

ÍNDICE

1. OBJETIVO	3
2. REVESTIMENTOS PARA APLICAÇÃO COMO BARREIRAS TÉRMICAS	3
2.1. Introdução	3
2.2. TBCs em palhetas de turbinas	4
2.3. Revestimentos como forma de barreira térmica	6
2.3.1. Camada cerâmica	7
2.3.2. Camada de interface entre substrato e a cerâmica (Camada de Ligação)	8
2.4. Processo de obtenção de revestimentos por deposição física de vapores	10
3. METODOLOGIA	12
3.1. Pesquisa bibliográfica	12
3.2. Seleção dos materiais	12
3.2.1. Materiais	12
3.3. Equipamentos	13
3.3.1. Adequação do forno de fusão por feixe eletrônico	13
3.3.2. Preparação dos materiais para evaporação	14
3.3.3. Determinação dos parâmetros de evaporação/deposição	14
3.4. Caracterização dos corpos-de-prova	14
4. RESULTADOS ESPERADOS	15
5. RESULTADOS PRELIMINARES	15
6. CRONOGRAMA DE EXECUÇÃO DAS ATIVIDADES	18
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	18

1. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho será desenvolver e otimizar revestimentos cerâmicos e metálicos como forma de barreira térmica para aplicação em palhetas de turbinas de aeronaves e termoelétricas pelo processo de deposição física de vapores utilizando-se evaporador por feixe eletrônico.

Para tanto, será necessário desenvolver equipamentos e procedimentos de operação e técnicas de caracterização que permitam a obtenção e avaliação de tais revestimentos. Variáveis como temperatura, posição e ângulo do substrato, pressão da câmara de vácuo, potência do feixe eletrônico e tempo de deposição serão investigados. De posse dos melhores parâmetros de deposição, será estudada a variação da composição química do revestimento cerâmico, através da adição de nióbia, com o objetivo de otimizar suas propriedades como barreira térmica.

2. REVESTIMENTOS PARA APLICAÇÃO COMO BARREIRAS TÉRMICAS

2.1. Introdução

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, mas que envolve alta tecnologia agregada, é a utilização de revestimentos especiais sobre materiais convencionais 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.

Dentre os processos mais avançados e que melhor se aplica aos componentes aeroespaciais está o revestimento obtido por deposição física de vapores por feixe de elétrons (Electron Beam – Physical Vapour Deposition – EB-PVD). Esta técnica possibilita a obtenção de revestimentos com alta resistência às temperaturas elevadas, ambientes agressivos e ciclos térmicos de alta intensidade [2].

No Brasil, existem diversas empresas que produzem revestimentos de materiais por aspersão térmica. Nesta técnica, pós ou arames de materiais cerâmicos ou metálicos são alimentados em uma tocha onde são aquecidos até a temperaturas de fusão ou próximas de sua fusão. O resultado é a formação de gotículas quase fundidas ou fundidas que são arrastadas e aceleradas em um fluxo de gás e projetadas na superfície a ser revestida (substrato). No entanto, 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, mas com baixa potência, não adequados para a evaporação de materiais refratários.

Neste sentido será possível o desenvolvimento de tecnologias que permitam a manufatura de revestimentos para uso como barreira térmica (Thermal Barrier Coating – TBC) através das adaptações no forno de Fusão por Feixe Eletrônico do AMR/IAE/CTA (JEBM-30D – Jeol) do Centro Técnico Aeroespacial (CTA) para sua melhor utilização como equipamento de deposição de filmes por evaporação. Estas adaptações incluem um sistema de aquisição de dados e de automação que permitirá um melhor controle e reprodutibilidade do processo [3], sistema para fixação e aquecimento do substrato, instalação de termopares para monitoramento da temperatura do substrato além de manutenção preventiva do mesmo.

Feitas as adaptações necessárias no Forno de Fusão por Feixe Eletrônico será possível investigar os materiais e determinar os parâmetros de deposição mais indicados para aplicação em palhetas de turbina.

2.2. TBCs em palhetas de turbinas

Até hoje o uso de TBCs em palhetas de turbinas de aeronaves não tem um projeto integrado. Eles são usadas freqüentemente para reduzir a temperatura do metal e, em conseqüência, aumentar sua vida útil. Se o revestimento solta, a temperatura do metal aumentará, mas não acima de uma temperatura crítica. 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 dos TBCs teria de ser de 100%.

O processo em uma turbina a gás, de acordo com a termodinâmica é descrito pelo ciclo de Joule ou Brayton e sua eficiência térmica é determinada pela razão entre temperatura e pressão (Equação 1).

$$\eta_{teórico,ideal} = 1 + \frac{q_{entrada}}{q_{saída}} = 1 - \frac{T_4}{T_3} = 1 - \left(\frac{P_4}{P_3} \right)^{\frac{k-1}{k}} \quad (1)$$

onde:

$q_{entrada}$ e $q_{saída}$ são o calor na entrada e na saída da turbina
 T_3 e T_4 temperatura de entrada e de saída da turbina
 P_3 e P_4 pressão de entrada e de saída da turbina
 k é o expoente adiabático.

Uma possibilidade para aumentar a eficiência é elevar a temperatura de entrada na turbina, T_3 , mantendo constante os níveis de refrigeração. As temperaturas mais altas em uma turbina ocorrem na câmara de combustão, seguida pela temperatura de entrada nas primeiras palhetas, podendo atingir 1400°C em turbinas mais avançadas, sendo limitada pelos materiais utilizados nestas partes. Os revestimentos utilizados nas partes quentes aumenta a resistência destes materiais à corrosão em temperaturas elevadas e aos ambientes oxidantes (Fig. 1).

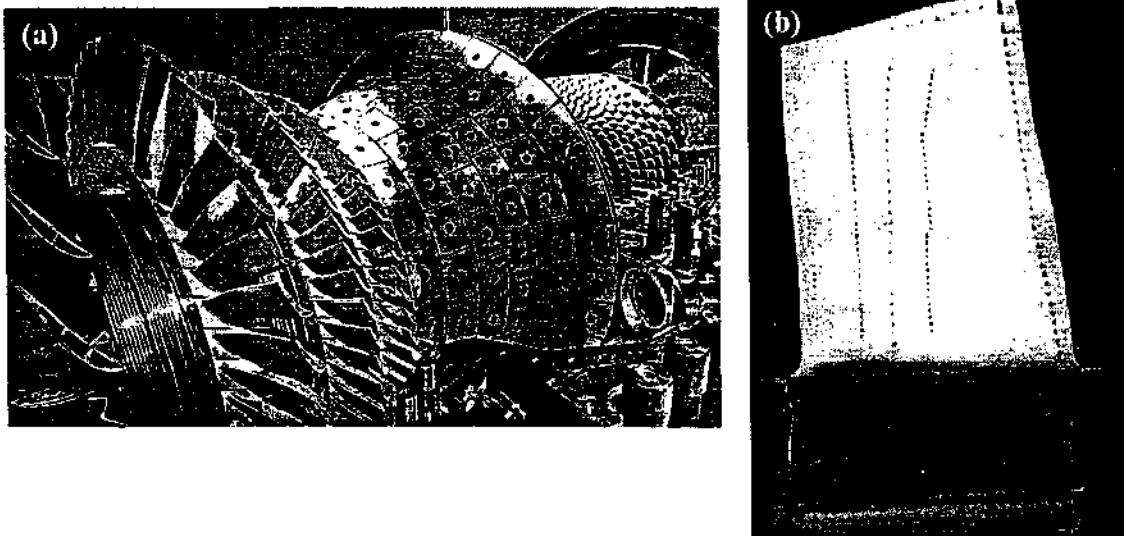


Figura 1 (a) Rotor e placas de proteção térmica em uma câmara de combustão com a carenagem removida. (b) Palheta de turbina com seus orifícios de refrigeração com revestimento TBC.

A otimização da composição química das superligas a base de níquel resultou em uma elevada resistência mecânica mesmo em temperaturas elevadas devido, principalmente, à sua boa resistência à corrosão. No entanto, acima de 1100°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 reduziu os problemas relacionados com a microestrutura como a corrosão no contorno de grão [4].

Atualmente, as superligas são utilizadas em temperaturas homólogas de $T/T_m=0,8$ ($T=1100^\circ\text{C}$ para $T_{Ni}=1433^\circ\text{C}$).

A Figura 2 mostra a evolução da temperatura de trabalho das ligas e revestimentos em função do ano de início de uso da nova tecnologia 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 desenvolvimento nos processos de fabricação, passando de grãos equiaxiais para palhetas monocristalinas, permitiram incremento na temperatura de operação de aproximadamente 120°C. Utilizando isolamento térmico do tipo TBCs foi possível reduzir a temperatura na superfície da superliga entre 100 a 200°C [5].

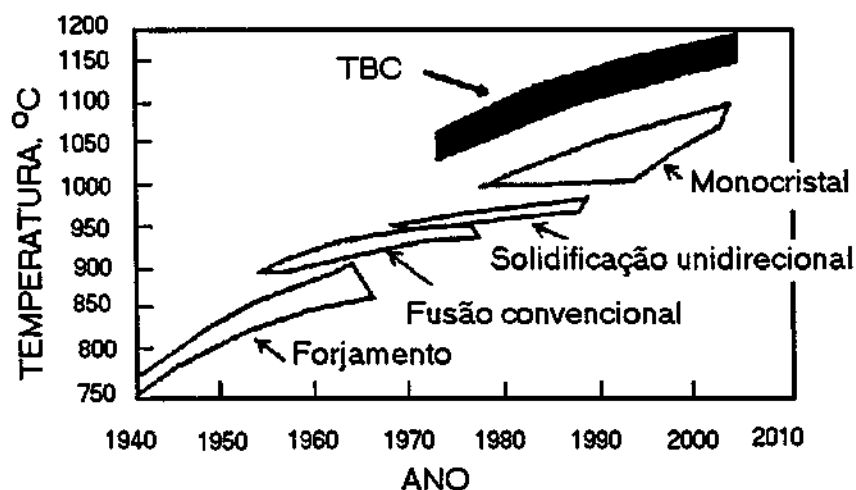


Figura 2 Melhoria na temperatura de operação de turbinas a gás e ano de introdução da nova tecnologia em materiais no mercado [3].

A redução da temperatura nas palhetas por meio de revestimentos só é possível em combinação com técnicas de refrigeração e gradientes de temperaturas. Estes revestimentos são constituídos de materiais isolantes térmicos com espessura e durabilidade suficientes para permitir uma significativa diferença de temperatura entre liga metálica do substrato e superfície exposta aos gases quentes. Portanto, o benefício de tais revestimentos está no fato de permitirem um grande gradiente térmico na presença de uma refrigeração adequada do lado do substrato [6].

Paralelamente ao desenvolvimento das superligas e dos revestimentos, o projeto de refrigeração interna e de filmes de refrigeração contribuíram para o aumento da temperatura de trabalho. É importante notar que o aumento no nível de refrigeração leva a um decréscimo na eficiência da turbina. A Figura 1 mostra uma palheta revestida com um TBC e seus orifícios de refrigeração.

2.3. Revestimentos como forma de barreira térmica

A grande vantagem da modificação superficial é que, alterando-se apenas a parte superficial do componente, modifica-se sua resposta ao ambiente. Sendo assim, mesmo modificando-se uma pequena parte da superfície do objeto, pode-se conferir propriedades completamente diferentes ao mesmo. Alguns dos benefícios que podem ser 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, redução da oxidação, melhoria das propriedades em altas temperaturas e possibilidade de restauração dimensional de peças desgastadas [7,8]. A baixa condutividade térmica, o alto ponto de fusão e a boa resistência à oxidação e aos meios corrosivos são os requisitos básicos para os revestimentos cerâmicos para aplicação como componentes de máquinas térmicas de alta performance.

Comparadas com os metais, as cerâmicas não apresentam adequada confiabilidade e reprodutibilidade com relação às propriedades mecânicas. Apesar de grande quantidade de pesquisas em cerâmicas estruturais, esta baixa confiabilidade limita sua aplicação em peças totalmente feitas com este material. As vantagens das cerâmicas e metais são combinadas na utilização dos TBCs.

Esse sistema é constituído por uma camada cerâmica, uma camada de óxido crescida termicamente (Thermally Grown Oxide – TGO), um revestimento metálico de ligação e finalmente pelo substrato, normalmente uma superliga à base de níquel (Fig. 3).

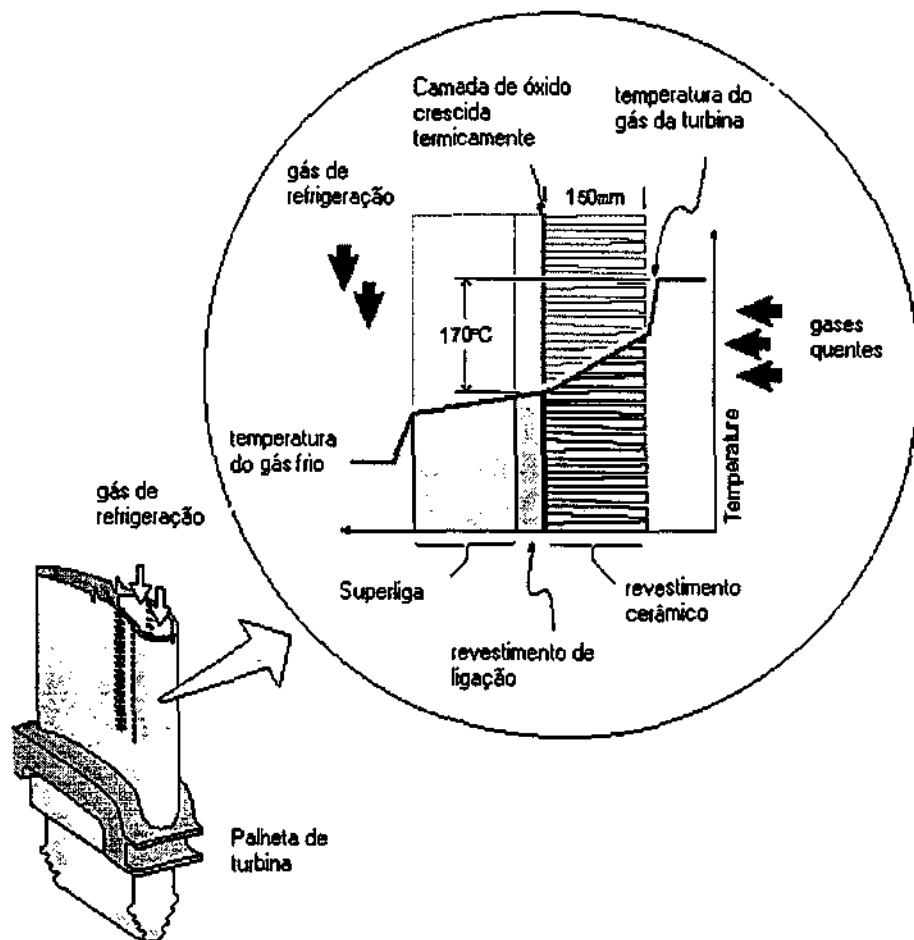


Figura 3 Desenho esquemático de uma barreira térmica (TBC). Os gradientes de temperatura durante a operação são mostrados [9].

2.3.1. Camada cerâmica

Sua condutividade térmica extremamente baixa, coeficiente de expansão térmica relativamente alto e boa estabilidade de fase, faz com que o óxido de zircônio estabilizado com óxido de ítrio, seja o revestimento de maior sucesso quando combinado com uma camada metálica intermediária [10,11,12].

No resfriamento, a zircônia pura apresenta uma transformação de fase à 1170°C na qual a mudança da estrutura cristalina, de tetragonal para monoclinica, causa uma mudança catastrófica de volume. O material é literalmente reduzido a pó. A adição de 8% em peso de Y_2O_3 ao ZrO_2 promove a estabilização de uma estrutura cúbica estável até o ponto de fusão (aproximadamente 2500°C) o que faz com que a zircônia se “estabilize” tornando um excelente material refratário.

No entanto, a chave para aumentar a tenacidade à fratura dessa cerâmica é promover a retenção de partículas precipitadas de zircônia tetragonal numa matriz cúbica (zircônia parcialmente estabilizada). Nestas circunstâncias, a propagação de uma trinca cria um campo de tensões local que induz a transformação das partículas de zircônia tetragonal para uma estrutura monoclinica nas vizinhanças da trinca. O maior volume específico da fase monoclinica gera forças compressivas localizadas aumentando a energia necessária para a propagação da trinca [13].

Os TBCs que trabalham em temperaturas superiores a 1000°C são produzidos a partir de zircônias estabilizadas com ítria, cálcia, magnésia, céria entre outros óxidos metálicos [14].

A baixa condutividade térmica em altas temperaturas é devida ao espalhamento de fónons pelos defeitos da estrutura cristalina (contornos de grão, defeitos pontuais, discordâncias). A eficiência dos defeitos pontuais em reduzir a condutividade térmica em um reticulado cristalino vai depender da diferença de massa e do raio iônico entre os átomos dos defeitos e os átomos hospedeiros e também do caráter das ligações atômicas entre estes átomos [14].

Quando os dopantes (óxidos estabilizantes da estrutura cristalina) adicionados à zircônia são óxidos subtetravalentes (ítria – Y_2O_3 , cálcia - CaO e magnésia - MgO) os defeitos que mais influenciam são as vacâncias de oxigênio que são criadas pelo balanço de carga elétrica, enquanto que os defeitos substitucionais no reticulado têm pequena influência [15]. Quando os dopantes são óxidos tetravalentes (céria – CeO_2), os íons substitucionais de cério são responsáveis pela redução da condutividade térmica da zircônia. Portanto, mais de 17% em peso de céria é requerida para a obtenção da mesma redução em condutividade térmica que 4% em peso de ítria [15]. 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.

O efeito da dopagem resultante do uso de óxidos supertetravalentes (tântala – Ta_2O_5 e nióbia – Nb_2O_5) na redução da condutividade térmica das zircônias não é ainda compreendido. Os óxidos de nióbio e o tântalo têm raios catiônicos, para valência +5, aproximadamente iguais ($\sim 0,68\text{Å}$), 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 $0,79\text{Å}$, e a massa atômica 91.2g. Medições de condutividade iônica indicam que tanto o nióbio quanto o tântalo entram na estrutura cristalina da zircônia como íons substitucionais, aniquilando as vacâncias de oxigênio geradas pela dopagem de ítria, na proporção de sua concentração. Portanto, os defeitos gerados por estes dois dopantes são idênticos, distorcem a rede cristalina da zircônia, promovendo assim, o espalhamento dos fónons pelas diferenças de raios iônicos e de ligação química.

A zircônia estabilizada com 6 a 8 % em mol de ítria comercialmente utilizada é empregada na sua forma de estrutura cristalina tetragonal metaestável. No entanto, ela tende a retornar à sua configuração termodinamicamente mais estável, a qual é uma mistura de fase

tetragonal com baixa concentração de ítria e de fase cúbica com alta concentração de ítria. Durante o resfriamento, a partir de altas temperaturas, a fase cristalina tetragonal pobre em ítria pode se transformar em monoclínica e, como consequência, pode ocorrer redução na vida útil do revestimento TBC. Em contraste, cerâmicas que contenham uma fase tetragonal que requeira alta energia para transformação pode ser obtida pelo ajuste da composição química, como para a composições que formem soluções sólidas substitucionais do tipo (Y,Ta)O₄ ou (Y,Nb)O₄, permitindo obter revestimentos TBCs que apresentem maior vida útil. Portanto, além de terem baixa condutividade térmica, estas misturas de duas fases poderão ter maior resistência à degradação por transformação de fase [15,16,17,18].

A condutividade térmica (k) do revestimento cerâmico pode ser medida no estado transiente utilizando-se técnicas de foto-acústica onde a difusividade térmica (α) do material é medida e relacionada com a condutividade térmica pela Equação 2 [10]:

$$k = \alpha \cdot c_p \cdot \rho \quad (2)$$

Onde:

c_p – capacidade calorífica à pressão constante;

ρ - densidade do material.

A capacidade calorífica é uma propriedade intrínseca do material, já a densidade e a difusividade dependem tanto do material quanto de sua estrutura.

A equação acima é para materiais idealmente densos, considerando que os TBCs são caracterizados por grande quantidade de porosidade que influenciam tanto a densidade quanto a difusividade. O formato, a quantidade e a orientação das porosidades, com relação ao fluxo de calor, têm um efeito muito grande na condutividade térmica. Além distos, percentagem das diversas fases e estequiometria também têm grande influência, especialmente no caso de TBCs à base de zircônia.

2.3.2. Camada de interface entre substrato e a cerâmica (Camada de Ligação)

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. A camada intermediária normalmente é constituída de uma liga metálica denominada MCrAlY onde M = Ni, Co e/ou Fe e os demais elementos são o Cr, o Al, o Y além de elementos ativos como Si, Ti e Re. Ambas as camadas podem ser aplicadas usando aspersão térmica por plasma ou EB-PVD [19]. Portanto, esta camada intermediária é uma interface previamente projetada para promover a adequada aderência entre a camada cerâmica e o substrato metálico.

3.3.3. Camada de óxido termicamente crescido (TGO)

Durante a utilização das peças revestidas com este sistema, 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 os compostos químicos de mesma natureza química, que são o óxido de zircônio e o óxido de alumínio [20,21].

A Tabela I apresenta algumas características e propriedades das diversas camadas que constituem um TBC. Sendo importante salientar a relativamente elevada tenacidade à fratura

e baixa condutividade térmica da cerâmica à base de zircônia além de seu coeficiente de expansão térmica relativamente tão alto quanto das superligas o que reduz tensões geradas durante a operação sob ciclos térmicos que poderiam levar ao descolamento do revestimento.

Tabela I: Camadas de um TBC [22,23,24].

CAMADA	CARACTERÍSTICAS
Cerâmica – YSZ (ZrO ₂ + 6 a 8% em peso de Y ₂ O ₃) Parcialmente estabilizada	<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: $\alpha=5\sim 10 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ - Boa resistência à erosão - Excelente resistência química - Ponto de fusão: 2730 °C - Tenacidade: 15 a 18 MPam^{1/2} - Tenacidade: 2,3 MPam^{1/2} (zircônia estabilizada)
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 $\alpha=8,6 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$
MCrAlY (Ni, 31%Cr, 11%Al, 6,5%Y)	<ul style="list-style-type: none"> - Camada intermediária ou de ligação - $\alpha=17 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$
Substrato (superliga a base de Níquel, monocristalina)	<ul style="list-style-type: none"> - Ponto de fusão: 1330 °C - $\alpha=16 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ - Tenacidade: 100 MPam^{1/2}

A deposição durante o processo de EB-PVD resulta na formação de uma estrutura policristalina colunar. A ligação entre os contornos de grão das colunas individuais monocristalinas é fraca, mas promove um aumento da resistência a fratura ocasionada por tensões de origem mecânica e/ou térmicas.

Em contraste, durante o procedimento de aspersão térmica por plasma a fusão, a aceleração e, finalmente, o impacto das partículas com o substrato resulta numa estrutura lamelar[25], podendo incorporar de 10 a 15% de porosidade à microestrutura da camada cerâmica. Além disto, pode ocorrer a formação de microtrincas na camada cerâmica durante o processo (Fig.4). Estes fatores tendem a reduzir o módulo de elasticidade da cerâmica, o que minimiza as tensões geradas durante o seu uso, mas torna o revestimento mais susceptível aos danos causados por impacto de partículas [20].

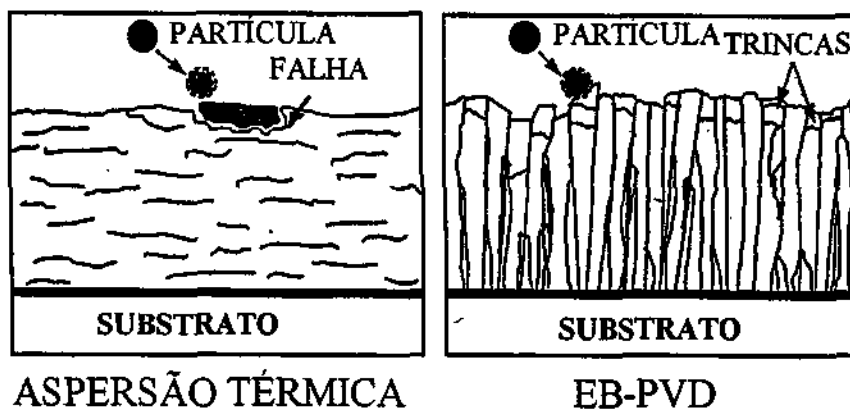


Figura 4 Modos de falhas nos revestimentos por aspersão térmica e EB-PVD [20].

A vida útil dos componentes revestidos usando a técnica EB-PVD pode ser até 10 vezes maior, quando comparada aos componentes revestidos por aspersão térmica por plasma uma vez que a microestrutura colunar formada apresenta uma maior resistência às tensões mecânicas de trabalho (Fig.5) [20, 26].

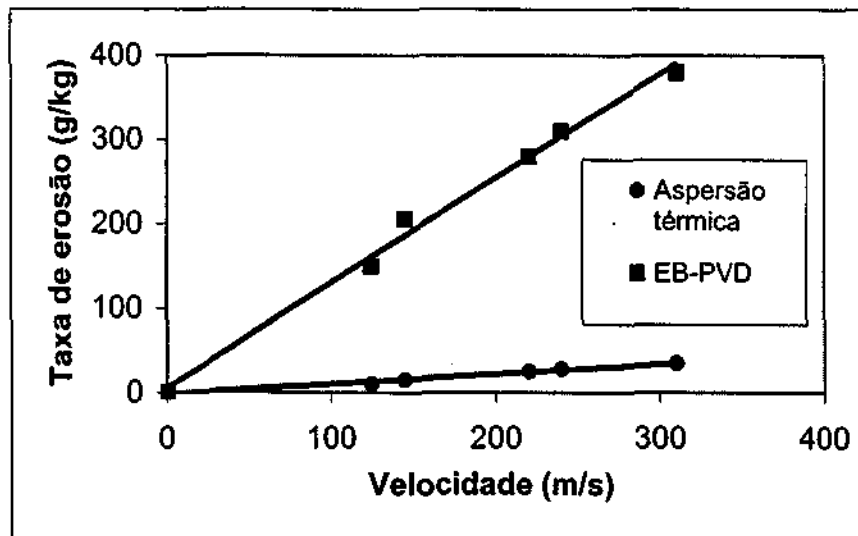


Figura 5 Influência da velocidade das partículas abrasivas na erosão de TBC's. (partículas de alumina de 40 e 100 μ m) [20].

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

- Obtenção de camadas espessas, estruturalmente e quimicamente uniformes;
- Baixa rugosidade da superfície da TBC;
- Orifícios abertos nas peças mantêm-se abertos após o revestimento;
- 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)[27].

2.4. Processo de obtenção de revestimentos por deposição física de vapores

As propriedades mecânicas dos revestimentos são fortemente dependentes do método de deposição, do material do substrato, da temperatura do substrato, da taxa de deposição e da pressão na câmara de deposição.

O processo de obtenção de revestimentos por evaporação é bastante utilizado. É necessário um ambiente de vácuo e calor necessário à evaporação do material. O material evaporado é, então, condensado em um substrato mantido em uma temperatura adequada. Quando a evaporação é feita em um 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. A pressão baixa garante uma trajetória retilínea da maioria dos átomos de vapor emitidos entre o substrato e a fonte de material evaporado, quando a distância entre eles estiver entre 10 e 50 cm [28].

Normalmente, os filmes são depositados em uma pressão, no interior da câmara de evaporação, da ordem de 13 mPa (10^{-5} Torr) ou, no caso de revestimentos para aplicações especiais, pressões de até $13 \cdot 10^{-7}$ Pa (10^{-9} Torr) são utilizadas.

Existem diversos métodos de se conseguir evaporação, como por exemplo o aquecimento dos materiais por resistência elétrica, por arco elétrico, por radio frequência, por laser e por feixe eletrônico [28].

Ao contrário dos métodos mais simples de evaporação, os quais apresentam vários inconvenientes relacionados à reação do material com o cadinho de suporte e às baixas taxas de evaporação, na evaporação por feixe eletrônico (Fig.6), os elétrons são acelerados através de um campo de 5 a 25 kV e focalizados na superfície do material a ser evaporado [28].

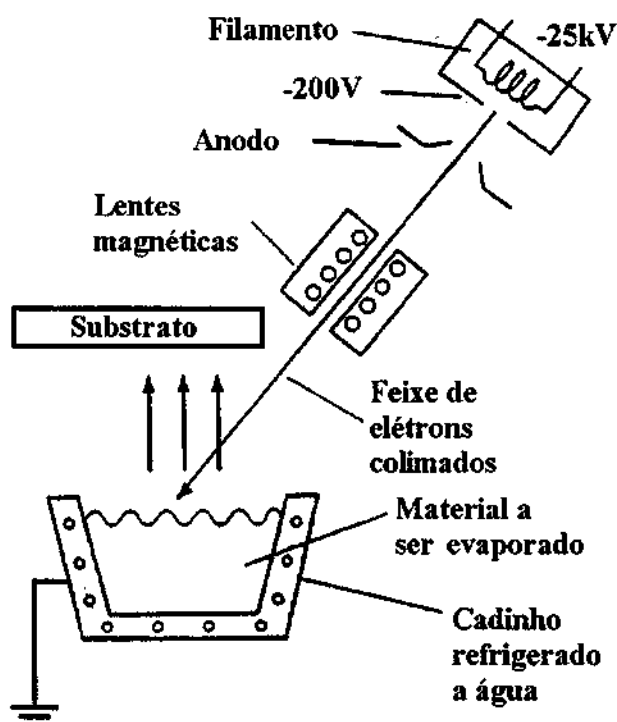


Figura 6 Esquema de um equipamento de evaporação por feixe eletrônico [28].

Os elétrons perdem sua energia rapidamente quando atingem a superfície do material 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 modos convencionais de aquecimento. Pelo fato de apenas os átomos da superfície serem evaporados, o material em contato com o cadinho se mantém sólido diminuindo as possibilidades de contaminação por átomos deste e permitindo a utilização de coquilhas refrigeradas com água, úteis para a evaporação de materiais reativos e refratários [28,29].

Com a utilização de evaporadores por feixe eletrônico, torna possível o desenvolvimento de revestimentos como forma de barreira térmica (TBC) para serem empregados em máquinas térmicas de alta performance como, por exemplo, bocais de motores foguete, palhetas e discos de turbinas de aeronaves e de termoeletrônicas e demais componentes metálicos em contato com gases quentes.

A aplicação de TBCs em turbinas a gás permite aumentar sua vida útil, assim como, a temperatura de trabalho, o que representa um aumento da eficiência e redução da poluição ambiental [30]. A aplicação de tais revestimentos em turbinas representa uma economia de combustível da ordem de 1 a 2 %, o que, para algumas companhias que utilizam tais equipamentos, representa uma economia de alguns milhões de dólares por ano [31].

3. METODOLOGIA

Este projeto será executado nos laboratórios da Divisão de Materiais (AMR) do Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE) do Centro Tecnológico da Aeronáutica (CTA) e as caracterizações dos materiais serão realizadas no AMR/IAE/CTA e no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do Centro de Tecnologias Espaciais (CTE) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE).

As etapas referentes ao desenvolvimento do presente trabalho são apresentadas a seguir.

3.1. Pesquisa bibliográfica

A bibliografia referente ao tema da presente proposta será complementada em livros, periódicos, trabalhos de congressos da área, notícias técnicas dos fornecedores e pela Internet, de forma contínua e atualizada. Serão utilizados os suportes das bibliotecas do ITA, Divisão de Materiais/IAE/CTA e INPE.

3.2. Seleção dos materiais

Será utilizada uma cerâmica zircônia com 8% em peso de ítria por ter baixa condutividade térmica, boa estabilidade de fase e ser largamente empregada pela indústria aeroespacial como revestimento de referência. Sendo assim, será possível comparar as características microestruturais, propriedades térmicas e mecânicas deste revestimento com os revestimentos de zircônia dopados com ítria e nióbia, objetivando a melhoria das propriedades termo-mecânicas do revestimento. Como material da camada intermediária, será utilizado o NI-246-3 em pó, produzido pela Praxair. Estes materiais foram selecionados devido às suas propriedades e sua aplicação no setor aeroespacial, dada às condições adversas que suportam, ou seja: atmosferas agressivas e elevadas temperaturas e pressões.

3.2.1. Materiais

Cerâmicas

A zircônia utilizada foi produzida na planta piloto do IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares), a nióbia, proveniente da CBMM (Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia) e a ítria produzida pela Bayer.

Tabela II: Quantidade de ítria e nióbia nas pastilhas de cerâmica

Amostra	Nb ₂ O ₅ (% Mol)	1/2(Y ₂ O ₃) (% Mol)
1	-	6 a 8
2	4,5	9
3	10	10
4	7,5	12

Camada intermediária (MCrAlY): Pó NI-246-3 produzido pela Praxair cuja composição química é: Ni, 31%Cr, 11%Al, 0,65%Y.

Substrato chapas de aço inoxidável SAE 304, cuja composição química é 18 % Cr e 8% Ni.

3.3. Equipamentos

1. Forno de fusão por feixe eletrônico, marca JEOL LTD, modelo JEBM-30D, (AMR/IAE/CTA);
2. Forno de sinterização com atmosfera controlada, marca Thermal Dynamics, (AMR/IAE/CTA);
3. Microscópio óptico de luz polarizada, marca LEICA, modelo DMRXP (AMR/IAE/CTA);
4. Difrátômetro de raios X, marca Philips, modelo PW1830, (AMR/IAE/CTA);
5. Difrátômetro de raios X de alta resolução, marca Philips, modelo X'Pert-MRD (LAS/CTE/INPE);
6. Microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca LEO, modelo 435 VPI, (AMR/IAE/CTA);
7. Sistema de medida de difusividade térmica por foto-acústica, (LAS/CTE/INPE);
8. Durômetro Rockwell com identador da escala "C" – 150 kg, (AMR/IAE/CTA);
9. Perfilômetro de superfície, marca TENCOR, modelo Alpha Step 500, (LAS/CTE/INPE);
10. Nanodurômetro, marca HYSITRON, modelo Tribonidenter (DFQ/FEG/UNESP).

3.3.1. Adequação do forno de fusão por feixe eletrônico

O Grupo de Processamento de Materiais (GPM) da Divisão de Materiais (AMR) do Centro Técnico Aeroespacial (CTA) foi criado na década de 1970 para o desenvolvimento de ligas metálicas reativas, em especial, o titânio e o zircônio. Para atingir tais objetivos, foi montado um laboratório com uma infraestrutura completa (transformadores, sistema de refrigeração, ponte rolante, etc.) para receber os seguintes equipamentos de fusão e refino: Vacuum Arc Remelting (VAR), Vacuum Induction Melting (VIM) e o forno de fusão por feixe eletrônico (Electron Beam - EB).

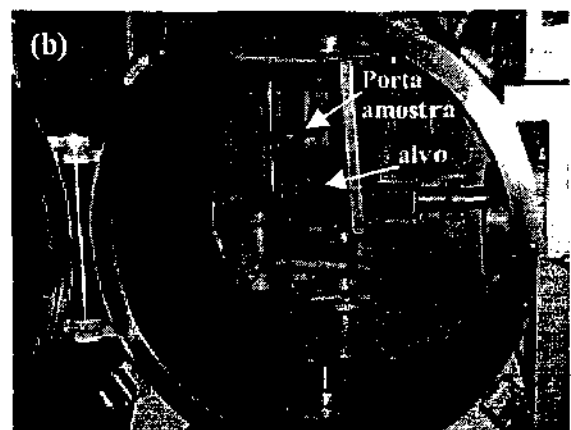
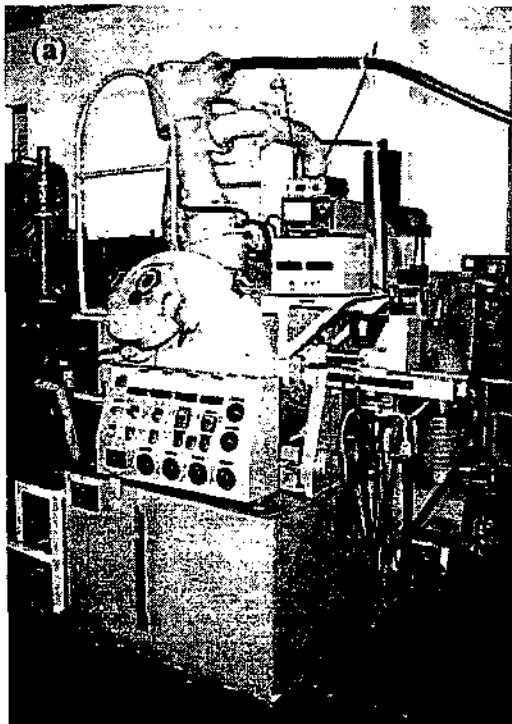


Figura 7 (a) Vista geral do forno de fusão por feixe eletrônico. (b) Vista interna da câmara de fusão/evaporação do forno [32].

O forno de fusão por feixe eletrônico a ser utilizado neste projeto (Fig.7) tem as seguintes características [33]:

Potência máxima: 30 kW

Tensão de aceleração: 25 kV

Corrente do feixe: 0 a 1,2 A

Sistema de deflexão lateral (X): 50 V, DC / 100mA

Sistema de deflexão transversal (Y): +/-5 V, DC / 100mA

Pressão de trabalho: 10^{-6} Torr

Sistema de vácuo: 1 bomba mecânica e três bombas difusoras.

Estão sendo feitas adaptações no forno para sua nova aplicação (como equipamento de evaporação), através de recursos obtidos junto à FAPESP com o Projeto de Pesquisa Individual número 02/06514-1. Estas adaptações incluem:

- Proteção radiológica;
- Adaptação de termopares e sistema de aquecimento do substrato;
- Implantação de um sistema de monitoramento da operação;
- Manutenção preventiva.

3.3.2. Preparação dos materiais para evaporação

Para evitar que os materiais, na forma de pó, sejam arrastados dentro da câmara de vácuo do forno de fusão por feixe eletrônico, os mesmos deverão ser previamente compactados e sinterizados a vácuo em um forno de atmosfera controlada.

3.3.3. Determinação dos parâmetros de evaporação/deposição

Serão realizados ensaios de deposição, em substratos (confeccionados em aço inoxidável SAE 304), variando os diversos parâmetros do processo, quais sejam: potência do feixe de elétrons, tempo de deposição, temperatura do substrato, posição do substrato, acabamento superficial do substrato e nível de vácuo.

3.4. Caracterização dos corpos-de-prova

Os corpos-de-prova (substrato – camada de ligação – camada cerâmica) serão caracterizados de acordo com as seguintes análises:

- Microscopia ótica para observar as condições gerais do filme como por exemplo, falhas nas interfaces (poros, descolamentos).
- Microscopia eletrônica de varredura (MEV) será feita para observar com maior precisão as falhas nas interfaces entre os filmes (como a presença de micro-trincas, poros, descolamentos).
- Difração de raios X, convencional e de alta resolução com o objetivo de determinar as fases cristalinas presentes no revestimento cerâmico.
- Perfilometria para mapear a rugosidade da superfície externa do revestimento.
- Avaliação da aderência do revestimento ao substrato será feita através de ensaios de indentação [34] utilizando um durômetro e um microdurômetro.
- Difusividade térmica será avaliada por técnicas foto-acústicas [35].

4. RESULTADOS ESPERADOS

Com o andamento dos trabalhos, espera-se:

- Otimizar o forno por feixe eletrônico para que possa ser utilizado com equipamento de evaporação/deposição de filmes.
- Realizar ensaios de evaporação/condensação por EB-PVD.
- Desenvolver e otimizar as técnicas e os parâmetros de evaporação/condensação.
- Obter filmes metálicos e cerâmicos que apresentem boa aderência com o substrato e que estejam livres de defeitos como porosidade e trincas.
- Desenvolver e aplicar as técnicas de caracterização de superfícies e interfaces necessárias.
- Obter filmes cerâmicos à base de zircônia, ítria e nióbia.
- Avaliar as propriedades microestruturais, térmicas e mecânicas destes filmes e compara-las com o revestimento cerâmico de referência ($ZrO_2 + 8\%$ em peso de Y_2O_3).

5. RESULTADOS PRELIMINARES

Vários procedimentos preliminares de deposição utilizando o forno de fusão por feixe eletrônico (AMR/IAE/CTA) já foram realizados com o objetivo de se verificar a capacidade do mesmo em produzir os revestimentos desejados, além do desenvolvimento das matérias-primas necessárias, ou seja cerâmicas de zircônia sinterizadas e estabilizada com ítria e nióbia, corpos-de-prova de MCrAlY sinterizados e do desenvolvimento das técnicas de caracterização de superfícies e interfaces necessárias.

A Figura 8 mostra o resultado de um destes testes onde um substrato de aço inoxidável SAE 304 foi revestido, pelo processo EB-PVD, com uma camada de $7\mu m$ de nióbio metálico e, sobre este, uma camada de $41\mu m$ de $ZrO_2 - 8\%Y_2O_3$.

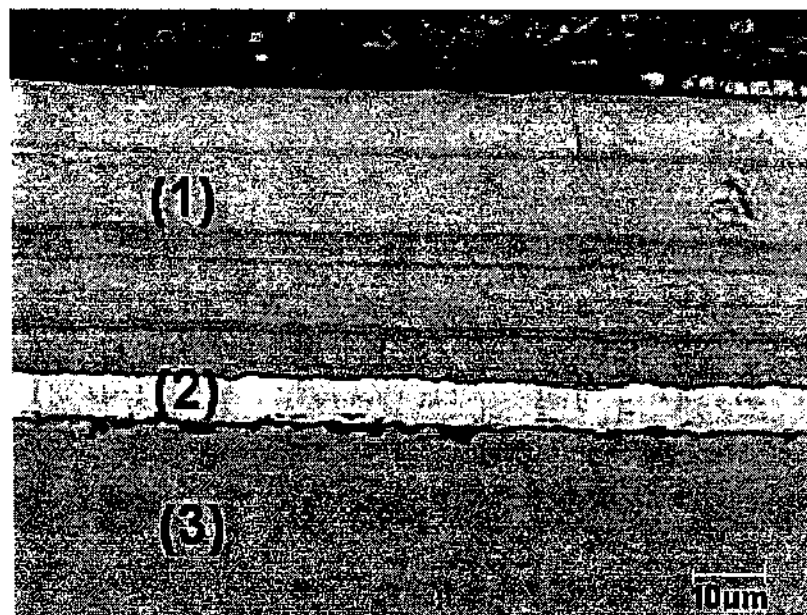


Figura 8 Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da seção transversal do depósito de nióbio e $ZrO_2 - 8\%Y_2O_3$ sobre uma chapa de aço inoxidável SAE 304, sem controle da temperatura do substrato.

- (1) Camada cerâmica – $ZrO_2 + 8\% Y_2O_3$;
- (2) Camada metálica – Nióbio;
- (3) Substrato - aço inoxidável SAE 304.

Uma outra região do mesmo corpo-de-prova, onde ocorreu descolamento total do revestimento é mostrada na Figura 9. Provavelmente, a não utilização de pré-aquecimento do substrato, a substituição da camada intermediária metálica de MCrAlY por nióbio e preparação inadequada das diversas superfícies (substrato de aço inoxidável sem tratamento para remoção da camada de óxido e falta de tratamento para oxidação preliminar da camada de ligação).

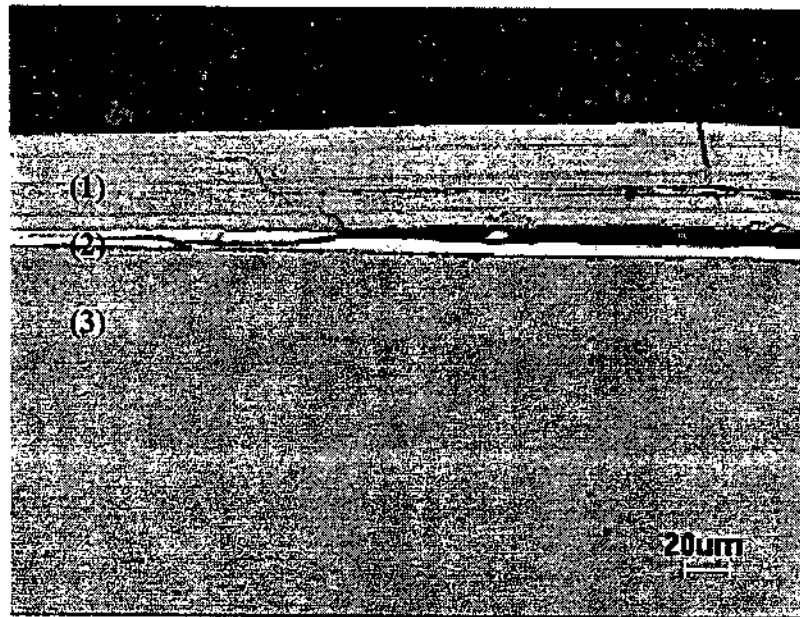


Figura 9 Micrografia obtida por MEV de nióbio e de $ZrO_2 - 8\%Y_2O_3$ depositados na superfície de uma chapa de aço inoxidável SAE 304, mostrando a região onde ocorreu um descolamento do revestimento.

Quando se passou a utilizar o pré-aquecimento do substrato, a camada intermediária de MCrAlY e a preparação da superfície do substrato, houve uma melhora na aderência entre camadas (Fig. 10).

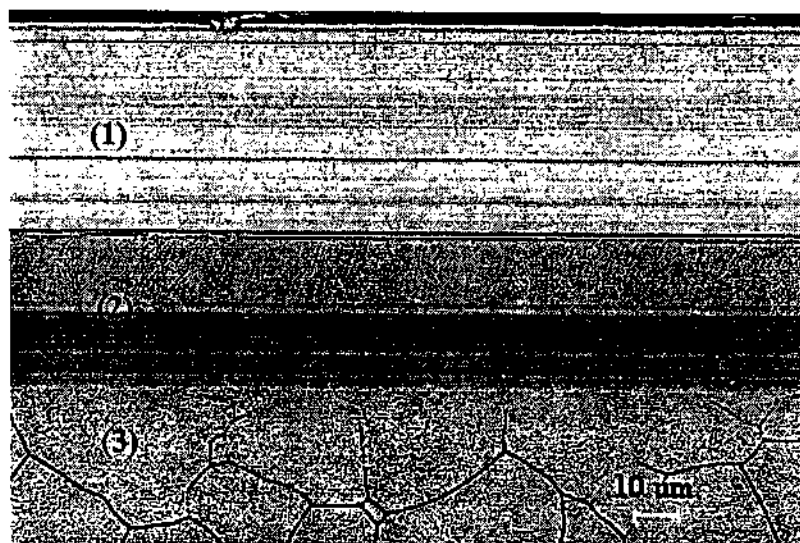


Figura 10: Micrografia obtida por MEV mostrando as camadas de MCrAlY e $ZrO_2 - 8\%Y_2O_3$ depositadas na superfície de uma chapa de aço inoxidável SAE 304, com temperatura do substrato de $1000^\circ C$.

O resultado da análise por difração por raios X da camada cerâmica mostra que a mesma é constituída de zircônia com estrutura totalmente tetragonal (Fig. 11).

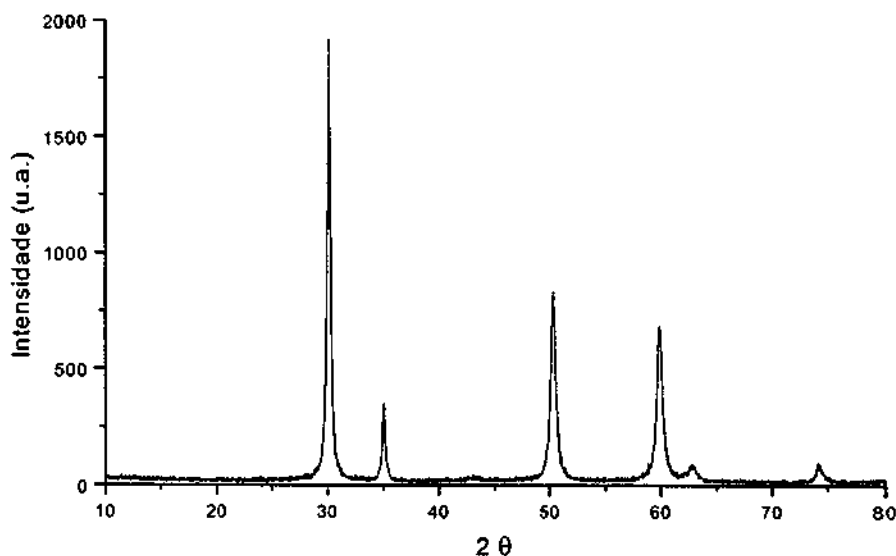


Figura 11: Difratoograma de raios X, mostrando a estrutura cristalina da camada de $ZrO_2 + 8\%$ em peso de Y_2O_3 .

Os primeiros ensaios de deposição adicionando-se nióbia à cerâmica já foram realizados, resultados da análise por difração de raios X dos depósitos mostram que existe uma correlação entre o teor de nióbia e o aumento da relação c/a (“tetragonalidade”) da estrutura cristalina (Tabela III) [36], tais resultados deverão ser confirmados com a realização de mais ensaios de deposição.

Tabela III: Parâmetros da rede cristalina dos depósitos.

Nome da amostra	Óxidos no depósito (% peso)			Família de planos cristalinos		Parâmetros de rede			ρ_{teor}^* (g/cm^3)
	ZrO ₂	Y ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	{111}	{400}	a (Å)	c (Å)	c/a	
A1	92,7	7,3	-	30,19°	74,27°	5,104	5,162	1,012	6,048
A2	81,0	9,8	9,2	30,25°	74,45°	5,093	5,154	1,012	6,110
A3	71,2	9,3	19,5	30,23°	74,45°	5,093	5,164	1,014	6,148
A4	70,6	5,0	24,2	29,89°	74,51°	5,090	5,354	1,052	5,980

* ρ_{teor} - Densidade teórica calculada utilizando-se os resultados das análises dos difratogramas de raios X.

A relação entre as quantidades de nióbia na camada cerâmica e a razão c/a é mostrada no gráfico da Figura 12. Observa-se que à medida que a quantidade de nióbia aumenta, a estrutura cristalina da camada cerâmica é cada vez mais distorcida. É possível que estas cerâmicas com alta relação c/a requeiram maior energia para que ocorra sua transformação para a fase estável cúbica e, em consequência, estes revestimentos tenham maior vida útil.

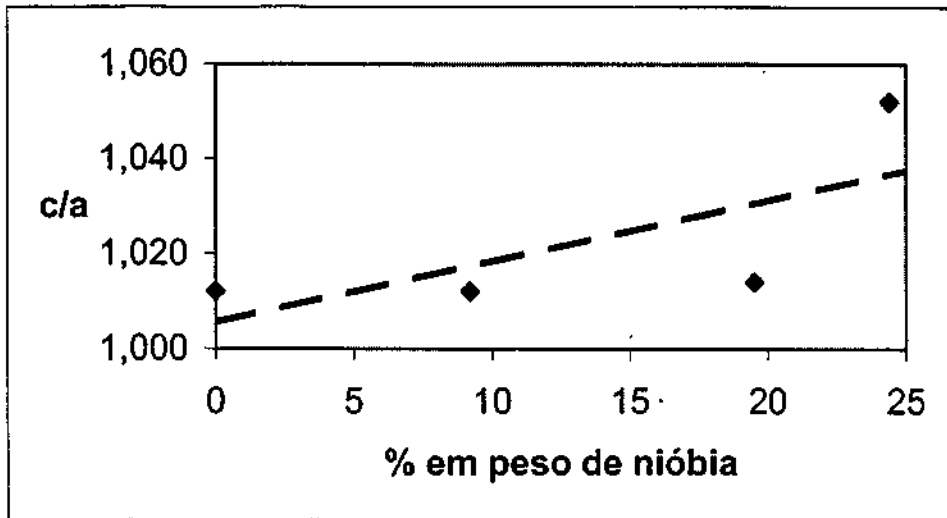


Figura 12 Relação entre as quantidades de nióbia na camada cerâmica e a tetragonalidade.

Tendo como base os resultados já obtidos, pretende-se aprimorar os parâmetros de evaporação/deposição deste tipo de revestimento, assim como, as técnicas de caracterização necessárias. Isto tornará possível o estudo da ítria e da nióbia na melhoria das propriedades térmicas e mecânicas do revestimento.

6. CRONOGRAMA DE EXECUÇÃO DAS ATIVIDADES

Atividades	Trimestres					
	3º/2003	4º/2003	1º/2004	2º/2004	3º/2004	1º/2005
1. Adequação do equipamento EB-PVD	xxxxxxx	xxxxxxx				
2. Preparação dos materiais para evaporação		xxxxxxx	xxxxxxx	xxxxxxx		
3. Determinação dos parâmetros de deposição e obtenção dos TBCs	xxxxxxx	xxxxxxx	xxxxxxx	xxxxxxx		
4. Caracterização dos depósitos		xxxxxxx	xxxxxxx	xxxxxxx	xxxxxxx	xxxxxxx
5. Pesquisa Bibliográfica complementar	xxxxxxx	xxxxxxx	xxxxxxx	xxxxxxx	xxxxxxx	xxxxxxx
6. Redação e defesa da tese					xxxxxxx	xxxxxxx

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Osyka, A. S. et ali, Experience with metal/ceramic coating in stationary gas turbines, Surface and Coating Technology, 76-77, 1995.
- [2] Almeida, D. S. et ali, Manufatura de Revestimentos como Forma de Barreira Térmica, Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Natal, 2002.
- [3] Schulz, U. et ali, Two-source jumping beam evaporation for advanced EB-PVD TBC systems, Surface and Coating Technology, p. 40-48, 2000.
- [4] Goward, G. W., Progress in coating for gas turbine airfoils, Surface and Coating Technology, 108-109, 1998.

- [5] Beele, W. et al, The evolution of TBCs – status and upcoming solutions for today’s key issues, *Surface and Coating Technology*, 61-67, 1999.
- [6] Evans, A. G. et al, Mechanics-based Scaling Laws for the Durability of TBC, *Progress in Materials Science*, 46, 249-271, 2001.
- [7] Leight, B., *Materials & Structures Technology, Coatings & Surface Modification Treatments*, Canadá
- [8] Funatani, K., Emerging technology in surface modification of light metals, *Surface and Coatings Technology*, 133 - 134 , 2000, 264-272.
- [9] Hass, D.D., *Thermal Barrie Coatings via Directed Vapor Deposition*, Doctor Degree Thesis, University of Virginia, May, 2001.
- [10] Hass, D.D. et al, Low thermal conductivity vapor deposited zirconia microstructure, *Acta Materialia*, 973-983, 2001.
- [11] Zhu, D., Miller, R.A., Thermal barrier coating for advanced gas turbine and diesel engines, *NASA/TM-1999-209453*.
- [12] Zhu, D. et al, Thermal conductivity of EB-PVD thermal barrier coatings evaluated by a steady –state laser heat flux technique, *NASA/TM-2000-210238*.
- [13] Shackelford, J. F., *Introduction to materials science for engineers*, fifth edition, Prentice-Hall, Inc., 2000.
- [14] Schulz, U. and Schmücker, M., Microstructure of ZrO₂ thermal barrier coating applied by EB-PVD, *Materials Science and Engineering*, p. 1-8, 2000.
- [15] Raghavan, S. et al, Thermal properties of zirconia co-doped with trivalent and pentavalent oxides, *Acta Materialia*, 49 (2001) 169-179.
- [16] Kim, D. J. e Tien, T. Y., Phase stability and physical properties of cubic and tetragonal ZrO₂ in the system ZrO₂ – Y₂O₃ – Ta₂O₅, *Journal of American Society*, 74[12]3061-65, 1991.
- [17] Kim, D. J., Effect of Ta₂O₅, Nb₂O₅, and HfO₂ alloying on the transformability of Y₂O₃-stabilized tetragonal ZrO₂, *J. A. Ceramic Society*, 73[1]115-20, 1990.
- [18] Lee, D. Y., et al, Low thermal phase stability and mechanical properties of Y₂O₃ and Nb₂O₅ co-doped tetragonal zirconia polycrystal ceramics, *Journal of Materials Science Letters*, 17, pp. 185-187, 1998.
- [19] Stöver, D., Funke, C., Directions of the development of thermal barrier coatings in energy applications, *J. of Materials Processing Technology*, 92-93 195-202, 1999.
- [20] Czek, N. et al, Studies of the bond-coat oxidation and phase structure of TBCs, *Surface and Coating Technology*, 113, 1999.
- [21] Strauss, D. et al, Oxide scale growth on MCrAlY bond coatings after pulsed electron beam treatment and deposition of EB-PVD-TBC, *Surface and Coating Technology*, 196-201, 2001.
- [22] Shulz et al, EB-PVD Y₂O₃ and CeO₂/ Y₂O₃ stabilized zirconia thermal barrier coatings- crystal habit and phase composition, *Surface and Coating Technology*, p.259-269, 1996.
- [23] Jones, R.L. and Mess, D., Improved tetragonal phase stability at 1400 C with scandia, yttria-stabilized zirconia, *Surface and Coating Technology*, p.94-101, 1996.
- [24] Schilbe, J. E., Substrate alloy element diffusion in thermal barrier coating, *Surface and Coating Technology*, p.35-39, 2000.
- [25] 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*, p 233-235, 1999.
- [26] Wellman, R. G., Nicholls, J. R., Some observations on erosion mechanisms of EB PVD TBCS, *Wear* 242, 89-96, 2000.

- [27] Reinhold, E., Deus, C., Wenzel B.-D., Wolkens, L., EB-preheating of turbine blades- the completion of EB-technology for thermal barrier coating, Surface and Coating Technology , p.10-15, 1999.
- [28] ASM Handbook – V5 – Surface Engineering, 1996.
- [29] Coatings for high-temperature structural materials, Trends and oportunities, National Academy Press, Washington – DC, 1996.
- [30] Lugscheider, E., Barimani, C., Döpfer, G., Ceramic thermal barrier coatings deposited with the electron beam – physical vapour deposition technique, Surface and Coating Technology , 1221-1221, 1998.
- [31] Xu, H., Goug, S., Deng, L. Preparation of thermal barrier coating for gas turbine blades by EB-PVD, Thin Solid Films 334, 1998.
- [32] Almeida, D. S. et ali, Modification in an Electron Beam Furnace for obtention of Thermal Barrier Coating by Physical Vapor Deposition, a ser apresentado no ISMANAM 2003.
- [33] Instruction book for electron beam melting furnace, model JEBM-30D, JEOL LTD.
- [34] Vasinonta, A. e Beuth, J. L., Measurement of interfacial toughness in thermal barrier coating systems by indentation, Eng. Fracture Mechanics, 68, pp.843-860, 2001.
- [35] Scardi, P. e Leoni, M., Microstructure and heat transfer phenomena in ceramic TBC, J. Am. Ceram. Soc., 84[4], pp827-35, 2001.
- [36] Almeida, D. S. et ali, Electron beam-physical vapour deposition of zirconia co-doped with yttria and niobia, a ser apresentado no Ptech 2003.

ANEXOS

Artigos 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). A ser publicado em anais, com revisores.

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

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

A ser apresentado no ISMANAM 2003 (International Symposium on Metastable, Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials) e submetido para publicação na revista Materials Research.

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

A ser apresentado no Ptech 2003 (Fourth International Latin-American Conference on Powder Technology) e submetido para publicação na revista Materials Science Forum.

MANUFATURA DE REVESTIMENTOS COMO FORMA DE BARREIRA TÉRMICA

D. S. Almeida, C. R. M. Silva, M. C. A. Nono*, C. A. A. Cairo
P. Mal. Eduardo Gomes, 50 – S. José dos Campos – SP - CEP: 12228-904 – Brasil
e-mail: dsa62@yahoo.com

Centro Técnico Aeroespacial – Instituto de Aeronáutica e Espaço
*Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – Laboratório Associado de Sensores e Materiais

RESUMO

Palhetas de turbinas de aeronaves e termelétricas trabalham em condições desfavoráveis, em atmosferas agressivas e em elevadas temperaturas e pressões. Uma técnica para aumentar sua vida útil ou mesmo a temperatura de trabalho, mas que envolve alta tecnologia agregada, é a utilização de revestimentos especiais sobre materiais convencionais aplicados por diversos processos. A eficiência desses revestimentos é grandemente dependente tanto dos materiais utilizados no revestimento como do processo utilizado. Dentre os processos mais avançados e que melhor se aplicam aos componentes aeroespaciais está o revestimento obtido pelo processo de deposição física de vapores por feixe de elétrons (Eletron Beam – Physical Vapour Deposition – EB-PVD). Este processo possibilita a obtenção de revestimentos de alta resistência à temperaturas elevadas, ambientes agressivos e ciclos térmicos de alta intensidade. Os materiais empregados nos revestimentos são: uma liga metálica a base de cromo e níquel para a formação da camada de ligação e zircônia parcialmente estabilizada por ítria como camada de isolamento térmico. Alguns ensaios preliminares de deposição no forno de fusão por feixe eletrônico do CTA já foram realizados no sentido de se verificar as possibilidades do equipamento.

Palavras-chaves: Revestimento Cerâmico, Feixe de elétrons, barreira térmica

INTRODUÇÃO

Palhetas de turbinas de aeronaves e termelétricas trabalham em condições desfavoráveis, em atmosferas agressivas e em elevadas temperaturas e pressões. Uma técnica para aumentar sua vida útil ou mesmo a temperatura de trabalho, mas que envolve alta tecnologia agregada, é a utilização de revestimentos especiais sobre materiais convencionais aplicados por diversos processos [1,...4]. A eficiência desses revestimentos é grandemente dependente tanto dos materiais utilizados no revestimento como do processo utilizado.

Dentre os processos mais avançados e que melhor se aplica aos componentes aeroespaciais está o revestimento obtido pelo processo de deposição física de vapores por feixe de elétrons (Eletron Beam – Physical Vapour Deposition – EB-PVD). Este processo possibilita a obtenção de revestimentos de alta resistência à temperaturas elevadas, ambientes agressivos e ciclos térmicos de alta intensidade [5,6].

No Brasil, existem diversas empresas que trabalham com revestimento de materiais por aspersão térmica. Processo onde pós ou arames de materiais cerâmicos ou metálicos são alimentados em uma tocha onde são aquecidos até a temperaturas de fusão ou próximas de sua fusão. O resultado é a formação de gotículas quase fundidas ou fundidas que são aceleradas em um fluxo de gás e projetadas contra a superfície a ser revestida. No entanto, as propriedades obtidas por esses processos são inferiores às obtidas pelo processo de evaporação. Existem, também, centros de pesquisa que operam evaporadores por feixe eletrônico mas de baixa potência, não adequados para a evaporação de materiais refratários.

Neste sentido, está sendo desenvolvido no Centro Técnico Aeroespacial (CTA) tecnologias que permitirão a manufatura de revestimentos como forma de barreira térmica (Thermal Barrier Coating – TBC) para aplicação em palhetas de turbina.

REVESTIMENTOS COMO FORMA DE BARREIRA TÉRMICA

Baixa condutividade térmica, alto ponto de fusão e boa resistência a oxidação e a meios corrosivos são os requisitos para os revestimentos cerâmicos aplicados em componentes de máquinas térmicas de alta performance.

No entanto, comparada com os metais, as cerâmicas não apresentam confiabilidade com relação às propriedades mecânicas. Apesar de intensas pesquisas em cerâmicas estruturais, esta baixa confiabilidade limita sua aplicação em peças totalmente feitas com este material. As vantagens das cerâmicas e metais são combinadas quando se utilizam os TBC's [7].

Sua condutividade térmica extremamente baixa e boa estabilidade de fase (Tab. I) faz com que o óxido de zircônio estabilizado com óxido de ítrio seja o revestimento de maior sucesso quando combinado com uma camada metálica intermediária [8, ..., 12].

A zircônia pura apresenta uma transformação de fase à 1000°C na qual a mudança da estrutura cristalina causa uma mudança catastrófica de volume. O material é literalmente reduzido a pó. A adição de 8% em peso de Y_2O_3 promove a estabilização de uma estrutura cúbica estável até o ponto de fusão (aproximadamente 2500°C) o que faz com que a zircônia se "estabilize" tornando um excelente material refratário.

No entanto, a chave para aumentar a tenacidade dessa cerâmica é conseguir reter partículas precipitadas de zircônia tetragonal numa matriz cúbica (zircônia parcialmente estabilizada – partial stabilized zirconia - PSZ). Nessas circunstâncias, a propagação de uma trinca cria um campo de tensões local que induz a transformação das partículas de zircônia tetragonal em uma estrutura monoclinica nas vizinhanças da trinca. O ligeiramente maior volume específico da fase monoclinica gera forças compressivas localizadas o que impede a propagação da trinca [13].

Já, a camada metálica intermediária age como um revestimento de ligação, como uma proteção contra oxidação e corrosão e como fonte de alumínio para formação de uma camada de óxido de alumínio (camada termicamente crescida – thermally grown oxide - TGO) que cresce durante a utilização do componente em altas temperaturas e é responsável pela ligação entre a zircônia e o metal. A liga da camada intermediária normalmente é constituída de M= Ni, Co e/ou Fe, Cr, Al, Y (MCrAlY) e elementos ativos como Si, Ti e Re (Tab.I) [14, ..., 18]. Tanto a camada de zircônia quanto a camada metálica podem ser aplicadas por aspersão térmica por plasma e/ou EB-PVD [19].

Tabela I: Camadas de um tbc

CAMADA	CARACTERÍSTICAS
TBC – PSZ ($ZrO_2 + 6$ a 8% em peso de Y_2O_3)	<ul style="list-style-type: none"> - Tetragonal metaestável em matriz cúbica - 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: $\alpha=5-10 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ - Boa resistência à erosão - Excelente resistência química - Ponto de fusão: 2730 °C - Tenacidade: 15 a 18 MPam^{1/2} - Tenacidade: 2,3 MPam^{1/2} (zircônia estabilizada)
TGO (Al_2O_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 - $\alpha=8,6 \cdot 10^{-6} K^{-1}$
MCrAlY (Ni, 31%Cr, 11%Al, 6,5%Y)	<ul style="list-style-type: none"> - Camada intermediária ou de ligação - $\alpha=17 \cdot 10^{-6} K^{-1}$
Substrato (superliga a base de Níquel, monocristalina)	<ul style="list-style-type: none"> - Ponto de fusão: 1330 °C - $\alpha=16 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ - Tenacidade: 100 MPam^{1/2}

A deposição durante o processo EB-PVD proporciona a formação de uma estrutura colunar. A ligação entre os contornos de grãos das colunas individuais é fraco mas promove uma boa tolerância às tensões em se tratando de um material cerâmico [20,21].

Em contraste, durante a aspersão térmica por plasma a fusão, a aceleração e finalmente o impacto de partículas com o substrato resulta numa estrutura lamelar [19], podendo incorporar de 10 a 15% de porosidade além disto, microtrincas na cerâmica ocorrem durante o processo (fig. 1). Estes fatores agem no sentido de reduzir o módulo de elasticidade da cerâmica o que minimiza as tensões de trabalho mas faz com que o revestimento seja mais susceptível a danos causados por impacto de partículas [22].

A vida útil de componentes revestidos por EB-PVD pode ser até 10 vezes maior que componentes revestidos por aspersão térmica por plasma porque a microestrutura colunar formada apresenta maior resistência às tensões de trabalho [22, 23] (fig.2).

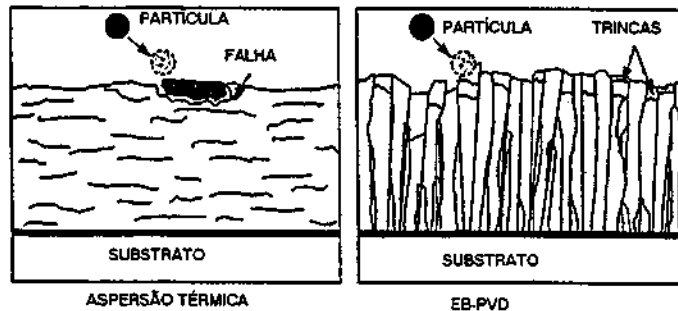


Fig.1: Modos de falhas nos revestimentos por aspersão térmica e EB-PVD [22].

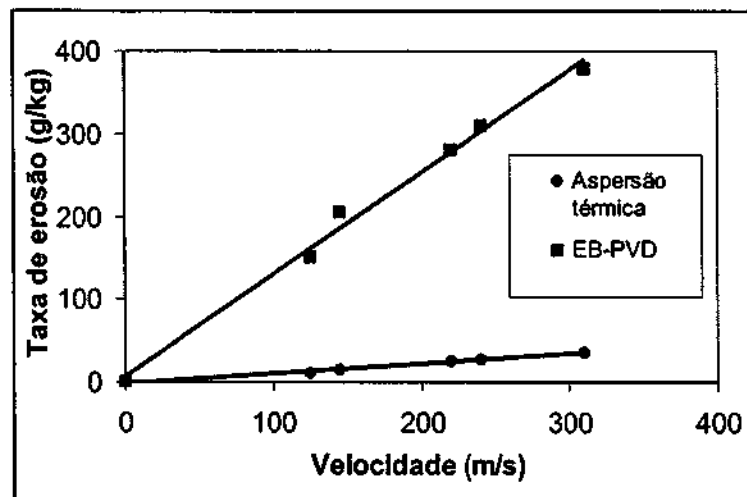


Fig.2: Influência da velocidade das partículas abrasivas na erosão de TBC's. (partículas de alumina de 40 e 100 μ m) [22].

O processo EB-PVD é mais caro mas apresenta, além de uma alta resistência à abrasão, uma série de outras vantagens sobre a aspersão térmica por plasma, tais como:

Obtenção de camadas espessas e uniformes;

Baixa rugosidade da superfície do TBC;

Orifícios abertos nas peças matem-se abertos após o processo de revestimento;

A estrutura de crescimento da camada garante uma longa vida sob ciclos térmicos de alta intensidade [24].

Processo de obtenção de revestimentos por deposição física de vapores

As propriedades dos revestimentos são fortemente dependentes do método de deposição, do material do substrato, da temperatura do substrato, da taxa de deposição e da pressão de trabalho.

O processo de obtenção de revestimentos por evaporação é bastante conveniente e utilizado. É necessário um ambiente de vácuo e calor necessário à evaporação do material. O material evaporado é, então, condensado em um substrato mantido à uma temperatura adequada. Quando a evaporação é feita em ambiente de vácuo, a temperatura de evaporação dos materiais é sensivelmente reduzida, a formação de óxidos e a incorporação de impurezas no revestimento é reduzida. O nível baixo de pressão garante uma trajetória retilínea da maioria dos átomos de vapor emitidos entre o substrato e a fonte de material evaporado em uma distância de 10 a 50 cm.

Normalmente os filmes são depositados a uma pressão no interior da câmara de evaporação da ordem de 13 mPa (10^{-5} torr) ou, no caso de aplicações especiais, pressões de até $13 \cdot 10^{-7}$ Pa (10^{-9} torr).

Existem diversos métodos de evaporação, por exemplo: por resistência elétrica, por arco elétrico, por radio frequência, por laser e por feixe eletrônico.

Ao contrário dos métodos mais simples de evaporação os quais apresentam vários inconvenientes como reação do material com a coquilha de suporte e baixas taxas de evaporação, na evaporação por feixe eletrônico os elétrons são acelerados através de um campo elétrico e focados na superfície do material a ser evaporado. Os elétrons perdem sua energia rapidamente quando atingem a superfície, a superfície do material funde rapidamente e evapora. Isto é, a superfície é aquecida diretamente pela colisão dos elétrons, em contraste com os modos convencionais de aquecimento. Pelo fato de apenas a superfície ser evaporada, o material em contato com a coquilha se mantém sólido diminuindo as possibilidades de contaminação e permitindo a utilização de coquilhas refrigeradas a água, úteis para a evaporação de materiais reativos e refratários [25, 26].

Com a utilização de evaporadores por feixe eletrônico é possível o desenvolvimento de revestimentos como forma de barreira térmica (TBC) para serem empregados em máquinas térmicas de alta performance como por exemplo bocais de motores foguete, palhetas e discos de turbinas de aeronaves e termelétricas e demais componentes metálicos em contato com gases quentes.

A aplicação de TBC's em turbinas a gás permite aumentar sua vida útil assim como a temperatura de trabalho o que representa um aumento da eficiência e redução de poluição ambiental [27]. A aplicação de tais revestimentos em turbinas representa uma economia de combustível da ordem de 1 a 2 % o que, para algumas companhias que utilizam tais equipamentos, representa uma economia de alguns milhões de dólares por ano [28].

RESULTADOS PRELIMINARES

Alguns ensaios preliminares de deposição no fomo de fusão por feixe eletrônico do CTA já foram realizados no sentido de se verificar a capacidade do mesmo em produzir os revestimentos, além de desenvolver as matérias-primas necessárias, ou seja sinterizados de zircônia estabilizada com 8% de itria e sinterizado de MCrAlY e de desenvolver as técnicas de caracterização necessárias.

A fig. 4 mostra o resultado de um destes testes onde um substrato de aço inoxidável SAE 304 foi revestido, pelo processo EB-PVD, com uma camada de 7 μ m de nióbio metálico e, sobre este, uma camada de 41 μ m de ZrO₂ - 8%Y₂O₃.

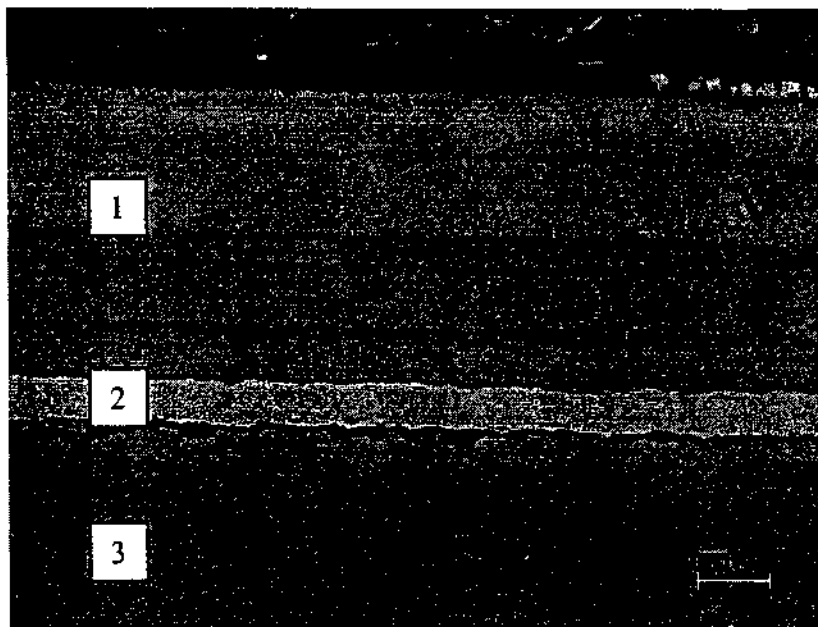


Fig.4: Microscopia eletrônica de varredura de depósito de nióbio e ZrO₂ - 8%Y₂O₃ sobre chapa de aço inoxidável.

- (1) Camada cerâmica – ZrO₂ + 8% Y₂O₃
- (2) Camada metálica - Nióbio
- (3) Substrato - aço inoxidável SAE 304

A Fig.5 mostra outra região do mesmo corpo-de-prova onde ocorreu descolamento total do revestimento devido, provavelmente, à não utilização de pré-aquecimento do substrato e à utilização de camada intermediária de nióbio e não de MCrAlY.

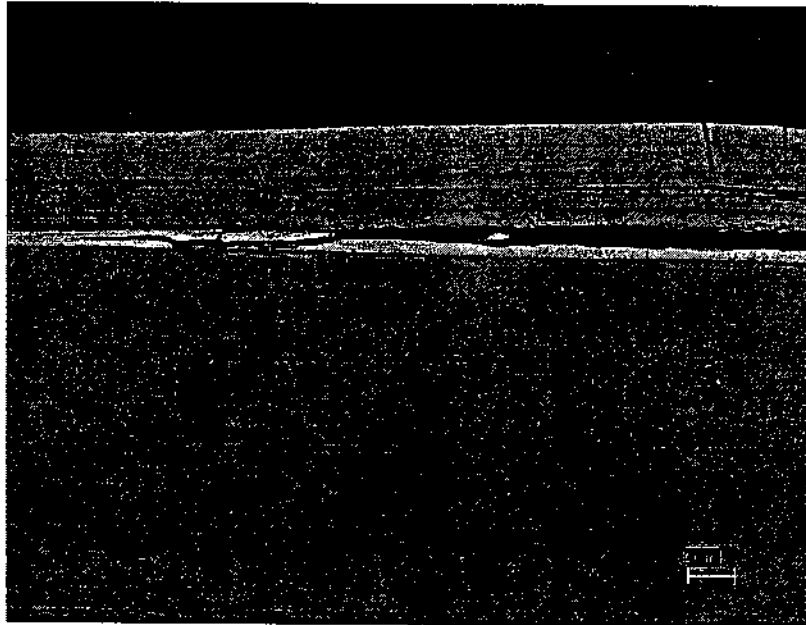


Fig. 5: Microscopia eletrônica de varredura de depósito de nióbio e $ZrO_2 - 8\%Y_2O_3$ sobre chapa de aço inoxidável mostrando região com descolamento do revestimento.

CONCLUSÕES

A técnica de obtenção de revestimentos como forma de barreira térmica pelo processo de deposição física de vapores por feixe de elétrons apresenta uma série de vantagens que a tornam atraente para a indústria aeroespacial, permitindo a obtenção de um revestimento uniforme, de baixa rugosidade, de vida longa sob ciclos térmicos e de alta resistência à abrasão. Testes preliminares realizados no CTA indicam que os equipamentos disponíveis, com algumas adaptações, permitirão o desenvolvimento desta técnica. Trabalhos na otimização de parâmetros de processo e no desenvolvimento de ensaios de caracterização microestrutural e mecânica serão necessários e estão em andamento.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP o suporte à realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

1. Schulz, U. et ali, Surface and Coating Technology, p. 40-48, 2000.
2. Czek, N. et ali, Surface and Coating Technology, 113, 1999.
3. Strauss, D. et ali, Surface and Coating Technology, 196-201, 2001.
4. Beele, W. et ali, Surface and Coating Technology, 61-67, 1999.
5. Movchan, M., Rudoy, Yu, Materials and Design, 19, 1998.
6. Fancey, K.S., Surface and Coating Technology, 16-29, 1995.
7. Jones, R.L. and Mess, D., Surface and Coating Technology, p.94-101, 1996.
8. Hass, D.D. et ali, Acta Materialia, 973-983, 2001.
9. Zhu, D., Miller, R.A., NASA/TM-1999-209453.
10. Zhu, D. et ali, NASA/TM-2000-210238.
11. Schulz et ali, Surface and Coating Technology, p.259-269, 1996.
12. Schilbe, J. E., Surface and Coating Technology, p.35-39, 2000.
13. Shackelford, J. F., Introduction to materials science for engineers, fifth edition, Prentice-Hall, Inc., 2000.

14. Goward, G. W., *Surface and Coating Technology*, 108-109, 1998.
15. Vyas, J.D. and Choy, K. -L., *Materials Science and Engineering*, p. 206-212, 2000.
16. Schulz, U. and Schmücker, M., *Materials Science and Engineering*, p. 1-8, 2000.
17. Rybnikov, A., I. et alii, *Material Processing Technology*, 234-241, 1995
18. Metzger, C. and Scheffel, B., *Surface and Coating Technology*, 491-497, 2001.
19. Stöver, D., Funke, C., *Journal of Materials Processing Technology*, 92-93 195-202, 1999.
20. Vaidyanathan, K., Gell, M., Jordan, E., *Surface and Coating Technology*, 133-134, 2000.
21. Osyka, A. S. et alii, *Surface and Coating Technology*, 76-77, 1995.
22. Nicholls, J.R., Deakin, M.J., Rickerby, D. S., *Wear*, p 233-235, 1999.
23. Wellman, R. G., Nicholls, J. R., *Wear* 242, 89-96, 2000.
24. Reinhold, E., Deus, C., Wenzel B.-D., Wolken, L., *Surface and Coating Technology*, p.10-15, 1999.
25. ASM Handbook – V5 – Surface Engineering, 1996.
26. *Coatings for high-temperature structural materials, Trends and opportunities*, National Academy Press, Washington – DC, 1996.
27. Lugscheider, E., Barimani, C., Döpfer, G., *Surface and Coating Technology*, 1221-1221, 1998.
28. Xu, H., Goug, S., Deng, L., *Thin Solid Films* 334, 1998.

MANUFACTURING OF THERMAL BARRIER COATINGS

D. S. Almeida, C. R. M. Silva, M. C. A. Nono, C. A. A. Cairo*
Praça Mal. Eduardo Gomes, 50 - S. José dos Campos – SP – Brazil CEP: 12228-904
e-mail: dsa62@yahoo.com

Centro Técnico Aeroespacial – Instituto de Aeronáutica e Espaço

**Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – Laboratório Associado de Sensores e Materiais*

ABSTRACT

Turbine blades of airplanes and thermoelectric plants work in adverse conditions, with corrosive atmosphere and high temperature and pressure. One way to improve the life or the work temperature of the blades is by the use of special coatings over conventional material applied by several processes. The efficiency of these coatings is a function of the materials and process. One of the best process for these purpose is the Electron Beam – Physical Vapour Deposition – EB-PVD. The EB-PVD gives a coating with good resistance against high temperature, adverse environments and high intensity thermal cycle. The materials for the coatings are: a chromium-nickel alloy in the bond layer and partial stabilised zirconia for the thermal barrier layer. Few preliminary tests were done in the electron beam furnace of CTA to check the equipment possibilities.

ELECTRON BEAM-PHYSICAL VAPOUR DEPOSITION OF ZIRCONIA CO-DOPED WITH YTTRIA AND NIOBIA

D. S. Almeida¹, C. R. M. Silva¹, M. C. A. Nono², C. A. A. Cairo¹

¹ Centro Técnico Aeroespacial, Instituto de Aeronáutica e Espaço, S. J. Campos, Brazil.

² Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, Lab. Materiais e Sensores, S. J. Campos, Brazil.

dsa62@yahoo.com

Abstract: Turbine blades of airplanes and thermoelectric plants work in adverse conditions, with corrosive environment and high temperature and pressure. One way to improve the life or the working temperature of the blades is by the use of special coatings over metallic material applied by Electron Beam – Physical Vapour Deposition (EB-PVD). The most usual material for this application is zirconia doped with yttria. Addition of niobia, as a new configuration in this system, can reduce the thermal conductivity and improve mechanical properties of the coating. The purpose of this work is to show the technique for production of such coatings and the results of the addition of niobia taking in to consideration X-ray diffraction and scanning electron microscopy observations. First result shows a columnar structure with only tetragonal phase in the ceramic coating in the chemical composition range studied.

Keywords: EB-PVD, TBC, zirconia, niobia

Introduction

Turbine blades of airplanes and thermoelectric plants work in adverse conditions, with corrosive environment and high temperature and pressure. One way to improve the life or the work temperature of the blades is by the use of special coatings over metallic material applied by Electron Beam – Physical Vapour Deposition (EB-PVD). The most usual material for this application is zirconia doped with yttria¹⁻⁹. Addition of niobia, as a new configuration in this

system, can reduce the thermal conductivity and improve mechanical properties of the coating. The purpose of this work is to show the technique for production of such coatings and the results of the addition of niobia taking in to consideration X-ray diffraction and scanning electron microscopy observations.

Literature Review

It is well known that for ZrO_2 to be utilised for technical applications the high-temperature polymorphs cubic (c) and tetragonal (t) phases, should be stabilised at ambient temperature by the formation of solid solutions which prevent deleterious tetragonal-to-monoclinic (m) phase transformation. The alloying oxides, which lead to the stabilisation, are alkaline-earth, rare-earth, and actinide oxides. It has been suggested that the factors which may influence the stabilisation are size, valency, and concentration of solute cations and crystal structure of the solute oxides, where the valency and concentration determine the number of oxygen vacancies created by the formation of substitutional solid solutions¹⁰.

The addition of Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , and HfO_2 enhanced the transformability of Y_2O_3 -zirconias, which was indicated by an increase in phase transformation temperatures and fracture toughness. An alloying oxide which increases the c/a axial ratio (tetragonality) also increases the transformability^{11, 12}.

Because of their low thermal conductivity, zirconia-based ceramics are often used as thermal insulators over temperatures ranging from cryogenic to greater than $1200^\circ C$, e. g., for thermal barrier coating (TBC). At temperatures greater than room temperature, the low thermal conductivity of the zirconias is based primarily from the scattering of phonons by point defects. The effectiveness of a point defect in reducing the thermal conductivity of a lattice depends on the difference in mass and ionic radius between the defect and the host atom, and also the change in atomic bonding's influence in the elastic constants¹³.

When the dopants added to zirconia are subtrivalent oxides, e.g., yttria, calcia and magnesia, the most influential defects are the oxygen vacancies that are created for charge balance, while the cation substitutional defects in the zirconium lattice play a subsidiary role. When the dopants are tetravalent oxides, such as ceria, the substitutional cerium ions are the ones responsible for reducing the thermal conductivity of zirconia, although as much as 17 mol% ceria is required to obtain the same conductivity reduction as 4 mol% yttria^{13, 14}.

When a trivalent oxide, e.g. Y_2O_3 , is added to ZrO_2 as stabiliser, certain amount of lattice defects, e.g. oxygen vacancies and negatively-charged solutes, are produced in the ZrO_2 lattice. The thermal conductivity of partially stabilized- ZrO_2 (PSZ) is determined by its defect structure and the defect associates between them. Pentavalent oxides are positively charged, opposite to the stabiliser, when dissolved in the ZrO_2 lattice, the addition of these oxides in the PSZ will definitely affect the original defect structure, thus also its properties. Ta_2O_5 has been found to affect the phase stability and the electrical properties of ZrO_2 , and Nb_2O_5 has also been found to dramatically change the grain boundary electrical conductivity¹⁵.

The effect of doping with pentavalent oxides such as tantalum and niobia (cationic radii in the +5 oxidation state $\sim 0.68\text{\AA}$ for both) indicate that both ions reside as substitutional defects in the zirconium lattice (ionic radius of the Zr^{4+} ion is 0.79\AA), annihilating oxygen vacancies generated by yttria doping. Thus, the defect chemistry generated by the two dopants is also identical and would be expected to scatter phonons due to the difference in ionic radius and atomic bonding¹³.

The phase diagram available for the Nb_2O_5 - ZrO_2 system¹⁶ at temperatures in excess of 1400°C indicate limited solubility of the pentavalent oxide in zirconia. However, co-doping with yttria has been observed to enhance their solubility in the tetragonal phase^{12, 13}.

It is expected that the single-phase tetragonal niobia co-doped yttria zirconias will have low thermal conductivity than conventional 6-8% yttria stabilised zirconia, the material conventionally used for thermal barrier coating with others advantages, e. g., phase stability at high temperatures, cyclic life, ageing behaviour which may prove superior to those of conventional zirconia.

Experimental

The coated substrates were 50 x 10 x 0.2 mm plates of stainless steel SAE 304. Both bond coat and ceramic top coat were EB-PVD deposited by the 30 kW electron beam furnace of CTA-IAE using current of 0.05 – 0.2 A, voltage of 27 kV and substrate temperature of 930°C, the distance substrate/target was 150mm. The bond coating was a 15 ~ 30 µm thick layer of Ni-31Cr-11Al-0.65Y alloy (wt. %). The chemical compositions of ceramic coating, with a thickness of 20 ~ 30 µm, were changed and the nominal composition of the target is given in Table I.

The phase structure of the coating has been analysed by X-ray diffraction using a diffractometer Philips PW 1380/80 and on a diffractometer X'Pert – MRD Philips with a PW 3050 goniometer. The coatings composition was estimated by EDS analysis; their macrostructure and morphology was studied by a LEO 435 VPI scanning electron microscopy.

Results and Discussion

The results of EDS analysis performed on the ceramic coating are summarised on Table I. It is to be noted that the composition of the layers differs from the target, remarkable for the niobia concentration, probably due to the difference in melting point and vapour pressure between niobia, zirconia and yttria.

Figure 1 shows the X-ray diffractograms in scanning mode (left) and the high angular resolution (0.01 for 2θ) spectra for (400) region (right) for all ceramic layers. The (400)

region was selected because it is specific of the nonequilibrium tetragonal phase (i.e. forbidden by the cubic symmetry¹⁷). All samples show only tetragonal phase. The values of the cell parameters deduced from these diffraction patterns are reproduced in Table II.

Figure 2 shows the influence of the weight percentage of niobia and the tetragonality of zirconia based ceramic, as this percentage increase the ratio c/a (tetragonality) increases.

Figure 3 shows the typical microstructure of EB-PVD coatings, as seen by scanning electron microscopy on polished transverse section the ceramic layer and metallic bond coating, Figure 4 shows a fractured cross section where is evident de columnar structure.

Conclusions

This new ceramic system allows attaining coatings with microstructure similar of the conventional TBCs. As in conventional TBCs, only the nonequilibrium tetragonal phase was found in the ceramic coating for the chemical composition range studied and the tetragonality of the unit cell increases with the amount of niobia in the ceramic layer coating.

Acknowledgments

The authors like to thank FAPESP for the financial support.

References

- 1- Xu, H., Goug, S., Deng, L. Preparation of thermal barrier coating for gas turbine blades by EB-PVD, Beijing, China, *Thin Solid Films*, 334, 1998.
- 2- Schulz, U. et ali, Two-source jumping beam evaporation for advanced EB-PVD TBC systems, Cologne, Germany, *Surface and Coating Technology*, p. 40-48, 2000.
- 3- Evans, A. G. et ali, Mechanics-based Scaling Laws for the Durability of TBC, *Progress in Materials Science*, 46, 249-271, 2001.
- 4- Zhu, D. et ali, Thermal conductivity of EB-PVD thermal barrier coatings evaluated by a steady –state laser heat flux technique, *NASA/TM-2000-210238*.

- 5- Goward, G. W., Progress in coating for gas turbine airfoils, Clinton, USA, *Surface and Coating Technology*, 108-109, 1998.
- 6- Nicholls, J.R., Deakin, M.J., Rickerby, D. S., A comparison between the erosion behavior of thermal spray and electron beam physical vapor deposition thermal barrier coating, *Wear*, p 233-235, 1999.
- 7- Czek, N. et ali, Studies of the bond-coat oxidation and phase structure of TBCs, *Surface and Coating Technology*, 113, 1999.
- 8- Hass, D.D., *Thermal Barrie Coatings via Directed Vapor Deposition, Doctor Degree Thesis*, University of Virginia, May, 2001.
- 9- Almeida, D. S. et ali, Manufatura de Revestimentos como Forma de Barreira Térmica, Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Natal, 2002.
- 10-Kim, D. J., Effect of Ta₂O₅, Nb₂O₅, and HfO₂ alloying on the transformability of Y₂O₃-stabilized tetragonal ZrO₂, *Journal of American Ceramic Society*, 73[1]115-20, 1990.
- 11-Kim, D. J. e Tien, T. Y., Phase stability and physical properties of cubic and tetragonal ZrO₂ in the system ZrO₂ – Y₂O₃ – Ta₂O₅, *Journal of American Ceramic Society*, 74[12]3061-65, 1991.
- 12-Lee, D. Y., et ali, Low thermal phase stability and mechanical properties of Y₂O₃ and Nb₂O₅ co-doped tetragonal zirconia polycrystal ceramics, *Journal of Materials Science Letters*, 17, pp. 185-187, 1998.
- 13-Raghavan, S. et ali, Thermal properties of zirconia co-doped with trivalent and pentavalent oxides, *Acta Materialia*, 49 (2001) 169-179.
- 14-Li, P. and Chen, I-W., Effect of dopants on zirconia stabilization – An X-ray absorption study: II, tetravalent dopants, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77[5] 1281-88, 1994.
- 15-Guo, X. and Wang, Z., Effect of niobia on the defect structure of yttria-stabilized zirconia, *Journal of the European Ceramic Society*, 18, pp. 237-240, 1998.

16-Roth, R. S. and Coughanour, L. W., in *Phase Diagrams for Ceramists*. Vol.1, ed. E. M. Levin, C. R. Robbins, H. F. Macmurdie and M. K. Reser. The American Ceramic Society, Columbus, OH, 1964, p. 144.

17-Lelait, L, Alperine, S., Diot, C., Microstructural investigations of EB-PVD thermal barrier coatings, *Journal de Physique III*, vol. 3, pp. 645-654, 1993.

Tables

TABLE I: Chemical composition of the Target and EB-PVD ceramic Coating

Sample	wt. % zirconia		wt. % yttria		wt. % niobia	
	Target	Coating	Target	Coating	Target	Coating
A1	92.0	92.7	8.0	7.3	--	--
A2	80.0	81.0	9.2	9.8	10.8	9.2
A3	74.8	71.2	10.2	9.3	15.0	19.5
A4	72.2	70.6	8.3	5.0	19.5	24.4

Table II: Lattice parameters of tetragonal phase of the coatings

Sample	{111}	{400}	cell parameters			ρ_{theor}^* (g/cm ³)
			a (Å)	c (Å)	a/c	
A1	30.19°	74.27°	5.104	5.162	1.012	6.048
A2	30.25°	74.45°	5.093	5.154	1.012	6.110
A3	30.23°	74.45°	5.093	5.164	1.014	6.148
A4	29.89°	74.51°	5.090	5.354	1.052	5.980

* ρ_{theor} - Theoretical density calculated by XRD data

Figures

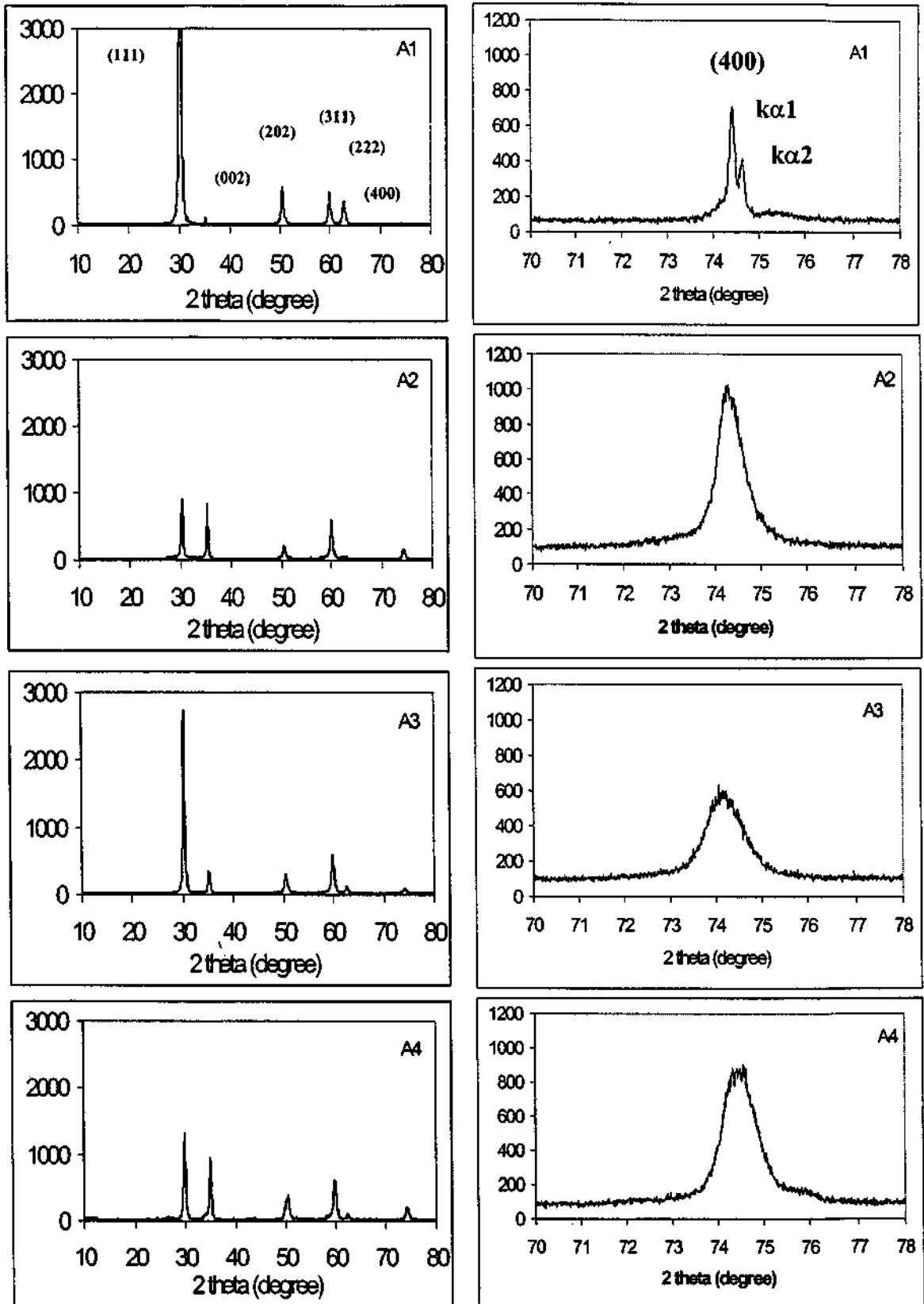


Fig.1: X-ray diffractograms in scanning mode (left) and the high resolution spectra for (400) region (right) for all A1, A2, A3, and A4 ceramic coatings.

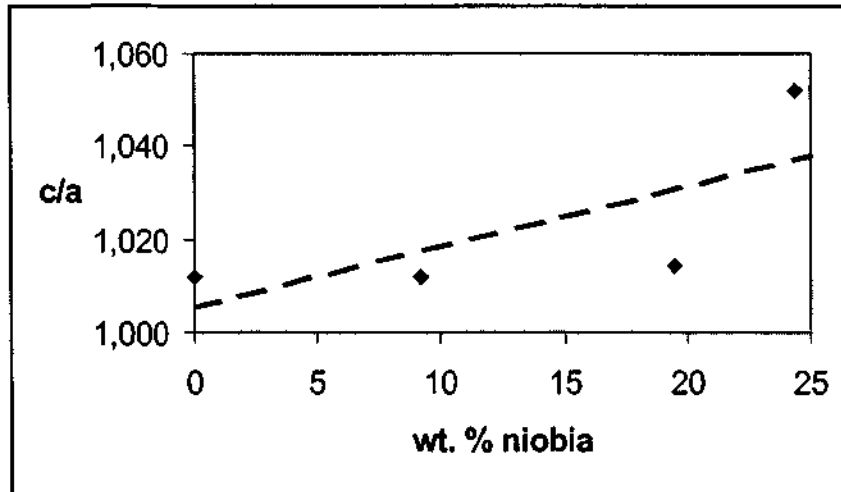


Fig. 2: Relation between weight percentage of niobia and tetragonality.

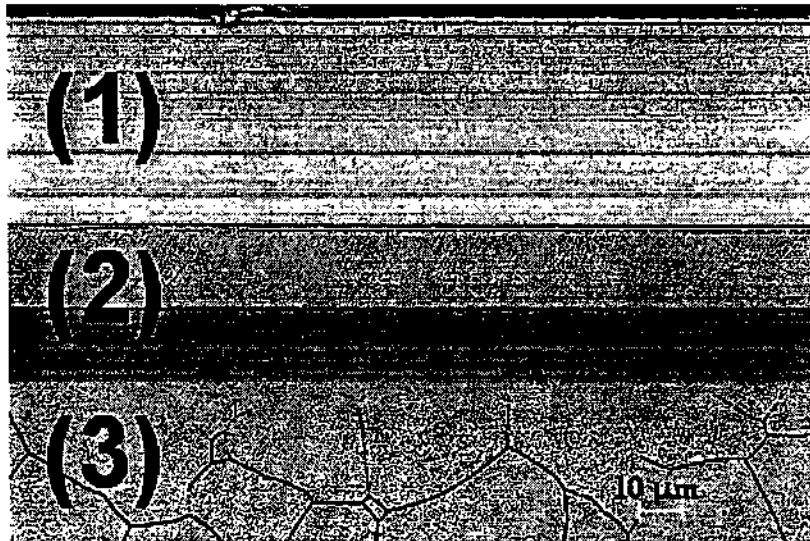


Fig. 3: EB-PVD thermal barrier coating; polished cross section; scanning electron microscopy. (1) Ceramic layer; (2) Metallic bond layer; (3) Stainless steel substrate.

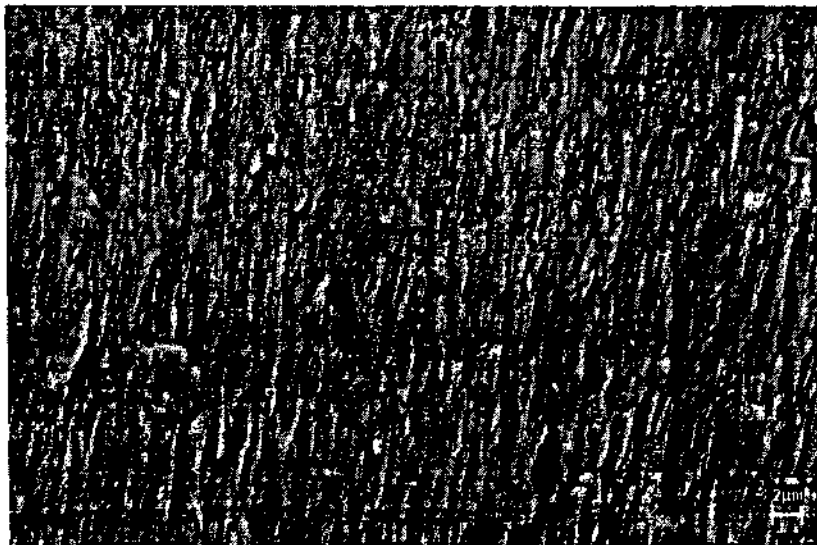


Fig. 4: EB-PVD thermal barrier coating; fractured cross section of the ceramic layer; scanning electron microscopy.

MODIFICATION IN AN ELECTRON BEAM FURNACE FOR OBTENTION OF THERMAL BARRIER COATING BY PHYSICAL VAPOR DEPOSITION

D. S. Almeida¹, C. R. M. Silva¹, M. C. A. Nono², C. A. A. Cairo¹

¹ Centro Técnico Aeroespacial, Instituto de Aeronáutica e Espaço, S. J. Campos, Brazil.

² Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, Lab. Materiais e Sensores, S. J. Campos, Brazil.

dsa62@yahoo.com

Keywords: EB-PVD, TBC, zirconia, electron beam, and turbine blades

Abstract. Turbine blades for airplanes and thermoelectric plants work in adverse conditions, under corrosive environment and high temperature and pressure. One way to improve the life or the work temperature of the blades is by the use of special thermal barrier coatings over metallic substrate applied by Electron Beam – Physical Vapor Deposition (EB-PVD) techniques. The most usual configuration for the thermal barrier coatings is a ceramic material, partially stabilized zirconia doped with yttria, applied over a chromium-nickel alloy bond coating, both applied over a nickel base super alloy as the substrate. The main aim of this paper is show the effort to transform an old electron beam furnace (with an output power of 30 kW) as an evaporator for physical vapor deposition of thermal barrier coatings. For this purpose was necessary add several modifications in this equipment, for example: a system for holding, heating and monitoring the substrate temperature; development and construction of a data acquisition system for process monitoring and development of metallic and ceramic targets for evaporation. After these, the production of stainless steel samples covered with thermal barrier coatings was possible. The preliminary results show that is possible the production of metallic bond coatings and ceramic coatings in this equipment, both with good adhesion with the substrate. The ceramic coating has tetragonal zirconia phase with columnar grain structure.

Introduction

Turbine blades of airplanes and thermoelectric plants work in adverse conditions, with corrosive environment and high temperature and pressure. One way to improve the life or the work temperature of the blades is by the use of special coatings over conventional material applied by several processes. The efficiency of these coatings is a function of the materials and process. One of the best process for these purpose is the Electron Beam – Physical Vapor Deposition – EB-PVD. The EB-PVD gives a coating with good resistance against high temperature, adverse environments and high intensity thermal cycle. The materials for the coatings are: a chromium-nickel alloy in the bond layer and partial stabilized zirconia for the thermal barrier coating layer [1 ,2].

The main aim of this paper is show the effort to transform an old electron beam furnace (with an output power of 30 kW) as an evaporator for physical vapor deposition of thermal barrier coatings. For this purpose was necessary add several modifications in this equipment, for example: a system for holding, heating and monitoring the substrate temperature; development and construction of a data acquisition system for process monitoring and development of metallic and ceramic targets for evaporation. After these, the production of stainless steel samples covered with thermal barrier coatings (TBCs) was possible. The preliminary results show that is possible the production of metallic bond coatings (usually an alloy of Ni, Cr, Al and Y – MCrAlY) and ceramic

coatings in this equipment, both with good adhesion with the substrate. The ceramic coating has tetragonal zirconia phase with columnar grain structure.

Process

There are essentially two processes, which have emerged as viable ways to fabricate TBCs under industrial conditions. Plasma spraying has been widely applied since the 1960s to produce TBCs on hot components like burner cans or combustion chamber. The evaporation technology by means of EB-PVD technology has emerged in the 1980s. This latter deposition process is favored for applications on more mechanically loaded parts, like turbine blades [3, 4, 5].

Film properties are strongly dependent on the method of deposition, the substrate materials, the substrate temperature, the rate of deposition, and the background pressure [6].

Deposition of films by evaporation is one of the most widely used technique. It is necessary to produce a vacuum environment in which a sufficient amount of heat is given to the evaporant to attain the vapor pressure necessary for evaporation, then, the evaporated material is allowed to condense on a substrate kept at a suitable temperature. When evaporation is made in a vacuum, the evaporation temperature will be considerably lowered and the formation of oxides and incorporation of impurities in the growing layer will be reduced. The pressure used for normal evaporation work is about 10^{-5} torr ($\approx 10^{-3}$ Pa). This also ensures a straight line path for most of the emitted vapor atoms, for a substrate-to-source distance of 10-15 cm in a vacuum system [7, 8].

Instead of the simple process of evaporation by resistive heating, which often suffers from several disadvantages for example, the reaction of the material with the support crucible, and low evaporation rates. The evaporation of materials can be done by electron bombardment (fig.1). Here a stream of electrons is accelerated through electric fields and focused onto the surface of the material for evaporation. The electrons lose their energy very rapidly upon striking the surface, and the material melts at the surface and evaporates. That is, the surface is directly heated by impinging electrons; the support crucible remains solid minimized contamination. With this technique is possible the evaporation of reactive and refractory materials [9, 10].

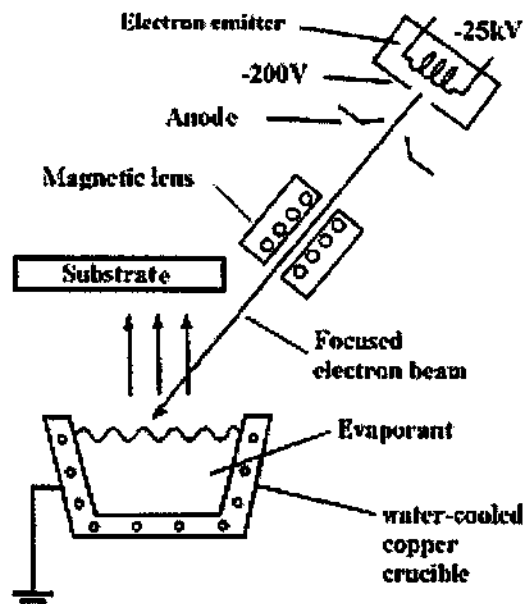


Fig.1: Electron beam physical vapor deposition (EB-PVD) scheme.

There is usually no penetration of the coating into the substrate, but the substrate could be heated to obtain diffusion. If the evaporant and the substrate are compatible, covalent types of bonds can be formed. If the evaporant is reactive with the substrate, chemical types of bonds are obtained. The typical evaporative coating bond is mechanical in nature. PVD coatings will coat any surface that is in the path of the flux from the evaporant source, but making the coating adherent to

a substrate is another matter. Adhesion to a substrate is dependent on the cleanliness of the substrate surface, the stress in the coating, the long term stability of the coating in the use environment, and the chemical compatibility of the coating with the substrate [11].

Equipment

In this work, the coatings are deposited using an EB evaporation equipment (Fig.2). It consists of an electron gun with an accelerating voltage of 25 kV and beam current variation from 0 to 1.2 A. The vacuum system has a ultimate pressure of 10^{-6} torr ($\approx 10^{-4}$ Pa). A substrate holder assembly is situated above the source at a vertical distance of 15 cm and it is capable of holding a 10 cm x 5 cm flat coupon. A tungsten filament is used to heat the substrate by Joule effect to the desired temperature, which is measured and maintained by a thermocouple and programmable temperature controller. A multiple pocket source is used for evaporation of partially stabilized zirconia and MCrAlY (where M = Ni-Co) sintered tablets.

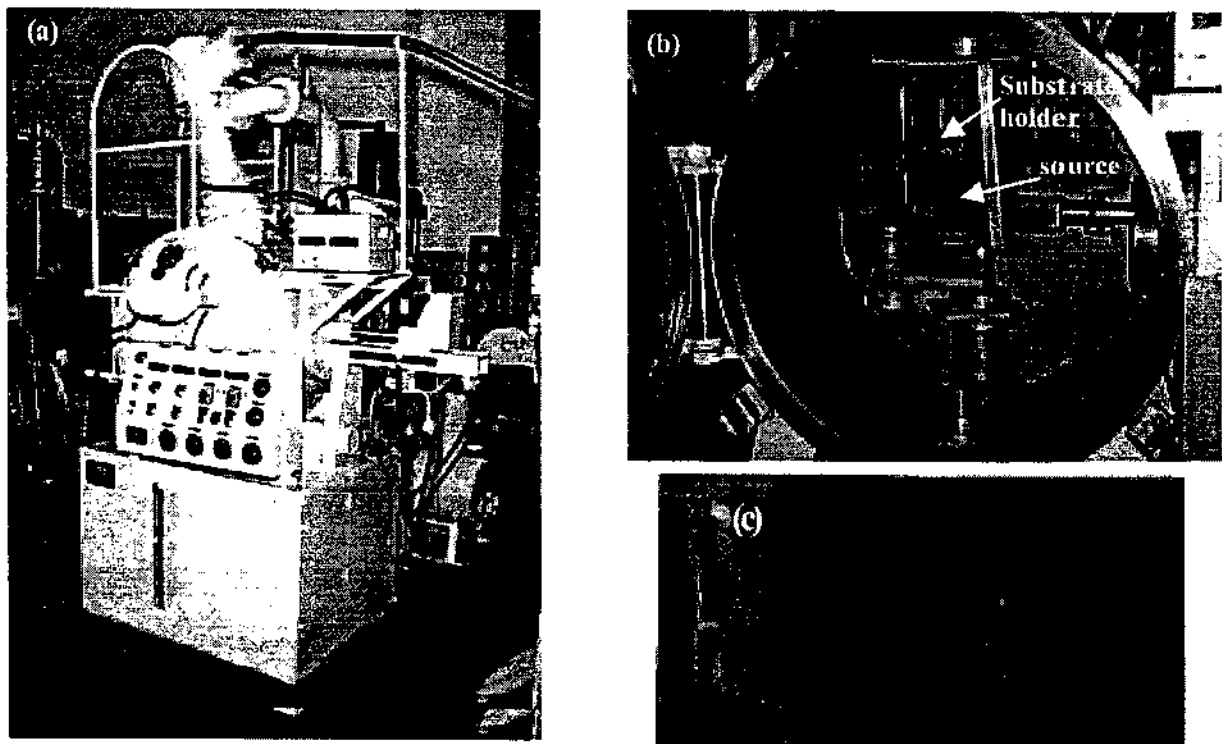


Fig.2: The electron beam furnace (a) frontal view, (b) inside view of the vacuum chamber, (c) a flat coupon with a TBC.

Results and discussion

A number of TBCs were fabricated using the EB-PVD system in order to examine the effects of process parameters on the coating microstructure. For the purpose of this study the substrate temperature was varied between 850 and 1000°C and the distance substrate-source was 8 cm and 15 cm. Various combinations of these parameters were used to fabricate TBCs to find the best operational condition.

Figure 3 shows a scanning electron micrograph of the cross-section of a typical coating. Three layers are observed in the picture, the first is the ceramic layer, the second is the bond coating and the last is the stainless steel substrate.

Figure 4 shows a scanning electron micrograph of the cross-section of the ceramic fracture surface, where the columnar structure is in evidence.



Fig.3: Scanning electron micrograph of the cross-section of a typical coating. (1) Ceramic coating, (2) metallic bond coating and (3) stainless steel substrate.

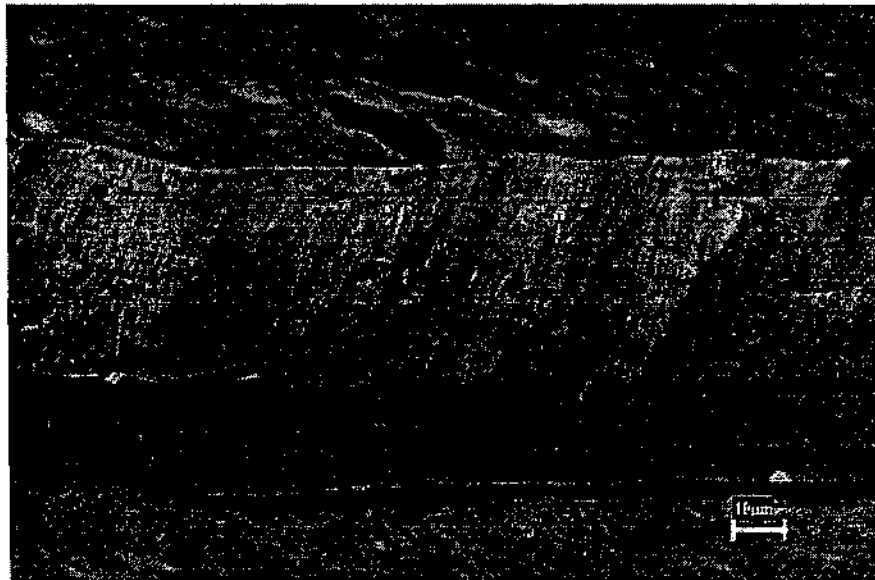


Fig. 4: Scanning electron micrograph of the cross-section of the TBC fracture surface.

Conclusions

With the modifications in the EB furnace was possible the production of TBCs. The preliminary results shows that the coatings produced exhibited good adhesion and smooth surface finish. Further work is required to establish thermo-mechanical properties of the coatings.

Acknowledgments

The authors like to thank FAPESP for the financial support.

References

- [1] Xu, H., Goug, S., Deng, L. Preparation of thermal barrier coating for gas turbine blades by EB-PVD, Beijing, China, Thin Solid Films 334, 1998.
- [2] Jamarani, F. et ali, Compositionally graded thermal barrier coatings for high temperature aerogas turbine components, Surface and Coatings Technology, 54/55, pp. 58-63, 1992.
- [3] Schulz et ali, Some recent trends in research and technology of advanced thermal barrier coatings, Aerospace Science and Technology, 7, 73-80, 2003.

- [4] Schulz, U. et al., Two-source jumping beam evaporation for advanced EB-PVD TBC systems, Surface and Coating Technology, p. 40-48, 2000.
- [5] 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, p 233-235, 1999.
- [6] Coatings for high-temperature structural materials, Trends and opportunities, National Academy Press, Washington – DC, 1996.
- [7] George, J., Preparation of Thin Films, Marcel Dekker, Inc., NY, 1992.
- [8] Goward, G. W., Progress in coating for gas turbine airfoils, Clinton, USA, Surface and Coating Technology, 108-109, 1998.
- [9] Budinski, K. G., Surface Engineering for Wear Resistance, Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 1988.
- [10] ASM Handbook – V5 – Surface Engineering, 1996.