

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais  
PPGEM

**Fadiga Térmica de Materiais Cerâmicos Aspergidos por  
*Plasma Spray* com Função de Barreira Térmica**

Daniela Lupinacci Villanova

Dissertação para obtenção do título de Mestre  
em Engenharia

Porto Alegre  
1999

ESCOLA DE ENGENHARIA  
- BIBLIOTECA

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais  
PPGEM

**Fadiga Térmica de Materiais Cerâmicos Aspergidos por  
*Plasma Spray* com Função de Barreira Térmica**

Daniela Lupinacci Villanova  
Engenheira Mecânica

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia

Área de Concentração: Ciências dos Materiais

Porto Alegre  
1999

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração Ciências dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Prof. Dr. Afonso Reguly

Augusto Kunrath, Ph.D.

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker  
Coordenador do PPGEM

Dedico este trabalho a meus  
pais pelo constante apoio.

## AGRADECIMENTOS

Ao *CNPq*, pela bolsa de estudo, possibilitando a elaboração deste trabalho.

Ao professor orientador *Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann*, pela oportunidade de realização deste trabalho e dedicação na sua orientação.

Ao *M. Sc. Túlio Pinaud Madruga*, por compartilhar seus conhecimentos.

Aos bolsistas de iniciação científica *Antônio Takimi e Márcio Dias Lima*, pela valiosa colaboração durante a preparação das amostras.

Ainda ao bolsista *Antônio Takimi*, pelo auxílio vital ao recolocar em funcionamento o equipamento de fadiga térmica e também pelo material cedido.

Aos bolsistas de iniciação científica *Hugo Rocha Alves e Cassiano Scapinelli*, no auxílio da preparação das amostras para análises finais.

Aos colegas e amigos mestrandos e doutorandos do LACER, pela amizade e companheirismo durante este período, especialmente ao “clube da Luluzinha: *Eng. Juliane Vicenzi, M. Sc. Margarete Gonçalves da Fonseca, M. Sc. Cláudia Regina Konzen, M. Sc. Ângela Arnt, Eng. Suyan Rambor, M. Sc. Tânia Baseggio e Eng. Paula Pinheiro Machado*”.

Ao meu irmão, o *M. Sc. Rodrigo Lupinacci Villanova*, pelas trocas de informações, e principalmente pelos ensinamentos em “computação”.

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	VIII
LISTA DE TABELAS.....	X
LISTA DE SÍMBOLOS.....	XI
RESUMO.....	XII
ABSTRACT.....	XIII
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	2
2.1. <i>Aspersão Térmica</i> .....	2
2.1.1. <i>Aspersão térmica por plasma</i> .....	2
2.1.2. <i>Parâmetros do processo</i> .....	4
2.2. <i>Revestimentos de Barreira Térmica</i> .....	8
2.2.1. <i>Formação e Microestrutura dos Revestimentos Termicamente Aspergidos</i> .....	9
2.2.2. <i>Propriedades dos Revestimentos</i> .....	12
2.3. <i>Fadiga</i> .....	13
2.3.1. <i>Fadiga Térmica</i> .....	15
2.4. <i>Análise de Tensões</i> .....	16
2.4.1. <i>Tensões resultantes do processo de aspersão térmica</i> .....	16
2.4.2. <i>Tensões decorrentes de operações em serviço</i> .....	20
2.5. <i>Mecanismos de Falha</i> .....	22
2.6. <i>Propriedades da Zircônia e Alumina</i> .....	23
2.6.1. <i>Zircônia</i> .....	23
2.6.2. <i>Alumina</i> .....	25
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	27
3.1. <i>Materiais</i> .....	27
3.1.1. <i>Substrato</i> .....	27
3.1.2. <i>Camada de Ligação</i> .....	27
3.1.3. <i>Revestimento Cerâmico</i> .....	28
3.2. <i>Procedimento</i> .....	29
3.2.1. <i>Fabricação dos Revestimentos</i> .....	29
3.2.2. <i>O Equipamento de Aspersão Térmica</i> .....	30
3.2.3. <i>O Dispositivo de Fadiga Térmica</i> .....	32
3.2.4. <i>O Ensaio de Fadiga Térmica</i> .....	33
3.2.5. <i>Avaliação das Amostras</i> .....	34

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	36
4.1. Comportamento dos revestimentos frente à fadiga térmica .....	36
4.2. Análise de tensões .....	40
4.3. Análise microestrutural .....	42
4.4. Transformações de fases .....	50
5. CONCLUSÃO.....	58
SUGESTÕES .....	60
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	61

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2. 1: Obtenção dos revestimentos de barreira térmica pelo processo de aspersão a plasma.....	3
FIGURA 2. 2: Influência dos parâmetros de aspersão térmica por chama plásmica na eficiência de deposição dos revestimentos cerâmicos.....	6
FIGURA 2. 3: Efeito sombra ocorrido na formação dos revestimentos para ângulos de aspersão menores do que 45°.....	7
FIGURA 2. 4: Seção transversal de um revestimento termicamente aspergido.....	11
FIGURA 2. 5: Amplitude de tensão em função do número de ciclos.....	14
FIGURA 2. 6: Perfil de temperatura através do revestimento e substrato durante o processo de aspersão.....	17
FIGURA 2. 7: Distribuição de tensões em uma amostra revestida após a aspersão.....	18
FIGURA 2. 8: Origem das tensões de têmpera.....	18
FIGURA 2. 9: Distribuição de temperatura e tensão para um corpo brusquemente resfriado.....	21
FIGURA 2. 10: Diagrama de fase do sistema $ZrO_2-Y_2O_3$ .....	24
FIGURA 3. 1: Representação esquemática de uma instalação e equipamento de deposição de revestimentos pela técnica de aspersão a plasma.....	31
FIGURA 3. 2: Desenho esquemático do equipamento pneumático utilizado nos ensaios de fadiga térmica.....	33
FIGURA 4. 1: Comportamento dos revestimentos cerâmicos em função da severidade do choque térmico e em função do número de ciclos térmicos.....	37
FIGURA 4. 2: Extrapolação das curvas representativas do comportamento dos revestimentos cerâmicos em função da severidade do choque térmico.....	38
FIGURA 4. 3: Degradação da resistência mecânica em corpos sinterizados de alumina para o aumento da severidade do choque térmico em água.....	39
FIGURA 4. 4: Gráfico comparativo das tensões térmicas envolvidas para um gradiente de temperatura $DT$ para os revestimentos cerâmicos submetidos à fadiga térmica.....	40
FIGURA 4. 5: Tipo de empenamento que as amostras de zircônia-íttria sofreram durante o ensaio de fadiga térmica.....	41
FIGURA 4. 6: Natureza das tensões presentes nos revestimentos de barreira térmica.....	42

FIGURA 4. 7: Microscopia eletrônica de varredura do revestimento de zircônia-ítria como aspergido.....	43
FIGURA 4. 8: Microscopia eletrônica de varredura dos revestimentos de zircônia-ítria ensaiados a 900°C.....	44
FIGURA 4. 9: Microscopia eletrônica de varredura dos revestimentos de zircônia-ítria ensaiados a 800°C.....	45
FIGURA 4. 10: Microscopia eletrônica de varredura dos revestimentos de zircônia-ítria ensaiados a 700°C.....	45
FIGURA 4. 11: Revestimento de zircônia-ítria ensaiados a 1000°C.....	46
FIGURA 4. 12: Microscopia eletrônica de varredura dos revestimentos de alumina como aspergido.....	47
FIGURA 4. 13: Microscopia eletrônica de varredura dos revestimentos de alumina ensaiados a 900°C.....	48
FIGURA 4. 14: Microscopia eletrônica de varredura dos revestimentos de alumina ensaiados a 800°C.....	48
FIGURA 4. 15: Microscopia eletrônica de varredura dos revestimentos de alumina ensaiados a 700°C.....	49
FIGURA 4. 16: Revestimentos de alumina ensaiados a 1000°C.....	49
FIGURA 4. 17: Difratoograma do pó comercial de zircônia-ítria.....	51
FIGURA 4. 18: Difratoograma dos revestimentos de zircônia-ítria como aspergido e dos revestimentos submetidos à fadiga térmica nas temperaturas de 1000°C, 900°C, 800°C e 700°C.....	52
FIGURA 4. 19: Difratoograma do pó comercial de alumina utilizado na fabricação dos revestimentos de barreira térmica.....	53
FIGURA 4. 20: Difratoograma dos revestimentos de alumina como aspergido e dos revestimentos submetidos à fadiga térmica nas temperaturas de 1000°C, 900°C, 800°C e 700°C.....	53
FIGURA 4. 21: Difratoograma da interface camada de ligação/revestimento de zircônia-ítria das amostras submetidas à fadiga térmica nas temperaturas de 1000°C, 900°C, 800°C e 700°C.....	55
FIGURA 4. 22: Difratoograma da interface camada de ligação/revestimento de alumina das amostras submetidas à fadiga térmica nas temperaturas de 1000°C, 900°C, 800°C e 700°C.....	56

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3. 1: Composição química do substrato.....	27
Tabela 3. 2: Propriedades físicas do substrato .....	27
Tabela 3. 3: Composição química da liga Ni-Cr, empregada como camada de ligação na fabricação dos revestimentos cerâmicos .....	27
Tabela 3. 4: Propriedades físicas da liga Ni-Cr, empregada como camada de ligação na fabricação dos revestimentos cerâmicos.....	28
Tabela 3. 5: Composição química da zircônia-ítria e alumina.....	28
Tabela 3. 6: Propriedades físicas da zircônia-ítria e alumina, empregadas na fabricação de barreiras térmicas .....	29
Tabela 3. 7: Parâmetros de deposição dos materiais empregados.....	30
Tabela 4. 1: Medida da deflexão das amostras de zircônia-ítria. ....	41
Tabela 4. 2: Porosidade aparente nos revestimentos como aspergidos de zircônia-ítria e alumina, determinado pelo método de Arquimedes. ....	50
Tabela 4. 3: Fases presentes no pó comercial de zircônia-ítria utilizado na fabricação dos revestimentos de barreira térmica. ....	51
Tabela 4. 4: Fases presentes no revestimento de zircônia-ítria como aspergido e nos revestimentos submetidos à fadiga térmica nas temperaturas de 1000°C, 900°C, 800°C e 700°C. ....	52
Tabela 4. 5: Fases presentes no pó comercial de alumina utilizado na fabricação dos revestimentos de barreira térmica. ....	54
Tabela 4. 6: Fases presentes nos revestimentos de alumina como aspergidos e nos revestimentos submetidos à fadiga térmica. ....	55
Tabela 4. 7: Fases presentes na interface camada de ligação/revestimento de zircônia-ítria para as amostras submetidas à fadiga térmica em 1000°C, 900°C, 800°C e 700°C.....	56
Tabela 4. 8: Fases presentes na interface camada de ligação/revestimento de alumina para as amostras submetidas à fadiga térmica em 1000°C, 900°C, 800°C e 700°C .....	56

## LISTA DE SÍMBOLOS

K - temperatura em Kelvin

°C - temperatura em graus Celsius

N - número de ciclos em uma curva de fadiga

S - amplitude de tensão em uma curva de fadiga

$N_f$  - expectativa de vida de um componente submetido à fadiga

$N_i$  - número de ciclos para a iniciação da trinca

$N_p$  - número de ciclos para a propagação da trinca

$\sigma$  - magnitude das tensões térmicas

$\alpha$  - coeficiente de expansão térmica linear

E - módulo de elasticidade

$\Delta T$  - gradiente de temperatura

$\nu$  - coeficiente de Poisson

## RESUMO

Neste trabalho, estudou-se o comportamento de revestimentos cerâmicos aplicados por *plasma spray* com função de barreira térmica quando submetidos à ciclagem térmica. Foram empregados revestimentos de zircônia estabilizada com 8% em peso de ítria e, para efeito de comparação, revestimentos de alumina.

Os materiais cerâmicos foram depositados sobre uma liga metálica de Ni-Cr, previamente depositada sobre um aço baixo carbono. Lotes de amostras destes sistemas foram submetidos a aquecimentos de 15 min nas temperaturas de 1000°C, 900°C, 800°C e 700°C, sendo em seguida resfriados até a temperatura de 100°C em 5 min, ou seja, sofreram gradientes térmicos de 900°C, 800°C, 700°C e 600°C. Estes ciclos foram repetidos até que pelo menos uma das amostras de cada lote apresentasse algum dano visível como trincamento ou escamação do revestimento cerâmico. Os dados de temperatura em função do número de ciclos resistentes foram plotados em um gráfico, caracterizando uma curva de fadiga térmica para estes sistemas.

A microestrutura dos revestimentos de barreira térmica foi analisada antes e após os ensaios térmicos por microscopia eletrônica de varredura. Ainda foram verificadas, por difração de raios-X, possíveis transformações de fases no material cerâmico.

De acordo com os resultados obtidos, observou-se que, para uma mesma variação de temperatura, os revestimentos de zircônia-ítria resistiram a um número bem mais elevado de ciclos do que os revestimentos de alumina. Analisando-se as tensões térmicas impostas pelos ciclos, verificou-se que os revestimentos de alumina, em função de suas propriedades físicas, estão sujeitos a valores maiores de tensão do que os revestimentos de zircônia-ítria.

A caracterização da microestrutura revelou que os revestimentos de zircônia-ítria romperam no interior do material cerâmico, enquanto que os revestimentos de alumina romperam na interface liga metálica/material cerâmico. Nas análises de difração de raios-X, nenhuma transformação de fase foi detectada.

## ABSTRACT

In this work, the resistance to thermal fatigue of plasma sprayed ceramic thermal barriers was investigated. Two ceramic coatings were studied: yttria-stabilized zirconia and alumina.

These coatings were plasma sprayed over a Ni-Cr alloy, which had been sprayed on a low carbon steel. The coatings were submitted to heating at 1000°C, 900°C, 800°C and 700°C during 15 min and then cooled to 100°C in 5 min, in order to experience thermal gradients of 900°C, 800°C, 700°C and 600°C. These cycles were repeated until visible damage such as cracking or delamination was observed in the sample. The number of cycles that the sample could withstand without damage for each temperature gradient was used to define the thermal fatigue of the coatings.

The thermal barrier coating microstructure was analysed before and after the thermal experiments by scanning electron microscope. The phase transformation during thermal cycling was also investigated by means of X-ray diffraction.

The results indicated that the zirconia based coatings were more resistant than the alumina coatings. By analysing the thermal stresses it was verified that the alumina coatings, due to their physical properties, were subjected to greater values of stress than the zirconia based coatings.

The microstructure analysis revealed that the zirconia based coatings fail within the coating, while the alumina based coatings fail at the metallic alloy/ceramic interface.

## 1. INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos, em contraste com os metais, exibem tipicamente um comportamento mais adequado para aplicações a altas temperaturas. Em geral, são mais resistentes à fluência, oxidação, corrosão, erosão e desgaste, além de serem melhores isolantes térmicos<sup>(1)</sup>. Devido a esta propriedade, são utilizados em aplicações de barreira térmica, com resultados bastante satisfatórios.

Revestimentos cerâmicos empregados como barreira térmica proporcionam um melhor desempenho de componentes que atuam em ambientes com temperatura elevada, reduzindo ou eliminando complexos sistemas de refrigeração, aumentando a durabilidade dos elementos estruturais e também permitindo a substituição de materiais nobres e caros por outros de menor custo e operações em temperaturas mais elevadas de sistemas como motores<sup>(2)</sup>. Estes têm o objetivo de reduzir o efeito do aquecimento no corpo do elemento, reduzindo ainda o efeito de partículas abrasivas, aumentando com isso, a vida útil do componente. Os revestimentos de barreira térmica têm encontrado aplicações em componentes de turbinas, como pás, estatores e mancais, e em motores diesel, como em cabeças de pistão.

Os revestimentos cerâmicos podem ser obtidos por diferentes processos de aspersão térmica, sendo o processo de aspersão térmica por chama plásmica um dos métodos mais utilizados.

Devido às condições inerentes ao uso, como o “liga/desliga” em motores diesel, os revestimentos estão sujeitos a transientes de temperatura que podem gerar ciclos de fadiga térmica no componente<sup>(3)</sup>. Sob tais variações de temperatura, os revestimentos podem sofrer falhas, levando a uma redução na eficiência desta aplicação. Os mecanismos responsáveis por estas falhas são objeto de estudo de alguns pesquisadores no interesse de aumentar a vida útil de tais revestimentos.

O objetivo deste trabalho é avaliar o comportamento destes revestimentos frente a situações adversas de aquecimento e resfriamento e investigar os mecanismos responsáveis por possíveis falhas. Uma melhor compreensão da atuação desta solitação no revestimento cerâmico e como estes lhe fazem frente possibilitaria um aprimoramento de suas aplicações como barreira térmica.

## 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 2.1. *Aspersão Térmica*

O processo de *aspersão térmica* consiste em depositar um material (metal, cerâmico, polímero ou compósito) na forma de pequenas gotículas sobre um substrato cuja superfície é previamente preparada. O material, que pode ser utilizado na forma de pó, fio ou vareta, é alimentado em uma pistola apropriada para *aspersão*. Esta pistola possui uma fonte de calor, variável para cada tipo de equipamento, cuja função é fundir o material a ser depositado. A origem da fonte de calor pode ser a combustão de gases, arco elétrico ou plasma, sendo que cada tipo de fonte proporciona características diferentes ao processo de *aspersão térmica*. Além da função de fundir o material, os gases da combustão, do plasma ou ar comprimido ainda aceleram as partículas do material em estado plástico que irão se chocar contra a superfície do substrato em um estado altamente energético. Após o choque, as partículas se espalham sobre a superfície, resfriam e aderem ao substrato formando o revestimento<sup>(4)</sup>. Muitas vezes o material revestido apresenta propriedades totalmente diferentes das do material original<sup>(5)</sup>.

#### 2.1.1. *Aspersão térmica por plasma*

O plasma tem alcançado uma significativa importância em uma diversidade de aplicações industriais nos últimos quarenta anos. Um dos maiores interesses está no uso do plasma em processos de *aspersão* e como fonte de calor para testes e processamento de materiais<sup>(6)</sup>.

A Figura 2.1 ilustra, esquematicamente, o processo de obtenção dos revestimentos de barreira térmica por *aspersão térmica por chama a plasma*.

Na *aspersão a plasma*, sua fonte de calor tem origem na reação de gases altamente energéticos<sup>(4)</sup>, ou “plasma”. Por plasma, entende-se um meio composto de elétrons livres, íons positivos, átomos neutros e moléculas. Foi designado como o “4º estado da matéria” devido às suas propriedades únicas. Seu comportamento envolve interações complexas entre forças eletromagnéticas e mecânicas<sup>(6)</sup>. O plasma é iniciado quando elétrons são acelerados entre dois eletrodos em um ambiente gasoso. Ao acelerarem até o ânodo, os elétrons colidem com os átomos e moléculas do gás, excitando-os. Esta excitação pode causar uma completa ionização ou meramente um aumento na energia cinética das partículas presentes no gás. Os elétrons adicionais

libertados pelas colisões são também acelerados até o ânodo e por sua vez causam mais ionizações e mais colisões. O resultado é um gás altamente ionizado, com alta temperatura formando o plasma. As temperaturas dentro do plasma podem variar de 7.000 a 15.000K dependendo da potência do equipamento e dos gases utilizados. Os elétrons no plasma aquecem-se até a faixa de 100.000K, enquanto que as outras partículas (íons, átomos e moléculas) a cerca de 10.000K. O plasma tem alta densidade de corrente e comporta-se como um dielétrico em um campo elétrico e como um diamagnético na presença de um campo magnético<sup>(6)</sup>.

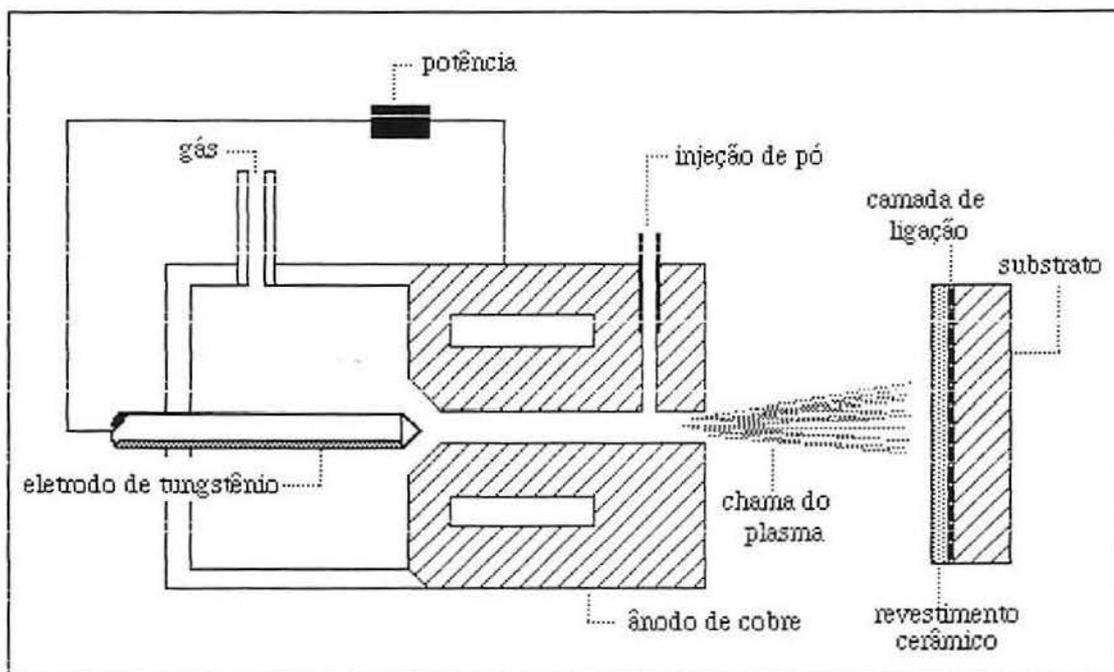


Figura 2.1. Obtenção dos revestimentos de barreira térmica pelo processo de aspersão a plasma.

Uma larga variedade de materiais pode ser aspergido pelo processo de plasma, mas alguns critérios devem ser atendidos. O principal critério para a aspersão de qualquer material é que este atinja e permaneça em um estado altamente plástico durante o processo de deposição. Materiais que sublimam facilmente não podem ser aspergidos e materiais com alta viscosidade têm seu processo de aspersão bastante dificultado.

### 2.1.2 Parâmetros do processo

O processo completo inclui tratamentos de pré-aspersão, tanto para o pó empregado como para o substrato; o processo de aspersão propriamente dito que incorpora o pó, o plasma e o substrato; e tratamentos de pós-aspersão do compósito obtido. A natureza complexa do processo resulta em inúmeros parâmetros que deveriam ser controlados para a fabricação de revestimentos com as propriedades desejadas, mas o número dos parâmetros devidamente regulados é bastante limitado<sup>(6)</sup>. Geralmente são controlados apenas a condição da superfície do substrato, a natureza física do pó e as variáveis do equipamento<sup>(4)</sup>.

As propriedades, tanto do material utilizado no revestimento quanto do substrato, devem ser consideradas na seleção dos materiais a serem empregados. Incompatibilidades físicas (como dilatação térmica), químicas (reações não desejáveis) e elastomecânicas (módulo de elasticidade) entre o substrato e o revestimento resultam em recobrimentos ineficientes. Muitas vezes são utilizados materiais intermediários depositados sobre o substrato para compensar propriedades diferentes entre os materiais citados. A aplicação das camadas intermediárias ou de ligação, contribuem então para melhorar a aderência do revestimento cerâmico e aumentar sua vida útil em serviço.

Em relação à condição da superfície do substrato, este deve apresentar uma alta rugosidade média, com  $R_a$  da ordem de  $15 \mu\text{m}^{(7)}$ , o que facilita a adesão do depósito sobre o mesmo. A superfície do substrato deve se encontrar limpa e sem a presença de umidade, fatores estes que contribuiriam para a má ligação dos materiais depositados. Além do citado, imediatamente antes da deposição, deve ser feito um pré-aquecimento do material base. Este procedimento auxilia na limpeza do substrato e, principalmente, reduz as tensões térmicas geradas durante o processo, pois diminui o gradiente térmico entre as partículas incidentes e o substrato, evitando um trincamento ou desprendimento do revestimento e permitindo uma melhor acomodação das partículas nas irregularidades da superfície<sup>(6)</sup>.

O pó utilizado na aspersão térmica tem influência direta na qualidade do revestimento. Os principais critérios de seleção dos pós, além da aquisição de plasticidade na chama, são<sup>(6)</sup>:

- a) composição química e mineralógica;
- b) forma e estado de aglomeração: atomizado, aglomerado ou esferoidizado;

c) tamanho e distribuição de tamanho;

d) propriedades físicas: densidade, fluidez, condutividade térmica e dilatação térmica.

A distribuição do tamanho das partículas deve ser a mais estreita possível, para que todas as partículas necessitem aproximadamente a mesma energia térmica para a obtenção de um estado de alta plasticidade. Um pó tendo uma larga distribuição está sujeito a uma porção de segregação no fluxo dos gases antes do impacto, e isto resulta em uma camada de revestimento não uniforme. O tamanho das partículas também se mostra relevante, pois partículas muito pequenas têm uma tendência a flutuar na periferia do fluxo dos gases, enquanto que partículas muito grandes exigem uma quantidade excessiva de energia térmica para alcançar um estado plástico. Partículas que não atingem um estado plástico geralmente não aderem ao substrato, pois tendem a ricochetear neste no momento do impacto. Algumas partículas podem ser capturadas no substrato pelo fluxo das partículas em estado plástico, resultando em zonas de ligação deficiente no revestimento depositado. O tamanho e a densidade das partículas também têm influência na sua velocidade durante o processo. Partículas muito pequenas aceleram e desaceleram muito rapidamente, enquanto que partículas grandes não adquirem uma velocidade tão alta quanto as pequenas<sup>(6)</sup>.

Em relação à forma, são desejáveis partículas esféricas e com baixa porosidade. Partículas chatas ou em forma de agulha são de difícil aspensão e alimentação da pistola de aspensão. Partículas com alta porosidade podem aprisionar gases que ficariam retidos no revestimento, contribuindo para a formação de um revestimento de baixa densificação<sup>(6)</sup>.

A fluidez do pó é outro fator importante a ser levado em conta. É determinada pela combinação da distribuição do tamanho das partículas, a forma com que se apresentam e suas condições de superfície. O pó não deve absorver umidade, pois além de causar sua aglomeração, dificultando a alimentação da pistola de aspensão, também eleva a energia térmica para sua fusão. Contaminação na superfície também pode ser danosa, uma vez que leva a regiões de ligação pobre no revestimento. A eliminação de umidade e outros contaminantes é obtida por uma armazenagem adequada dos pós<sup>(6)</sup>.

Dentre as variáveis controláveis do equipamento, destacam-se a taxa do fluxo do gás do arco, a distância de aspensão, a taxa de alimentação do pó, a potência inicial, a velocidade de deslocamento transversal da pistola e o ângulo de aspensão.

A velocidade do fluxo do gás do arco é um dos maiores fatores de controle de velocidade das partículas. Alta velocidade das partículas resulta em maior densidade dos revestimentos e melhor eficiência de deposição, como se pode observar na Figura 2.2. Entretanto, a velocidade das partículas não deve ser tão alta que impeça a obtenção de um estado plástico antes do impacto, já que a partícula teria um menor tempo de residência na chama<sup>(6)</sup>.

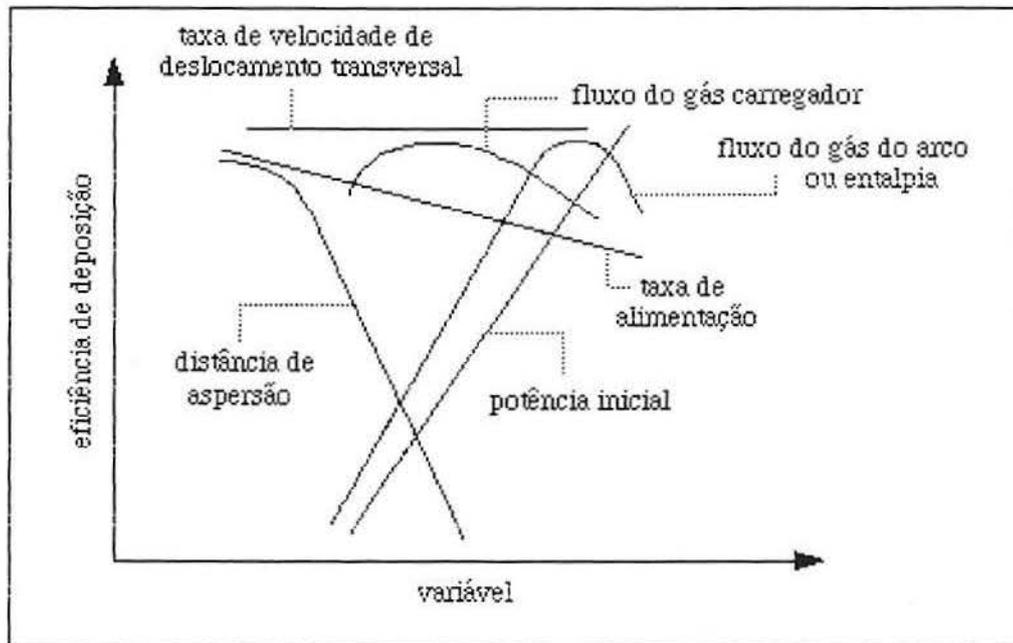


Figura 2.2. Influência dos parâmetros de aspersão térmica por chama plásmica na eficiência de deposição dos revestimentos cerâmicos<sup>(6)</sup>.

O tempo de permanência da partícula na chama também depende da distância de aspersão (Figura 2.2). Se a tocha do plasma é colocada próxima ao substrato, o pó tem um tempo de permanência reduzido e não atingiria um estado altamente plástico no momento do impacto contra o substrato. Além disso, uma pequena distância de aspersão poderia resultar em um superaquecimento do substrato. Já uma grande distância de aspersão também seria inadequada, pois levaria a uma extensão do tempo de permanência da partícula na chama o que acarretaria uma diminuição da temperatura da partícula antes do impacto, já que esta perderia calor no final da trajetória rumo ao substrato<sup>(6)</sup>.

A taxa de alimentação do pó é controlada pela taxa de fluxo do gás do arco e pela taxa de alimentação particular do sistema utilizado na pistola. Uma taxa de

alimentação excessivamente alta resultaria em uma maior proporção de partículas com trajetória dispersa na chama, enquanto que uma taxa de alimentação baixa seria ineficiente, podendo resultar em desgaste da própria partícula<sup>(6)</sup>.

Para qualquer gás, a pressão, a velocidade e a entalpia do fluxo dos gases são controlados conjuntamente pela combinação dos efeitos da taxa do fluxo do gás do arco e pela potência do equipamento, quando se procura acomodar as diferentes propriedades térmicas dos vários materiais aspergidos. A eficiência de deposição aumenta com o aumento da potência do equipamento, como pode ser visto na Figura 2.2, uma vez que o aumento da potência resulta em uma maior entalpia do gás<sup>(6)</sup>.

A taxa de velocidade de deslocamento transversal da pistola não é um parâmetro crítico, mas deve ser ajustada para permitir uma taxa uniforme de deposição do material, e alta o suficiente para evitar o superaquecimento do substrato<sup>(6)</sup>.

Em muitas operações de aspersão, o fluxo dos gases e o pó chocam-se na superfície do substrato em um ângulo de aspersão de 90°. A variação do ângulo de aspersão entre 45° e 90° não tem efeito apreciável na deposição do revestimento, mas se este ângulo for menor do que 45°, surgem efeitos de sombra devido à formação das partículas na superfície do substrato que obstruem o vóo das partículas subseqüentes e impedem o preenchimento de depressões na superfície. Em adição à formação de uma estrutura muito porosa, o efeito de sombra resulta em um revestimento mais fraco e menos homogêneo<sup>(6)</sup>. Este efeito está ilustrado na Figura 2.3.

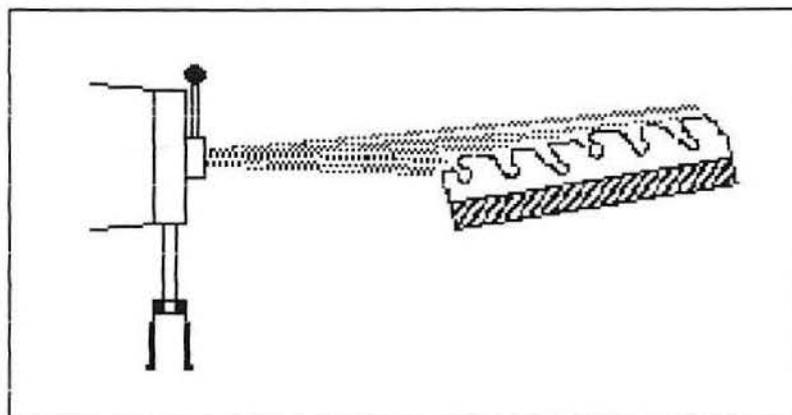


Figura 2.3. Efeito sombra ocorrido na formação dos revestimentos para ângulos de aspersão menores do que 45°<sup>(6)</sup>.

Outro importante fator a ser considerado no processo de aspersão térmica é o ambiente no qual está sendo realizado, que pode variar desde ar em condições padrão até atmosferas cuidadosamente controladas em câmaras adequadas. O fluxo de gases do plasma atua como um aspirador, extraindo gases dos arredores e exigindo, para tanto, cuidados especiais quando os pós para aspersão, ou substrato, estão sujeitos à oxidação ou nitretação. Neste caso, devem ser utilizados invólucros de chapas de metal ou gases inertes para inibir as reações com o ambiente e evitar o efeito de aspiração. Jatos de gás inerte frio são também utilizados para impedir o superaquecimento do substrato e uma subsequente oxidação. A formação de filmes óxidos ou nitretos na partícula aspergida ou no substratos nem sempre são prejudiciais. Eventualmente, a formação de um óxido na superfície pode promover a ligação entre as partículas e entre as partículas e o substrato<sup>(6)</sup>.

## *2.2. Revestimentos de Barreira Térmica*

Os revestimentos de barreira térmica consistem em camadas de um material cerâmicos depositadas sobre um substrato normalmente metálico. Para se obter um revestimento com alta performance, a camada cerâmica deve apresentar uma alta aderência ao substrato, além de uma baixa condutividade térmica, para servir como uma efetiva barreira ao fluxo de calor<sup>(2)</sup>.

Os revestimentos com função de barreira térmica são aplicados em componentes submetidos a temperaturas elevadas e ainda sujeitos a fluxos de gases aquecidos. O objetivo dos revestimentos é impedir a elevação excessiva da temperatura no corpo do componente, além de reduzir o efeito de partículas abrasivas, aumentando a vida útil dos componentes.

Os revestimentos de barreira térmica encontram aplicações em montagens acionadas por motores a diesel (cabeças de pistão e válvulas) e em componentes em câmaras de combustão automotivas. Por permitirem um aumento na temperatura de operação, os revestimentos proporcionam os seguintes benefícios<sup>(8)</sup>:

- i) 5 a 10% de aumento na potência;
- ii) duplica a vida em serviço;
- iii) aumenta a eficiência da combustão;
- iv) estende os intervalos entre as rotinas de manutenção.

Quando são usados em turbinas a gás e mecanismos de aviação (por exemplo, câmaras de combustão e aletas) pode promover um aumento na vida em serviço de duas a quatro vezes<sup>(8)</sup>.

### **2.2.1. Formação e Microestrutura dos Revestimentos Termicamente Aspergidos**

Um revestimento termicamente aspergido é construído camada após camada por partículas individuais que foram fundidas ou, no mínimo, atingiram um estado altamente plástico após passarem pela chama do plasma. A microestrutura, condutividade térmica, resistência coesiva e adesiva e módulo de elasticidade serão dependentes da ligação entre estas partículas, sua densidade e seu empacotamento. Os dois principais parâmetros que governam estas características são a energia das partículas no impacto e a viscosidade com que fluem, e são diretamente influenciados pela temperatura da partícula e pela velocidade que alcançam na chama. Estes são dependentes, por sua vez, dos parâmetros do processo do plasma que podem ser controlados: fluxo do gás do plasma, geometria da tocha, morfologia e densidade do pó e outras variáveis de aspersão, tais como a temperatura do substrato durante o processo<sup>(9)</sup>.

O processo de formação dos revestimentos leva à obtenção de uma estrutura tipicamente lamelar, resultado do espalhamento da partícula no choque contra o substrato. A espessura do revestimento é, então, determinada pelo empilhamento das partículas, ao se realizarem sucessivos passes com a tocha do plasma. As partículas se ligam ao substrato ou às partículas antecedentes por processos de adesão (partícula-substrato) ou coesão (partícula-partícula), sendo que estes processos podem ocorrer por três mecanismos diferentes (ou uma combinação entre os três):

i) mecanicamente, a partícula altamente deformável, ao se conformar nas irregularidades da superfície, perde energia, diminuindo de volume ao esfriar. A contração da partícula permite um ancoramento da mesma nestas irregularidades, proporcionando uma forte adesão ou coesão. Este mecanismo é denominado ancoramento mecânico;

ii) fisicamente, pode-se considerar dois mecanismos diferentes: forças de van der Waals e epitaxia. As forças de van der Waals variam com o inverso da distância elevada à sexta potência, portanto é necessário uma proximidade muito grande para que estas forças tenham significado na aderência. O efeito de epitaxia necessita de uma cinética mais favorável do que normalmente se encontra no processo de aspersão

térmica, além de semelhanças nos sistemas cristalinos e parâmetros de rede entre os materiais envolvidos;

iii) quimicamente, os mecanismos de ligação podem ocorrer quando existe uma afinidade entre os materiais. Também ocorre se existe uma difusão localizada entre o substrato e partícula incidente ou entre as partículas já depositadas ou ainda se existir uma fusão localizada entre os materiais. No caso de fusão localizada entre o substrato e as partículas incidentes, pode haver a formação de um composto estequiométrico, conforme a natureza dos materiais envolvidos.

A microestrutura dos revestimentos exhibe muitas características particulares ligadas às técnicas de processamento, sendo qualificada pela natureza, distribuição e proporção das fases presentes, pela porosidade, e pela forma, orientação e dimensão dos grãos. A Figura 2.4 apresenta esquematicamente um revestimento típico, termicamente aspergido, incluindo alguns dos defeitos mais comuns<sup>(10)</sup>. Estes defeitos são descritos como:

i) defeitos de aderência e coerência, causados ambos pelas diferenças de temperatura entre os sucessivos passes da tocha de aspersão e pelo fato de algumas partículas, no momento do impacto, estarem apenas parcialmente em estado plástico, o que dificulta a formação de pontos de contato mais efetivos entre as lamelas;

ii) revestimento estratificado, resultado de um relaxamento nas tensões durante e após o processo de aspersão. Esta estratificação tende a aumentar quando é utilizada uma alta taxa de alimentação do pó, bem como quando é empregado um pó com baixa condutividade térmica;

iii) trincas dentro das lamelas, resultante do alívio das tensões térmicas residuais de tração geradas no resfriamento;

iv) poros abertos e fechados resultantes, ou da rápida solidificação das lamelas (em poucos microssegundos) limitadas às acomodações nas irregularidades da superfície, ou de partículas parcialmente fundidas que não podem se conformar às irregularidades da superfície. A morfologia dos poros dos revestimentos é essencialmente de dois tipos: poros quase esféricos, normalmente isolados ou conectados por canais muito finos e poros alongados, abertos, frequentemente ligados por grandes canais<sup>(11)</sup>;

v) trincamento vertical resultante do relaxamento de tensões residuais promovidas pelas altas temperaturas e pelos gradientes de temperatura no revestimento durante o processo de deposição;

vi) pontos de mau contato entre as lamelas, resultantes dos efeitos da rápida solidificação das partículas como visto acima.

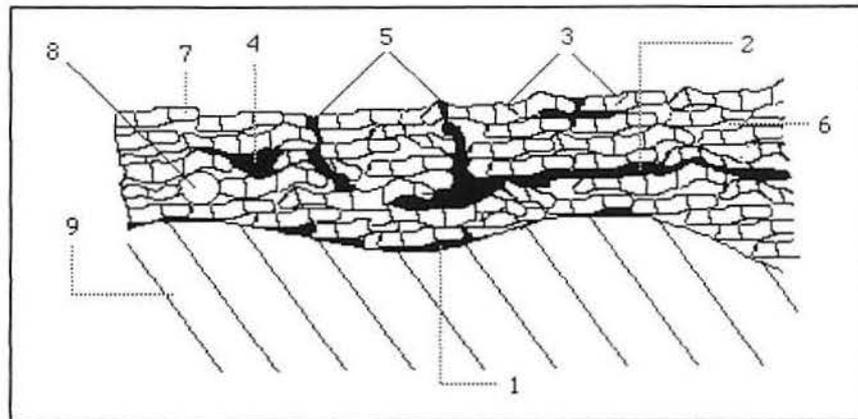


Figura 2.4. Seção transversal de um revestimento termicamente aspergido, onde: [1] defeito de aderência; [2] estratificação do revestimento (defeito de coerência); [3] trincas dentro das lamelas; [4] poro fechado; [5] trincas verticais resultantes de tensões residuais; [6] mau contato entre as lamelas; [7] partícula fundida; [8] partícula não fundida; [9] substrato<sup>(10)</sup>.

Sob condições ideais, o revestimento desenvolve uma estrutura lamelar não-isotrópica que é essencialmente paralela à superfície do substrato, como pode ser verificado na Figura 2.4. O grau real de espalhamento depende de muitos fatores tais como momento da partícula, o quanto o material foi aquecido, plasticidade da partícula e do molhamento da superfície<sup>(12)</sup>.

### 2.2.2. Propriedades dos Revestimentos

A produção de revestimentos de alta qualidade é um trabalho complexo, devido às inúmeras variáveis que podem afetar sua formação. A aspersão é um processo complexo de fabricação e nem sempre as propriedades físicas do material são reproduzidas no revestimento<sup>(12)</sup>.

### 2.2.2.1. Propriedades Mecânicas

Considerando a microestrutura dos revestimentos, seu comportamento mecânico está definido no grau de contato entre as lamelas dentro dos revestimentos, ou entre as lamelas e o substrato<sup>(13)</sup>. A resistência mecânica é determinada pelo maior defeito presente e pela sua localização em relação ao esforço aplicado, sendo, então, bastante influenciada pela porosidade presente. Em aplicações de barreira térmica, os revestimentos não são, via de regra, solicitados por esforços trativos, críticos para materiais cerâmicos em geral.

Devido às suas características de uma estrutura de grãos lamelares, composta de partículas deformadas, os revestimentos produzidos por aspersão térmica exibem uma certa ductilidade, ou seja, não são tão frágeis quanto muitos materiais cerâmicos sinterizados porosos<sup>(14)</sup>, apresentando um módulo de elasticidade reduzido em relação ao material denso.

### 2.2.2.2. Propriedades Térmicas

Os revestimentos cerâmicos termicamente aspergidos aplicados como barreira térmica têm sua eficácia nesta aplicação dependente de propriedades como baixa condutividade térmica e alta refletividade para radiação térmica. Muitos estudos têm mostrado que a condutividade térmica é muito menor em revestimentos do que em materiais sinterizados de mesma composição.

Esta baixa condutividade térmica encontrada em revestimentos cerâmicos pode ser explicada em termos de um modelo da microestrutura apresentada por estes. Um modelo razoável desta microestrutura foi sugerido como constituído por regiões de bom contato entre as lamelas e regiões de não contato. As regiões de bom contato são consideradas como regiões de contato real, através das quais ocorreria a condução do calor. As regiões de não contato seriam consideradas como finos poros planares com largura comparável com a trajetória livre média das moléculas de gás dentro deles, limitando a condução de calor a baixas temperaturas. O aquecimento dos revestimentos a altas temperaturas ocasionaria uma mudança na morfologia dos poros resultando em um grande aumento na condutividade térmica, uma vez que aumentaria as áreas de contato real dentro dos revestimentos<sup>(15)</sup>.

Outros fatores caracterizantes da microestrutura que influenciam a condução de calor nos revestimentos são a dimensão dos grãos e a presença de impurezas. O tamanho dos grãos depende das condições de solidificação das gotículas aspergidas sobre o substrato ou das camadas previamente depositadas e ainda de fatores como a

técnica de aspersão utilizada, o grau de partículas fundidas, do resfriamento do substrato e da espessura do revestimento. Influencia por sua vez a condução de calor uma vez que reduz a trajetória livre média dos transportadores de energia como elétrons, fótons e fônons. A presença de impurezas pode alterar a condutividade do revestimento, uma vez que estas apresentam propriedades diferentes do material empregado<sup>(10)</sup>.

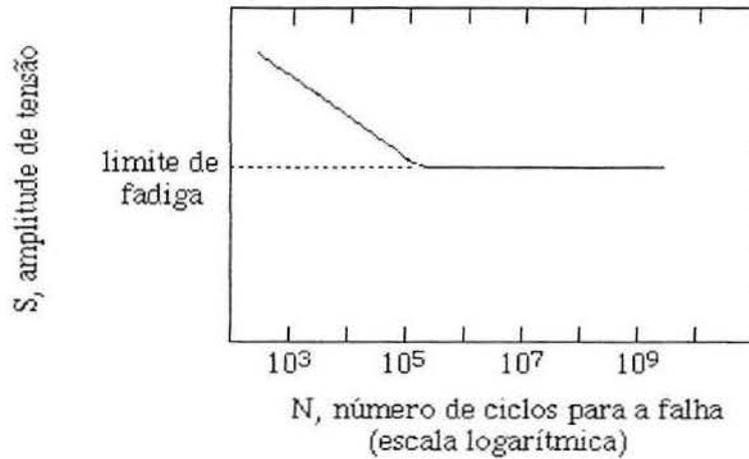
### 2.3. *Fadiga*

Fadiga é uma forma de falha que ocorre em estruturas sujeitas a tensões dinâmicas e oscilantes. Sob estas circunstâncias é possível ocorrer uma falha no material a um nível de tensão consideravelmente abaixo do que quando sujeito a um carregamento estático. Este termo é usado porque a falha ocorre após um período de repetição das tensões ou após ciclos de tensões<sup>(16)</sup>.

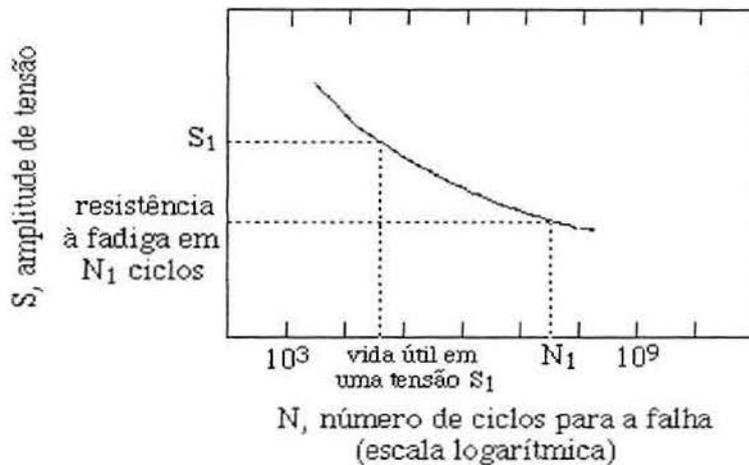
O processo de fadiga ocorre pela iniciação e propagação de trincas, e ordinariamente, a superfície de fratura é perpendicular à direção da tensão trativa aplicada.

O comportamento do material quando solicitado por esforços cíclicos pode ser avaliado em laboratórios, nos quais são produzidos ciclos de tensões que são repetidos até uma falha ser detectada. O número de ciclos (N) que uma amostra suporta até a falha são plotados em função da amplitude da tensão (S) à qual o material está submetido. Dois tipos distintos de comportamento são observados, representados esquematicamente na Figura 2.5, onde a curva indica a maior magnitude de tensão e o menor número de ciclos que o material é capaz de suportar antes da falha. Em alguns materiais, a curva S-N torna-se horizontal para maiores valores de N, definindo um limite de fadiga, ou seja, existe um nível de tensão abaixo do qual a falha por fadiga não ocorre (Figura 2.5a). Outros materiais não apresentam um limite de fadiga, ou seja a curva S-N decai continuamente enquanto os valores de N aumentam (Figura 2.5b). Para estes materiais, a resistência à fadiga é definida como o nível de tensão no qual a falha não irá ocorrer para um número específico de ciclos<sup>(16)</sup>.

Outro importante parâmetro na caracterização do comportamento do material sob fadiga é a expectativa de vida sob esforços cíclicos. É determinado como o número de ciclos para causar a falha em um nível específico de tensão, obtido do gráfico S-N.



(a)



(b)

Figura 2.5. Amplitude de tensão em função do número de ciclos para (a) materiais que têm definido um limite de fadiga. (b) materiais que não têm definido um limite de fadiga<sup>(16)</sup>.

O processo de falha por fadiga é caracterizado por três passos distintos: (1) iniciação da trinca, onde uma pequena trinca forma alguns pontos de concentração de tensões; (2) propagação da trinca, durante a qual a trinca avança incrementalmente a cada ciclo de tensão e (3) falha final, que ocorre muito rapidamente, a partir do momento que a trinca tenha atingido um tamanho crítico. A expectativa de vida  $N_f$  ou o número total de ciclos até a falha, pode ser considerado como a soma do número

de ciclos para iniciação da trinca,  $N_i$  e a propagação da trinca  $N_p$ , de acordo com a Equação 2.1<sup>(16)</sup>:

$$N_f = N_i + N_p \quad (\text{Equação 2.1})$$

A contribuição para o passo final da falha é insignificante na vida do material sob fadiga uma vez que ocorre muito rapidamente. Proporções relativas para a vida total de  $N_i$  e  $N_p$  dependem do material e das condições de teste. Para um baixo nível de tensão (isto é, para um alto nível de solicitações), uma grande fração de  $N_f$  é devido à iniciação da trinca. Com um aumento do nível de tensão,  $N_i$  diminui e as trincas se formam mais rapidamente. Assim, para um baixo ciclo de fadiga, a etapa de propagação da trinca predomina (isto é,  $N_p > N_i$ )<sup>(16)</sup>.

### 2.3.1. Fadiga Térmica

Fadiga térmica é o termo empregado quando a origem das tensões mecânicas cíclicas que solicitam o material está associada a variações de temperatura no componente.

As variações bruscas de temperatura ou gradientes térmicos a que estão sujeitos os revestimentos de barreira térmica induzem tensões mecânicas de caráter térmico, caracterizando a fadiga térmica. A falha por fadiga térmica é resultado da ciclagem de temperatura. Duas condições necessárias à fadiga térmica são: alguma forma de restrição mecânica e mudança de temperatura. Expansão ou contração térmica causada por uma mudança de temperatura, atuando contra uma restrição, causa tensão térmica. Esta restrição pode ser externa ou interna, ocorrendo quando houver um gradiente térmico no material<sup>(17)</sup>. A magnitude das tensões térmicas desenvolvidas por uma mudança de temperatura  $\Delta T$  é dependente do coeficiente de expansão térmica  $\alpha_1$  e do módulo de elasticidade  $E$ , de acordo com a Equação 2.2:

$$\sigma = \alpha_1 \cdot E \cdot \Delta T \quad (\text{Equação 2.2})$$

Se não ocorre esta restrição mecânica (expansão ou contração do material em presença de variação de temperatura) não ocorrerão as tensões térmicas. Portanto,

uma maneira lógica de eliminar ou reduzir estas tensões, além de eliminação de gradientes ou variação de temperatura, seria escolher materiais com propriedades físicas e mecânicas mais compatíveis<sup>(16)</sup>.

## **2.4. Análise de Tensões**

### **2.4.1. Tensões resultantes do processo de aspersão térmica**

Tensões residuais são inerentes em revestimentos de barreira térmica e podem influenciar seu desempenho em serviço. Estas podem ser responsáveis por uma eventual falha dos revestimentos, uma vez que influenciam a adesão e coesão das partículas (durante o processo de aspersão), a resistência ao choque térmico e o desgaste do depósito.

Considerando-se o processo de deposição de camadas, o surgimento de tensões térmicas residuais pode se dar em três estágios diferentes<sup>(18)</sup>:

- i) na formação da interface revestimento/substrato;
- ii) durante o aumento da espessura do revestimento;
- iii) após o processo de deposição, durante o resfriamento da peça.

Estas tensões podem ser subdivididas em macrotensões, quando atingem com igual intensidade mais de um grão do material exposto a variações de temperaturas, e microtensões, quando variam de intensidade de grão para grão.

O surgimento de tensões na formação da interface substrato/revestimento tem origem no gradiente de temperatura entre estes, cuja intensidade é função da condutividade térmica das partículas. As partículas projetadas, em estado de alta plasticidade, se deformam ao colidirem contra o substrato. A superfície deste, até então relativamente fria, provoca uma intensa transferência de calor da partícula em direção ao substrato. Durante este rápido resfriamento, as partículas tendem a se contrair, contração esta dificultada pelo atrito originado pelo contato bastante estreito entre as duas superfícies. Como resultado surgem tensões de tração no interior da partícula, as quais podem ser ainda acrescidas por outras, causadas pela dilatação térmica do substrato<sup>(18)</sup>. Neste ponto, o pré-aquecimento do substrato antes da aspersão propriamente dita tem papel fundamental, pois diminui o gradiente de temperatura e, conseqüentemente, o nível de tensões residuais.

Durante o aumento da espessura do revestimento, a camada, o substrato e a interface entre ambos vão sendo aquecidos, não só pela chama do plasma, mas também pelas novas partículas que estão sendo projetadas. Com isso, os gradientes térmicos podem ocasionar tensões, cuja intensidade depende diretamente dos coeficientes de dilatação térmica dos materiais envolvidos. Aqui também é significativo o papel da condutividade térmica, uma vez que esta influencia a temperatura da interface substrato/revestimento e, com isso, a intensidade do gradiente térmico em cada material<sup>(18)</sup>.

Durante o resfriamento da peça até a temperatura ambiente, as tensões térmicas obtêm suas formas finais. No caso da dilatação térmica do revestimento ser menor do que o do substrato, dilata-se este mais do que o depósito, fazendo com que tensões de compressão surjam no revestimento durante o resfriamento da peça. No caso inverso, a dilatação do depósito ser maior do que a dilatação do substrato, surgem tensões trativas na camada<sup>(18)</sup>.

O perfil típico de temperatura no revestimento e substrato durante a aspersão e a distribuição de tensões após o resfriamento são apresentados respectivamente nas Figuras 2.6 e 2.7<sup>(6)</sup>. Tensões de tração na superfície do revestimento podem causar trincamento e escamação enquanto que tensões compressivas na interface tendem a enfraquecer as ligações entre o revestimento e o substrato, podendo causar o desprendimento total do revestimento. Para substratos finos, estas tensões compressivas podem causar uma severa deformação<sup>(6)</sup>.

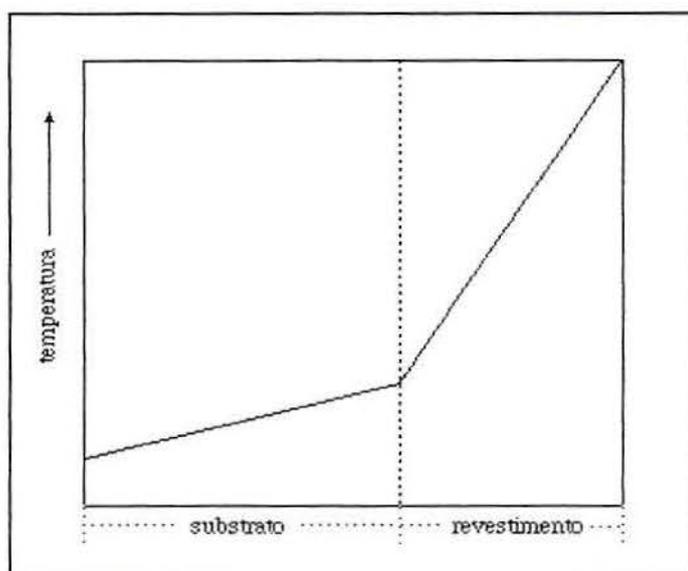


Figura 2.6. Perfil de temperatura através do revestimento e substrato durante o processo de aspersão<sup>(6)</sup>.

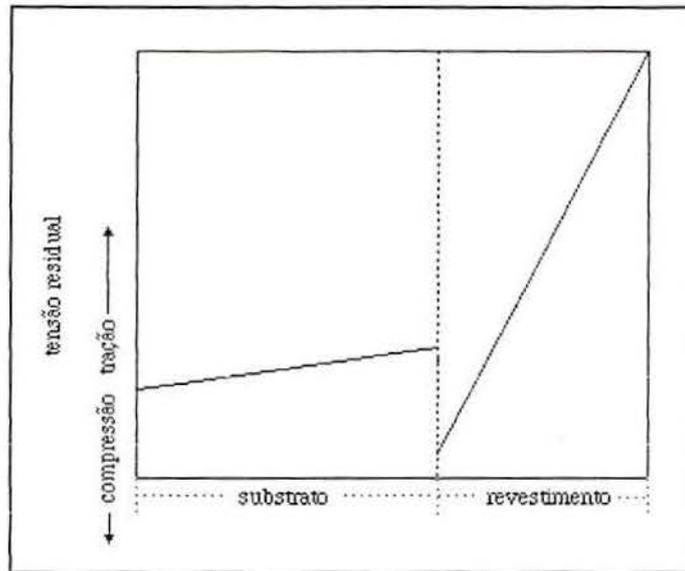


Figura 2.7. Distribuição de tensões em uma amostra revestida após a aspersão<sup>(6)</sup>.

Microtensões podem ser consequência do resfriamento brusco de cada partícula da temperatura de deposição até a temperatura do substrato. As gotículas se chocam com a superfície, se espalham e resfriam com uma taxa de resfriamento de  $10^6$  a  $10^8 K/\mu s$ <sup>(19)</sup>. Como se resfriam mais após a solidificação, sua contração térmica é restringida pelas camadas sólidas anteriores, originando tensões de tração no plano da partícula, conhecidas como tensões de têmpera<sup>(20)</sup>. A Figura 2.8 mostra a origem destas tensões em uma partícula individual.

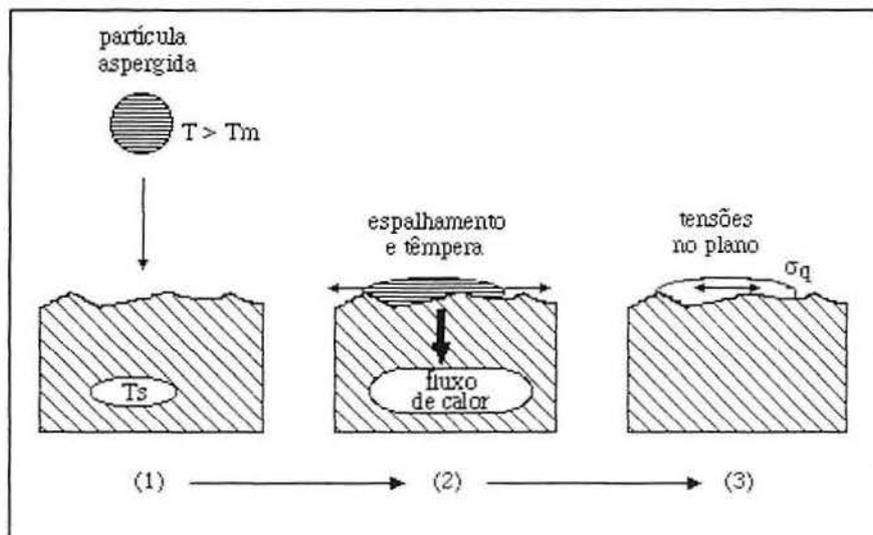


Figura 2.8. Origem das tensões de têmpera, onde  $T_s$  é a temperatura do substrato,  $T$ , a temperatura da partícula e  $T_m$ , a temperatura média<sup>(20)</sup>.

As tensões de têmpera tornam-se independentes do material do substrato e de seus pré-tratamentos de superfície tão logo a espessura do revestimento exceda aproximadamente 10 $\mu$ m. Portanto, as tensões de têmpera serão apenas função das características do choque das partículas e da temperatura do substrato<sup>(20)</sup>.

Além disso, durante o resfriamento do revestimento até a temperatura ambiente, uma tensão de contração térmica diferencial (DTC) pode surgir de uma expansividade térmica diferente entre o substrato e os revestimento depositados. Diferentemente das tensões de têmpera, as tensões DTC podem ser compressivas ou trativas, dependendo da diferença entre os coeficientes de expansão térmica dos materiais envolvidos<sup>(21)</sup>.

As tensões também podem ocorrer como um resultado<sup>(22)</sup>:

- i) da diferença nos módulos de elasticidade e coeficiente de expansão térmica entre o substrato, camada de ligação e revestimento cerâmico;
- ii) da ocorrência de microdefeitos dentro do revestimento;
- iii) de transformações de fases;
- iv) de carregamentos térmicos ou mecânicos em serviço.

A ocorrência de microdefeitos no revestimento, intrínseca ao tipo de processamento, pode ser outra fonte de tensão, uma vez que cantos vivos, decorrentes das irregularidades do revestimento atuam como concentradores de tensões. Também podem surgir tensões originadas a partir de transformações de fase dos materiais, quando estas ocorrem com variações de volume entre as fases polimórficas.

#### **2.4.2. Tensões decorrentes de operações em serviço**

As condições de operação às quais estão submetidos os revestimentos de barreira térmica envolvem muitas vezes variações bruscas de temperatura que também levam à geração de tensões mecânicas. Quando o corpo é aquecido ou resfriado, a distribuição interna de temperatura dependerá de sua forma e tamanho, da difusividade térmica do material e da severidade da variação de temperatura ao qual está sujeito.

As tensões térmicas podem surgir como resultado de gradientes térmicos através do corpo, frequentemente causados por rápidos aquecimentos ou

resfriamentos, pois no exterior a temperatura muda mais rapidamente que no interior. Mudanças diferenciais nas dimensões servem para restringir a expansão ou contração livre de volumes adjacentes dentro da peça. Por exemplo, sob aquecimento, o exterior do corpo é mais quente e, portanto, terá expandido mais do que regiões internas. Por isso, tensões de compressão na superfície são induzidas e balanceadas por tensões internas de tração. As condições de tensão exterior-interior são revertidas por um rápido resfriamento, tal que a superfície é colocada em estado de tensão<sup>(23)</sup>.

Quando um corpo é aquecido a uma temperatura  $T_i$  e é bruscamente resfriado até a temperatura ambiente, ocorre uma elevada taxa de transferência de calor na superfície que atingirá instantaneamente a temperatura  $T_f$ . Simultaneamente, a temperatura no interior da peça permanecerá com o valor inicial  $T_i$ . A superfície se deformará a um valor proporcional a  $\alpha(T_i - T_f)$ , onde  $\alpha$  é o coeficiente de expansão térmica linear. Esta deformação de contração é restringida pelo volume do material que permanece na temperatura  $T_i$ . A tensão térmica em qualquer ponto depende da diferença de temperatura entre este ponto, a uma temperatura  $T$ , e uma temperatura média  $T_a$ , e seu valor será dado pela Equação 2.3<sup>(23)</sup>:

$$\sigma = [E \alpha (T_a - T) / (1 - \nu)] \quad (\text{Equação 2.3})$$

onde  $E$  é o módulo de elasticidade,  $\nu$  é o coeficiente de Poisson,  $\alpha$  é o coeficiente de expansão térmica linear e  $\sigma$ , a magnitude da tensão resultante. A temperatura na superfície é menor do que a temperatura média  $T_a$ ; assim, a superfície estará sujeita a uma tensão de tração, enquanto no centro se desenvolve uma tensão de compressão, como pode ser visto na Figura 2.9<sup>(23)</sup>.

O desenvolvimento do estado de tensão em revestimentos pode ser descrito da seguinte forma: em função do gradiente térmico na direção radial, a temperatura mais alta no exterior do revestimento expande as camadas que estão rigidamente restringidas pelas camadas internas menos aquecidas, criando um estado de compressão bi-axial. O mesmo estado pode ser desenvolvido no resfriamento em virtude da expansão térmica diferenciada entre a camada e o substrato. Neste caso, são criadas tensões compressivas na interface<sup>(24)</sup>. A tensão compressiva mais alta no revestimento será nas proximidades da interface camada de ligação/revestimento e, na prática, é justamente nesta região onde as falhas ocorrem mais frequentemente<sup>(25)</sup>.

Para materiais cerâmicos, que possuem tipicamente baixa condutividade térmica, há uma tendência maior à formação de gradientes térmicos no revestimento. Este fato, associado a dificuldade que estes materiais apresentam de transformar tensões em deformação (por seu alto módulo de elasticidade) concorre para a formação de tensões térmicas elevadas no revestimento, durante e após a aspensão.

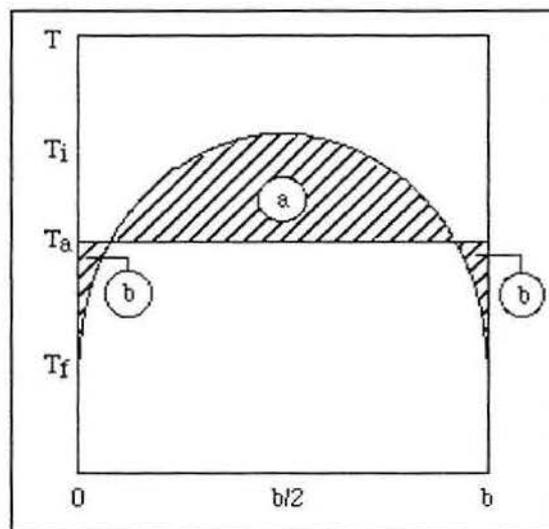


Figura 2.9. Distribuição de temperatura e tensão para um corpo que é bruscamente resfriado, onde (a) representa o interior do corpo, em tensão compressiva, e (b) representa a região superficial, em tensão trativa<sup>(23)</sup>.

As tensões surgidas devido à expansão térmica diferenciada entre o substrato e a camada de ligação e entre esta e o cerâmico podem ser aliviadas pela fluência da camada intermediária. Esta capacidade dependerá da plasticidade do sistema da camada de ligação e da magnitude dos esforços a serem acomodados. As deformações características da camada de ligação podem ajudar a explicar o fenômeno do lascamento do cerâmico.

A deformação da camada de ligação a altas temperaturas causa um isolamento de tensões no cerâmico. No resfriamento, a camada de ligação não pode isolar completamente o cerâmico e tensões compressivas bi-axiais são produzidas. Com o aumento da oxidação, a capacidade da camada deformar-se rapidamente durante o resfriamento é reduzida e o nível de tensões compressivas aumenta progressivamente, ciclo a ciclo. Fatores como temperatura máxima atingida pela camada de ligação, permanência a alta temperatura e taxa de resfriamento, afetarão assim, a vida cíclica do revestimento<sup>(25)</sup>.

## 2.5. Mecanismos de Falha

As falhas dos revestimentos podem estar associadas aos seguintes fatores que influenciam e controlam a sua degradação<sup>(26)</sup>:

- i) a natureza química do revestimento;
- ii) a microestrutura/morfologia da camada de ligação e do material cerâmico;
- iii) o ambiente no qual o corpo revestido está em serviço;
- iv) compatibilidade mecânica entre o material do revestimento e o substrato e a resistência mecânica do revestimento em si;
- v) interdifusão;
- vi) a intensidade dos esforços mecânicos e termomecânicos a que estão sujeitos;
- vii) choque térmico e propriedades de fadiga do revestimento.

Vários sistemas de revestimentos de barreira térmica têm sido propostos e investigados. Os mais comuns consistem de uma camada cerâmica depositada sobre uma camada de ligação, geralmente uma liga metálica, por sua vez depositada sobre um substrato. Este sistema visa diminuir os efeitos da expansão térmica diferenciada entre o cerâmico e o substrato, uma vez que são empregados materiais com coeficiente de expansão térmica intermediário. Além disso, também são utilizados como uma proteção contra corrosão do substrato, pois procura-se empregar materiais com boa resistência à corrosão. Normalmente, são utilizadas ligas metálicas que a altas temperaturas podem oxidar. Como as partículas oxidadas expandem, criam-se com isso forças adicionais, gerando tensões de empenamento no revestimento. O crescimento de tensões, associado às tensões impostas pelos ciclos térmicos, resultam na formação de trincas paralelas à superfície na zona intermediária e, subsequentemente, no desprendimento do revestimento<sup>(24)</sup>.

Os produtos da oxidação geralmente se formam na interface entre o revestimento cerâmico e a camada de ligação. É considerado que esta oxidação ocorre por dois mecanismos durante os ciclos térmicos. Um, é uma difusão iônica através da rede e outro, é o transporte gasoso ao longo das trincas e poros interconectados existentes no revestimento cerâmico. Os produtos da oxidação têm estrutura e composição diferentes, tanto do cerâmico quanto do material do substrato, sugerindo que suas propriedades térmicas e mecânicas diferem das das matérias

utilizados. De fato, o modo de falha por fadiga térmica é frequentemente relatado como se desenvolvendo na região dos produtos da oxidação formados na interface entre o revestimento e a camada de ligação. Este modo de fratura indicaria que a oxidação da camada de ligação seria largamente responsável pela falha dos revestimentos durante a fadiga térmica<sup>(27)</sup>.

## **2.6. Propriedades da Zircônia e Alumina**

### **2.6.1. Zircônia**

Dentre os materiais cerâmicos de alto desempenho, poucos apresentam potencial de aplicação tão grande quanto aqueles à base de zircônia, em função da combinação de suas propriedades térmicas, mecânicas, químicas, elétricas e óticas. Os materiais cerâmicos à base de zircônia estão cada vez mais encontrando aplicações industriais devido ao bom entendimento das transformações de fase e do desenvolvimento da microestrutura desses materiais<sup>(28)</sup>.

A zircônia pura apresenta três estruturas cristalinas: monoclinica, tetragonal e cúbica. A fase monoclinica é estável à temperatura ambiente até aproximadamente 1170°C, transformando-se posteriormente em tetragonal, que tem seu campo de estabilidade até 2370°C. A seguir, vem a fase cúbica, com sua estabilidade garantida até a temperatura de fusão de 2680°C.

A transformação de fase tetragonal-monoclinica é martensítica, sendo acompanhada por um aumento de volume de 3 a 5%. Desta forma, a utilização da zircônia pura, como material estrutural para aplicações a altas temperaturas é praticamente inviabilizada, pois as mudanças de volume provocam rupturas das peças cerâmicas<sup>(28, 2)</sup>. Esta transformação ocorre por processo sem difusão, uma vez que a mudança da posição atômica é feita bruscamente, e possui histerese térmica entre os ciclos de resfriamento e aquecimento, iniciando-se no ciclo de resfriamento. Para a acomodação da expansão volumétrica anisotrópica durante a transformação são necessárias tanto deformação elástica quanto plástica na matriz ou partículas circunvizinhas à partícula transformada. As partículas podem não sofrer transformação, mesmo abaixo de temperaturas esperadas, se forem mantidas sob compressão pela matriz, ficando então, em estado metaestável<sup>(28)</sup>.

Contudo, com a adição de certos óxidos como MgO, CaO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e alguns óxidos de terras raras, a zircônia pode ser total ou parcialmente estabilizada na fase cúbica ou tetragonal, dependendo da quantidade de aditivo utilizado. Devido aos seus raios atômicos, com tamanho próximo ao do íon Zr<sup>4+</sup>, estes óxidos se dissolvem na zircônia a uma significativa extensão e podem substituir o íon zircônio na rede cristalina, permitindo a estabilização da fase cúbica (semelhante a da fluorita)<sup>(29)</sup>.

A adição de ítria na zircônia estabiliza as formas tetragonal e cúbica, sendo que a característica mais importante observada no diagrama de fase ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é a diminuição na temperatura de transformação tetragonal-monoclínica com o aumento do conteúdo de ítria, um fenômeno que não ocorre com a adição de outros óxidos<sup>(29)</sup>. Por exemplo, a adição de uma fração molar de 6% de ítria abaixa a temperatura de transformação tetragonal-monoclínica de cerca de 1000°C para aproximadamente 400°C<sup>(27)</sup>. A Figura 2.10 apresenta o diagrama de fase do sistema ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

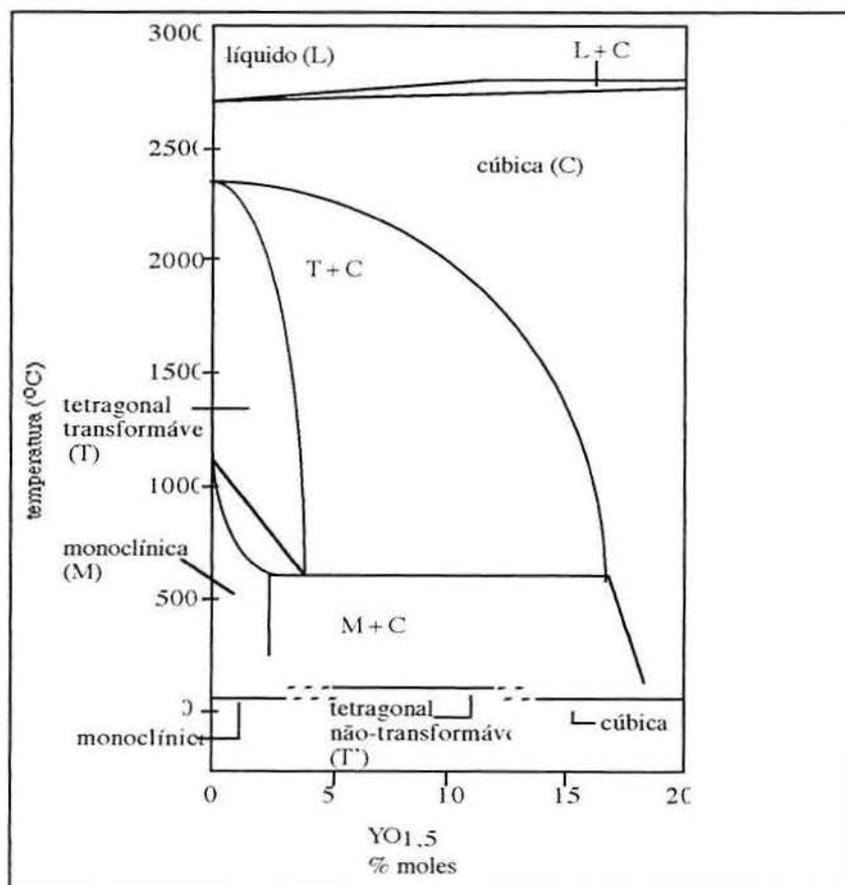


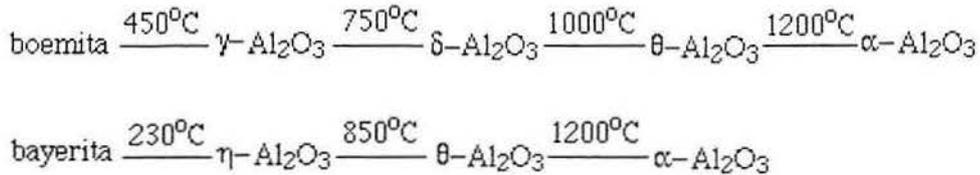
Figura 2.10. Diagrama de fase do sistema ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>(26)</sup>.

## 2.6.2. Alumina

São freqüentes as referências sobre revestimentos de alumina termicamente aspergidos, os quais consistem não da esperada fase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , mas predominantemente da fase metaestável  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Esta fase é considerada de baixa temperatura, observada como o produto da calcinação de hidróxidos e sais e da oxidação do alumínio<sup>(19)</sup>.

Muitos estudos de aluminas metaestáveis foram feitos com produtos da calcinação do hidróxido de alumínio e estes apresentaram que algumas estruturas com modelos bem definidos de difração de raio-X ocorrem em seqüência levando finalmente até a  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , a única forma estável, na qual os íons alumínio estão localizados nos sítios octaédricos dentro de um arranjo hexagonal dos íons oxigênio<sup>(30)</sup>.

Duas seqüências de forma metaestável são observadas no aquecimento da boemita ( $\text{AlOOH}$ ) e da bayerita ( $\text{Al(OH)}_3$ )<sup>(30)</sup>:



Revestimentos de alumina aspergidos sobre um substrato resfriado tendem a solidificar-se substancialmente na forma de uma ou de suas várias formas metaestáveis, que se revertem em  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  sob aquecimento a uma temperatura muito alta<sup>(31)</sup>. As fases metaestáveis podem ser formadas diretamente da fase líquida se ocorrer um rápido resfriamento. Esta formação pode ocorrer quando a alumina é aspergida, consistindo em  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (fase metaestável) preferivelmente à  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (fase estável). Isto acontece porque a fase que nucleia de um líquido super-resfriado será aquela com menor barreira de energia para a nucleação. Se o resfriamento for rápido e a fase em nucleação for metaestável, esta pode ser retida à temperatura ambiente<sup>(19)</sup>.

O tamanho do cristal e a morfologia dentro das lamelas dependem da taxa de nucleação e crescimento dos cristais a partir da fusão. Em geral, altas taxas de resfriamento originam altas taxas de nucleação, inibindo o crescimento cristalino e fazendo com que as lamelas sejam policristalinas. Em muitos casos, podem ocorrer

nucleações na superfície resfriada das partículas achatadas sob alto resfriamento, crescendo os cristais rapidamente na direção oposta ao fluxo de calor, formando grãos colunares. Um rápido crescimento do cristal leva a uma rápida liberação de calor de fusão, a um aumento na temperatura e a uma supressão de nucleações posteriores mas, se a taxa de crescimento do cristal é relativamente baixa, nucleações posteriores ocorrem enquanto o líquido superresfria e uma estrutura de grãos colunares muito fina é formada<sup>(32)</sup>.

A  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sob recozimento pode ser revertida em  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , freqüentemente formando uma outra fase de transição tal como a  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  a uma temperatura intermediária<sup>(31)</sup>. Essa reversão de fase se traduz em uma contração, influenciando grandemente a resistência do revestimento<sup>(33)</sup>.

Os revestimentos de alumina geralmente contêm  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e isto pode ser explicado pelo fato de que nem todas as partículas chegam a atingir um estado plástico durante a aspersão, sendo incorporadas ao revestimento<sup>(2)</sup>.

### 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1. Materiais

##### 3.1.1. Substrato

Como substrato foi empregado um aço baixo carbono SAE 1020 cuja composição química média encontra-se na Tabela 3.1. Suas propriedades físicas são apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.1. Composição química do substrato.

composição química	porcentagem em peso (%)
Fe	99,1 (mín)
C	0,20
Mn	0,45

Tabela 3.2 Propriedades físicas do substrato<sup>(16)</sup>.

condutividade térmica (W/mK)	expansão térmica (10 <sup>-6</sup> /K)	ponto de fusão (°C)	módulo de elasticidade (GPa)	densidade (g/cm <sup>3</sup> )
51,9	11 - 12	1530	210	7,8

##### 3.1.2. Camada de Ligação

Como camada de ligação, empregou-se a liga de Ni-Cr METCO 44, com tamanho de partícula entre 45µm e 106µm. Sua composição química encontra-se na Tabela 3.3. e suas propriedades físicas na Tabela 3.4.

Tabela 3.3. Composição química da liga Ni-Cr, empregada como camada de ligação na fabricação dos revestimentos cerâmicos.

Composição Química	Ni	Cr	Fe
Porcentagem em Peso (%)	balanço	16	8

Tabela 3.4. Propriedades físicas da liga Ni-Cr, empregada como camada de ligação na fabricação dos revestimentos cerâmicos<sup>(3,4)</sup>.

Material	expansão térmica 25-100 ( $10^{-6}K^{-1}$ )	ponto de fusão
Liga Ni-Cr	10,0	1010 - 1065

### 3.1.3. Revestimento Cerâmico

Como revestimento cerâmico foram empregados dois materiais: o óxido de zircônio ou zircônia estabilizada com 8% em peso de ítria e para efeito de comparação foi utilizado o óxido de alumínio ou alumina. O revestimento de zircônia apresenta baixa condutividade térmica, coeficiente de expansão térmica relativamente alta e excelentes propriedades mecânicas, comparado a outros cerâmicos. Foi empregada a zircônia METCO 204 com tamanho de partícula entre  $10\mu m$  e  $106\mu m$ . Este óxido é um dos revestimentos cerâmicos mais comumente utilizados como barreira térmica em aplicações na indústria aeronáutica e automobilística. A alumina também apresenta baixa condutividade térmica mas é bastante susceptível a variações bruscas de temperatura, sendo mais empregada em aplicações contra desgaste. Foi empregada a alumina comercial METCO 105 com tamanho de partícula entre  $15\mu m$  e  $53\mu m$ . Suas composições químicas e propriedades físicas encontram-se nas Tabelas 3.5 e 3.6, respectivamente.

Tabela 3.5. Composição química da zircônia-ítria e alumina.

Material	Composição química	Porcentagem em peso (%)
Zircônia-ítria	$ZrO_2$	92,0
	$Y_2O_3$	8,0
Alumina	$Al_2O_3$	98,5
	$SiO_2$	1,0
	outros óxidos	0,5

Tabela 3.6. Propriedades físicas da zircônia-ítria e alumina, empregadas na fabricação de barreiras térmicas<sup>(1)</sup>.

material	condutividade térmica (W/mK) a 400K	coef. de expansão térmica ( $10^{-6}K^{-1}$ )	densidade teórica ( $g/cm^3$ )	módulo de elasticidade (GPa)	ponto de fusão ( $^{\circ}C$ )
zircônia-ítria	0,69 - 2,4	7,6 - 10,5	5,6	210	2680
alumina	20	7,2 - 8,6	3,8	320	2050

## 3.2. Procedimento

### 3.2.1. Fabricação dos Revestimentos

Os substratos foram cortados em forma de paralelepípedos nas seguintes dimensões:  $9 \times 13 \times 25 \text{mm}^3$ . Após o corte das amostras, estas foram jateadas com areia na face onde seria feita a deposição dos materiais, com o objetivo de proporcionar a rugosidade superficial necessária ao substrato, permitindo o ancoramento mecânico das partículas aspergidas. Além disso, o jateamento abrasivo auxilia na limpeza do substrato ao retirar impurezas presentes na superfície como óxidos e óleos.

A etapa seguinte constou do pré-aquecimento do substrato, efetuado com a própria pistola de aspersão térmica. Este pré-aquecimento visa diminuir o gradiente térmico entre o substrato e as partículas incidentes, além de eliminar óleos, graxas e umidade que ainda possam estar presentes no substrato.

A seguir, foi efetuada a deposição da liga de Ni-Cr. A deposição foi feita manualmente com movimentos transversais. Foi obtida uma espessura média de 0,1mm. O resfriamento das amostras se deu apenas por perda de calor para o meio, sem uso de nenhum equipamento especial de refrigeração. Foram utilizados parâmetros de deposição padrões, determinados pelo próprio fabricante do equipamento de aspersão. Estes parâmetros estão listados na Tabela 3.7.

A deposição dos materiais cerâmicos também foi precedida por um pré-aquecimento, com a mesma finalidade de proporcionar um aporte térmico ao sistema obtido, uma vez que as amostras atingiam a temperatura ambiente durante a troca dos pós. A deposição também foi efetuada manualmente, com resfriamento ao ar. Foram obtidas espessuras médias de 0,5mm tanto para a zircônia-ítria como para a alumina.

Os parâmetros de deposição utilizados foram os padronizados pelo fabricante do equipamento e estão listados na Tabela 3.7.

Tabela 3.7. Parâmetros de deposição dos materiais empregados.

Material	Ni-20Cr	ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Corrente (A)	800	1005	800
Pressão de argônio (MPa)	0,35	30	30
Pressão de hélio (MPa)	0,76	110	110
Distância de deposição (cm)	7,5	9,0	7,5
Taxa de Alimentação (g/min)	20	40	40

Como a deposição dos materiais citados foi uma operação manual, foram feitos pré-testes para a determinação do número de passes necessários para a obtenção das espessuras de 0,1 mm para a camada de Ni-Cr e 0,5 mm para os revestimentos cerâmicos.

### 3.2.2. O Equipamento de Aspersão Térmica

Neste estudo, optou-se pela técnica de aspersão térmica a plasma (*plasma spray*). Foi empregado o equipamento para aspersão a plasma SG-100 (Miller Thermal, Inc), utilizado em produção de revestimentos uniformes e com boa repetibilidade em larga escala.

Este equipamento é constituído, basicamente, de uma pistola de projeção, de um retificador de corrente e de uma bomba elétrica. À pistola de projeção está acoplado um alimentador com vibração mecânica, que auxilia na boa fluidez do pó, além de proporcionar uma alimentação contínua do pó na chama plásmica. O retificador de corrente se faz necessário na obtenção de um arco elétrico de corrente contínua.

Na formação do plasma, é aplicada uma diferença de potencial entre os eletrodos, onde é introduzido um gás facilmente ionizável. Neste equipamento, são empregados eletrodos de tungstênio (cátodo) e cobre (ânodo) e como gás de ignição,

o argônio. Na manutenção da chama plásmica é empregada uma mistura de Ar e He. O gás argônio também atua como veículo do pó, ao carregá-lo até a chama, além de auxiliar na aceleração das partículas.

A refrigeração da pistola, neste caso, é obtida por um sistema fechado a água, cuja circulação é promovida pela bomba elétrica. A deposição foi realizada em uma cabine com exaustão forçada de pós. A Figura 3.1. ilustra esquematicamente o processo de fabricação dos revestimentos.

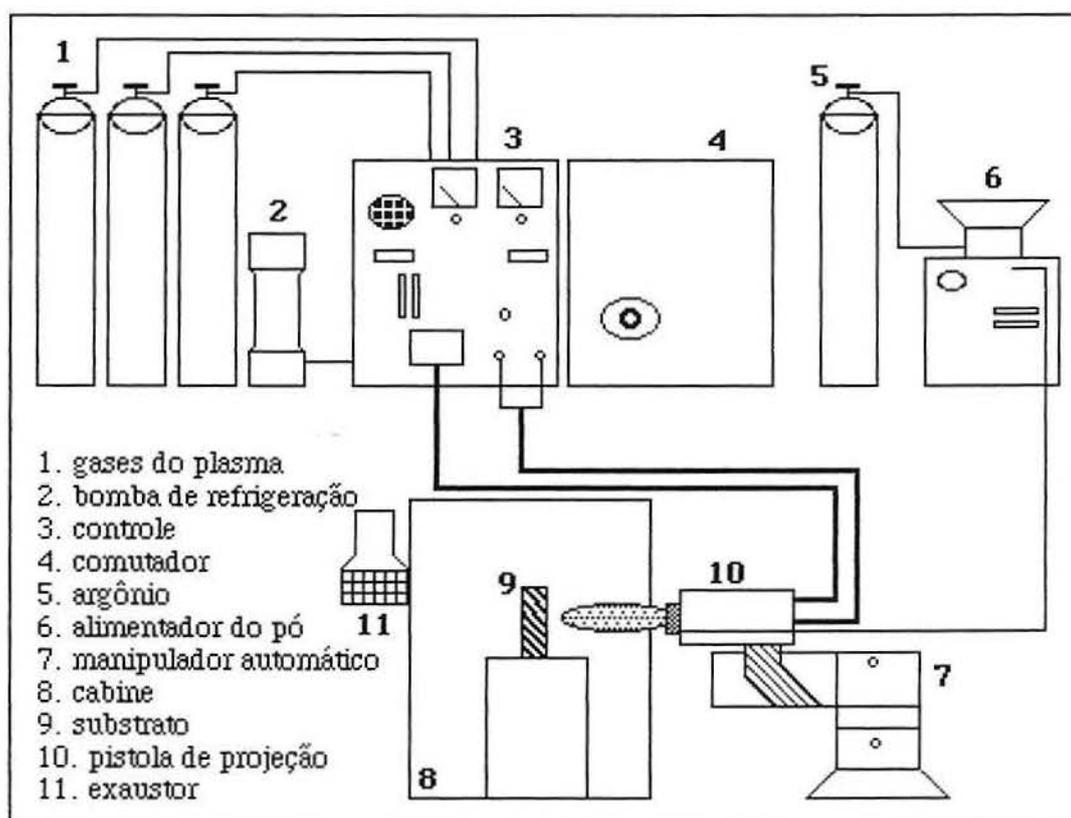


Figura 3.1. Representação esquemática de uma instalação e equipamento de deposição de revestimentos pela técnica de aspersão a plasma.

Este processo permite atingir temperaturas da chama da ordem de 15.000K na saída do bocal da pistola para uma tocha que opere a um nível de potência de 40KW<sup>(35)</sup>. As partículas são aceleradas e fundidas na chama em alta velocidade (100 - 300m/s) até o substrato<sup>(35)</sup>, onde sofrem uma rápida solidificação, com taxas de resfriamento extremamente altas, da ordem de  $10^6$  a  $10^8$ K/s<sup>(19)</sup>.

### 3.2.3. O Dispositivo de Fadiga Térmica

Foi desenvolvido em laboratório um dispositivo para ensaios de fadiga térmica, cuja principal função é submeter um conjunto de corpos-de-prova a sucessivos e controlados ciclos de temperatura<sup>(36)</sup>.

Basicamente, este dispositivo posiciona um lote de amostras dentro de forno elétrico durante um período determinado para a seguir retirá-las e submetê-las, também por um determinado tempo, a um fluxo de ar forçado.

Como o grande número de ciclos necessários para se obter uma curva de fadiga inviabiliza o ensaio manual, fez-se necessário montar um sistema automatizado, que permitesse o monitoramento e o controle das variáveis envolvidas, evitando assim erros cometidos pelo operador.

O dispositivo montado foi constituído de:

- 1) um forno elétrico tipo mufla com temperatura de trabalho máxima de 1100°C e um controlador com programação de temperatura;
- 2) um compressor de ar;
- 3) um cilindro pneumático;
- 4) uma unidade preparadora de ar;
- 5) um suporte para amostras;
- 6) um controlador programável para automação;
- 7) um microcomputador;
- 8) um ventilador centrífugo.

Um microcomputador executava um programa com a rotina do ensaio de ciclagem térmica através de um controlador programável. Este controlador possui quatro entradas para a detecção de eventos como a energização de motores, válvulas ou lâmpadas e quatro saídas tipo relé que, atuando como interruptores, permitem desligar ou ligar aparelhos ou circuitos em correntes contínua ou alternada<sup>(37)</sup>.

O controlador programável, neste caso, tem a função de ligar e desligar válvulas direcionais pneumáticas, responsáveis pelo acionamento do cilindro pneumático. Este cilindro atua como um braço mecânico ao qual está acoplado o suporte das amostras. O controlador programável ainda é responsável pelo

acionamento do ventilador centrífugo no mesmo momento em que o braço mecânico retira as amostras do forno.

O compressor de ar é necessário para elevar a pressão de um certo volume de ar, admitido nas condições atmosféricas, até um determinado valor, exigido para a execução do trabalho a ser executado.

A função da unidade preparadora do ar é colocar o ar comprimido em certas condições para produzir melhores resultados. Esta preparação consiste em filtragem, regulação da pressão do ar e adição de uma certa quantidade de óleo pneumático para a lubrificação das partes móveis do sistema.

A Figura 3.2 ilustra esquematicamente o equipamento utilizado no ensaio.

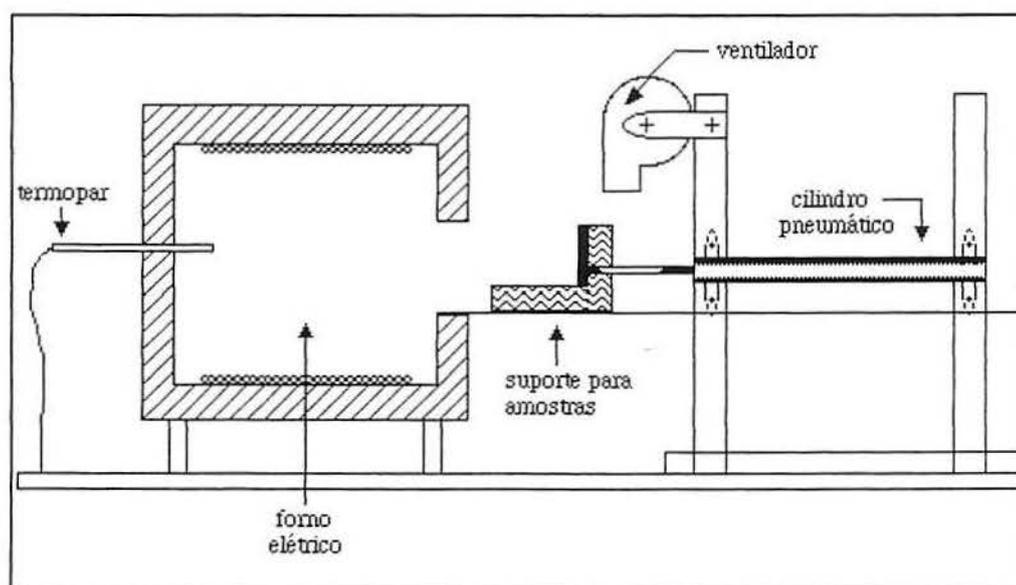


Figura 3.2. Desenho esquemático do equipamento pneumático utilizado nos ensaios de fadiga térmica.

#### 3.2.4. O Ensaio de Fadiga Térmica

O ensaio de fadiga térmica constou de aquecimento das amostras em um forno elétrico seguido de resfriamento ao ar forçado. Este procedimento foi repetido ciclicamente até que uma das amostras apresentasse escamação do revestimento ou trincamento visível a olho nu.

Durante os ciclos térmicos, as amostras foram mantidas dentro do forno durante 15 min e em seguida resfriadas por um fluxo de ar gerado por um ventilador

também controlado pelo microcomputador. Foram mantidas sob este fluxo de ar durante 5 min. Os tempos de manutenção foram determinados com o auxílio de um pirômetro ótico quando procurou-se avaliar o tempo necessário para a homogeneização dos corpos-de-prova nas temperaturas de aquecimento e o tempo necessário para levar as amostras à temperatura ambiente durante o resfriamento. Os tempos de manutenção das amostras tanto dentro do forno quanto durante o resfriamento foram rigorosamente controlados pelo equipamento empregado no ensaio.

As amostras foram avaliadas nas temperaturas de 1000°C, 900°C, 800°C e 700°C, ou seja, um lote de quatro amostras era mantido no forno elétrico a 1000°C, por exemplo, durante 15 min, tempo necessário para haver a homogeneização da temperatura dos corpos-de-prova. Em seguida, os corpos-de-prova eram retirados do forno pelo braço mecânico, quando então eram submetidos ao fluxo de ar forçado durante 5 min, tempo suficiente para atingir a temperatura de 100°C. Após, eram novamente colocados dentro do forno para mais um ciclo térmico. Este procedimento foi feito para cada uma das temperaturas citadas até que pelo menos uma das amostras do lote apresentasse algum dano visível.

### **3.2.5. Avaliação das Amostras**

Após a análise da durabilidade das amostras através de algum dano visível a olho nu, estas ainda foram submetidas a análises e ensaios complementares. De cada lote de amostras, uma foi retirada para estudo da microestrutura tanto do revestimento cerâmico quanto da camada de ligação, comparando-a com o sistema como-aspergido, ou seja, o sistema que não sofreu fadiga térmica. Nesta análise, procurou-se verificar se ocorreu alguma variação estrutural após o ensaio, bem como o local onde as falhas ocorreram e o tipo de fratura presente. Foi utilizado, para este fim, um microscópio eletrônico de varredura. A preparação das amostras neste ensaio consistiu de lixamento e polimento das mesmas, seguidas de uma metalização com ouro na superfície a ser analisada.

Outra amostra do lote foi submetida a difração de raio-x, quando se procurou verificar a ocorrência ou não de transformações de fase no revestimento cerâmico. Também por difração de raio-x, foi analisada a interface camada de ligação/cerâmico,

para constatar se teria ocorrido a formação de algum óxido na liga metálica empregada como camada de ligação.

Também foi verificada a porosidade inicial dos revestimentos utilizados através do método de Arquimedes, buscando comparar resultados entre os dois materiais empregados no revestimento cerâmico. Este método possibilita avaliar a porosidade aparente e absorção de água de um material poroso.

Os poros podem ser interconectados ou fechados. A porosidade aparente é a medida da porosidade interconectada, e ao executar esta medida, também pode ser avaliada a permeabilidade do material, ou seja, a facilidade com que os fluidos penetram através do corpo.

Este método consiste em ferver as amostras em água durante 2h, ou mantê-los imersos em água durante 24h. Após o resfriamento da água, deve-se efetuar a pesagem das amostras suspensas na água ( $P_i$ ) e a pesagem das amostras após a retirada do excesso de água ( $P_u$ ). A porosidade aparente é determinada por:

$$Pap = [(P_u - P_s)/(P_u - P_i)] \times 100,$$

onde  $P_s$  é o peso das amostras secas, ou seja, sem umidade.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

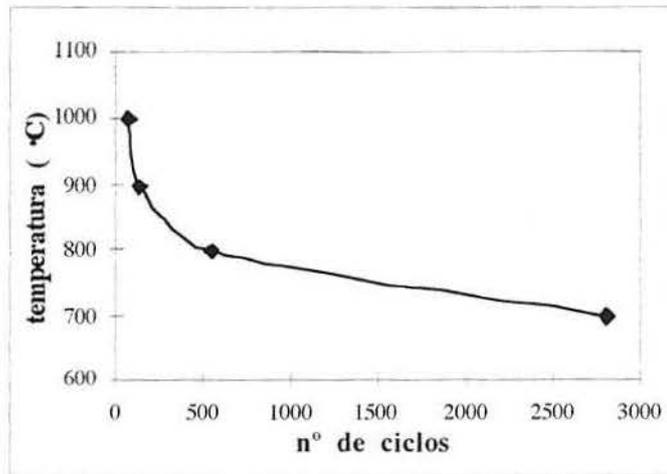
### 4.1. Comportamento dos revestimentos frente à fadiga térmica

Os resultados dos ensaios de ciclagem térmica das amostras revestidas com zircônia estabilizada com ítria e das amostras de alumina em função do número de ciclos estão ilustrados na Figura 4.1. Nesta figura, estão plotados os dados de número de ciclos em função da severidade da variação de temperatura. As amostras de zircônia testadas a 1000°C, 900°C, 800°C e 700°C resistiram a 62, 126, 540 e 2800 ciclos térmicos, respectivamente (Figura 4.1(a)), enquanto que as amostras de alumina resistiram a 6, 16, 32 e 62 ciclos térmicos, respectivamente (Figura 4.1(b)).

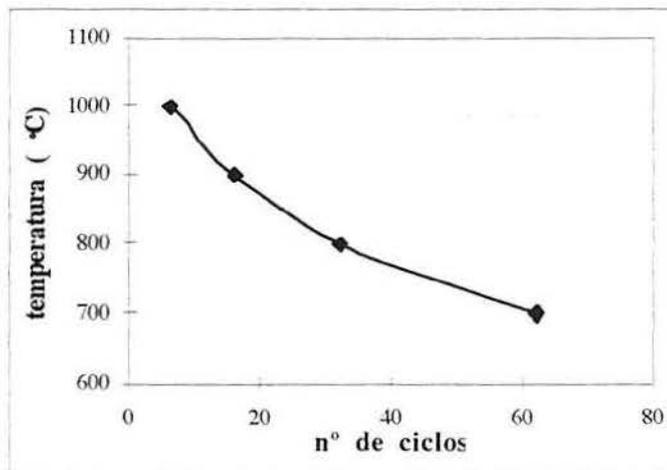
Por esses gráficos, pode-se observar uma diminuição do número de ciclos térmicos até a ruptura com o aumento da severidade da variação de temperatura. Tanto os revestimentos de zircônia-ítria como os de alumina suportaram um número de ciclos muitas vezes superior para variações de 700°C em comparação com variações de temperatura da ordem de 1000°C. Os revestimentos de zircônia-ítria tiveram um comportamento significativamente superior aos revestimentos de alumina, mais evidente quanto menor a variação de temperatura. Por exemplo, para 1000°C de variação de temperatura, os revestimentos de zircônia-ítria resistiram cerca de dez vezes mais que os revestimentos de alumina (62 para 6 ciclos). Já para 700°C de  $\Delta T$ , enquanto os revestimentos de zircônia-ítria suportaram 2800 ciclos, os revestimentos de alumina resistiram a 62 ciclos, o que perfaz uma diferença de quase 50 vezes menos.

Pela forma da curva até o número máximo de ciclos praticados, não foi possível definir com certeza um limite de fadiga para os materiais ensaiados. Porém, pode-se extrapolar os valores obtidos, em busca de uma tendência de resistência à fadiga térmica para um número de ciclos maior.

Assim, através de uma regressão por potência destas curvas, foi possível estimar o comportamento dos revestimentos de zircônia-ítria e alumina para um maior número de ciclos. A partir deste artifício de cálculo, pode-se prever a vida útil do revestimento para uma dada intensidade de variação de temperatura aplicada no revestimento, conhecida a frequência de aplicação da ciclagem térmica do material.



(a)



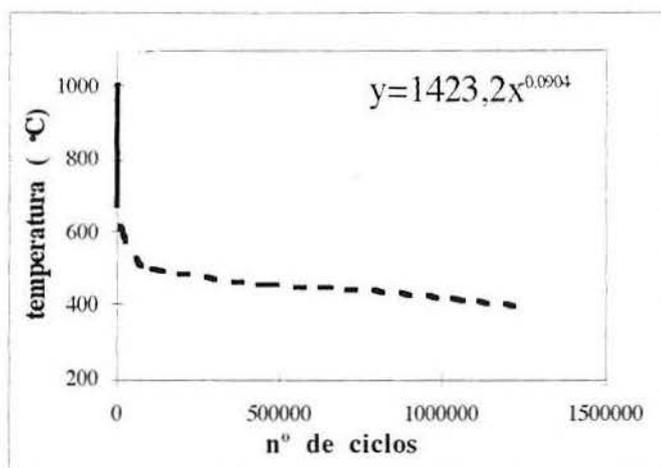
(b)

Figura 4.1. Comportamento dos revestimentos cerâmicos em função da severidade do choque térmico e em função do número de ciclos térmicos para (a) revestimentos de zircônia estabilizada com ítria e (b) revestimentos de alumina.

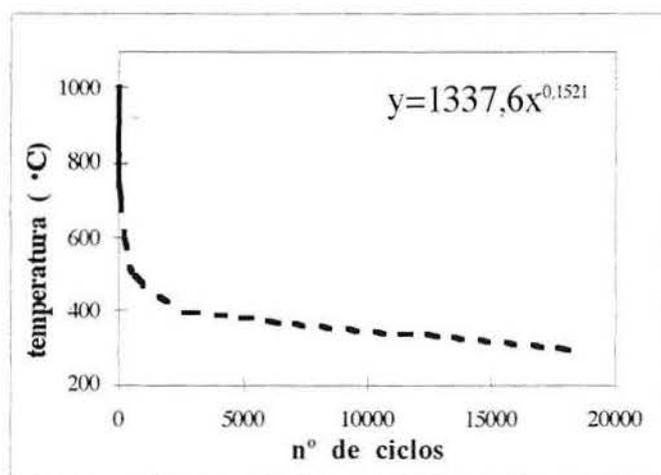
A Figura 4.2 apresenta as curvas obtidas pela extrapolação da regressão matemática aplicada aos valores experimentais obtidos para os revestimentos de zircônia-ítria (Figura 4.2.(a)) e alumina (Figura 4.2.(b)). As equações obtidas são indicadas na parte superior de cada gráfico.

Pelos gráficos da Figura 4.2, pode-se estimar para os revestimentos de zircônia-ítria, por exemplo,  $1,5 \times 10^6$  ciclos sem dano para variações de temperatura da ordem de

300°C. Para os revestimentos de alumina, por exemplo, é possível, da mesma forma, estimar em torno de 20.000 ciclos para variações de temperatura da ordem de 200°C.



(a)



(b)

Figura 4.2. Extrapolação das curvas representativas do comportamento dos revestimentos cerâmicos em função da severidade do choque térmico para (a) revestimentos de zircônia estabilizada com ítria e (b) revestimentos de alumina.

Esta última estimativa poderia ser comparada com estudos de choque térmico em corpos sinterizados de alumina. Variações bruscas de temperatura de até aproximadamente 200°C não acarretam modificações no comportamento na alumina. Esta se degrada com variações bruscas de temperatura de cerca de 250°C, como ilustrado na Figura 4.3<sup>(38)</sup>. Portanto, os resultados de fadiga térmica nos revestimentos

de alumina estão de acordo com estudos feitos em amostras de alumina, considerando-se que a microestrutura de revestimentos cerâmicos aspergidos termicamente apresenta, via de regra, maior porosidade do que peças sinterizadas. Como é sabido, a porosidade contribui para o aumento da resistência ao choque térmico dos materiais em geral. Certamente aqui, a frequência de aplicação de ciclos térmicos, bem como outras características do revestimento (como espessura da camada) desempenham um papel significativo na severidade da solicitação impingida ao material.

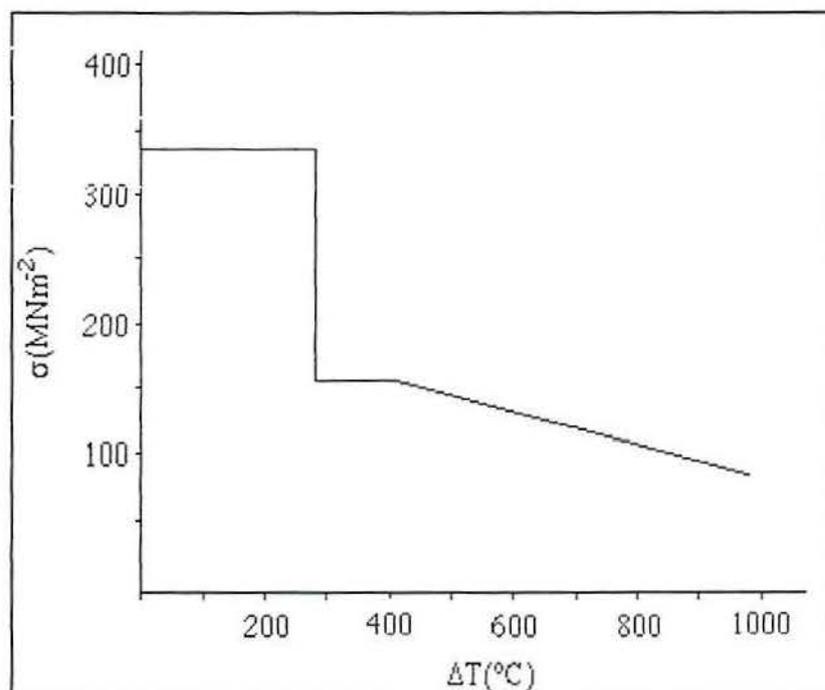


Figura 4.3. Degradação da resistência mecânica em corpos sinterizados de alumina em relação ao aumento da severidade do choque térmico em água<sup>(38)</sup>.

Durante o acompanhamento periódico, tanto das amostras revestidas com zircônia-ítria quanto das amostras revestidas com alumina, não se verificou a presença de trincamento significativo no revestimento cerâmico antes de ser detectada a falha a olho nu. Também não foi detectado nenhum dano visível na camada de ligação em nenhuma das amostras testadas. De acordo com estes resultados, poderia se supor que expectativa de vida  $N_f$  ou o número total de ciclos até a falha, teria como maior contribuinte a etapa de propagação da trinca  $N_p$ , o que caracterizaria um ensaio de baixo ciclo de fadiga, com altos níveis de tensão ( $N_p > N_i$ ).

## 4.2. Análise de tensões

É bem conhecida a superior resistência ao choque térmico da zircônia em relação à alumina. Deve-se isso, a propriedades como módulo de elasticidade, dilatação térmica, calor específico, densidade e condutividade térmica, em primeira linha. O conjunto destas propriedades permite que tensões mecânicas originadas por variações bruscas de temperatura sejam menores (por um menor gradiente de temperatura devido à maior difusividade térmica) e/ou que possam mais facilmente ser absorvidas pela zircônia.

Ao se analisar as tensões térmicas envolvidas em função das propriedades dos materiais, para uma variação de temperatura  $\Delta T$ , através da equação  $\sigma = \alpha.E.\Delta T$  (Equação 2.2), verifica-se que o revestimento de alumina está sujeito a níveis de tensões bem mais elevados que o revestimento de zircônia, para um mesmo gradiente de temperatura, como pode ser observado no gráfico da Figura 4.4. Para esta análise, os materiais empregados foram considerados como homogêneos, ou seja, os valores das propriedades mecânicas utilizados no cálculo das tensões térmicas não levam em consideração os defeitos e porosidades inerentes ao processo de aspersão térmica.

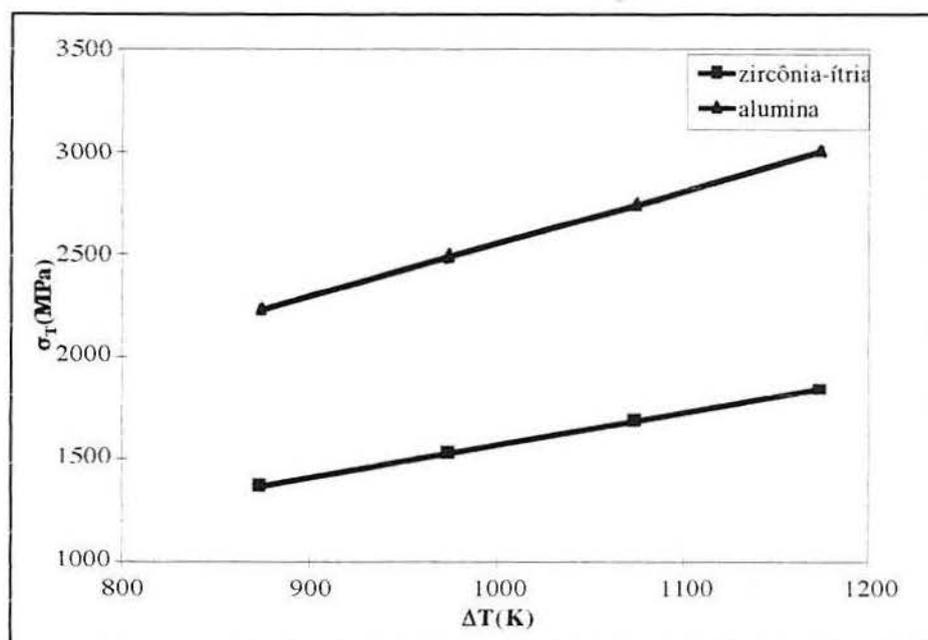


Figura 4.4. Gráfico comparativo das tensões térmicas envolvidas para um gradiente de temperatura  $\Delta T$  para os revestimentos de zircônia-ítria e alumina submetidos à fadiga térmica.

Por outro lado, quanto à capacidade de suportar esforços, além das propriedades elastomecânicas anteriormente citadas, certamente deve-se levar em conta as características microestruturais dos revestimentos, bem como, por se tratar de revestimentos protetores, a aderência deste ao substrato.

Foi observado durante o ensaio de fadiga térmica um empenamento das amostras de zircônia-ítria, conforme ilustrado na Figura 4.5. Este empenamento foi mais acentuado nas amostras ensaiadas a 1000°C, e menos acentuado para as temperaturas de ensaio mais baixas. A medida da deflexão das amostras está apresentada na Tabela 4.1. Este fenômeno não foi observado nas amostras de alumina.

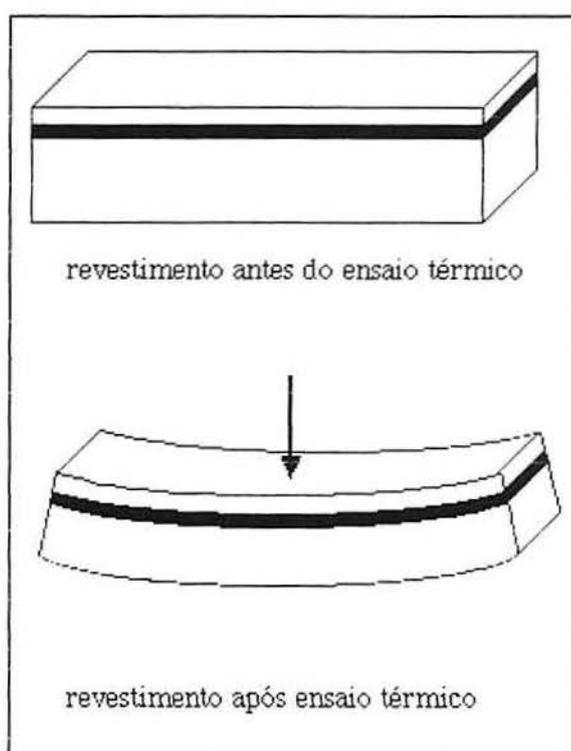


Figura 4.5. Tipo de empenamento que as amostras de zircônia-ítria sofreram durante o ensaio de fadiga térmica.

Tabela 4.1. Medida da deflexão das amostras de zircônia-ítria.

temperatura de ensaio (°C)	deflexão(mm)
1000	1,090
900	0,220
800	0,200
700	0,220

A ocorrência deste empenamento poderia indicar uma tensão de tração no revestimento, enquanto o substrato estaria submetido a uma tensão de compressão, conforme o diagrama da Figura 4.6<sup>(39)</sup>.

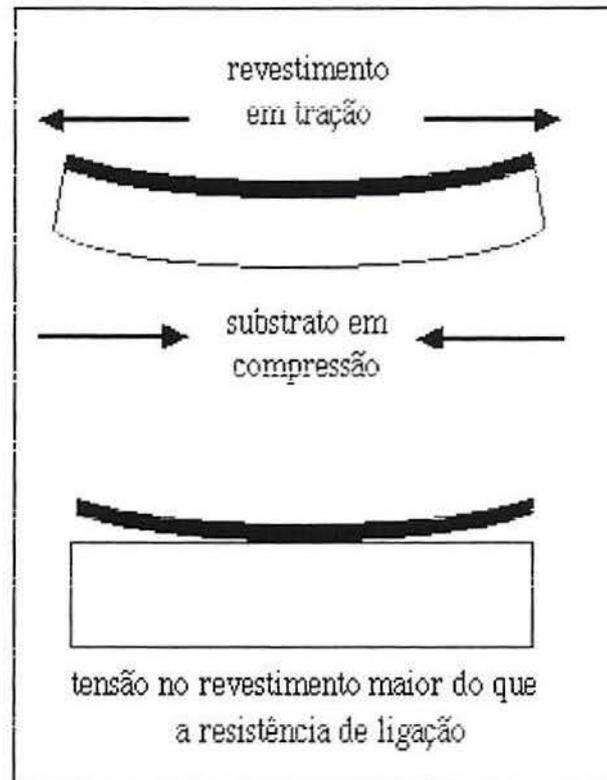


Figura 4.6. Natureza das tensões presentes nos revestimentos de barreira térmica<sup>(39)</sup>.

### 4.3. Análise microestrutural

Na análise dos revestimentos de zircônia-ítria por microscopia eletrônica de varredura, pôde-se verificar no sistema como aspergido um elevado número de pontos de contato entre a camada de ligação e o substrato, estatisticamente representativos. Assim, pode-se supor uma boa aderência entre estes. Esta boa aderência da camada de ligação pode ser justificada pelo: i) baixo ponto de fusão da liga Ni-Cr, possibilitando que as partículas atinjam um estado bastante plástico em seu choque contra o substrato; ii) uma maior compatibilidade termomecânica, já que tanto o substrato como a camada de ligação são ligas metálicas, pode-se esperar propriedades mecânicas mais similares. Pelo mesmo critério de análise, não se verifica uma aderência tão elevada entre o revestimento cerâmico e a camada de ligação, já que os pontos de

contato efetivo não são tão elevados, como pode ser observado na micrografia apresentada na Figura 4.7. Apesar da alta temperatura proporcionada pelo equipamento de aspersão a plasma, o que permite ao material cerâmico, mesmo com alto ponto de fusão, atingir um estado altamente plástico no choque contra o substrato, este não apresenta propriedades similares às da liga empregada na camada de ligação, impossibilitando uma maior aderência entre o material cerâmico e a liga de Ni-Cr.

Pode-se, também, observar uma elevada porosidade no revestimento, provavelmente ocasionada pelo posicionamento inadequado de partículas achatadas, pela interação das gotículas com gases presentes no processo ou ainda pelo borrifamento de partículas após o impacto com o substrato ou sobre as camadas previamente depositadas<sup>(15)</sup>.

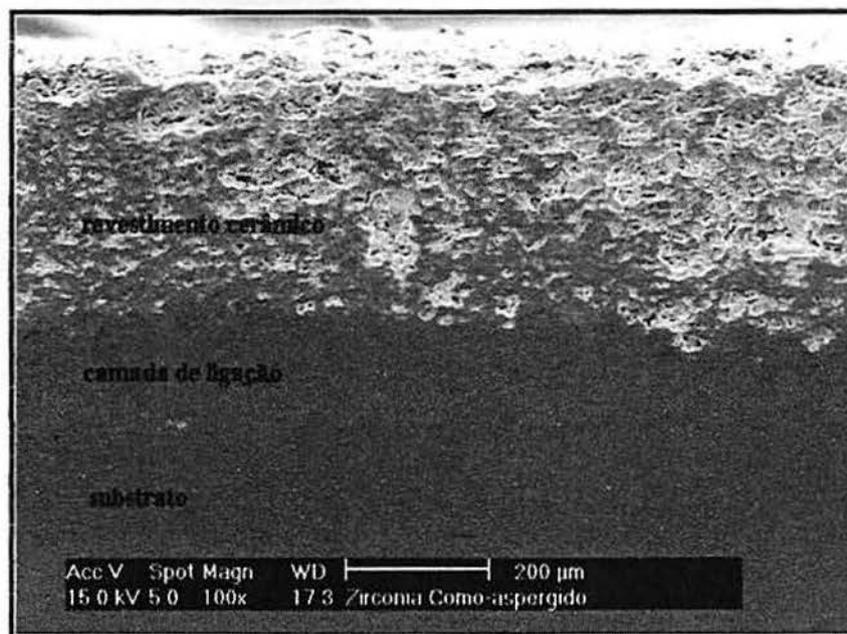


Figura 4.7. Microscopia eletrônica de varredura do revestimento de zircônia-ítria como aspergido, mostrando as interfaces substrato/camada de ligação/revestimento cerâmico, bem como a microestrutura formada no processo de aspersão térmica (vista da seção transversal).

Todas as amostras de zircônia-ítria apresentaram falhas caracterizadas por escamação parcial do revestimento cerâmico, ou seja, em algumas regiões do sistema, o cerâmico permaneceu aderido, enquanto que em outras regiões houve a perda deste material. Esta escamação não se deu na interface camada de ligação/cerâmico, mas na

porção médio-inferior do revestimento, ocorrendo em um plano paralelo ao da interface. Isto pode ser visto nas Figura 4.8, 4.9 e 4.10 que mostram a existência de uma trinca na região citada, fato este verificado em todas as amostras de zircônia-ítria ensaiadas. Este tipo de falha sugere que as forças coesivas presentes no revestimento seriam menores do que as forças adesivas entre o revestimento e o substrato.

A falha também poderia estar associada às tensões térmicas geradas durante o processo de aspersão térmica. Estas tensões aumentam à medida que as camadas estão sendo depositadas, ou seja, seriam maiores na região citada do que na interface camada de ligação/cerâmico. A porosidade também é outra possibilidade de dano, pois na área da falha pode-se verificar, pela micrografia apresentada, uma maior quantidade de poros, sendo que a porosidade do revestimento de zircônia-ítria parece se concentrar mais em algumas regiões do que em outras. Estas duas possibilidades podem estar associadas, levando à falha do revestimento.

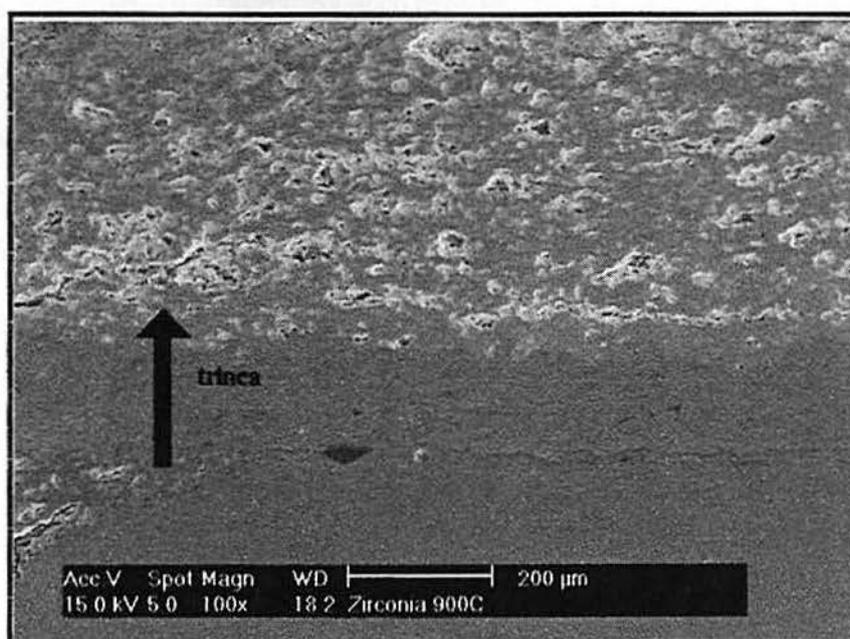


Figura 4.8. Microscopia eletrônica de varredura dos revestimentos de zircônia-ítria ensaiados a 900°C, sendo indicada uma trinca ocorrida dentro do revestimento, posição esta em que parte do revestimento sofreu escamação no ensaio de fadiga térmica (vista da seção transversal).

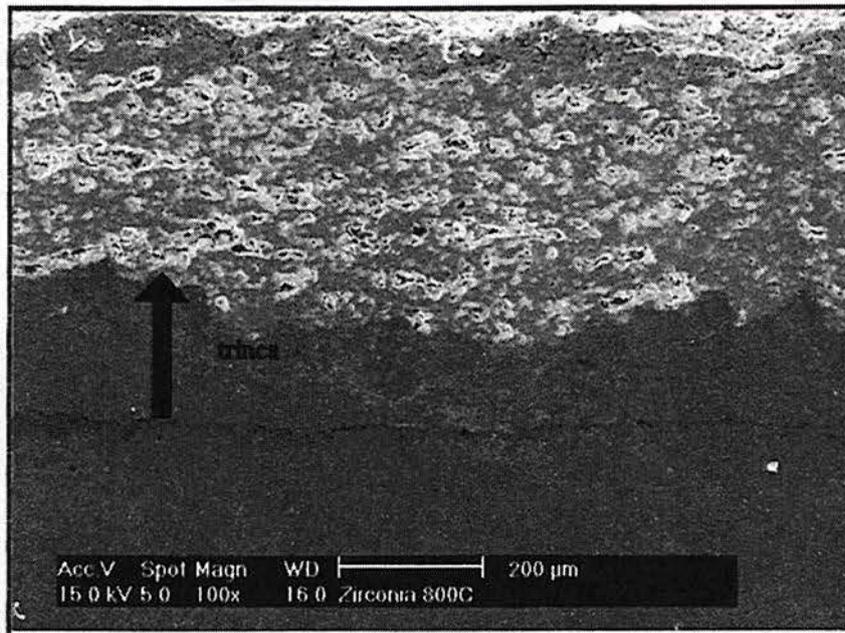


Figura 4.9. Microscopia eletrônica de varredura dos revestimentos de zircônia-íttria ensaiados a 800°C, sendo indicada uma trinca ocorrida dentro do revestimento, posição esta em que parte do revestimento sofreu escamação no ensaio de fadiga térmica (vista da seção transversal).

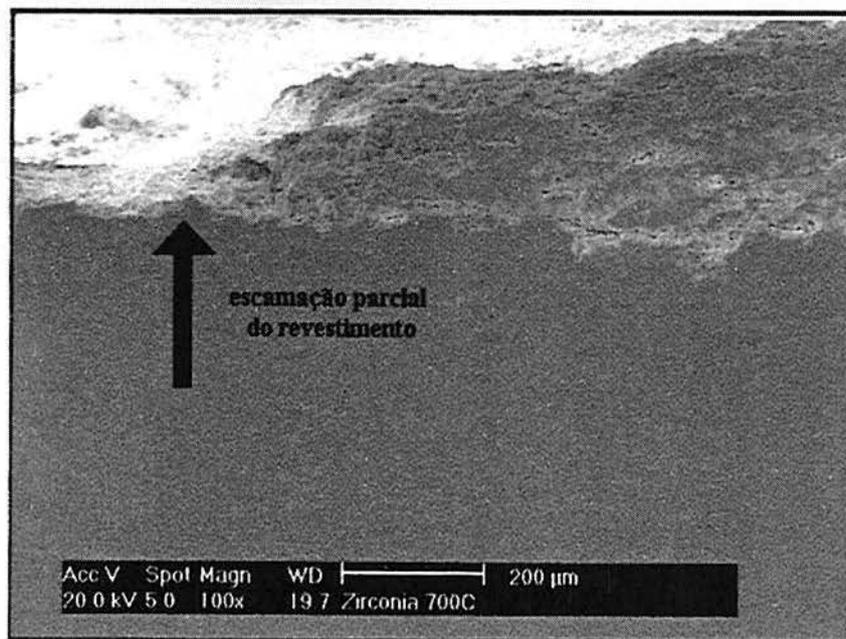


Figura 4.10. Microscopia eletrônica de varredura dos revestimentos de zircônia-íttria ensaiados a 700°C, mostrando uma escamação parcial do revestimento cerâmico na parte mais clara da figura (vista da seção transversal).

A Figura 4.11 apresenta uma outra imagem da área em questão, desta vez da vista superior deste, onde se verifica o dano causado pelo ensaio de fadiga térmica. Pode-se observar que a falha ocorreu acima da interface da camada de ligação/revestimento cerâmico, uma vez que esta região apresenta parte do material cerâmico aderido na camada de ligação. Na região adjacente à falha, observa-se o material cerâmico ainda aderido à camada de ligação.

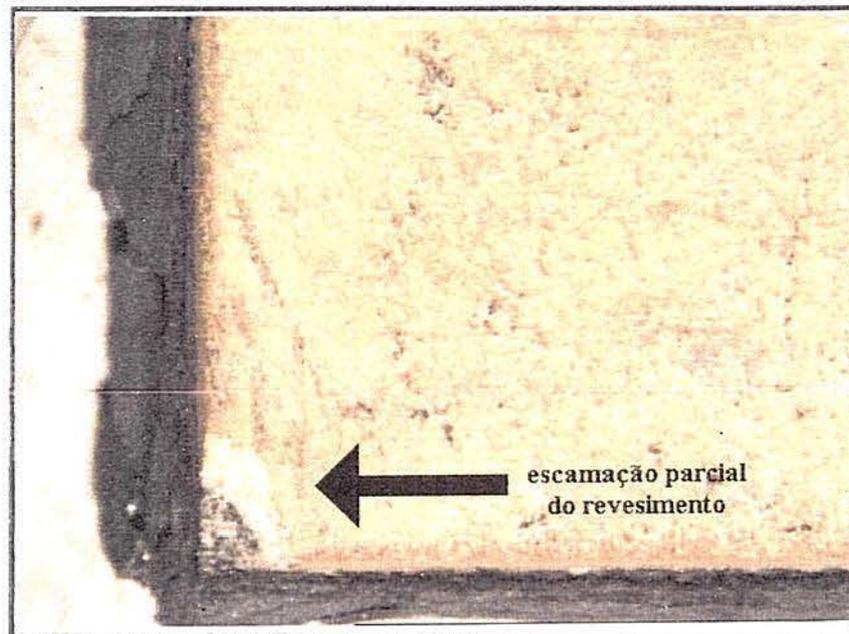


Figura 4.11. Revestimentos de zircônia-ítria ensaiados a 1000°C: escamação parcial do revestimento cerâmico (vista de topo).

A Figura 4.12 apresenta uma micrografia por microscopia eletrônica de varredura do revestimento de alumina como aspergido. Assim, como nos revestimentos de zircônia-ítria, verifica-se uma aderência não tão elevada quanto entre as lamelas da camada de ligação e o substrato. Aqui também não existe uma maior compatibilidade ou afinidade elastomecânica entre a alumina e a liga Ni-Cr que assegure uma maior aderência entre estes.

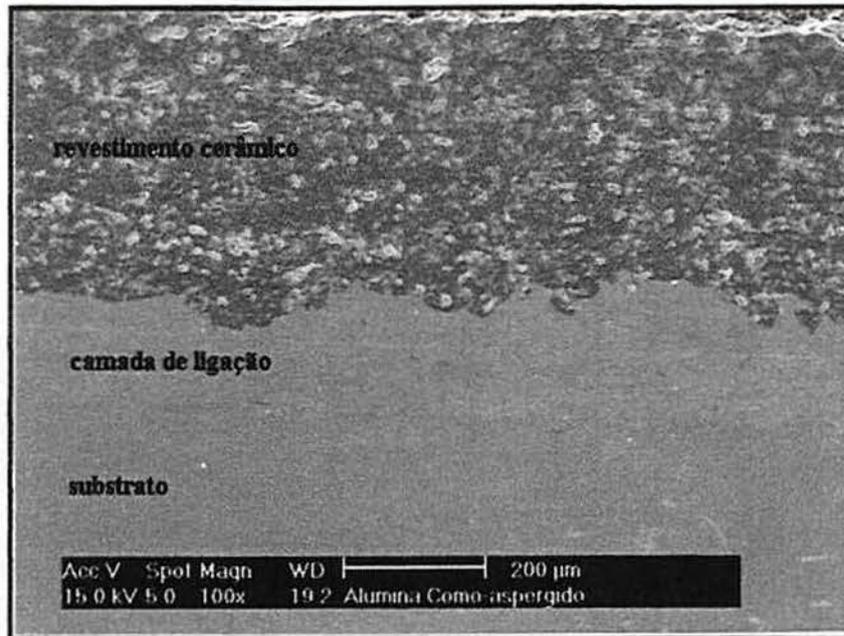


Figura 4.12. Microscopia eletrônica de varredura dos revestimentos de alumina como aspergido, mostrando as interfaces substrato/camada de ligação/revestimento cerâmico, bem como a microestrutura formada no processo de aspersão térmica (vista da seção transversal).

Todas as amostras de alumina testadas apresentaram a falha caracterizada pela escamação total do revestimento cerâmico, diferentemente dos revestimentos de zircônia. As Figuras 4.13, 4.14 e 4.15 mostram a ocorrência da falha, onde pode-se observar o revestimento cerâmico totalmente solto da camada de ligação. Neste caso, pouco material cerâmico ficou aderido na camada de ligação, como pode ser visto na Figura 4.16. Pode-se supor, neste caso, que as forças adesivas sejam inferiores às forças coesivas presentes no revestimento cerâmico, resultando em uma região interfacial mais susceptível à ruptura.

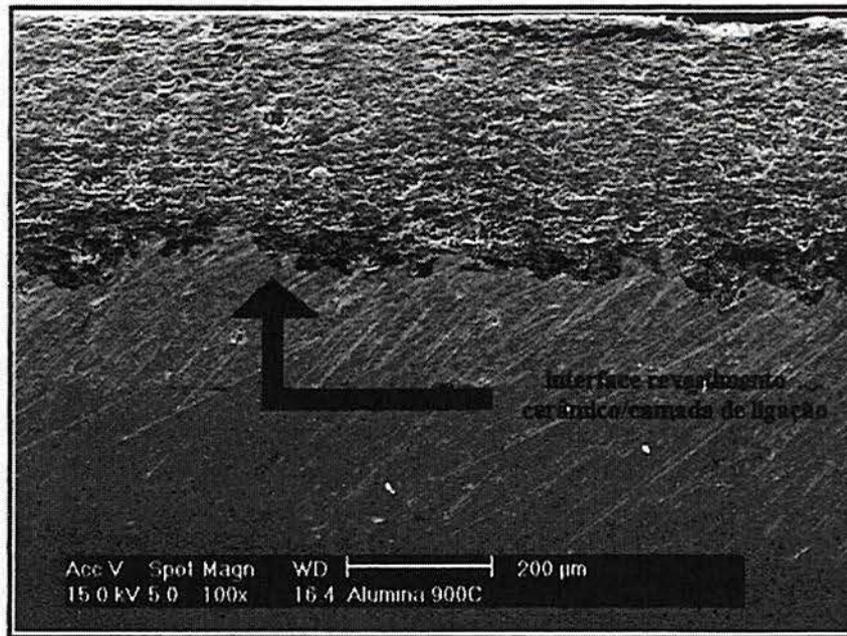


Figura 4.13. Microscopia eletrônica de varredura dos revestimentos de alumina ensaiados a 900°C, sendo indicado, na região mais escura da interface camada de ligação/revestimento cerâmico, o local da falha no ensaio de fadiga térmica (vista da seção transversal).

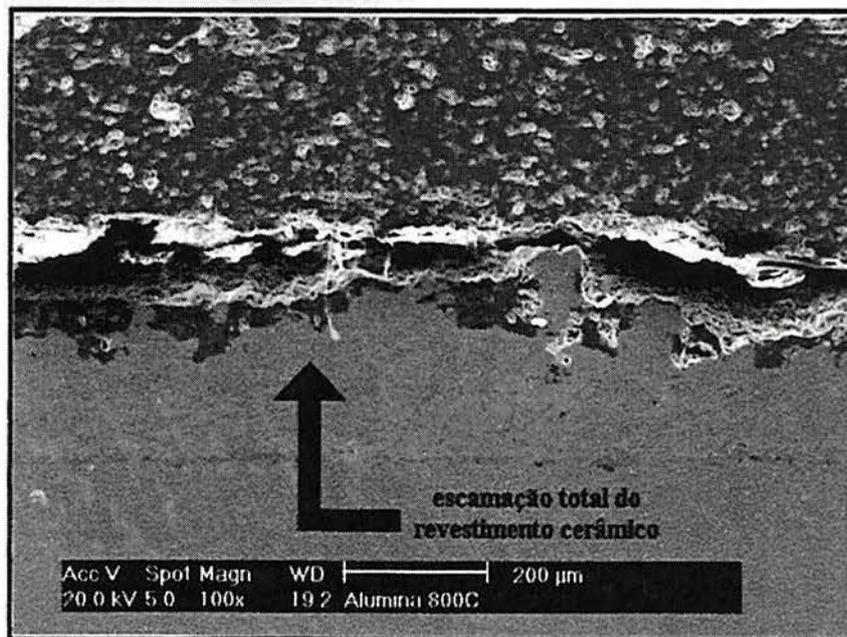


Figura 4.14. Microscopia eletrônica de varredura dos revestimentos de alumina ensaiados a 800°C, sendo indicado o desprendimento do revestimento cerâmico, ocorrida na interface camada de ligação/revestimento cerâmico no ensaio de fadiga térmica (vista da seção transversal).

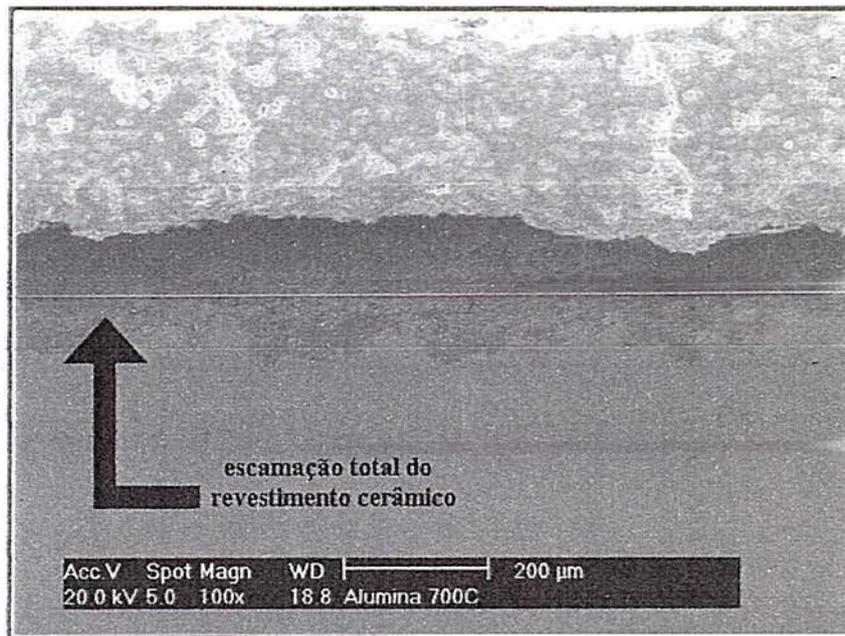


Figura 4.15. Microscopia eletrônica de varredura dos revestimentos de alumina ensaiados a 700°C, indicando o desprendimento do revestimento cerâmico, ocorrida na interface camada de ligação/revestimento cerâmico no ensaio de fadiga térmica (vista da seção transversal).

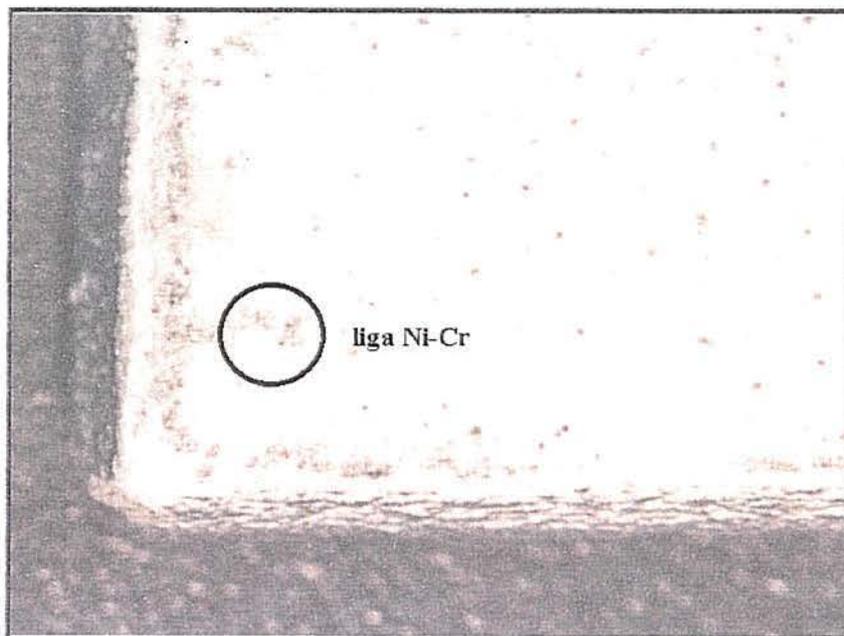


Figura 4.16. Revestimentos de alumina ensaiados a 1000°C: praticamente todo o revestimento desprendeu-se da camada de ligação, aqui observada pelos pontos mais escuros na superfície da amostra (vista de topo).

Uma das possíveis explicações para a falha nos revestimentos de alumina ocorrerem na interface seria devido ao desenvolvimento de um estado de tensão em função do gradiente térmico imposto pelos ciclos térmicos. Como a temperatura mais alta está no exterior do revestimento, este tem a expansão das camadas mais externas rigidamente restringidas pelas camadas internas mais frias, gerando um estado de compressão bi-axial. No resfriamento, este mesmo estado pode ser gerado, em virtude da expansão térmica diferenciada<sup>(22)</sup>. Neste caso, as tensões compressivas são criadas na interface camada de ligação/revestimento cerâmico, e como os materiais cerâmicos tipicamente não conseguem transformar tensões em deformação (devido ao seu alto valor de módulo de elasticidade), esta interface se torna um local crítico para os revestimentos de alumina. Já os revestimentos de zircônia-ítria não apresentam tão alto módulo de elasticidade; portanto, a interface camada de ligação/revestimento cerâmico não seria um local tão sujeito a falhas como é o caso dos revestimentos de alumina.

A porosidade dos revestimentos como aspergidos foi determinada pelo método de Arquimedes. O resultado obtido encontra-se na Tabela 4.2. Verifica-se que os revestimentos de alumina apresentam um valor médio de porosidade menor do que os revestimentos de zircônia-ítria. Quanto maior a porosidade, menor será o módulo de elasticidade do material; portanto, poderia se supor que os revestimentos de alumina se mostram mais rígidos do que os revestimentos de zircônia-ítria, e, conseqüentemente, não acomodando tão bem as tensões a que foram submetidos.

Tabela 4.2. Porosidade aparente nos revestimentos como aspergidos de zircônia-ítria e alumina, determinados pelo método de Arquimedes.

revestimento	zircônia-ítria	alumina
porosidade aparente média (%)	9,5	6,9

#### 4.4. Transformações de fases

As transformações de fases podem significar um aumento da susceptibilidade ao dano em materiais, submetidos a variações bruscas de temperatura. Essa susceptibilidade notadamente aumenta quanto maior for a variação de volume que acompanha a transformação de fase, desde que esta ocorra no intervalo de temperatura no qual se dá o choque térmico.

Através das análises de difração de raio-X, procurou-se verificar a ocorrência de alguma transformação de fase nos materiais, que poderia ser responsável por uma possível falha nos revestimentos. As Figuras 4.17 e 4.18 apresentam os difratogramas obtidos para o pó comercial de zircônia-ítria, utilizado na fabricação dos revestimentos, e para os revestimentos de zircônia-ítria submetidos à fadiga térmica, respectivamente (Tabelas 4.3 e 4.4).

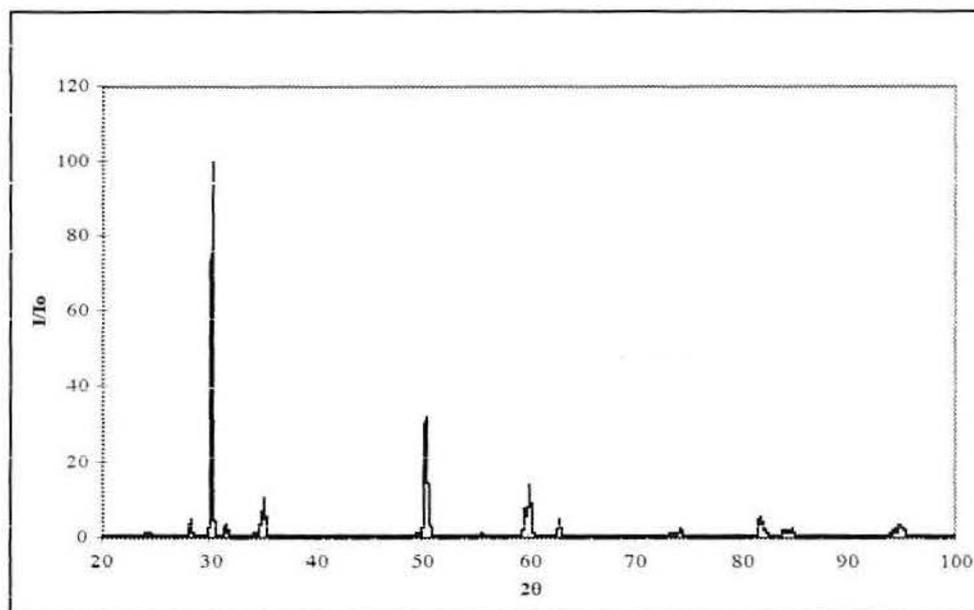


Figura 4.17. Difratograma do pó comercial de zircônia-ítria utilizado na fabricação dos revestimentos de barreira térmica (radiação  $\text{CuK}\alpha$ ).

Tabela 4.3. Fases presentes no pó comercial de zircônia-ítria utilizado na fabricação dos revestimentos de barreira térmica.

2θ	material	2θ	material
28,20	zircônia monoclínica	59,92	zircônia cúbica
30,16	zircônia cúbica	62,70	zircônia cúbica
31,46	zircônia monoclínica	74,22	zircônia cúbica
34,76	zircônia cúbica	81,66	zircônia cúbica
35,08	zircônia cúbica	84,78	zircônia cúbica
50,18	zircônia cúbica	95,08	zircônia cúbica

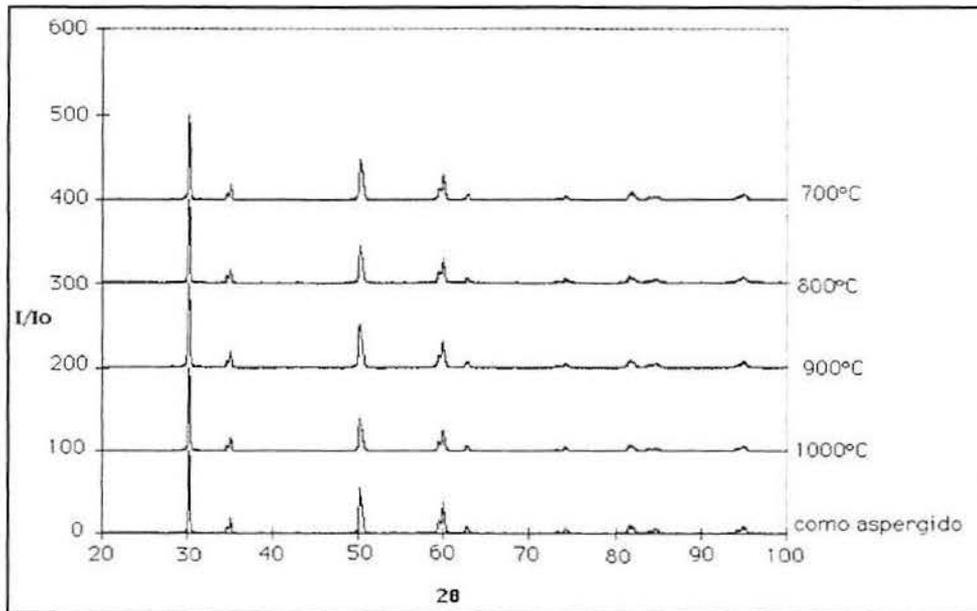


Figura 4.18. Difratoograma dos revestimentos de zircônia-ítria como aspergido e dos revestimentos submetidos à fadiga térmica nas temperaturas de 1000°C, 900°C, 800°C e 700°C (radiação  $\text{CuK}\alpha$ ).

Tabela 4.4. Fases presentes no revestimento de zircônia-ítria como aspergido e nos revestimentos submetidos à fadiga térmica nas temperatura de 1000°C, 900°C, 800°C e 700°C.

2θ	material	2θ	material
30,18	zircônia cúbica	62,72	zircônia cúbica
34,78	zircônia cúbica	73,18	zircônia cúbica
35,12	zircônia cúbica	74,22	zircônia cúbica
49,44	zircônia cúbica	83,82	zircônia cúbica
50,22	zircônia cúbica	84,70	zircônia cúbica
59,96	zircônia cúbica	95,04	zircônia cúbica

Comparando os resultados obtidos entre o revestimento como aspergido e entre os revestimentos submetidos à fadiga térmica, verifica-se que não ocorreu nenhuma alteração na posição dos picos de difração, mostrando que não ocorreu transformação de fase após os ensaios térmicos.

A mesma análise foi feita para as amostras de alumina. Os resultados obtidos estão apresentados nas Figuras 4.19 e 4.20, que ilustram os difratogramas obtidos para o pó comercial de alumina, utilizado na fabricação dos revestimentos, e para os revestimentos de alumina submetidos à fadiga térmica, respectivamente.

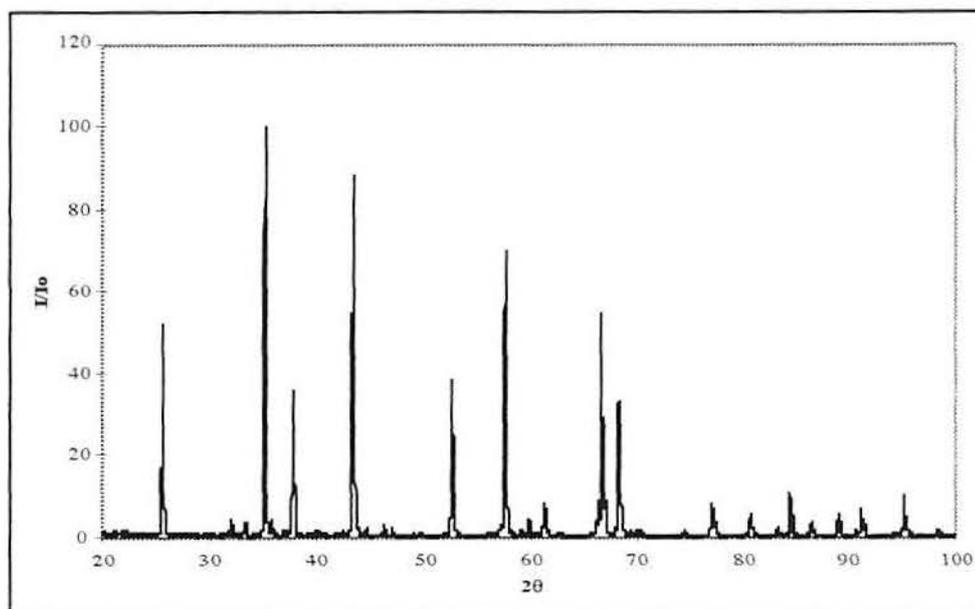


Figura 4.19. Difratoograma do pó comercial de alumina utilizado na fabricação dos revestimentos de barreira térmica (radiação  $\text{CuK}\alpha$ ).

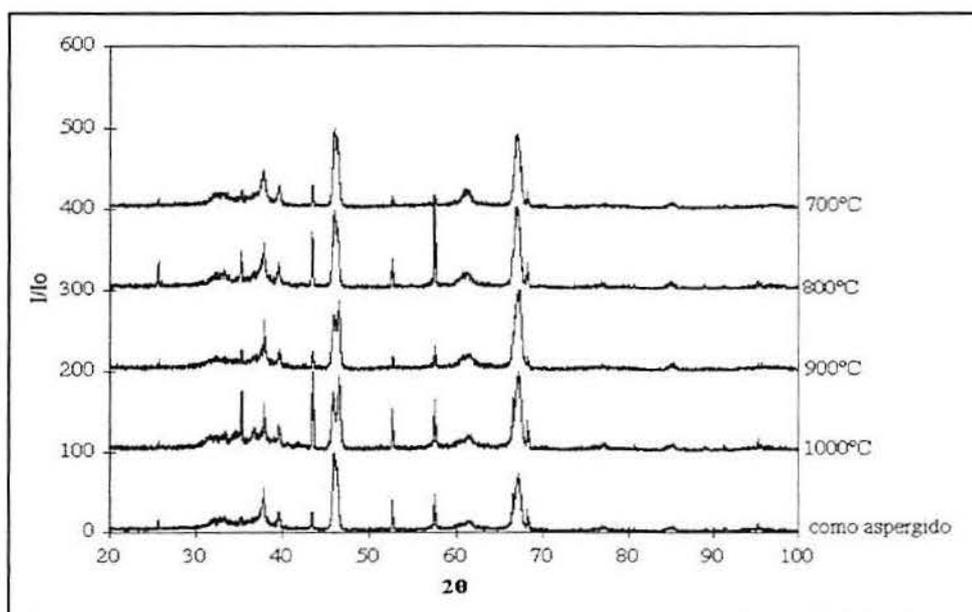


Figura 4.20. Difratoograma dos revestimentos de alumina como aspergido e dos revestimentos submetidos à fadiga térmica nas temperaturas de 1000°C, 900°C, 800°C e 700°C (radiação  $\text{CuK}\alpha$ ).

As fases identificadas são apresentadas nas Tabelas 4.5 e 4.6.

Tabela 4.5. Fases presentes no pó comercial de alumina utilizado na fabricação dos revestimentos de barreira térmica.

2 $\theta$	material	2 $\theta$	material
25,58	alumina- $\alpha$	68,18	alumina- $\alpha$
33,24		76,90	alumina- $\alpha$
35,10	alumina- $\alpha$	77,24	alumina- $\alpha$
37,76	alumina- $\alpha$	80,64	alumina- $\alpha$
43,34	alumina- $\alpha$	84,38	alumina- $\alpha$
52,50	alumina- $\alpha$	86,50	alumina- $\alpha$
57,48	alumina- $\alpha$	88,98	alumina- $\alpha$
58,98	sílica	91,18	alumina- $\alpha$
61,12	alumina- $\alpha$	95,24	alumina- $\alpha$
66,28		95,58	
66,50	alumina- $\alpha$	98,34	alumina- $\alpha$

No difratograma do pó comercial de alumina, verifica-se apenas a presença da fase alumina-alfa, enquanto que nos difratogramas das amostras como aspergido e das amostras submetidas à fadiga térmica, verifica-se, além da presença da fase alumina-alfa, a presença das fases metaestáveis alumina-gama e alumina-delta. O fenômeno da formação das fases metaestáveis deve-se ao rápido resfriamento das partículas contra o substrato, que inibe o crescimento cristalino, retendo estas fases. A presença da fase alumina-alfa deve-se à parcela de partículas que não chegaram a atingir um estado plástico em sua trajetória pela chama, mantendo a fase alumina-alfa original. Estas partículas podem comprometer a adesão do revestimento, uma vez que não se conformam muito bem às irregularidades da superfície.

Comparando os resultados entre o revestimento como aspergido e os revestimentos submetidos à fadiga térmica, não se observa alteração na posição dos picos, caracterizando uma não transformação de fases após o ensaio térmico. Com este resultado, poderia se desconsiderar a transformação de fases durante o ensaio como um mecanismo de falha dos revestimentos.

Tabela 4.6. Fases presentes nos revestimentos de alumina como aspergido e nos revestimentos submetidos à fadiga térmica.

2θ	material	2θ	material
25,60	alumina-α	45,88	alumina-γ
32,16	sílica	52,58	alumina-α
33,06	alumina-δ	57,56	alumina-α
33,36		60,98	alumina-δ
35,20	alumina-α	67,22	alumina-δ
36,76		76,88	alumina-α
37,84	alumina-α	85,32	alumina-α
39,60	alumina-δ	95,28	alumina-α
43,40	alumina-α		

As amostras foram submetidas ainda ao ensaio de difração de raio-X nas interfaces camada de ligação/revestimento cerâmico. Os resultados obtidos estão apresentados nas Figuras 4.21 e 4.22.

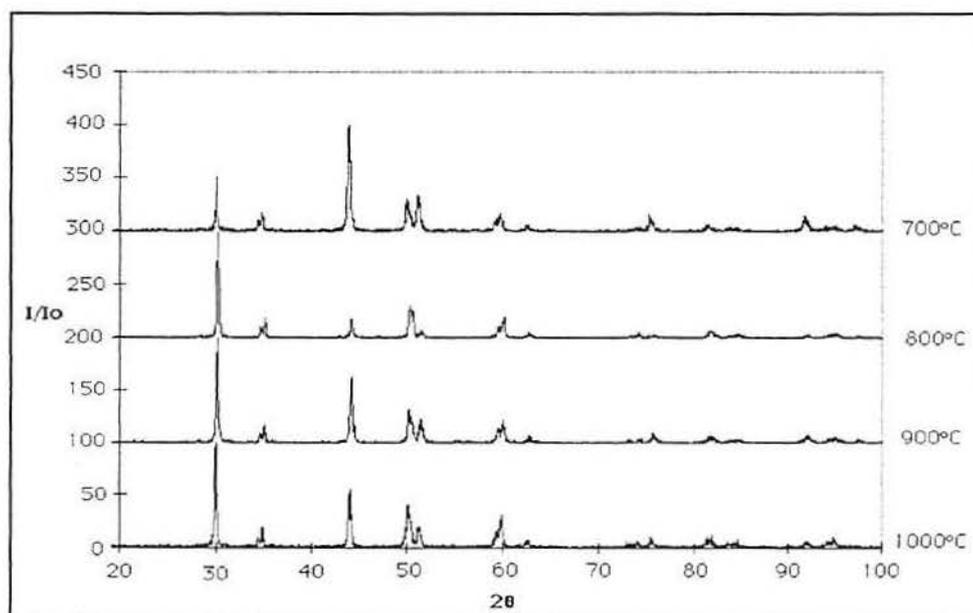


Figura 4.21. Difratoograma da interface camada de ligação/revestimento de zircônia-ítria das amostras submetidas à fadiga térmica nas temperaturas de 1000°C, 900°C, 800°C e 700°C (radiação CuKα).

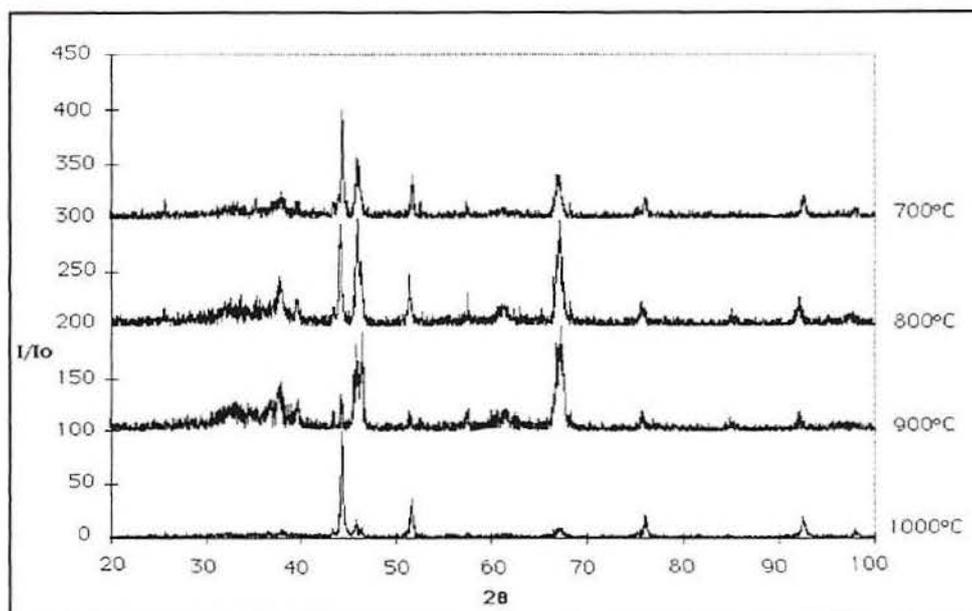


Figura 4.22. Difratograma da interface camada de ligação/revestimento de alumina das amostras submetidas à fadiga térmica nas temperaturas de 1000°C, 900°C, 800°C e 700°C (radiação  $\text{CuK}\alpha$ ).

Tabela 4.7. Fases presentes na interface camada de ligação/revestimento de zircônia-ítria para as amostras submetidas à fadiga térmica em 1000°C, 900°C, 800°C e 700°C.

2θ	material	2θ	material
30,17	zircônia cúbica	75,62	NiO
35,12	zircônia cúbica	81,68	$\text{Cr}_2\text{O}_3$
44,18	$\text{Ni}_2\text{O}_3$	84,70	zircônia cúbica
50,21	zircônia cúbica	92,09	zircônia cúbica
59,99	zircônia cúbica	94,91	zircônia cúbica
73,28	zircônia cúbica		

Tabela 4.8. Fases presentes na interface camada de ligação/revestimento de alumina para as amostras submetidas à fadiga térmica em 1000°C, 900°C, 800°C e 700°C.

2θ	material	2θ	material
25,61	$\alpha$ -alumina	51,62	$\text{Ni}_2\text{O}_3$
35,12	$\alpha$ -alumina	67,34	$\gamma$ -alumina
37,88	$\alpha$ -alumina	76,01	NiO
44,305	$\text{Ni}_2\text{O}_3$	92,42	$\text{Cr}_2\text{O}_3$
45,80	$\gamma$ -alumina		

Verifica-se, tanto nos difratogramas da interface camada de ligação/revestimento de zircônia-ítria quanto nos difratogramas da interface camada de ligação/revestimento de alumina a presença dos óxidos de níquel e cromo. Estes óxidos podem ter se formado durante os ensaios térmicos, uma vez que originalmente, a camada de ligação consta apenas de uma liga metálica de níquel e cromo. A presença destes óxidos pode ser um dos responsáveis pela falha dos revestimentos, pois as partículas, ao oxidarem, expandem-se, criando com isto tensões de empenamento nos revestimentos. Estas tensões podem estar associadas tanto às tensões inerentes ao processo de aspersão, quanto às tensões térmicas geradas nos ciclos térmicos, contribuindo para a falha.

## 5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, pode-se inferir as seguintes conclusões:

- i) tanto para os revestimentos de zircônia-ítria quanto para os revestimentos de alumina, ocorreu uma diminuição do número de ciclos em função do aumento da variação de temperatura, ou seja, os revestimentos resistiram a um número bem mais elevado de ciclos a 700°C do que a 1000°C;
- ii) os revestimentos de zircônia-ítria apresentaram resistência à fadiga térmica bastante superior à da alumina. Para diferenças de temperatura mais baixas (600°C), essa diferença chegou à magnitude de 50 vezes; para diferenças de temperatura maiores (900°C), chegou a 10 vezes;
- iii) fazendo uma extrapolação das curvas de fadiga térmica, pode-se estimar para a zircônia-ítria, cerca de  $1,5 \times 10^6$  ciclos sem ocorrência de danos no revestimento para uma variação de temperatura de 300°C, enquanto que para a alumina, pode-se estimar cerca de 20.000 ciclos sem dano para uma variação de temperatura de 200°C;
- iv) para um mesmo gradiente de temperatura, os revestimentos de zircônia-ítria, em função das propriedades físicas deste material, estão sujeitos a níveis de tensão térmica muito menores quando comparados com os revestimentos de alumina;
- v) foi observado um empenamento nas amostras de zircônia-ítria durante o ensaio de fadiga térmica, sendo este mais acentuado para as amostras submetidas a uma variação de temperatura de 900°C. Este tipo de empenamento poderia indicar que o revestimento estaria sujeito a uma tensão de tração enquanto que o substrato estaria sujeito a uma tensão de compressão. Este empenamento não foi detectado nas amostras de alumina;
- vi) as amostras de zircônia-ítria falharam no revestimento cerâmico, ficando parcialmente aderido na camada de ligação, enquanto que as amostras de alumina romperam na interface camada de ligação/cerâmico;
- vii) não foram detectadas trincas significativas nos revestimentos, tanto de zircônia-ítria quanto de alumina, durante o acompanhamento realizado nos ensaios;
- viii) as trincas que surgiram nas amostras de zircônia-ítria só foram verificadas após o rompimento do revestimento;

ix) os revestimentos de zircônia-ítria apresentaram maior porosidade em relação aos revestimentos de alumina, portanto apresentaram maior elasticidade do que os últimos;

x) não foi verificada transformação de fases nos revestimentos em função do ensaio de fadiga térmica;

xi) foi verificada a formação de óxidos na camada de ligação próxima à interface camada de ligação/revestimento cerâmico, tanto para as amostras de zircônia-ítria quanto para as amostras de alumina, comprometendo, com isso, a aderência do revestimento ao substrato.

## SUGESTÕES

Em função dos resultados obtidos, sugere-se para trabalhos futuros:

- i) investigação da influência da espessura da camada dos revestimentos cerâmicos na sua resistência à fadiga térmica;
- ii) investigação da influência da composição da liga metálica utilizada como camada de ligação, quanto à susceptibilidade à oxidação a altas temperaturas e seu efeito na resistência à fadiga térmica do revestimento cerâmico;
- iii) emprego de um material cerâmico com propriedades elastomecânicas intermediárias em relação aos materiais utilizados neste estudo;
- iv) investigação da influência de substratos metálicos quanto a um maior tensionamento durante o processo de aspersão térmica, como aços de médio e alto carbono, e seu efeito na vida útil do revestimento submetido à fadiga térmica.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Lackey, W. J., Stinton, D. P., Cerny, G. A., Schaffhauser A. C. e Fehrenbacher, L. L.: "Ceramic Coatings for Heat Engines Materials - Status and Future Needs", ORNL/TM- 8953, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, Dec (1984).
- [2] Joshi, S. V. e Srivastava, M. P.: "On the Thermal Cycling Life of Plasma-Sprayed Yttria-Stabilized Zirconia Coatings", Surface and Coatings Technology, 56 (1993) p. 215 - 224.
- [3] Zhu, D. e Miller, R. A.: "Investigation of Thermal Fatigue Behavior of Thermal Barrier Coating Systems", Surface and Coatings Technology, 94 - 95 (1997) p. 94 - 101.
- [4] Estrada, D. A. e Botia, P. D.: "I. Obtención de Recubrimientos Cerámicos Mediante el Soplete de Plasma", Bol. Soc. Esp. Cerám., vol.7 no. 5. Sep/Oct (1968).
- [5] Valereto, I. C. L., Lima, R. S., Bergmann, C. P. e Zavaglia, C. A. C.: "Estudo do Revestimento de Hidroxiapatita Depositado por Aspersão Térmica na Liga Ti6Al7Nb para Aplicação Odontológica", 2º Congresso Internacional de Tecnologia Metalúrgica e de Materiais, ABM, Out (1997).
- [6] Gerdeman, D. A. e Hecht, N. L.: "Arc Plasma Technology in Materials Science", Applied Mineralogy vol. 3, Springer - Verlag, Wien - New York (1972).
- [7] Mellali, M., Vardelle, M., Grimaud, A. e Fauchais, P.: "Influence of The Temperature Substrate Monitoring on The Adhesion-Cohesion of Alumina Plasma Sprayed Coating", DVS Berichte Band - 152, Thermal Spraying Conference, TS93, p.392 - 394.
- [8] Fauchais, P.: "Molten Particle Deposition", Engineered Materials Handbook, vol. 4, Ceramic and Glasser (1991), p. 202 - 208
- [9] Taylor, R., Brandon, J. R. e Morrel, P.: "Microstructure, Composition and Property Relationship of Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings", Surface and Coatings Technology, 50 (1992), p. 141 - 149.
- [10] Pawlowski, L. e Fauchais, P.: "Thermal Transport Properties of Thermally Sprayed Coatings", International Materials Reviews, vol. 37, no. 6 (1992), p. 271 - 290.

- [11] Vardelle, M. e Besson, J. L.: “ $\gamma$ -Alumina Obtained by Arc Plasma Spraying: A Study of the optimization of Spraying Conditions”, *Ceramics International* vol.7, no.2 (1981), p. 48 - 54.
- [12] Scott, K. T.: “Plasma Sprayed Ceramic Coatings”, *Brit. Ceram. Proc.* 34 (1984), p. 195 - 206.
- [13] McPherson, R. e Shaffer, B. V.: “Interlamellar Contact Within Plasma-Sprayed Coatings”, *Thin Solid Films*, 97 (1982), p. 201 - 204.
- [14] Lutz, E. H.: “The Effect of Specimen Size on The Thermal Shock Resistance of Plasma-Sprayed Ceramics”, *DKG* 72, no.7 (1995), p. 387 - 389.
- [15] McPherson, R.: “A Model for the Thermal Conductivity of Plasma-Sprayed Ceramic Coatings”, *Thin Solid Films*, 112 (1984), p. 89 - 95.
- [16] Callister, W. D.: “Materials Science and Engineering - An Introduction”, Fourth Edition, John Wiley & Sons, Inc.
- [17] Failure Analysis and Prevention, *Metals Handbook*, Ninth Edition, vol. 11, p. 93.
- [18] Bergmann, C. P.: “Plasmagespritzte Keramische Schichten auf Keramischen Substraten-Beeinflussung der Haftung Durch Grenzflaechenphaenomene”, Tese de Doutorado (1984 - 1989).
- [19] Lima, R. S. e Bergmann, C. P.: “Transformações de Fases sofridas pela Alumina durante processos de Aspersão Térmica e Tratamento Térmico por Aspersão”, *Cerâmica* 42 (275) Mai/Jun (1996), p. 186 - 189.
- [20] Kuroda, S., Dendo, T. e Kitahara, S.: “Quenching Stress in Plasma Sprayed Coatings and its Correlation with The Deposit Microstructure”, *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 4(1), Mar (1995), p. 75 - 84.
- [21] Scardi, P., Leoni, M., Bertamini, L. e Marchese, M.: “Residual Stress in Plasma Sprayed  $Y_2O_3$ -PSZ Coatings on Pistons Heads”, *Surface and Coatings Technology* 86-87 (1996), p. 109 - 115.
- [22] Borgerding, B., Sölter, H. J., Lugscheider, E. e Simhan, K.: “Modelling of Temperature Gradients and Stress-Strain Distributions During The Plasma Spraying Process”, *PML*, vol.24, no.4 (1992), p. 240 - 244.
- [23] Madruga, T. P.: “Uma Apreciação Teórica sobre o Choque Térmico em Materiais Cerâmicos”, *Revista Militar de Ciência e Tecnologia*, 2(3), Jul/Set (1985), p. 45 - 49.

- [24] Miller, R. A. e Lowell, C. E.: "Failure Mechanisms of Thermal Barrier Coatings Exposed to Elevated Temperatures", *Thin Solid Films*, 95 (1982), p. 265 - 273.
- [25] McPherson, R.: "A Review of Microstructure and Properties of Plasma Sprayed Ceramics Coatings", *Surface and Coatings Technology*, 39 - 40 (1989), p. 173 - 189.
- [26] Kvernes, I.: "Ceramic Coatings as Thermal Barriers in Diesel and Gas Turbine Engine Components", *High Tech Ceramics*, Edited by P. Vicenzini (1987), p. 2519 - 2536.
- [27] Lee, E. Y. e Sisson, R. D.: "The Effect of Bond Coat Oxidation on The Failure of Thermal Barrier Coating", *Proceedings of the 7<sup>TH</sup> National Thermal Spray Conference*, 20 - 24, Jun (1994), p. 55 - 59.
- [28] Bressiani, J. C. e Bressiani, A. H. A.: "Cerâmicas à base de Zircônia", *Informativo Técnico da Associação Brasileira de Engenharia Automotiva*, vol. 20, no. 41, Jan/Abr (1988), p. 24 - 27.
- [29] Stevens, R.: "Zirconia Engineering Ceramics", *Ceramics Monographs - Handbook of Ceramics*, Supplement to *Interceram*, 34, no. 2.9.1.1 (1985) [2].
- [30] McPherson, R.: "On The Formation of Thermally Sprayed Alumina Coatings", *Journal of Materials Science* 15 (1980), p. 3141 - 3149.
- [31] Hurley, G. F. e Gac, F. D.: "Structure and Thermal Diffusivity of Plasma-Sprayed  $Al_2O_3$ ", *Ceramic Bulletin*, vol. 58, no. 5 (1979), p. 509 - 511.
- [32] R. McPherson: "The Relationship between The Mechanism of Formation, Microstructure and Properties of Plasma-Sprayed Coatings", *Thin Solid Films*, 83 (1981), p. 297 - 310.
- [33] N. Iwamoto, Y. Makino e Y. Arata: "Crystallographical Considerations on Sprayed Alumina", *ITSC'83, Essen, DVS - Ber*, 80 (1983), p. 153 - 161.
- [34] Kuroda, S. e Clyne, T. W.: "The Quenching Stress in Thermally Sprayed Coatings", *Thin Solid Films*, 200 (1991), p. 49 - 66.
- [35] "Thermal Spray Processes", n. I.
- [36] Aidos, L. S.: "Desenvolvimento de um Sistema Automatizado para Ensaio de Fadiga Térmica e Obtenção de Resultados Iniciais em Alumina", *Trabalho de Conclusão do curso de Engenharia Mecânica/UFRGS*, 1996.
- [37] *Manual de Operação do Controlador Programável  $\mu$ -dx.*

[38] Madruga, T. P.: “Estudo dos Danos Provocados por Choque Térmico em Duas Aluminas”, Dissertação de Mestrado.

[39] “Plasma Thermal Spray Process”, Gordon England, Independent Metallurgist & Consultant to the Thermal Spray Coating Industry, <http://members.aol.com/getsc/homepage.htm>.