



## Relatório Final

Título do projeto de pesquisa: Processamento e caracterização de superfícies cerâmicas de zircônia para aplicações aeroespaciais  
Bolsista: Hélio Adriano do Nascimento Silva  
Orientador(a): Francisco Piorino Neto  
Período a que se refere o relatório: Agosto de 2013 a julho de 2014

## Resumo

Com base no objetivo da proposta de trabalho de processar e caracterizar superfícies cerâmicas, foram preparados, para estudos, pós de Zircônia visando sua utilização como Thermal Barrier Coatings (TBC's) para posterior análise das superfícies metálicas e das superfícies recobertas. Foram processados três diferentes composições com Zircônia ( $ZrO_2$ ) estabilizadas com porcentagens equimolares de Ítria ( $Y_2O_3$ ) e Nióbia ( $Nb_2O_5$ ). O preparo dos pós cerâmicos foi realizado com o método de moagem/mistura para homogeneização do pó. Foi realizada prensagem uniaxial à uma pressão de 50 Mpa e prensagem isostática à 300 MPa, posteriormente as amostras foram sintetizadas à 1550°C. Foi determinada a massa específica das amostras de zircônia com composições equimolares de Ítria e Nióbia de 14,5%, 16% e 17,5%, respectivamente. Na segunda etapa do trabalho foram determinados os parâmetros de deposição de  $McrAlY$  sobre ligas de INCONEL 713 por métodos a laser de  $CO_2$ , cuja função é de atuar como uma camada intermediária entre o substrato e o pó cerâmico em sistemas TBC's. As amostras foram caracterizadas e comparadas utilizando técnicas de microscopia óptica. Para a determinação dos parâmetros de deposição da cerâmica foi estudado primeiramente o comportamento da deposição de uma cerâmica comercial sob ligas de alumínio.

## 1. Introdução

Turbinas aeronáuticas operam em condições severas de temperatura, em um ambiente altamente oxidante e sob ação de tensão, necessitando que os materiais que as compõe resistam a essas condições por longos períodos de tempo. Para suportarem essas condições extremas, os materiais utilizados em turbinas aeronáuticas usualmente necessitam de proteção

térmica, conhecidos como Thermal Barrier Coatings (TBC's). Apesar do número e severidade das aplicações do TBC terem crescido na última década, existe uma preocupação com as possíveis falhas prematuras como fratura por delaminação de TBC's durante o serviço que podem expor o substrato perigosamente a gases quentes. [1,2]

Os TBC's são sistemas que utilizam materiais avançados e geralmente são aplicados em superfícies metálicas que são utilizadas em zonas de altas temperaturas, este tipo de revestimento serve como isolante térmico e protege o material revestido contra exposição térmica evitando assim sua degradação. Este sistema de barreira térmica consiste em duas camadas, uma denominada bond coat e outra denominada top coat. As funções da camada bond coat, que é a camada intermediária entre o substrato metálico e a camada top coat feita de material cerâmico, são de melhorar a ligação entre o substrato metálico e o material cerâmico, e proteger o substrato de corrosão e oxidação. Os materiais utilizados como bond coat são geralmente metais ligados a Cromo, Alumínio e Ítria, conhecidos como MCrAlY, onde M pode ser Co, Ni ou Co+Ni [2,3].

Os materiais cerâmicos a serem utilizados como camadas top coat em TBC's devem possuir como propriedades fundamentais baixa condutividade térmica, coeficiente de expansão semelhante ao do material utilizado como bond coat, ponto de fusão elevado e boas propriedades mecânicas a elevadas temperaturas. Com base nessas propriedades, a Zircônia parcialmente estabilizada com Ítria, PSZ, apresenta-se como o melhor material a ser utilizado na camada top coat [3].

Entre os métodos existentes para a fabricação de TBC's, destacam-se o de deposição física de vapores utilizando feixe de elétrons, chamado Electron Beam Physical Vapour Deposition (EB-PVD) e a deposição por tocha de plasma à pressão atmosférica para a pulverização dos revestimentos e deposição ao substrato de interesse, denominado como o processo de Air Plasma Spray (APS). A técnica de APS é mais utilizada pois é um processo mais econômico e mais fácil de utilizar, normalmente palhetas de turbinas são revestidas através do processo de APS [4].

O tratamento de superfícies de metais e ligas por lasers baseia-se no aquecimento local da superfície, promovido pela absorção da radiação do feixe, e em seguida, pelo seu rápido resfriamento [5-7]. Neste processo, a temperatura na superfície do metal pode ser

controlada pela densidade de potência e pela velocidade do feixe laser [8]. Estes parâmetros também influenciam as características morfológicas, mecânicas e químicas do material depositado.

## 2. Material e métodos

**Etapa 1 Processamento e caracterização do pó cerâmico:** Foi utilizado o método de mistura/moagem para homogeneização do pó e posterior sinterização. Os óxidos foram obtidos comercialmente e processou-se três diferentes composições equimolares de ítria e nióbia de 14,5% mol, 16% mol e 17,5% mol respectivamente.

A partir das massas molares e das porcentagens desejadas, foi realizado um cálculo de molaridade para a determinação da porcentagem em massa dos componentes da mistura a partir da equação 1:

$$n = \frac{m}{MM} \quad (1)$$

Onde n = número de mols, m = massa e MM = massa molar.

As massas dos óxidos para o preparo das diferentes composições equimolares estão apresentadas na tabela 1.

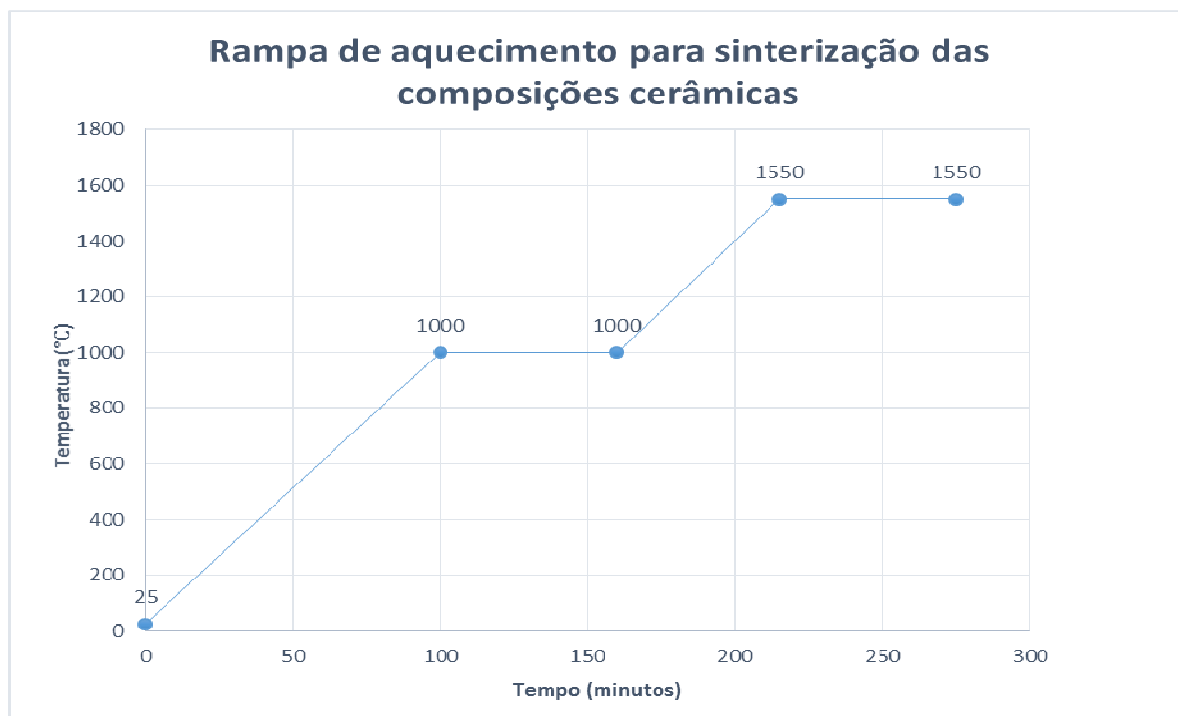
**Tabela 1** – Composições em massa das porcentagens equimolares de Ítria e Nióbia.

	<b>Amostra 14,5% equimolar de Ítria e Nióbia</b>	<b>Amostra 16% mol</b>	<b>Amostra 17,5 % mol</b>
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	71,05 g	68,06 g	65,05 g
<b>YO<sub>1,5</sub></b>	13,30 g	14,67 g	16,05 g
<b>NbO<sub>2,5</sub></b>	15,65 g	17,27 g	18,90 g
<b>Total</b>	100 g	100 g	100g

Os pós foram pesados com o auxílio de um bequer e espatula em uma balança eletrônica e depois colocados em um pote com bolas feitas de alumina. Água destilada foi adicionada a mistura até a altura das bolas de moagem. Para que as partículas não ficassem aglomeradas na moagem, foram adicionados dez gotas de Disperlam. A mistura/homogeneização foi realizada em um moinho planetário durante uma hora. Após este procedimento os pós foram colocados para secar em uma estufa durante 24 horas,

posteriormente o pó foi masserado e houve a calcinação no forno a 1000 °C por uma hora, esta etapa foi repetida duas vezes.

As amostras foram prensadas uniaxialmente em uma matriz de aço inox com dimensões de 53 x 5 mm com o auxílio de uma prensa hidráulica sob uma pressão de 50 MPa e posteriormente prensadas isostaticamente sob pressão de 300 MPa. O último tratamento térmico realizado foi uma calcinação à 1000 °C durante uma hora seguido de uma sinterização à 1550 °C durante uma hora, de acordo com a rampa de aquecimento representada pela figura 1.



**Figura 1** – Gráfico da rampa de aquecimento de sinterização das amostras cerâmicas.

A calcinação das amostras antes da sinterização observada na figura 1, elimina os orgânicos adicionados na etapa de compactação e promove o nível de difusão no material facilitando o processo de cristalização. Após o processamento dos pós cerâmicos houve a determinação da massa específica pelo método de Arquimedes, de acordo com a ASTM C20-00.

## **Etapa 2 Pré deposição e tramento a laser de CO<sub>2</sub> de NiCrAlY sobre ligas de INCONEL**

**713:** Foi utilizada uma liga de NiCrAlY, com composição de 31% de Cr, 11,3% de Al, 0,7% de Y e o restante de Ni. Partículas de NiCrAlY com dimensões da ordem de 22µm foram diluídas em álcool etílico PA e Carboximetilcelulose (CMC) para aumentar a resistência da camada depositada por sedimentação. As amostras de INCONEL 713 foram preparadas com

lixamento (lixa de até 1200#). Após o recobrimento homogêneo em toda a superfície das amostras, irradiou-se a camada pré depositada com laser de CO<sub>2</sub>. Para minimizar os efeitos da oxidação do NiCrAlY na etapa de deposição, na região de ação do feixe laser, incidiu-se sobre a amostra um fluxo de gás argônio com vazão de 3 L/min.

**Etapa 3 Deposição da camada cerâmica:** Nesta etapa, houve primeiro a deposição de uma cerâmica comercial de zircônia parcialmente estabilizada com 8% ítria em placas de alumínio, pelo método de deposição por sedimentação semelhante ao empregado na deposição de NiCrAlY e posteriormente houve a irradiação com feixe de laser de CO<sub>2</sub>. O calor gerado pelo feixe de laser cria uma camada de óxido sobre a superfície metálica semelhante ao TGO obtido por meio da oxidação da camada de NiCrAlY. As amostras foram analisadas por meio de técnicas de microscopia óptica.

### 3. Resultados

#### 3.1 Caracterização das amostras sinterizadas de zircônia estabilizada com porcentagens equimolares de ítria e nióbia:

##### 3.1.1 Determinação da massa específica:

A temperatura no laboratório era de 26 °C e a densidade da água a essa temperatura utilizada nos cálculos é igual a 0,9968 g/cm<sup>3</sup>. Em conformidade com a norma ASTM C20-00, para determinação de massa específica, os resultados de densidade, absorção de água e porosidade foram obtidos a partir das equações 2, 3 e 4 abaixo. Sendo que  $M_i$  é a massa imersa,  $M_u$  é a massa úmida e  $M_s$  é a massa seca:

- Densidade da amostra:

$$\rho = \frac{M_s}{M_u - M_i} \times \rho_l \quad (2)$$

- Absorção de água:

$$AA = \left( \frac{M_u - M_s}{M_s} \times \rho_l \right) \times 100 \quad (3)$$

- Porosidade:

$$Po = \left( \frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} \times \rho_l \right) \times 100 \quad (4)$$

**Tabela 2** - Valores das massa imersa, úmida e seca de cada amostra com sua respectiva massa específica, absorção de água e porosidade, respectivamente.

Amostras	Ms (g)	Mi (g)	Mu (g)	P(g/cm <sup>3</sup> )	AA	Po
1	4,9314	4,0600	4,9506	5,5194	0,3881	2,1490
2	4,5778	3,7611	4,5821	5,5580	0,0936	0,5221
3	4,2758	3,5032	4,2771	5,5073	0,0303	0,1674
4	4,1249	3,3820	4,1264	5,5235	0,0362	0,2009
5	4,587	3,7690	4,5941	5,5415	0,1543	0,8577
6	3,9766	3,2669	3,9801	5,5579	0,0877	0,4892

1 e 2 = amostras de 14,5% equimolar de ítria e nióbia; 3 e 4 = amostras de 16% equimolar de ítria e nióbia; 5 e 6 = amostras de 17,5% equimolar de ítria e nióbia.

Com base na tabela, as médias dos valores de densidade das amostras foram de 5,5387 g/cm<sup>3</sup>, 5,5497 g/cm<sup>3</sup> e 5,5154 g/cm<sup>3</sup>, para as amostras de composição 14,5%, 16% e 17,5% respectivamente.

### 3.1.2 Análise da retração linear das amostras sinterizadas:

As amostras previamente prensadas uniaxialmente em uma matriz de aço inoxidável com dimensões de 53 x 5 mm apresentaram, após a prensagem isostática à 300 MPa e sinterização à 1550 °C, uma retração linear maior do que a esperada. Para o cálculo de retração linear mediu-se o comprimento após a prensagem isostática e após a sinterização. Os resultados das medidas estão resumidos na tabela 3. Mediu-se também o peso das amostras nas diferentes etapas para verificar a ocorrência de perda de massa, no entanto a diferença entre o peso após a prensagem isostática e o peso após a sinterização não é significativa, esta diferença é resultado da eliminação de elementos de liga como o PVAI durante a etapa de sinterização.

**Tabela 3:** Massas e comprimentos das amostras nas diferentes etapas.

Amostras	Pi	Ps	Li (mm)	Ls (mm)
1	4,45	4,36	49,95	41,74
2	4,16	4,11	49,51	41,27
3	3,67	3,69	49,11	41,60
4	3,53	3,48	48,96	41,36

Pi = Peso após prensagem isostática; Ps = Peso após sinterização; Li = comprimento após prensagem isostática; Ls = comprimento após sinterização.

Com o comprimento inicial da matriz de 53 milímetros e os comprimentos apresentados na tabela 3, realizou-se o cálculo de retração linear a partir da equação 5, onde  $L_0$  é o comprimento inicial e  $L$  o comprimento final da amostra:

$$\%Retr = \frac{L_0 - L}{L_0} \times 100$$

(5)

**Tabela 4:** Porcentagens de contração linear das amostras:

amostras	%A	%B	%C
1	5,754717	19,66938	21,24528
2	6,584906	19,96608	22,13208
3	7,339623	18,05288	21,50943
4	7,622642	18,37524	21,96226

%A = porcentagem da contração da uniaxial para a isostática; %B = porcentagem da contração da isostática para a sinterização; %C = porcentagem da contração da uniaxial para a sinterização.

As amostras portanto, apresentaram um comprimento médio final de 41,4925 mm.

### 3.1.3 Ensaio de flexão por 4 pontos à quente e à frio:

Conforme a norma ASTM C1161, os dispositivos para ensaio de flexão por 4 pontos devem ter 40 mm de vão entre os roletes. As amostras apresentaram um comprimento final médio de 41,4925 devido a grande retração linear. Este comprimento impossibilitou os ensaios de flexão.

Foi necessário uma nova compactação dos pós cerâmicos em uma matriz maior, no entanto o laboratório de cerâmica da Divisão de materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço (AMR-IAE) não dispunha de uma matriz que fornecesse ao material um comprimento final satisfatório.

Com base nos cálculos de retração linear da cerâmica processada, uma nova matriz de aço inoxidável foi projetada para o laboratório. A nova matriz possui dimensões de 60mm x 5mm.

Um material com contração linear de aproximadamente 21% compactado nessa nova matriz, apresentará um comprimento final médio de 47,4 mm e estará totalmente dentro dos padrões para a realização de um ensaio de flexão por 4 pontos.

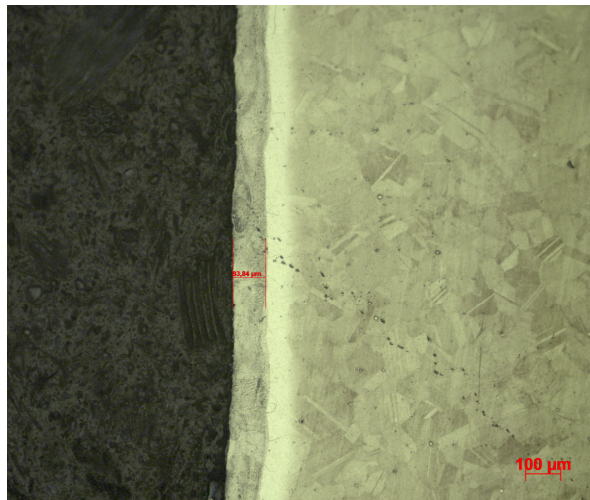
### 3.2 Pré deposição e tramento a laser de CO<sub>2</sub> de NiCrAlY sobre ligas de INCONEL 713:

Recobriu-se as amostra de INCONEL com a liga de NiCrAlY diluída em álcool etílico PA e carboximetilcelulose (CMC). Incidiu-se o laser sobre as amostras pré-depositadas com diferentes parâmetros como velocidade, resolução e potência do feixe de laser.

Foi feito uma análise da influência da velocidade do laser na deposição. Para isso manteve-se constante parâmetros de potência igual à 100% W e de resolução igual à 500 ppp.

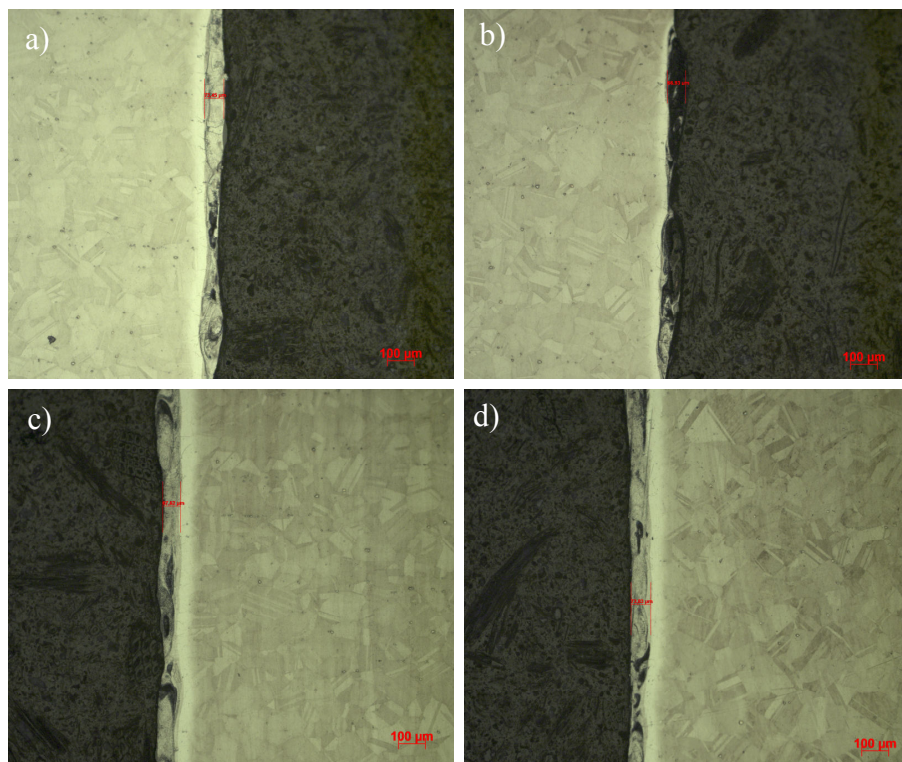
A figura 3 representa a micrografia de uma camada de NiCrAlY depositada com velocidade gual a 80 mm/s sobre a liga de INCONEL 713. O resultado do recobrimento foi uma camada homogênea, sem trincas, com espessura de 93,84 µm.





**Figura 3** – Micrografia da camada de NiCrAlY irradiada com parâmetro de velocidade 80 mm/s. Aumento de 100x.

Outros parâmetros de velocidade foram variados, a deposição com velocidades muito baixas ou muito altas não favorecem a homogeneidade e a qualidade da superfície depositada. A figura 4 mostra a micrografia com aumento de 100x, da deposição quando submetido a diferentes velocidades.



**Figura 4** – a) Velocidade de laser 40 mm/s; b) Velocidade de laser 60 mm/s; c) Velocidade de laser 100 mm/s; d) Velocidade de laser 120 mm/s.



Quando a deposição foi feita com velocidades diferentes de 80 mm/s, os resultados foram superfícies irregulares, com espessuras diferentes ao longo do recobrimento.

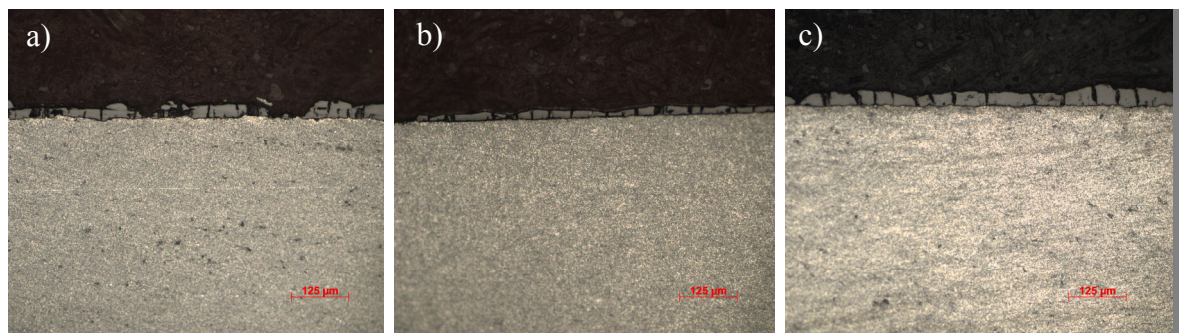
### 3.3 Deposição da camada cerâmica:

Em um ensaio inicial para determinação dos parâmetros de deposição da camada cerâmica por laser de CO<sub>2</sub>. Realizou-se a deposição de uma cerâmica comercial de zircônia parcialmente estabilizada com 8% de ítria sobre uma liga de alumínio com espessura de 3mm.

#### 3.3.2 Caracterização da deposição da cerâmica na liga de alumínio por meio de técnicas a laser.

Nesta etapa analisou-se diferentes parâmetros de laser, para a deposição da cerâmica sobre a liga de alumínio. A cerâmica foi sedimentada sobre a placa de alumínio como nas etapas anteriores de deposição do NiCrAlY. Variou-se então parâmetros de laser como velocidade do feixe, resolução e potência.

A figura 5 representa a camada de deposição de cerâmica sobre a liga de alumínio.



**Figura 5 – a)** Superfície de deposição da Zircônia parcialmente estabilizada com 8% de ítria sobre a liga de alumínio com potência 100% W, resolução 500 ppp e velocidade 100 mm/s ; **b)** Deposição com resolução 250 ppp, potência 40% W e vel. 100 mm/s; **c)** Deposição com resolução 250 ppp e velocidade 2000 mm/s e potência 100% W.

Utilizando como parâmetros de deposição de velocidade 100 mm/s, resolução 250 ppp e potência de laser 40% W, figura 5-a), obteve-se uma deposição com destacamentos, superfície com baixa espessura e a formação de muitas trincas. A deposição com alta velocidade, figura 5-c), proporcionou uma deposição mais homogênea, mas ainda com muitas trincas.

## 4. Conclusões

Houve a caracterização e análise de algumas propriedades das amostras cerâmicas de zircônia estabilizada com porcentagens equimolares de ítria e nióbia. De acordo com os dados obtidos na literatura as amostras correspondem aos requisitos necessários para utilização em TBC's. A segunda etapa do trabalho consistiu em consolidar a técnica de deposição de revestimentos por técnicas a laser, correlacionando-se os principais parâmetros envolvidos no processo. Esta etapa foi desenvolvida no Instituto de Estudos Avançados (IEAv). Observou-se que os

parâmetros de laser, como velocidade, potência e resolução tem uma influência muito grande sobre a deposição dos materiais estudados. Com base nas análises feitas foi possível determinar os parâmetros de deposição de NiCrAlY sobre uma liga de INCONEL 713, observou-se que a melhor deposição ocorreu quando utilizado um feixe de laser com potência 100% W, resolução 500 ppp e velocidade de 80 mm/s. Ao analisar a superfície de deposição de cerâmica comercial sobre ligas de alumínio foi observada a formação de muitas trincas e a não homogeneidade do revestimento, portanto, os parâmetros de deposição precisam ser determinados com maior precisão. A análise e o estudo da deposição sobre ligas de alumínio nos permitirá compreender melhor a interação da cerâmica com o TGO formado na superfície da liga, semelhante ao que ocorre na superfície do NiCrAlY. Em etapas futuras poderá ser analisado a microestrutura por meio de outras técnicas como MEV/EDS por mapa para verificar os constituintes das camadas de deposição, traçar e estudar rampas de aquecimento para obtenção de TGO por meio de fornos a vácuo e por técnicas a laser, e enfim estudar o comportamento da cerâmica de zircônia com aditivos equimolares de ítria e nióbia na obtenção de TBC's por meio de técnicas a laser.

### Referências

1. S.H. Teoh. Fatigue of biomaterials: a review. *Int. J. Fatigue* 22 (2000) 825.
2. Y. Nakayama, T. Yamamura, Y. Kotoura, M. Oka. In vivo measurement of anodic polarization of orthopaedic implant alloys: comparative study of in vivo and in vitro experiments. *Biomaterials* 10 (1989) 420.
3. J. P. Olivera, J.F. Duarte. Revestimentos cerâmicos utilizados como barreira térmica. Departamento de Ciência dos Materiais, Universidade de Lisboa
4. Stevens, R., *An introduction to zirconia: Zirconia and zirconia ceramics*. 2nd Ed Twickenham: Magnesium elektrum, 1986, (Magnesium Elektron Publications, n113).
5. ALMEIDA, D. S. de. Estudo de revestimentos cerâmicos sobre substrato metálico, obtidos por deposição física de vapores por feixe de elétrons para aplicação como barreira térmica. Tese de doutorado (175 p.) INPE – São José dos Campos, SP. 2005.
6. K.N. Lee. Protective coatings for gas turbines. In: *Gas Turbine Handbook*, U.S. Department of Energy, 2006.
7. AHMADI-PIDANI, R. et al. Laser surface modification of plasma sprayed CYSZ thermal barrier coatings. *Ceramics International* 39 (2013) 2473-2480.



8. R.A. Ganeev; Low-power laser hardening of steels *Journal of Materials Processing Technology* 121 (2002) 414-419.
9. J. Senthil Selvan, K. Subramanian, A.K. Nath, Effect of laser surface hardening on En (AISI 5135) steel, *Journal of Materials Processing Technology* V.91, p. 29-36, 1999.
10. J.F. Ready, D.F. Farson; *LIA Handbook of Laser Materials Processing*; Laser Institute of America; Magnolia Publishing, Inc, p.240, USA, 2001.
11. Assis, J. M. K. Estudo comparativo de compósitos alumina-zircônia tetragonal e de cerâmicas de alumina aditivada com nióbia para aplicações estruturais. 2007. 113f. Dissertação (Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensore) - INPE, 2007, São José dos Campos.
12. ASTM: C20-00 Standard Test methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity (2005).