

Relatório Final

Título do projeto de pesquisa: Obtenção e caracterização de composições do sistema Zircônia com adição equimolar de yttria e niobia depositadas por laser e por plasma

Bolsista: André Martins de Mello

Orientador(a): Francisco Piorino Neto

Período a que se refere o relatório: Agosto de 2014 a Julho de 2015

Resumo

A Zircônia é amplamente utilizada em aplicações médicas e como barreiras térmicas por ser biocompatível e pela sua alta resistência mecânica e tenacidade à fratura quando estabilizadas com Ítria, possibilitando a obtenção de uma fase ferroelástica a partir da fase tetragonal. Porém, sua composição utilizada comercialmente, a 7 YSZ, possui limitações quanto a temperatura de trabalho atingindo um bom desempenho abaixo dos 1250 °C pela sua suscetibilidade a corrosão a quente. Visando melhorar as propriedades apresentadas pela 7 YSZ diversas composições vem sendo estudadas, como a codopagem com titânia, gadolína, escândia, itérbia e tantaloato de ítrio, ou seja, adição equimolar de tântala e ítria. A codopagem com nióbia também vem sendo estudada pela similaridade entre esta e a tântala, por possuírem mesma valência, ambas podem substituir a Zr^{4+} na estrutura da Zircônia suprimindo a vacância de oxigênios pela compensação de cargas. Seus raios atômicos são praticamente idênticos e a massa do Nióbio é próxima a do Zircônio, enquanto a massa do Tântalo é quase o dobro. Porém, não existe um diagrama de fases do sistema Zircônia - Ítria - Nióbia para que haja um maior desenvolvimento desse material. Este trabalho tem como objetivo a estabilização da fase tetragonal da Zircônia pela codopagem com Ítria e Nióbia uma vez que a Nióbia possui propriedades próximas da Tântala e tem a mesma origem mineralógica. Com base em estudos anteriores, três composições de Zircônia com adição equimolar de Ítria e Nióbia foram escolhidas para o trabalho, 14,5%, 16% e 17,5%, dentre as quais as composições de 14,5% e 17,5% apresentaram os melhores resultados para a aplicação visada.

1. Introdução

Nas últimas décadas diversos esforços foram realizados para o desenvolvimento de novos materiais visando aplicação como barreiras térmicas (TBCs) pois os materiais já conhecidos não satisfaziam mais as necessidades da indústria moderna. Os TBCs são normalmente materiais avançados que são aplicados sobre superfícies metálicas que serão expostas a altas temperaturas, devendo apresentar baixa condutividade térmica e alta tenacidade para que a proteção seja eficiente.

A Zircônia começou a chamar a atenção nesse cenário por volta de 1975, quando Garvie obteve um significativo aumento em suas propriedades mecânicas através da transformação martensítica obtida pela estabilização da fase tetragonal em temperaturas ambientes por meio da dopagem com óxido de cálcio. Assim, diversas pesquisas tiveram seu início com o intuito de conhecer melhor as propriedades mecânicas, estruturas da cela, ligações químicas e os mecanismos de estabilização da fase tetragonal visando a obtenção de materiais que supram as necessidades da indústria moderna.

Atualmente, diversos agentes dopantes são conhecidos como estabilizantes da fase tetragonal. Dentre eles os mais utilizados são os óxidos de cálcio, de magnésio, de ítrio e de cério, cada qual apresentando variações nas propriedades obtidas e limitando suas aplicações. A zircônia estabilizada por ítria, por exemplo, apresenta alta dureza, resistência a flexão e é amplamente utilizada por manter sua tenacidade a fratura em altas temperaturas, enquanto a estabilizada com Céria apresenta maior tenacidade a fratura em temperaturas ambientes [1].

As cerâmicas de zircônia são amplamente utilizadas na obtenção de barreiras térmicas pela sua baixa condutividade térmica, elevada tenacidade, resistência ao choque térmico, resistência à ambientes corrosivos e erosivos e pelo seu alto coeficiente de expansão térmica, proporcionando grande compatibilidade com substratos metálicos [2][3]. Utilizada como revestimento a zircônia ainda confere resistência a fadiga térmica e fluência [4].

A composição que apresenta melhores propriedades para essa aplicação é a 7 YSZ, com $7,6 \pm 1\%$ mol $YO_{1,5}$, que além das propriedades citadas anteriormente também possui estabilidade

termoquímica em ambientes de combustão úmida e tolerância a deformação oriunda de sua elevada tenacidade a fratura, tudo isso combinado a uma estrutura certa de micro trincas e porosidade melhorando assim sua resistência ao choque térmico [5].

Devido às limitações da 7 YSZ, outras cerâmicas de zircônia vem sendo estudadas como as dopadas com ítria e titânia, ou codopadas com Y_2O_3 e TiO_2 , pois apresentam maior tenacidade a fratura e um aumento substancial na estabilidade das fases que lhe conferem melhor tolerância a deformação, aumentando assim a vida útil da barreira térmica, porém ainda não existe um acervo contundente de dados referentes a sua condutividade térmica.

Em um estudo comparativo, a zircônia codopada com Y_2O_3 e Ta_2O_5 sinterizada em temperaturas até 1500 °C apresentou um aumento na presença das fases tetragonais e na estabilidade da transformação tetragonal/monoclínica aumentando assim a resistência a corrosão e apresentando tenacidade compatível com a 7 YSZ [6].

O Nióbio e o Tântalo apresentam propriedades como raio atômico e valência livre muito próximas e são encontrados no mesmo minério, isso somado ao fato de que os defeitos gerados são praticamente iguais motivou a realização de estudos para a constituição de um diagrama de fases do sistema $ZrO_2-YO_{1,5}-NbO_{2,5}$ bem como um estudo para conhecer melhor as propriedades desta cerâmica [7].

Este trabalho tem como objetivo a obtenção de três composições de zircônia codopadas com ítria e nióbia com adições equimolares de 14,5%, 16% e 17,5%, a conformação de corpos de prova por prensagem uniaxial e isostática, e sinterização visando o mapear as propriedades do sistema $ZrO_2-YO_{1,5}-NbO_{2,5}$ para aplicação em deposições a laser ou por plasma e estudo de suas propriedades.

2. Material e métodos

2.1. Obtenção dos pós

Visando a obtenção das composições a serem estudadas utilizou-se óxido de ítrio (Y_2O_3), óxido de nióbio (Nb_2O_5) e óxido monoclinico de zircônio ($m-ZrO_2$) provenientes da American Elements com granulometria D_{50} , grãos menores que $50 \mu m$ e pureza de 99,9% para a mistura.

Os valores de densidade oferecidos pelo fornecedor estão listados na Tabela 1.

Tabela 1 – Densidades fornecidas pela American Elements.

	$m-ZrO_2$	Y_2O_3	Nb_2O_5
Densidade (g/cm^3)	5,89	5,01	4,47

Os pós fornecidos foram misturados nas proporções molares segundo a Tabela 2 e nas proporções mássicas na Tabela 3.

Tabela 2 – Proporção molar das misturas.

Sistema	$m-ZrO_2$ (%)	Y_2O_3 (%)	Nb_2O_5 (%)
14,5%	71	14,5	14,5
16%	68	16	16
17,5%	65	17,5	17,5

Tabela 3 – Proporção mássica das misturas.

Sistema	$m-ZrO_2$ (%)	Y_2O_3 (%)	Nb_2O_5 (%)
14,5%	71	15,6	13,4
16%	68	17,3	14,7
17,5%	65	18,9	16,1

Após a pesagem, os pós resultantes foram levados ao moinho planetário em um recipiente de polietileno contendo a mistura, água destilada e o dispersante Disperlam LP/6 pelo período de

uma hora. Ao término da moagem as misturas foi seca em uma estufa a 80° C, onde permaneceram por 24 horas. Após a secagem, as misturas foram maceradas e passadas em uma peneira ABNT N° 42, para a homogeneização granulométrica, e foram calcinadas a temperatura de 1000° C. Esse processo foi repetido 3 vezes para todas as misturas visando a obtenção da mistura mais pura e homogênea possível.

2.3. Conformação dos corpos de prova

2.3.1 Monolitos de Zircônia

Foram obtidas 10 barras de cada composição, totalizando 30 amostras disponíveis para as etapas subsequentes. Os processos de conformação utilizados foram a prensagem uniaxial com a prensa Carver Laboratory Press a uma pressão de 40 MPa em uma matriz de camisa flutuante com dimensões de 55 mm x 4 mm e a prensagem isostática a óleo a uma pressão de 300 MPa.

A sinterização das amostras foi realizada à temperatura de 1550°C com taxa de aquecimento de 10°C/min até a temperatura de 1100°C e de 5°C/min até a temperatura final e a 1650°C com os mesmos parâmetros, com o objetivo de observar as diferenças geradas por essa mudança. As amostras foram mantidas no patamar pelo período de 1 hora para a consolidação da sinterização.

2.3.2. Deposição de Zircônia em substrato metálico.

Visando a aplicação do material como TBC foi realizada a deposição do mesmo em um substrato de INCONEL 718 utilizando-se MCrAlY como material de interfase, já que a deposição direta é inviabilizada pela baixa aderência da cerâmica no substrato. Para isso, amostras circulares de INCONEL 718 com 25 mm de diâmetro receberam uma fina camada de pó esférico MCrAlY via sedimentação e foram levadas à um laser de CO₂ programado para operar em forma circular preenchida com velocidade de 90 mm/s, resolução de 500 dpi e potência de 25% para que assim o material sedimentado fundisse e permanecesse aderido ao substrato.

Nove amostras foram obtidas através deste processo, as quais foram separadas em três grupos homogêneos para o seguimento do experimento. Dois grupos foram imediatamente

recobertos por uma camada de aproximadamente 350 μm de Zircônia, uma amostra de cada grupo para cada mistura, e levado ao laser com potência de 100%, velocidade de 500 mm/s e 500 dpi de resolução. A modificação dos parâmetros foi realizado pois no caso do MCrAlY o laser realizada a fusão do material a ser depositado, enquanto no caso da zircônia o objetivo é a sinterização.

2.4 Análises realizadas

2.4.1. Monolitos de Zircônia

Para caracterização da cerâmica obtida após sinterização foram medidas a massa específica e porosidade aparente utilizando o método baseado no princípio de Arquimedes. Os cálculos de massa específica, massa específica real e porosidade aparente foram utilizadas as respectivas equações 2.1 e 2.2 e 2.3.

$$\rho = \frac{M_s}{M_u - M_i} \times \rho_L \quad (2.1)$$

$$\rho = \frac{\%m1}{\rho1} + \frac{\%m1}{\rho1} + \frac{\%m3}{\rho3} \quad (2.2)$$

$$Pa = \frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} \times \rho_L \quad (2.3)$$

As massas teóricas resultantes da equação 2.2 estão dispostas na tabela 3 logo abaixo.

Tabela 3: Densidade teórica das composições.

	14,5%	16%	17,5%
Densidade teórica	5,392	5,375	5,335

Foram realizadas análises de dureza por ensaios de microdureza Vickers, utilizando carga de 500gf. Para possibilitar a realização das medidas as amostras foram embutidas em baquelite submetidas a preparação materialográfica em lixa de diamante 200 e 1200 da marca Struers e pasta de polimento de diamante de 6 e 3 μm .

Para os ensaios de flexão, foi escolhido a configuração em 4 pontos por permitir uma exposição de um maior volume do material no momento fletor máximo para as três composições estudadas com temperatura de sinterização de 1550°C. O ensaio foi realizado a temperatura ambiente e a tensão de ruptura calculada equação 2.3.

$$\sigma = 3P \times \frac{S_1 - S_2}{2h^2B} \quad (2.3)$$

Onde:

σ = tensão de ruptura (MPa)

S_1 = vão maior (0,027 m)

P = carga aplicada (N)

S_2 = vão menor (0,009 m)

B = espessura do corpo de prova (m)

h = altura do corpo de prova (m)

2.4.2 Amostras depositadas a laser

Nas amostras depositadas a laser foram realizados tratamentos térmicos a 800°C durante 4 horas em forno de alto vácuo e a 800°C em forno comum por 30, 60 e 120 minutos. A quantificação dos componentes por difração de raio x e fluorescência de raio x, com o objetivo de identificar o crescimento de grãos de óxido de alumínio ocorrido durante o tratamento térmico (TGO).

3. Resultados

Amostras sinterizadas a 1550°C e 1650°C tiveram sua densidade aparente, porosidade e absorção de água calculadas pelo método de Arquimedes. Os resultados estão apresentados na **Tabela 4**.

Tabela 4 – Massa específica e Porosidade Aparente

T(°C)	Porosidade Aparente (%)			Massa específica aparente (g/cm ³)			Massa específica Relativa (%)		
	14,5%	16%	17,5%	14,5%	16%	17,5%	14,5%	16%	17,5%
1550	1,827	2,411	5,241	5,389	5,241	5,319	99,9	97,5	99,7
1650	6,507	16,621	4,990	5,086	4,990	5,088	94,3	92,8	95,3

A análise dos resultados permite afirmar que a sinterização a 1550°C é mais eficiente para todas as composições estudadas já que a mesma apresentou os menores valores de porosidade aparente e massa específica próxima a da encontrada na literatura.

A **Tabela 5** apresenta a dureza média apresentada pelas amostras das três composições nas duas condições de sinterização.

Tabela 5: Dureza média das misturas (HV)

T(°C)	14,5%	16%	17,5%
1550	1156,342	1113,985	1125,453
1650	1124,867	1099,355	1102,594

Na **Tabela 6** são apresentados os resultados obtidos no teste de flexão em 4 pontos realizado.

Tabela 6: Ensaio de flexão em 4 pontos

	14,5%	16%	17,5%
σ (MPa)	142,6	127,7	134,1

Nos resultados mostrados pela tabela é observado novamente um melhor desempenho nas composições de 14,5% e 16% com a primeira apresentando melhores dados.

As tabelas 6, 7 e 8 apresentam as concentrações dos componentes encontrados nas amostras de aço depositadas com MCrAlY sem tratamento e com os tratamentos que obtiveram melhores resultados.

Tabela 6: Fluorescência de Raio X em amostra não tratada

	Nome do composto	Concentração (%)
1	Ni	40,06
2	Al	22,79
3	Cr	18,82
4	Fe	7,2
5	Y	7,19
6	Nb	1,65
7	Mo	1,37
8	Ti	0,62
9	Co	0,22
10	Si	0,07

Tabela 7: Fluorescência de raio x amostra tratada em alto vácuo

	Nome do composto	Conc. (%)
1	Ni	31,98
2	Al	31,49
3	Cr	18,14
4	Y	6,76
5	Fe	5,79
6	Nb	2,85
7	Mo	2,14
8	Ti	0,85

Tabela 8: Fluorescência de raio x 120 minutos a 800°C

	Nome do composto	Conc. (%)
1	Ni	31,19
2	Al	30,42
3	Cr	18,35
4	Y	8,15
5	Fe	8,05
6	Nb	2,26
7	Mo	1,18
8	Ti	0,41

É observado o crescimento da porcentagem de alumínio e o decréscimo da porcentagem de Níquel presentes na superfície da amostra. Isso se dá pelo afloramento do óxido de alumínio em forma de grãos, objetivo do tratamento térmico realizado. Pode-se dizer que o tratamento realizado em alto vácuo por 240 minutos é comparável ao tratamento em forno comum por 120 minutos nessa mesma temperatura, sendo esse mais econômico e viável.

4. Conclusões

A densidade das amostras atingiu aproximadamente os mesmos percentuais da densidade teórica para amostras sinterizadas em ambas as temperaturas mas apresenta valores mais altos no processo realizado a 1550°C. Analisando em conjunto os dados obtidos de porosidade aparente dos corpos pode-se concluir que a sinterização é mais eficiente a essa temperatura.

Com relação aos ensaios mecânicos as amostras de Composição I e Composição III apresentaram maior dureza resistência mecânica quando comparadas a Composição II, sendo a primeira a que apresenta melhores valores para os mesmos. Nesta composição e sinterizadas a 1550°C as amostras apresentaram uma maior densificação e menor porosidade aparente, o que proporciona maior dureza e resistência mecânica.

Assim, para o fim de deposição em substrato para aplicações como TBCs se conclui que a composição com 14,5% de dopantes apresenta melhores resultados levando em consideração seus valores de dureza e resistência mecânica, resultados esses explicados por uma maior estabilização da fase tetragonal da zircônia.

Quanto ao tratamento térmico, conclui-se que a utilização de um forno comum a 800°C por um tempo de 120 minutos apresenta resultados semelhantes ao realizado em auto vácuo quando se leva em consideração a variação na composição da amostra. Deve-se agora realizar demais testes para o material com o intuito de avaliar o tamanho e a qualidade dos grãos gerados.

Referências

- [1] TODD, R. I.; SARAN, M. P. S. Transformation toughening. In: POWERS, M.T. (Ed.) et al. **Materials processing handbook**. Boca Raton: CRC Press, 2007. cap. 20, p. 1-20.
- [2] GRANT, P. Thermal barrier coatings. In: CANTOR, B.; GRANT, P.; ASSENDER, H. **Aerospace Materials**. Bristol: Taylor & Francis, 2001. cap. 22. (Series in materials science and engineering); EVANS, A. G.; CLARKE, D. R.; LEVI, C. G. **The influence of oxides on**



the performance of advanced gas turbines. Journal of the European Ceramic Society, v. 28, n. 7, p. 1405-1419, 2008.

[3] ALMEIDA, D. S. **Estudo de revestimentos cerâmicos sobre substrato metálico, obtidos por deposição física de vapores por feixe de elétrons para aplicação como barreira térmica**. 2005. 177 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais) - INPE - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2005.

[4] MEIER, S. M.; GUPTA, D. K.; SHEFFLER, K. D. **Ceramic thermal barrier coatings for commercial gas turbine engines. Journal of Metals**, v. 43, n. 3, p. 50-53, Mar. 1991.

[5] PITEK, F. M.; LEVI, C. G. **Opportunities for TBCs in the ZrO₂-YO_{1,5}-TaO_{2,5} system. Surface & Coatings Technology**, v. 201, n. 12, p. 6044-6050, Mar. 2007.

[6] CLARKE, D. R.; LEVI, C. G. Materials design for the next generation thermal barrier coatings. **Annual Review Materials Research**, v. 33, p. 383-417, 2003.

[7] IRVINE, J. T. S. et al. Development of novel anodes for solid oxide fuel cells. *Catalysis Today*, v. 38, n. 4, p. 467-472, Nov. 1997; LEE, D.Y.; KIM, D.J.; CHO, D.-H. **Low-temperature phase stability and mechanical properties of Y₂O₃- and Nb₂O₅ co-doped tetragonal zirconia polycrystal ceramics. Journal of Material Science Letters**, v. 17, n. 3, p. 185- 187, 1998.