3.6 - Alvo de (a) MCrAlY e (b) cerâmica de zircônia durante o processo de evaporação.

Os principais parâmetros operacionais empregados na obtenção dos diversos revestimentos de MCrAlY produzidos são apresentados na Tabela 3.8. A Tabela 3.9

apresenta os principais parâmetros operacionais utilizados na obtenção dos revestimentos cerâmicos.

TABELA 3.8 - Parâmetros utilizados na obtenção dos revestimentos de MCrAlY.

Amostra	Tensão (kV)	Corrente (A)	Tempo (min)	Ts (°C)	T _H	Taxa* (µm/kW.h)	Espessura (µm)	ρ aparente (g/cm ³)
M-01	26,0	0,25	70	650	0,57	-	-	-
M-02	26,5	0,15	120	940	0,75	1,96	16	-
M-03	27,0	0,10	200	750	0,63	2,66	24	-
M-04	26,0	0,10	145	550	0,51	4,77	30	-
M-05	26,0	0,20	160	300	0,36	3,18	44	7,66
M-06	26,0	0,13	180	550	0,51	2,37	24	7,36
M-07	27,0	0,11	195	550	0,51	2,38	23	7,95
M-08	25,1	0,21	100	563	0,52	-	-	-
M-09	25,3	0,20	150	566	0,52	1,58	20	8,46
M-10	25,3	0,16	170	571	0,52	1,74	20	8,12

* Taxa de deposição por unidade de energia.

TABELA 3.9 - Variáveis de processo usadas na obtenção dos revestimentos cerâmicos.

Amostra	% em peso		Tensão (kV)	Corrente (A)	Tempo (min)	Ts (°C)	T _H	Taxa* (µm/kW.h)	espessura (µm)
	Y ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅							
cer-01	8,0	0	26,0	0,55	20	200	0,16	-	-
cer-02	8,0	0	26,0	0,15	45	400	0,22	14,02	41,0
cer-03	8,0	0	26,0	0,10	200	850	0,37	11,31	98,0
cer-04	8,0	0	27,0	0,16	199	930	0,40	3,90	53,3
cer-05	8,0	0	26,0	0,20	260	940	0,40	0,80	18,0
cer-06	8,0	0	25,2	0,20	130	996	0,42	7,78	85,0
cer-07	8,0	0	26,0	0,08	130	1000	0,42	10,29	46,4
cer-08	7,4	5,4	25,3	0,16	200	995	0,42	5,93	80,0
cer-09	8,0	10,0	26,0	0,13	210	980	0,42	8,03	95,0
cer-10	9,2	10,8	27,0	0,15	170	940	0,40	2,49	28,6
cer-11	8,0	15,0	25,1	0,17	80	991	0,42	9,67	60,0
cer-12	10,2	15,0	27,0	0,14	100	930	0,40	5,78	36,4
cer-13	8,3	19,5	26,5	0,13	130	920	0,40	1,93	14,4
cer-14	8,0	20,0	25,3	0,20	70	995	0,42	8,47	59,7

*Taxa de deposição por unidade de energia.

3.4 Caracterização dos Alvos e Revestimentos

As características dos alvos e dos revestimentos podem ser avaliadas por análise microestrutural, pela medição de propriedades físicas, como condutividade térmica, resistência ao choque térmico, resistência à oxidação, quantidade e distribuição das porosidades, tensão residual e propriedades mecânicas, como tensão de adesão, resistência à flexão, dureza e fadiga. Neste trabalho foram utilizadas apenas as técnicas disponíveis no país e com acesso disponibilizado.

As seguintes técnicas foram empregadas nas caracterizações das matérias primas, alvos e depósitos:

- microscopia óptica (microscópio óptico de luz polarizada, marca LEICA, modelo DMRXP, AMR/IAE/CTA), para observar as condições gerais do filme como, por exemplo, falhas nas interfaces (poros, descolamentos);
- analisador de partículas (marca CILAS, modelo 1064, IPEN), para a determinação da distribuição granulométrica de partículas;
- microscopia eletrônica de varredura (MEV - marca LEO, modelo 435 VPI, AMR/IAE/CTA) para observação dos pós, materiais sinterizados e, com melhor resolução, a morfologia dos filmes e falhas nas interfaces entre filmes e substrato (como a presença de microtrincas, poros, descolamentos);
- difração de raios X (difratômetro de raios X, marca Philips, modelo PW1830, AMR/IAE/CTA) e de alta resolução angular (difratômetro de raios X de alta resolução angular, Philips, modelo X'Pert-MRD, LAS/CTE/INPE), com o objetivo de determinar as fases cristalinas presentes nos pós, sinterizados e revestimentos;
- perfilometria para mapear a rugosidade da superfície externa do revestimento (Perthometer S8P, IEAv/CTA);
- microdureza Vickers (microdurômetro, marca Futuretech, modelo FM, AMR/IAE/CTA), para medição da dureza da seção transversal das diversas camadas e
- difusividade térmica em função da temperatura (difusímetro a pulso laser, LABMAT/ARAMAR/CTMSP).

3.4.1 Determinação da Massa Específica Aparente das Amostras Sinterizadas

A massa específica aparente das amostras sinterizadas foi calculada segundo a Norma ASTM-C744-74 [114], que se baseia no princípio de Arquimedes, pela equação:

$$\rho = \frac{(\rho_{H_2O} \times P_S) - (\rho_{Ar} \times P_i)}{(P_S - P_i)} \quad (3.3)$$

em que:

P_S : peso seco;

P_i : peso imerso na água;

ρ_{Ar} : massa específica do ar na temperatura do ensaio (g/cm^3);

ρ_{H_2O} : massa específica da água na temperatura do ensaio (g/cm^3) e

ρ : massa específica da amostra sinterizada (g/cm^3).

3.4.2 Estimativa da Massa Específica dos Depósitos

A partir dos parâmetros de rede e das concentrações molares é possível estimar a massa específica teórica dos revestimentos cerâmicos, desconsiderando a presença de poros e outros defeitos (material policristalino, com alta concentração de defeitos e pureza química baixa), pela Equação 3.4 [115]:

$$\rho = \frac{n \cdot [x \cdot A_{YO_{1,5}} + y \cdot A_{NbO_{2,5}} + (1 - x - y) \cdot A_{ZrO_2}]}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot a^2 \cdot c} \quad (3.4)$$

em que:

n : número de cátions na célula unitária ($n=4$ para uma célula cúbica de face centrada);

$A_{YO_{1,5}}$: massa atômica da ítria (112,905);

$A_{NbO_{2,5}}$: massa atômica da nióbia (132,905);

A_{ZrO_2} : massa atômica da zircônia (123,22);

x e y : fração molar da ítria e nióbia, respectivamente e

a e c : parâmetros de rede da célula tetragonal da zircônia calculados à partir dos difratogramas de raios X.

Através da relação entre a massa de material depositado e a geometria do depósito (espessura x área do substrato), é possível calcular a massa específica aparente (que considera a presença de poros e outros defeitos) dos revestimentos cerâmicos e metálicos.

3.4.3 Análise por Difração de Raios X

A técnica de difração de raios X é usada para obter informações sobre a estrutura cristalina do material. O método tem se apresentado eficiente na identificação e determinação qualitativa e semi-quantitativa dos compostos cristalinos presentes nos filmes obtidos por vários processos e materiais.

A análise estrutural de material por difração de raios X baseia-se no estudo do diagrama de difração produzido pela interferência das reflexões geométricas dos feixes de radiação monocromática de raios X incidentes sobre a amostra.

Os equipamentos de raios X utilizados foram o difratômetro de raios X, marca Philips, modelo PW1830 e o difratômetro de raios X de alta resolução angular, marca Philips, modelo X'Pert-MRD.

O difratômetro PW1830 é equipado com monocromador para obtenção de radiação $K\alpha$ de Cu, com $\lambda = 1,54050 \text{ \AA}$. No caminho da detecção encontra-se um filtro de Ni para minimizar a influência dos espalhamentos de segunda ordem e um colimador com fenda de 1mm, para diminuir a divergência do feixe de raios X. O intervalo de varredura foi fixado entre 10 e 80° , com passo de leitura em $0,02^\circ$. A tensão aplicada no tubo foi de 40 kV e corrente de 20 mA.

O difratômetro de alta resolução X'Pert-MRD é equipado com um goniômetro PW3050 e foi montado na configuração Bragg-Bretano, com passo de leitura em 2θ de $0,0001^\circ$.

Através dos difratogramas obtidos por estes equipamentos, pode-se indexar e determinar as distâncias interplanares entre os planos cristalinos de difração e associar a

cada pico de difração à respectiva intensidade e índice de Miller. Pela comparação dos dados obtidos com as fichas JPDF, foi feita a identificação dos picos de difração do material e calculados os seus respectivos parâmetros de rede.

3.4.4 Rugosidade Superficial

Com o objetivo de mapear a rugosidade da superfície dos diversos revestimentos foi utilizado o rugosímetro Perthometer, marca Mahr Perthen, modelo S8P. As medições foram realizadas de acordo com a Norma [116].

O parâmetro mais utilizado para quantificar a rugosidade de uma superfície (média entre as alturas dos picos e vales) é a rugosidade média (Ra), dada pela Equação 3.5:

$$Ra = \frac{1}{l_a} \int_0^l |y(x)| dx, \quad (3.5)$$

em que:

$y(x)$: valores do perfil de rugosidade;
 l_a : comprimento de amostragem.

3.4.5 Análise Microestrutural

As análises microestruturais dos alvos e das seções transversais dos filmes foram realizadas com o auxílio de microscopia óptica e eletrônica de varredura. A preparação das amostras para estas análises envolveu as seguintes etapas:

- embutimento em baquelite, com prensagem em 200°C, por 15 minutos, com pressão de compactação de 5 bar;
- lixamento na seqüência convencional de lixas: 80, 120, 400 e 600;
- polimento mecânico realizado em pano de feltro e pasta de diamante 2 μ m;
- ataque químico em ácido fosfórico, em ebulição por 5 minutos para as cerâmicas sinterizadas e
- ataque químico Fray (30 ml de água, 25 ml de etanol, 45 ml de ácido clorídrico e 5g de cloreto de cobre) para amostras de revestimentos.

As análises químicas por energia dispersiva de raios X (EDX) foram realizadas por meio de um detector de raios X acoplado ao microscópio eletrônico de varredura.

3.4.6 Microdureza Vickers

Para se ter uma noção da resistência mecânica das camadas cerâmicas e metálicas, realizaram-se ensaios de microdureza Vickers utilizando-se o microdurômetro, marca Futuretech, modelo FM, carga empregada 200 g, tempo de aplicação da carga 10 segundos.

3.4.7 Propriedades Térmicas

Os ensaios de difusividade térmica basearam-se na técnica conhecida como *laser flash* [117], e foram realizados no equipamento Thermal Flash 2200/Holometrix.

Os valores obtidos para a difusividade térmica (média de três medidas, para cada uma das amostras e em cada uma das temperaturas de ensaio) foram calculados de acordo com o modelo de Degiovaninni [118].

A partir dos resultados de difusividade térmica, de valores das massas específicas e da capacidade térmica do substrato e das camadas, desprezando-se as interfaces (resistências de contato) e considerando-se que a energia do laser é usada apenas para aquecimento da amostra, é possível calcular a condutividade térmica dos revestimentos pela da Equação 3.6 [119].

$$\left(\frac{e_a^2}{\alpha_a} \right) = \left(\frac{e_m^2}{\alpha_m} \right) \left[1 + \frac{\rho_c c_c e_c}{\rho_m c_m e_m} \left(1 + \frac{3 e_c / k_c}{2 e_m / k_m} \right) \right]^2, \quad (3.6)$$

em que:

c : capacidade térmica (J/kgK);

ρ : massa específica (g/cm³);

α : difusividade térmica (cm²/s);

k : condutividade térmica (W/mK);

e : espessura (m) e

os índices a , m e c referem-se à amostra, substrato metálico e camada cerâmica, respectivamente.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Modificações do Forno EB-PVD

As modificações feitas no sistema para transformá-lo em um equipamento do tipo EB-PVD foram bem sucedidas e permitiram a obtenção dos revestimentos propostos neste projeto.

4.2 Matérias-Primas

A análise por difração de raios X do pó de MCrAlY (Figura 4.1) revelou a presença de duas fases cristalinas: a fase cúbica de corpo centrado AlNi, com menor quantidade de níquel (61 a 83 % em peso), e a fase cúbica de face centrada AlNi₃ com grande quantidade de níquel (85 a 87 % em peso). O cromo entra na rede cristalina destas fases substituindo o níquel e a quantidade de ítrio é muito pequena para ser detectada pela técnica de difração de raios X.

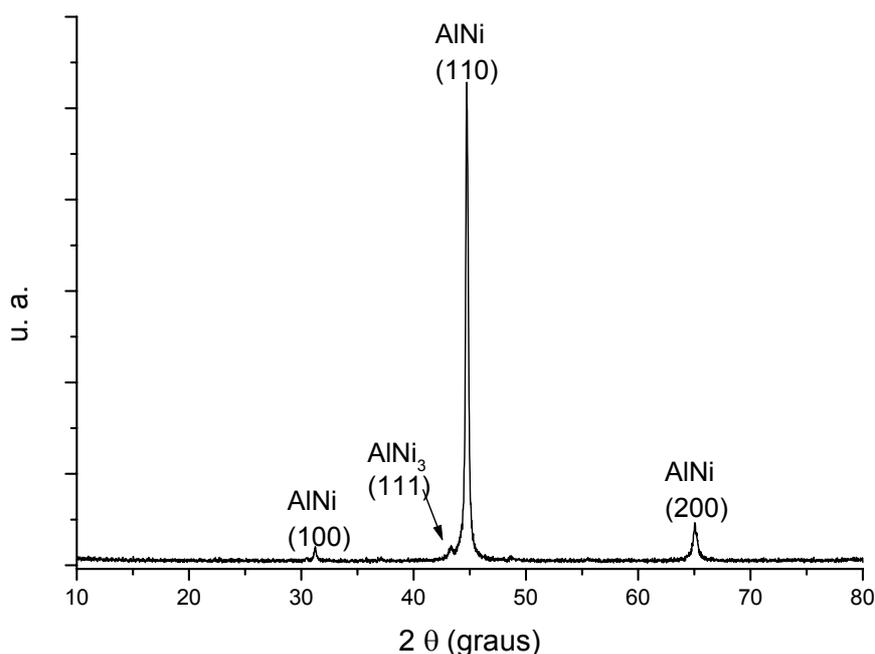


FIGURA 4.1- Difratoograma de raios X do pó de MCrAlY.

A nióbia, como recebida, estava hidratada o que foi verificado pela ausência de picos definidos no difratograma de raios X. Para garantir misturas com quantidades precisas de cada um dos óxidos, esse material foi calcinado. A calcinação foi realizada em uma mufla em 900°C por 2 horas. O difratograma (Figura 4.2) confirma a eficiência

do processo indicando, ainda uma mistura de três fases da nióbia: monoclinica, β monoclinica e ortorrômbica.

O difratograma de raios X do pó de ítria revela uma estrutura cúbica de corpo centrado monofásica (Figura 4.3) e o difratograma do pó de zircônia, uma estrutura monoclinica monofásica. Os picos característicos da estrutura monoclinica da zircônia estão ressaltados na Figura 4.4 e são os seguintes: (100), (11 $\bar{1}$) e (111).

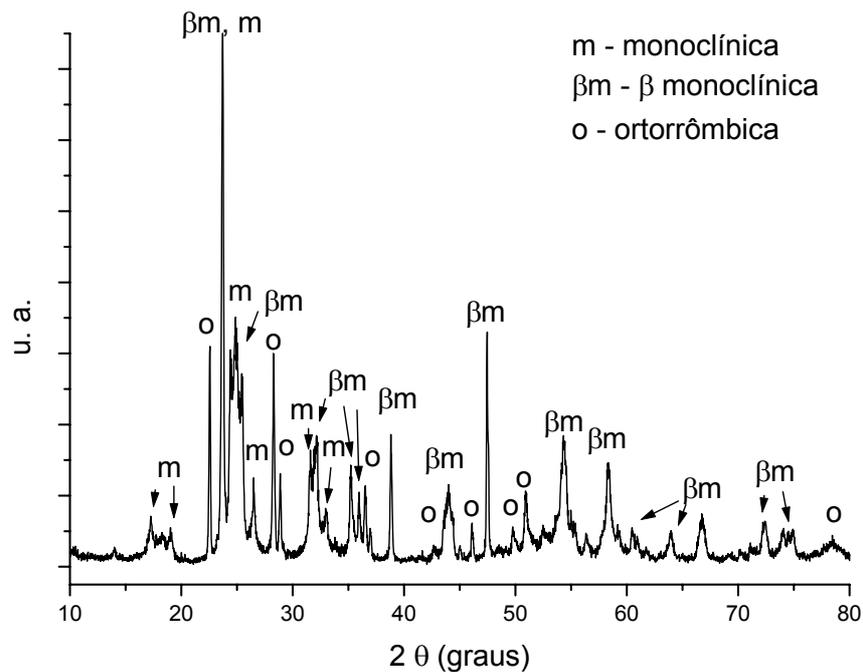


FIGURA 4.2 - Difratograma de raios X do pó de nióbia calcinada.

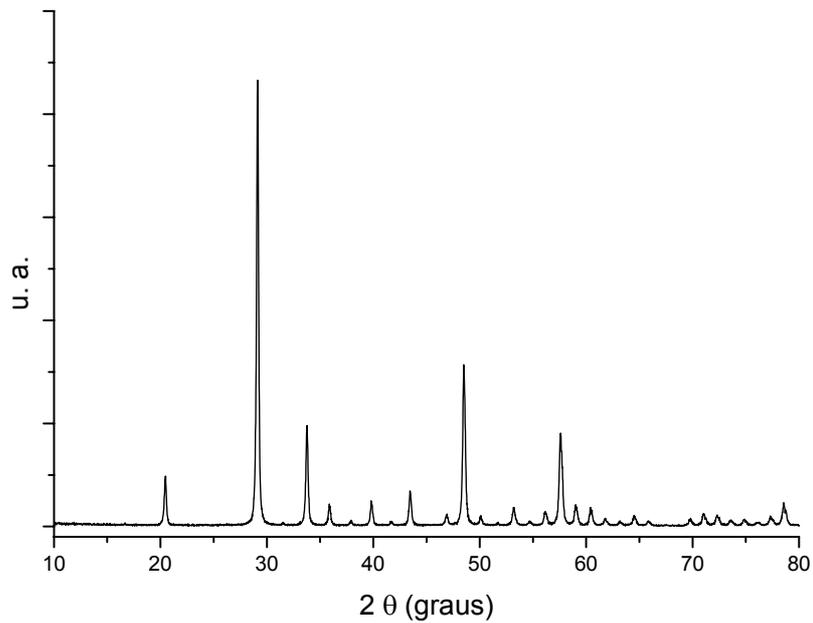


FIGURA 4.3 - Difratoograma de raios X do pó de ítria.

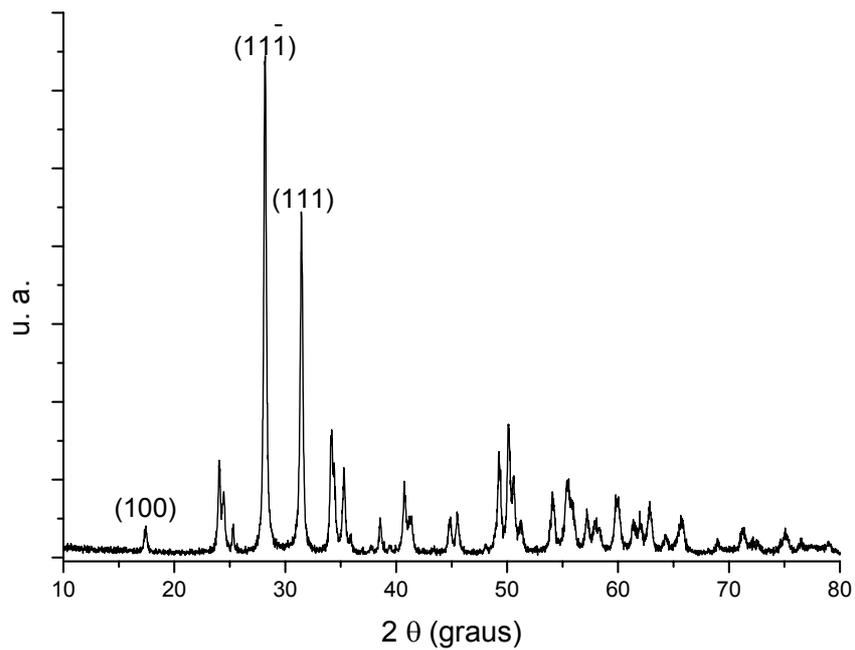


FIGURA 4.4 - Difratoograma de raios X do pó de zircônia monoclinica.

A Figura 4.5 apresenta o difratograma da mistura mecânica dos pós zircônia com 8% em peso de ítria, indicando a presença das fases cristalinas monoclinica da zircônia e cúbica da ítria.

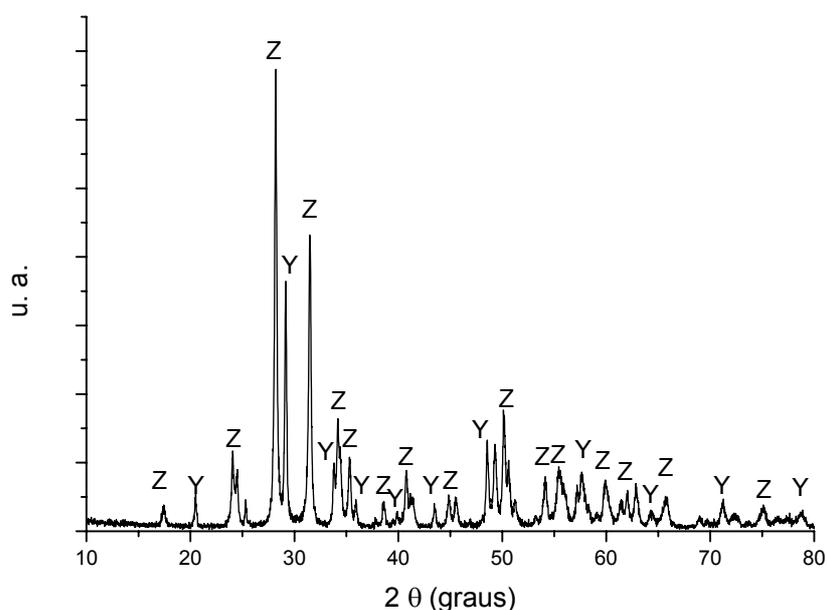


FIGURA 4.5- Difratoograma de raios X da mistura de pós de zircônia com 8% em peso de ítria.

4.3 Caracterização dos Alvos Sinterizados

4.3.1 Alvos de MCrAlY

A sinterização dos alvos de MCrAlY (Figura 4.6) foi realizada em atmosfera de argônio até a temperatura de 950 °C. Dessa temperatura até 1340°C, a sinterização ocorreu em vácuo de 10^{-7} Torr. A adoção de uma pressão positiva de argônio durante uma parte da rampa de aquecimento foi adotada para reduzir possíveis perdas por volatilização do alumínio, que eventualmente não estivesse quimicamente ligado aos outros componentes do alvo, pois este elemento químico apresenta uma alta pressão de vapor.

4.3.1.1 Composição Química

Análises semi-quantitativas por EDX indicaram, dentro da precisão dessa técnica, que não ocorreram perdas significativas de alumínio durante a etapa de sinterização (Tabela 4.1).



FIGURA 4.6 - Alvo de MCrAlY sinterizado.

TABELA 4.1 - Análise por EDX (% em peso) do pó e do sinterizado de MCrAlY.

	Al	Cr	Ni	Y
Análise química do pó	11,3	31,0	56,3	0,9
EDX do pó	8,9	32,1	58,1	1,0
EDX do sinterizado	10,5	33,3	54,3	1,9

4.3.1.2 Difração de Raios X

O difratograma de raios X da superfície polida de um alvo de MCrAlY revela a presença das fases AlNi e AlNi₃, além de pequenas quantidades de níquel metálico e de um composto de ítrio (Fig 4.7).

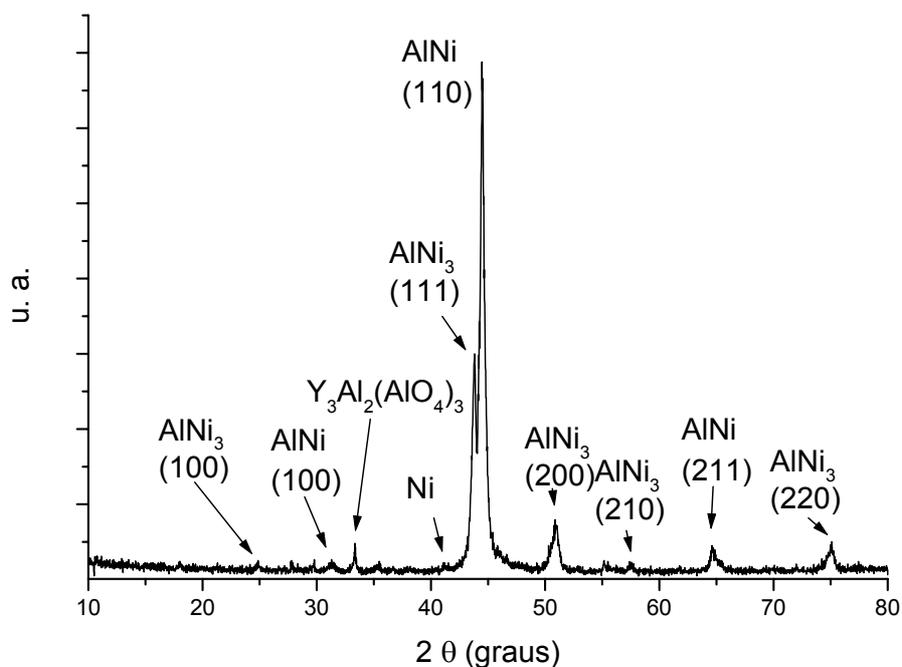


FIGURA 4.7 - Difratograma de raios X de alvo de MCrAlY sinterizado.

4.3.2 Alvos de Cerâmica de Zircônia Dopada com Ítria

4.3.2.1 Massa Específica

A Tabela 4.2 apresenta os resultados das medições de massa específica de cerâmicas de ZrO_2 dopada com 8% em peso de Y_2O_3 sinterizada em três temperaturas diferentes. Baseado nestes resultados, passou-se a adotar a temperatura de $1700^\circ C$ para a sinterização dos alvos cerâmicos, devido a sua massa específica maior.

TABELA 4.2 - Massa específica de alvos de ZrO_2 com 8% em peso de Y_2O_3 sinterizados.

Amostra	Temp. sinterização ($^\circ C$)	Massa específica aparente (g/cm^3)	Massa específica relativa (%)
sint 02	1600	4,89	80,8
sint 03	1700	4,92	81,3
sint 04	1800	4,71	77,9

4.3.2.2 Fases Cristalinas

A Figura 4.8 apresenta difratogramas de raios X de sinterizados das cerâmicas de zircônia obtidos com o difratômetro PW1830. A primeira curva foi obtida da superfície polida de uma zircônia pura sinterizada por meia hora em $1600^\circ C$ em vácuo de 10^{-7} Torr. Apenas picos referentes à fase monocínica, como seria de se esperar pelo diagrama de equilíbrio de fases (Figura 2.27), foram observados. A segunda e a terceira curva foram obtidas pela análise da superfície polida de alvos de zircônia, com 8% em peso de ítria, sinterizados no vácuo e em temperaturas de $1600^\circ C$ e $1700^\circ C$, respectivamente. Observa-se a presença das fases monocínica e tetragonal e/ou cúbica.

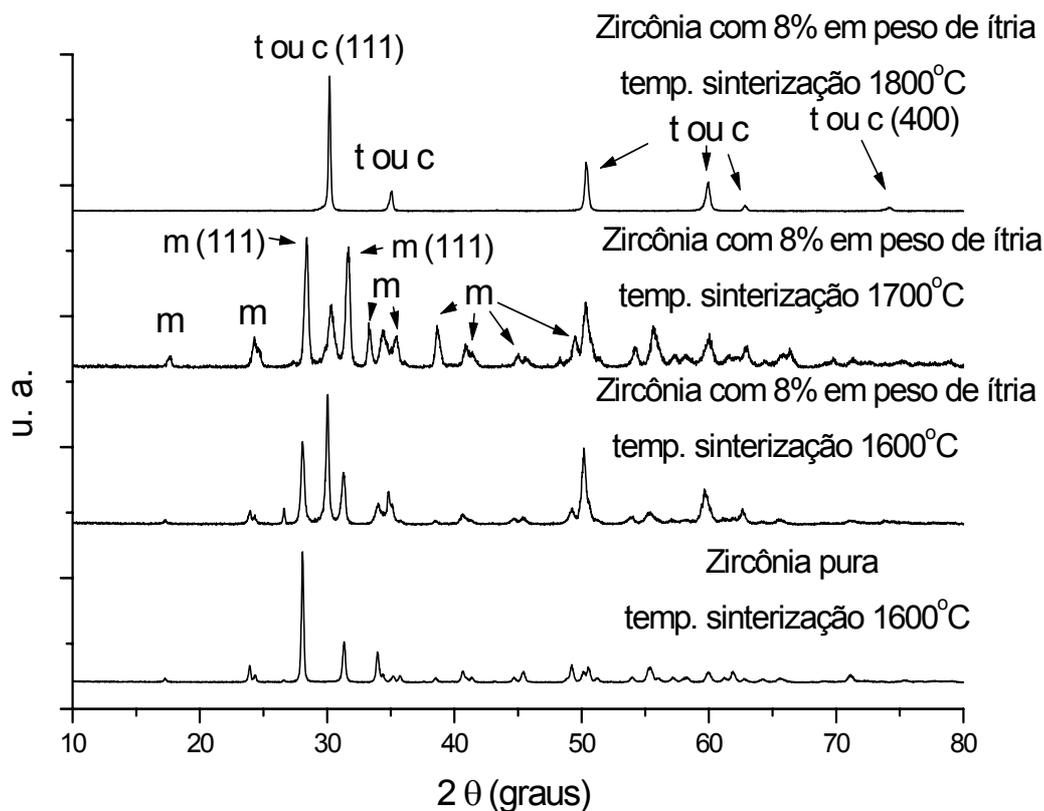


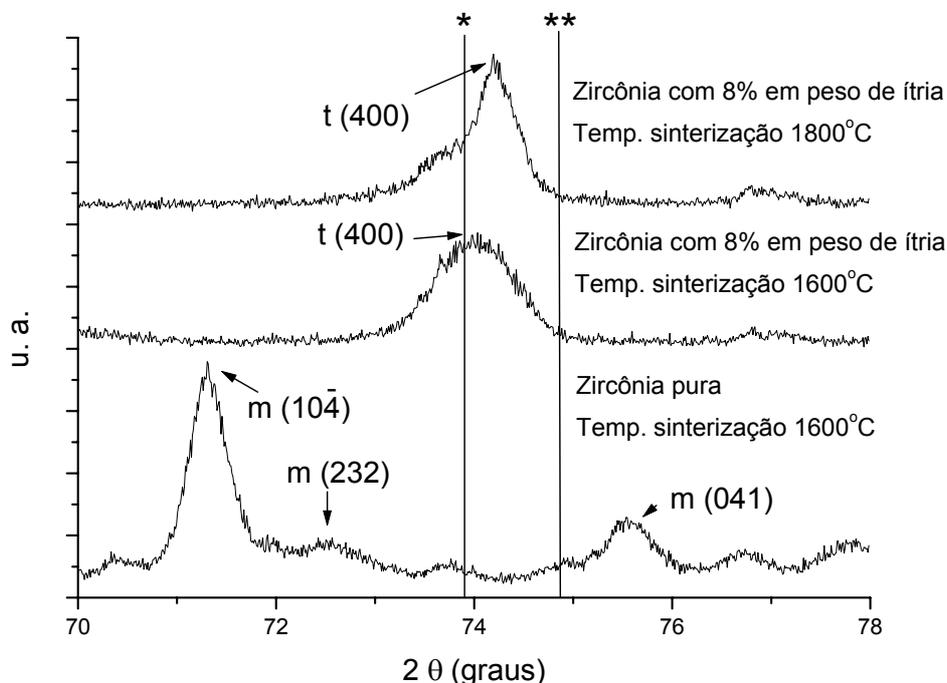
FIGURA 4.8 - Difrátogramas de raios X de três alvos de zircônia sinterizados em diversas temperaturas.

Pelo diagrama de equilíbrio de fases (Figura 2.27) apenas as fases c e/ou t seriam esperadas; no entanto, nas amostras de zircônia estabilizada com 8% em peso de ítria sinterizadas em 1600°C e em 1700°C a fase monoclinica ainda está presente, pois a temperatura e/ou o tempo de sinterização não foram suficientes para uma completa dissolução. Pela Equação 2.21 é possível estimar a relação entre as frações molares ($M_m/M_{c,t}$) ou, de outra forma, a fração molar da fase monoclinica que, para o material sinterizado em 1600°C, foi de 46% e para aquele sinterizado em 1700°C foi de 76%.

A quarta curva da Figura 4.8 evidencia que é possível obter uma zircônia dopada com 8% em peso de ítria cúbica e/ou tetragonal, sem a presença da fase monoclinica, aumentando a temperatura de sinterização de 1600/1700 para 1800°C.

Como o difratômetro PW1830 apresenta baixa resolução angular ($0,02^\circ$), a identificação das fases cúbica e tetragonal é dificultada e a análise semi-quantitativa destas fases cristalinas não é confiável. Desta forma, utilizou-se o difratômetro X'Pert-MRD, com resolução angular de $0,0001^\circ$, para confirmar quais destas fases estavam presentes nos alvos sinterizados. Como a identificação destas fases é feita pelos picos c(400) e t(400) e t(004), a região varrida foi de $2\theta = 70$ a 78° . Da análise destes resultados (Figura 4.9), verifica-se que os picos das amostras com 8 % em peso de ítria

estão entre 74 e 74,2°, ou seja, muito mais próximos do pico t(400) a 73,93° da ficha da JPDF da zircônia tetragonal, do que do pico c(400) a 74,88° da ficha da zircônia cúbica.



* Indica a posição do pico tetragonal a 73,93° (400) dado pela ficha JPDF 17-923.

** Indica a posição do pico cúbico a 74,88° (400) dado pela ficha JPDF 7-337.

FIGURA 4.9 - Difrátogramas de raios X com alta resolução angular de três cerâmicas de zircônia sinterizadas em diversas temperaturas.

A diferença entre a posição do pico t(400) nas amostras em relação à ficha pode ser atribuída ao fato da ficha JPDF 17-923 ser de uma zircônia pura em 1020°C e as amostras serem de zircônia com 8% em peso de ítria (8,67% em mol de $YO_{1,5}$) (ver equações 2.21 e 2.22 para a distorção na rede cristalina devido ao efeito de dopantes). Estes resultados estão de acordo com o diagrama de equilíbrio de fases (Figura 2.27) que prevê a formação da fase tetragonal quando uma zircônia PSZ é resfriada rapidamente do campo bifásico (c+t) para a região t'. Mesmo quando as amostras sinterizadas são resfriadas ao forno, a taxa de resfriamento de aproximadamente 50°C/min ainda é alta o suficiente para garantir a obtenção da fase metaestável t'.

4.3.2.3 Microestruturas

A Figura 4.10 apresenta uma micrografia obtida do alvo cerâmico sinterizado em 1600°C por MEV da superfície polida e atacada com ácido fosfórico em ebulição. Verifica-se a presença predominante de grãos maiores [(5 ± 2) μm de diâmetro], aglomerados de grãos menores (0,6 ± 0,2 μm) e poros dominantes intergranulares com tamanhos variados (tonalidade escura).

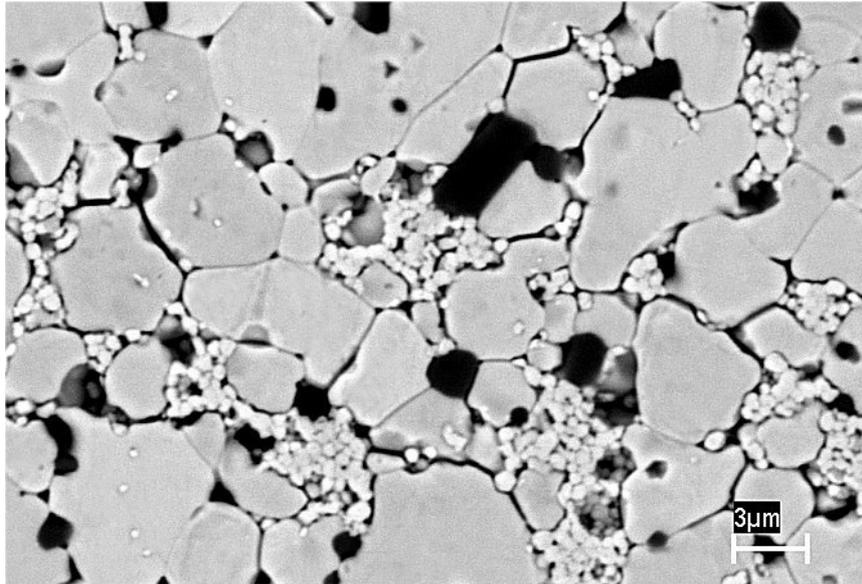


FIGURA 4.10 - MEV da superfície polida de um alvo de zircônia com 8% em peso de ítria sinterizada a 1600°C. Ataque: ácido fosfórico em ebulição.

Comparando a granulometria dos pós de origem (diâmetro médio de aproximadamente 1µm, Tabela 4.5) com o tamanho dos grãos do alvo sinterizado (aproximadamente 5µm), verifica-se que ocorreu um significativo crescimento dos grãos em 1600°C. No entanto, ainda é possível observar a presença de grãos menores que não foram absorvidos pelos maiores (processo de coalescência incompleto), o que justifica a presença da fase monoclinica nos alvos sinterizados à essa temperatura.

4.3.3 Alvos de Cerâmicas de Zircônia Co-dopadas com Ítria e Nióbia

Estabelecidas as melhores condições de sinterização, foram preparados os alvos com diferentes concentrações de ítria e nióbia (Figura 4.11). Como as amostras foram sinterizadas a 1700°C no vácuo, elas ficaram deficientes em oxigênio e, em consequência, adquiriram uma tonalidade cinza escuro.



FIGURA 4.11- Alvos sinterizados a 1700°C de zircônia co-dopada com ítria e nióbia. Da esquerda para direita: 0%, 5%, 10%, 15% e 20% em peso de nióbia, todos os alvos com 8% em peso de ítria e massa aproximada de 20g.

4.3.3.1 Massa Específica

Observa-se que, à medida que a quantidade de nióbia aumenta, há uma quantidade maior de trincas e uma menor contração volumétrica durante a sinterização (menor massa específica aparente) o que, provavelmente, implicaria em propriedades mecânicas inferiores para as amostras com quantidades de nióbia maiores.

A Tabela 4.3 apresenta a composição, a temperatura de sinterização e a massa específica aparente dos diversos alvos cerâmicos utilizados neste trabalho.

Verifica-se que a massa específica aparente dos alvos cerâmicos sinterizados diminui linearmente (coeficiente de correlação $R=-0,956$) com o aumento da quantidade de nióbia na mistura (Figura 4.12).

TABELA 4.3 - Composição e massa específica aparente dos alvos sinterizados.

Amostra	% em Peso		% atômica		Temperatura de sinterização (°C)	Massa específica aparente (g/cm ³)
	Y ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	YO _{1,5}	NbO _{2,5}		
sint 01	0	0	0	0	1600	5,44
sint 02	8,0	0	8,67	0	1600	4,89
sint 03	8,0	0	8,67	0	1700	4,92
sint 04	8,0	0	8,67	0	1800	4,71
sint 05	7,4	5,4	8,05	5,0	1700	4,33
sint 06	8,0	10,0	8,73	9,3	1700	3,89
sint 07	9,2	10,8	10,04	10,0	1800	4,30
sint 08	8,0	15,0	8,76	14,0	1700	3,30
sint 09	10,2	15,0	11,15	13,9	1700	3,73
sint 10	8,3	19,5	9,12	18,2	1700	3,46
sint 11	8,0	20,0	8,79	18,7	1700	3,28

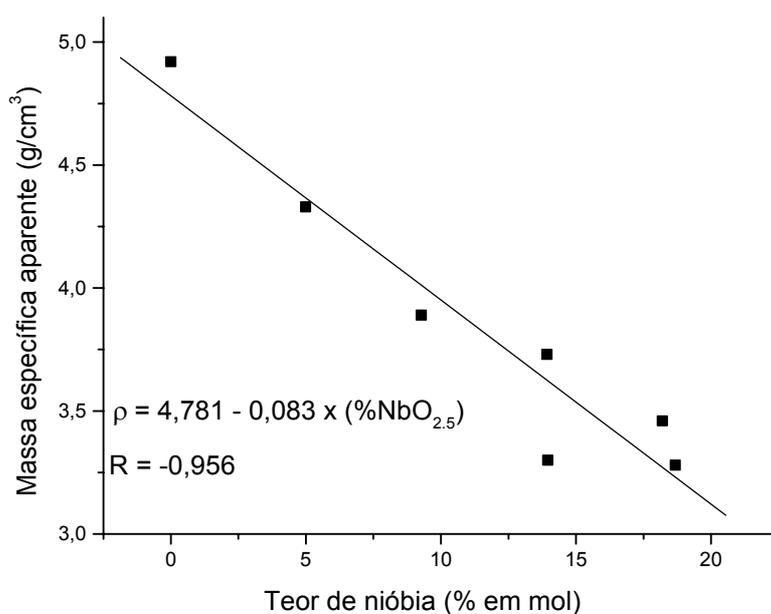


FIGURA 4.12 - Relação entre quantidade de nióbia no sinterizado e massa específica aparente. Temperatura de sinterização = 1700°C.

A redução da massa específica dos alvos sinterizados com o aumento da quantidade de nióbia é influenciada pela cinética dos mecanismos de difusão superficial durante o processo de sinterização.

4.3.3.2 Fases Cristalinas

A Figura 4.13 apresenta os difratogramas de quatro alvos com quantidades crescentes de nióbia. Pela análise destes difratogramas, verifica-se apenas a presença das fases características da zircônia (monoclínica e tetragonal) indicando que, mesmo para quantidades de até 20 % em peso de nióbia (10,8% em mol de Nb_2O_5), a nióbia forma solução sólida com a zircônia, o que está coerente com o diagrama de equilíbrio de fases binário do sistema nióbia-zircônia (Figura 2.31).

A análise dos difratogramas dos diversos alvos sinterizados de nióbia-ítria-zircônia (Tabela 4.4) evidencia que a fase monoclínica está presente em todos os alvos. Com exceção daqueles sinterizados na temperatura de $1800^{\circ}C$, condição em que ocorre a completa dissolução da fase monoclínica.

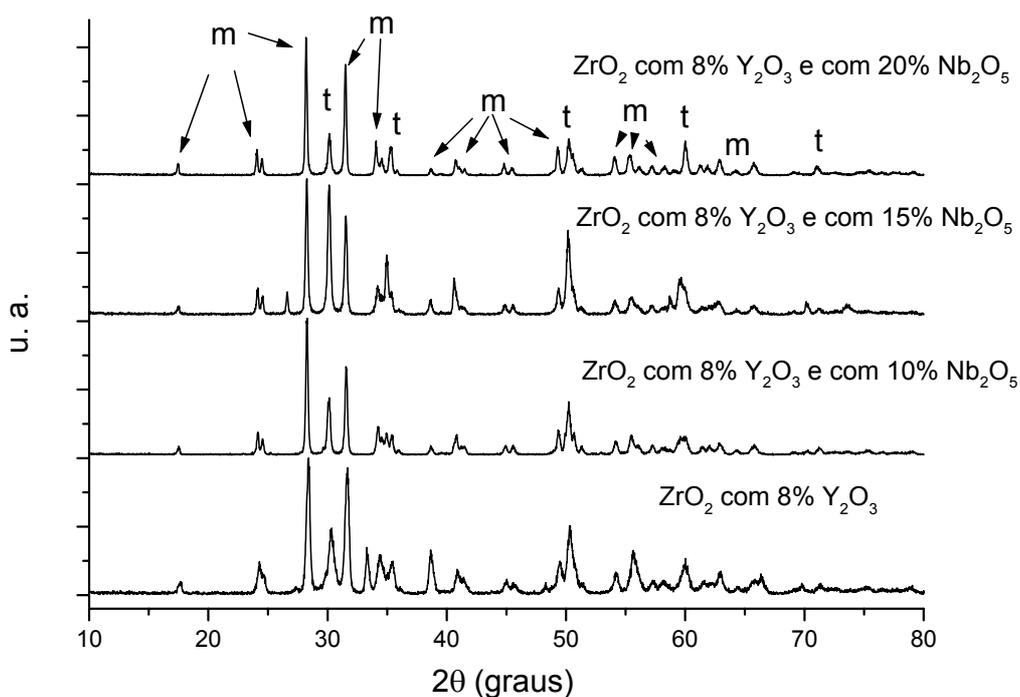


FIGURA 4.13 - Difratogramas de raios X de alvos de zircônia sinterizados em $1700^{\circ}C$ variando-se a percentagem em peso de nióbia.

TABELA 4.4 - Fração molar da fase monoclinica nos alvos de nióbia-ítria-zircônia sinterizados

Amostra	% em peso		Temp. (°C)	m (11 $\bar{1}$)		t (111)		m (111)		m (%)
	Y ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅		I	2 θ	I	2 θ	I	2 θ	
sint-01	0,0	0,0	1600	3091	28,05	-	-	999	31,33	100
sint-02	8,0	0,0	1600	858	28,05	1340	30,03	538	31,31	46
sint-03	8,0	0,0	1700	620	28,31	296	30,25	576	31,69	77
sint-04	8,0	0,0	1800	-	-	3612	30,21	-	-	0
sint-05	7,4	5,4	1700	2694	28,05	524	29,99	1632	31,35	87
sint-06	8,0	10,0	1700	1325	28,29	557	30,24	824	31,57	76
sint-07	9,2	10,8	1800	-	-	3576	30,19	-	-	0
sint-08	8,0	15,0	1700	870	28,25	855	30,24	650	31,64	60
sint-09	10,2	15,0	1700	74	28,29	823	30,24	67	31,53	12
sint-10	8,3	19,5	1700	174	28,29	835	30,21	149	31,63	24
sint-11	8,0	20,0	1700	1239	28,19	380	30,15	967	31,49	83

4.4 Deposição dos Filmes

Evaporar uma substância qualquer é relativamente simples. A maior dificuldade está em conseguir que o vapor, quando condensado, apresente uma interação com o substrato, permitindo que o conjunto filme/substrato tenha um desempenho compatível com a aplicação requerida. Para atingir tal objetivo, os parâmetros operacionais do processo de evaporação/condensação foram corretamente ajustados.

Os primeiros testes de evaporação foram realizados para verificar a capacidade do forno de fusão por feixe de elétrons de evaporar a zircônia, em taxas que permitissem obter filmes com espessuras de até 100 μ m em um período de tempo de 2 a 3 horas por camada. Para tanto, posicionou-se um substrato de aço inoxidável a uma distância de 9 cm do alvo e, sem preocupações com a preparação da superfície ou controle da temperatura, evaporou-se a zircônia. Verificou-se que o equipamento era capaz de evaporar essas cerâmicas com taxas suficientes para a obtenção de filmes com espessuras compatíveis com sua aplicação como TBC. No entanto, devido à contaminação por óleos, graxas e óxidos da superfície do substrato, não ocorreu adesão entre substrato e filme.

Uma das causas para a falta de adesão foi a preparação inadequada da superfície do substrato para a deposição da camada de MCrAlY. Passou-se a remover óleos e graxas presentes na superfície do substrato, através de limpeza manual com sabão neutro, água destilada e vapor de álcool isopropílico. A linha escura, separando o substrato da camada de MCrAlY (Figura 4.14), evidencia que este procedimento é ineficiente para a remoção de outros tipos de impurezas como óxidos superficiais. Passou-se então a remover mecanicamente a camada de óxido dos substratos de aço inoxidável, através de lixamento, polimento e limpeza por ultra-som em banho de acetona.

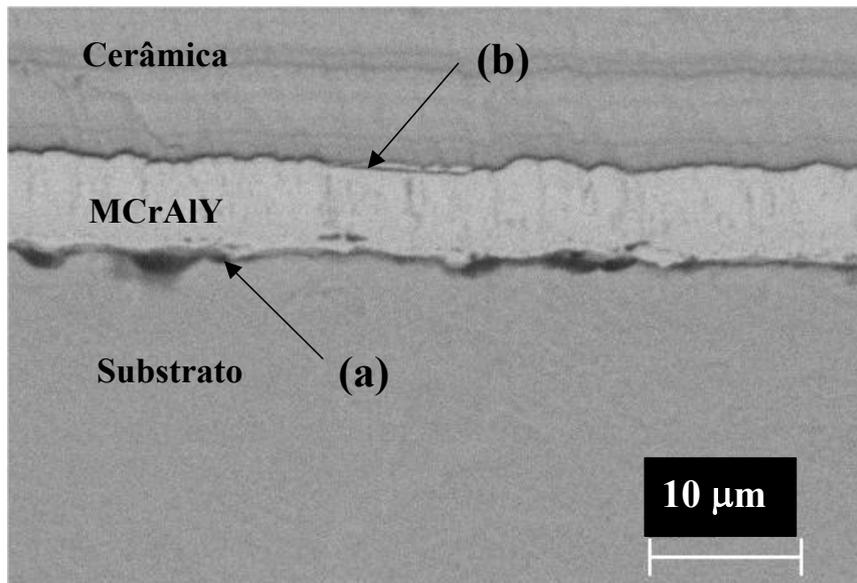


FIGURA 4.14 - Fotomicrografia obtida por MEV da seção transversal de uma amostra (superfície polida sem ataque) evidenciando falta de adesão (a) entre substrato e camada de MCrAlY e (b) entre MCrAlY e camada cerâmica.

A Figura 4.15 apresenta uma fotomicrografia obtida por MEV de uma amostra evidenciando a região da interface entre o substrato e a camada de MCrAlY. Para revelar os contornos de grão do substrato foi utilizado o ataque químico Fray. Pela análise desta Figura observa-se que com o procedimento de limpeza adotado a linha escura que separava as camadas desaparece, possibilitando uma maior interação química entre substrato e camada de MCrAlY.

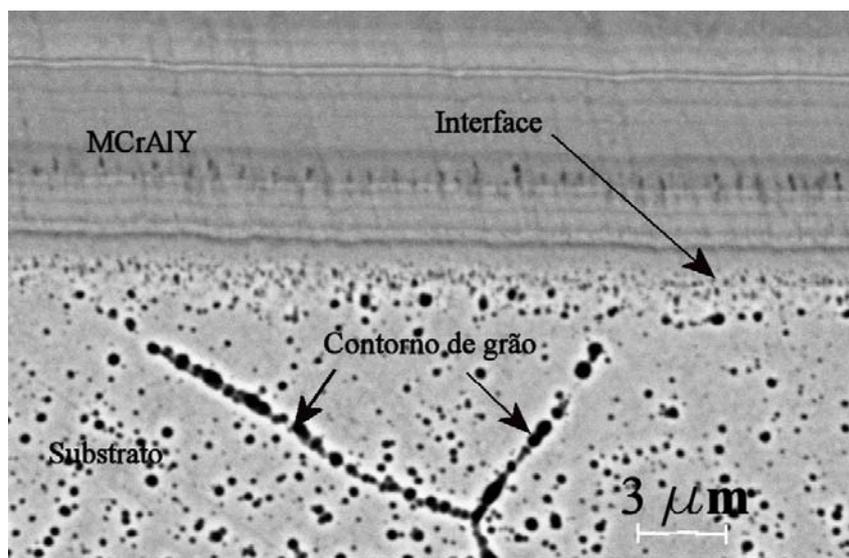


FIGURA 4.15 - Fotomicrografia obtida por MEV da seção transversal de uma amostra (superfície polida e atacada com Fray) evidenciando a região da interface entre substrato e camada de MCrAlY.

Como as camadas de MCrAlY e cerâmica são constituídas de substâncias químicas com características muito diferentes, um composto intermetálico e um óxido, a adesão é prejudicada como se pode verificar pela linha escura que delimita as camadas de MCrAlY e cerâmica da Figura 4.14. A solução encontrada para contornar essa limitação foi o desenvolvimento de um tratamento térmico para promover uma oxidação controlada na superfície de MCrAlY, ou seja, a formação de uma camada de ligação de alumina (TGO) que melhorasse a interação entre essas duas camadas.

Esse tratamento térmico foi realizado em um forno a vácuo, onde os corpos de prova revestidos apenas com o MCrAlY foram colocados por 4 horas em 800°C, com uma pressão residual de 10^{-7} Torr, procedimento semelhante ao adotado por outros pesquisadores (item 2.14), mas adaptado para os materiais empregados no presente trabalho. Com este tratamento térmico, a interação entre a camada de MCrAlY e a camada cerâmica foi promovida (Figura 4.16). O tratamento térmico de oxidação superficial além de ser favorável à redução das tensões na camada de MCrAlY, melhora a interação com o substrato por mecanismos de difusão e serve como uma avaliação da qualidade dessa camada pois, caso haja qualquer defeito, a mesma destacará-se do substrato durante o ciclo térmico.

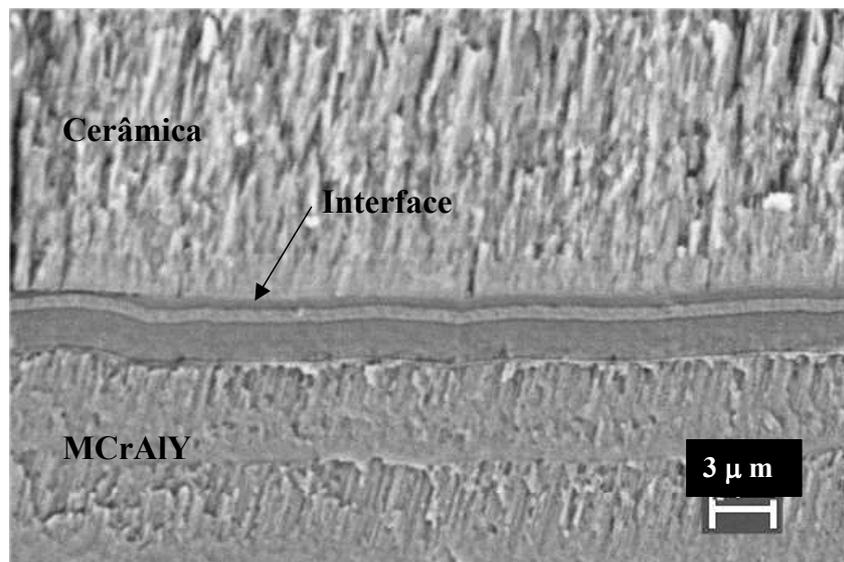


FIGURA 4.16 - Fotomicrografia obtida por MEV da seção transversal de uma amostra (superfície de fratura), apresentando a região da interface entre MCrAlY e a camada cerâmica.

A etapa seguinte foi manter e controlar a temperatura do substrato nos níveis necessários para a obtenção dos filmes, tanto cerâmicos, quanto metálicos, com microestrutura adequada. A primeira tentativa foi fazer o aquecimento do substrato com o próprio feixe de elétrons. Este procedimento não foi efetivo devido à impossibilidade de se ter um controle suficientemente preciso que permitisse manter uma distribuição uniforme da temperatura na superfície do substrato, ocorrendo fusão total de uma

extremidade do corpo de prova, enquanto, no outro extremo, a temperatura ainda estava muito abaixo da requerida.

Passou-se a utilizar um sistema de aquecimento por resistência elétrica. Com esse sistema procurou-se a melhor temperatura para deposição tanto da camada cerâmica, quanto da camada de MCrAlY.

Após várias tentativas verificou-se que a temperatura mais indicada do substrato para a deposição da camada de MCrAlY está entre 500 e 560°C ($T_H = 0,48 \sim 0,52$), como será discutido a seguir. Depósitos obtidos em temperaturas muito baixas apresentam estrutura característica da zona 1 do diagrama de zonas estruturais (Figura 2.10), com uma alta densidade de defeitos. Essa estrutura não é propícia à acomodação das tensões térmicas geradas durante as etapas seguintes de processamento (aquecimento até 1000°C para a deposição da camada cerâmica e posterior resfriamento), levando o revestimento de MCrAlY a apresentar grande quantidade de trincas perpendiculares à interface filme/substrato (Figura 4.17).

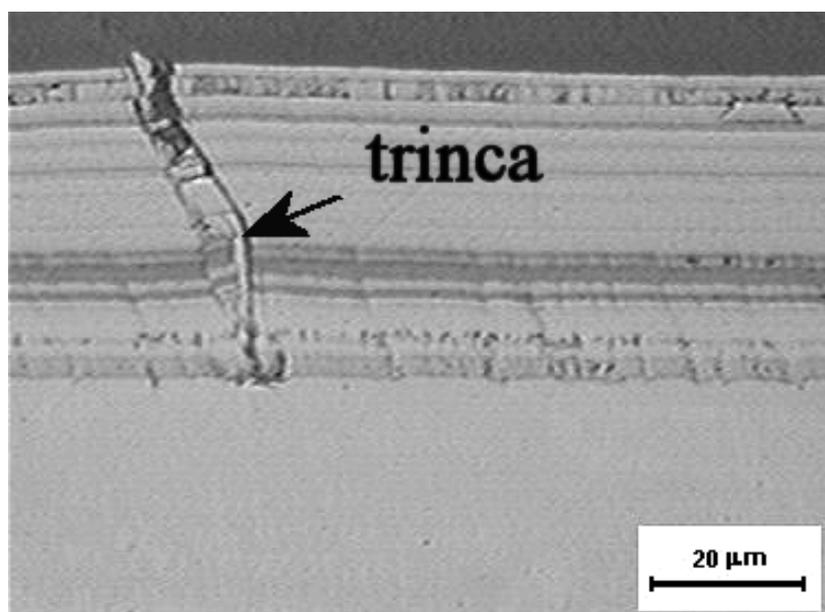


FIGURA 4.17 - Micrografia óptica da seção polida de uma camada de MCrAlY depositada na temperatura de 300°C ($T_H=0,36$) evidenciando a presença de uma trinca.

Por outro lado, os filmes de MCrAlY depositados em temperaturas muito elevadas desenvolvem uma estrutura característica da zona 3 (grãos equiaxiais) do diagrama de zonas estruturais que também é incapaz de acomodar as tensões geradas pelos diversos ciclos térmicos de processamento e desenvolvem tanto trincas transversais quanto trincas nas interfaces entre o substrato e o revestimento cerâmico (Figura 4.18).

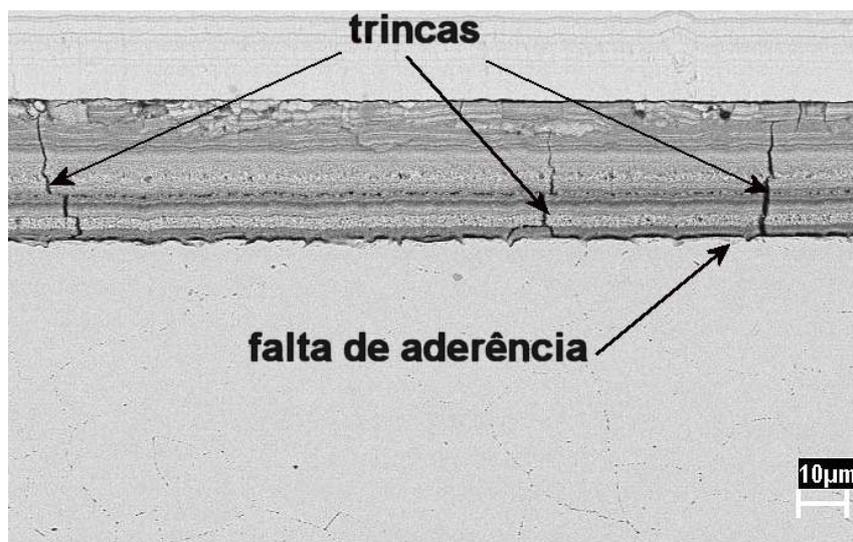


FIGURA 4.18 - Fotomicrografia obtida por MEV da seção transversal polida de uma camada de MCrAlY depositada na temperatura de 940°C ($T_H=0,75$) evidenciando a presença de trincas e falta de aderência entre as camadas.

A faixa de temperaturas mais indicada para a obtenção de revestimentos de cerâmicas à base de zircônia para aplicação como TBC deve estar entre 620°C e 1214°C ($0,3 < T_H < 0,5$; zona 2 do diagrama de zonas estruturais; Figura 2.10). Nestas condições, o depósito apresentará uma estrutura colunar (Figura 4.19), ideal para a acomodação de tensões térmicas geradas durante a sua obtenção e utilização. No presente trabalho, a temperatura máxima utilizada para deposição das camadas cerâmicas foi de 1000°C ($T_H=0,42$), limitada, tanto pela temperatura máxima de trabalho da camada de MCrAlY, quanto pelo limite máximo de densidade específica de corrente elétrica no filamento de tungstênio (acima desse valor há ruptura do filamento).

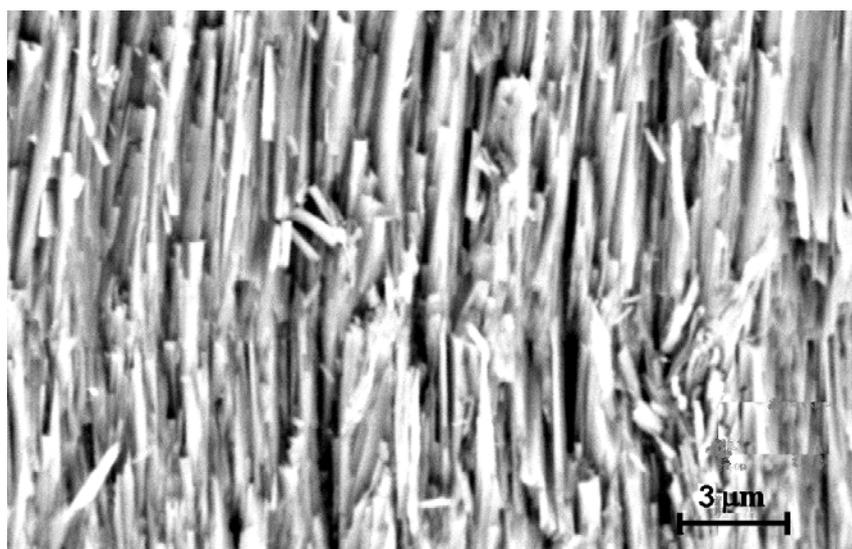


FIGURA 4.19 - Fotomicrografia obtida por MEV da seção transversal de um depósito cerâmico ($T_H=0,42$) destacada do substrato e fraturado.

Estabelecidas as condições de preparação das superfícies, de manutenção e controle da temperatura, investigou-se as condições operacionais que possibilitassem aumentar a taxa de deposição, para a obtenção de filmes mais espessos em um menor intervalo de tempo. As primeiras tentativas para aumentar a taxa de deposição foram no sentido de aproximar o substrato do alvo (distância de 5 a 7 cm); como resultado houve grande variação da espessura do filme ao longo da superfície das amostras, além das mesmas estarem mais sujeitas ao impacto e à aderência de salpicos (Figura 4.20).

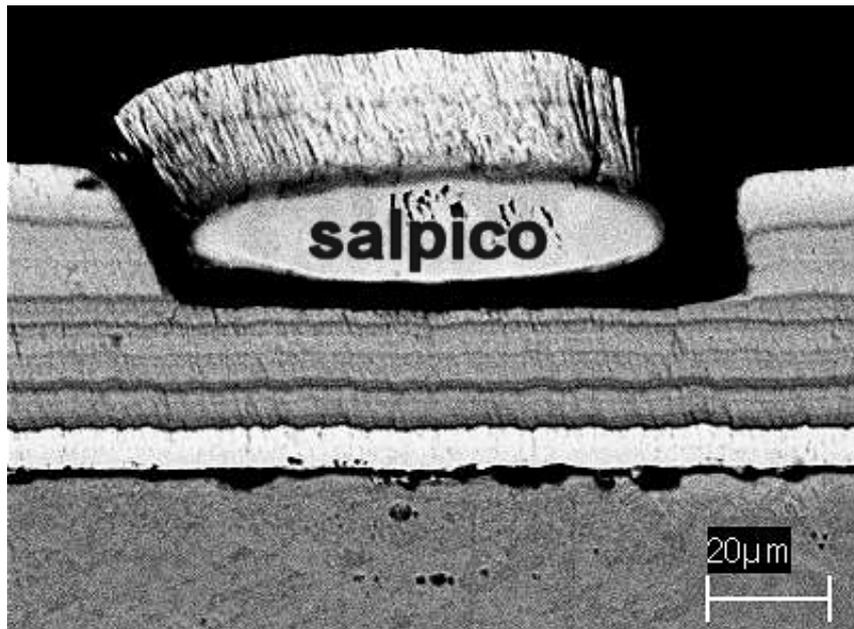


FIGURA 4.20 - Fotomicrografia obtida por MEV da seção transversal de uma amostra apresentando um salpico aderido à camada cerâmica.

Os filmes mais uniformes e com melhor acabamento superficial (Figura 4.21) foram obtidos quando os substratos foram posicionados em uma distância de aproximadamente 17 cm, em relação à fonte de vapor, máxima distância permitida pelas dimensões da câmara de vácuo. Para aumentar a taxa de deposição, a solução encontrada foi posicionar os substratos o mais próximo possível da vertical, formada pelo feixe de elétrons, tomando-se o cuidado para que não ficassem na área de incidência do mesmo.



FIGURA 4.21- Corpo de prova com revestimento cerâmico.

O aumento da taxa de deposição pelo aumento da energia do feixe elétrons é limitado pela evolução de salpicos, ou seja, a potência do feixe deve ser a máxima, desde que a evolução de salpicos seja a mínima possível.

Um cuidado adicional que deve ser tomado, principalmente durante a evaporação da cerâmica, é o de não permitir o surgimento de crateras nos alvos. Devem-se evaporar preferencialmente as bordas para que o fluxo de vapor não seja concentrado ou “colimado” e desviado da superfície do substrato, o que reduz drasticamente a eficiência do processo (Figura 4.22).



FIGURA 4.22 - Alvos cerâmicos em que ocorreram a formação de crateras.

Com a otimização do processo, foi possível obter depósitos metálicos e cerâmicos espessos e com características microestruturais adequadas, ou seja, camada cerâmica com estrutura colunar e sem descontinuidades entre as diversas camadas (Figura 4.23).

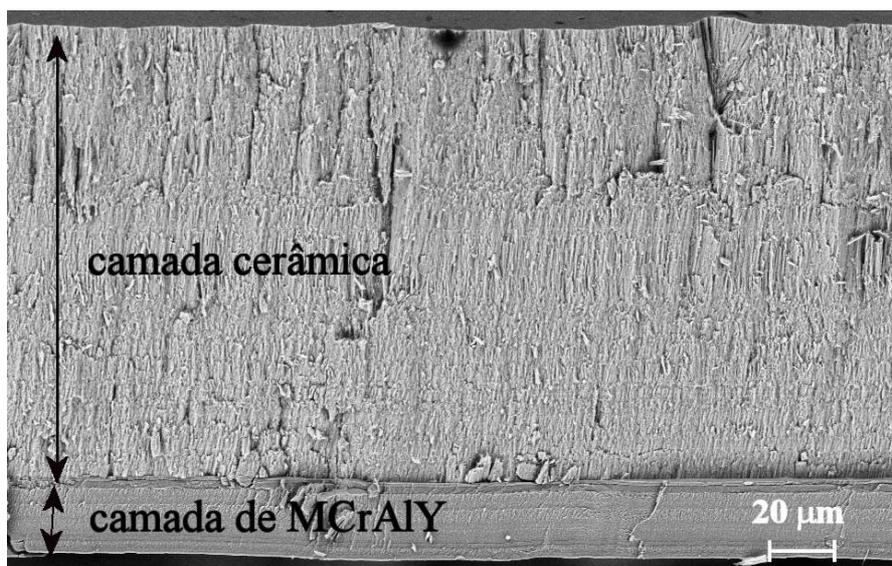


FIGURA 4.23 - Fotomicrografia obtida por MEV da seção transversal de um sistema destacado do substrato e fraturado.

4.5 Características dos Revestimentos

4.5.1 Camada de Ligação (MCrAlY)

Para garantir uma boa interação entre a camada cerâmica e o substrato foi necessário o desenvolvimento de uma camada metálica de ligação que, além de ter propriedades químicas, físicas e mecânicas adequadas, fosse possível de ser obtida no equipamento de evaporação utilizado nesse trabalho e pudesse ser oxidada superficialmente para a formação do TGO.

4.5.1.1 Microestruturas

A Figura 4.24 apresenta uma micrografia da seção transversal polida de um depósito de MCrAlY, com faixas de tonalidade ao longo da camada, sugerindo a existência de um gradiente de composição química e/ou fases.

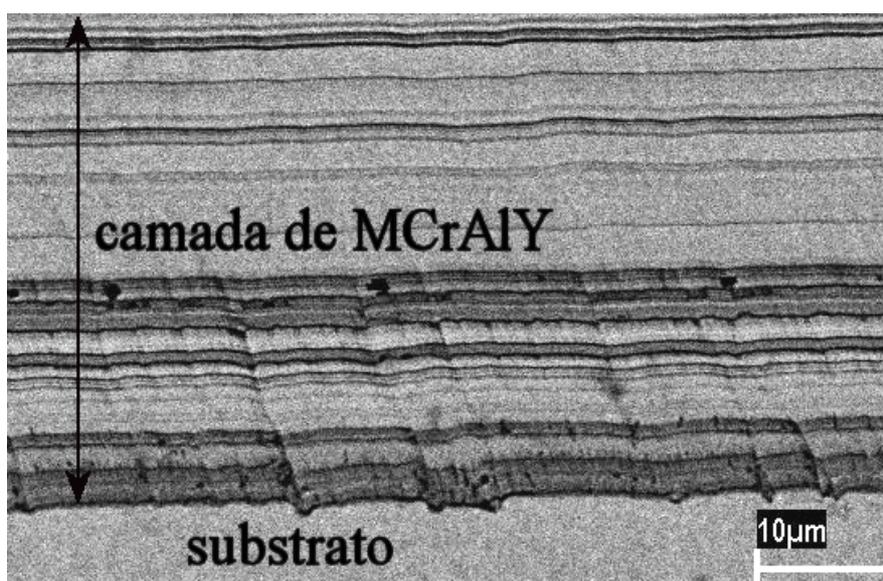


FIGURA 4.24 - Fotomicrografia obtida por MEV da seção transversal polida de uma camada de MCrAlY depositada sobre o substrato de aço inoxidável (amostra M-05).

As análises semi-quantitativas realizadas por EDX nas diversas faixas de tonalidade apresentam variações significativas na composição química ao longo da seção transversal dos depósitos de MCrAlY. Essas variações em composição estão associadas às diferenças nas pressões de vapor dos diversos elementos e as complexas interações entre eles, o que pode resultar em um processo de evaporação seletiva, fenômeno observado em todas as amostras de depósitos de MCrAlY estudadas. Em consequência, as quantidades de alumínio e de níquel no depósito tendem a aumentar com a evolução do processo, ou seja, quanto mais próximo do substrato, menor a quantidade destes dois elementos. Para o cromo, o comportamento é oposto (Tabela 4.5).

TABELA 4.5 - Análise por EDX (quantidade expressa em % em peso) ao longo da seção transversal da camada de MCrAlY, para a amostra M-05.

Distância do substrato (μm)	Al	Cr	Ni	Y
2	3,61	70,27	26,12	-
6	7,90	41,17	50,93	-
10	11,83	19,39	68,78	-
14	12,89	11,86	75,25	-
18	13,24	8,51	78,25	-
22	13,55	8,81	77,64	-
26	13,70	7,35	78,95	-
30	13,98	6,80	79,22	-
34	17,17	7,05	75,78	-
38	15,17	7,02	77,81	-

Observa-se que, a partir de uma dada distância do substrato (em torno de $20\mu\text{m}$) ou, o que é equivalente, após um certo período de tempo (1 hora) de evaporação, há uma tendência da composição química do depósito se estabilizar (Figura 4.25). Estas variações na composição química dos depósitos são semelhantes àquelas apresentadas por Metzger [29] (Figura 2.20) e ocorrem quando são utilizados equipamentos que disponham de apenas um canhão de elétrons para a evaporação de ligas e compostos químicos.

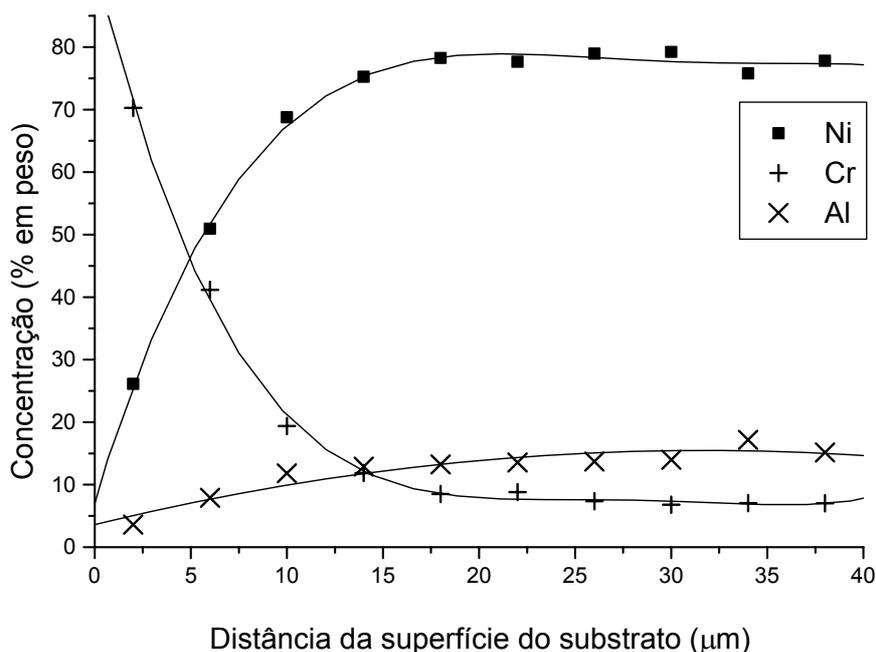


FIGURA 4.25 - Análise por EDX apresentando a variação da composição química ao longo da seção transversal da camada de MCrAlY (amostra M-05).

Por serem significativas e, até certo ponto aleatórias, estas variações na composição química podem prejudicar o desempenho dos revestimentos pelo surgimento de camadas com diversos coeficientes de expansão térmica criando tensões durante os ciclos térmicos que, no limite, podem levar à ruptura do revestimento.

O desenvolvimento de alvos com gradiente de composição química seria uma alternativa para redução ou eliminação dos efeitos da evaporação seletiva [29]. Uma outra alternativa seria esperar que a composição do vapor se estabilizasse antes de iniciar a deposição do filme. Para tanto, seria necessário criar dispositivos de manipulação e ajustar a composição química do alvo.

Assim como nos depósitos cerâmicos, os depósitos metálicos também apresentam uma estrutura colunar. A Figura 4.26 apresenta a superfície de fratura de uma camada de MCrAlY depositada na temperatura homóloga de $T_s/T_m=0,5$, com colunas com um diâmetro médio de $(3 \pm 1) \mu\text{m}$.

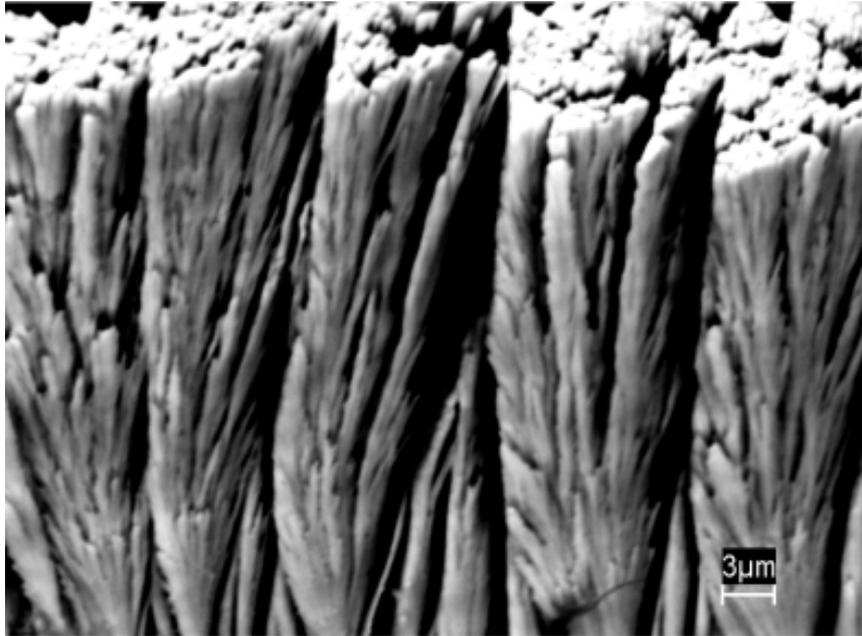


FIGURA 4.26 - Fotomicrografia obtida por MEV da superfície de uma camada de MCrAlY ($T_s/T_m=0,5$) destacada do substrato e fraturada (amostra M-08).

4.5.1.2 Fases Cristalinas

Uma técnica largamente empregada na caracterização de revestimentos obtidos por EB-PVD é a difração por raios X. Esta técnica possibilita obter informações sobre quais as fases presentes no depósito, qual a estrutura cristalina dessas fases e quais os parâmetros de rede. As fases cristalinas e os parâmetros de rede estão relacionados com propriedades como, por exemplo, tenacidade à fratura, massa específica, condutividade térmica, transformabilidade e vida útil dos revestimentos.

Pela dificuldade de obtenção de diagramas de equilíbrio de fases ternários para a liga Ni-Cr-Al, a utilização do diagrama binário Al-Ni (Figura 2.34) é uma boa aproximação, uma vez que ligas de Ni com até 32% de Cr formam solução sólida substitucional [120]. A quantidade de Y nesta liga é pequena, não devendo interferir na posição dos diversos campos de fases do referido diagrama binário.

Apesar das variações na composição química ao longo da camada, as análises por difração de raios X realizadas na superfície dos depósitos apresentaram a presença majoritária da fase $AlNi_3$ (pouca quantidade de alumínio: 13-15% em peso), o que está de acordo, em boa aproximação, com o diagrama de equilíbrio de fases do sistema Al-Ni para a composição nominal do MCrAlY utilizado (11 % em peso de alumínio). Quantidades significativas da fase $AlNi$ (quantidade elevada de alumínio: 17-39 % em peso) foram detectadas em alguns casos devido às variações na composição química ao longo da seção transversal dos depósitos (Figura 4.27).

Os valores dos parâmetros de rede das células unitárias (a_0) das fases cristalinas presentes nos depósitos metálicos de diversas amostras foram calculados e estão resumidos na Tabela 4.6.

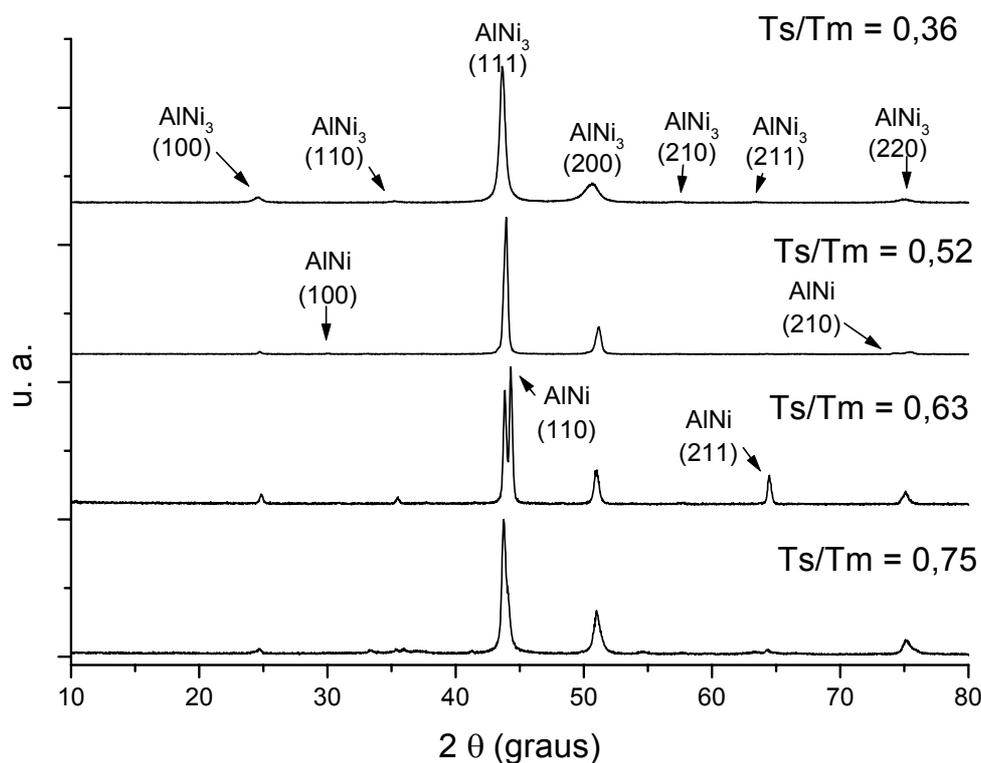


FIGURA 4.27 - Difratogramas de raios X de depósitos de MCrAlY para vários valores de T_s/T_m .

TABELA 4.6 - Parâmetros de rede das fases presentes nos depósitos de MCrAlY.

Amostra	T_s/T_m	AlNi ₃			AlNi		
		{111}	$I_{\{111\}}$	a_0 (Å)	{110}	$I_{\{110\}}$	a_0 (Å)
M-05	0,36	43,63	7073	3,5903	-	-	-
M-04	0,51	43,95	10404	3,5655	74,35	139	2,8505
M-03	0,63	43,85	1239	3,5732	44,29	1490	2,8899
M-02	0,75	43,75	2362	3,5809	44,05	1218	2,9049
M-08	0,52	43,65	520	3,5887	44,17	1239	2,8974

Foram conduzidas diversas tentativas no sentido de melhorar as propriedades de adesão e de resistência a temperaturas elevadas da camada de ligação. No entanto, nenhuma foi totalmente eficiente, limitando a temperatura de trabalho em torno de 800-900 °C. Estas limitações são devidas principalmente à variação da composição química ao longo da seção transversal da camada de ligação, que estão relacionadas também com a composição química dos pós que deram origem aos alvos (o MCrAlY é indicado para ser aplicado por PS e recomendado pelo fabricante para temperaturas de até 982 °C) e às características microestruturais e composicionais do substrato.

4.5.2 Camada Cerâmica

4.5.2.1 Fases Cristalinas

A Figura 4.28 apresenta um difratograma de raios X realizado sobre a superfície de um depósito de zircônia com 8% em peso de ítria (amostra cer-04, temperatura do substrato 1000°C, taxa de deposição 3,90 $\mu\text{m}/\text{kW}\cdot\text{h}$). Pela posição dos picos de difração (111) e (400) foram calculados os parâmetros de rede da estrutura ($a=5,104 \text{ \AA}$, $c=5,162 \text{ \AA}$ e relação $c/a= 1,011$). Pela análise de raios X de alta resolução angular (Figura 4.29) é possível verificar a posição do pico de difração (400), confirmando que a estrutura do depósito é tetragonal.

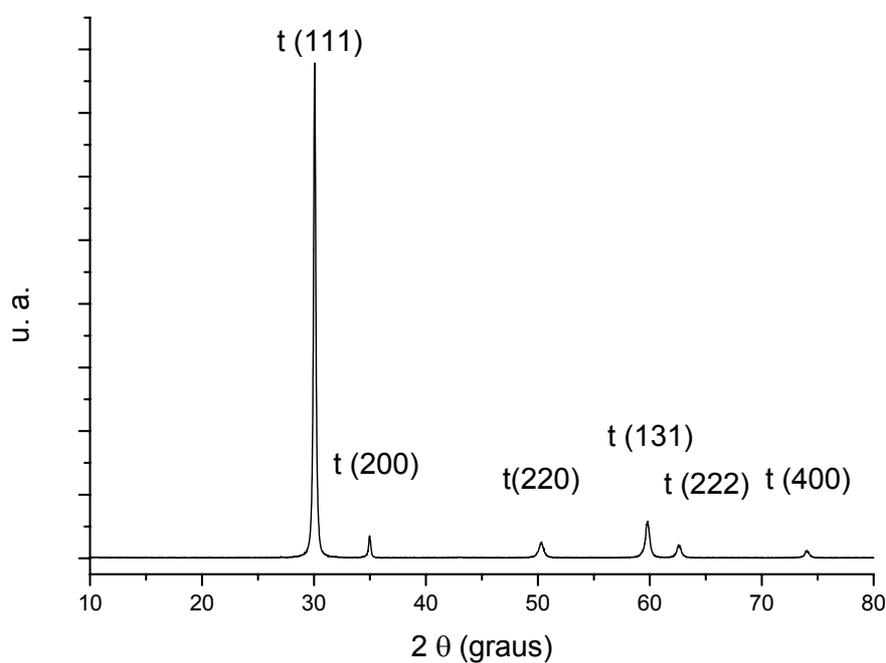


FIGURA 4.28 - Difratograma de raios X convencional de um depósito de zircônia com 8% em peso de ítria.

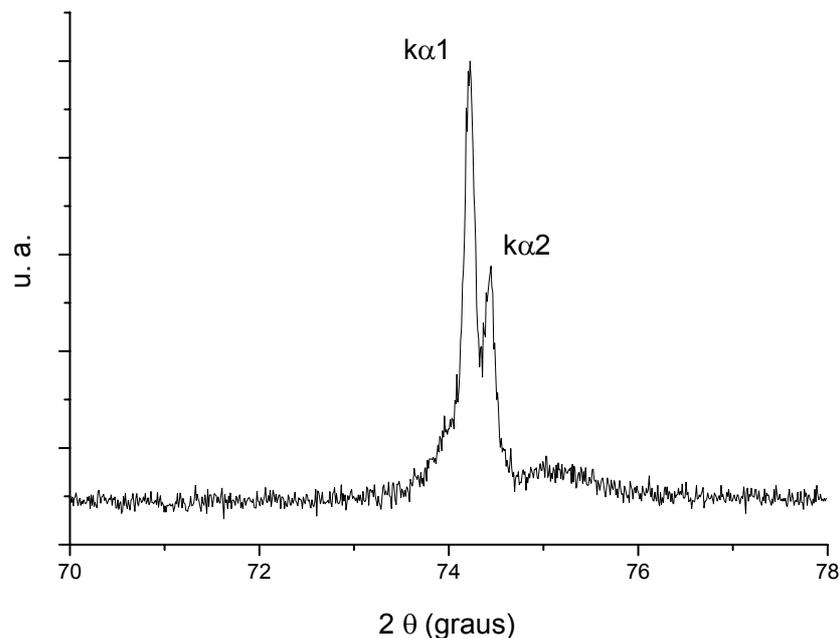


FIGURA 4.29 - Difratomogramas de raios X de alta resolução angular de um depósito de zircônia com 8% em peso de ítria.

A título de comparação, a Tabela 4.7 traz a posição do pico de difração (400) obtido por difração de raios X para a amostra cer-04, assim como os parâmetros de rede de depósitos de zircônia por EB-PVD calculados, por diversos pesquisadores, confirmando a precisão da técnica de caracterização empregada no presente trabalho e demonstrando que a fase presente nos depósitos é unicamente a tetragonal.

TABELA 4.7 - Parâmetros de rede dos depósitos de zircônias dopadas com quantidades diferentes de ítria.

Material	(400)	kα1	kα2	a	c	c/a	Referência
8% Y ₂ O ₃	74,3	74,2	74,4	0,5104	0,5162	1,0114	cer 04
6,5% Y ₂ O ₃	74,3	-	-	0,5105	0,5167	1,01219	Schulz [32]
8% Y ₂ O ₃	-	74,2	74,4	0,5111	0,5167	1,0110	Lelait [77]
7% Y ₂ O ₃	74,3	-	-	-	-	1,0103	Scardi [83]

A Figura 4.30 apresenta alguns corpos de prova revestidos com cerâmicas de zircônia co-dopada com 8% em peso de ítria e diversas quantidades de nióbia. Observou-se que para quantidades de nióbia iguais ou superiores a 15% sempre houve tendência de ocorrer descolamento do revestimento a partir da borda dos corpos de prova. Altas tensões de tração aparecem em cantos livres dos corpos de prova [9] e, caso o revestimento apresente baixa resistência mecânica ou baixa adesão com o substrato, pode ocorrer o descolamento.

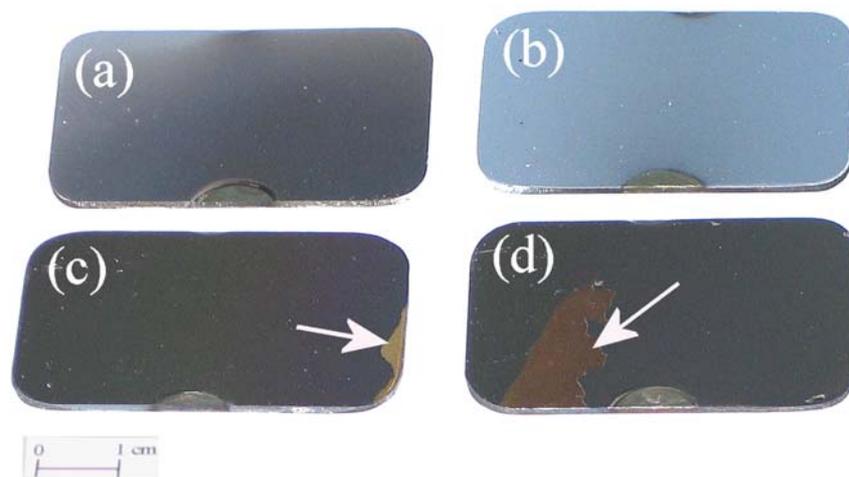


FIGURA 4.30 - Corpos de prova revestidos com zircônia - 8% em peso de ítria e nióbia. (a) 0% , (b) 5% , (c) 15 % e (d) 20% em peso de nióbia. As setas indicam regiões de descolamento dos revestimentos cerâmicos.

A Figura 4.31 apresenta os difratogramas de raios X de revestimentos de zircônia co-dopada com ítria e quantidades diferentes de nióbia. A Figura 4.32 apresenta os difratogramas de alta resolução para a região do pico da fase cristalina tetragonal (400) das mesmas amostras. As posições e as intensidades relativas dos diversos picos dos difratogramas de revestimentos cerâmicos obtidos neste trabalho são apresentadas na Tabela 4.8.

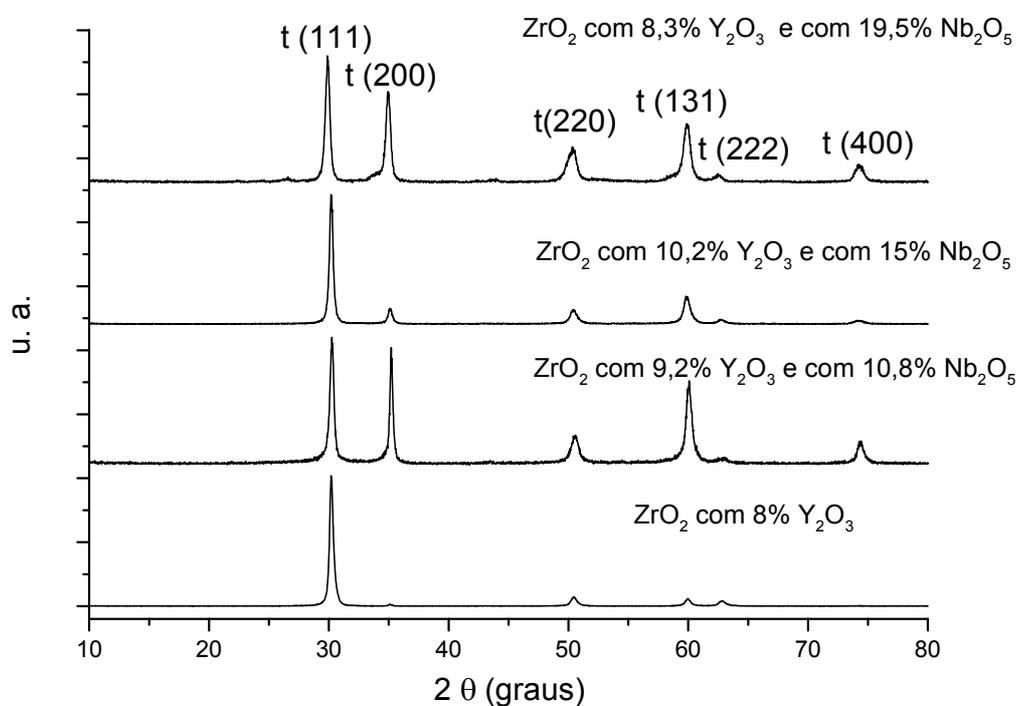


FIGURA 4.31 - Difratogramas de raios X convencional de depósitos de zircônias co-dopadas com nióbia e ítria (% em peso).

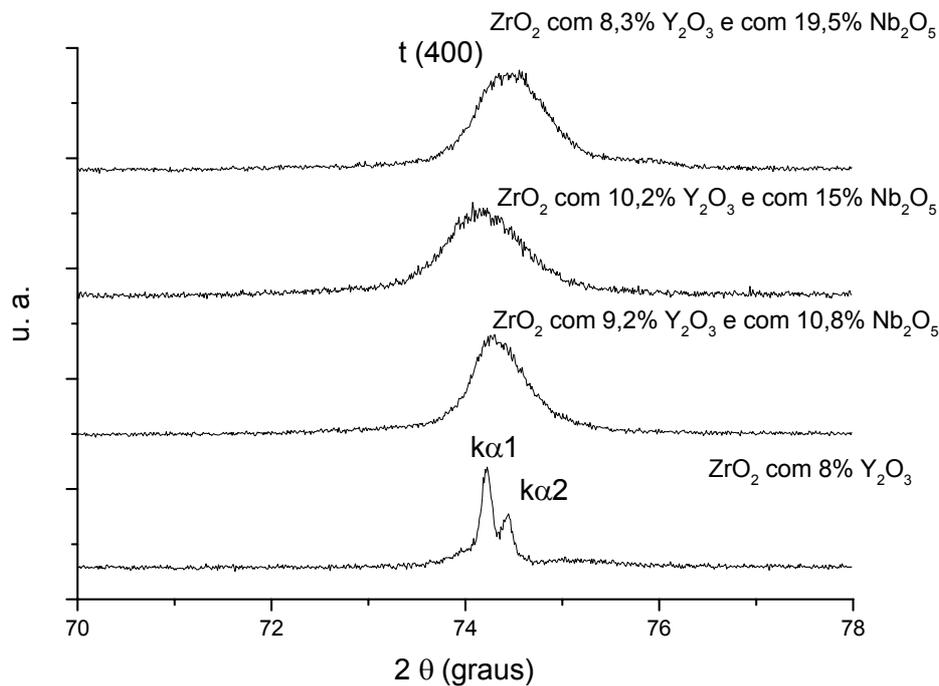


FIGURA 4.32 - Difratomogramas de raios X de alta resolução angular de depósitos de zircônias co-dopadas com nióbia e ítria (% em peso).

TABELA 4.8 - Posições e intensidades dos diversos picos de difração de raios X convencional dos revestimentos cerâmicos.

Amostra	(111)		(200)		(220)		(131)		(222)		(400)	
	2θ	I/I ₀										
cer-01	30,31	0,41	35,23	0,39	50,53	1,00	60,11	0,40	63,17	0,03	74,79	0,07
cer-02	30,15	1,00	35,07	0,18	50,35	0,44	59,97	0,36	63,01	0,04	74,35	0,05
cer-03	30,05	0,48	34,95	1,00	50,37	0,13	59,75	1,17	62,55	0,11	74,03	0,14
cer-04	30,19	1,00	35,13	0,02	50,49	0,07	60,01	0,06	62,89	0,04	74,27	0,00
cer-05	30,17	0,05	35,11	1,00	50,51	0,02	59,97	0,10	63,01	0,00	74,21	0,15
cer-06	30,31	1,00	34,97	0,05	50,33	0,03	59,83	0,07	62,59	0,03	74,41	0,01
cer-07	30,25	1,00	35,21	0,92	50,57	0,24	60,07	0,66	63,13	0,06	74,41	0,19
cer-08 a	29,99	1,00	34,91	0,01	50,25	0,04	59,73	0,04	62,53	0,04	-	0,00
cer-08 b	29,97	1,00	-	0,00	50,21	0,03	59,81	0,02	62,53	0,04	-	0,00
cer-09	30,07	0,13	35,09	0,07	50,47	0,04	59,91	1,00	62,63	0,01	74,33	0,01
cer-10	30,17	1,00	35,29	0,10	50,49	0,17	59,93	0,18	62,85	0,06	74,61	0,01
cer-11	30,03	0,61	34,91	0,12	50,29	0,11	59,79	1,00	62,51	0,06	73,93	0,03
cer-12	30,19	1,00	35,07	0,13	50,47	0,12	59,81	0,22	62,79	0,04	74,4	0,03
cer-13	29,89	1,00	34,93	0,72	50,33	0,29	59,91	0,47	62,49	0,08	74,25	0,15
cer-14	29,89	0,05	34,67	0,04	49,93	0,04	59,59	1,00	-	0,00	73,93	0,02

Os parâmetros de rede do reticulado cristalino dos revestimentos, calculados a partir das posições dos picos de difração (111) e (400), assim como os valores das

massas específicas aparente e teórica, são apresentados na Tabela 4.9. Para comparação, essa tabela também apresenta valores de massa específica publicados por alguns pesquisadores.

TABELA 4.9 - Parâmetros de rede calculados para vários tipos de amostras de revestimentos cerâmicos.

Amostra	a	c	c/a	c/a*	ρ (aparente)	ρ (teórico)
cer-01	5,0730	5,1650	1,0181	1,0106	-	6,115
cer-02	5,0990	5,1930	1,0184	1,0106	-	6,020
cer-03	5,1180	5,2050	1,0170	1,0106	4,42	5,961
cer-04	5,1040	5,1620	1,0114	1,0106	4,74	6,047
cer-05	5,1070	5,1650	1,0114	1,0106	4,51	6,037
cer-06	5,1170	5,1970	1,0156	1,0106	4,19	5,995
cer-07	5,0950	5,1490	1,0106	1,0106	-	6,093
cer-08	-	-	-	-	3,62	-
cer-09	5,1000	5,2320	1,0259	1,0202	3,80	6,021
cer-10	5,0840	5,2150	1,0258	1,0195	3,95	6,062
cer-11	5,1240	5,2030	1,0154	1,0251	5,83	5,996
cer-12	5,0960	5,1780	1,0161	1,0224	-	6,104
cer-13	5,1050	5,3190	1,0419	1,0291	-	5,986
cer-14	5,1240	5,2770	1,0299	1,0300	5,47	5,925
An [79]	(8%Y ₂ O ₃)				5,41	
Scardi				1,0078		6,050
[83]	(8%Y ₂ O ₃)			a	4,7 a 4,54	a
				1,0103		6,030

* Calculado pelas Equações 2.18 e 2.19.

Não foi possível correlacionar as variáveis de processo (taxa de deposição, temperatura do substrato, posição em relação à fonte de vapor) com a intensidade relativa dos diversos picos dos difratogramas. Como os depósitos cerâmicos obtidos por PVD apresentam uma textura cristalográfica muito acentuada e dependente da incidência do fluxo de vapor com o substrato, e como os difratogramas são obtidos com a incidência dos raios X normais à superfície do substrato (normais à direção de crescimento das colunas), qualquer pequeno desvio em uma destas duas direções faz com que a intensidade relativa dos diversos picos dos difratogramas varie de forma muito acentuada tornando muito difícil relacionar as intensidades relativas com as variáveis de processo ou mesmo com a composição química dos revestimentos cerâmicos. No entanto, a técnica de difração de raios X com alta resolução angular permite determinar os parâmetros de rede cristalina com bastante precisão. A posição dos picos está correlacionada com os parâmetros de rede do reticulado cristalino e estes variam principalmente com a temperatura de deposição e com a composição química dos filmes.

Observa-se, a partir dos dados experimentais, que, para depósitos de zircônia com 8% em peso de ítria, existe uma correlação linear entre temperatura do substrato e o grau de tetragonalidade, relação entre os parâmetros de rede c/a do reticulado cristalino do depósito cerâmico calculada a partir das posições dos picos de difração

(111) e (400) dos difratogramas de raios X (coeficiente de correlação $R=-0,75$). Quanto maior for a temperatura do substrato durante a deposição, menor a tetragonalidade, passando de $c/a=1,0181$, em 200°C , para $c/a=1,0106$, em 1000°C (Figura 4.33). Estes resultados indicam que, à medida que a temperatura aumenta, os valores de tetragonalidade aproximam-se dos teóricos, dados pelas equações 2.18 e 2.19 ($c/a=1,0106$). Ou seja, quanto mais alta a temperatura (desde que dentro da zona 2 para garantir uma estrutura colunar), mais organizada, menos distorcida e com menor densidade de defeitos será a estrutura cristalina dos depósitos e a relação c/a será mais próxima dos valores teóricos.

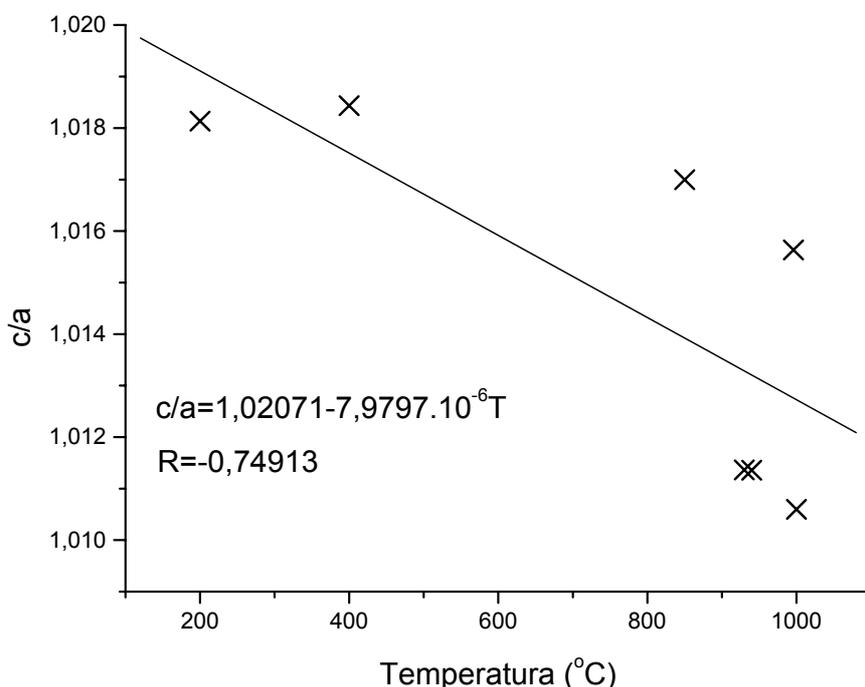


FIGURA 4.33 - Correlação entre tetragonalidade e temperatura do substrato nos filmes de zircônia com 8% em peso de ítria (composição química dada pelas massas dos pós para confecção dos alvos).

A influência da quantidade de nióbia e ítria na tetragonalidade é evidenciada pelo gráfico da Figura 4.34; quanto maior a quantidade de nióbia e menor a de ítria no alvo cerâmico que dará origem ao revestimento, maior a relação c/a calculada a partir dos difratogramas de raios X dos depósitos (coeficiente de correlação linear, $R=0,776$). O coeficiente de correlação linear relativamente baixo pode ser atribuído, entre outros motivos, ao fato da composição química ser dada pelas massas dos pós para confecção dos alvos e não pela composição química real dos depósitos cerâmicos. Como a tetragonalidade é diretamente dependente da quantidade de nióbia e inversamente dependente da quantidade de ítria (Figura 2.28), a abscissa do gráfico traz a diferença entre as duas frações molares.

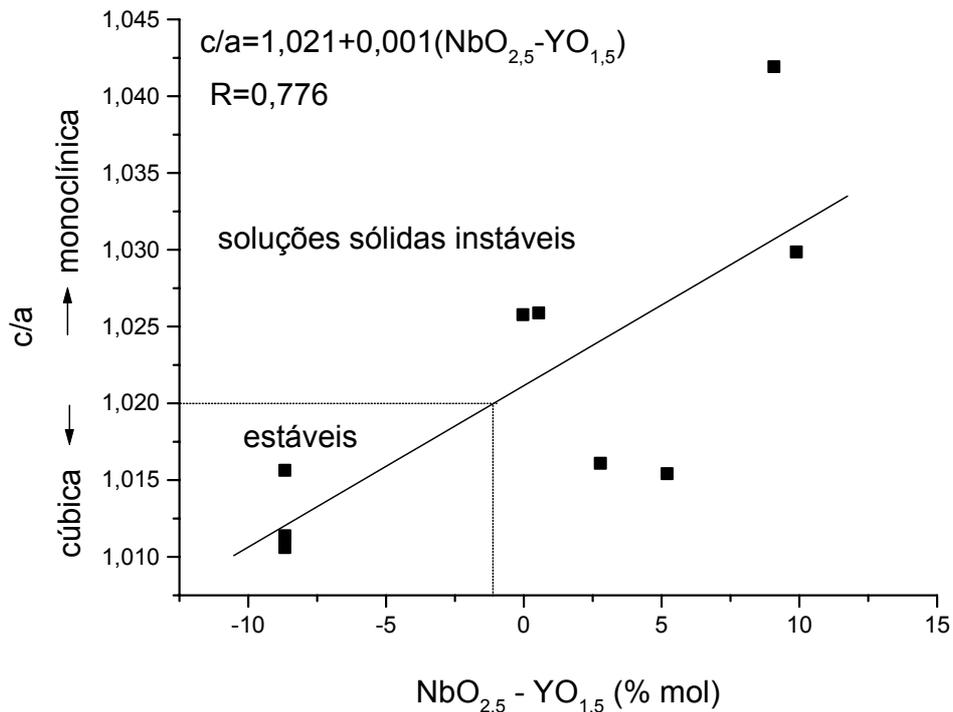


FIGURA 4.34 - Influência da quantidade de nióbia e ítria na tetragonalidade de depósitos de zircônias co-dopadas, temperatura do substrato: aproximadamente de 960°C (composição química dada pelas massas dos pós para confecção dos alvos).

Pelo gráfico da Figura 4.34 e levando-se em consideração que as soluções sólidas de t-ZrO₂ começam a ficar instáveis quando a relação c/a ultrapassa 1,020 [64, 66, 67, 68], torna-se possível estimar a quantidade máxima de nióbia que pode ser adicionada ao revestimento sem que ocorra perda das propriedades mecânicas. Por exemplo, um revestimento à base de zircônia estabilizada com 8 % em peso de ítria (8,7% em mol de YO_{1,5}) poderá ser co-dopado com até 10,8 % em peso de nióbia (~10% em mol de NbO_{2,5}).

4.5.2.2 Massa Específica

Pela Figura 4.35, verifica-se que, à medida que se aumenta a quantidade de nióbia, há uma tendência de redução no valor da massa específica teórica dos revestimentos cerâmicos, calculada pela Equação 3.4 ($R = -0,514$), apesar da massa atômica da nióbia ser maior que da ítria e da zircônia. Para compensar a influência da variação da quantidade de ítria (entre 8 e 10% em peso) nas diversas amostras, a abscissa do gráfico da Figura 4.35 traz a diferença entre as frações molares de nióbia e ítria.

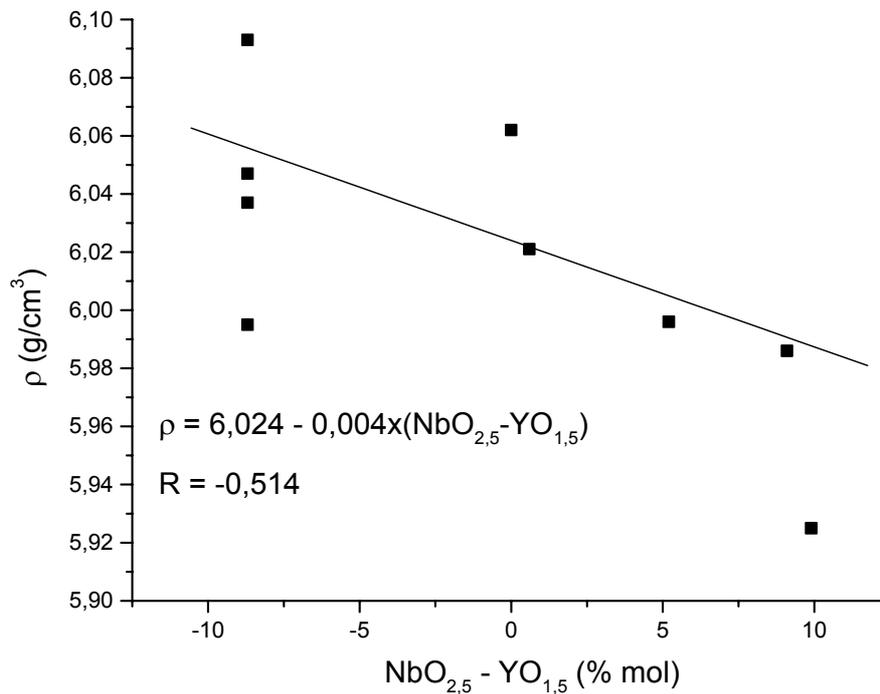


FIGURA 4.35 - Correlação entre fração molar de nióbia (subtraindo-se fração molar de ítria) e massa específica teórica dos depósitos de cerâmicas à base de zircônia, temperatura do substrato: aproximadamente de 960°C (composição química dada pelas massas dos pós para confecção dos alvos).

As medições de massa específica aparente realizadas em diversos depósitos evidenciam que existe uma região de mínimo em torno de 5 a 10 % de nióbia (Figura 4.36). A redução da massa específica aparente provavelmente está associada a uma fração volumétrica maior de porosidade. A variação da porosidade com a quantidade de nióbia é influenciada pela cinética dos mecanismos de difusão superficial durante o crescimento das colunas dos revestimentos cerâmicos.

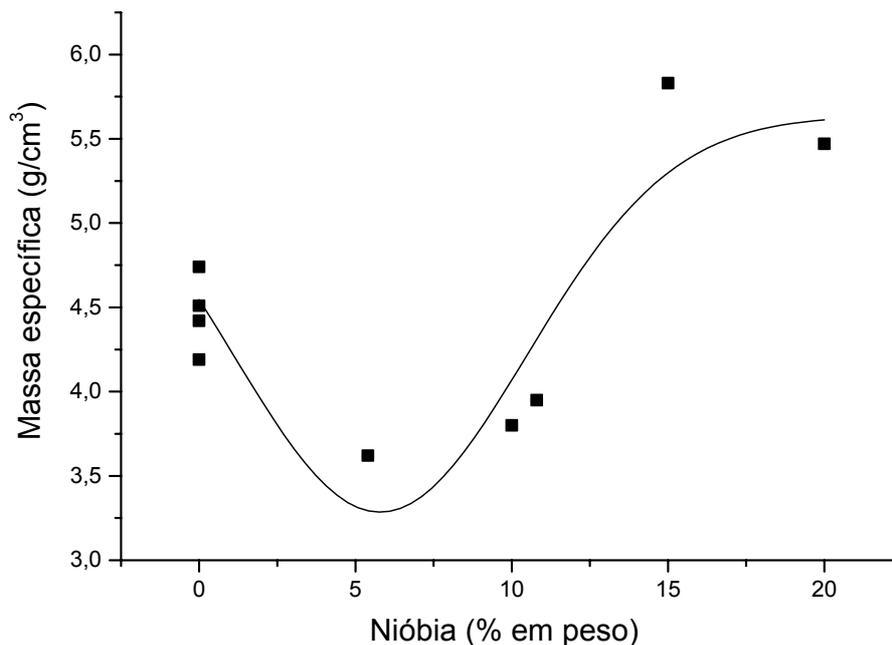


FIGURA 4.36 - Influência da quantidade de nióbia na massa específica aparente dos depósitos. Temperatura do substrato: aproximadamente de 960°C (composição química dada pelas massas dos pós para confecção dos alvos).

Como a condutividade térmica é diretamente proporcional à massa específica teórica do material (Equação 2.29), e como a principal função de um TBC é ser um isolante térmico eficiente, a redução no valor da massa específica teórica, promovida pela adição de nióbia (Figura 4.35), é um indicativo de que estes revestimentos apresentarão menor condutividade térmica do que os revestimentos convencionais de zircônia dopada apenas com ítria. A introdução de nióbia na rede cristalina da zircônia contribui para a redução da condutividade térmica através de um maior espalhamento de fônons promovido pelas diferenças de raios iônicos e ligações químicas entre matriz e dopante (Tabela 2.7).

Deve-se ressaltar ainda que a menor massa específica aparente determinada para os revestimentos com 5 a 10% em peso de nióbia (Figura 4.36) provavelmente está associada a uma redução adicional na condutividade térmica do revestimento cerâmico (Equação 2.23).

4.5.2.3 Microestruturas

A Tabela 4.10 apresenta os resultado das medições dos diâmetros das colunas realizadas com o auxílio de um software [121] na superfície de fratura de alguns depósitos. Cada valor médio é o resultado de 20 medidas.

TABELA 4.10 - Diâmetro médio das colunas de diversos depósitos.

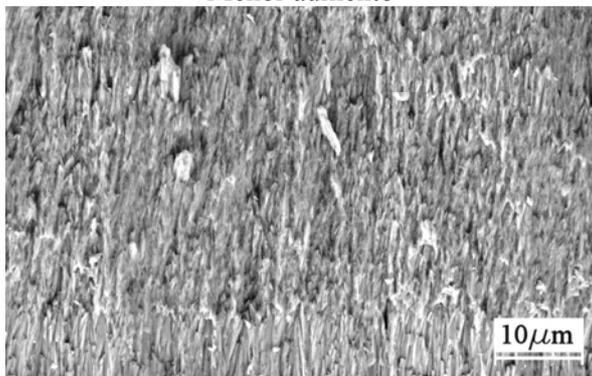
Amostra	% em peso		Temperatura (°C)	T _H	Diâmetro das colunas (µm)	
	Y ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅			médio	desvio
cer-03	8	0	850	0,3777*	1,2	0,2
cer-04	8	0	930	0,4046*	1,7	0,4
cer-09	8	10	980	0,4215*	1,3	0,2
cer-14	8	20	995	0,4265*	2,5	0,8

*Supondo que a temperatura de fusão dessas misturas seja a mesma da zircônia (2700°C).

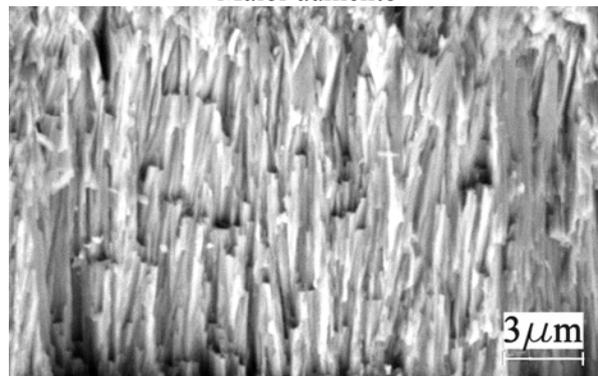
O grande aumento no diâmetro das colunas observado para a amostra cer-14 pode ser devido ao fato desta cerâmica apresentar um ponto de fusão bem mais baixo que o da zircônia pura e, em conseqüência, a temperatura homóloga real seria bem maior.

A Figura 4.37 apresenta uma seqüência de micrografias de superfícies de fratura de seções transversais de diversos revestimentos cerâmicos destacados do substrato e fraturados, variando-se a temperatura de deposição e a quantidade de nióbia.

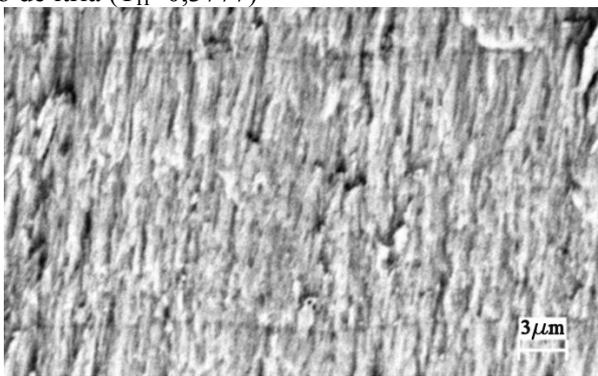
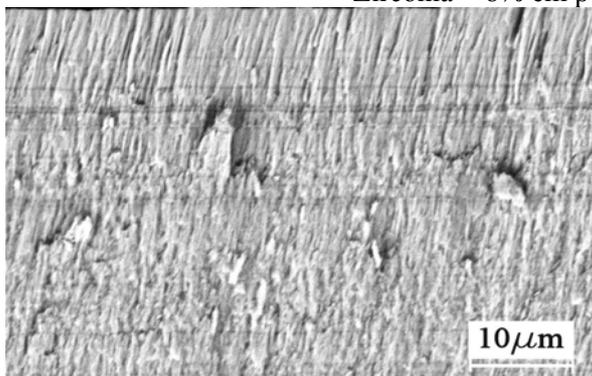
Menor aumento



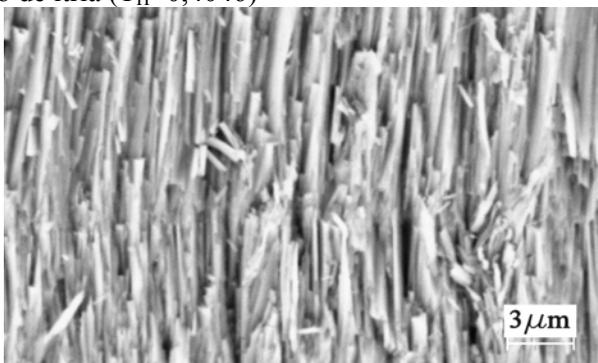
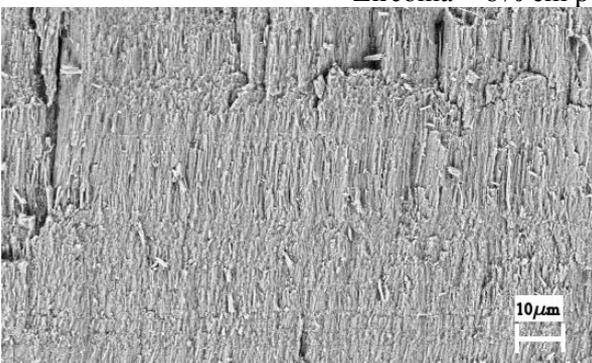
Maior aumento



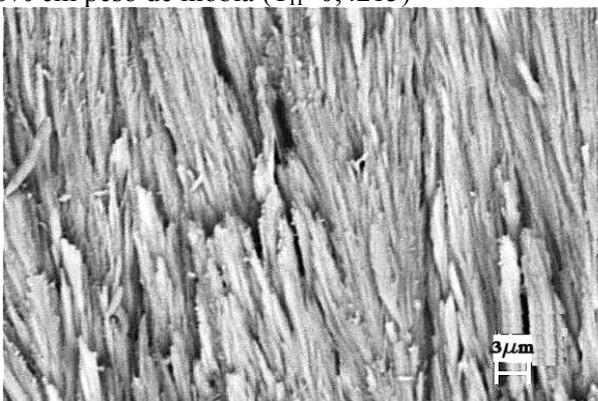
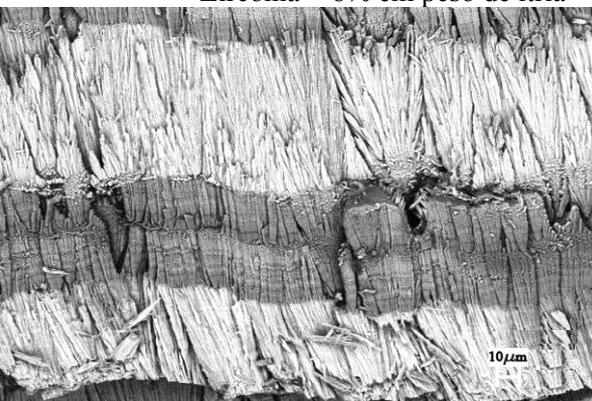
Zircônia + 8% em peso de ítria ($T_H=0,3777$)



Zircônia + 8% em peso de ítria ($T_H=0,4046$)



Zircônia + 8% em peso de ítria + 10% em peso de nióbia ($T_H=0,4215$)



Zircônia + 8% em peso de ítria + 20% em peso de nióbia ($T_H=0,4265$)

FIGURA 4.37 - Fractografias por MEV de diversos revestimentos cerâmicos.

As imagens obtidas por MEV das seções transversais polidas de depósitos cerâmicos (Figura 4.38) revelam uma estrutura com faixas de tonalidade (linhas horizontais). Provavelmente, estas faixas estão associadas às variações na composição química, que são inerentes ao processo de evaporação de ligas, devido às diferenças de pressão de vapor e temperatura de fusão dos constituintes.

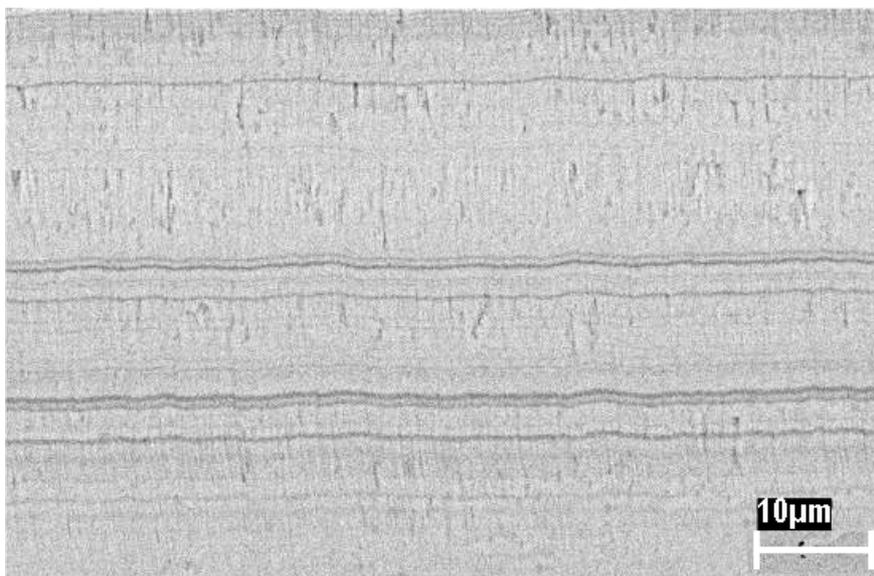


FIGURA 4.38 - Fotomicrografia obtida por MEV seção transversal polida de um depósito cerâmico (amostra cer-07).

4.5.2.4 Características Químicas dos Filmes

Assim como nos depósitos de MCrAlY, as análises semi-quantitativas realizadas por EDX ao longo da seção transversal da superfície polida de diversos revestimentos cerâmicos indicam um gradiente de composição química. A dispersão nas quantidades dos diversos elementos químicos é relativamente pequena para a amostra que não contém nióbia (Figs. 4.39), o que pode ser verificado pelos baixos valores dos desvios-padrão das diversas análises pontuais realizadas ao longo da seção transversal da amostra.

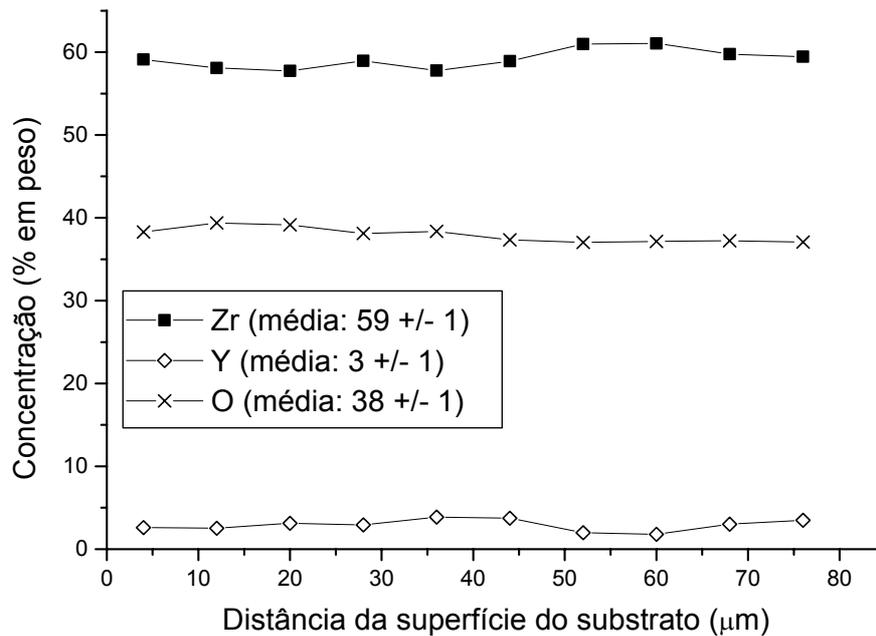


FIGURA 4.39 - Resultado das análises por EDX ao longo da seção transversal da camada cerâmica (amostra cer-06 - 8% em peso de ítria no alvo).

No entanto, quando se acrescentou nióbia na composição química da cerâmica do revestimento, houve uma maior dispersão nos resultado das análises químicas pontuais, o que pode ser verificado pelos maiores valores dos desvios-padrão (Figura 4.40 e 4.41). Verificou-se também, uma tendência de evaporação seletiva no revestimento com 20% em peso de nióbia. As análises realizadas próximas ao substrato apresentam uma maior quantidade de nióbia do que as realizadas nas proximidades da superfície do revestimento cerâmico, indicando que a nióbia tende a evaporar antes dos outros constituintes (Figura 4.42).

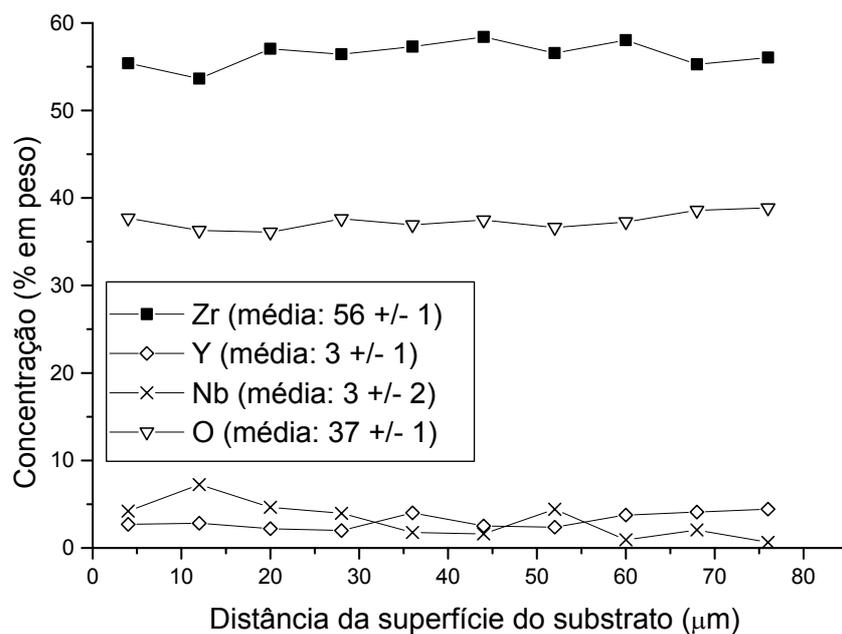


FIGURA 4.40 - Resultado das análises por EDX ao longo da seção transversal da camada cerâmica (amostra cer-08 - 7,4% de ítria mais 5,4% de nióbia em peso no alvo).

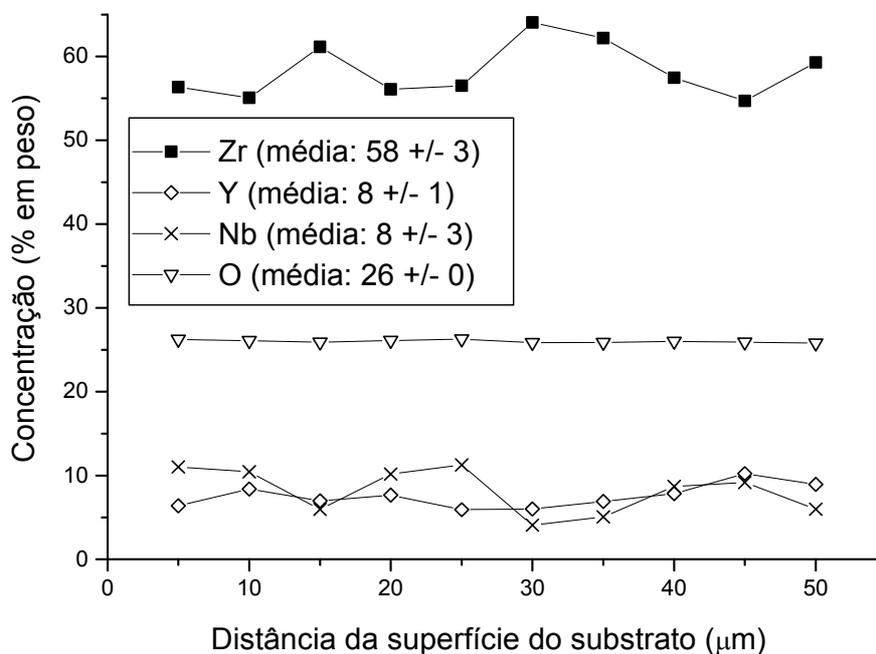


FIGURA 4.41 - Resultado das análises por EDX ao longo da seção transversal da camada cerâmica (amostra cer-11 - 8,0 % de ítria mais 15,0 % de nióbia em peso no alvo).

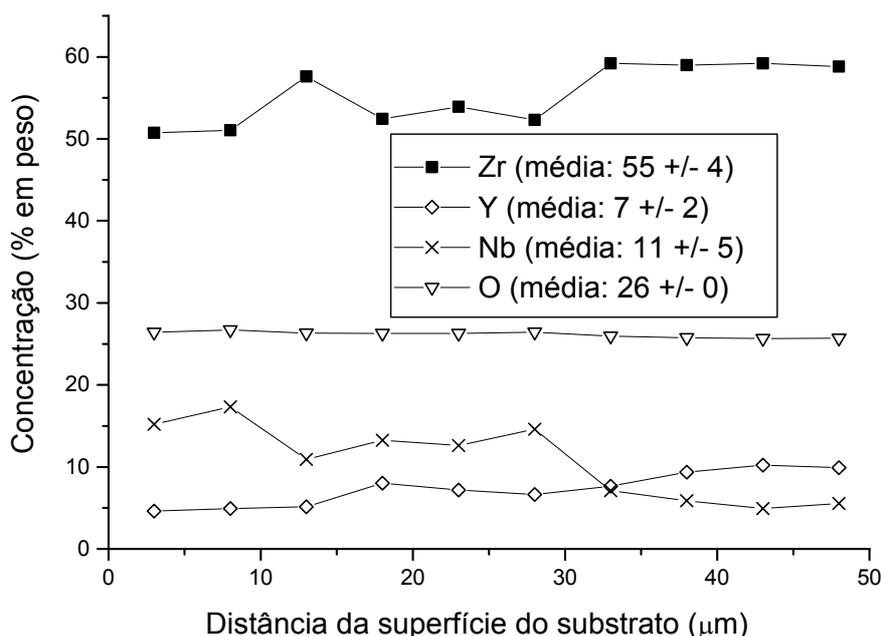


FIGURA 4.42 - Resultado das análises por EDX ao longo da seção transversal da camada cerâmica (amostra cer-14 - 8,0 % de ítria mais 20,0 % de nióbia em peso no alvo).

Os resultados das análises por EDX (média de pelo menos três medidas e corrigidos para porcentagem em peso dos óxidos) de diversos revestimentos cerâmicos são apresentados na Tabela 4.11. Observa-se que a composição química dos revestimentos (por EDX) é diferente daquela dos alvos (dada pelas massas dos óxidos usadas para a preparação dos alvos), provavelmente devido ao efeito da evaporação seletiva dos compostos químicos (item 2.8) e pelas imprecisões inerentes às análises químicas quantitativas de óxidos feitas por esta técnica.

TABELA 4.11 - Composição química dos alvos e dos revestimentos cerâmicos.

Amostra	ZrO ₂ (% em mol)		YO _{1,5} (% em mol)		NbO _{2,5} (% em mol)	
	Alvo	Camada	Alvo	Camada	Alvo	Camada
cer-03	91,3	92,5	8,7	7,5	0	0
cer-04	91,3	91,9	8,7	8,1	0	0
cer-06	91,3	95,2	8,7	4,8	0	0
cer-07	91,3	93,2	8,7	6,8	0	0
cer-08	87,0	89,8	8,0	5,1	5,0	5,1
cer-09	82,0	86,4	8,7	6,1	9,3	7,5
cer-10	80,0	80,5	10,0	10,7	10,0	8,8
cer-11	77,2	78,7	8,8	10,4	14,0	10,9
cer-12	74,9	73,3	11,1	13,8	14,0	12,9
cer-13	72,7	71,5	9,1	8,5	18,2	20,0
cer-14	72,5	75,1	8,8	10,4	18,7	14,5

Utilizando os resultados das análises obtidas por EDX é possível reconstruir o gráfico da Figura 4.34 e verificar que a correlação linear passa de $R=0,776$ para $R=0,925$, um aumento de 20 % (Figura 4.43). Observa-se, também, que a equação da regressão linear permanece a mesma. É de se esperar que, com análises químicas mais precisas, o coeficiente de correlação linear aproxime ainda mais do valor unitário.

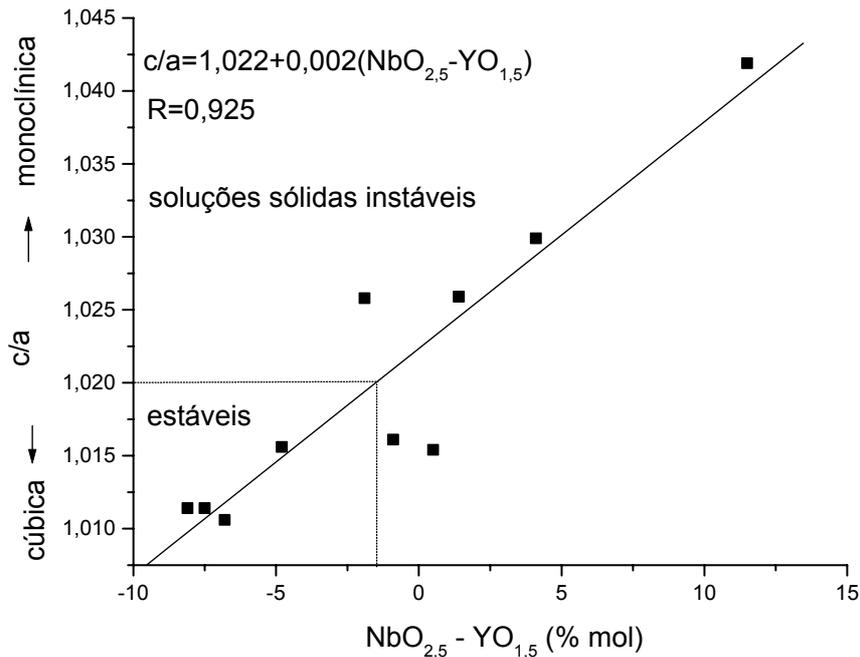


FIGURA 4.43 - Influência da quantidade de nióbia e ítria na tetragonalidade de depósitos de zircônias co-dopadas. Temperatura do substrato aproximadamente de 960°C (análise por EDX na seção transversal polida da camada cerâmica).

4.5.3 O Sistema

A Figura 4.44 apresenta uma micrografia da seção transversal polida de um sistema típico, onde são possíveis distinguir o substrato, a camada de ligação e o revestimento cerâmico.

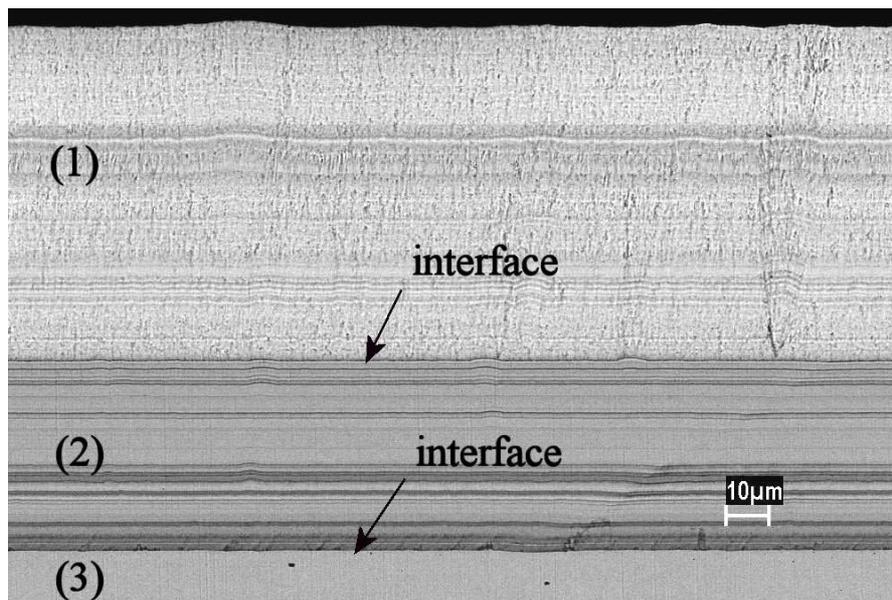


FIGURA 4.44 - Fotomicrografia obtida por MEV da seção polida de um sistema típico: (1) camada cerâmica, (2) camada de ligação, (3) substrato.

Com o objetivo de avaliar o sistema TBC como um todo, foram realizados diversos ensaios de caracterização.

4.5.3.1 Rugosidade Superficial

A perfilometria foi utilizada para mapear a rugosidade da superfície externa dos diversos revestimentos. A Figura 4.45 apresenta os perfis de rugosidade das superfícies do substrato polido, da superfície da camada de MCrAlY e da superfície de depósitos cerâmicos com diversas quantidades de nióbia. Os valores de rugosidade média (R_a) foram obtidos para as diversas amostras analisadas e são apresentados na Tabela 4.12.

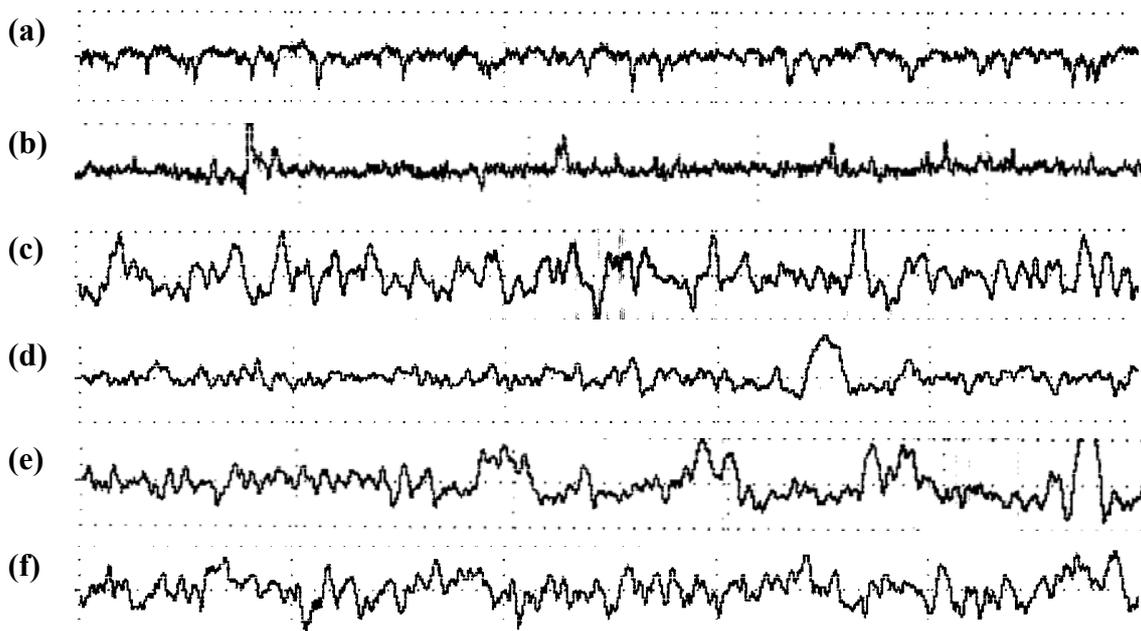


FIGURA 4.45 - Perfis de rugosidade da superfície de: (a) substrato polido, (b) camada de MCrAlY; depósitos cerâmicos de zircônia mais 8% em peso de ítria com (c) 0% em peso de nióbia, (d) 5% em peso de nióbia, (e) 15% em peso de nióbia e (f) 20 % em peso de nióbia.

TABELA 4.12 - Rugosidade média das superfícies de depósitos.

Amostra	Condição	Ra (μm)	
		Média	Desvio-padrão
-	Substrato	0,012	0,001
M-07	MCrAlY	0,016	0,013
cer-06	0% em peso de Nb ₂ O ₅	0,072	0,003
cer-08	5% em peso de Nb ₂ O ₅	0,118	0,077
cer-11	15% em peso de Nb ₂ O ₅	0,075	0,013
cer-14	20% em peso de Nb ₂ O ₅	0,080	0,029
EB-PVD literatura [20]		1,0	-
PS literatura [20]		10,0	-

A análise destes resultados mostra: a) que o lixamento e polimento da superfície do substrato garantem uma superfície com rugosidade menor, favorável ao crescimento mais paralelo das colunas da camada metálica com o mínimo de tensões na interface com o substrato (ver item 2.6); b) que a rugosidade da superfície dos depósitos é um reflexo das terminações das colunas; c) como a superfície da camada de MCrAlY (Figura 4.46) apresenta uma rugosidade menor que da camada cerâmica, promove um crescimento mais paralelo das colunas da camada cerâmica (Figura 2.17), condição mais favorável à acomodação de tensões e d) a rugosidade menor da superfície do revestimento cerâmico (Figura 4.47) quando comparado com os revestimentos obtidos por PS (Tabela 2.1), reduz o arraste aerodinâmico das palhetas revestidas com esses

TBC [23]. Não foi observada a influência da quantidade de nióbia na rugosidade superficial dos revestimentos cerâmicos.

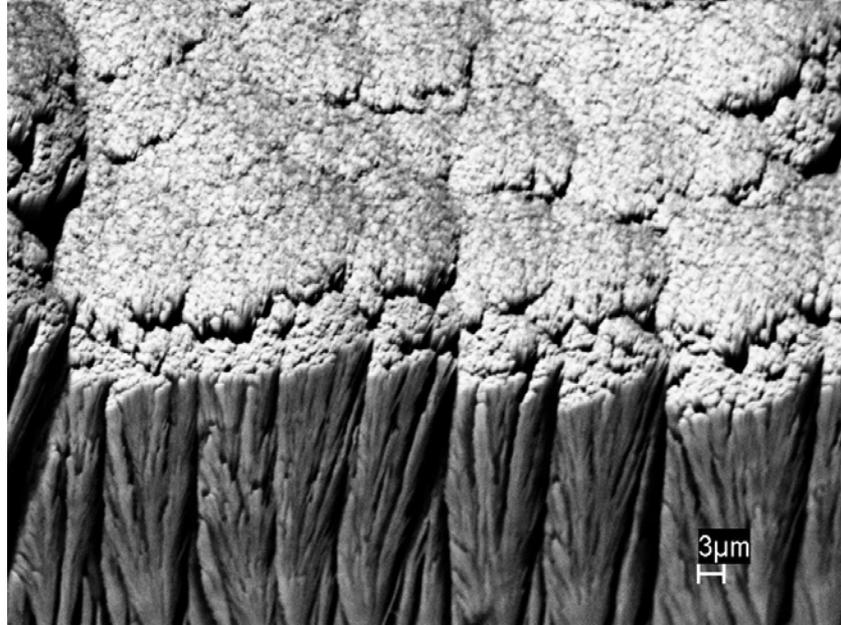


FIGURA 4.46 - Fotomicrografia obtida por MEV da superfície da camada de MCrAlY.

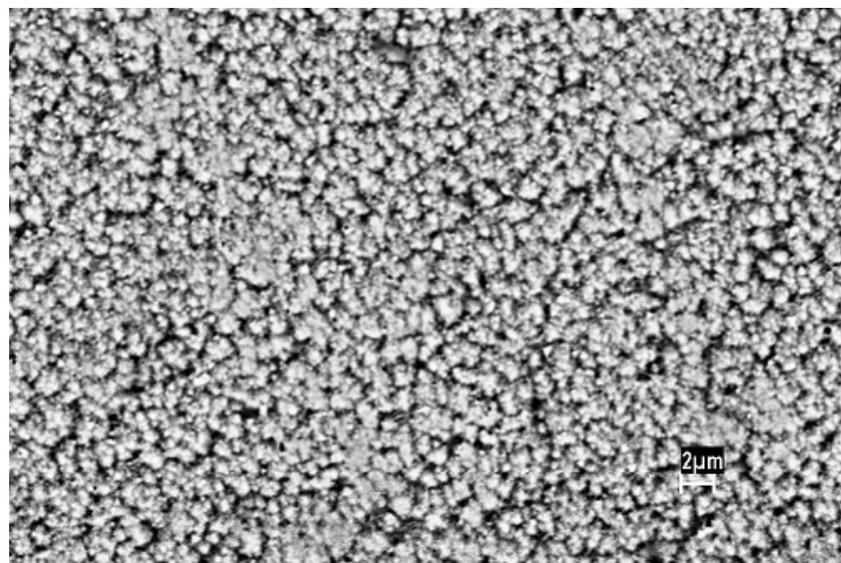


FIGURA 4.47 - Fotomicrografia obtida por MEV da superfície do revestimento cerâmico.

4.5.3.2 Dureza dos Filmes

As Figuras 4.48 e 4.49 apresentam as micrografias ópticas da seção transversal de uma camada cerâmica e de uma camada de MCrAlY, respectivamente, com impressões de microdureza. A Tabela 4.13 apresenta os resultados das medidas obtidas em diversos revestimentos.

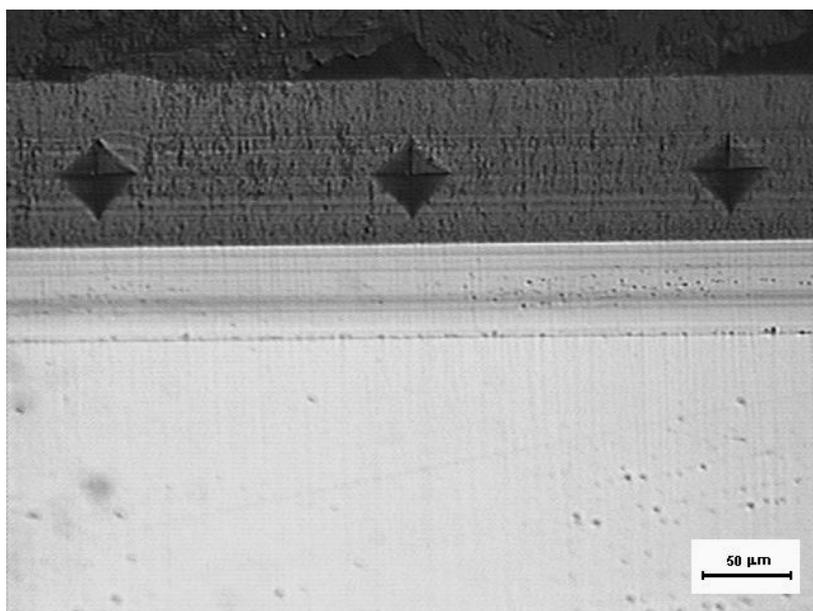


FIGURA 4.48 - Micrografia apresentando impressões de microdureza em uma camada cerâmica.

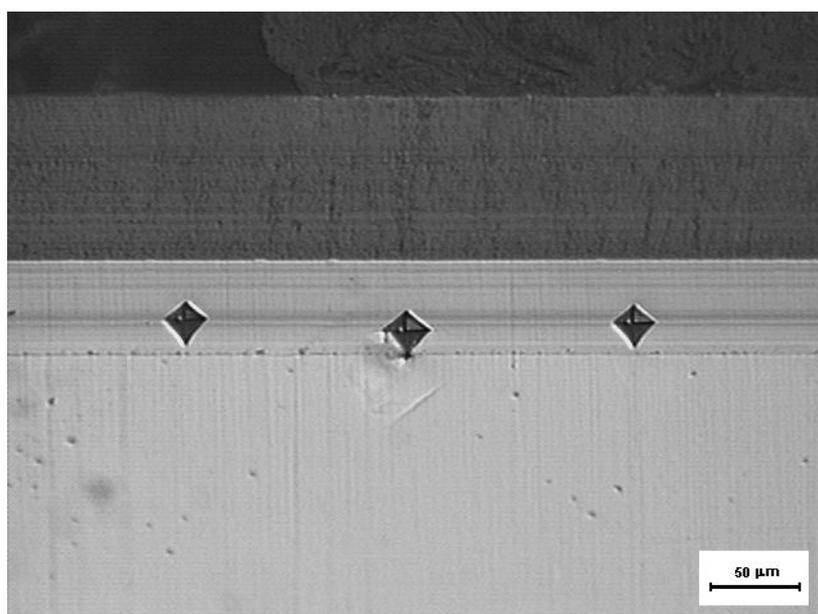


FIGURA 4.49 - Micrografia apresentando impressões de microdureza em uma camada de MCrAlY.

TABELA 4.13 - Valores de microdureza para diversos tipos de camadas.

Amostra	cer-03	cer-06	cer-07	cer-11	cer-12	MCrAlY
Medida 1	304	367	401	404	232	878
Medida 2	371	362	391	353	241	891
Medida 3	346	366	435	358	240	900
Medida 4	357	361	419	377	248	857
Medida 5	300	363	415	409	241	874
Média	336	364	412	380	240	880
Desvio	29	2	17	26	5	16

Estes resultados evidenciam que o revestimento com 5,4 % em peso de nióbia apresenta o menor valor de microdureza Vickers (Figura 4.50). Comparando-se as medições de massa específica aparente com os valores de microdureza, verifica-se que, quanto maior a massa específica, ou seja, quando menor a quantidade de vazios nos revestimentos, maiores são os valores de microdureza (Figura 4.51). Este fato indica que o fator preponderante para o aumento da microdureza, para as composições estudadas neste trabalho, é o aumento da massa específica aparente que, por sua vez, está relacionado com a quantidade de nióbia no revestimento cerâmico.

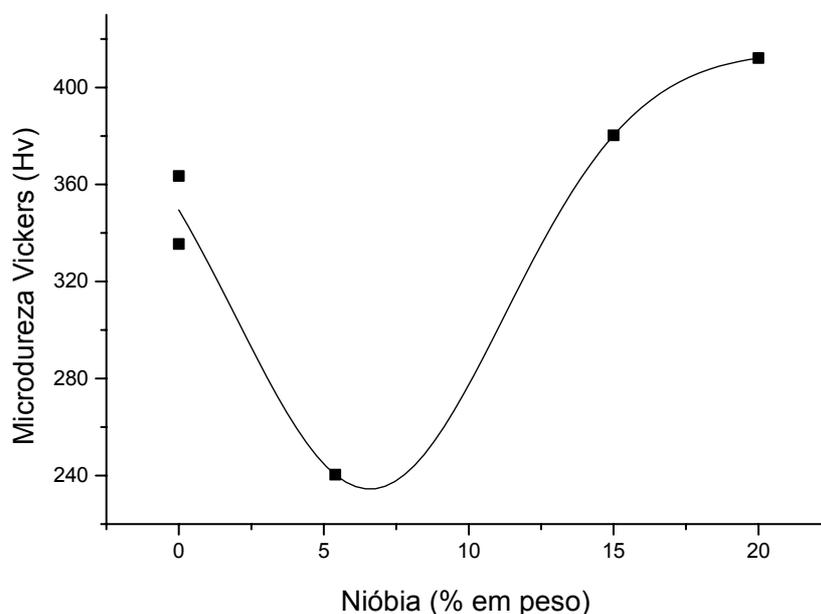


FIGURA 4.50 - Correlação entre microdureza Vickers e quantidade de nióbia no revestimento.

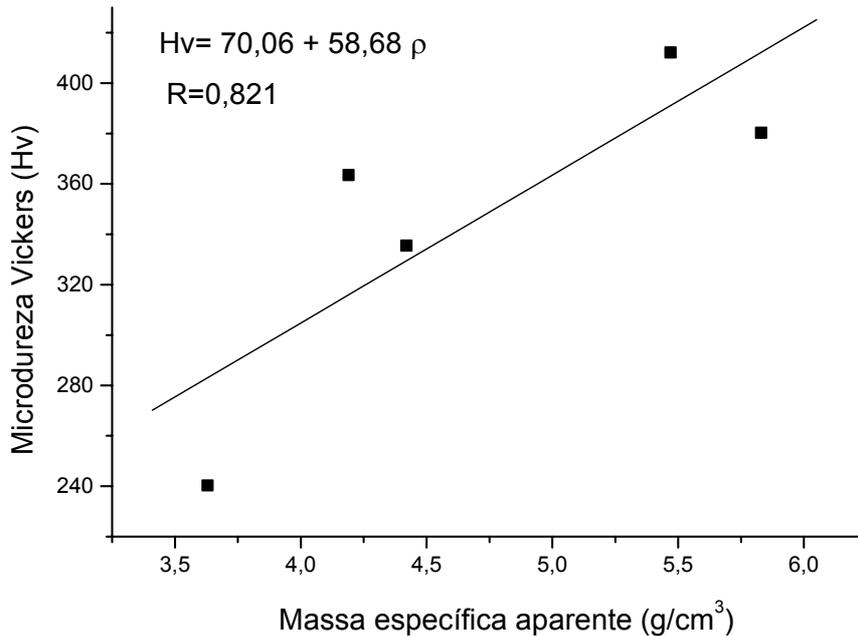


FIGURA 4.51 - Correlação entre microdureza Vickers e a massa específica aparente dos revestimentos cerâmicos.

4.5.3.3 Propriedades Térmicas

Os valores de difusividade térmica e os de calor específico, em conjunto com a massa específica teórica do material, permitem o cálculo da condutividade térmica (Equação 2.29). Para a determinação da difusividade térmica dos revestimentos utilizou-se a técnica de interferometria de ondas térmicas (difusivímetro a pulso laser) e para o calor específico dos materiais, utilizaram-se dados de literatura [81]. A Figura 4.52 apresenta os corpos de prova utilizados para a determinação da difusividade térmica dos revestimento.

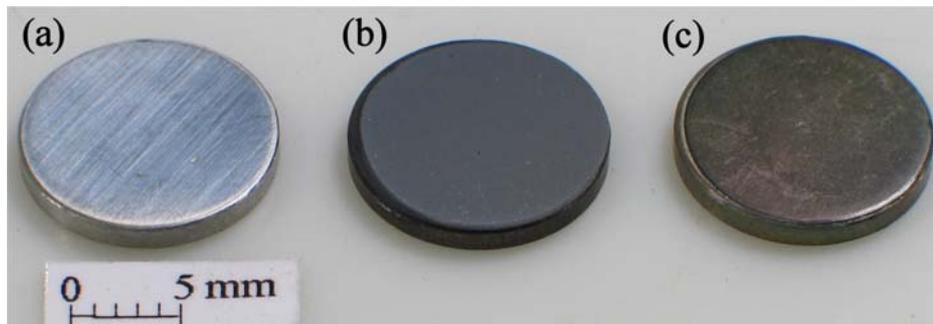


FIGURA 4.52 - Corpos de prova para determinação da difusividade térmica. (a) sem revestimento, (b) com revestimento de zircônia dopada com ítria e (c) com revestimento de zircônia co-dopada com ítria e nióbia.

Foram ensaiadas amostras do substrato sem revestimento cerâmico, com revestimento cerâmico de $ZrO_2 + 8\%$ em peso de Y_2O_3 e com revestimento cerâmico de $ZrO_2 + 8\%$ em peso de $Y_2O_3 + 6\%$ em peso de Nb_2O_5 (Tabela 4.14).

TABELA 4.14 - Características das amostras.

Amostra	Diâmetro (mm)	Espessura total (mm)	Espessura da camada (μm)	ρ teórica (g/cm^3)	Material
1	12,7	1,579	-	8,00	SAE 304
2	12,7	1,603	60	6,06	SAE 304 com revestimento de $ZrO_2 + 8\%$ em peso de Y_2O_3
3	12,7	1,669	55	6,02	SAE 304 com revestimento de $ZrO_2 + 8\%$ em peso de $Y_2O_3 + 6\%$ em peso de Nb_2O_5 .

Em todas as amostras foi utilizado borrifo de grafite coloidal para otimização da absorção da energia incidida pelo laser de um lado e para uniformização da leitura do sensor infravermelho, do outro lado da amostra. A camada de grafite, cerca de $30 \mu m$, não foi considerada nos cálculos.

A Tabela 4.15 apresenta os resultados da difusividade térmica (cm^2/s) das amostras ensaiadas e a Figura 4.53 apresenta os resultados da variação da difusividade térmica com a temperatura para as três amostras.

TABELA 4.15 - Valores da difusividade térmica (cm^2/s) obtidos para as diversas amostras (média de três medidas).

Temperatura ($^{\circ}C$)	Amostra 1		Amostra 2		Amostra 3	
	média	desvio	média	desvio	média	desvio
25	0,03955	0,00040	0,03916	0,00002	0,03731	0,00017
50	0,04057	0,00019	0,03968	0,00023	0,03803	0,00008
100	0,04216	0,00006	0,04026	0,00028	0,03917	0,00010
200	0,04442	0,00033	0,04164	0,00094	0,04106	0,00005
400	0,04790	0,00075	0,04486	0,00047	0,04389	0,00025
600	0,05200	0,00027	0,04860	0,00031	0,04701	0,00013
800	0,05490	0,00026	0,05269	0,00014	0,04990	0,00012

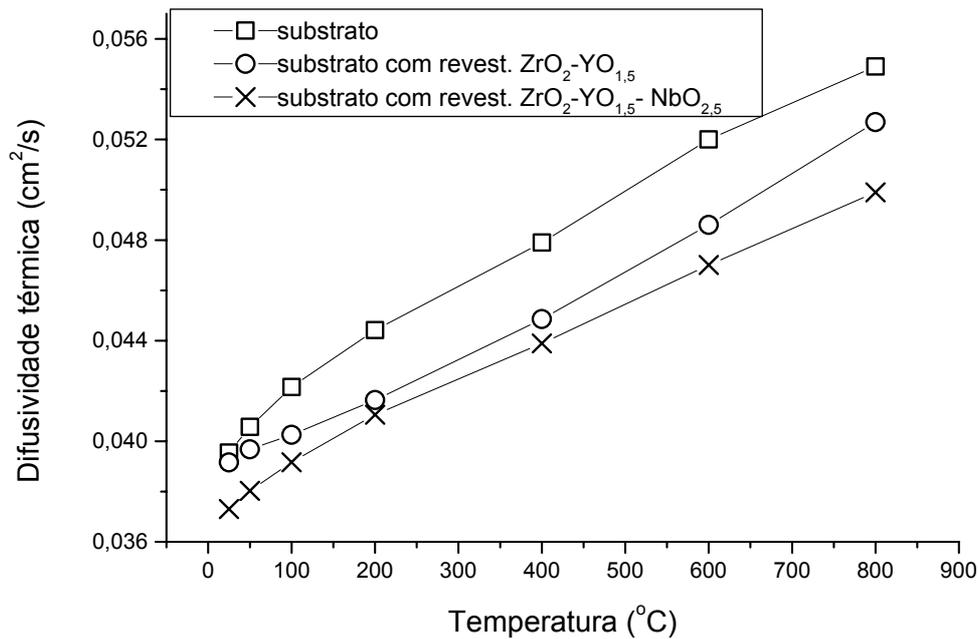


FIGURA 4.53 - Resultados comparativos de difusividade térmica para os ensaios realizados nas três amostras.

De posse dos resultados de difusividade térmica da amostra sem revestimento e revestidas, de valores das massas específicas teóricas, das capacidades térmicas do substrato (0,5 J/g.K) e das camadas e da condutividade térmica do substrato, é possível calcular a condutividade térmica dos revestimentos utilizando a Equação 3.6. Os resultados destes cálculos são apresentados na Tabela 4.16. A Figura 4.54 apresenta os resultados da variação da condutividade térmica com a temperatura para os revestimentos de zircônia dopada apenas com ítria e de zircônia co-dopada com ítria e nióbia.

TABELA 4.16 - Capacidade térmica e condutividade térmica dos revestimentos.

Temperatura (°C)	Capacidade térmica da zircônia (J/g.K)*	Condutividade térmica do aço SAE 304** (W/m.K)	Condutividade térmica dos revestimentos (W/mK)	
			ZrO ₂ +8% Y ₂ O ₃	ZrO ₂ +8% Y ₂ O ₃ +6% Nb ₂ O ₅
25	0,400	15,2	1,020	0,361
50	0,450	15,5	1,003	0,408
100	0,500	16,2	0,827	0,450
200	0,540	17,5	0,789	0,518
400	0,590	20,2	1,055	0,624
600	0,610	22,8	1,237	0,648
800	0,620	25,5	2,269	0,783

* Capacidade térmica da zircônia sinterizada dopada com ítria [81].

**Condutividade térmica do substrato [122].

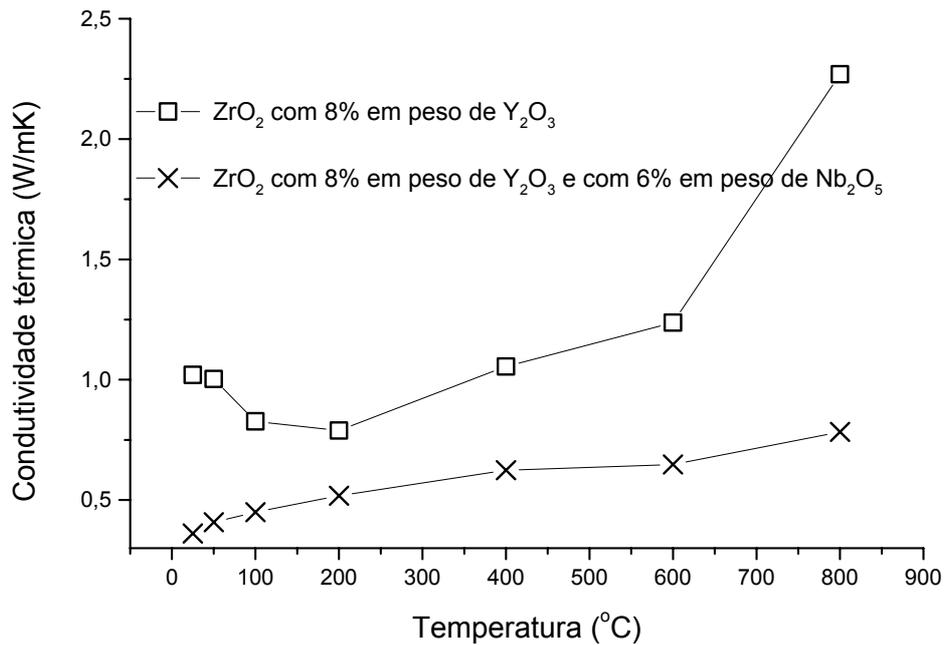


FIGURA 4.54 - Condutividade térmica dos revestimentos cerâmicos.

Das análises dos resultados dos ensaios de propriedades térmicas, observa-se que os valores de condutividade térmica do revestimento de zircônia dopada apenas com ítria (valor médio 1,171 W/mK) são próximos daqueles indicados pela literatura para revestimentos obtidos por EB-PVD (1,5 a 1,9 W/mK) [2]. Observa-se uma redução de 50% na condutividade térmica do revestimento de zircônia co-dopada com ítria e nióbia (valor médio 0,542 W/mK) quando comparado com o revestimento de zircônia dopada apenas com ítria.

A redução de 50% na condutividade térmica promovida pela co-dopagem por nióbia dos revestimentos de zircônia-ítria pode ser atribuída a três fatores que, em ordem de importância são: o aumento no nível de porosidade inferido tanto pela redução da massa específica aparente quanto pela redução da microdureza Vickers nos revestimentos com quantidade de nióbia variando entre 5 e 10% em peso; ao maior espalhamento dos fônons, promovido pelas diferenças de raios iônicos e ligações químicas entre matriz (zircônia) e dopantes (nióbia e ítria) e, em menor grau, à pequena redução da massa específica teórica promovida pela adição de nióbia.

CONCLUSÕES

De acordo com as análises dos resultados obtidos nos experimentos, podem ser tiradas as seguintes conclusões:

- 1) As modificações realizadas no forno de fusão por feixe eletrônico possibilitaram a obtenção tanto de revestimentos metálicos (camada de ligação) quanto cerâmicos.
- 2) Observa-se que, para depósitos de zircônia com 8% em peso de ítria, existe uma correlação linear entre a temperatura do substrato e a tetragonalidade (relação entre os parâmetros de rede c/a do reticulado cristalino do depósito cerâmico calculada a partir dos difratogramas de raios X). Quanto maior a temperatura do substrato, durante a deposição, menor a tetragonalidade, indicando que, à medida que a temperatura se aproxima da zona 2 do diagrama de zonas estruturais, os valores da tetragonalidade aproximam-se dos teóricos.
- 3) A escolha da quantidade máxima de 20% em peso de nióbia nos revestimentos foi estabelecida como sendo aquela que ainda permitisse a formação de uma solução sólida monofásica, pelo diagrama binário nióbia-zircônia. No entanto, com a evolução dos trabalhos, verificou-se que soluções sólidas monofásicas muito ricas em nióbia não eram apropriadas, pois os revestimentos eram muito frágeis e descolavam do substrato, assim que as etapas de deposição eram concluídas. Portanto, foi necessário determinar a quantidade máxima de nióbia que poderia ser adicionada ao revestimento de referência (zircônia com 8% em peso de ítria), de tal forma a promover uma redução da condutividade térmica, sem que houvesse perda das propriedades de adesão e aumento da fragilidade. Observou-se que quanto maior a quantidade de nióbia e menor a de ítria nos revestimentos, maior a tetragonalidade. Levando-se em consideração que as soluções sólidas de $t\text{-ZrO}_2$ começam a ficar instáveis quando a relação c/a ultrapassa 1,020, foi possível estimar a quantidade máxima de nióbia (10,8 % em peso) que pode ser adicionado a um revestimento de zircônia-ítria-nióbia.
- 4) Das análises dos resultados dos ensaios de propriedades térmicas, observa-se uma redução de 50% na condutividade térmica do revestimento de zircônia co-dopada com ítria e nióbia, quando comparado com o revestimento de zircônia dopada apenas com ítria.
- 5) Análises por MEV das superfícies de fratura de revestimentos, tanto cerâmicos quanto metálicos, revelam uma estrutura colunar favorável à acomodação de tensões mecânicas, geradas principalmente pelas diferenças de dilatações das camadas, que surgem durante o processamento dos revestimentos e durante a futura utilização como TBC, em palhetas de turbinas.

- 6) Microscopias eletrônicas de varredura, seguidas por análises de EDX da seção transversal polida dos depósitos metálicos e cerâmicos, revelam uma estrutura em faixas de tonalidade, associadas às variações na composição química, que são inerentes ao processo de evaporação de ligas, devido às diferenças de pressão de vapor, temperatura de fusão e de complexas interações entre os constituintes. Nos revestimentos de zircônia dopada apenas com ítria a dispersão nas quantidades dos diversos elementos foi relativamente pequena. Quando se passou a estudar os revestimentos co-dopados com ítria e nióbia, verificou-se uma maior dispersão nos resultados das análises químicas. Para o revestimento com 20% em peso de nióbia, houve tendência de evaporação seletiva, isto é, a nióbia evaporou antes dos outros constituintes. Os depósitos de MCrAlY apresentam variações maiores de concentração que aquelas observadas nas camadas cerâmicas. As quantidades de alumínio e níquel aumentaram com a evolução do processo, ou seja, quanto mais próximo do substrato, menor a quantidade destes dois elementos; para o cromo o comportamento foi oposto. Observa-se também, que a partir de uma dada distância do substrato ou após um certo período de tempo de evaporação, houve uma tendência da composição do depósito de MCrAlY se estabilizar. Estas variações em composição ocorrem quando são utilizados equipamentos que disponham de apenas um canhão de elétrons na evaporação de ligas e, quando muito acentuadas, podem prejudicar o desempenho dos TBC, pelo surgimento de camadas com diversos coeficientes de expansão térmica, criando tensões durante os ciclos térmicos que, no limite, podem levar à ruptura. O desenvolvimento de alvos com gradiente de composição química seria uma alternativa para redução ou eliminação dos efeitos da evaporação seletiva. Uma outra alternativa seria esperar que a composição do vapor se estabilizasse antes de iniciar a deposição do filme. Apesar dessas variações as análises por difração de raios X realizadas na superfície dos depósitos apresentam uma boa correlação entre fases presentes e previstas pelos diagramas de equilíbrio de fases, tanto para os depósitos metálicos quanto cerâmicos.
- 7) As análises por perfilometria indicam baixos valores de rugosidade nas diversas superfícies (do substrato, da camada de ligação e revestimento cerâmico). Baixos valores de rugosidade nas interfaces otimizam a interação entre os diversos revestimentos, pelo crescimento mais paralelo das colunas e redução das tensões na interface, além de, no caso da superfície da camada cerâmica, ser favorável à redução do arraste aerodinâmico das palhetas revestidas com esses TBC, quando comparado com os revestimentos obtidos por PS.

Sugestões para Futuros Trabalhos

Neste trabalho, são apresentados resultados originais, mas para viabilizar a aplicação destes revestimentos como barreiras térmicas são necessários estudos mais detalhados. Como trabalhos futuros sugerem-se:

- 1) Utilizar substratos confeccionados em superligas monocristalinas, à base de níquel, semelhantes às utilizadas em palhetas de turbina.
- 2) Desenvolver camadas de ligação, tanto pelo ajuste em composição quanto pelo processo de obtenção, que apresentem menores dispersões na composição química ao longo da seção transversal, melhor interação com o substrato e camada cerâmica com temperaturas de trabalho mais elevadas.
- 3) Utilizar equipamento de evaporação que disponha de mais recursos como, por exemplo, sistemas para manipulação de substratos com geometria complexa; unidades auxiliares para limpeza dos substratos por bombardeamento de íons; válvulas de alta precisão para permitir introdução de pequenas quantidades de argônio e oxigênio na câmara de vácuo e disponibilidade de diversos canhões de elétrons, para aquecimento do substrato e evaporação de diversos elementos químicos simultaneamente.
- 4) Estudar técnicas para a medição ou, pelo menos, avaliação confiáveis, da adesão deste tipo de revestimento cerâmico no substrato.
- 5) Dar continuidade aos ensaios de propriedades térmicas, junto ao Centro Tecnológico da Marinha, tanto para desenvolver novos modelos matemáticos, para análise de condutividade térmica de filmes, quanto para avaliar outras configurações de revestimentos cerâmicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Osyka, A. S.; Rybnikov, A.; Leontiev, S. A.; Nikitin, N. V.; Malashenko, I. S. Experience with metal/ceramic coating in stationary gas turbines. **Surface and Coatings Technology**, v. 76-77, p. 86-94, 1995.
- [2] Schulz; et al. Some recent trends in research and technology of advanced TBCs. **Aerospace Science and Technology**, v. 7, n. 1, p. 73-80, 2003.
- [3] Levi, C. G. Emerging materials and process for thermal barrier systems. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 8, p. 77-91, 2004.
- [4] Hill, M. D.; Domingues, L. P. Creating a effective barrier. **Ceramic Industry**, v. 153, n. 10, p. 17-19, sept. 2003.
- [5] Xu, H.; Goug, S., Deng, L. Preparation of thermal barrier coating for gas turbine blades by EB-PVD. **Thin Solid Films**, v. 334 , p. 98-102, 1998.
- [6] Jamarani, F.; Korotkin, M.; Lang., R. V.; Ouellette, M. F.; Yan, K. L.; Bertram, R. W. Compositionally graded thermal barrier coatings for high temperature aerogas turbine components. **Surface and Coatings Technology**, n. 54/55, p. 58-63, 1992.
- [7] Schulz, U. Phase transformation in EB-PVD yttria partially stabilized zirconia TBCs during annealing. **Journal of American Ceramic Society**, v. 4, n. 83, p. 904-910, 2000.
- [8] Tunes, M., R. **Balanço mineral brasileiro**, 2001 Disponível em: <www.dnpm.gov.br>. Acesso em 07 set. 2004.
- [9] Stöver, D.; Funke, C. Directions of the development of TBCs in energy applications. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 92-93, p. 195-202, 19.
- [10] Goward, G. W. Progress in coating for gas turbine airfoils. **Surface and Coatings Technology**, v. 108-109, p. 73-79, 1998.
- [11] Beele, W.; Marijnissen, G.; van Lieshout, A. The evolution of TBCs – status and upcoming solutions for today’s key issues. **Surface and Coatings Technology**, v. 120-121, p. 61-67, 1999.
- [12] Evans, A. G.; He, M. Y.; Hutchinson; J. W. Mechanics-based scaling laws for the durability of TBC. **Progress in Materials Science**, v. 46, n.3-4, p. 249-271, 2001.
- [13] Canadian Aircraft Design. **Materials & structures technology: coatings & surface modification treatments**. Disponível em: <http://www.technology.aiac.ca/roadmap_v2/Mat_full.pdf> Acesso em: 19 maio 2003.
- [14] Funatani, K. Emerging technology in surface modification of light metal. **Surface and Coatings Technology**, v. 133 - 134, p. 264-272, 2000.

- [15] Tchizhik, A. A.; Rybnikov, A. I.; Malashenko, I. S.; Leontiev, S. A.; Osyka, A. S. The effect of EB-PVD coatings on structure and properties of Ni-base superalloys for gas turbine blades. **Surface and Coatings Technology**, v. 78, p. 113-123, 1996.
- [16] Hass, D.D. **Thermal barrier coatings via directed vapor deposition**. 2001. 281p. Doctor Degree (Doutorado em Materiais) – University of Virginia, Charlottesville, VA. 2001.
- [17] Zhu, D.; Miller, R.A., **Thermal barrier coating for advanced gas turbine and diesel engines**. Ohio: NASA, 1999. 12 p. (NASA/TM-1999-209453).
- [18] Zhu, D; Miller, R. A.; Nagaraj, B. A.; Bruce, R. W. **Thermal conductivity of EB-PVD thermal barrier coatings evaluated by a steady-state laser heat flux technique**. Ohio: NASA, 2000. 18 p. (NASA/TM-2000-210238).
- [19] Rybnikov, A., I.; Tchizhik, A. A.; Ogurstsov, A. P.; Malashenko, I. S.; Yakovchuk, K. Y. The structure and properties of metal and metal-ceramic coatings produced by physic vapour deposition. **Material Processing Technology**, v. 55, p. 234-241, 1995.
- [20] Nicholls, J.R.; Deakin, M.J.; Rickerby, D. S. A comparison between the erosion behavior of thermal spray and electron beam physical vapour deposition thermal barrier coating. **Wear** , n. 233-235, p. 352-361, 1999.
- [21] Wellman, R. G.; Nicholls, J. R. Some observations on erosion mechanisms of EB PVD TBCs. **Wear**, v. 242, n. 1-2, p. 89-96, 2000.
- [22] Czek, N. et al. Studies of the bond-coat oxidation and phase structure of TBC. **Surface and Coatings Technology**, v. 113, p. 157-164, 1999.
- [23] Hillery, R. V. **Coatings for high-temperature structural materials - trends and opportunities**. Washington - D. C.: National Academy Press, 1996. 85 p.
- [24] Reinhold, E.; Deus, C.; Wenzel B.-D.; Wolken, L. EB-preheating of turbine blades- the completion of EB-technology for thermal barrier coating. **Surface and Coatings Technology**, v. 111, p. 10-15, 1999.
- [25] Singheiser, L.; Steinbrech, R.; Quadackers, W. J.; Herzog, R. Failure aspects of TBCs. **Materials at High Temperatures**, v. 4 , n. 18, p. 249-259, 2001.
- [26] Vyas, J.D.; Choy, K.-L. Structural characterization of TBC deposited using electrostatic spray assisted vapour deposition method. **Materials Science and Engineering**, v. 277, n. 1-2, p. 206-212, 2000.
- [27] Movchan, B. A.; Marinski, G. S. Gradient protective coatings of different application produced by EB-PVD. **Surface and Coatings Technology**, v.100-101, p.309-315, 1998.
- [28] Fancey, K. S. A coating thickness uniformity model for physical vapour deposition systems: overview. **Surface and Coatings Technology**, v. 71, p. 16-29, 1995.
- [29] Metzger, C.; Scheffel, B. Special aspects concerning the EB deposition of multi component alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 146-147, p. 491-497, 2001.

- [30] Movchan, B. A. Functionally graded EB-PVD coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 149, p. 252-262, 2002.
- [31] Nono, M. C. A.; Gomes, G. F.; Vieira, R. A.; Teixeira, J. C.; Algatti, M. A. Modificações de superfícies de materiais metálicos por implantação de íons e por deposição de filmes em desenvolvimento no INPE. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 14, 2000, São Pedro. **Anais...** São Pedro, SP, Brasil, CBECIMAT, 2000, p. 45301-45316.
- [32] Schulz, U.; Fritscher, K.; Peters, M. EB-PVD Y_2O_3 and CeO_2/Y_2O_3 stabilized zirconia thermal barrier coatings- crystal habit and phase composition. **Surface and Coatings Technology**, v. 82, p. 259-269, 1996.
- [33] Hass, D.D.; Slifka, A. J.; Wadley, H. N. G. Low thermal conductivity vapor deposited zirconia microstructure. **Acta Materialia**, v. 49, n.6, p. 973-983, 2001.
- [34] Smith, D. L. **Thin-Film Deposition** – principles and practice. EUA: Mc Graw Hill, 1995. 616 p.
- [35] Budinski, K. G. **Surface engineering for wear resistance**. New Jersey: Prentice-Hall, Inc., 1988.
- [36] Thornton, J. A. Influence of substrate temperature and deposition rate on structure of thick sputtered Cu coatings. **J. Vac. Technol.**, v. 12, n. 4, p. 830-835, 1975.
- [37] Chinaglia, E. F.; Oppenheim, I. C. Análise microestrutural de filmes finos de Ti depositados por sputtering magnetron DC. In: Workshop sobre Textura e Relações de Orientação 2, 2003, São Paulo. **Anais...** São Paulo, Brasil: IPEN, 2003.
- [38] Lugscheider, E. Barimani, C.; Döpfer, G. Ceramic TBCs deposited with EB-PVD. **Surface and Coatings Technology**, v. 98, p. 1221-1227, 1998.
- [39] Müller, K. H. Dependence of thin-film microstructure on deposition rate by means of a computer simulation. **J. Appl. Phys.**, v. 7, n. 58, p. 2573-2576, 1985.
- [40] Müller, K. H. Role of incident kinetic energy of adatoms in thin film growth. **Surface Science**, v. 184, p. L375-L382, 1987.
- [41] Yang, Y. G.; Johnson, R. A.; Wadley, H. N. G. A Monte Carlo simulation of the physical vapor deposition of nickel. **Acta Materialia**, v. 45, n. 4, p. 1455 – 1468, 1997.
- [42] Schulz, U.; Schücker, M. Microstructure of ZrO_2 TBC Applied by EB-PVD. **Materials Science and Engineering**, v.276, n. 1-2, p.1-8, 2000.
- [43] Bernier, J. S. et al. Crystallographic texture of EB-PVD TBCs deposited on stationary flat surfaces in a multiple ingot coating chamber as function of chamber position. **Surface and Coatings Technology**, v. 95-99, p. 163-164, 2003.
- [44] Heydt, P.; Luo, G.; Clarke, D. R. Crystallographic texture and thermal conductivity of zirconia TBCs deposited on different substrates. **J. Am. Ceram.**, v. 84, n. 7, p. 1539-44, 2001.

- [45] Vaidyanathan, K.; Gell, M.; Jordan, E. Mechanisms of spallation of electron beam physical vapor deposited thermal barrier coatings with and without platinum aluminide bond coat ridges. **Surface and Coatings Technology**, v. 133-134, p. 28-34, 2000.
- [46] Subramanian, R. et al. **Advanced thermal barrier coating systems for the ATS engine**. Orlando, Florida, US Department of Energy, (Contract DE-AC05-95OR22242), 1995.
- [47] Harris, K. D. et al. Porous thin films for TBCs. **Surface and Coatings Technology**, v. 138, p. 185-191, 2001.
- [48] American Society for Metals. **ASM Handbook: surface engineering**, v. 5. Materials Park, Ohio: ASM International: ASM, 1996. 881 p.
- [49] George, J. **Preparation of thin films**. New York: Marcel Dekker, Inc, 1992. 392 p.
- [50] Reinhold, E.; Bolzler, P.; Deus, C. EB-PVD process management for highly productive zirconia TBC of turbine blades. **Surface and Coatings Technology**, v.120-121, p.77-83, 1999.
- [51] Luth, H. **Surface and interfaces of solid materials**. New York: Pergamon Press, 1998.
- [52] Mumm, D. R.; Evans, A. G.; Spitsberg, I. T. Characterization of a cyclic displacement instability for a TGO in a TBC. **Acta Materialia**, v. 49, n.12, p. 2329-2340, 2001.
- [53] Jones, R.L.; Mess, D. Improved tetragonal phase stability at 1400°C with scandia, yttria-stabilized zirconia. **Surface and Coatings Technology**, v. 86-87, p. 94-101, 1996.
- [54] Schilbe, J. E. Substrate alloy element diffusion in thermal barrier coating. **Surface and Coatings Technology**, v. 133-134, p. 35-39, 2000.
- [55] Hannink, R. H. J.; Kelly; P. M., Muddle; B. C. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v.3 , n. 83, p. 461-487, 2000.
- [56] Yoshimura, M. Phase Stability of Zirconia. **Ceramic Bulletin**, v. 67, n. 12, 1988.
- [57] Ganguli, D.; Chatterjee, M. **Ceramic powder preparation: a handbook**. Calcutta, India: Kluwer Academic Publishes, 1997.
- [58] Lee, W. E.; Rainforth, W. M. **Ceramic microstructures property control by processing**. Londres, Reino Unido: Chapman and Hall, 1994.
- [59] JPDF card; **International centre for diffraction data**. Newton Square, PA, JPDF, 1981.
- [60] Scott, H.G. Phase relations in the zirconia-yttria system. **J. Mater. Sci.**, v. 9, n. 10, p. 1527-1535, 1975.
- [61] Heuer, A. H., Hobbs, L. W., **Science and technology of zirconia**, Columbus, Ohio: The American Ceramic Society, 1981, p. 241.

- [62] Nono, M. C. A. **Cerâmicas de zircônia tetragonal policristalina no sistema Ce-TZP**. 1990. Tese (Doutorado em Materiais) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos. 1990.
- [63] Shackelford, J. F. **Introduction to materials science for engineers**. New York: Prentice-Hall, Inc., 2000. 877 p.
- [64] Kim, D. J. Effect of Ta₂O₅, Nb₂O₅, and HfO₂ alloying on the transformability of Y₂O₃-stabilized tetragonal ZrO₂. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 1, n. 73, p. 115-20, 1990.
- [65] Brandon, J. R.; Taylor, R. Thermal Properties of ceria and yttria partially stabilized zirconia thermal barrier coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 39-40, p. 143-151, 1989.
- [66] Li, P.; Chen, I-W. Effect of dopants on zirconia stabilization – an X-ray absorption study: II, tetravalent dopants. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 5, n. 77, p. 1281-88, 1994.
- [67] Kim, D. J.; Tien, T. Y. Phase stability and physical properties of cubic and tetragonal ZrO₂ in the system ZrO₂ – Y₂O₃ – Ta₂O₅. **Journal of the American Society**, v.12, n. 74, p. 3061-65, 1991.
- [68] Lee, D. Y.; Kim, D. J.; Cho, D. H. Low thermal phase stability and mechanical properties of Y₂O₃ and Nb₂O₅ co-doped tetragonal zirconia polycrystal ceramics. **Journal of Materials Science Letters**, v. 17, p. 185-187, 1998.
- [69] Freitas, D. **Desenvolvimento de uma cerâmica de zircônia dopada com concentrado de óxidos de ítrio e de terras raras para aplicação como sensor de oxigênio**. 2000. Tese (Doutorado em Materiais), Faculdade de Engenharia Química de Lorena (FAENQUIL), Lorena, SP, 2000.
- [70] Kuranaga, C. **Preparação e caracterização de pós de ZrO₂ obtidos a partir de uma zirconita brasileira**. 1997. Dissertação (Mestrado em Materiais), Faculdade de Engenharia Química de Lorena (FAENQUIL), Lorena, SP, 1997.
- [71] Freitas, D.; Nono, M. C. A. Cubic polycrystalline zirconia stabilized with yttrium and rare earth oxide mixture: processing, phase and microstructure characterization. **Materials Science Forum**. v. 416, p.525 - 530, 2003.
- [72] Lehmann, H.; Pracht, G.; Vassen, R.; Stöver, D. Thermal conductivity and thermal expansion coefficients of the lanthanum rare-earth-element zirconate system. **J. Am. Ceramic Soc.**, v. 86, n. 8, p. 1138-44, 2003.
- [73] Guo, X.; Wang, Z. Effect of niobia on the defect structure of yttria-stabilized zirconia. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, p. 237-240, 1998.
- [74] Raghavan, S.; Wang, H.; Porter, W. D.; Dinwidde, R. B.; Mayo, M. J. Thermal properties of zirconia co-doped with trivalent and pentavalent oxides. **Acta Materialia**, v. 49, n.1, p. 169-179, 2001.
- [75] Roth, R. S.; Coughanour, L. W. **Phase diagrams for ceramists**. Columbus, Ohio: The American Ceramic Society, 1964.

- [76] Alperine, S.; Lelait, L. Microstructural investigations of plasma-sprayed yttria partially stabilized zirconia TBC. **Journal of Engineering for Gas Turbines and Power -Transactions of the ASME**, v. 116, n. 1, p. 258-265, Jan. 1994.
- [77] Lelait, L.; Alperine, S.; Diot, C. Microstructural investigations of EB-PVD thermal barrier coatings. **Journal de Physique III**, v. 3, p. 645-654, 1993.
- [78] Leoni, M.; Jones, R. L.; Scardi, P. Phase stability of scandia-yttria-stabilized zirconia TBCs. **Surface and Coatings Technology**, v. 108-109, p. 107-113, 1998.
- [79] An, K.; Ravichandran, K. S.; Dutton, R. E.; Semiatin, S. L. Microstructure, texture, and thermal conductivity of single-layer and multilayer TBC of Y₂O₃-stabilized ZrO₂ and Al₂O₃ made by PVD. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 2, p. 399-406, Feb.1999.
- [80] Nicholls, J. R.; Lawson, K. J.; Johnstone, A.; Rickerby, D. S. Methods to reduce the thermal conductivity of EB-PVD TBCs. **Surface and Coatings Technology**, n. 151-152, p. 383-391, 2002.
- [81] Raghavan, S. et al. The effect of grain size, porosity and yttria content on the thermal conductivity of nanocrystalline zirconia. **Scripta Materialia**, v. 39, n. 8, p. 1119-1125, 1998.
- [82] Couto, P.; et al. Flash method standardization in Brazil for the measurement of solid thermophysical properties. In: Metrologia-2003, 2003, Pernambuco. **Anais... Recife, Pernambuco, Brasil, Sociedade Brasileira de Metrologia**, 2003.
- [83] Scardi, P.; Leoni, M. Microstructure and heat transfer phenomena in ceramic TBC. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 4, n. 84, p. 827-35, 2001.
- [84] Leyens, C.; Schulz, U.; Pint, B. A.; Wright, I. G. Influence of EB-PVD TBC microstructure on TBC system performance under cyclic oxidation conditions. **Surface and Coatings Technology**, v. 120-121, p. 68-77, 1999.
- [85] Lau, H.; Leyens C.; Schulz U.; Friedrich C. Influence of bond coat pre-treatment and surface topology on the lifetime of EB-PVD TBCs. **Surface and Coatings Technology**, v. 165, p. 217-223, 2003.
- [86] Czech, N. et al. Influence of the surface roughness on the oxide scale formation on MCrAlY coatings studied in situ by high temperature X-ray diffraction. **Surface and Coatings Technology**, v. 108-109, p. 36-42, 1998.
- [87] Levi, C. G. et al. Alumina Grown during deposition of TBCs on MCrAlY. **J. Am. Ceramic. Soc.**, v. 86, n. 4, p. 676-85, 2003.
- [88] Movchan, M.; Rudoy, Yu. Composition, structure and properties of gradient TBCs produced by EB-PVD. **Materials and Design**, v. 19, n.5-6, p. 253-258, 1998.
- [89] Haynes, J. A. Characterization of commercial EB-PVD TBC systems with CVD (Ni, Pt) Al bond coating. **Surface and Coatings Technology**, v.146-147, p. 140-146, 2001.

- [90] He, J. L. et al. A comparative study of the cyclic thermal oxidation of PVD nickel aluminide coating. **Surface and Coatings Technology**, v. 155, p. 67-79, 2002.
- [91] American Society for Metals. **ASM Handbook**: phase diagram. Materials Park (OH): ASM International, v. 3, p. 2.49, Ohio, 1996.
- [92] Murphy, K. S.; More, K. L.; Lance, M. J. As-deposited mixed zone in TGO beneath a TBC. **Surface and Coatings Technology**, v. 146-147, p. 152-161, 2001.
- [93] Ruud, J. A.; Bartz, A.; Borom, M. P.; Johnson, C. A. Strength degradation and failure mechanisms of EB-PVD TBC. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 7, n. 84, p. 1545-52, 2001.
- [94] Sohn, Y. H.; Lee, E. Y.; Nagaraj, B. A.; Biederman, R. R.; Sisson, R. D. Microstructural characterization of TBC on high pressure turbine blades. **Surface and Coatings Technology**, v. 146-147, p. 132-139, 2001.
- [95] Sergio, V.; Clarke, D. R. Observation of subcritical spall propagation of a TBC. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 12, n. 81, p. 3237-42, 1998.
- [96] Guo, H.; Bi, X.; Gong, S.; Xu, H. Microstructure investigation on gradient porous TBC prepared by EB-PVD. **Scripta Materialia**, v. 44, n. 4, p. 683-687, 2001.
- [97] Scardi, P.; Leoni, M.; Bertini, L.; Bertamini, L. Residual stress in partially-stabilized-zirconia TBCs: experimental measurement and modeling. **Surface and Coatings Technology**, v. 94-95, p. 82-88, 1997.
- [98] Stecura, S. Two-layer thermal barrier coatings, I: effects of composition and temperature on oxidation behavior and failure. **Thin Solid Films**, v. 182, n.1-2, p. 121-139, 1989.
- [99] Strauss, D. et al. Oxide scale growth on MCrAlY bond coatings after pulsed electron beam treatment and deposition of EB-PVD TBC. **Surface and Coatings Technology**, v. 135, p. 196-201, 2001.
- [100] Haynes, J. A. Potential influence of bond coat impurities and void growth on premature failure of EB-PVD TBCs. **Scripta Materialia**, v. 44, n.7, p. 1147-1152, 2001.
- [101] Schulz, U. **High Temperature Coating**, (DLR – German Aerospace Center – Institute of Materials Research, Alemanha, 2004) Comunicação pessoal
- [102] Levi, C. G. (Materials and Mechanical Engineering Department, University of California, Santa Barbara, 2004) Comunicação pessoal.
- [103] Mumm, D. R.; Evans, A. G. On the role of imperfections in the failure of a thermal barrier coating made by electron beam deposition. **Acta Materialia**, v. 48, n.8, p. 1815-1827, 2000.
- [104] Begley, M. R. et al. Analysis of a wedge impression test for measuring the interface toughness between films/coatings and ductile substrates, **Acta Materialia**, v. 48, n.12, p. 3211-3220, 2000.

- [105] Vasinonta, A.; Beuth, J. L. Measurement of interfacial toughness in thermal barrier coating systems by indentation. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 68, n.7, p. 843-860, 2001.
- [106] Kucuk, A.; Berndt, C. C.; Senturk, U.; Lima, R. S.; Lima, C. R. C. Influence of plasma spray parameters on mechanical properties of yttria stabilized zirconia coatings. I: four point bend test. **Materials Science and Engineering**, v. 284, n.1-2, p. 29-40, 2000.
- [107] JEOL; **Instruction book for electron beam melting furnace, model JEBM-30D, JEOL LTD.** [S. l.: s.n.].
- [108] Sears, F. W.; Zemansky, M. W. **Física**. Rio de Janeiro: Editora SEDEGRA, p. 359, 1959.
- [109] Van Atta, C. M. **Vacuum science and engineering**. New York: Editora McGraw-Hill, 1965.
- [110] Sears, F. W.; Zemansky, M. W., **Física**. Rio de Janeiro: Editora SEDEGRA, p. 595, 1959.
- [111] Santos, J. C.; Petroni, S. L. G.; Santos, D. R. **Relatório 2010-AMR-L/2004**. São José dos Campos, 2004.
- [112] Reed, J. S.; **Introduction to the principles of ceramic processing**: New York: John Wiley and Sons, Inc, 1988. 486 p.
- [113] Reis, D. A. P.; Almeida, D. S., Nono, M. C. A., Silva, C. R. M., Cairo, C. A. A. Microstructural investigation of PSZ sintered in low oxygen partial pressure . In: International Latin-American Conference on Powder Technology 14, São Paulo. **Anais...** São Paulo: IPEN, 2003.
- [114] American Society for Testing and Materials (ASTM). **ASTM-C744-74**, Standard Method for Density, Pennsylvania, ASTM, 1974
- [115] Bureau of Standards; **J. Res. of the National Bureau of Standards - C**, v. 17 C, n. 3, p. 179, jul. 1967.
- [116] International Organization for Standardization (ISO). **ISO 4287/1**. Surface Roughness – Terminology – Part 1: Surface and its Parameters first edition, 1984.
- [117] American Society for Testing and Materials (ASTM). **ASTM D 4612-03**, Standard Practice for Calculating Thermal Diffusivity of Rocks, Pennsylvania, ASTM, 1996.
- [118] Degiovaninni, A.; Lament, M. Une nouvelle technique d'identification de la diffusivite thermique pour de methode flash. **Revue Phys. Appl.**, v. 21, n. , p. 229-237, 1986.
- [119] Lima, M. **Certificado de análise e serviço - 278-04**. Iperó: CTMSP - LABMAT, 2004.

[120] Reed-Hill, R. **Princípios de metalurgia física**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982. 776 p.

[121] Software UTHSCSA – **Image Tool** – Versão 2.0. Texas, University of Texas.

[122] Beddoes, J. **Introduction to Stainless Steel - ASM International**, Ohio, J. Gordon Parr, 1999. 315 p.

APÊNDICE

TRABALHOS APRESENTADOS PARA PUBLICAÇÃO

Manufatura de Revestimentos como Forma de Barreira Térmica.

Autores: D. S. Almeida, C. R. M. Silva, M. C. A. Nono, C. A. A. Cairo.

Apresentado no CBECIMAT 2002 (Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais). Publicado em anais.

Modification in an Electron Beam Furnace for Obtainment of Thermal Barrier Coating by Physical Vapor Deposition.

Autores: D. S. Almeida, C. R. M. Silva, M. C. A. Nono, C. A. A. Cairo.

Apresentado no ISMANAM 2003 (Internacional Symposium on Metastable, Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials) e submetido para publicação na revista Materials Letters.

Electron Beam-Physical Vapour Deposition of Zirconia co-doped with Yttria and Niobia.

Autores: D. S. Almeida, C. R. M. Silva, M. C. A. Nono, C. A. A. Cairo.

Apresentado no PTECH 2003 (Fourth International Latin-American Conference on Powder Technology) e aceito para publicação na revista Materials Science Forum.

EB-PVD TBC of Zirconia Co-doped with Yttria and Niobia, a Microstructural Investigation.

Autores: D. S. Almeida, C. R. M. Silva, M. C. A. Nono, C. A. A. Cairo.

Submetido para publicação (primeira revisão já feita) na revista Surface and Coating Technology.

Electron Beam Physical Vapor Deposition (EB-PVD) of Ni-Al Compounds - Production and Microstructural Investigations.

Autores: D. S. Almeida, C. R. M. Silva, M. C. A. Nono, C. A. A. Cairo.

Apresentado no III Encontro da SBPMat (Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais) e submetido para publicação na revista Materials Research.