

DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS PARA REVESTIMENTOS DE TURBINAS A GÁS¹

Vinicius André Rodrigues Henriques²
Daniel Soares de Almeida²
Carlos de Moura Neto³
Danieli Aparecida Pereira Reis³
Eduardo T. Galvani⁴

Resumo

Uma técnica para aumentar a vida útil e a temperatura de trabalho de palhetas de turbinas de aeronaves e termoelétricas é a utilização de revestimentos cerâmicos especiais (TBC) sobre um substrato metálico aplicados por deposição física de vapores por feixe de elétrons (EB-PVD). Os materiais mais utilizados para esse fim são as cerâmicas de zircônia dopadas com ítria. O objetivo desse trabalho é investigar a adição de nióbia como co-dopante nessas cerâmicas visando reduzir a condutividade térmica e melhorar as propriedades mecânicas dos revestimentos. Neste trabalho são apresentados resultados de análises das fases presentes por difração de raios-X de misturas de pós de zircônia com teores de 5-10% de ítria e 5 a 25% de nióbia sinterizadas a 1700°C/1h e inclui caracterização microestrutural das amostras. Os resultados indicam a viabilidade da utilização da rota com a obtenção de uma estrutura monofásica.

Palavras-chave: Barreiras térmicas; Revestimentos cerâmicos; Deposição física de vapores.

MATERIALS COATING DEVELOPMENT FOR GAS TURBINES

Abstract

One technique to improve the life and/or the working temperature of the blades is the use of special ceramic coatings over metallic material applied by Electron Beam – Physical Vapor Deposition. The most usual material for this application is yttria doped zirconia. Addition of niobia, as a co-dopant in the Y_2O_3 - ZrO_2 system, can reduce the thermal conductivity and improve mechanical properties of the coating. The purpose of this work is to develop and to optimize zirconia ceramic coatings co-doped with yttria and niobia. For this process an electron beam melting furnace, especially adapted was used. This new formulation will be able, in the future, to become an alternative to the composition currently used by the aerospace sector in EB-PVD TBC. The influence of the addition of the niobia on the ceramic coatings microstructure was analyzed by x-ray diffraction (XRD) in samples with de 5-10% of yttria and 5-25% of niobia contents sintered at 1700°C/1h. The results show the viability of the technical route and samples with high densities.

Key words: Ceramic coatings; Thermal barrier coating; Physical vapor deposition.

¹ *Contribuição técnica ao 63º Congresso Anual da ABM, 28 de julho a 1º de agosto de 2008, Santos, SP, Brasil*

² *AMR-Divisão de Materiais-Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE), Centro Técnico Aeroespacial, São José dos Campos-SP, 12228-904, Brasil. Doutor.*

³ *Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), Centro Técnico Aeroespacial, São José dos Campos-SP, 12228-904, Brasil. Doutor*

⁴ *Escola de Engenharia de Lorena (EEL – USP), Lorena-SP, 12602-810, Brasil. Graduando.*

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 depositados por processos especiais que envolvem alta tecnologia agregada.^[1] Este tipo de revestimento é chamado de barreira térmica (*Thermal Barrier Coating* – TBC) e a sua eficiência é dependente tanto dos materiais utilizados como do processo de obtenção.

Para viabilizar a aderência do revestimento cerâmico ao substrato metálico é necessária a elaboração de uma interface adequada. Dentre os processos mais avançados e que melhor se aplica aos componentes aeroespaciais se destaca a obtenção de revestimentos por deposição física de vapores por meio de feixe de elétrons (*Electron Beam Physical Vapor Deposition* - EB-PVD).^[2,3]

Os revestimentos são um recurso efetivo e de baixo custo para aumentar a temperatura de operação das ligas metálicas usadas nas palhetas de turbina. O desenvolvimento de pesquisas em novos materiais e o entendimento da microestrutura, propriedades mecânicas e térmicas poderá permitir a operação das turbinas a gás em temperaturas mais altas, com melhor desempenho, durabilidade e confiabilidade.^[4]

A aplicação de tais revestimentos na câmara de combustão e nas palhetas dos primeiros estágios de uma turbina pode reduzir o consumo de combustível entre 1 a 2%, o que representa uma economia de até dezenas de milhares de dólares por ano para algumas companhias aéreas.^[5-7]

No Brasil, existem algumas empresas que produzem revestimentos de materiais por aspersão térmica a plasma (*Plasma Sprayed* - PS). Nesta técnica, pós ou arames de materiais cerâmicos ou metálicos são alimentados em uma tocha a plasma onde são aquecidos até as temperaturas de fusão ou próximas de fusão. O resultado é a formação de gotículas quase fundidas ou fundidas que são arrastadas e aceleradas num fluxo de gás e projetadas na superfície a ser revestida (substrato). Entretanto, as propriedades obtidas por esta técnica são inferiores àquelas obtidas pela técnica de evaporação.

Buscando obter revestimentos nacionais de alto desempenho, a Divisão de Materiais (AMR) do Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE) do Centro Técnico Aeroespacial (CTA), esta desenvolvendo trabalhos que permitam a manufatura de revestimentos para uso como barreira térmica em palhetas de turbinas aeronáuticas. Para tanto, foram realizadas adaptações no forno de fusão por feixe eletrônico (JEBM-30D – Jeol), com o apoio financeiro da FAPESP, melhorando sua utilização como equipamento de evaporação. Atualmente, foi estabelecida uma parceria entre o CTA e importantes centros de pesquisas dos EUA e México para o desenvolvimento de recobrimentos para barreiras térmicas em palhetas de turbinas, com o apoio do CNPq (Projeto CIAM).

O material mais utilizado para aplicações como revestimento para barreiras térmicas é a cerâmica de zircônia estabilizada com ítria. Apesar deste material ser largamente utilizado, ele apresenta uma série de deficiências que limitam o aprimoramento dos revestimentos. Dentre as limitações, destacam-se a baixa estabilidade de fase cristalina em temperaturas da ordem de 1.000°C e a condutividade térmica relativamente elevada. A possibilidade de desenvolver novos materiais é de grande

interesse e muitas pesquisas estão direcionadas no sentido de aprimorar tais revestimentos.^[7]

Durante a operação em serviço, o revestimento cerâmico sinteriza e sofre contração volumétrica progressivamente. A condutividade térmica aumenta, assim como a sensibilidade ao choque térmico. Dessa forma, são necessários materiais que apresentem propriedades superiores às da zircônia parcialmente estabilizada com ítria.^[4]

Quando os dopantes Y e Nb ou Ta são adicionados em quantidades iguais é possível produzir uma solução sólida sem vacâncias de oxigênio. Alternativamente, regulando-se a adição dos dois óxidos é possível controlar as concentrações de vacâncias de oxigênio e de defeitos substitucionais independentemente uns dos outros, levando à obtenção de zircônias que contenham ambos os tipos de defeitos e que apresente menor condutividade térmica que a zircônia dopada com ítria.^[8]

Devido às deficiências das cerâmicas estabilizadas com ítria, buscou-se neste trabalho estudar o comportamento de uma nova formulação. Escolheu-se a zircônia co-dopada com ítria e nióbia na expectativa de otimização tanto das características microestruturais como das propriedades térmicas e mecânicas para aplicação como revestimentos do tipo TBC.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho, foram utilizados 18 tipos de pós cerâmicos para a fabricação dos alvos. A zircônia foi produzida na planta piloto do IPEN em São Paulo; a ítria, devido à inexistência no mercado nacional, foi adquirida da H. C. Starck e a nióbia proveniente da CBMM.

Para a análise dos pós de zircônia, ítria e nióbia, utilizou-se um analisador de partículas CILAS 1064 e os resultados são mostrados na Tabela 1. Este equipamento baseia-se no princípio de difração de luz. A intensidade da luz refratada é proporcional ao quadrado do diâmetro da partícula e o ângulo de difração é inversamente proporcional ao diâmetro da partícula.

Tabela 1 - Distribuição granulométrica dos pós cerâmicos.

Materiais	Diâmetro a 10% (μm)	Diâmetro a 50% (μm)	Diâmetro a 90% (μm)	Diâmetro médio (μm)
Zircônia	0,17	0,80	2,43	1,09
Ítria	0,19	0,70	2,96	1,34
Nióbia	0,69	4,42	20,23	8,33

Os pós cerâmicos foram pesados em balança analítica nas composições: ZrO_2 ; ZrO_2 -5% Y_2O_3 ; ZrO_2 -5% Nb_2O_5 ; ZrO_2 -5% Y_2O_3 - com teores de Nb_2O_5 entre 5 e 25% e ZrO_2 -10% Y_2O_3 - com teores de Nb_2O_5 entre 5% e 25%. Foram realizadas misturas em moinho de bolas por 60 minutos, para a homogeneização.

As misturas dos pós cerâmicos foram primeiramente compactadas uniaxialmente a frio em matrizes de aço, com camisa flutuante na forma de pastilhas cilíndricas com 20 mm de diâmetro e massa de aproximadamente 20 gramas cada. A compactação final foi executada em prensa hidráulica uniaxial, a 50 MPa, durante 30s, com subsequente descompressão.

As amostras compactadas foram sinterizadas em vácuo utilizando-se um forno de sinterização com atmosfera controlada da Thermal Technology. Os compactados foram colocados diretamente em cadinho de grafite e sinterizados a uma

temperatura de 1.700°C por 1h, em vácuo de 10^{-7} Torr, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 20°C/min.

Foram realizadas análises por difrações de raios-X com o auxílio de uma interface entre o aparelho e um microcomputador para a identificação das fases presentes nas amostras. Utilizou se um difratômetro PW1830.

3 RESULTADOS

A Tabela 2 apresenta os resultados das análises de massa específica de amostras de ZrO₂ dopada com 10% em peso de Y₂O₃ sinterizada entre 1.600°C-1.800°C.

Tabela 2 - Massa específica de amostras sinterizadas de ZrO₂ com 10% em peso de Y₂O₃.

Amostra	Temp. sinterização (°C)	Massa específica aparente (g/cm ³)	Massa específica relativa (%)
1	1600	4,89	80,8
2	1700	4,92	81,3
3	1800	4,71	77,9

Os difratogramas de raios-X do pó de nióbia, ítria e da estrutura monoclinica da zircônia estão ressaltados nas Figura 1 e 2 .

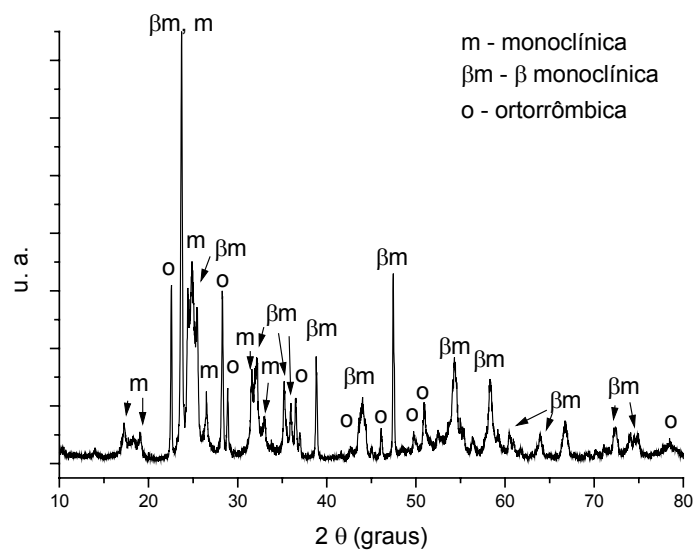
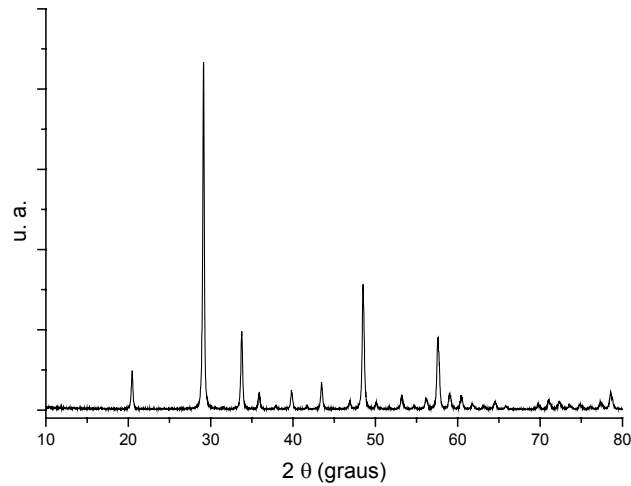
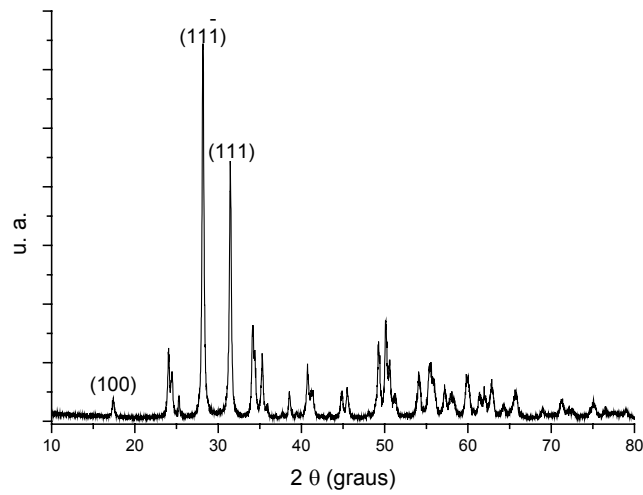


Figura 1- Difratograma de raios-X do pó de nióbia monoclinica.



(a)



(b)

Figura 2 - Difratoogramas de raios X-dos pós de ítria (a) e zircônia (b).

A aparência das amostras após sinterização a 1.700°C é mostrada na Figura 3.



Figura 3- Amostras de zircônia co-dopada com ítria e nióbia sinterizadas a 1.700°C/1h. Da esquerda para direita: 0%, 5%, 10%, 15% e 20% em peso de nióbia, todos os alvos com 10% em peso de ítria e massa aproximada de 20g.

A Figura 4 apresenta uma micrografia obtida por MEV de amostra cerâmica sinterizada em 1.700°C/1h.

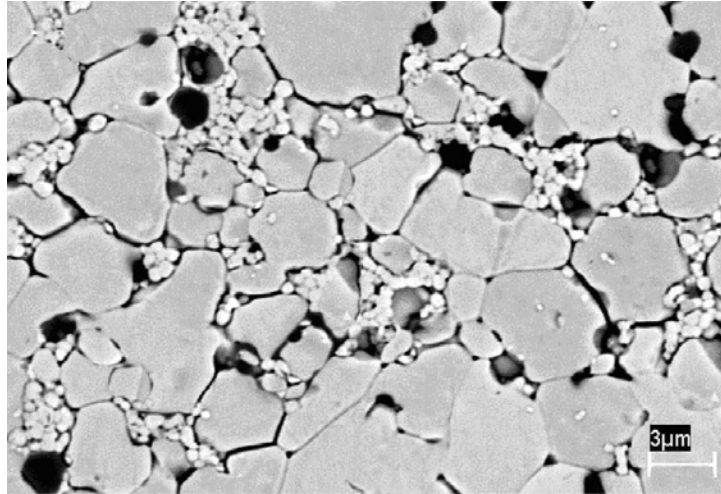


Figura 4 - Microestrutura da superfície polida de um alvo de zircônia com 10% em peso de ítria, sinterizada a 1.700°C/1h. Ataque: ácido fosfórico em ebulição (MEV).

As Figuras 5 e 6 apresentam difratogramas de raios X de amostras sinterizadas das cerâmicas de zircônia. A primeira curva foi obtida da superfície polida de uma zircônia pura sinterizada a 1.700°C/1h em vácuo de 10^{-7} Torr. A segunda curva de amostra $ZrO_2-10\%Y_2O_3-25\%Nb_2O_5$ sinterizada a 1.700°C/1h.

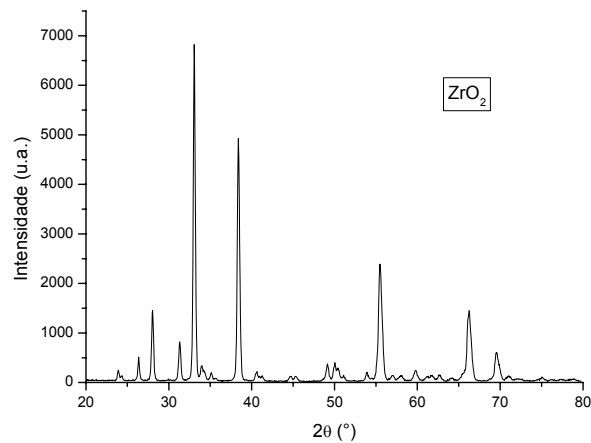


Figura 5 - Difratograma de raios-X de amostra de zircônia sinterizada a 1700°C/1h.

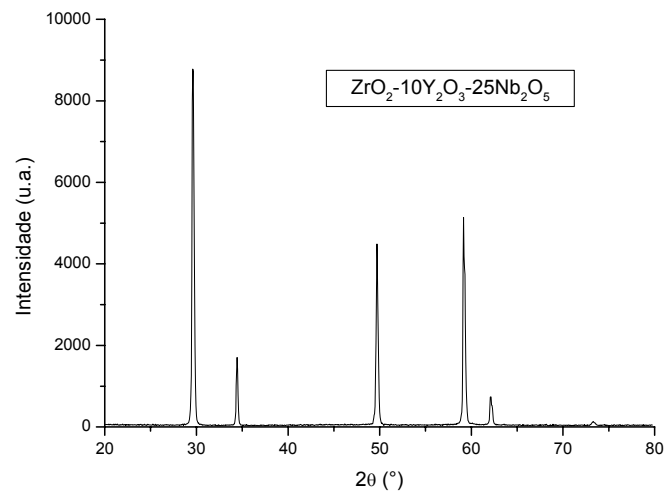


Figura 6- Difratograma de raios-X de amostra $ZrO_2-10\%Y_2O_3-25\%Nb_2O_5$ sinterizada a 1.700°C/1h.

4 DISCUSSÕES

A análise da Tabela 1, que apresenta os resultados das análises de massa específica de cerâmicas de ZrO_2 dopada com 10% em peso de Y_2O_3 sinterizadas entre $1.600^\circ C$ - $1.800^\circ C$, mostrou que a temperatura de $1.700^\circ C$ é a mais adequada para a sinterização dos alvos cerâmicos em razão de proporcionar uma maior massa específica.

A ausência de picos definidos no difratograma de raios-X indicou que a nióbia recebida estava hidratada. Para garantir misturas com quantidades precisas de cada um dos óxidos foi realizada uma calcinação em uma mufla a $900^\circ C$ por 2h. O difratograma confirma a eficiência do processo e indica uma mistura de três fases da nióbia: monoclinica, β monoclinica e ortorrômbica (Figura 1).

O difratograma de raios X do pó de ítria revela uma estrutura cúbica de corpo centrado monofásica (Figura 2a), e o difratograma do pó de zircônia (Figura 2b), uma estrutura monoclinica monofásica. Os picos característicos da estrutura monoclinica da zircônia estão ressaltados e são os seguintes: (100), $(11\bar{1})$ e (111).

Como as amostras foram sinterizadas a $1700^\circ C$ no vácuo, elas ficaram deficientes em oxigênio e, em conseqüência, adquiriram uma tonalidade cinza escuro, Figura 3.

Observou-se que à medida que a quantidade de nióbia aumenta, há uma quantidade maior de trincas e uma menor contração volumétrica durante a sinterização (menor massa específica aparente) o que, provavelmente, implicaria em propriedades mecânicas inferiores para as amostras com elevado teor de nióbia. Verificou-se que a massa específica aparente dos alvos cerâmicos sinterizados diminui linearmente (coeficiente de correlação $R=-0,956$) com o aumento da quantidade de nióbia na mistura). O maior valor de densificação foi alcançado na amostra de teor ZrO_2 - $10\%Y_2O_3$ - $10\%Nb_2O_5$, que ficou acima de 90% da densidade teórica.

Na análise da microestrutura da Figura 4, verifica-se a presença predominante de grãos maiores [$(5 \pm 2) \mu m$ de diâmetro, grãos menores $(2 \pm 0,2 \mu m)$ e poros dominantes intergranulares com tamanhos variados (tonalidade escura). Além disso, é possível observar a presença de aglomerados de partículas de sílica de reduzida granulometria ($0,6 \pm 0,2 \mu m$) no interior dos poros grandes oriundas do processo de polimento da amostra.

Ao se comparar a granulometria dos pós de origem (diâmetro médio de aproximadamente $1 \mu m$, Tabela 1) com o tamanho dos grãos do alvo sinterizado (aproximadamente $5 \mu m$), verifica-se que ocorreu um significativo crescimento dos grãos na temperatura de sinterização ($1.700^\circ C$). No entanto, ainda é possível observar a presença de grãos menores que não foram absorvidos pelos maiores (processo de coalescência incompleto), o que justifica a presença da fase monoclinica nos alvos sinterizados a essa temperatura.

No difratograma de raios-X de amostra de zircônia sinterizada a $1.700^\circ C/1h$ foram observados apenas picos referentes à fase monoclinica, coerente com o diagrama de equilíbrio de fases (Figura 5).

Com a variação das composições de ítria e nióbia observou-se uma mistura de picos de zircônia monoclinica e tetragonal. Além disso, foram observados alguns picos relativos ao elemento nióbio e à formação de carbetos.

A principal informação colhida pela análise de difração nas amostras sinterizadas foi a ocorrência unicamente de picos da fase tetragonal em amostras de composição ZrO_2 - $10\%Y_2O_3$ - $25\%Nb_2O_5$, como apresentado na Figura 6.

5 CONCLUSÃO

A análise dos resultados indica que a temperatura de 1.700°C é a mais adequada para a sinterização dos alvos cerâmicos em razão de proporcionar uma maior massa específica nas amostras. Verificou-se que a massa específica aparente dos alvos cerâmicos sinterizados diminui linearmente com o aumento da quantidade de nióbia na mistura. Este estudo inicial para a confecção de revestimentos para barreira térmica mostrou que a composição ZrO_2 - 10% Y_2O_3 - 25% Nb_2O_5 é a mais indicada por apresentar unicamente picos da fase tetragonal. Os dados preliminares obtidos são animadores no sentido de incluir a pesquisa brasileira no reduzido círculo de países que dominam a tecnologia de fabricação de materiais resistentes a elevadas temperaturas e que suportam tensões e condições adversas para utilização em aeronaves e veículos aeroespaciais.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer ao CNPq (Projeto CIAM) pelo apoio financeiro e suporte técnico.

REFERÊNCIAS

- 1 CALIEZ, M., CHABOCHE J. L. Numerical simulation of EBPVD thermal barrier coatings spallation *Acta Materialia*, v.51, p.1133-1141, 2003.
- 2 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.
- 3 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.
- 4 HILL, M. D.; DOMINGUES, L. P. Creating an effective barrier. *Ceramic Industry*, v. 153, n. 10, p. 17-19, 2003.
- 5 LEE, G., ATKINSON, A, SELÇUK A. Development of residual stress and damage in thermal barrier coatings *Surface and Coatings Technology*, v. 201, 2006, p. 3931-3936, 2006.
- 6 ROUSSEAU F., AWAMAT, S., Deposition of thick oxide layers from solutions in a low pressure plasma reactor *Surface and Coatings Technology*, v.202, p. 714-718, 2007.
- 7 SCHULZ, U. Phase transformation in EB-PVD yttria partially stabilized zirconia TBCs during annealing. *Journal of American Ceramic Society*, v. 4, n. 83, p. 904-910, 2000.
- 8 RAGHAVAN, S.; WANG, H.; PORTER, W. D.; DINWIDDE, R. B.; MAYO, M. J. Thermal properties of zirconia co-doped with trivalent and pentavalent oxides. *Acta Materialia*, v. 49, n.1, p. 169-179, 2001.