PRODUÇÃO, DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS COMO FORMA DE BARREIRA TÉRMICA OBTIDAS POR DEPOSIÇÃO FÍSICA DE VAPORES¹

A.P.F. Lopes² D.S. Almeida³

Resumo

O setor aeroespacial vem utilizando revestimentos chamados de TBC (Thermal Barrier Coating), obtidos por deposição física de vapores por feixe de elétrons (EB-PVD), como recurso efetivo e de baixo custo para aumentar a temperatura de operação das ligas metálicas utilizadas nas palhetas de turbina ou em câmaras de combustão, podendo reduzir, o consumo de combustível entre 1 e 2 %, os custos de manutenção e a oxidação em alta temperaturas. O sistema TBC é constituído por um revestimento cerâmico, uma camada de óxido crescida termicamente, um revestimento metálico de ligação de MCrAIY (ligas metálicas onde o M pode ser Ni, Co ou Fe) e finalmente o substrato. Neste trabalho a camada de ligação NiCrAIY está sendo investigada visando principalmente o desenvolvimento dos revestimentos. Amostras com variação na composição química nominal foram analisadas usando XRD, MEV e EDS. A camada de ligação tem a função de, promover a adesão entre o substrato e o revestimento cerâmico e trabalhar como proteção contra oxidação.

Palavras-chave: TBC; MCrAIY; Intermetálicos; Barreira térmica.

COATINGS PRODUCTION, DEVELOPMENT AND CHARCTERIZATION AS FORM OF THERMAL BARRIER GOTTEN BY PHYSICAL VAPOR DEPOSITION Abstract

The aerospace sector comes using coatings called TBC (Thermal Barrier Coating), gotten for physical vapor deposition for electron beam (EB-PVD), as effective resource and of low cost to increase the operating temperature of the metallic alloys used in the vanes of turbine or combustion chambers, being able to reduce, the fuel consumption between 1 and 2 %, the costs of maintenance, high oxidation in temperatures and thermal loads. System TBC is constituted by a ceramic coating, a thermally grown oxide layer, a metallic bond layer of MCrAIY (metallic alloys where the M can be Ni, Co or Fe) and finally the substrate. In this work the bond layer of NiCrAIY is being investigated mainly aiming at the development of coatings. Samples with variation in the chemical composition had been analyzed using XRD, SEM and EDS. The bond coating has the function of, to promote the adhesion between the substrate and the ceramic coating and to work as protection against oxidation.

Key words: TBC; MCrAIY; Intermetallics; Thermal barrier.

¹ Contribuição técnica ao 62° Congresso Anual da ABM – Internacional, 23 a 27 de julho de 2007, Vitória – ES, Brasil.

 ² Aluno de Iniciação Científica da Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço -AMR/IAE/CTA, CTA, Praça Mal. Eduardo Gomes, 50, CEP: 12228-904

³ Pesquisador da Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço - AMR/IAE/CTA.

1 INTRODUÇÃO

Palhetas de turbinas de aeronaves e de termoelétricas operam em atmosferas agressivas e em elevadas temperaturas e pressões, o que compromete a integridade estrutural. Uma técnica para aumentar a vida útil ou mesmo a temperatura de trabalho, é a utilização de revestimentos especiais obtidos por deposição física de vapores por feixe de elétrons (Electron Beam Physical Vapor Deposition - EB-PVD) . Este tipo de revestimento é chamado de barreira térmica (Thermal Barrier Coating – TBC). Existem quatro constituintes primários em um sistema de revestimento como forma de barreira térmica. Eles compreendem a barreira térmica (TBC) propriamente dita formada por Zircônia parcialmente estabilizada com ítria (8.7 mols % YO 1.5); o componente à base de superliga de níquel, tratado aqui como substrato; uma camada de ligação (BC) que contém alumínio, localizada entre o substrato e o TBC; e uma camada de óxido crescida termicamente (TGO), constituída predominantemente de α -alumina que se forma entre o TBC e a camada de ligação. A camada de ligação (BC) fornece proteção contra oxidação a altas temperaturas, uma vez que a zircônia é transparente ao oxigênio nessa condição. A escolha correta da composição química desta camada permite otimizar a resistência à oxidação ou a resistência à corrosão, dependendo da aplicação desejada e é projetada como uma fonte de alumínio, permitindo a formação preferencial de a α-alumina. A camada de ligação mais usual é chamada de MCrAIY (onde o M pode ser Ni, Fé ou Co) e apresenta grande quantidade de Cromo, quantidade intermediária de Alumínio e baixa quantidade de Ytrio. O conteúdo de cromo é importante para aumentar a resistência à corrosão em altas temperaturas e aumentar a atividade química do alumínio. O ytrio é incluído geralmente para aumentar a aderência do produto da oxidação. Na técnica EB-PVD, alvos sinterizados desta liga (MCrAIY) são evaporados pela energia do feixe de elétrons e condensados no substrato. Como vantagem, esta técnica possibilita depositar revestimentos de uma liga de muitos componentes com produtividade elevada. Entretanto, devido às diferenças nas pressões do vapor dos componentes individuais, a evaporação das ligas será um processo seletivo poderá produzir revestimentos com gradiente composicional. A caracterização da liga NiCrAIY tem o objetivo de desenvolver o sistema de revestimento como forma de barreira térmica e seu processo de produção.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de NiCrAlY foram obtidas utilizando o pó NI-246-3, produzido pela Praxair - EUA, com a seguinte composição química nominal; Ni, 31%Cr, 11%Al, 0,65%Y. Amostras com variação da composição química foram produzidas com adição de Ni em pó (0,5, 1,0 e 1,5 gramas respectivamente) em 10,03 gramas de NiCrAlY. As amostras foram sinterizadas em vácuo, utilizando-se um forno de sinterização com atmosfera controlada, modelo HP20-3060-20, marca Thermal Dynamics – EUA do AMR/IAE/CTA. O pó de MCrAlY foi colocado em cadinhos de alumina com aproximadamente 2cm de diâmetro por 2 cm de altura e estes colocados em cadinhos de titânio. O material foi aquecido em atmosfera de argônio até 950°C, em seguida aquecido até 1340°C por meia hora em vácuo de 1,3. 10⁻⁵ (Pa). A taxa de aquecimento para ambas as rampas foi de 20°C/minuto e o tempo de patamar foi de meia hora. A técnica de difração de raios X foi usada para obter informações sobre a estrutura cristalina do material. O equipamento de

raios X utilizado foi o difratômetro de raios X, marca Philips, modelo PW1830. O difratômetro PW1830 é equipado com monocromador para obtenção de radiação Kα de Cu, com λ = 1,54050 Å. O intervalo de varredura foi fixado entre 10 e 80°, com passo de leitura em 0,02°. A tensão aplicada no tubo foi de 40 kV e corrente de 20 mA. Através dos difratogramas obtidos por estes equipamentos, pode-se indexar e determinar as distâncias interplanares entre os planos cristalinos de difração e associar a cada pico de difração à respectiva intensidade e índice de Miller. Pela comparação dos dados obtidos com as fichas JPDF, foi feita a identificação dos picos de difração do material e calculados os seus respectivos parâmetros de rede. As análises microestruturais dos alvos foram realizadas com o auxílio de microscopia óptica (microscópio óptico de luz polarizada, marca LEICA, modelo DMRXP, AMR/IAE/CTA), microscopia eletrônica de varredura (MEV - marca LEO, modelo 435 VPI, AMR/IAE/CTA). A preparação das amostras para estas análises envolveu as seguintes etapas: embutimento em baquelite, lixamento na seqüência convencional de lixas, polimento mecânico realizado em pano de feltro, ataque eletrolítico com ácido oxálico.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir serão apresentados os resultados obtidos a partir das análises realizadas nas amostras de NiCrAIY. O difratograma de raio X das superfícies das amostras revela a presença das fases AlNi e AlNi₃ (Figura 1).



Figura 1 - Difratograma de raios X das amostras de NiCrAIY

Pela dificuldade de obtenção dos diagramas de fases ternários para a liga Ni-Cr-Al , a utilização do diagrama binário Al-Ni (Figura) uma vez que ligas de Ni com até 32% de Cr formam solução sólida substitucional e a pequena quantidade de Y não deve interferir na posição dos diversos campos de fases do referido diagrama binário. A presença destas fases está de acordo com o diagrama de fases Al-Ni. Pela comparação dos dados obtidos com as fichas JPDF, foram calculados os

parâmetros de rede das células unitárias (a₀) das fases cristalinas identificadas, e estão indicados na Tabela 2. A fases AlNi e AlNi₃ apresentaram estruturas cristalinas cúbica de corpo centrado e cúbica de face centrada respectivamente. As diferenças de estrutura cristalina refletem nas propriedades dessas fases como esta indicado na Tabela 1.

1000	a i rophoddao			
Fase	Estrutura cristalina	Ponto de fusão (°C)	Densidade (g/cm ³)	Módulo de Young (GPa)
Ni₃Al	CFC	1390	7,5	179
NiAl	CCC	1640	5,86	294

Tabela 1 – Propriedades das fases (aluminídeos de Níquel).

Tabela 2 – Parâmetros de rede das fases pr	presentes nas amostras NICrAIY
--	--------------------------------

	All	Ni ₃	AlNi				
Amostras	{111}	a₀ (A)	{110}	a₀ (A)			
NiCrAIY	43,92	3,566	44,625	2,869			
+5% de Ni	43,61	3,592	-	-			
+10% de Ni	43,91	3,568	44,41	2,881			
+15% de Ni	43,57	3,594	44,33	2,888			

A Figura 1 apresenta microestruturas das amostras, podendo ser observada a formação dendrítica, aspecto microestrutural típico em fusão de superligas. Com a variação do teor de Ni, houve diferença na segregação do soluto como pode ser observado nas micrografias, os precipitados se formam de maneira diferente em cada amostra. A variação da composição alterou a solubilidade dos componentes da liga, causando acúmulo de soluto em algumas regiões da amostra. A falta de controle na solidificação tem grande influência na microestrutura, assim como a mistura dos componentes ainda em pó. A Tabela 3 apresenta resultados da análise de EDS, em pontos diferentes das amostras, em percentagem atômica. Os resultados mostram variações dos teores de Ni e Cr nas de acordo com as fases e pequenos teores da Al. As fases da microestrutura mais claras estão indicadas pelos pontos (AB) em amarelos e as fases mais escuras estão indicadas pelos pontos (AB) em vermelho. As fotos de 1 a 4 estão com aumento de 1800X e representam respectivamente as amostras de NiCrAIY + 15% em peso de Ni, NiCrAIY + 5% em peso de Ni e NiCrAIY puro.





Figura 1 – Microestruturas das amostras de NiCrAIY com aumento de 1800X.

I abela I – Resultado da alialise de EDS elli polítos das alhostras - 70 atolítica dos element

Pontos	Pontos Ponto Claro A			Ponto escuro A		Ponto Claro B			Ponto Escuro B			
% atômica	AI	Ni	Cr	ΑΙ	Ni	Cr	ΑΙ	Ni	Cr	AI	Ni	Cr
Foto 1	4.91	80.66	14.44	0.24	15.36	84.45	2.98	85.31	11.73	0.83	36.35	62.92
Foto 2	4.84	87.98	7.17	1.37	59.70	39.00	5.07	80.71	14.22	0.61	19.87	79.55
Foto 3	4.98	86.75	8.27	2.29	65.05	32.72	3.40	89.14	7.54	0.28	11.23	88.51
Foto 4	4.78	87.26	8.01	1.59	63.68	34.74	3.58	88.51	7.95	0.40	18.56	81.04

4 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos, conclui-se que é possível alterar as condições do processo de evaporação e otimizar o crescimento da camada TGO, a partir da variação da composição de NiCrAIY sendo necessária outras análises com variação de outro elemento como o Cr e a evaporação dos alvos.

Agradecimentos

À divisão de matérias do Instituto de Aeronáutica e Espaço AMR/IAE/CTA pela realização das análises deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 SCHULZ; et al. Some recent trends in research and technology of advanced TBCs. *Aerospace Science and Technology*, v. 7, n. 1, p. 73-80, 2003.
- 2 LEVI, C. G. *Emerging materials and process for thermal barrier systems*. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 8, p. 77-91, 2004.
- 3 DAVIS, J. R., Heat Resistant Materials, ASM, EUA, p. 390, 1999.
- 4 ALMEIDA, D. S., Tese de doutorado: Manufatura de revestimentos como forma de barreira térmica pelo processo de deposição física de vapores por feixe de elétrons, São José dos Campos. 166 p. Tese (doutorado em Materiais) - INPE, 2004.