



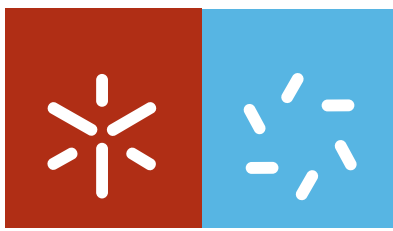
**Universidade do Minho**  
Escola de Ciências

Anibal Jorge Fernandes Portinha **Desenvolvimento de revestimentos multicamada para aplicações mecânicas.**  
“Development of multilayer coatings for mechanical applications”

Anibal Jorge Fernandes Portinha

**Desenvolvimento de revestimentos multicamada para aplicações mecânicas.**  
“Development of multilayer coatings for mechanical applications”





**Universidade do Minho**

Escola de Ciências

Aníbal Jorge Fernandes Portinha

**Desenvolvimento de revestimentos  
multicamada para aplicações mecânicas.  
“Development of multilayer coatings for  
mechanical applications”**

Tese de Doutoramento em Ciências  
Especialidade em Física

Trabalho realizado sob a orientação do  
**Professor Doutor Vasco Manuel Pinto Teixeira**  
e co-orientação do  
**Professor Doutor Jorge José Gomes Martins**

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO PARCIAL DESTA TESE APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE;

Universidade do Minho, \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_\_\_

Assinatura: \_\_\_\_\_

## AGRADECIMENTOS

No âmbito da realização deste trabalho gostaria de agradecer:

- Primeiramente gostaria de agradecer em especial à minha esposa e às minhas filhas e em geral à minha família pelo apoio dado e pelo tempo que lhes retirei.
- Aos meus orientadores: Prof. Doutor Vasco Manuel Pinto Teixeira e Prof. Doutor Jorge José Gomes Martins por todo apoio e orientação dadas na condução dos trabalhos bem como as discussões científicas no decorrer dos trabalhos.
- À FCT – Fundação para a Ciência e a Tecnologia, pelo financiamento ao abrigo do projecto POCTI/EME/39316/2001: “PVDCOAT – Composite and multilayered protective coatings for efficient energy systems” e pela bolsa de Doutoramento que me concedeu.
- Ao Prof. Joaquim carneiro pelas muito construtivas discussões científicas e colaboração em ensaios mecânicos realizados bem como na preparação de artigos.
- Aos Prof. Stöever, Dr. Vaßen e Dr. Buchkremer, do *Institute for Materials and Processes in Energy Systems (IWV)* no Centro de Investigação de Jülich, na Alemanha, onde preparei e efectuei alguns ensaios dos revestimentos de barreira térmica depositados por projecção plasma.
- Aos Professores J. Rodriguez-Garcia e Diego-Martinez pela colaboração no apoio dado na execução da ciclagem térmica aos revestimentos nanolaminados na PSA - Plataforma Solar de Almería em Espanha.
- À cooperação e ao suporte dado pelo programa cooperativo entre a Alemanha e Portugal ICCTI-DAAD e ao programa da União Europeia DG-XII ao abrigo dos seguintes contratos: ICCTI-DAAD/ 423/2000, “Composite Coatings for high temperature applications” e COST 522, WP2/SP2-1999/01: “Residual stresses and failure in multilayered and functionally graded coatings for advanced energy systems” (projectos liderados pelo Dr. V. Teixeira).
- Ao Prof. Ricardo Ribeiro, Coordenador do Projecto, do Projecto “Surflas”, e aos restantes colaboradores deste projecto Eng. Carlos Batista, Prof. Vasco Teixeira, Prof. Manuel Filipe Costa e Prof. Carlos R. Oliveira, com quem colaborei activamente no planeamento e execução dos trabalhos, caracterização e discussão científica dos resultados obtidos.

À FCT - Fundação para a Ciência e a Tecnologia, pelo financiamento do projecto POCTI/CTM/44590/2002 - “SURFLAS – Tratamento e modelização de revestimentos de barreira térmica por laser”.

- Ao Prof. Filipe Vaz e Prof. Luís Rebouta pela disponibilização da Câmara de Deposição de filmes Finos para a produção dos revestimentos nanolaminados.

Ao ITN – Instituto Nuclear e Tecnológico (em Sacavém) pelas medidas de tensões residuais lá efectuadas.

- Ao Prof. M. Filipe Costa por todo o apoio dado, quer nas medidas de caracterização topográfica por microtopografia laser quer na análise de imagem bem como as muito construtivas discussões científicas.

- Às Prof. Cacilda Moura (Universidade do Minho) e Prof. Florinda Costa (Universidade de Aveiro) pelo apoio nas medidas de Raman.

- Aos Prof. S.N. Dub e Prof. R. Shmegeera do “Institute for Superhard Materials” em Kiev na Ucrânia pelo apoio e discussão dados nas medidas de nanoindentação.

- Ao Prof. M.G. Beghi do Departamento de Engenharia Nuclear do Politécnico de Milão em Itália.

- Ao Prof. Carlos J. Tavares pelo apoio e discussão das medidas de indentação deslizante (“Scratch test”).

- Ao Prof. Francisco Macedo pelo apoio dado e discussão das medidas de difusibilidade térmica de revestimentos de barreira térmica.

- Ao Prof. Ion V. Ion pela colaboração no desenvolvimento da simulação numérica do desempenho e transferência de calor em Turbinas a Gás.

- Ao Eng.º Alcino Monteiro, à Dra Clarisse Nunes e ao Dr. Hai-Ning Cui, antigos alunos de pós graduação do Dr. Vasco Teixeira pelo apoio dado e inúmeras discussões científicas partilhadas.

- À Escola de Ciências e à Escola de Engenharia e em especial ao centro de Física da Universidade do Minho, pela disponibilização dos meios existentes para o desenvolvimento deste trabalho e em especial aos técnicos dos laboratórios que operam com os equipamentos de caracterização.

- De um modo geral a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para que este trabalho fosse realizado e não estão aqui referenciadas.

## DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTOS MULTICAMADA PARA APLICAÇÕES MECÂNICAS.

### RESUMO

Este trabalho consiste essencialmente no desenvolvimento, produção e caracterização de revestimentos para aplicações mecânicas de alta temperatura. Desta forma desenvolveram-se novos revestimentos nanoestructurados, nanolaminados, multicamada e graduados à base de zirconia ( $ZrO_2$ ) parcial e totalmente estabilizada para protecção de componentes metálicos que operam a alta temperatura, tais como em turbinas a gás de aviões e ou de produção de energia eléctrica e motores a diesel. Podem ainda ter outras aplicações como em moldes de injeção de ligas metálicas com pontos de fusão elevados, componentes com desgaste a alta temperatura e ainda em lasers de alta temperatura.

Na produção destes revestimentos são utilizadas duas tecnologias diferentes: i) Projecção Plasma “Atmosférica (APS) e em Vácuo (VPS)” com a qual foram produzidos revestimentos de barreira térmica (TBC’s) multicamada de  $ZrO_2$ -8wt%  $Y_2O_3$ /NiCoCrAlY sobre ligas de níquel de alta temperatura (Inconel 738LC) e graduados em porosidade para melhor acomodarem as tensões residuais geradas devido à ciclagem térmica destes e reduzir a condutividade térmica; ii) PVD – Deposição Física de Vapores em modo reactivo, na produção de revestimentos finos para aplicações a alta temperatura, tais como revestimentos de zirconia estabilizada com yttria ( $ZrO_2Y_2O_3$ ), estabilizada com gadolinia ( $ZrO_2Gd_2O_3$ ) e compósitos de ambos formando soluções sólidas destes materiais, nanocompósitos e nanoestructurados de zirconia com alumina ( $ZrO_2Al_2O_3$ ) em que as nanocristalites de zirconia são embebidas numa matriz amorfa de alumina e por fim revestimentos nanolaminados de zirconia e alumina ( $ZrO_2/Al_2O_3$ ).

Neste estudo foi dedicada maior atenção ao desenvolvimento inovador dos revestimentos de  $ZrO_2Gd_2O_3$  por este material ser detentor de uma menor condutividade térmica e ser mais estável a alta temperatura podendo inclusive operar a mais altas temperaturas, e dos revestimentos nanolaminados de  $ZrO_2/Al_2O_3$  devido às propriedades mecânicas de revestimentos com este tipo de arquitectura e por poder conferir boas propriedades como barreira de difusão conferindo desta forma uma melhor protecção contra a oxidação das ligas de alta temperatura e maior resistência ao desgaste.

Quanto aos revestimentos de projecção plasma foi dada maior ênfase aos revestimentos graduados em porosidade. Ainda com o objectivo de uma maior protecção contra a corrosão, oxidação das ligas metálicas de alta temperatura e aumento da resistência destes revestimentos à destabilização devido à presença dos contaminantes dos combustíveis procedeu-se à densificação da superfície utilizando lasers de CO<sub>2</sub> de forma a reduzir a penetração destes e assim reduzir a destabilização da zirconia e corrosão das partes metálicas.

Todos os tipos de revestimentos estudados foram submetidos tratamento térmico de recozimentos e/ou ciclagens térmicas a alta temperatura para estudar o seu comportamento termo-mecânico e termo-físico, bem como oxidação das interfaces metálicas. Nos revestimentos de projecção plasma, como depositados e após tratamento com laser foi efectuado um estudo do seu comportamento a alta temperatura quando expostos a óxido de vanádio (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) e sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) que são dos elementos mais nocivos existentes nos combustíveis.

Em termos de caracterização dos revestimentos desenvolvidos efectuaram-se estudos da microestrutura, análise de fases e sua estabilidade a alta temperatura, caracterização mecânica, propriedades elásticas e tensões residuais, aderência, propriedades térmicas e estudos de oxidação e corrosão a alta temperatura. Nestes estudos recorreu-se a diversas técnicas de caracterização: microscopia óptica (MO), microscopia electrónica de varimento (SEM) e microanálise de energias por dispersão de raios X (EDX), microscopia de força atómica (AFM), microtopografia laser, espectrofotometria, difracção de raios X (XRD) (modo  $\theta$ - $2\theta$  e  $\sin^2\psi$ ), espectroscopia Raman, micro e nanoindentação, microindentação deslizante “scratch teste”, “brillouin scattering”, medidas de flexão por 4 pontos e avaliação da difusividade térmica recorrendo à técnica fototérmica baseada no efeito de miragem (deflexão de feixe óptico).

Apresenta-se também uma análise numérica do efeito dos revestimentos de barreira térmica no desempenho energético e ambiental (emissões gasosas) de turbinas a gás: efeito das propriedades termo-físicas dos revestimentos, espessura dos revestimentos e caudal mássico de ar de arrefecimento.



## DEVELOPMENT OF MULTILAYER COATINGS FOR MECHANICAL APPLICATIONS

### ABSTRACT

This work consists essentially in the development, production and characterization of coatings for mechanical applications at high temperature. Of this form new coatings nanostructured, nanolayered, multilayered and graded based on zirconia ( $ZrO_2$ ) partially and fully stabilized for protection of metal components that operate at high temperatures such as in gas turbines of aircraft, for electric power generation and in big diesel engines. They may also have other applications such as in injection moulding of metal alloys with high melting points, in wear components at high temperature and even in high-temperature lasers.

For the production of these coatings two different technologies are used: i) Air Plasma Spraying (APS) and Vacuum Plasma Spraying (VPS) with which it was produced thermal barrier coatings (TBC's) that are a multi-layer coatings of  $ZrO_2$ -8wt%  $Y_2O_3$  graduated in porosity over high temperature nickel based alloys such Inconel 738LC precoated with NiCoCrAlY metallic bond coat in order to better accommodation of the residual stresses, due to thermal cycling of these coatings in service and to reduce the thermal conductivity; ii) PVD - Physical Vapour Deposition in reactive mode, in the production of thin coatings for high temperature applications, such as coatings of yttria stabilized zirconia ( $ZrO_2Y_2O_3$ ), zirconia stabilized with gadolinium ( $ZrO_2Gd_2O_3$ ) and composites of both forming solid solutions of these materials, nanocomposites of zirconia and alumina ( $ZrO_2Al_2O_3$ ) where the nanocrystalites of zirconia are embedded in amorphous matrix of alumina and finally nanolayered coatings of zirconia and alumina ( $ZrO_2/Al_2O_3$ ) respectively.

In this study it was dedicated greater attention to the development of innovative coatings of  $ZrO_2Gd_2O_3$  because this material is a to be detainer of a lower thermal conductivity and is stability at high temperature and even operate at higher temperatures, and nanolayered coatings of  $ZrO_2/Al_2O_3$  due to the mechanical properties of the coatings with this type of architecture and be able to confer good protection as diffusion barrier,

thus giving better protection against oxidation at high temperature, and better wear resistance.

In terms of plasma spraying a greater emphasis were done to coatings graded in porosity along its cross section.

Still with the aim of better protection against corrosion/oxidation of high temperature metal alloys and increased resistance of these coatings in terms of the destabilization due to the presence of fuel contaminants proceeded to the densification of the coatings surface using a CO<sub>2</sub> lasers to reduce the coatings permeability and reduce the destabilization of zirconia and corrosion of metal parts.

All types of coatings studied were subjected to heat treatments thermal cycling and/or annealing at high temperature to study its thermo-mechanical and thermo-physical behaviour as well as the oxidation of metallic interfaces. In the plasma spraying coatings, as deposited and after laser treatments, it was carried out a study of their behaviour at high temperature when exposed to vanadium oxide (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) and sodium sulphate (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) that are the harmful elements present in fuels.

In terms of characterization of the developed coatings were carried out studies of the microstructure, phase analysis and its stability at high temperature, mechanical characterization, elastic properties and residual stresses, adhesion, thermal properties and studies of oxidation and corrosion at high temperature. These studies were carried out with various characterization techniques, such: Optical Microscopy (OM), Scanning Electron microscopy (SEM) and X-ray Dispersive Energy Microanalysis (EDX), Atomic Force Microscopy (AFM), Laser-microtopography, Spectrophotometry, X-ray Diffraction (XRD) (mode  $\theta$ - $2\theta$  and  $\sin^2\psi$ ), Raman spectroscopy, micro and nanoindentação, scratch test, Brillouin scattering, 4-point bending tests and evaluation of thermal diffusivity using the photothermal technique based on the mirage effect (optical beam deflection).

We also present a numerical analysis of the effect of thermal barrier coatings in energy and environmental performance (gas emissions) from gas turbines, and effect of thermo-physical properties of coatings, thickness of the coating and the mass flow of cooling air.

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS MAIS UTILIZADOS

### Abreviaturas

AFM	– Microscopia de Força Atômica (“Atomic Force Microscopy”)
APS	– Projecção Plasma Atmosférica (“Air Plasma Spraying”)
BSE	– Electrões Rretrodifundidos (“Backscatered Scanning Electrons”)
CVD	– Deposição Química em Fase de Vapor (“Chemical Vapor Deposition”)
DC	– Corrente Contínua
XRD	– Difração de Raios X
EB-PVD	– Deposição Física de Vapor Assistida por Canhão de Electrões (“Electron Beam - Physical Vapor Deposition”)
EDX	– Microanálise de Energias por Dispersão de Raios X
LC	– Carga Crítica (Critical Load)
MO	– Microscopia Ótica
PVD	– Deposição Física em Fase de Vapor (“Physical Vapor Deposition”)
PSA	– Plataforma Solar de Almeria
RF	– Radiofrequência (Radiofrequency)
SEM	– Microscopia Electrónica de Varrimento (Scanning Electron Microscopy)
TBC’s	– Revestimentos de Barreira Térmica (“Thermal Barrier Coatings”)
VPS	– Projecção Plasma em Vácuo (“Vacuum Plasma Spraying”)
ZrO <sub>2</sub>	– Zircônia (Óxido de Zircónio)
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	– Ítria (Óxido de Ítrio)
YSZ	– Zircónia estabilizada com ítria (íttria stabillized zirconia)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	– Alumina (Óxido de Alumínio)
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	– Gadolinia (Óxido de Ggadolinio)
CeO <sub>2</sub>	– Céria (Óxido de Cério)
MgO	– Óxido de Magnésio
CaO	– Óxido de Cálcio
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	– Óxido de Cálcio
CO <sub>2</sub>	– Dióxido de Carbono
TGO	– Óxido Crescido a Alta Temperatura (“Thermal Grown Oxide”)
NiCoCrAlY	– Liga metálica de alta temperatura à base de níquel, cobalto, crómio, alumínio e ítrio.

### Símbolos Gerais

A	– área
atm	– atmosférica
$\alpha$	– coeficiente de expansão térmica
$\alpha_s$	– coeficiente de expansão térmica do substrato
$\alpha_r$	– coeficiente de expansão térmica do revestimento
$\alpha_t$	– difusibilidade térmica
$\vec{B}$	– campo magnético
$\beta$	– largura do pico a meia altura.
$C_{ij}$	– constantes elásticas
c	– calor específico
D	– Tamanho de grão
$d_{(hkl)}$	– distância interplanar
$d_o$	– distância interplanar sem tensões
$\Delta T$	– Diferencial de temperatura
$\Delta V$	– variação de volume
$\vec{E}$	– campo eléctrico
E	– módulo de elasticidade

$\varepsilon$	– deformação
$\varepsilon_r$	– deformação do revestimento
$\varepsilon_s$	– deformação do substrato
$f$	– frequência de onda
$\Phi_n$	– deflexão do feixe na direcção normal
$\Phi_t$	– deflexão do feixe na direcção tangencial
$\gamma$	– tensão superficial do líquido H - Dureza
HV	– dureza vickers
hkl	– Índices de Miller
h	– profundidade de contacto do indentador
$h_c$	– profundidade de contacto
$h_t$	– profundidade máxima
$h_r$	– profundidade residual
I	– momento de inércia
$I_m$	– intensidade da radiação difractada para a fase monoclinica
$I_t$	– intensidade da radiação difractada para a fase tetragonal
$I_c$	– intensidade da radiação difractada para a fase cúbica
$\eta$	– rendimento
k	– coeficiente de extinção
$k$	– condutividade térmica
$L_c$	– Carga critica
$\lambda$	– comprimento de onda
$\mu$	– comprimento de difusão térmica
n	– índice de refacção
$\nu$	– Coeficiente de Poisson
P	– pressão, carga aplicada
p	– porosidade total
$\theta$	– ângulo de bragg
$\theta_c$	– ângulo de contacto entre o líquido e o sólido
$\theta_o$	– ângulo de incidência
% m	– fracção volúmica de fase monoclinica
% mol	– percentagem molar
% at	– percentagem atómica
wt.%	– percentagem em peso
r	– raio dos poros
R	– raio de curvatura da superfície neutra
Rc	– raio crítico
$R_a$	– rugosidade média
$R_{ms}$	– rugosidade média quadrática (desvio padrão da rugosidade),
$\rho$	– densidade
$\rho_0$	– densidade teórica da zirconia volumétrica
sccm	– Centímetros cúbicos por minuto (standard cubic centimeter per minute)
T	– temperatura de deposição
$T_m$	– temperatura de fusão
TIS	– integração total da reflexão “Total Integrated Scattering”
$t_s$	– espessura do substrato
$t_f$	– espessura do revestimento
$\sigma_i$	– tensões intrínsecas
$\sigma_r$	– tensões residuais
$\sigma_t$	– tensões de origem térmica
$\sigma_\varphi$	– tensão presente na direcção $\varphi$ definida no plano do revestimento
V	– Volume
$V_{esp}$	– volume específico
$V_f$	– transformação de volume induzida
$\Omega$	– deslocamento Raman
$\psi$	– ângulos normais à superfície / planos atómicos
$\emptyset$	– Diâmetro

### Símbolos do capítulo V

A	– área de transferência de calor [ $m^2$ ]
AFR	– rácio de ar-combustível
$c_p$	– calor específico, [ $kJkg^{-1}K^{-1}$ ]
d	– diâmetro, [m]
e	– energia específica, [ $kJkg^{-1}$ ]
$\dot{I}$	– taxa de irreversibilidade, [kW]
k	– condutividade térmica, [ $kWm^{-1}K^{-1}$ ]
LHV	– O mais baixo valor de ignição do gas natural tido como metano equivalente, ( $50000 kJkg^{-1}$ )
M	– massa molar, [ $kgkmol^{-1}$ ]
m	– massa, [kg]
$\dot{m}$	– taxa de fluxo mássico, [ $kg s^{-1}$ ]
n	– numero de moles
p	– pressão, [kPa]
R	– constante dos gases, [ $kJkg^{-1}K^{-1}$ ]
S	– cross-sectional flow area, [ $m^2$ ]
T	– temperatura, [K]
x	– fração molar
$\alpha$	– absorvidade
$\beta$	– fração de ar usada para o arrefecimento da câmara de combustão, pás do rotor, pás do estátor e disco da turbina (13-15%)
$\delta$	– espessura, [m]
$\epsilon$	– emissividade
$\eta$	– eficiência,
$\mu$	– viscosidade dinâmica, [ $kgm^{-1}s^{-1}$ ]
$\sigma$	– constante de Stephan-Boltzmann ( $5.67 \times 10^{-11} kWm^{-2}K^{-4}$ )

### Índices dos símbolos do capítulo V (inferiores à linha)

AC	– compressor de ar
AP	– pré aquecedor de ar
a	– ar
C	– convecção
CC	– câmara combustão
c	– ar de arrefecimento
f	– combustível
GT	– turbina a gás
g	– gases de combustão
g <sub>j</sub>	– fluxo de gás (j = 4, 5, 6)
h	– hidráulico
K	– condução
pz	– zona primária da câmara de combustão
R	– radiação

---

## Índice

INTRODUÇÃO .....	1
CAPITULO I	
MATERIAIS E PROCESSOS DE DEPOSIÇÃO DOS REVESTIMENTOS .....	7
1. Introdução.....	7
2. Substratos utilizados.....	9
3. Material base dos revestimentos em estudo .....	10
3.1. Principais propriedades e estrutura.....	11
4. Revestimentos de Barreira Térmica (TBC's).....	14
4.1. Generalidades .....	14
4.2. Projecção Plasma Atmosférico (APS) e Projecção Plasma em Vácuo (VPS) .....	18
4.3. Descrição da deposição dos revestimentos.....	20
4.3.1. Revestimento intermédio (“Bond Coat”).....	20
4.3.2. Revestimento de topo (“Top Coat”) .....	20
5. Tratamento Superficial de TBC's por Laser de CO <sub>2</sub> .....	22
5.1. Interação do laser com os materiais na densificação de superfícies .....	23
6. Produção de revestimentos para aplicações sujeitas a elevadas temperaturas de serviço.....	27
6.1. Deposição Física em fase de Vapores (PVD).....	27
6.1.1. Pulverização Catódica Reactiva em Magnetrão .....	33
6.2. Mecanismos de formação e crescimento de revestimentos PVD .....	35
6.2.1. Nucleação, crescimento dos revestimentos e coalescência das ilhas de crescimento .....	35
6.3. Evolução microestrutural dos revestimentos.....	37
6.4. Vantagens da Deposição Física de Vapores .....	41
6.5. Descrição da deposição dos revestimentos.....	43
6.5.1. Revestimentos nanoestruturados de ZrO <sub>2</sub> dopados com ZrO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e com ZrO <sub>2</sub> Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	43
6.5.2. Revestimentos nanolaminados de ZrO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	44
6.5.3. Revestimentos de ZrO <sub>2</sub> dopados com Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e com Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	47
7. Referências .....	49
CAPITULO II	
ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS .....	55
1. Introdução.....	55
2. Técnicas de análise utilizadas na caracterização estrutural e cristalográfica.....	56
2.1. Difracção de Raios-X .....	56

2.2. Espectroscopia Raman .....	58
3. Análise estrutural e transformação de fase .....	59
3.1. Revestimentos espessos de $ZrO_2$ -8wt.% $Y_2O_3$ depositados por projecção plasma atmosférico .....	59
3.1.1. Alterações estruturais após tratamento laser da superfície dos TBC's .....	61
3.2. Revestimentos finos depositados por PVD.....	63
3.2.1 Mecanismos de estabilização da zirconia .....	63
3.2.2. Mecanismo de estabilização por reforço estrutural.....	65
3.2.3. Revestimentos nanoestruturados de $ZrO_2$ dopados com $Al_2O_3$ e com $Al_2O_3$ - $Y_2O_3$ depositados por PVD .....	66
3.2.4. Revestimentos nanolaminados de $ZrO_2/Al_2O_3$ depositados por PVD .....	69
3.2.5. Revestimentos de $ZrO_2$ dopados com $Gd_2O_3$ e com $Gd_2O_3$ - $Y_2O_3$ depositados por PVD .....	74
4. Referências .....	82

### CAPITULO III

#### ESTUDO DAS PROPRIEDADES MICROESTRUTURAIS E DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA..... 85

1. Técnicas de análise utilizadas na caracterização microestrutural e análise da composição química. ....	85
1.1. Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM) e Microanálise de Energias por Dispersão de Raios X (EDX).....	85
1.2. Avaliação da porosidade por análise de imagem e por introdução de mercúrio .....	88
1.2.1. Avaliação da porosidade por intrusão de mercúrio.....	88
1.2.2. Avaliação da porosidade por análise de imagem.....	89
1.3. Microscopia de Força Atómica (AFM) .....	91
1.4. Microtopografia Por Triangulação Laser.....	93
1.5. Avaliação da Rugosidade utilizando medidas da reflectividade .....	94
2. Resultados da caracterização microestrutural.....	95
2.1. Revestimentos de projecção plasma .....	95
2.1.1. Caracterização microestrutural e morfológica .....	96
2.1.2. Avaliação e medição da porosidade.....	101
2.1.3. Alterações morfológicas e microestruturais após o tratamento com laser de $CO_2$ .....	106
2.2. Revestimentos PVD.....	113
2.2.1. Revestimentos nanoestruturados de $ZrO_2$ dopados com $ZrO_2Al_2O_3$ e com $ZrO_2Y_2O_3Al_2O_3$ .....	113
2.2.2. Revestimentos nanolaminados de $ZrO_2/Al_2O_3$ .....	118
2.2.2.1. Estudo de SEM e EDX.....	118
2.2.2.2. Análise por AFM.....	122
2.2.2.3. Estudo da topografia dos revestimentos nanolaminados por Microtopografia Laser .....	124
2.2.3. Revestimentos monocamada de $ZrO_2$ dopados com $Gd_2O_3$ e com $Gd_2O_3$ - $Y_2O_3$ ..	126
2.2.3.1. Análise química.....	126
2.2.3.2. Caracterização microestrutural e morfológica .....	127
2.2.3.3. Resultados de propriedades ópticas dos revestimentos de $ZrO_2$ dopados com $Gd_2O_3$ e com $Gd_2O_3$ - $Y_2O_3$ .....	134

---

2.2.3.4. Caracterização microestrutural e morfológica após recozimento a 1000 °C .	136
3. Referências .....	137
CAPITULO IV	
ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	141
1. Tensões residuais.....	141
1.1. Tensões térmicas .....	142
1.2. Tensões intrínsecas .....	143
1.3. Métodos de avaliação das tensões residuais.....	145
1.3.1. Estado de Tensão em revestimentos – Teoria da elasticidade .....	145
1.3.2. Difracção de Raios – X, método do $\text{Sen}^2\Psi$ .....	149
1.3.3. Raio de curvatura – método da deflexão dos substratos.....	153
1.3.4. Espectroscopia Raman.....	154
1.4. Resultados das tensões residuais em revestimentos de projecção plasma .....	157
1.5. Resultados das tensões residuais nos revestimentos PVD .....	162
1.5.1. Tensões residuais dos revestimentos nanolaminados de $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	162
1.5.2. Tensões residuais dos revestimentos nanoestruturados de $\text{ZrO}_2$ dopados com $\text{ZrO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ e com $\text{ZrO}_2\text{Y}_2\text{O}_3\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	165
1.5.3. Tensões residuais dos revestimentos de $\text{ZrO}_2$ dopados com $\text{Gd}_2\text{O}_3$ e com $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ .....	166
2. Dureza e Módulo de Elasticidade.....	167
2.1. Microdureza (revestimentos de Projecção Plasma).....	169
2.2. Determinação do módulo de elasticidade em revestimentos de Projecção Plasma	171
2.2.1. Avaliação por ondas acústicas – “Brillouin Scattering” .....	171
2.2.1.1 Resultados das medidas do módulo de elasticidade para os revestimentos de topo depositados por projecção plasma .....	173
2.2.2. Flexão de 4 pontos .....	175
2.2.2.1 Flexão de componentes constituídos por vários materiais - homogeneização a um só material. ....	176
2.2.2.2. Resultados dos testes de flexão por 4 pontos para o cálculo do módulo de elasticidade para os revestimentos de $\text{ZrO}_2\text{-8wt.}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ depositados por projecção plasma atmosférico e graduados em porosidade.....	180
2.3. Medidas de dureza e módulo de elasticidade em revestimentos PVD .....	181
2.3.1. Avaliação com Nanodurímetro .....	182
2.3.2. Resultados das medidas de dureza e módulo de elasticidade dos revestimentos PVD nanoestruturados de $\text{ZrO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ e nanolaminados de $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	185
2.3.2.1. Nanodureza e Módulo de Elasticidade dos revestimentos PVD nanoestruturados de $\text{ZrO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	186
2.3.2.2. Nanodureza e Módulo de Elasticidade dos revestimentos PVD nanolaminados de $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	188
3. Aderência entre revestimento e substrato.....	193
3.1. Avaliação da aderência por indentação deslizante “scratch test” .....	195
3.2. Resultados de aderência para os revestimentos PVD nanolaminados de $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .	200
4. Referências .....	202



## CAPITULO V

ESTUDOS DE CORROSÃO A ALTA TEMPERATURA DE REVESTIMENTOS DE NiCoCrAlY + ZrO <sub>2</sub> -8Wt.% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> DEPOSITADOS POR PROJECCÃO PLASMA E AVALIAÇÃO DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA UTILIZANDO A TÉCNICA DEFLEXÃO FOTOTÉRMICA.....	207
1. Generalidades .....	207
2. Preparação das amostras e ensaios .....	210
3. A técnica da deflexão fototérmica – com base no efeito de miragem – para avaliação da condutividade e difusibilidade térmica.....	212
3.1. Método da deflexão de feixe óptico (OBD) – efeito de miragem. ....	214
4. Apresentação de resultados e discussão dos testes de corrosão .....	217
4.1. Análise morfológica e microestrutural .....	217
4.2. Análise estrutural e destabilização da zirconia .....	220
4.3. Mecanismos de destabilização da zirconia e modos de falha do revestimento de ZrO <sub>2</sub> -8Wt.% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	223
5. Resultados das propriedades térmicas - difusibilidade e condutibilidade térmica em TBC's .....	229
6. Referências .....	231

## CAPITULO VI

SIMULAÇÃO NUMÉRICA DO EFEITO DOS REVESTIMENTOS DE BARREIRA TÉRMICA E ANÁLISE TERMODINÂMICA DE PLANTA DE TURBINA A GÁS ...	235
1. Introdução.....	235
2. Transferência de calor em pás de turbinas a gás .....	236
3. Análise termodinâmica .....	241
3.1. Análise energética.....	242
3.2. Análise exérgica.....	245
3.3. Análise das emissões de NO <sub>x</sub> e de CO.....	248
4. Resultados da simulação.....	249
4.1. Efeito da aplicação de TBC's na distribuição de temperatura ao longo das paredes das pás das turbinas a gás .....	249
4.2. Resultados termodinâmicos .....	255
5. Conclusão .....	261
6. Referências .....	263

## CONCLUSÕES E SUGESTÕES FUTURAS

1. Conclusões.....	264
1.1. Revestimentos espessos de ZrO <sub>2</sub> -8wt% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> depositados por projecção plasma atmosférico. ....	265
1.2. Revestimentos finos nanoestruturados de ZrO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> depositados por PVD .....	271

1.3. Revestimentos nanolaminados $ZrO_2/Al_2O_3$ depositados por PVD .....	272
1.4. Revestimentos de $ZrO_2$ dopados com $Gd_2O_3$ e com $Gd_2O_3-Y_2O_3$ depositados por PVD .....	273
2. Sugestões para trabalho futuro .....	274

## ANEXO I

LISTA DE PUBLICAÇÕES DE SUPORTE A ESTA TESE .....	276
1. Artigos em revistas científicas internacionais .....	276
2. Artigos em livros de “proceedings” de congressos nacionais e internacionais.....	277
3. Comunicações em congressos nacionais e internacionais.....	279

---

**LISTA DE TABELAS****CAPITULO I**

Tabela 1.1:	Composição química dos substratos de ligas de alta temperatura à base de níquel utilizados.....	10
Tabela 1.2:	Parâmetros de deposição dos revestimentos de barreira térmica depositados por projecção plasma.....	21
Tabela 1.3:	Características do sistema de laser e parâmetros de processamento.....	25
Tabela 1.4:	Parâmetros utilizados e condições resultantes.....	26
Tabela 1.5:	Tabela comparativa das vantagens e desvantagens dos processos de projecção plasma atmosférico (APS) e deposição física de vapores (PVD) para a produção de revestimentos para alta temperatura, em especial de barreira térmica.....	42
Tabela 1.6:	Condições de pulverização dos revestimentos de $ZrO_2Al_2O_3$ e $ZrO_2Y_2O_3Al_2O_3$ depositados por pulverização catódica reactiva em magnetrão. Espessura e % Wt de $Al_2O_3$ e de $Y_2O_3$ .....	44
Tabela 1.7:	Condições de pulverização para os revestimentos nanoestruturados de $ZrO_2$ , $ZrO_2Y_2O_3$ and $ZrO_2Y_2O_3Al_2O_3$ .....	45
Tabela 1.8:	Condições de pulverização para os revestimentos nanolaminados de $ZrO_2/Al_2O_3$ .....	46
Tabela 1.9:	Parâmetros de deposição dos revestimentos de $ZrO_2Gd_2O_3$ depositados por PVD.....	47
Tabela 1.10:	Parâmetros de deposição dos revestimentos de $ZrO_2Y_2O_3Gd_2O_3$ depositados por PVD.....	48

**CAPITULO II**

Tabela 2.1:	Parâmetros utilizados e condições resultantes.....	63
Tabela 2.2:	Tamanho de grão e intensidade relativa $I_{(200)}/I_{(111)}$ para revestimentos de $ZrO_2Al_2O_3$ e $ZrO_2Y_2O_3Al_2O_3$ depositados por pulverização catódica reactiva em magnetrão em função da temperatura de deposição e da polarização negativa dos substratos.....	68
Tabela 2.3:	Tamanhos de grão obtidos por difracção de raios-X para os revestimentos nanolaminados de $ZrO_2/Al_2O_3$ depositados por PVD.....	71
Tabela 2.4:	Variação do tamanho de grão para os revestimentos de $ZrO_2Y_2O_3Gd_2O_3$ depositados por PVD com a %at. total de dopante, as microdeformações após a deposição.....	78

**CAPITULO III**

- Tabela 3.1: Porosidade dos revestimentos medida por análise de imagem e MIP para os revestimentos de  $ZrO_2$ -8 wt.%  $Y_2O_3$  graduados em porosidade depositados por projecção plasma atmosférico e após recozimento a 1000 °C ao ar.....103
- Tabela 3.2: Espessura, %Wt de  $Al_2O_3$ , %Wt de  $Y_2O_3$ , e rugosidade superficial para os revestimentos PVD nanoestruturados de  $ZrO_2Al_2O_3$  e de  $ZrO_2Y_2O_3Al_2O_3$ .....117
- Tabela 3.3: Estruturas, espessura e taxa de deposição para os revestimentos PVD nanolaminados de  $ZrO_2/Al_2O_3$ .....119
- Tabela 3.4: Rugosidade dos revestimentos nanolaminados de  $ZrO_2/Al_2O_3$  obtida por AFM após a deposição e após a ciclagem térmica a 1000 °C ao ar em forno solar.....124
- Tabela 3.5: Valores que mostram a uniformidade da superfície dos revestimentos nanolaminados, após a deposição e após a ciclagem térmica a 1000 °C ao ar em forno solar.....125
- Tabela 3.6: Composição química determinada por EDX, dos revestimentos de  $ZrO_2Gd_2O_3$  e de  $ZrO_2Y_2O_3Gd_2O_3$  depositados por PVD.....127
- Tabela 3.7: Espessura dos revestimentos de  $ZrO_2Gd_2O_3$  e de  $ZrO_2Y_2O_3Gd_2O_3$  depositados por PVD.....129
- Tabela 3.8: Rugosidade superficial dos revestimentos de  $ZrO_2Gd_2O_3$  e de  $ZrO_2Y_2O_3Gd_2O_3$  medida por AFM, Microtopografia laser e por TIS.....132

**CAPITULO IV**

- Tabela 4.1: Parâmetros de XRD utilizados na medição das tensões residuais pelo método  $Sen^2\Psi$ .....153
- Tabela 4.2: Tensões residuais medidas na superfície com diferentes técnicas.....158
- Tabela 4.3: Tensões residuais obtidas XRD (modo  $\theta$ - $2\theta$ ), Raman e método da deflexão dos substratos ( $DTq$ ) para os revestimentos PVD nanolaminados de  $ZrO_2/Al_2O_3$ .....163
- Tabela 4.4: Rugosidade superficial, tamanho de grão, rácio entre  $I_{(200)}/I_{(111)}$  e valores das tensões residuais para os revestimentos PVD nanoestruturados de  $ZrO_2Al_2O_3$  e de  $ZrO_2Y_2O_3Al_2O_3$ .....166
- Tabela 4.5: Tensão residual e variação do tamanho de grão para os revestimentos de  $ZrO_2Y_2O_3Gd_2O_3$  depositados por PVD com a %at. total de dopante.....167

Tabela 4.6:	Dimensões das diversas amostras analisadas para o cálculo do módulo de elasticidade dos revestimentos de $ZrO_2-8wt.\%Y_2O_3$ depositados por projecção plasma atmosférico e graduados em porosidade.....	176
Tabela 4.7:	Dimensões das diversas amostras analisadas para o cálculo do módulo de elasticidade dos revestimentos de $ZrO_2-8wt.\%Y_2O_3$ depositados por projecção plasma atmosférico e graduados em porosidade.....	181
Tabela 4.8:	Resumo da dureza e tensões residuais dos revestimentos nanolaminados de $ZrO_2/Al_2O_3$ , após a deposição e após tratamento a ciclagem térmica a 1000 °C. Dureza (GPa) Tensões Residuais (GPa).....	192

## **CAPITULO V**

Tabela 5.1:	Parâmetros utilizados na densificação laser de $CO_2$ das amostras.....	210
Tabela 5.2:	Codificação das amostras em função do seu estado de superfície e tipo de sal corrosivo utilizado.....	211
Tabela 5.3:	Efeito da destabilização provocada pelos testes de corrosão a 1000 °C durante 100 h em forno atmosférico na presença de diversos sais corrosivos ( $Na_2SO_4$ e $V_2O_5$ .....	223
Tabela 5.4:	Valores da difusibilidade térmica e condutividade térmica obtidos a partir de medidas da deflexão de feixe óptico e comparação com valores da literatura.....	231

## **CAPITULO VI**

Tabela 6.1:	Valores e constantes usados nas simulações de transferência de calor efectuadas.....	240
Tabela 6.2:	Calores específicos de gás ideal para vários gases.....	243
Tabela 6.3:	Tabela para cálculo das massas de gases, números de moles e fracção molar.....	244
Tabela 6.4:	Exergia molar química standard para os diversos gases considerados.....	246
Tabela 6.5:	Performance da instalação em função das propriedades do revestimento de topo e do fluxo mássico de ar de arrefecimento utilizado no arrefecimento das pás.....	259

## LISTA DE FIGURAS

## CAPITULO I

- Figura 1.1: i) Fase monoclinica (badelite), ii) fase tetragonal, iii) fase cúbica (fluorite)..12
- Figura 1.2: Diagrama de fase da zirconia estabilizada com óxido de ítria ( $ZrO_2Y_2O_3$ ).....14
- Figura 1.3: Comparação das temperaturas de operação permitidas com a aplicação dos revestimentos de barreira térmica e os restantes materiais utilizados ao longo dos anos até agora.....15
- Figura 1.4: Figura exemplificativa de um sistema de barreira térmica e a evolução da temperatura ao longo da sua secção, evidenciando os gradientes de temperatura entre as diferentes camadas de revestimento e substrato.....16
- Figura 1.5: Imagens do sistema de projecção plasma utilizado na deposição dos revestimentos de projecção plasma desenvolvidos e estudados neste trabalho.....18
- Figura 1.6: Ilustração esquemática de uma pistola de plasma “Plasma Gun” e seu funcionamento.....19
- Figura 1.7: Modelo do revestimento TBC graduado em porosidade ao longo da secção. A graduação do revestimento está dividida em 4 camadas.....21
- Figura 1.8: Ilustração da rede da redução da rugosidade (a) e da rede de fissuras geradas pela densificação da superfície através do laser (b).....22
- Figura 1.9: Representação esquemática do modo e sequência de varrimento do laser sobre a amostra a densificar.....26
- Figura 1.10: Esquema do processo de funcionamento de uma pulverização por PVD, bem como algumas consequências e mecanismos dos revestimentos em crescimento.....29
- Figura 1.11: Esquema de um magnetron planar com representação do campo magnético estático, bem como de todos os principais constituintes de um magnetron...30
- Figura 1.12: (a) Taxa de deposição e (b) tensão de descarga em função do fluxo de gás reactivo injectado na câmara.....34
- Figura 1.13: Exemplificação dos mecanismos de nucleação e crescimento dos revestimentos PVD: (a) Crescimento em ilhas – mecanismo “Volmer-Weber”, (b) Crescimento camada por camada – mecanismo “Frank Van der Merwe” e (c) Crescimento camada + ilhas – mecanismo “Stranski-Krastanov”.  $\theta$  é a cobertura da superfície em monocamadas.....36
- Figura 1.14: Ilustração esquemática desde a nucleação até aos primeiros instantes do crescimento do revestimento com a exemplificação da coalescência.....37

- Figura 1.15: Esquema ilustrativo da influência da temperatura do substrato e da pressão de Árgon na microestrutura de revestimentos metálicos depositados por pulverização catódica em magnetron.....39
- Figura 1.16: Modelo da densificação da microestrutura colunar de revestimentos PVD...40
- Figura 1.17: Exemplo da ciclagem térmica e da radiação directa aplicada aos revestimentos nanolaminados de  $ZrO_2/Al_2O_3$  (amostra Z6A7).....46

## CAPITULO II

- Figura 2.1: Esquemática de duas estruturas possíveis para reter à temperatura ambiente a fase tetragonal da zirconia. (i) embebendo nanocristalites de zirconia numa matriz amorfa de alumina; (ii) Produzindo revestimentos com uma estrutura nanolaminada de zirconia e alumina.....56
- Figura 2.2: Esquemática da geometria de difracção de raios-X.....57
- Figura 2.3: Espectro de raios-X dos revestimentos de  $ZrO_2-8\text{ wt\% } Y_2O_3$  depositados por projecção plasma atmosférico para as diferentes condições: (a) Baixos ângulos e (b) Altos ângulos.....59
- Figura 2.4: Espectros de Raman dos revestimentos de  $ZrO_2-8\text{ wt\% } Y_2O_3$  depositados por projecção plasma atmosférico para as diferentes condições (como projectado, recozidos e com choque térmico).....60
- Figura 2.5: Difractogramas de XRD para os revestimentos de  $ZrO_2-8\text{ wt\% } Y_2O_3$  depositados por projecção plasma atmosférico: (i) após a deposição para uma porosidade constante ao longo da secção; (ii) amostra CD-V; (iii) amostra CD-VII; (iv) amostra CD-X e (v) amostra CD-XII após a densificação superficial por laser onde se variou a velocidade de varrimento.....62
- Figura 2.6: Espectros de XRD para o intervalo  $2\theta$  ( $72-76^\circ$ ) dos revestimentos de  $ZrO_2-8\text{ wt\% } Y_2O_3$  depositados por projecção plasma atmosférico: (i) após a deposição para uma porosidade constante ao longo da secção; (ii) amostra CD-V; (iii) amostra CD-VII; (iv) amostra CD-X e (v) amostra CD-XII após a densificação superficial por laser onde se variou a velocidade de varrimento.....62
- Figura 2.7: Resultados de XRD para os revestimentos nanoestruturados de  $ZrO_2Al_2O_3$  depositados por PVD para a condição de após a deposição.....67
- Figura 2.8: Resultados de XRD para os revestimentos nanoestruturados de  $ZrO_2Al_2O_3Y_2O_3$  depositados por PVD a  $250^\circ C$  para a condição de após a deposição em função da variação da polarização negativa dos substratos....68
- Figura 2.9: Difractogramas de XRD para os revestimentos de  $ZrO_2$  e de  $Al_2O_3$  puros depositados por PVD para a condição de após a deposição.....69
- Figura 2.10: Resultados de XRD para os revestimentos nanolaminados de  $ZrO_2/Al_2O_3$  depositados por PVD para a condição de após a deposição (I) e após a

	ciclagem térmica entre os 600 °C e os 1000°C (II): (a) Amostra Z3A3.5 com 3/3.5 nanômetros de espessura das nanocamadas de $ZrO_2/Al_2O_3$ respectivamente; (b) Amostra Z6A7 com 6/7 nanômetros de espessura das nanocamadas de $ZrO_2/Al_2O_3$ respectivamente e (c) Amostra Z12A14 com 6/7 nanômetros de espessura das nanocamadas de $ZrO_2/Al_2O_3$ respectivamente.....	70
Figura 2.11	Resultados de Raman para os revestimentos nanolaminados de $ZrO_2/Al_2O_3$ depositados por PVD para a condição de após a deposição e após a ciclagem térmica entre os 600 °C e os 1000°C : (a) Amostra Z3A3.5 com 3/3.5 nanômetros de espessura das nanocamadas de $ZrO_2/Al_2O_3$ respectivamente; (b) Amostra Z6A7 com 6/7 nanômetros de espessura das nanocamadas de $ZrO_2/Al_2O_3$ respectivamente e (c) Amostra Z12A14 com 6/7 nanômetros de espessura das nanocamadas de $ZrO_2/Al_2O_3$ respectivamente.....	73
Figura 2.12	Difracção de raios-X de um revestimento de $ZrO_2$ dopado com 4.9 %mol de $Y_2O_3$ depositado por PVD, após a deposição e após recozimento a 1000 °C durante 8h num forno de atmosfera não controlada.....	74
Figura 2.13	Difracção de raios-X dos revestimentos de $ZrO_2$ dopados com diferentes concentrações de $Gd_2O_3$ , de 2.1 a 17.5 %at, depositados por PVD.....	75
Figura 2.14	Difracção de raios-X dos revestimentos de $ZrO_2$ dopados com diferentes concentrações de $Gd_2O_3+Y_2O_3$ , depositados por PVD.....	76
Figura 2.15	Varição da intensidade relativa de $[I_{tc} <111>; I_t <131>, c <311>; I_{tc} <400>] / I_{tc} <200>$ para os revestimentos de $ZrO_2$ dopados com diferentes concentrações de $Gd_2O_3$ e de $Gd_2O_3+Y_2O_3$ , depositados por PVD.....	76
Figure 2.16	Varição do tamanho de grão e das microdeformações dos revestimentos de $ZrO_2$ dopados com diferentes concentrações de $Gd_2O_3$ , de 2.1 a 17.5 %at, depositados por PVD.....	77
Figura 2.17	Difracção de raios-X dos revestimentos de $ZrO_2$ dopados com diferentes concentrações de $Gd_2O_3$ , de 2.1 a 17.5 %at, depositados por PVD, recozidos a 1000° durante 8 h num forno de atmosfera não controlada.....	79
Figura 2.18	Difracção de raios-X dos revestimentos de $ZrO_2$ dopados com diferentes concentrações de $Gd_2O_3+Y_2O_3$ , depositados por PVD e recozidos a 1000° durante 8 h num forno de atmosfera não controlada.....	79
Figura 2.19	Varição do tamanho de grão e comparação para os revestimentos de $ZrO_2Gd_2O_3$ e $ZrO_2Y_2O_3Gd_2O_3$ depositados por PVD e após tratamento térmico a 1000 °C.....	80
Figura 2.20	Espectros de Raman dos revestimentos de $ZrO_2$ dopados com diferentes concentrações de $Gd_2O_3$ , de 2.1 a 17.5 %at, depositados por PVD.....	81
Figura 2.21:	Espectros de Raman para os revestimentos de $ZrO_2$ dopados com diferentes concentrações de $Gd_2O_3$ , de 2.1 a 17.5 %at, depositados por PVD, recozidos a 1000° durante 8 h num forno de atmosfera não controlada.....	81



## CAPITULO III

- Figura 3.1: Representação da interacção entre a ponta AFM e a superfície na técnica AFM. [[http://artsci.ucla.edu/BlueMorph/spanish\\_research3.html](http://artsci.ucla.edu/BlueMorph/spanish_research3.html)].....91
- Figura 3.2: Representação esquemática do sistema de microtopografia laser utilizado nas avaliações da superfície dos revestimentos deste trabalho “sistema MICROTOP.06MFC”.....94
- Figura 3.3: Imagens da secção transversal dos revestimento de  $ZrO_2-8 \text{ wt.}\% Y_2O_3$  produzidos por APS obtidas por microscopia electrónica de varrimento representativas da microestrutura e da porosidade; (a) secção transversal dos revestimentos após a deposição; (b) e (c) secção transversal dos revestimentos após recozimento e após o choque térmico onde é claramente visível o crescimento de óxido de alta temperatura (TGO); (d) microestrutura lamelar típica com estrutura colunar em cada lamela; (e) camada superior da secção transversal do revestimento onde é notório o aumento da porosidade para a superfície.....97
- Figura 3.4: Imagens representativas da superfície do revestimento de topo de  $ZrO_2-8 \text{ wt.}\% Y_2O_3$  obtidas por SEM: (a) para a condição de após deposição e (b) após o tratamento térmico.....99
- Figura 3.5: Imagens representativas da superfície topográfica do revestimento de topo de  $ZrO_2-8 \text{ wt.}\% Y_2O_3$  obtidas por microtopografia laser, de onde se podem calcular a rugosidade superficial.....99
- Figura 3.6: Imagem representativa do óxido crescido a alta temperatura entre o revestimento metálico intermédio e o revestimento de topo de  $ZrO_2-8 \text{ wt.}\% Y_2O_3$  (a); (b) espectro de EDX do óxido crescido a alta temperatura..100
- Figura 3.7: Espessura do óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ) em função da raiz quadrada do tempo para os revestimentos de  $NiCoCrAlY+ZrO_2-8 \text{ wt.}\% Y_2O_3$  depositados por projecção plasma após o choque térmico a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  com arrefecimento em água (ciclos de 1h até perfazer 100h). a recta de ajuste representa a lei de crescimento parabólico – constante de oxidação parabólica.....100
- Figura 3.8: Sequência exemplificativa seguida no tratamento de imagem: (a) aquisição da imagem SEM a partir da secção devidamente polida e limpa; (b) conversão da imagem SEM em imagem binária e (c) cálculo da porosidade a partir da análise avançada da imagem.....102
- Figura 3.9: Distribuição da porosidade ao longo da secção transversal determinada pela análise de imagem para os revestimentos de  $ZrO_2-8 \text{ wt.}\% Y_2O_3$  graduados em porosidade e após a deposição: (b, d,f) porosidade considerando as microfissuras pequenas e os grandes poros (buracos); (a, c, e) porosidade excluindo os grandes poros.....104
- Figura 3.10: Distribuição do tamanho dos poros para os revestimentos de  $ZrO_2-8 \text{ wt.}\% Y_2O_3$  após a deposição calculada por intrusão de mercúrio: (a) porosidade cumulativa em função do tamanho dos poros; (b) distribuição do

- tamanho dos poros e sua contribuição para a porosidade total, verifica-se uma distribuição bimodal.....105
- Figura 3.11: Evolução da porosidade em função da potência da pistola de plasma e da distância entre o substrato e a pistola de plasma.....106
- Figura 3.12: Imagens da superfície de duas das amostras após a densificação laser para a maior densidade de energia e para a menor densidade de energia respectivamente: (a) amostra CD-V e (b) amostra CD-XII.....107
- Figura 3.13: Comparação dos valores da rugosidade Ra e Rms para os diferentes revestimentos em função da densidade de energia de densificação: (a) valores com a contribuição das fissuras, valores da amostra por tratar como referência e (b) valores após a eliminação/minimização do efeito das fissuras.....108
- Figura 3.14: Microtopografia tridimensional da superfície de revestimentos TBC; (a) da superfície do revestimento após projecção plasma e (b) da superfície da amostra CD-V densificada por laser com uma densidade de energia de  $14 \text{ J/mm}^2$ .....110
- Figura 3.15: Imagens de electrões retrodifundidos da secção transversal dos revestimentos de  $\text{ZrO}_2\text{-}8 \text{ wt.}\% \text{Y}_2\text{O}_3$  de projecção plasma após a densificação por laser de  $\text{CO}_2$  perpendicular à direcção de passagem do laser mostrando a camada densificada e as fissuras: (a) amostra CD-V; (b) amostra CD-VII; (c) amostra CD-X e (d) amostra CD-XII. (a<sub>1</sub>) pormenor exemplificando onde se iniciam as fissuras que têm a direcção da passagem do laser.....111
- Figura 3.16: Variação da espessura densificada com a densidade de energia e largura das pistas para uma pista simples.....112
- Figura 3.17: Exemplo da microestrutura da zona densificada fracturada desde a superfície até à zona não densificada do revestimento (amostra CD-X): (a) superfície, (b) zona imediatamente abaixo da superfície; (c) zona da interface – final da zona densificada e (d) estrutura lamelar não densificada característica dos revestimentos de projecção plasma atmosférico.....113
- Figura 3.18: Imagens da superfície e da secção dos revestimentos nanoestruturados de  $\text{ZrO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2\text{Y}_2\text{O}_3\text{Al}_2\text{O}_3$  depositados por PVD para as diferentes condições de deposição: (a) imagens da superfície e (b) imagens da secção dos revestimentos.....114
- Figura 3.19: Topografia tridimensional dos revestimentos nanoestruturados de  $\text{ZrO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2\text{Y}_2\text{O}_3\text{Al}_2\text{O}_3$  obtida por AFM para duas áreas de varrimento de  $5 \mu\text{m}^2$  e  $1 \mu\text{m}^2$  pondo em evidência a nanomorfologia da superfície.....116
- Figura 3.20: Imagens bidimensionais do topo da superfície da amostra ZrAl7: (a) morfologia do topo das colunas e rugosidade para uma área de  $1 \mu\text{m}^2$ ; (b) perfil do topo das colunas ao longo de um plano perpendicular ao plano da superfície.....117

- Figura 3.21: Imagem de uma porção de revestimento fracturado mostrando a superfície e a secção do revestimento nanolaminado de  $ZrO_2/Al_2O_3$  depositado por PVD – amostra Z6/A7 com uma espessura de cada nanocamada de 6/7 nm respectivamente.....118
- Figura 3.22: Morfologia típica obtida para os revestimentos nanolaminados de  $ZrO_2/Al_2O_3$  antes e após a ciclagem térmica por microscopia electrónica de varrimento.....120
- Figura 3.23: Espectros de Microanálise de Energias por Dispersão de Raios X (EDX) da superfície dos revestimentos nanolaminados de  $ZrO_2/Al_2O_3$ : (a) espectro comparativo entre a composição química dos microdefeitos superficiais e da superfície geral da amostra Z3A3.5; (b) e (c) espectros da superfície da amostra Z12A14 antes e após a ciclagem térmica.....121
- Figura 3.24: Imagem da superfície de um revestimento de  $ZrO_2Y_2O_3$  mostrando a sua microfissuração e delaminação após a ciclagem térmica: (a) imagem SEM da superfície; (b) e (c) Espectros de Microanálise de Energias por Dispersão de Raios X (EDX) da superfície do revestimentos de  $ZrO_2Y_2O_3$  após a ciclagem térmica e da zona delaminada com o substrato exposto respectivamente...121
- Figura 3.25: Imagens da secção dos revestimentos nanolaminados Z12A14 obtidas por microscopia electrónica de varrimento no modo de electrões retrodifundidos: (a) antes da ciclagem térmica e (b) após a ciclagem térmica a 1000 °C no forno solar em ambiente atmosférico.....122
- Figura 3.26: Topografia tridimensional dos revestimentos nanolaminados de  $ZrO_2/Al_2O_3$  obtida por AFM pondo em evidência a nanomorfologia da superfície.....123
- Figura 3.27: Mapas tridimensionais da topografia da superfície dos revestimentos nanolaminados de  $ZrO_2/Al_2O_3$  obtidos por Microtopografia Laser: (a) amostra Z6A7 após a ciclagem térmica; (b) amostra Z12A14 após a deposição e (c) histograma das irregularidades da superfície da amostra Z6A7 após a ciclagem térmica, utilizou-se uma função Gaussiana como curva de ajuste.....126
- Figura 3.28: Imagens ilustrando a morfologia e microestrutura da superfície e da secção transversal fracturada obtidas por SEM, dos revestimentos PVD de  $ZrO_2Gd_2O_3$  e  $ZrO_2Y_2O_3Gd_2O_3$  (neste caso da amostra Gd#1); (a) da superfície sobre lamelas de vidro; (b) da superfície sobre substratos de Inconel 738LC e (c) e (d) da secção fraturada. (a<sub>1</sub>) e (c<sub>1</sub>) pormenores da superfície e da secção respectivamente.....128
- Figura 3.29: Topografia tridimensional típica obtida para os revestimentos PVD de  $ZrO_2Gd_2O_3$  e  $ZrO_2Y_2O_3Gd_2O_3$  (neste caso da amostra Gd#13); (a) superfície tridimensional do revestimento sobre lamelas de vidro; (b) superfície tridimensional do revestimento sobre substratos de Inconel 738LC.....129
- Figura 3.30: Variação da taxa de deposição do revestimento com as concentrações de  $Gd_2O_3$  e  $Gd_2O_3 + Y_2O_3$  para os revestimentos de  $ZrO_2Gd_2O_3$  e de  $ZrO_2Y_2O_3Gd_2O_3$  depositados por PVD.....130

- Figura 3.31: Densidade dos revestimentos de  $ZrO_2Gd_2O_3$  e de  $ZrO_2Y_2O_3Gd_2O_3$  depositados por PVD estimada após as medições de SEM, variação de massa, e por estimativa óptica com base no índice de refração do revestimento...131
- Figura 3.32: Mapa topográfico tridimensional da superfície de um revestimento de  $ZrO_2Gd_2O_3$  obtido por Microtopografia laser (amostra Gd#3).....133
- Figura 3.33: Variação da transmitância (T), índice de refração (n) e coeficiente de extinção (k), em função do comprimento de onda ( $\lambda$ ) para o revestimento dopado com 2,9 at.%  $Gd_2O_3$  (amostra de Gd#11).....134
- Figura 3.34: Variação do índice de refração (n), com a percentagem atómica de dopante em para um comprimento de onda de 550 nm.....135
- Figura 3.35: Variação do coeficiente de extinção (k), com a percentagem atómica de dopante em para um comprimento de onda de 550 nm.....136
- Figura 3.36: Imagens ilustrando a morfologia e microestrutura da superfície e da secção transversal fracturada obtidas por SEM, dos revestimentos PVD de  $ZrO_2Gd_2O_3$  e  $ZrO_2Y_2O_3Gd_2O_3$  após o recozimento a 1000 °C em forno com ambiente atmosférico; (a) Exemplo da morfologia e microestrutura superficial e transversal após fractura; (b) microfissuras da superfície com cristais crescidos a alta temperatura por difusão de elementos da composição química dos substratos de Inconel 738LC e reacção com o oxigénio e (c) espectro de EDX dos cristais crescidos nas fissuras dos revestimentos a alta temperatura.....136

#### CAPITULO IV

- Figura 4.1: Modelo esquemático onde se exemplifica o desenvolvimento das tensões residuais de origem térmica após a deposição e arrefecimento para a temperatura ambiente.....143
- Figura 4.2: Modelo esquemático de um revestimento em crescimento por pulverização catódica reactiva onde se mostra a alteração de volume da célula unitária por incorporação do átomo reactivo que implica deformações anisotrópicas e o aparecimento de tensões de compressão no plano paralelo à superfície de deposição dos substratos.....145
- Figura 4.3: Elemento de forma cúbica de um material sob o estado de tensão.....145
- Figura 4.4: Representação da flexão de um sistema revestimento + substrato onde se mostram as variáveis utilizadas na formulação do problema elástico para o cálculo do estado de tensão residual no revestimento. ....147
- Figura 4.5: Representação da distribuição de tenções num sistema substrato + revestimento. É considerada uma distribuição de tensões constante ao longo da espessura do revestimento dado considerar-se que a sua espessura é muito inferior à do substrato.....149
- Figura 4.6: Modelo elástico do estado plano de tensões (método do  $\sin^2\psi$ ).....151

- Figura 4.7: Esquema de um sistema de flexão de 4 pontas capaz de ser incorporado no equipamento de Raman e assim possibilitar calibrações para determinação de tensões residuais. ....155
- Figura 4.8: Gráfico típico de uma curva de calibração do desvio do pico Raman em função da carga aplicada para revestimentos de zirconia tetragonal.....156
- Figura 4.9: Exemplo de um revestimento de barreira térmica em corte indicando as posições onde foram medidos os espectros de Raman para o cálculo das tensões residuais (A, B, C).....157
- Figura 4.10: Espaçamento  $d$  de um plano cristalográfico tetragonal  $\langle 620 \rangle$  de  $ZrO_2$  em função do  $\sin^2 \psi$  medido à superfície do revestimento. São apresentadas três medidas, cada uma para cada condição das amostras. Através destes declives, mostra-se que existe um aumento nas tensões de compressão com o tratamento térmico.....159
- Figura 4.11: Evolução das tensões residuais ao longo da variação da secção transversal: (a) para as amostras recozidas determinadas por análise Raman; (b) para as amostras como depositadas determinadas por XRD-  $\sin^2 \psi$ , e as tensões residuais para as amostras recozidas e com tratamento térmico à superfície são também representadas por este método.....160
- Figura 4.12: Variações nas tensões residuais em função da quantidade de porosidade ao longo da secção transversal para os revestimentos como depositados (medições efectuadas por  $\sin^2 \psi$ ).....161
- Figura 4.13: Espectro de Raman dos revestimentos nanolaminados de  $ZrO_2/Al_2O_3$  após a deposição e depois do tratamento térmico a  $1000^\circ C$  em forno solar (amostra com 6/7 nm de espessura de cada nanocamada).....163
- Figura 4.14: (a) tamanho de grão da zirconia em função da espessura das nanocamadas após a deposição e após a ciclagem térmica dos revestimentos nanolaminados de  $ZrO_2/Al_2O_3$ ; (b) evolução das tensões residuais para os revestimentos PVD de  $ZrO_2/Al_2O_3$  nanolaminados em função da espessura das nanocamadas..164
- Figura 4.15: Variação da tensão residual para revestimentos PVD com diferentes percentagens de dopante ( $Gd_2O_3$ ).....167
- Figura 4.16: Medidas de microdureza dos revestimentos  $ZrO_2-8wt.\% Y_2O_3$  graduados em porosidade depositados por projecção plasma atmosférico ao longo da secção dos revestimentos: (a<sub>1</sub>) e (a<sub>2</sub>) após a deposição; (b<sub>1</sub>) e (b<sub>2</sub>) após recozimento a  $1100^\circ C$  durante 100 h.....170
- Figura 4.17: Relação entre a microdureza e a porosidade para os revestimentos de  $ZrO_2-8wt.\% Y_2O_3$  graduados em porosidade depositados por projecção plasma atmosférico para a condição de após deposição.....171
- Figura 4.18: Espectro de Brillouin na secção transversal de um revestimento TBC recozido, próximo da superfície externa (pontos) e a média profundidade (cruzes). As linhas contínuas são interpolações suavizantes.....174

- Figura 4.19: Geometria do teste de flexão de 4 pontos para uma amostra de revestimento de barreira térmica onde se identifica: a espessura do substrato ( $h_2$ ), a espessura do revestimento intermédio ( $h_{bc}$ ) e a espessura do revestimento de topo ( $h_c$ ).....175
- Figura 4.20: Componente “barra” constituída por dois materiais diferentes.....176
- Figura 4.21: Secção homogeneizada da barra composta.....178
- Figura 4.22: Secção homogeneizada da barra composta para uma situação genérica de n materiais diferentes.....179
- Figura 4.23: Valores do módulo de elasticidade dos revestimentos de  $ZrO_2-8wt.\%Y_2O_3$  depositados por projecção plasma atmosférico.....181
- Figura 4.24: a – exemplo de um gráfico de carga-descarga em função do deslocamento com a representação das penetrações características  $h_r$ ,  $h_c$ ,  $h_t$ ; b – representação esquemática da deformação para a carga máxima com as diferentes penetrações características  $h_c$  (profundidade de contacto) e  $h_t$  (profundidade máxima) e a situação após uma completa descarga com a profundidade residual  $h_r$ .....183
- Figura 4.25: Evolução da dureza e módulo de elasticidade com a temperatura de deposição e polarização negativa dos substratos (“bias”) para os revestimentos nanoestructurados de  $ZrO_2Al_2O_3$ .....186
- Figura 4.26: Variação da dureza com a carga máxima de indentação aplicada.....187
- Figura 4.27: Variação da dureza com a rugosidade superficial para uma carga máxima de indentação aplicada de 5 mN.....188
- Figura 4.28: (a) Curvas de carga-deslocamento das amostras Z12A14 para uma carga máxima de 30 mN; (b) dependência da dureza com a profundidade de indentação das amostras Z12A14; para os revestimentos nanolaminados de  $ZrO_2/Al_2O_3$  como depositados e após ciclagem térmica a 1000 °C.....189
- Figura 4.29: Evolução da dureza e módulo de elasticidade com o período de modulação para os revestimentos nanolaminados de  $ZrO_2/Al_2O_3$  como depositados e após tratamento térmico a 1000 °C.....190
- Figura 4.30: Relação entre as tensões residuais dos revestimentos nanolaminados de  $ZrO_2/Al_2O_3$  e a dureza após ciclagem térmica, para uma carga máxima 30 mN.....191
- Figura 4.31: Carga aplicada em função do deslocamento ao quadrado para os revestimentos nanolaminados após a ciclagem térmica: (a) para testes de nanoindentação com carga máxima de 30 mN e (b) para testes de nanoindentação com carga máxima de 120 mN.....192
- Figura 4.32: Esquema exemplificativo de um ensaio de “pull teste” e os diversos modos de falha possíveis de ocorrer: 1) Falha adesiva na interface revestimento-

- substrato; 2) Falha coesiva no revestimento; 3) Falha adesiva na interface adesivo-revestimento e 4) Falha adesiva na interface adesivo-pino.....195
- Figura 4.33: Esquema exemplificativo de um ensaio de indentação deslizante “scratch teste”. F corresponde à carga crescente aplicada,  $F_c$  e  $L_{c1}$  corresponde à carga crítica identificativa da primeira falha de aderência do revestimento e  $L_{c2}$  corresponde à falha total de adesão ou penetração do indentador no substrato.....196
- Figura 4.34: Esquema exemplificativo simplificado dos principais mecanismos de falha de aderência observados durante um ensaio de “scratch test”.....198
- Figura 4.35: Gráfico da carga aplicada, força tangencial e emissão acústica em função do deslocamento para um revestimento PVD nanolaminado de  $ZrO_2/Al_2O_3$  para um teste de “scratch test”.....199
- Figura 4.36: Valores da carga crítica ( $L_c$ ) para os diferentes revestimentos nanolaminados de  $ZrO_2/Al_2O_3$  estudados na condição de como depositados e após tratamento térmico a 1000 °C.....200
- Figura 4.37: Sequências de imagens das pistas de duas medidas de adesão dos revestimentos nanolaminados de  $ZrO_2/Al_2O_3$  após o teste de indentação deslizante onde se podem observar os vários mecanismos de falha para este tipo de revestimentos de acordo com a figura 4.30: (a) no caso de uma amostra Z12A14 após a deposição e (b) no caso de uma amostra Z6A7 após a ciclagem térmica até 1000 °C em forno solar.....201
- ## CAPITULO V
- Figura 5.1: Esquema da montagem experimental que permite a determinação das propriedades térmicas em materiais pelo método OBD.....214
- Figura 5.2: Representação esquemática da deflexão do feixe por efeito fototérmico utilizada em amostras não transparentes.....215
- Figura 5.3: Imagens de SEM obtidas por electrões secundários da superfície dos revestimentos de  $ZrO_2-8Wt.\%Y_2O_3$  utilizados nos ensaios de corrosão na alta temperatura: (a) morfologia típica do revestimento após a projecção plasma e (b) morfologia dos revestimentos após a densificação com laser de  $CO_2$ ...217
- Figura 5.4: Imagens obtidas por microscopia electrónica de varrimento da superfície dos revestimentos após os testes de corrosão a 1000 °C: (a) amostra NSOPP-25 testada com  $Na_2SO_4$ ; (b) amostra NSOCO2-25 testada com  $Na_2SO_4$ ; (c) amostra VOPP-15 testada com  $V_2O_5$ ; (d) amostra VOCO2-15 testada com  $V_2O_5$ ; (e) amostra MISTPP-25 testada com  $Na_2SO_4+V_2O_5$  e (f) amostra MISTCO2-25 testada com  $Na_2SO_4+V_2O_5$ .....219
- Figura 5.5: Espectros obtidos por microanálise de EDX na superfície da amostra MISTPP-25 testada com 40%wt  $Na_2SO_4$  + 60%wt  $V_2O_5$  com 25 mg.cm<sup>-2</sup>; (a) Numa zona onde se encontram pequenos cristais dos produtos de corrosão embebidos na superfície da zirconia, assinalado com o nº 2 na figura 5.4(e) e

- (b) Sobre os cristais paralelepípedicos presentes sobre a superfície como indicado com o nº 1 na figura 5.4(e).....220
- Figura 5.6: Espectros de difracção de raios-X para os revestimentos de  $ZrO_2-8Wt.\%Y_2O_3$  antes e após os testes de corrosão a 1000 °C em forno atmosférico: (a) para os revestimentos na condição de após depositados, (b) para os revestimentos na condição de após a densificação por laser de  $CO_2$ . (i) Antes dos testes de corrosão a alta temperatura; (ii) amostras testadas com  $Na_2SO_4$  com 25  $mg.cm^{-2}$ ; (iii) amostras testadas com  $V_2O_5$  com 15  $mg.cm^{-2}$  e (iv) amostras testadas com 40% wt  $Na_2SO_4$  + 60% wt  $V_2O_5$  com 25  $mg.cm^{-2}$ .....222
- Figura 5.7: Imagem da superfície da amostra MISTPP-25 após os ensaios de corrosão a 1000 °C durante 100h ao ar, pondo em evidência uma zona onde o revestimento de  $ZrO_2-8Wt.\%Y_2O_3$  se desprende devido ao efeito da corrosão e destabilização promovida pela presença da mistura de 40% wt  $Na_2SO_4$ +60% wt  $V_2O_5$  com 25  $mg.cm^{-2}$  .....225
- Figura 5.8: Imagem da secção da amostra MISTCO2-25 após ter sido fracturada onde se verifica um crescimento preferencial dos cristais de  $YVO_4$  na interface entre a camada densificada e o restante revestimento responsável pela delaminação de algumas porções da camada densificada.....226
- Figura 5.9: Imagens da secção das amostras MISTPP-25 e MISTCO2-25 após os testes de corrosão a alta temperatura obtidas por microscopia electrónica de varrimento no modo de aquisição de electrões retrodifundidos: (a) amostra MISTPP-25; (b) pormenor do TGO e microestrutura do revestimento da amostra MISTPP-25; (c) amostra MISTCO2-25 MISTPP-25; (b) pormenor do TGO e microestrutura do revestimento da amostra MISTCO2-25.....227
- Figura 5.10: Exemplo dos dados experimentais obtidos para a variação da amplitude e da fase em função da difusibilidade térmica para: (a<sub>1</sub>) e (a<sub>2</sub>) componentes tangenciais do vector deflexão do feixe de medida; (b<sub>1</sub>) e (b<sub>2</sub>) componentes normais do vector deflexão do feixe de medida.....230

## CAPITULO VI

- Figura 6.1: Modelo unidimensional de transferência de calor numa pá de turbina considerado e perfil térmico (distribuição de temperatura na secção e ao longo do corpo da pá.....237
- Figura 6.2: Esquema de uma instalação de turbina a gás com regeneração de calor.....241
- Figura 6.3: Ciclo de Joule-Brayton.....242
- Figura 6.4: Eficiência térmica ou segundo a primeira lei ( $\eta_I$ ), Eficiência segundo a segunda lei ( $\eta_{II}$ ) e eficiência exergética ( $\eta_{exe}$ ) função da razão ar-combustível (AFR).....247
- Figura 6.5: Evolução da temperatura adiabática de chama na zona primária da câmara de combustão ( $T_{pz}$ ) função da razão ar-combustível (AFR).....249



- Figura 6.6: Distribuição de temperaturas ao longo da parede de uma pá de turbina no seu topo em função da temperatura dos gases de entrada no primeiro estágio de pás da turbina.....251
- Figura 6.7: Perfil térmico ao longo das paredes das pás da turbina para as três espessuras ( $\delta$ ) do revestimento de  $ZrO_2$ -8wt%  $Y_2O_3$  de topo, considerando diferentes condutividades térmicas ( $k$ ) onde se demonstra o efeito de diferentes fluxos mássicos de ar de arrefecimento das pás da turbina ( $m_c$ ).....252
- Figura 6.8: a) Gradiente térmico obtido no revestimento de topo ( $ZrO_2$ -8wt%  $Y_2O_3$ ) e b) temperatura dos gases de combustão imediatamente antes de tocarem as pás da turbina ( $T_g$ ) em função da espessura do revestimento de topo ( $\delta$ ), considerando diferentes condutividades térmicas deste ( $k$ ) e diferentes taxas de fluxos mássicos de ar de arrefecimento utilizados no arrefecimento das pás ( $m_c$ ).....253
- Figura 6.9: Perfil térmico ao longo das paredes das pás da turbina para as três espessuras do revestimento de topo ( $\delta$ ) ( $ZrO_2$ -8wt%  $Y_2O_3$ ), considerando diferentes taxas de fluxos mássicos de ar de arrefecimento das pás da turbina ( $m_c$ ), onde se demonstra o efeito das diferentes condutividades térmicas ( $k$ ) consideradas no modelo apresentado.....254
- Figura 6.10: Variação da temperatura dos gases resultantes da combustão imediatamente antes de tocarem as pás da turbina ( $T_g$ ) em função da condutividade térmica ( $k$ ) do revestimento de ( $ZrO_2$ -8wt%  $Y_2O_3$ ) para três pares diferentes da espessura do revestimento e da taxa de fluxo massico de ar de arrefecimento das pás da turbina.....255
- Figura 6.11: Variação da: a) potência útil produzida ( $\dot{W}_{net}$ ); b) Eficiência térmica ( $\eta_I$ ), eficiência segundo a segunda lei ( $\eta_{II}$ ) e eficiência energética ( $\eta_{exe}$ ) com a temperatura dos gases de combustão à entrada da turbina.....256
- Figura 6.12: Variação da: a) potência útil produzida ( $\dot{W}_{net}$ ) e b) Eficiência térmica ( $\eta_I$ ), com a fracção de ar utilizada para o arrefecimento da instalação ( $\beta$ ) para uma temperatura dos gases de combustão à entrada da turbina mínima de 1600 K e máxima de 1773 K.....256
- Figura 6.13: Variação da irreversibilidade total e das irreversibilidades de cada componente com o aumento da temperatura dos gases de combustão na entrada da turbina.....257
- Figura 6.14: Emissões de  $NO_x$  e CO em função da temperatura adiabática de chama na zona primária da câmara de combustão.....258
- Figura 6.15: Efeito da condutividade térmica do revestimento de barreira térmica na redução de temperatura na parede das pás da turbina para uma espessura do revestimento de 300  $\mu m$ .....260



## INTRODUÇÃO

Desde sempre o homem procurou utilizar os materiais de uma forma eficiente e de modo a usufruir das suas propriedades com o intuito de lhe tornar mais fáceis e rentáveis as suas tarefas quotidianas. Desta forma foi descobrindo e desenvolvendo ao longo dos tempos novos materiais capazes de dar resposta aos seus anseios, e com o avanço do desenvolvimento científico e tecnológico observado em especial no último século e início deste tem permitido formular novos materiais e obter melhorias significativas das suas propriedades pois tais avanços permitem manipular e utilizar os materiais à escala nanométrica.

Atendendo às exigências e necessidades da sociedade actual, da escassez de alguns recursos e da manutenção da sustentabilidade do planeta, hoje em dia a física e engenharia de materiais está confrontada com enormes desafios no que respeita aos requisitos e aplicação dos materiais. A grande diversidade de opções em relação à utilização dos materiais e o requisito cada vez mais competitivo por parte das aplicações quer científica quer industriais leva a um complexo desafio, onde se deve conjugar cada vez mais as características de desempenho com factores de custo de processamento e disponibilização ao mercado, na escolha dos materiais mais eficientes para uma dada aplicação específica. Os materiais chamados de tradicionais/convencionais como, como as ligas metálicas (ferrosas e não ferrosas até às ligas especiais de elevado desempenho mecânico e termo-mecânico), os cerâmicos, as madeiras e mesmo alguns polímeros tem sofrido grandes desenvolvimentos nos últimos anos tanto em termos de composição química como de tecnologias de processamento que lhe conferem cada vez melhores propriedades melhorando os seus desempenhos e permitindo-lhe novas possibilidades de aplicações mecânicas, químicas, térmicas, eléctricas e electrónicas entre outras. Por outro lado e paralelamente novos materiais vão sendo desenvolvidos como é o caso de muitos polímeros e dos materiais compósitos que devido aos avanços que têm obtido concorrem cada vez mais com os materiais tradicionais respondendo de igual forma e por vezes melhor às solicitações a que são submetidos com custos globais muito mais atractivos. Mais recentemente, essencialmente na última década, e devido aos enormes avanços científicos e tecnológicos da física, química e engenharia de materiais novos materiais ou materiais conhecidos (em termos de composição química) com propriedades muito superiores estão a emergir, isto é, materiais ditos convencionais reforçados com nanofibras

e nanopartículas, materiais cuja estrutura é formada por nanopartículas, que apresentam novas propriedades e propriedades muito mais vantajosas para dar resposta às novas exigências da sociedade.

Contudo, por vezes o custo ou a dificuldade tecnológica de se obterem determinados componentes e dispositivos fabricados nos materiais mais adequados na sua forma volumétrica e com as propriedades requeridas, leva-nos a que sejam produzidos em materiais mais convencionais a um custo economicamente viável e modo de fabrico/processamento adequado. Contudo é hoje possível conferir-lhe propriedades superficiais que lhe permitem desempenhar as suas funções adequadamente, nomeadamente através da aplicação de tratamentos de superfície e de revestimentos avançados que lhe conferem incrementos significativos nos seus ciclos de vida, desempenhos de alto rendimento e muitas vezes ainda lhe conferem novas funcionalidades adicionais que os torna ainda mais atractivos para o mercado. Desta forma o tipo de materiais aplicados em revestimentos, bem como as tecnologias de revestimentos têm sido objecto de uma atenção e de um desenvolvimento crescente como forma de solucionar e aumentar o desempenho dos componentes mecânicos, electrónicos, etc., nas diversas aplicações científicas, industriais e de utilidade comum. Assim têm se desenvolvido revestimentos espessos para protecção térmica, termoquímica e de desgaste utilizando tecnologias de projecção térmica e processos físicos e químicos de deposição. A aplicação de revestimentos recorrendo à tecnologia de projecção térmica tem sofrido grandes avanços, essencialmente no que respeita ao uso de materiais cerâmicos ou compósitos em produtos e componentes que requeiram elevada resistência ao desgaste, isolamento térmico e/ou eléctrico, magnético e compatibilidade biológica e bacteriológica. Uma das maiores vantagens desta tecnologia é a diversidade de aplicações possíveis, uma vez que a quantidade de materiais a utilizar é praticamente ilimitada.

Outra gama de revestimentos, são os revestimentos, também designados por “filmes finos” que podem ter desde alguns nanómetros até 1 ou 2 dezenas de micrómetros de espessura conferindo elevados desempenhos ao nível funcional dos componentes, tais como de desgaste, tribológicos, químico, eléctrico, entre outros. Alguns destes revestimentos poderão ser depositados por alguns métodos mais convencionais, contudo quando se pretendem soluções mais avançadas e de maior desempenho em geral são depositados recorrendo a tecnologias avançadas que utilizam tecnologia de vácuo incluindo a Deposição Química em fase de Vapor (CVD), Deposição Física em fase de Vapor (PVD), laser ablation entre outras.

Estes processos apresentam grandes vantagens pois podemos controlar as deposições a um nível atômico e assim controlar o tipo de propriedades dos revestimentos de forma a melhorar o seu desempenho.

Nesta tese é apresentado o desenvolvimento, produção e consequente caracterização de revestimentos para aplicações mecânicas sujeitas a elevadas temperaturas de serviço sendo exemplo disso componentes das turbinas a gás de aviões e/ou produção de energia eléctrica, grandes motores a diesel, moldes de injeção de ligas metálicas com pontos de fusão elevados, ferramentas de corte para maquinagens especiais, componentes com desgaste a elevada temperatura e ainda em lasers que operem a temperaturas consideravelmente elevadas.

O material base dos revestimentos desenvolvidos e estudados neste trabalho é a zirconia ( $ZrO_2$ ) parcial e totalmente estabilizada, isto é em que se obtêm à temperatura ambiente de forma estável as fases de alta temperatura deste material cerâmico, recorrendo a diferentes técnicas de processamento e a diferentes conceitos e materiais de estabilização de forma a manter a sua estrutura de fases independentemente da temperatura de serviço.

No que concerne ao processamento dos revestimentos desenvolvidos, foram utilizadas duas tecnologias distintas tendo também em conta o tipo de revestimento desejado tanto em termos de propriedades como de funcionalidade:

i) Projecção Plasma Atmosférica (*Air Plasma Spraying - APS*) e em Vácuo (*Vacuum Plasma Spraying - VPS*) para a deposição de revestimentos de barreira térmica (TBC's) multicamada de  $ZrO_2-8wt\%Y_2O_3$  inovando no conceito de se obterem revestimentos com porosidade graduada ao longo da sua secção transversal, sobre ligas de níquel de alta temperatura (Inconel 738LC), pré-revestidas com uma interface metálica de NiCoCrAlY de modo a melhor se acomodarem as tensões residuais geradas pela ciclagem térmica e também reduzirem a condutividade térmica;

ii) Deposição Física em fase de Vapor (*Physical Vapor Deposition - PVD*) em modo reactivo, para a produção de revestimentos para aplicações a elevada temperatura que não a barreira térmica, embora esta técnica quando assistida por canhão de electrões (*Electron Beam - Physical Vapor Deposition - EB-PVD*) seja também muito utilizada para a produção de revestimentos espessos de barreira térmica. Utilizando a técnica de PVD foram depositados para estudo revestimentos de zirconia estabilizada com ítria ( $ZrO_2Y_2O_3$ ), estabilizada com gadolinia ( $ZrO_2Gd_2O_3$ ) e compósitos de ambos formando soluções sólidas destes materiais sendo dada ênfase aos revestimentos de  $ZrO_2Gd_2O_3$  dado o seu carácter inovador para a estabilização da zirconia e em especial a sua mais baixa

condutibilidade térmica, factores importantes para revestimentos de barreira térmica e para a sua estabilidade a alta temperatura.

Atendendo às necessidades de revestimentos resistentes ao desgaste e protecção contra a corrosão e a oxidação das ligas de elevada temperatura e outros componentes que operam a temperaturas elevadas, foram ainda produzidos nanocompósitos de zirconia com alumina ( $ZrO_2Al_2O_3$ ) onde as nanocristalites de zirconia estão embebidas numa matriz amorfa de alumina e também revestimentos nanolaminados de zirconia e alumina ( $ZrO_2/Al_2O_3$ ) onde a fase tetragonal da zirconia também pode ser estabilizada à temperatura ambiente, diminuindo-se o tamanho de grão para poucos nanómetros (cerca de 6nm). Estes revestimentos com tamanho de grão nanométrico e estrutura nanocamada também conduzem à diminuição da condutividade térmica para além de possuírem características mecânicas de enorme relevância e aplicabilidade como é de esperar de nanomateriais.

No que concerne aos revestimentos de projecção plasma, e no âmbito de melhorar a sua protecção contra a corrosão, a oxidação das ligas metálicas de elevada temperatura e garantir o aumento da resistência dos revestimentos à destabilização que advém da presença de agentes contaminantes nos combustíveis, procedeu-se à densificação da sua superfície. O processo consistiu na utilização de lasers de  $CO_2$  que promovem uma fusão e rápido arrefecimento da camada superficial garantindo assim uma camada densa e uniforme de modo a reduzir a penetração dos contaminantes e assim contribuir para a redução da destabilização da zirconia e corrosão das partes metálicas.

Todos os revestimentos estudados foram sujeitos a tratamentos térmicos de recozimentos e/ou ciclagens térmicas a elevada temperatura a fim de estudar o comportamento termo-mecânico, termofísico e a oxidação das interfaces metálicas.

Os revestimentos produzidos foram caracterizados de modo a avaliar a microestrutura, as fases cristalinas, a estabilidade a elevada temperatura, as propriedades mecânicas (módulo de elasticidade, tensões residuais e adesão) e estudos de oxidação e corrosão a elevada temperatura. Nestes estudos, utilizaram-se diversas técnicas de caracterização: microscopia ótica (MO), microscopia electrónica de varrimento (SEM) e microanálise de energias por dispersão de raios X (EDX), microscopia de força atómica (AFM), microtopografia laser, espectrofotometria, difração de raios X (XRD) (modo  $\theta$ - $2\theta$  e  $\sin^2\psi$ ), espectroscopia Raman, micro e nanoindentação, microindentação deslizante (*scratch test*), avaliação por ondas acústicas – “*brillouin scattering*”, medidas de flexão em

4 pontos e avaliação da difusividade térmica recorrendo à técnica da deflexão fototérmica baseada no efeito de miragem.

Desta forma e para uma apresentação mais compreensiva do trabalho desenvolvido esta tese está dividida em seis capítulos mais as conclusões.

No capítulo I é apresentada uma abordagem sucinta do tipo de substratos utilizados, uma apresentação da zirconia (material base dos revestimentos estudados) em que se discutem as suas propriedades como material de alta temperatura, as diversas formas de se obterem à temperatura ambiente as fases de alta temperatura (tetragonal e cúbica), em suma a sua particular combinação de propriedades térmicas, mecânicas e físico-químicas para aplicações de alta temperatura. É também apresentada uma explicação sobre o conceito e propriedades de revestimentos de barreira térmica obtidos por projecção plasma e de revestimentos PVD bem como uma breve descrição de cada uma destas técnicas, para além da técnica de densificação de superfícies por laser de CO<sub>2</sub>.

Ainda no capítulo I são apresentados todos os revestimentos estudados nesta tese bem como uma breve descrição da deposição dos mesmos.

O capítulo II engloba o estudo das propriedades estruturais dos diferentes revestimentos desenvolvidos e estudados ao longo desta tese com especial foco para os estudos por difracção de raios X e espectroscopia Raman. É estudado o efeito dos diferentes materiais e mecanismos de estabilização da zirconia tendo em vista a obtenção das fases de alta temperatura à temperatura ambiente bem como a sua estabilidade após funcionamento dos componentes a alta temperatura.

No que concerne ao capítulo III é apresentado o estudo das propriedades microestruturais e de composição química dos revestimentos. Assim os revestimentos foram caracterizados por Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM), Microscopia de Força Atómica, Microtopografia por Triangulação Laser para se determinarem espessuras, morfologia, determinar rugosidades, etc. Por Microanálise de Energias por Dispersão de Raios X (EDX) acedeu-se à composição química dos revestimentos e a porosidade de alguns dos revestimentos foi determinada por análise de imagem e por inclusão de mercúrio.

O estudo e comparação das propriedades mecânicas dos diferentes revestimentos apresentados nesta tese estão descritos em pormenor no capítulo IV. Desta forma é apresentado um estudo das tensões residuais (de origem térmica e intrínsecas do processo de crescimento e de processamento) dos diferentes revestimentos. São ainda estudadas

outras propriedades mecânicas de interesse relevante para este tipo de revestimentos e aplicações, tais como a dureza o módulo de elasticidade e adesão.

Estudos de corrosão a alta temperatura de revestimentos de NiCoCrAlY + ZrO<sub>2</sub>-8wt.%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositados por projecção plasma antes e após tratamento superficial de densificação por laser de CO<sub>2</sub>, bem como a avaliação da condutividade térmica utilizando a técnica deflexão fototérmica são apresentados e discutidos no capítulo V. São também apresentados estudos sobre a estabilidade estrutural desses revestimentos sob a acção de agentes corrosivos a alta temperatura (1000°C), tais como V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

No capítulo VI é apresentada uma simulação por análise numérica do efeito dos revestimentos de barreira térmica no desempenho energético e ambiental (emissões gasosas) de turbinas a gás: efeito das propriedades termofísicas, espessura dos revestimentos e caudal mássico do ar de arrefecimento.

Por fim, são apresentadas as conclusões do trabalho desenvolvido em que se resume de uma forma clara e concisa todos os resultados obtidos e benefícios que poderão advir da utilização deste tipo de revestimentos. São ainda sugeridas linhas de orientação para estudos futuros de melhoria de alguns destes revestimentos, bem como para a melhor compreensão do seu desempenho em serviço.



## CAPITULO I

# MATERIAIS E PROCESSOS DE DEPOSIÇÃO DOS REVESTIMENTOS

### 1. Introdução

Os revestimentos e filmes finos são utilizados num conjunto diversificado de aplicações que incluem dispositivos ópticos e electrónicos, protecção a elevada temperatura, ferramentas de corte, componentes para a indústria automóvel e aeronáutica, aplicações arquitectónicas de larga escala, entre outros. A maioria das aplicações mencionadas requer propriedades que, regra geral, se encontram em materiais inorgânicos, não metálicos; isto é, os materiais cerâmicos. Assim, os revestimentos cerâmicos têm sido alvo de intensa investigação e desenvolvimento ao longo da história, sobretudo desde a segunda metade do século passado [1].

Por outro lado, as tecnologias de deposição de filmes finos e revestimentos cerâmicos têm sido consideravelmente afectadas pelas muitas linhas de progresso das tecnologias relacionadas. Este progresso inclui desenvolvimentos na tecnologia de vácuo, no processamento de revestimentos, na caracterização de revestimentos, na ciência e engenharia de materiais cerâmicos, na tecnologia dos dispositivos semicondutores, na tecnologia óptica e na tecnologia de ferramentas de corte. Actualmente, a deposição de revestimentos com elevado controlo das suas propriedades e em geometrias cada vez mais complexas tornou possível uma melhoria do desempenho dos componentes e dos dispositivos revestidos [1].

No domínio dos revestimentos para aplicações mecânicas e em particular aquelas concebidas para elevadas temperaturas de serviço, têm-se utilizado maioritariamente duas tecnologias de deposição: (i) a projecção térmica (em particular a projecção plasma) e (ii) a deposição física em fase de vapor assistida ou não por canhão de electrões (*Electron Beam Physical Vapor Deposition: EB-PVD*).

A investigação, processamento e aplicação de filmes finos e revestimentos cerâmicos têm sido efectuadas por investigadores com diferentes formações científicas e tecnológicas. Por outro lado, a vasta gama de materiais utilizados, as diferentes técnicas de produção disponíveis e o amplo espectro de aplicações tornam os revestimentos cerâmicos um campo manifestamente interdisciplinar [1].

Os revestimentos de zirconia parcial ou totalmente estabilizada têm sido fortemente estudados para diversas aplicações tecnológicas. Entre estas, salientam-se as que requerem isolamento térmico e eléctrico, resistência ao desgaste, protecção contra a oxidação e corrosão (a baixa ou a elevada temperatura) para aplicações como sensores, na óptica e microelectrónica, equipamentos ou componentes que exigem biocompatibilidade, entre outros [2-9].

Estes materiais são muito importantes do ponto de vista tecnológico devido à excelente combinação entre as suas propriedades mecânicas, térmicas, ópticas e eléctricas. A zirconia possui elevado ponto de fusão, elevada resistência à oxidação, baixa condutividade térmica, elevada dureza e elevado coeficiente de expansão térmica [10-12].

Os revestimentos à base de zirconia parcialmente estabilizada têm sido aplicados como revestimentos de barreira térmica (TBCs – *Thermal Barrier Coatings*) para a protecção de componentes metálicos de turbinas a gás para a indústria aeronáutica, para produção de energia eléctrica e também aplicados em motores a diesel de elevada dimensão, permitindo melhorias consideráveis no que concerne ao seu desempenho a elevada temperatura. O conceito TBC permite aumentar a temperatura de serviço e/ou reduzir os sistemas de refrigeração devido ao gradiente de temperatura criado através do revestimento cerâmico espesso depositado. Este melhora o desempenho termodinâmico, reduz as emissões sem que haja a necessidade de serem alteradas as ligas metálicas dos componentes. Por outro lado, esta protecção reduz ainda a oxidação e corrosão a elevada temperatura evitando o desgaste prematuro dos componentes metálicos que ocorre como consequência dos efeitos de microfissuração e fadiga térmica superficiais.

Muito embora se tenha registado alguma evolução nas últimas décadas no que se refere à deposição de revestimentos cerâmicos (em particular à base de zirconia), estes continuam a ser alvo de considerável atenção por parte da comunidade científica já que subsistem ainda mecanismos que não estão totalmente compreendidos. A correlação entre as variáveis de processamento e concomitantes propriedades obtidas tem sido fonte de inúmeros trabalhos de investigação científica uma vez que a sua compreensão permitirá a melhoria do desempenho final dos componentes.

Paralelamente, novas arquitecturas e novos conceitos têm vindo a ser estudados no sentido de utilizar novos materiais que permitam a estabilização da zirconia à temperatura ambiente, a diminuição da sua condutividade térmica, o aumento da resistência à corrosão, oxidação e desgaste de modo que os componentes metálicos possam suportar maiores gradientes térmicos e que lhes seja possível operar a elevadas temperaturas de serviço.

Deste modo, objectiva-se a deposição de revestimentos de barreira térmica à base de zirconia ( $ZrO_2$ ) dopada com óxido de ítrio (8wt%  $Y_2O_3$ ) por projecção plasma atmosférica (APS – *Atmospheric Plasma Spraying*). Pretende-se ainda o desenvolvimento de revestimentos com porosidade graduada que permitirão a redução da condutividade térmica e melhorar a acomodação das tensões residuais e efeitos de sinterização desenvolvidos em serviço.

Pretende-se ainda estudar a viabilidade de se proceder à estabilização da zirconia com óxido de gadolínio utilizando a tecnologia de deposição física em fase de vapores para a produção dos revestimentos. De acordo com estudos teóricos (em cerâmicos volumétricos) a zirconia estabilizada com óxido de gadolínio apresenta valores inferiores de condutividade térmica. Além disso, utilizando-se a mesma técnica de deposição será avaliada a viabilidade de estabilizar a zirconia com alumina na forma de material nanoestruturado e nanolaminado. O objectivo principal consiste no desenvolvimento de filmes finos com excelentes propriedades mecânicas e com elevada resistência ao desgaste.

## 2. Substratos utilizados

Atendendo a que este trabalho visa o estudo e desenvolvimento de revestimentos para aplicações mecânicas sujeitas a elevadas temperaturas de serviço, seleccionaram-se substratos de materiais habitualmente utilizados em aplicações industriais (turbinas e outros componentes de motores para a aeronáutica, motores a diesel de grandes dimensões e turbinas a gás usadas para a produção de energia eléctrica).

Deste modo, foram seleccionadas as ligas à base de níquel (Ni) Inconel 738LC, Inconel 617 e Hastelloy X para que fosse possível a simulação das temperaturas de serviço e estudar o seu efeito no desempenho dos sistemas produzidos (substrato + revestimento). A composição química dos substratos pode ser consultada na tabela 1.1.

Para se proceder à caracterização dos revestimentos utilizaram-se ainda lâminas de vidro, bolachas de silício (100) e aço inox AISI 316L e placas de aço ao carbono ST37.

**Tabela 1.1** – Composição química dos substratos de ligas de alta temperatura à base de níquel utilizados neste trabalho.

Tipo de liga	Elementos (% massa)														
	Ni	Cr	Fe	Mo	Co	W	C	Mn	Si	B	Al	Ti	Zr	Ta	Nb
<b>In617</b>	Rest	22	0,9	9	12	-	0,06	0,06	0,05	-	1,2	0,4	0,035	-	-
<b>In738LC</b>	Rest	16	-	1,7	8,5	2,6	0,11	-	-	0,01	3,4	3,4	0,05	1,8	0,9
<b>Hastelloy X</b>	Rest	22	18	9	1,5	0,6	0,1	1	1	0,008	-	-	-	-	-

Os revestimentos de projecção plasma foram depositados sobre substratos com 40x40x3mm da liga de alta temperatura Inconel 738LC e sobre aço ST37. Quanto aos revestimentos produzidos por PVD, estes foram depositados sobre ligas de alta temperatura, sobre discos de aço inox 316L com Ø 25x0,5 mm e também sobre lâminas de vidro e silício onde: os revestimentos nanolaminados de  $ZrO_2/Al_2O_3$  foram depositados sobre discos com Ø 50 mm de Inconel 617 e Hastelloy X; os revestimentos de  $ZrO_2Al_2O_3$ ,  $ZrO_2Y_2O_3$ ,  $ZrO_2Al_2O_3Y_2O_3$  e  $ZrO_2Gd_2O_3$  foram depositados sobre substratos de Inconel 738LC com 30x30 mm.

Os substratos utilizados para a produção dos revestimentos por projecção plasma foram previamente bombardeados (decapados) com micropartículas (corindum) de alumina com um tamanho médio de 0,7121mm e limpos num banho de acetona em ultra-sons. Por outro lado, os substratos metálicos utilizados para a produção dos revestimentos por PVD foram inicialmente polidos mecanicamente recorrendo-se a lixas de alumina com granulometrias sucessivas e decrescentes até ao nº 1200 obtendo-se deste modo superfícies com baixa rugosidade. Em seguida, os substratos foram polidos novamente utilizando um sistema de panos e pasta de diamante até uma pasta com granulometria de 1 micrómetro obtendo-se assim um polimento com aspecto espelhado. Posteriormente e imediatamente antes da deposição, todos os substratos incluindo os não metálicos foram limpos num banho de acetona em ultra-sons.

### 3. Material base dos revestimentos em estudo

O material base dos revestimentos desenvolvidos e estudados neste trabalho é o óxido de zircónio ( $ZrO_2$  – zirconia) que devido a mudanças estruturais (mudanças de fase)

em função da temperatura tem poucas aplicações tecnológicas no seu estado puro (estrutura monoclinica) [13].

A zirconia ( $ZrO_2$ ) (pura, dopada com outros elementos ou ainda em solução sólida com outros materiais) é um material, que devido ao conjunto ímpar de propriedades que apresenta tais como: excelentes propriedades ópticas, físicas, térmicas, mecânicas e eléctricas, ocupa um lugar de destaque em diversas aplicações no domínio científico e tecnológico. É um dos materiais cerâmicos mais estudados quer na forma volumétrica quer na forma de revestimentos protectores para lentes ópticas e de lasers, microdispositivos para sensores de gás, componentes que operam a elevadas temperaturas de serviço, revestimentos protectores em ambientes corrosivos, revestimentos anti-risco, na microelectrónica, entre outros [2-9].

Dependendo do tipo de aplicação, estes revestimentos podem ser produzidos por deposição química em fase de vapor (CVD – *Chemical Vapor Deposition*), sol-gel, projecção térmica (em particular a Projecção Plasma) e deposição física em fase de vapor (PVD). Das tecnologias PVD, a pulverização catódica reactiva em magnetron (*Magnetron Sputtering*) apresenta excelentes características para a deposição de revestimentos de zirconia já que permite o controlo atomístico da deposição e o controlo das propriedades desejadas pela correcta selecção dos parâmetros do processo [14,15].

Neste trabalho, depositaram-se revestimentos de barreira térmica por projecção plasma utilizando-se zirconia parcialmente estabilizada com ítria ( $ZrO_2 - 8 \text{ wt.} \% Y_2O_3$ ). Pela técnica de PVD depositaram-se revestimentos de zirconia estabilizada com óxido de ítrio ( $ZrO_2Y_2O_3$ ), estabilizada com óxido de ítrio e óxido de alumínio ( $ZrO_2Al_2O_3Y_2O_3$ ), estabilizada com óxido de alumínio ( $ZrO_2Al_2O_3$ ), nanolaminados de zirconia e de óxido de alumínio ( $ZrO_2/Al_2O_3$ ) e também estabilizada com óxido de gadolinio ( $ZrO_2Gd_2O_3$ ).

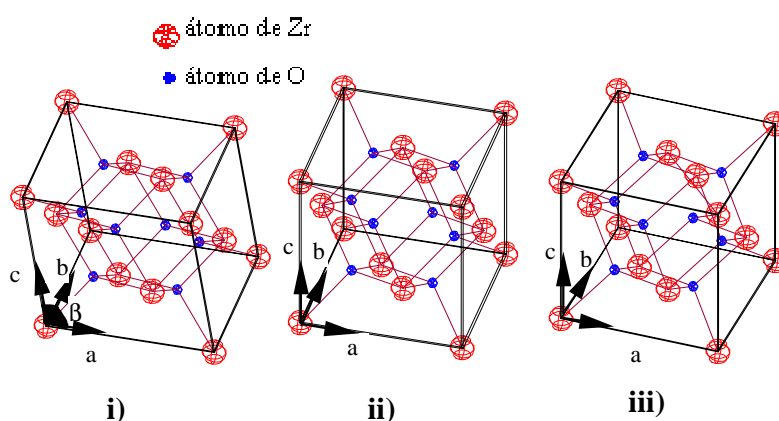
### 3.1. Principais propriedades e estrutura

A zirconia é um material que apresenta uma gama alargada de propriedades com elevado interesse que lhe conferem um lugar de destaque no campo de aplicação dos materiais cerâmicos, em especial onde os componentes são sujeitos a elevadas temperaturas de serviço. Entre as diversas propriedades salientam-se:

- O elevado ponto de fusão ( $2715^\circ\text{C}$ );
- A elevada resistência à oxidação;
- A baixa condutividade térmica;

- A estabilidade a elevadas temperaturas;
- A elevada dureza;
- O elevado coeficiente de expansão térmica (semelhante a algumas ligas de aço);
- O baixo coeficiente de atrito;
- A boa tenacidade (resistência à fractura).

A zirconia apresenta três fases cristalinas características em função da temperatura e da pressão de processamento. À temperatura ambiente é estável a fase monoclinica, a fase tetragonal é estável no intervalo de temperaturas entre 1170°C a 2370 °C e a fase cúbica é estável entre os 2370 °C e 2680 °C [12-17]. A figura 1.1 apresenta de forma esquemática as estruturas cristalinas da zirconia.



**Figura 1.1:** i) Fase monoclinica (badelite), ii) fase tetragonal e iii) fase cúbica (fluorite)

Contudo, a zirconia pura apresenta algumas limitações no que concerne à sua aplicação como cerâmico avançado devido à transformação de fase que ocorre durante o arrefecimento. Esta transformação está relacionada com a transição da fase tetragonal para a monoclinica acompanhada por um aumento de volume de 3 a 5% gerando microfissuras no revestimento e, por isso, conduzindo à falha catastrófica dos mesmos. Uma vez que os revestimentos operam a elevadas temperaturas de serviço e em ambientes corrosivos, a danificação dos revestimentos pode originar a falha completa dos componentes metálicos.

Torna-se assim importante evitar as transformações de fase dos revestimentos de zirconia durante as ciclagens térmicas a que os componentes revestidos estão sujeitos durante o funcionamento. A solução consiste na estabilização das fases de alta temperatura (tetragonal e cúbica) à temperatura ambiente.

A estabilização pode ser obtida pela dopagem com estabilizantes (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, alguns óxidos pentavalentes, entre outros.) [16-22]. A estabilização da zirconia à

temperatura ambiente pode também ser conseguida pelo controlo do tamanho de grão das fases cristalinas de alta temperatura. Pequenos cristais da fase tetragonal (menores que 6 nm), têm menor energia livre que os da fase monoclinica e logo são estáveis à temperatura ambiente. Este tamanho de grão pode ser obtido quando embebido por exemplo numa matriz amorfa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou produzindo-se revestimentos nanolaminados de alumina e zirconia ou zirconia e titânia [23-26].

Os mecanismos de estabilização da zirconia, embora objecto de inúmeros estudos, não são ainda totalmente conhecidos. Contudo são tidos em consideração alguns critérios para a escolha dos estabilizantes, entre os quais:

- Os raios dos catiões dos óxidos estabilizadores devem ser da mesma ordem de grandeza da do catião  $\text{Zr}^{4+}$  (0,08nm) de modo a que estes se insiram na rede cristalina, não provocando distorções da mesma;
- O estado de oxidação deve ser 2+ ou 3+;
- A estrutura cristalina dos óxidos estabilizadores deve ser tetragonal ou cúbica.

Os agentes mais utilizados para a estabilização da zirconia são o óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ), óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ), o óxido de ítrio ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), e o óxido de cério ( $\text{CeO}_2$ ), entre outros. Atendendo a que estes óxidos possuem elevada solubilidade na zirconia são, portanto, capazes de formar soluções sólidas com o  $\text{ZrO}_2$  promovendo a criação de lacunas de oxigénio muito relevantes para os mecanismos de estabilização da zirconia. A substituição dos catiões de  $\text{Zr}^{4+}$  por catiões de menor valência é compensada pela formação de lacunas de oxigénio, o que melhora o coeficiente de difusão dos aniões de oxigénio e aumenta a condutividade iónica e, portanto, o desempenho do material como um eletrólito sólido [27]

Por outro lado, materiais como o caso dos óxidos de terras raras (óxido de gadolínio,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ) têm vindo a ser estudados como potenciais estabilizadores da zirconia [28,29].

A estabilização das fases de elevada temperatura à temperatura ambiente depende principalmente da termodinâmica e da cinética de estabilização de fases. A fase cristalina, mais estável para determinadas condições de composição química, temperatura e pressão, é aquela que apresenta um nível mais baixo de energia livre. Os dois tipos de estabilização de fases da zirconia ocorrem muitas vezes em simultâneo, sendo muito difícil distingui-los e separá-los. A título de exemplo, e por ser o material mais estudado para estabilizar as fases de elevada temperatura da zirconia à temperatura ambiente, na figura 1.2 apresenta-se o diagrama de fases da zirconia estabilizada com ítria ( $\text{ZrO}_2\text{Y}_2\text{O}_3$ ).

Como demonstra a figura 1.2, a estrutura da zirconia depende da concentração de  $Y_2O_3$  e da temperatura. Verifica-se que a fase monoclinica existe para concentrações de  $Y_2O_3$  até cerca de 2% mol, a fase tetragonal é obtida para concentrações entre 2 a 8% mol de  $Y_2O_3$  e a fase cúbica para concentrações de  $Y_2O_3$  acima dos 8% mol [22, 30-32].

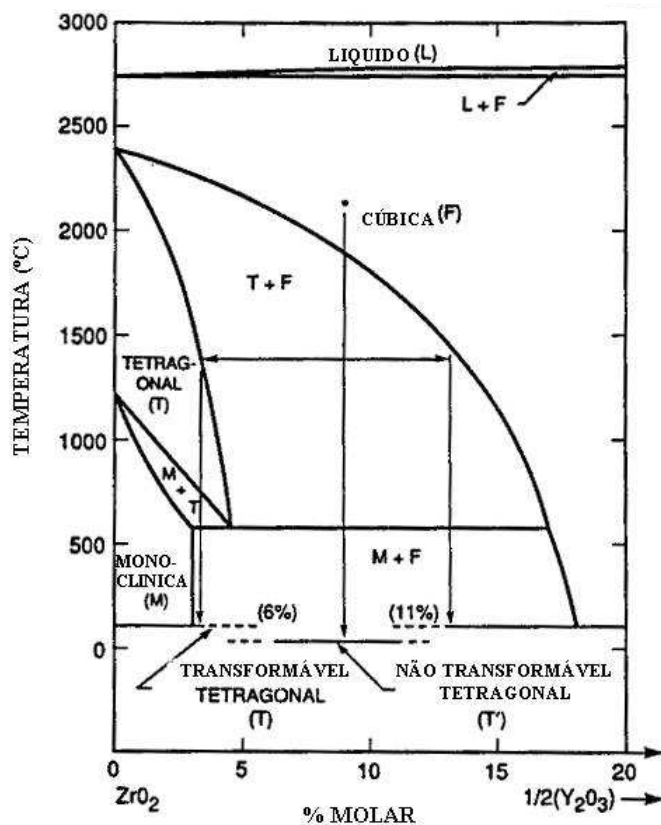


Figura 1.2: Diagrama de fase da zirconia estabilizada com óxido de ítria ( $ZrO_2Y_2O_3$ ) [30-32].

## 4. Revestimentos de Barreira Térmica (TBC's)

### 4.1. Generalidades

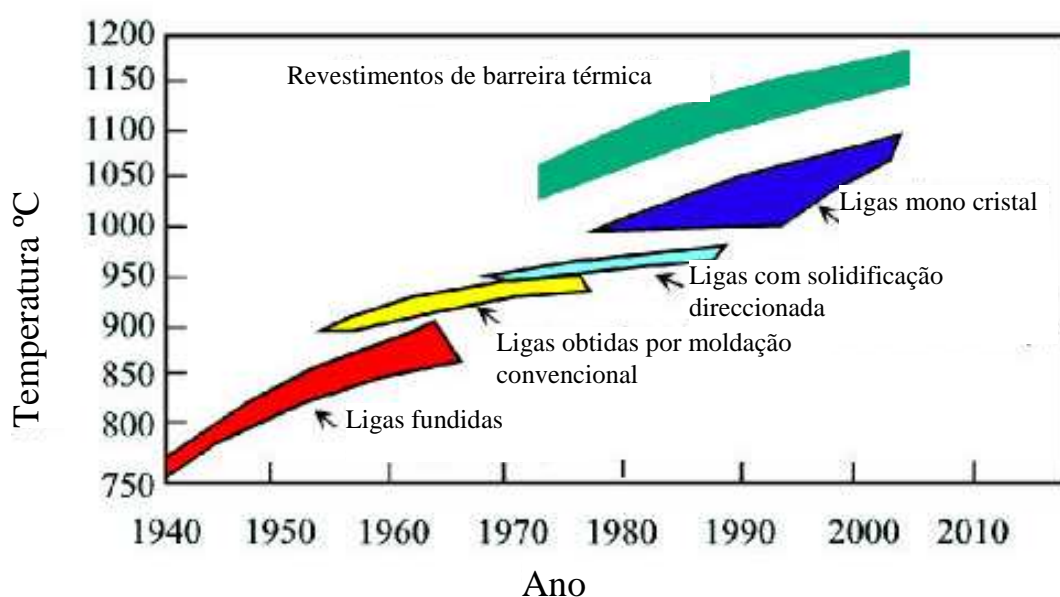
Os revestimentos de barreira térmica são revestimentos multicamada (metálicos + cerâmicos), que protegem os componentes metálicos das elevadas temperaturas e dos efeitos corrosivos dos gases de combustão em turbinas a gás (para aviões e para a produção de energia) e motores diesel, possibilitando a melhoria do seu desempenho a elevadas temperaturas [3, 6, 7, 33-35].

O conceito de revestimento de barreira térmica (TBC's), permite o aumento das temperaturas de serviço dos equipamentos e/ou a redução da utilização dos sistemas de



refrigeração necessários. Devido ao gradiente de temperatura provocado através da secção do revestimento cerâmico de topo, é possível obter melhores desempenhos termodinâmicos e reduzir as emissões sem que haja a necessidade de melhorar as propriedades das superligas estruturais dos componentes.

No gráfico da figura 1.3 apresenta-se a evolução das temperaturas de serviço que têm sido permitidas ao longo dos anos pelo desenvolvimento e introdução no mercado de novos materiais. Como exemplificado, o aumento da temperatura de serviço das turbinas a gás aconteceu a partir dos anos 70 com a introdução dos revestimentos de barreira térmica [36].

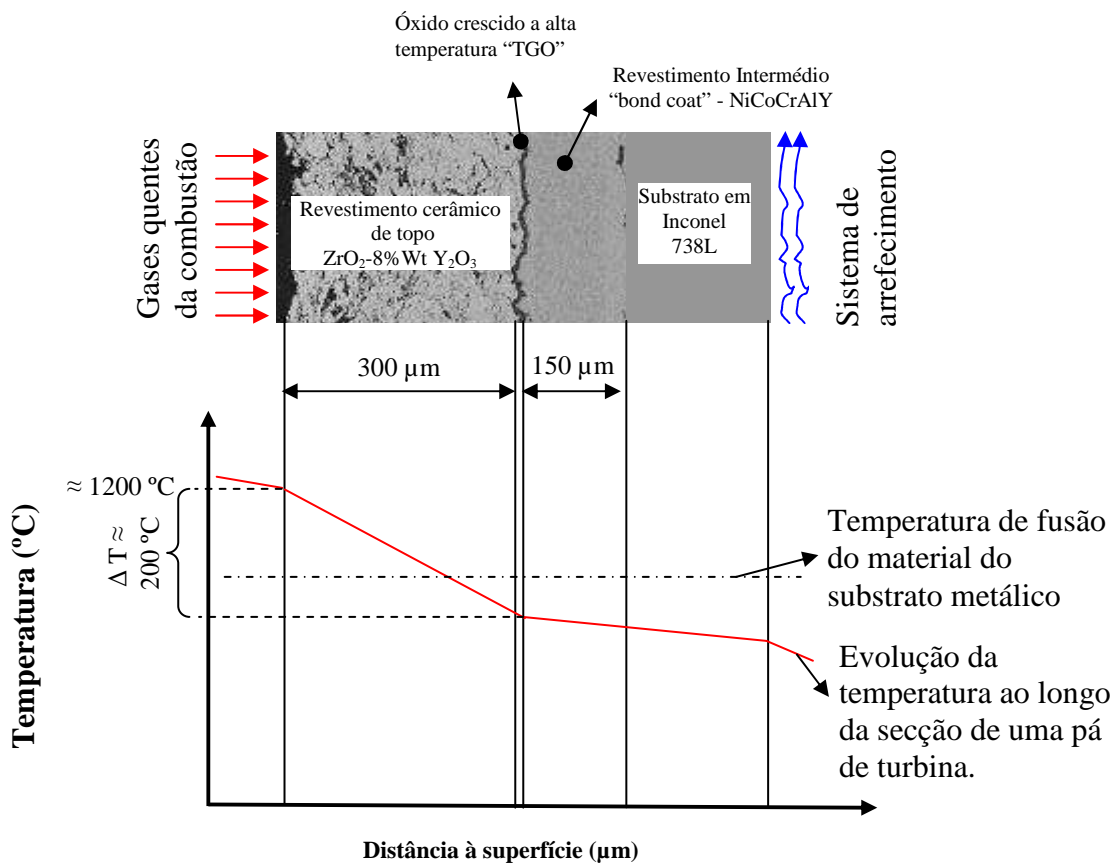


**Figura 1.3:** Temperaturas de serviço permitidas com a aplicação dos revestimentos de barreira térmica e dos restantes materiais utilizados ao longo dos anos [36].

Os revestimentos de barreira térmica são geralmente produzidos pela deposição de duas camadas, uma metálica e a outra cerâmica. Em serviço são, no entanto, compostos por 3 camadas mais o material de base do componente revestido. Regra geral, são utilizadas ligas de alta temperatura à base de níquel e, em casos específicos, os componentes são fabricados em ligas mono-cristalinas para que o desempenho termo-mecânico seja melhorado. Na figura 1.4 apresenta-se um gráfico exemplificativo da queda de temperatura provocada pelo revestimento de topo.

A primeira camada ou camada intermédia (designada por “bond coat”) à base de NiCoCrAlY é depositada nas superligas de níquel, material estrutural dos componentes, por projecção plasma em vácuo. A sua deposição objectiva proteger os componentes (pás

do rotor e estátor das turbinas, por exemplo) contra a oxidação e corrosão que acontecem devido aos gases quentes da combustão. A redução da oxidação e corrosão deve-se à formação de uma camada de óxido de crómio e/ou de óxido de alumínio comumente designado por óxido crescido a alta temperatura (TGO – *thermal grown oxide*). O TGO, para além de conferir protecção, melhora ainda a adesão entre o *bond coat* e o revestimento cerâmico de topo. Tradicionalmente, os revestimentos de topo consistem em revestimentos espessos de zirconia parcialmente estabilizados com ítria ( $ZrO_2 - 8\% \text{ Wt } Y_2O_3$ ) depositados por projecção plasma atmosférico [36, 26].



**Figura 1.4:** Figura exemplificativa de um sistema de barreira térmica e a evolução da temperatura ao longo da sua secção, evidenciando os gradientes de temperatura entre as diferentes camadas de revestimento e do substrato.

Nos últimos anos tem-se assistido a evoluções significativas no sentido de desenvolver outros materiais para estabilização da zirconia (como por exemplo lantanatos e terras raras) e modificar a microestrutura dos revestimentos, produzindo revestimentos com porosidade graduada. A segunda abordagem apresenta resultados promissores com

concomitantes aplicações vantajosas em termos do desempenho dos revestimentos de barreira térmica [34, 37, 41-45].

O revestimento de topo de zirconia parcialmente estabilizada possui uma estrutura laminar e porosa devido ao espalhamento das partículas cerâmicas ao chocarem com o substrato que pelo seu arrefecimento rápido (efeito de têmpera) microfissuram perpendicularmente à superfície do substrato a revestir. Esta estrutura porosa permite um aumento do isolamento térmico e as microfissuras existentes promovem um melhor acomodamento das tensões térmicas geradas durante o processo de deposição e posteriormente em serviço [3, 46-52].

O revestimento intermédio de caris metálico à base de NiCoCrAlY reduz a difusão dos contaminantes resultantes da combustão e os coeficientes de expansão térmica entre o substrato da superliga e o revestimento cerâmico de topo, potenciando o aumento dos ciclos de funcionamento dos componentes revestidos [53-55]. Na interface entre o revestimento cerâmico de topo e o revestimento metálico intermédio desenvolve-se um óxido de alta temperatura (TGO), por oxidação do revestimento intermédio durante o funcionamento dos componentes a alta temperatura, esse óxido é essencialmente  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dependendo do tipo de liga utilizada [56-58]. Por um lado, este óxido evita uma maior e mais rápida degradação do revestimento intermédio, mas por outro a espessura do óxido aumenta com o aumento dos ciclos de operação dos componentes até atingir uma determinada espessura crítica. Nesta situação, desenvolvem-se tensões internas levando à microfissuração paralela à interface que, no limite, podem provocar a falha dos revestimentos de topo por delaminação dos mesmos [59-61].

Actualmente, existem essencialmente dois processos para a deposição de revestimentos de barreira térmica: (i) a projecção plasma (*plasma spraying*) atmosférica ou em vácuo para a produção do revestimento de topo e (ii) a deposição física de vapores assistida por feixe de electrões (EB-PVD – *Electron Beam Physical Vapor Deposition*).

Inicialmente, após 1970, os revestimentos de barreira térmica eram somente produzidos por projecção plasma [62, 63]. Durante a década de 90, começaram a surgir os revestimentos produzidos por deposição física em fase de vapor assistida por feixe de electrões que apresentam vantagens na resistência ao choque e delaminação, mas possuem menor condutividade térmica [64]. Contudo, a projecção plasma, continua a ser amplamente utilizada na produção de revestimentos de barreira térmica, permitindo aplicar novos materiais e produzir revestimentos com estruturas avançadas.

## 4.2. Projecção Plasma Atmosférico (APS) e Projecção Plasma em Vácuo (VPS)

A projecção plasma é uma variante da projecção térmica e consiste essencialmente na projecção de partículas de material fundido (ou parcialmente fundido) contra uma superfície de um componente, produzindo-se desta forma um revestimento. Em geral o material sob a forma de pó é injectado numa pistola onde é gerado um plasma capaz de atingir elevadas temperaturas que o funde e é projectado a alta velocidade (por vezes supersónica) contra a superfície a revestir. Os materiais em questão ao chocarem com a superfície a revestir arrefecem rapidamente formando o revestimento. No processo de projecção plasma os substratos ou componentes a revestir são mantidos a baixas temperaturas ou mesmo à temperatura ambiente o que é uma grande vantagem pois previne deformações, alterações metalúrgicas entre outras. A produção de revestimentos por projecção plasma, em geral, está associada à projecção plasma atmosférica, contudo existem alguns tipos de revestimentos que necessitam de ser produzidos em atmosferas controladas, daí existirem sistemas capazes de serem usados em vácuo ou a baixa pressão, como é o caso dos sistemas utilizados na deposição dos revestimentos intermédios “bond coat” deste trabalho. Na figura 1.5 apresentam-se algumas imagens do sistema utilizado neste trabalho bem como um esquema exemplificativo do seu funcionamento.



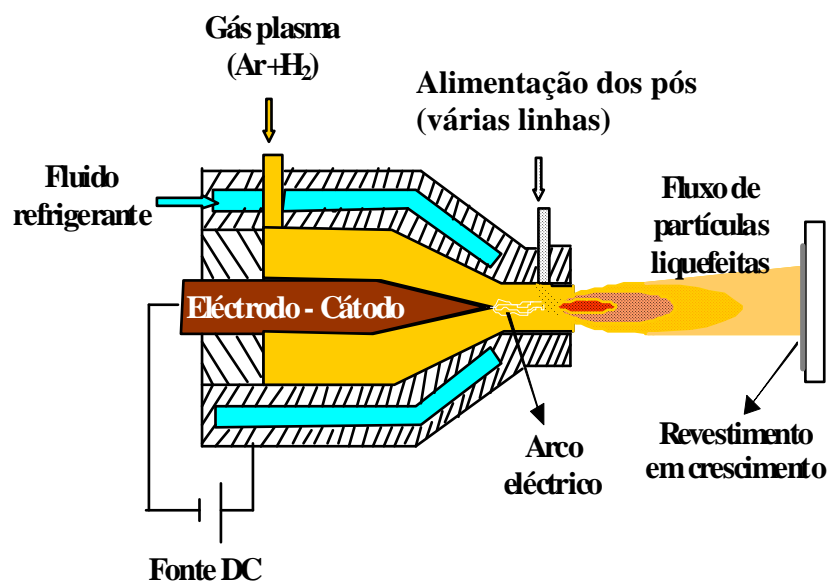
**Figura 1.5:** Imagens do sistema de projecção plasma utilizado para a produção dos revestimentos estudados neste trabalho [65].

As pistolas de plasma são constituídas essencialmente por dois eléctrodos, como exemplificado na figura 1.6. O cátodo, em tungsténio, possui a forma de agulha e encontra-se inserido no interior de um ânodo com forma geralmente cilíndrica com capacidade de ser refrigerado por um líquido circulante. De salientar que as pistolas de projecção plasma podem ter um ou três cátodos.

A aplicação de um potencial na ordem das dezenas de Volt e concomitante passagem de uma corrente eléctrica com centenas de Ampere (600 a 700A) entre o cátodo e ânodo fomenta a ionização dos gases inertes (Ar, He, H<sub>2</sub>) previamente injectados para o interior da pistola. Esta ionização pode gerar um plasma capaz de atingir temperaturas na ordem dos 20000 °C [66,67].

Neste plasma é injectado o pó do material do revestimento a depositar que por sua vez é fundido e projectado contra a superfície a revestir a uma velocidade muito elevada, velocidades que podem atingir desde 100 m/s a 600 m/s. Tipicamente, a granulometria destes pós varia entre os 10 e 100µm, podendo ou não apresentar forma esférica.

Estas partículas ao projectarem-se contra o substrato que está “frio” comparativamente com estas, formam um género de discos finos empilhados uns sobre os outros (geralmente designados por lamelas) que solidificam muito rapidamente (sendo possível atingire taxas de arrefecimento da ordem de 1<sup>6</sup> a 1<sup>7</sup> °C/s) provocando um efeito de microfissuração perpendicular à superfície [46-48, 66, 68, 69].



**Figura 1.6:** Representação esquemática de uma pistola de plasma “Plasma Gun” e seu princípio de funcionamento.

Devido a este efeito de arrefecimento/solidificação rápida também conhecido por têmpera (“quenching”), os revestimentos depositados por esta técnica ficam em geral num estado de não equilíbrio de ordem química, cristalográfica e/ou estrutural [46-48, 68-71]:

- A nível químico pode-se evitar a precipitação dos elementos/substâncias estabilizadoras, mantendo-as em solução sólida à temperatura ambiente,

permitindo a retenção das fases de alta temperatura e consequente bom desempenho dos dos revestimentos;

- Em termos estruturais, as tensões residuais desenvolvidas ficam com um gradiente ao longo da secção dos revestimentos e a sua estrutura lamelar microfissurada e porosa influenciam a integridade e desempenho dos revestimentos quando sujeitos a tensões termo-mecânicas externas, para além da sua influência a nível corrosivo do ambiente evolvente.

### **4.3. Descrição da deposição dos revestimentos**

#### **4.3.1. Revestimento intermédio (“Bond Coat”)**

Neste trabalho depositaram-se revestimentos de barreira térmica por projecção plasma. Os revestimentos intermédios de NiCoCrAlY foram produzidos por projecção plasma em vácuo (VPS) recorrendo a um sistema da Sulzer Metco AG sobre substratos de Inconel 738 LC. Utilizou-se um pó metálico comercial da Praxair Surface Technologies, Indianapolis, IN (ref<sup>a</sup> Ni192-8).

#### **4.3.2. Revestimento de topo (“Top Coat”)**

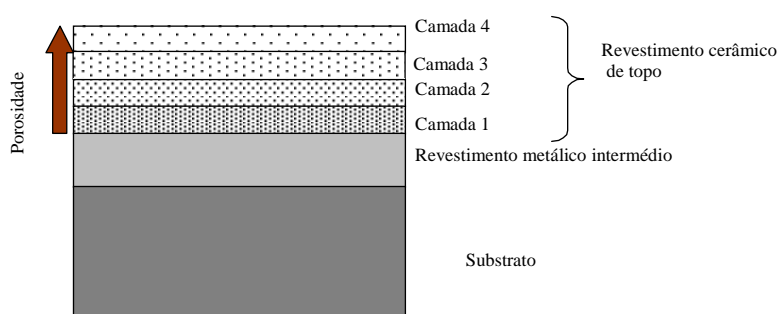
Posteriormente e utilizando o sistema de projecção plasma atmosférico (APS) da Sulzer Metco AG equipado com uma pistola de deposição Triplex, foram depositados os revestimentos cerâmicos de topo de  $ZrO_2-8wt.\%Y_2O_3$  utilizando um pó cerâmico da Metco (204 NS Sulzer Metco GmbH, Germany). A fim de se caracterizar mais facilmente o revestimento cerâmico de topo, estes foram também depositados, directamente sobre substratos de aço ao carbono St37.

Na tabela 1.2 apresentam-se os parâmetros de deposição para os vários revestimentos produzidos neste estudo.

Visto que se objectiva a produção e estudo de TBC's com baixa condutividade térmica da camada cerâmica de topo e melhoria do comportamento termomecânico dos revestimentos desenvolveu-se um novo conceito. Assim, produziram-se revestimentos intermédios convencionais e na sua superfície depositaram-se revestimentos cerâmicos de  $ZrO_2-8wt.\%Y_2O_3$  por projecção plasma atmosférica com porosidade graduada ao longo da secção. A graduação da porosidade consiste no aumento crescente de porosidade desde a interface com o revestimento intermédio até ao topo, como esquematizado na figura 1.7.

**Tabela 1.2:** Parâmetros de deposição dos revestimentos de barreira térmica depositados por projecção plasma.

Código das amostras	HP	GPI	GPII	GPIII	Todas as Amostras
Parâmetros de deposição / Processo	APS				VPS
Potência [Kw]	14.5	20.5 a 14.5	20 a 15	20.5 a 14.5	49.4
Int. de corrente [A]	240		300 a 240		733
Gás de plasma [sccm]	20,1/13,1 (Ar/He)	20,1/13,1 (Ar/He)	20,1/13,1 (Ar/He)	20,1/13,1 (Ar/He)	50,6 / 9,1 ( Ar/H <sub>2</sub> )
Gás de transporte (Ar) [sccm]	1.5	1.5	1.5	1.5	1.7
Diâmetro do nariz da pistola [mm]	10	10	10	10	7
Fluxo do Pó [g/min]	8.5	8.5	8.5	8.5	40
Distancia da pistola ao substrato [mm]	90	90	120	90 to 120	275
Pressão da câmara de deposição [mbar]	Atm	atm	atm	atm	60
Temperatura do substrato [K]	423	473 - 423	453	423	1073 - 1093
Espessura da camada total [µm]	300	265	305	200	140
Velocidade de varrimento da pistola [mm/s]			500		440



**Figura 1.7:** Modelo do revestimento TBC graduado em porosidade ao longo da secção. A graduação do revestimento encontra-se dividida em 4 camadas.

A graduação da porosidade é conseguida pela variação da potência da pistola de projecção através da variação da intensidade de corrente (ver tabela 1.2) e/ou aumentando a distância entre a pistola de deposição e o substrato.

Assim, foram estudadas amostras com porosidade constante (HP) e amostras com porosidade crescente desde a interface até à superfície.

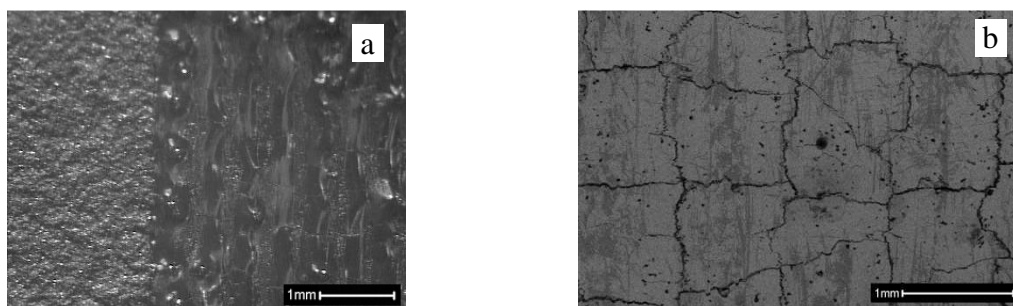
Após a deposição os revestimentos, foram recozidos a 1100 °C em atmosfera não controlada durante 100 h e sujeitos a 100 ciclos de choque térmico a 1000 °C com arrefecimento rápido em água (efeito de têmpera).

## 5. Tratamento Superficial de TBC's por Laser de CO<sub>2</sub>

Lasers de elevada potência de Nd-YAG, de diodos, de CO<sub>2</sub> e lasers de excímeros têm sido utilizados no processamento de materiais cerâmicos incluindo revestimentos de barreira térmica [72-80]. Existem inúmeras operações passíveis de se efectuarem com os lasers, tais como, limpeza de superfícies, corte e furação, densificação das superfícies, revestimento, soldadura entre outras. Devido à sua elevada potência e eficiência, os lasers de CO<sub>2</sub> são considerados como os mais eficientes para a execução dos processos supra citados [81].

A densificação de superfície por tecnologia laser consiste na irradiação da superfície da peça/componente com um feixe laser com potência suficiente para fundir o material e permitir a sua resolidificação, formando uma superfície com um aspecto semelhante à do vidro.

Os lasers de CO<sub>2</sub> aplicados como técnica de tratamento superficial dos revestimentos de barreira térmica produzidos por projecção plasma tem revelado um elevado potencial no que concerne à melhoria das suas propriedades, através da redução da rugosidade superficial [82] e gerando uma rede de micro e microfissuras como mostra a figura 1.8.



**Figura 1.8:** Exemplo da rede da redução da rugosidade (a) e da rede de fissuras geradas pela densificação da superfície através do laser (b).

O tratamento laser destes revestimentos pode permitir a eliminação/redução da porosidade superficial, melhorando a resistência dos revestimentos e aumentando a sua homogeneidade química. Vários estudos têm sido levados a cabo para avaliar as modificações realizadas neste material. O desgaste de revestimentos de barreira térmica de projecção plasma foi avaliado por Fu et al [82] e revelou uma significativa melhoria, assim como adesão entre o revestimento e o substrato.

Estudos efectuados por Ahmaniemi et al [83], demonstraram que a condutividade térmica de revestimentos de barreira térmica tratados por laser aumentou ligeiramente nos



casos em que a fissuração segmentada se encontrava verticalmente orientada; por outro lado para casos em que a fissuração não era vertical a condutividade térmica diminuía. Todavia, esta tecnologia de tratamento superficial de revestimentos de barreira térmica tem sido referida [84,85] como um meio de aumentar a protecção contra a corrosão a alta temperatura. Um aumento de cerca de 4 vezes dos ciclos de vida e da resistência à corrosão a alta temperatura dos revestimentos de projecção plasma foram observados por Tsai, et al [86, 87] quando tratados superficialmente por laser.

### **5.1. Interação do laser com os materiais na densificação de superfícies**

Genericamente, o laser transforma uma fonte de energia externa (descarga eléctrica, radiação de uma lâmpada de flash ou de um diodo de laser) numa radiação com apenas um comprimento de onda; o que pode ser conseguido de várias formas. Como meio de actividade o laser pode ter, por exemplo, um gás ou um corpo sólido, daí as designações laser de gás ou laser de estado sólido. O tipo de laser deve ser seleccionado de acordo com o tipo de aplicação. Assim, lasers de infravermelhos utilizam-se para maioritariamente para aplicações em larga escala e os lasers de pequeno comprimento de onda são mais utilizados em micro-processamentos.

O feixe de laser é formado dentro de uma determinada geometria e é modelado para as áreas a tratar através de modeladores ópticos. A forma de potência do feixe laser (onda contínua ou pulsado) é seleccionada de acordo com o tipo de aplicação, pelo que, feixes transversais de onda contínua são adequados para o tratamento de áreas da ordem de alguns  $\text{mm}^2$ , enquanto uma fonte estacionária pulsada é apropriada para processamentos discretos a uma escala micrométrica.

Ao se processarem os materiais com lasers, a energia óptica transmitida é absorvida pela interacção do campo eléctrico da radiação electromagnética com electrões [88]. Se o electrão está limitado dentro da estrutura do fonão de um sólido esta força será transferida à estrutura. Se existir um fluxo suficiente de fotões a força torna-se suficiente forte para provocar vibrações na estrutura cristalina, sendo detectável sob a forma de calor. Com o aumento do fluxo de fotões as vibrações atingem um nível capaz de destruir a estrutura sólida por rompimento das ligações atómicas, químicas e metálicas fundindo primeiramente o material e provocando, posteriormente, a sua evaporação. Os vapores podem ainda ser ionizados por introdução de forças de Coulomb para remover o material,

contudo este último efeito requer potências muitíssimo elevadas sendo apenas usado na fusão atômica.

Algumas das vantagens da energia óptica de um laser comparada com outras formas de energia são a sua intensidade de potência, a facilidade de automatização dos processos, “power shaping”, processamento fotolitico para além da coerência e pureza espectral. Geralmente a potência média determina a velocidade com que o processo pode ser efectuado. A qualidade do feixe/diâmetro do feixe têm grande impacto na qualidade e penetração.

A capacidade de pulso permite controlar a potência de pico necessária para possibilitar o controlo do processo independentemente da velocidade do processo. O comprimento de onda afecta a eficiência da potência transmitida ao componente bem como a qualidade do processo. A transmissão do feixe de laser ao componente a tratar afecta a flexibilidade do processo e determina a facilidade com que os equipamentos podem ser operados.

No processamento de materiais existem dois tipos de laser que dominam as aplicações existentes no mercado. São os lasers de estado sólido de Nd:YAG e os lasers gasosos de CO<sub>2</sub>. Os lasers de CO<sub>2</sub> têm um vasto campo de aplicação em operações de corte em que usam feixes de onda contínua com potências que variam de 500 a 1500 W. Contudo, podem ser utilizados noutros tipos de aplicações como é o caso da soldadura, embora com elevadas potências mais elevadas. Os lasers de Nd:YAG são mais utilizados em operações como é o caso da soldadura, contudo também têm aplicações de relevo no corte e furação de materiais. Este tipo de lasers tem essencialmente duas vantagens distintas: a opção de ondas pulsadas para elevados picos de potência e a transferência da potência para a área de trabalho poder ser transferida por fibra óptica flexível.

Neste trabalho pretende-se, pela aplicação de lasers, refundir a superfície do material e provocar uma resolidificação rápida sem ocorra vaporização do material. É um processo que permite, em combinação com a fusão localizada, adicionar elementos de liga ou partículas de reforço estrutural na zona fundida melhorando e/ou alterando determinadas propriedades superficiais.

A fusão da superfície e subsequente rápida resolidificação são meios de processamento de microestruturas refinadas e ou metaestáveis em zonas localizadas dos componentes que requeiram melhoria das propriedades essenciais para o seu desempenho sem alterar e/ou provocar deformações nos componentes. Assim, pode-se localmente

aumentar a resistência ao desgaste, à microfissuração, à erosão, à corrosão e oxidação, em particular a altas temperaturas como é o caso das aplicações em estudo.

O processo é realizado pela absorção da energia óptica, transmitida pelo feixe laser que resulta no aquecimento do material. Consequentemente, o fornecimento de energia suficiente leva à fusão localizada de material. Os gradientes de temperatura permitem que o mesmo solidifique durante o rápido varrimento da superfície. As elevadas taxas de arrefecimento devem-se ao processo de aquecimento localizado que, por sua vez, provocam elevados gradientes térmicos.

Este tipo de tratamentos é mais adequado para aços fortemente ligados e ferros fundidos. Não obstante, a densificação superficial de revestimentos de barreira térmica utilizando projecção plasma, pode ser ainda executada em cerâmicos porosos, cerâmicos não homogêneos e compósitos cerâmicos. A utilização deste tratamento (via laser) visa conferir propriedades que melhorem o desempenho dos materiais utilizados.

## 5.2. Parâmetros do tratamento.

Neste trabalho, os revestimentos de  $ZrO_2-8wt.\%Y_2O_3$  depositados por projecção plasma atmosférico foram densificados superficialmente com um laser contínuo de  $CO_2$ . Para tal, diferentes quantidades de radiação resultantes de diferentes velocidades de varrimento foram aplicadas às amostras, bem como diferentes larguras de sobreposição das pistas densificadas.

O tratamento de densificação da superfície dos revestimentos foi efectuado num equipamento industrial equipado com um laser de  $CO_2$  de elevada potência (6,0 Kw). Foi utilizado um laser contínuo de  $CO_2$  com comprimento de onda de  $10,6\ \mu m$  e o equipamento está equipado com uma mesa CNC de 3 eixos (Rofin-Sinar Rs 6000). Na tabela 1.3 encontram-se as características e os parâmetros de processamento utilizadas.

**Tabela 1.3:** Características do sistema de laser e parâmetros de processamento.

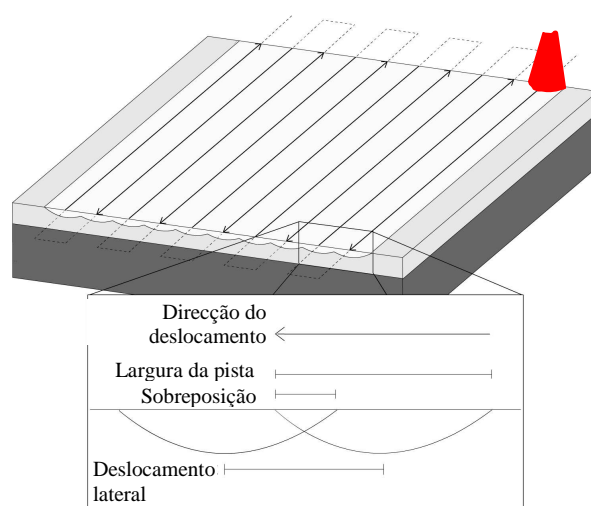
Parâmetro	Valor
Modo TEM	01*
Tamanho inicial do feixe (mm)	20
Distância focal (mm)	150
Tipo de onda	Continua
Diâmetro do feixe de densificação (mm)	0,43
Potencia (W)	500

Foram utilizadas diferentes velocidades de varrimento no sentido de se aplicarem diferentes quantidades de energia a cada amostra como se mostra na tabela 1.4.

**Tabela 1.4:** Parâmetros utilizados e condições resultantes.

Amostra	CD-V	CD-VII	CD-X	CD-XII
Velocidade de varrimento (mm/min)	5000	7000	10000	12000
Deslocação lateral de passagem (mm)	1	0.7	0.5	0.4
Sobreposição (mm)	0.21	0.40	0.56	0.61
Densidade de energia (J/mm <sup>2</sup> )	14.0	10.0	7.0	5.8

O laser foi operado no modo TEM<sub>01</sub>\* para a potência escolhida e com o feixe ligeiramente desfocado. Antes do processamento final das amostras, uma amostra foi utilizada para a densificação de uma única pista para cada velocidade definida. A largura de cada pista foi então medida, de forma a permitir calcular o deslocamento lateral da amostra pretendido a fim de se obter a sobreposição das pistas densificadas a cada varrimento como esquematizado na figura 1.9.



**Figura 1.9:** Representação esquemática do modo e sequência de varrimento do laser sobre a amostra a densificar.

A densificação por laser tem revelado um elevado potencial na melhoria do desempenho dos revestimentos de barreira térmica obtidos por projecção plasma. Diferentes estudos apresentam como vantagens a diminuição da rugosidade superficial, a eliminação da porosidade aberta na superfície e geração de redes controladas de fissuras segmentadas. Contudo, a relação entre os parâmetros de processamento e as propriedades resultantes ainda não estão completamente correlacionadas.

## 6. Produção de revestimentos para aplicações sujeitas a elevadas temperaturas de serviço

Os revestimentos para aplicações a alta temperatura podem ser depositados por técnicas de deposição física em fase de vapor (PVD - *Physical Vapour Deposition*) ou outras técnicas que envolvam tecnologia de vácuo. Contudo, neste trabalho apenas serão focadas técnicas de PVD especialmente as mais utilizadas para a deposição de filmes de óxidos metálicos com aplicações a alta temperatura (zirconia, por exemplo). Assim os revestimentos desenvolvidos (de  $ZrO_2$  dopados com  $Y_2O_3$ , com  $Al_2O_3$  e com  $Al_2O_3-Y_2O_3$ ; nanolaminados de  $ZrO_2/Al_2O_3$  e com  $Gd_2O_3$  e com  $Gd_2O_3-Y_2O_3$ ) podem ter aplicações diversas como TBCs, protecção anticorrosiva de componentes metálicos, resistência ao desgaste de componentes sujeitos a elevadas temperaturas de serviço, entre outras. Por exemplo os TBCs depositados por PVD geralmente apresentam melhor resistência à erosão e maior eficiência aerodinâmica, não necessitando de tratamentos posteriores à deposição. Têm também uma maior durabilidade na ciclagem térmica devido à sua estrutura colunar (segmentada) e relativamente porosa. O facto de a microestrutura possuir orientação perpendicular ao substrato facilita o acomodamento das deformações provocadas pelos diferentes coeficientes de expansão térmica dos sistemas substrato metálico/revestimento cerâmico.

### 6.1. Deposição Física em fase de Vapores (PVD)

A deposição física em fase de vapor é um processo atomístico em vácuo que se baseia na pulverização/erosão de um alvo libertando átomos e moléculas que serão projectadas contra uma superfície e condensarão na forma de revestimento. A pulverização é efectuada em vácuo e os materiais são transportados numa atmosfera gasosa sob a forma de plasma a baixa pressão.

Este efeito foi observado por W. R. Grove no ano de 1852 em Inglaterra, quando realizava descargas em gases [89]. No entanto, o primeiro processo de deposição de revestimentos em vácuo aconteceu em 1877 para a produção de espelhos. Ainda, durante a década de 30 do século XX, Berghaus conduziu trabalhos no sentido de produzir revestimentos condutores de ouro.

Contudo, a consolidação dos sistemas de deposição apenas se tornou possível durante a década de 60 quando se registaram progressos consideráveis nas tecnologias de

vácuo. Por outro lado, as deposições iónicas de Mattox contribuíram consideravelmente para a evolução desta área de investigação [89 - 92].

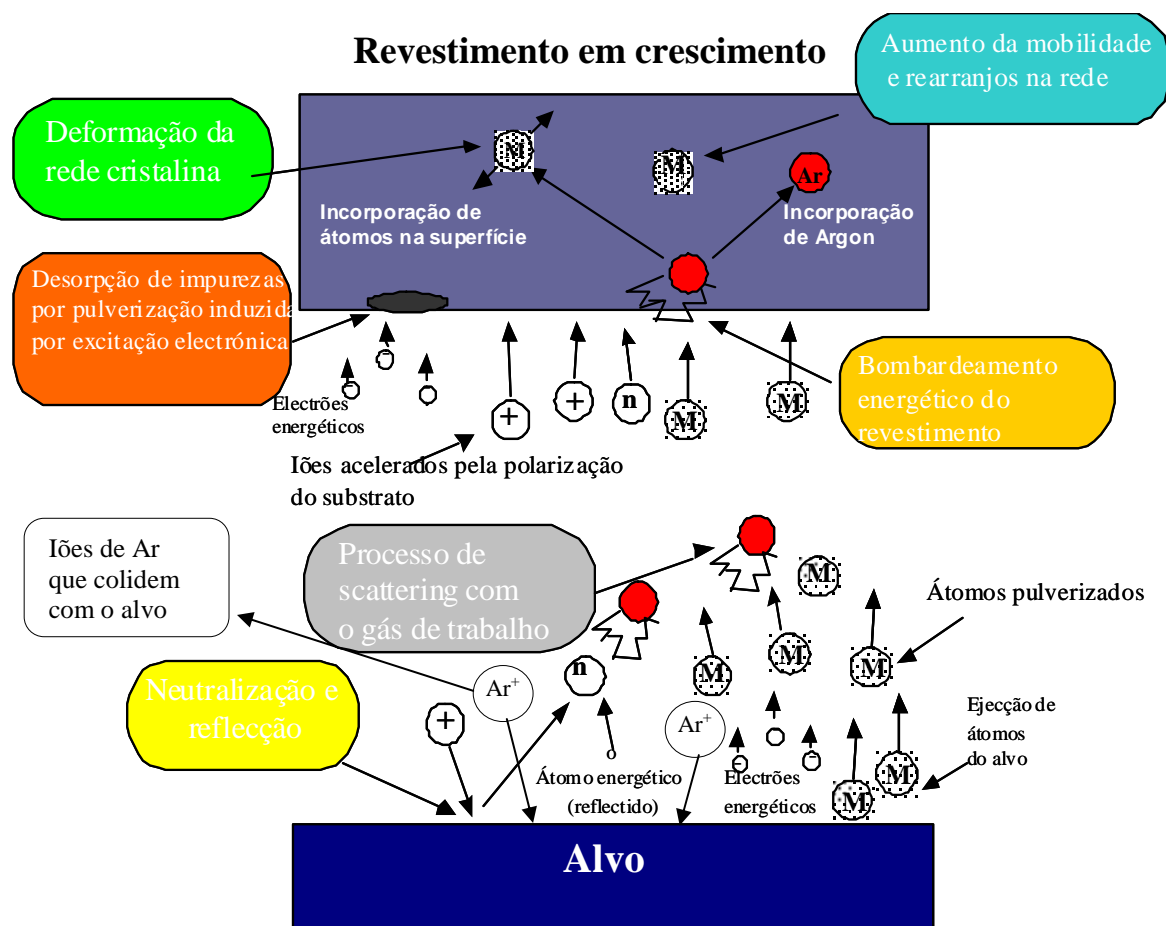
Desde então, a indústria da microelectrónica tem sido a principal força motriz para o desenvolvimento de sistemas de deposição mais eficientes e fidedignos. Paralelamente, o desenvolvimento de fontes de alimentação mais precisas e sistemas de controlo mais eficazes têm permitido a optimização dos processos de deposição culminando em revestimentos reproduzíveis com custos apelativos para a produção em massa.

As tecnologias de deposição física em fase de vapor (PVD – Physical Vapor Deposition), principalmente a pulverização catódica em magnetron (mais conhecida por *magnetron sputtering*), têm sido as eleitas para a produção de variadíssimos revestimentos quer em ambiente industriais como académicos devido à sua extensa versatilidade [92-96]. A pulverização catódica é um processo de deposição física em fase de vapor no qual átomos de um alvo sólido são ejectados devido ao bombardeamento da superfície por partículas energéticas.

A aplicação de uma diferença de potencial (de algumas centenas de volt) entre o alvo (cátodo) e o substrato (ânodo) induz o estabelecimento de um campo eléctrico que, em vácuo. O campo eléctrico permite ionizar os átomos do gás de trabalho levando assim à formação do plasma. Nos processos convencionais, utilizam-se gases de trabalho inertes como, por exemplo, o argon, cripton e xénon. O argon (Ar) é, regra geral, o gás de eleição para os processos de pulverização catódica devido à sua compatibilidade de massa com os materiais a depositar e por se economicamente viável [98].

A ionização do gás de trabalho pode ser conseguida pela utilização fontes da corrente contínua (DC – Direct Current), de corrente contínua pulsada (DC pulsada) e de rádio-frequência (RF – Radio Frequency). A selecção do tipo de fonte a utilizar depende, principalmente do material que se pretende depositar, taxas de deposição necessárias e do tipo de alvo seleccionado.

Na figura 1.10 apresenta-se de forma esquemática o princípio de funcionamento de uma pulverização catódica, e alguns mecanismos que ocorrem durante o processo de crescimento dos revestimentos. O princípio físico da pulverização catódica deriva assim da transferência do momento linear entre os iões do gás de trabalho e os átomos do material do cátodo (alvo do material a depositar) devido ao choque entre ambos.



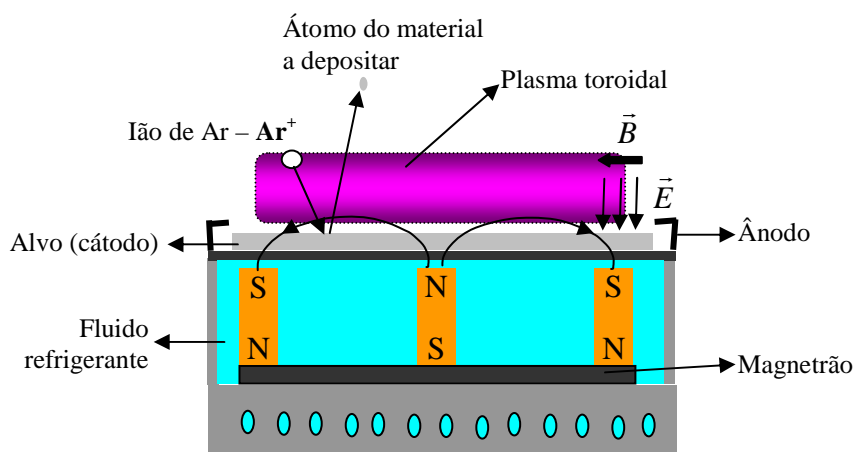
**Figura 1.10:** Esquema do princípio de funcionamento de uma pulverização catódica e exemplificação de alguns mecanismos que ocorrem durante o crescimento dos revestimentos [98].

Quando se pretende depositar um determinado filme fino a partir de um alvo (cátodo) não condutor (dielétrico), é necessário ter em consideração a utilização de uma fonte de tensão de rádio frequência (RF) afim de gerar e sustentar o plasma. Durante uma descarga de corrente contínua (DC), o material dielétrico carrega positivamente provocando a diminuição da diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo atingindo valores inferiores aos necessários para que exista uma descarga eléctrica. Quando se depositam revestimentos utilizando pulverização catódica em modo reactivo (introdução de O<sub>2</sub> e o N<sub>2</sub>) é também necessária a utilização de fontes RF ou DC pulsadas de modo a diminuir o envenenamento dos alvos e evitar a extinção do plasma e/ou diminuição do rendimento das deposições. O envenenamento dos alvos acontece quando se cria uma camada não condutora na superfície do alvo.

Um dos meios encontrados para aumentar a eficiência da ionização do gás de trabalho tem sido a utilização de um campo magnético capaz de confinar os electrões numa zona mais próxima do cátodo (alvo). Desta forma os iões Ar<sup>+</sup> presentes no plasma são

acelerados na direcção do cátodo (por efeito do campo eléctrico induzido) após terem sido ionizados devido ao choque com os electrões que por sua vez serão atraídos no sentido do ânodo. Contudo, serão confinados numa zona do plasma densamente ionizada devido ao efeito do campo magnético. Os iões do gás de trabalho ao chocarem a grande velocidade com o cátodo (alvo) pulverizam (ejectam) átomos, moléculas em todas as direcções livres depositando-se posteriormente nos obstáculos que estejam no seu percurso; este efeito liberta por sua vez ainda mais electrões que favorecem a ionização do gás de trabalho [92,97].

Nestes casos um campo magnético estático é sobreposto ao campo eléctrico com direcção paralela ao alvo e perpendicular ao campo eléctrico gerado devido à polarização negativa como mostra a figura 1.11 [99]. Embora na figura 1.11 se apresente o esquema de um magnetrão planar (convencional), actualmente existem outras geometrias com campos magnéticos não balanceados e campos magnéticos fechados.



**Figura 1.11:** Esquema de um magnetrão planar com representação do campo magnético estático, bem como de todos os principais constituintes de um magnetrão.

Esta configuração aumenta consideravelmente a probabilidade de ionização das moléculas do gás de trabalho devido à ocorrência de colisões entre os electrões e os átomos do gás na proximidade do cátodo, uma vez que os electrões são armadilhados nas linhas do campo magnético obrigando-os a descrever trajectórias cicloidais que sofrem um deslocamento na direcção  $-\vec{E} \times \vec{B}$ , designado como efeito de Hall [91].

Independentemente de se utilizarem fontes de corrente DC ou RF, os electrões secundários resultantes do processo de pulverização são mantidos na proximidade do alvo. Contudo, devido à ionização ou colisões com outros electrões (o que promove o aumento



localizado da temperatura), podem perder alguma da sua energia cinética levando à formação de um plasma denso com forma toroidal.

O aumento da ionização do gás de trabalho promove a pulverização, ou seja uma maior quantidade de átomos será ejetada do alvo para as mesmas condições de densidade de corrente aplicada. Esta é uma das vantagens mais relevantes visto que, para além de permitir trabalhar a pressões relativamente inferiores, os átomos atingem o substrato com maior velocidade visto que o livre percurso médio é maior, aumentando-se assim as taxas de deposição [92,100].

As câmaras de deposição devem ser evacuadas até que atinjam pressões de pelo menos  $10^{-4}$  Pa no sentido de garantir maior livre percurso médio das partículas e para que se evitem contaminações indesejadas. Segundo a teoria dos gases, o livre percurso médio ( $\lambda$ ) de uma dada partícula é dado por:  $\lambda=7 \times 10^{-7}/P$ , em que P é a pressão em Pa e  $\lambda$  vem em m [101, 102].

A taxa de deposição na pulverização catódica em magnetron está relacionada com diversos factores do processo, tais como a potência aplicada, o material do alvo a ser pulverizado, o gás de trabalho utilizado, a distância alvo/substrato e a pressão de trabalho. A taxa de deposição é proporcional à intensidade de corrente do cátodo (para uma dada tensão). No entanto, na prática verifica-se que esta lei apenas é válida para potências médias visto que para elevados valores de potência, a linearidade deixa de ser válida devido a alterações do rendimento de pulverização [14].

A principal vantagem da utilização da pulverização catódica em magnetron está relacionada com o facto de se formar um plasma muito denso na vizinhança do alvo possibilitando a aceleração de iões que chocarão com o alvo sem perdas significativas de energia promovendo maiores taxas de deposição. Contudo, a distribuição do plasma sobre um plasma planar não é uniforme o que provoca erosão preferencial de determinadas zonas do alvo. Por outro lado, devido ao facto de o plasma se concentrar próximo do alvo, não se favorece a activação dos gases reactivos próximos do substrato. Esta desvantagem pode ser colmatada pela aplicação de um bias RF ao cátodo que em combinação com a corrente contínua fará com que o plasma se afaste um pouco do alvo ou poderá gerar um plasma auxiliar próximo da região do substrato. Outra alternativa viável é a utilização de um magnetron não balanceado. No entanto esta configuração poderá ter desvantagens uma vez que potenciará a erosão não uniforme do alvo levando a que ocorra contaminação superficial de algumas zonas (envenenamento do alvo).

No caso da pulverização catódica em magnetron utilizando uma fonte de corrente contínua pulsada (DC-pulsada) a descarga de corrente pode ser pulsada no modo unipolar ou no modo bipolar com onda quadrada na gama de 50 a 250 KHz. A descarga é dissipada através do plasma durante o “pulso-off”. Desta maneira evitam-se o aparecimento de arcos e o aumento das taxas de deposição para depositar materiais mais reactivos contornando o efeito de envenenamento dos alvos (como o caso da deposição do alumínio para formar alumina estudado neste trabalho), semi-condutores ou isoladores, entre outros. A frequência óptima e a duração dos pulsos dependem fortemente dos materiais a depositar assim como do sistema utilizado [92].

Os processos de pulverização catódica em magnetron utilizando fonte DC não são os mais apropriados quando se utilizam alvos isolantes ou tendencialmente isoladores (caso de envenenamento da superfície), geralmente para frequências acima dos 50 Hz, pelo que nesses casos a pulverização catódica em magnetron por radiofrequência (RF) pode e deve ser utilizada [14,92].

A pulverização catódica em magnetron por radiofrequência (RF) geralmente opera numa gama de frequências de 5 a 30 MHz, sendo que a energia dos electrões primários oscila com energia suficiente para provocarem a ionização. Por outro lado os electrões secundários deixam de ser fundamentais e assim diminui a tensão para a qual uma descarga é estabelecida.

Para garantir a mobilidade dos iões é necessário que o “alvo” (eléctrodo) seja ligado por um condensador em série ao gerador RF (acoplamento de impedâncias) fazendo surgir assim uma tensão pulsada negativa. Para aumentar a eficiência da descarga, já que o número de átomos ionizados é pequeno, torna-se necessário confinar de algum modo os electrões secundários. Devido a este efeito as taxas de deposição por RF geralmente são baixas (em comparação com as atingidas quando se utilizam fontes DC). A utilização do processo de pulverização catódica em magnetron utilizando fontes RF pode apresentar desvantagens especialmente quando se utilizam alvos de materiais dieléctricos que apresentam baixa condutividade térmica, elevados coeficientes de expansão térmica e geralmente são frágeis. Neste sentido, a utilização de potências elevadas levam ao aparecimento de gradientes térmicos também elevados o que, no limite, poderá levar à fractura dos alvos [87].

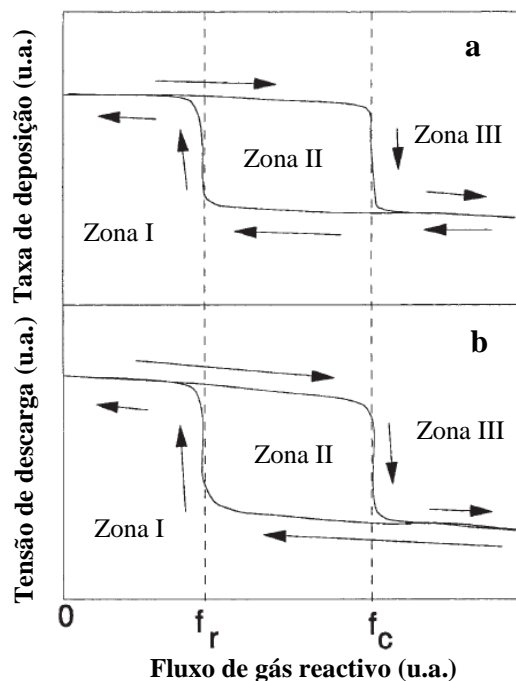
### 6.1.1. Pulverização Catódica Reactiva em Magnetrão

Como já supramencionado, na pulverização catódica em magnetrão não reactiva o único gás presente no interior da câmara de vácuo é o gás de trabalho que ao ser ionizado e os seus iões acelerados contra o alvo ejectam os átomos do material que se vai depositar nos substratos formando um revestimento com a mesma composição química do alvo. Os revestimentos metálicos e semi-condutores são alguns exemplos de materiais depositados neste modo. Pode-se também utilizar para depositar materiais não condutores (como por exemplo cerâmicos), contudo fontes de RF devem ser utilizadas. Não obstante, torna-se por vezes necessário introduzir alguma percentagem de gás reactivo apenas de modo que a estequiometria do filme seja a adequada uma vez que algumas moléculas podem ser destruídas durante o processo de deposição.

Assim, em termos muito gerais, na deposição catódica em magnetrão reactiva produzem-se revestimentos com composição diferente da do material do alvo, essencialmente pela reacção das partículas ejectadas do alvo com um gás reactivo que é propositadamente injectado no interior da câmara de vácuo (oxigénio ou azoto, por exemplo) de modo a depositar revestimentos de óxidos, nitretos ou ainda oxinitretos. O principal inconveniente deste processo de deposição está directamente relacionado com a possibilidade de envenenamento da superfície do alvo e correspondente diminuição das taxas de deposição (ou no limite a extinção do plasma). Por outro lado apresenta vantagens significativas pois a partir de alvos metálicos de um único elemento químico ou ligas metálicas é possível produzir revestimentos não condutores de uma forma consideravelmente mais económica. Na figura 1.12, apresenta-se as taxas de deposição teóricas e variação da diferença de potencial em função do fluxo de gás reactivo (curvas de histerese) [91].

Pela análise das curvas de histerese apresentadas e tendo em consideração o caso particular dos revestimentos de óxidos metálicos desenvolvidos neste trabalho é possível concluir que na zona I o processo conduzirá à deposição de revestimentos puramente metálicos, com elevada taxa de deposição e com uma tensão de descarga normal. À medida que se começa a injectar o oxigénio no interior da câmara este começa a ser adsorvido pelo revestimento depositado na amostra e nas paredes da câmara. O revestimento começa a ficar parcialmente oxidado formando sub-óxidos. À medida que o fluxo de gás reactivo é aumentado o revestimento vai-se tornando mais oxidado até se atingir um ponto de estequiometria, sendo este um ponto crítico da curva de fluxo do gás (elevada

instabilidade). Até se atingir este ponto tanto a taxa de deposição assim como a tensão vão diminuindo. Aumentando o fluxo acima do fluxo crítico e como os revestimentos já estão saturados então o excesso de gás reactivo vai oxidar a superfície do alvo que provoca uma queda abrupta na taxa de deposição e no caso da tensão de descarga provoca-lhe alterações significativas (no caso dos óxidos geralmente baixa e no caso dos nitretos aumenta) (envenenamento do alvo) provocando uma mudança irreversível, pois, são transições de um só sentido. Quando se diminui novamente o fluxo de gás reactivo o comportamento da taxa de deposição e da tensão de descarga não seguem a mesma curva de evolução devido à superfície do alvo já se encontrar oxidada e levar mais tempo até voltar ao modo metálico pois é necessário que primeiro seja removida a camada de óxido presente na superfície do alvo.



**Figura 1.12:** Curvas de histerese da: (a) Taxa de deposição e (b) tensão de descarga em função do fluxo de gás reactivo injectado na câmara.

Outra situação indesejável é o aumento significativo da pressão de trabalho a partir do momento em que se ultrapassa o ponto crítico para o fluxo de gás reactivo. Existem contudo algumas formas de prevenir o envenenamento do alvo tais como: i) O fluxo de gás reactivo ser pulsado; ii) uma adequada distância entre alvo-substrato; iii) um difícil acesso do fluxo de gás reactivo ao alvo com uma introdução adequada na câmara e uniformemente distribuída; iv) uma adequada velocidade de bombeamento e/ou a utilização de fontes RF ou DC pulsada.

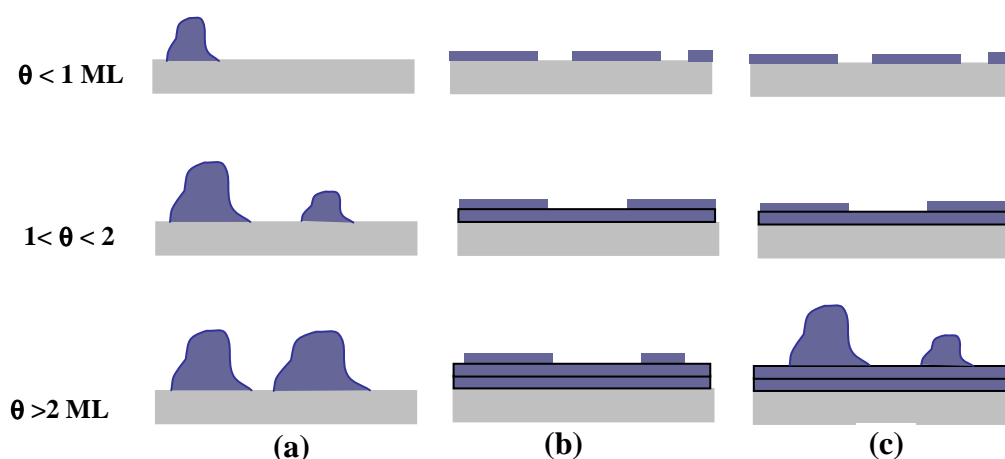
## **6.2. Mecanismos de formação e crescimento de revestimentos PVD**

Basicamente os revestimentos de deposição física de vapores (PVD) depositam-se sobre os componentes a revestir pelo efeito da condensação dos átomos, moléculas e clusters destes quando atingem a superfície a revestir e seguidamente o revestimento em crescimento com nucleões secundárias dando origem a novos grãos. Inicialmente as forças de atracção electrostáticas, são as responsáveis pela ligação dos átomos na superfície. Os mecanismos de fixação são dominados pela adsorção química (com energias de ligação de 8eV a 10eV) se ocorrem transferências de electrões entre o material do substrato e a partícula depositada e adsorção física (com energias de ligação de cerca de 0.25eV) se tal não ocorrer. Assim os mecanismos de formação e crescimento dos revestimentos PVD acontecem em 3 etapas consecutivas. Inicialmente os átomos são pulverizados e transportados em direcção ao substrato, em que os átomos incidentes transferem energia cinética para átomos adsorvidos tornando-se adátomos ligados formando assim núcleos de crescimento (nucleação). Numa segunda fase, estes átomos (devido às colisões e difusões) interagem e deslocam-se sobre a superfície incorporando-se na rede levando ao crescimento dos núcleos. Numa terceira fase os núcleos entram em contacto uns com os outros e ocorrem processos de coalescência que resultam em estruturas maiores. Assim os átomos incorporados vão reajustando posições no interior da rede por processos de difusão induzida pela temperatura e/ou energia fornecida pelas espécies que bombardeiam o filme em crescimento [14, 15].

Geralmente e dependendo de uma conjugação de factores envolvidos no processo de deposição (material a depositar, tipo de substrato e estado da sua superfície temperatura do substrato e todos os parâmetros de deposição), a nucleação, cinéticas de crescimento, microestrutura desenvolvida e as propriedades físicas dos revestimentos evoluem de forma diferente.

### **6.2.1. Nucleação, crescimento dos revestimentos e coalescência das ilhas de crescimento**

Tendo em conta o referido, na prática têm sido observados três modos de crescimento distintos (em ilhas, em camadas e em modo misto) como se exemplifica resumidamente na figura 1.13.



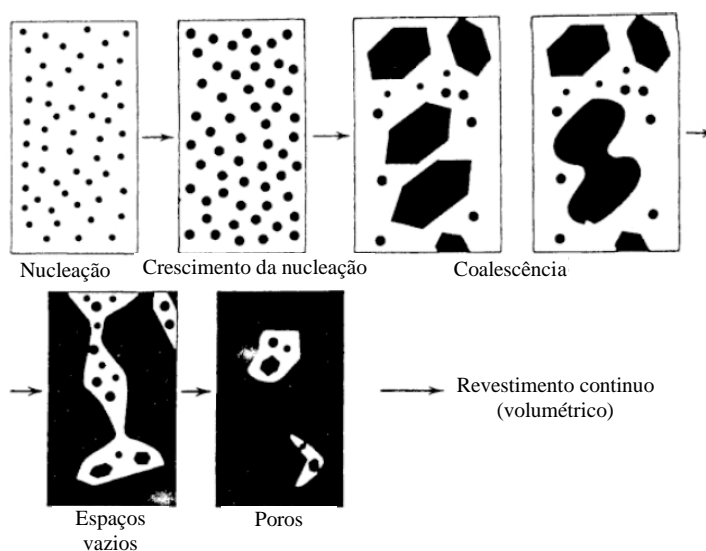
**Figura 1.13:** Exemplificação dos mecanismos de nucleação e crescimento dos revestimentos PVD: (a) Crescimento em ilhas – mecanismo “Volmer-Weber”, (b) Crescimento camada por camada – mecanismo “Frank Van der Merwe” e (c) Crescimento camada + ilhas – mecanismo “Stranski-Krastanov”.  $\theta$  é a cobertura da superfície em monocamadas.

O crescimento em ilhas ou tridimensional (designado por mecanismo de *Volmer-Weber*) verifica-se quando se formam núcleos que crescem tridimensionalmente e só depois sofrem processos de coalescência entre eles para originarem um revestimento contínuo. Este efeito dá-se, quando as energias de ligação dos átomos ou das moléculas do revestimento são superiores às energias que os ligam ao substrato. Este, é o modo de crescimento típico dos revestimentos metálicos [15].

O crescimento por camadas (designado por mecanismo de *Frank Van der Merwe*) verifica-se, quando a nucleação e seu crescimento se dá em duas dimensões, formando camadas planas sucessivas. Este modo de crescimento surge quando as energias de ligação dos átomos ou das moléculas do revestimento são inferiores às energias que os ligam ao substrato [15].

Existe um outro modo de crescimento que não é mais do que uma conjugação do crescimento em ilhas e por camadas (designado por mecanismo de *Stranski-Krastanov*), em que depois da formação de um crescimento inicial por camadas se formam algumas ilhas devido às energias de ligação envolvidas. Este modo de crescimento não está totalmente compreendido e a passagem de um tipo a outro, é motivada por factores que perturbam de algum modo o crescimento, os quais podem envolver a diminuição de energia de ligação, como é o caso da falta de coerência entre o filme e o substrato e a existência de tensões acumuladas durante o crescimento. Este modo de crescimento ocorre quando se depositam revestimentos metálicos sobre substratos de materiais metálicos ou semicondutores [15].

Como descrito acima inicialmente começam por formar-se núcleos que podem crescer de diferentes formas, cobrindo uniformemente as superfícies do revestimento em crescimento e/ou sobre a forma de ilhas. Após a formação dessas ilhas dá-se um processo designado por coalescência que se caracteriza pelo crescimento e alteração de forma dessas mesmas ilhas numa primeira fase e com a continuidade da deposição essas ilhas vão se ligando dando origem a um revestimento contínuo eliminando ou reduzindo ao máximo os espaços vazios (porosidade), resultando no revestimento final. Antes da coalescência entre as ilhas estas tendem a atingir um tamanho crítico e só depois coalescerem, pelo que em estudos teóricos e de modelação como por exemplo na abordagem de crescimento em camadas deve se ter em conta este factor pois as camadas só devem ser consideradas acima desse mesmo tamanho crítico [14]. A figura 1.14 exemplifica o efeito de coalescência durante a deposição do revestimento.



**Figura 1.14:** Ilustração esquemática desde a nucleação até aos primeiros instantes do crescimento do revestimento com a exemplificação da coalescência.

### 6.3. Evolução microestrutural dos revestimentos

O processo de crescimento dos revestimentos depositados utilizando tecnologias PVD é muito processo muito dinâmico e orientado pelos parâmetros do processo de deposição que por sua vez vão determinar as propriedades físicas dos revestimentos. Como referido anteriormente as trajectórias descritas pelos átomos desde o momento da sua pulverização até atingirem o revestimento em crescimento estão relacionadas com efeitos de sombreamento, difusão superficial, difusão volumétrica e desorção. Relativamente ao processo de sombreamento este pode ser quantificado em termos da característica da

rugosidade do revestimento. Os restantes parâmetros quantificam-se pelas energias de activação para a difusão superficial e volumétrica e energia de ligação do adátomo à superfície que é fortemente influenciada pela temperatura e bombardeamento do revestimento [99, 103, 104]. Estas energias de difusão estão fortemente relacionadas com a temperatura de fusão dos metais puros e a microestrutura dos revestimentos está directamente relacionada com o quociente entre a temperatura de deposição e a temperatura de fusão do material a depositar. Materiais com elevadas temperaturas de fusão como no caso do Zircónio ( $T_m = 2125$  K) e para temperaturas de deposição baixas a difusão térmica dos átomos de Zircónio é bastante reduzida, contudo essa mobilidade garante-se pela energia transportada pelas partículas energéticas que bombardeiam o revestimento em crescimento (incluindo os próprios átomos de Zircónio).

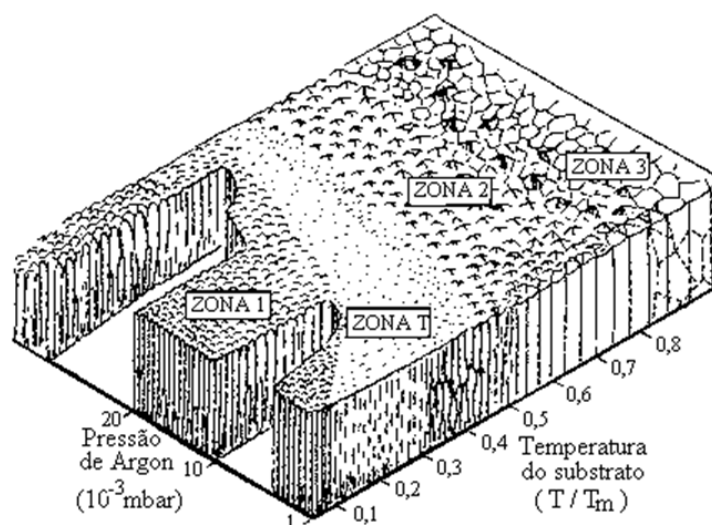
Como tal, existem modelos teóricos que relacionam a microestrutura dos revestimentos PVD com os parâmetros de deposição. O mais conhecido e utilizado é aquele descrito por *Thornton*. Este modelo estuda a evolução da microestrutura dos revestimentos em função de dois parâmetros, um deles a temperatura de deposição através da relação  $T/T_m$  em que  $T$  é a temperatura de deposição e  $T_m$  a temperatura de fusão do material a depositar, o outro é a pressão do gás de trabalho que pode dar indicações da energia das espécies que bombardeiam o revestimento, que não tem sido considerada nos modelos propostos recentemente [99, 103]. No caso particular dos materiais depositados neste trabalho a relação  $T/T_m$  foi mantida entre 0,053 e 0,189 para o Zircónio, entre 0,151 e 0,530 para o Alumínio, e entre 0,07 e 0,20 para os materiais dopantes de Ítrio e Gadolinio.

No modelo de *Thornton* [99, 103, 105] as microestruturas são classificadas em quatro zonas distintas em função dos parâmetros de deposição: a zona 1, a zona T, a zona 2 e a zona 3 como se apresenta na figura 1.15.

A Zona 1 caracteriza-se por apresentar uma estrutura porosa (colunar aberta), nesta zona a razão  $T/T_m$  é baixa ( $< 0,3$ ), uma vez que a difusão dos adátomos é bastante pequena e não consegue suprimir os efeitos de sombreamento (*shadowing*). O aumento do ângulo de incidência do fluxo do material a depositar promove o crescimento da Zona 1. A utilização de substratos rugosos ou elevadas pressões de gás de trabalho podem potenciam o mesmo efeito uma vez que os materiais tendem a depositar-se nos picos do revestimento em crescimento em detrimento dos vales. Os revestimentos característicos desta zona apresentam superfícies rugosas e colunares (revestimentos porosos) e possuem



propriedades consideravelmente diferentes do material volumétrico. Apresentam em geral estados de tensão residual de tracção de baixa intensidade [107].



**Figura 1.15:** Esquema ilustrativo da influência da temperatura do substrato e da pressão de Argon na microestrutura de revestimentos metálicos depositados por pulverização catódica em magnetrão.

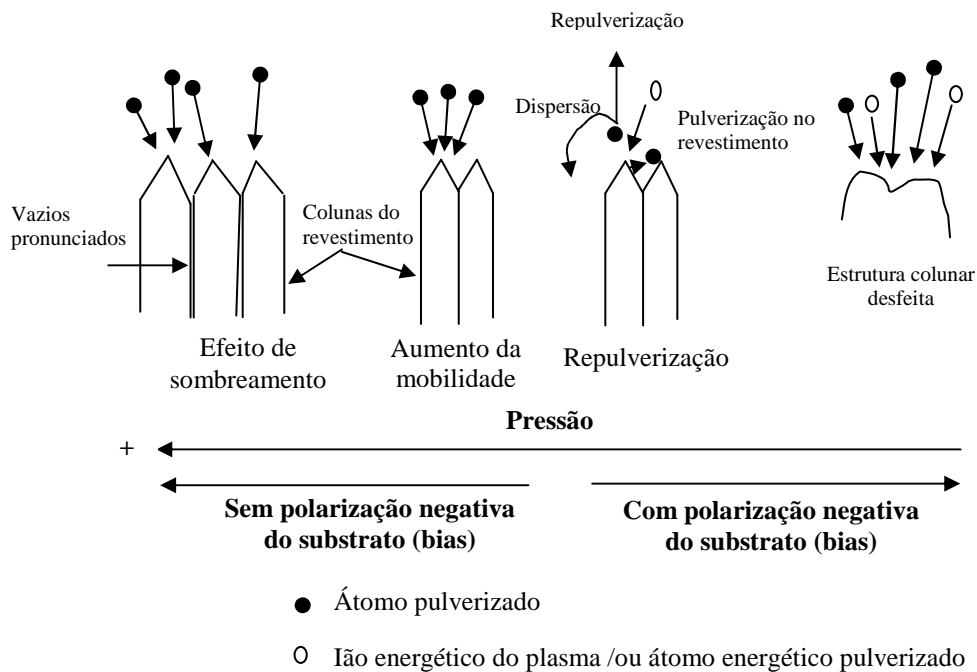
A zona 2 ocorre para valores de  $0,3 < T/T_m < 0,5$ ; neste caso os adátomos do revestimento em crescimento possuem mobilidade significativa. Esta zona é caracterizada por uma estrutura colunar densa e em alguns casos por estrutura granular com fronteiras de grão bem definidas.

A zona 3 verifica-se para temperaturas de deposição elevadas ( $T/T_m > 0,5$ ) em que os fenómenos dominantes são os de difusão no interior do material podendo ocorrer recristalização. A estrutura caracteriza-se por apresentar com grãos cristalinos equiaxiais, cujas dimensões laterais são, por vezes, superiores à espessura do substrato.

A zona T resulta da mobilidade superficial induzida pelo bombardeamento de partículas energéticas e apresenta tipicamente uma estrutura colunar densa que está associada a baixas pressões de pulverização. As menores pressões de deposição favorecem a mobilidade dos átomos e consequentemente contribuem para o aumento da densidade dos revestimentos. Os revestimentos com estruturas tipo zona T apresentam características ópticas, mecânicas e eléctricas próximas das do material volumétrico. Geralmente apresenta-se num estado de tensão de compressão [14, 15].

Da análise ao modelo de *Thornton* conclui-se que a microestrutura dos revestimentos depositados por PVD depende fortemente do bombardeamento energético dos revestimentos em crescimento. Como tal na figura 1.16 é apresentado um esquema do

modelo simplificado da alteração da microestrutura pelo bombardeamento de partículas energéticas e que, no limite, pode provocar a repulverização.



**Figura 1.16:** Modelo da densificação da microestrutura colunar de revestimentos PVD.

Como se pode constatar a partir da análise da figura anterior, quando a deposição ocorre a baixa pressão (ou alternativamente quando se aumenta a polarização do substrato) aumenta-se a mobilidade, o que conduz a estruturas colunares mais densas, ou seja tipo T. A contínua diminuição da pressão de deposição (ou alternativamente o aumento da polarização do substrato (bias)) pode levar à ocorrência de fenômenos de repulverização [101].

Assim, a não polarização dos substratos e a utilização de parâmetros de deposição que favoreçam o aparecimento da estrutura colunar pode originar a formação de zonas de menor densidade mesmo com porosidade entre elas. Para os casos em que se polariza convenientemente o substrato e as condições de temperatura e pressão são as mais indicadas a estrutura colunar torna-se mais densa, e a superfície do revestimento é bombardeada por alguns iões do gás de trabalho, que no limite se a sua energia for suficiente, podem causar repulverização dos átomos do revestimento ou aumentar a sua mobilidade, densificando desta forma o topo das colunas em crescimento. Em conjunção com todos os parâmetros de deposição, temperaturas de substrato elevadas e com potências

elevadas e pressões baixas) a estrutura poderá deixar de ser colunar e tornar-se densa continua.

Devido ao fluxo de iões e electrões que chegam ao porta-substratos (e substrato), este fica polarizado relativamente à terra ("*self-bias*") pois o porta-substratos está isolado electricamente das restantes partes metálicas. Esta polarização é importante pois promove diferentes regimes de bombardeamento do filme em crescimento para diferentes condições de pressão do gás de trabalho. O bombardeamento por espécies energéticas é responsável pelas diferentes propriedades físicas do filme e tensões residuais presentes em filmes preparados em diferentes pressões do gás de trabalho. Devido à aplicação de uma diferença de potencial no substrato existe um fluxo de partículas carregadas que são atraídas do plasma para o substrato e que se pode quantificar em termos da densidade de corrente no substrato.

O objectivo consiste em acelerar os iões em direcção ao filme em crescimento promovendo, assim, uma maior taxa de bombardeamento energético do filme. O efeito de polarizar moderada e negativamente o substrato, pode ser equiparado a diminuir a pressão dos gases de trabalho.

#### **6.4. Vantagens da Deposição Física de Vapores**

A técnica de deposição física de vapores é uma técnica de produção de revestimentos bastante versátil e com grande implementação industrial abrangendo todos os sectores industriais tanto em aplicações técnico-funcionais como em aplicações decorativas. Actualmente considera-se um processo versátil e economicamente competitivo para substituir muitos revestimentos depositados por outros processos que por vezes são nocivos para o meio ambiente. Muito resumidamente, a pulverização catódica possui as seguintes vantagens [102]:

- É possível depositar qualquer material, elemento ou ligas.
- Os alvos de pulverização promovem uma fonte de vaporização a partir de um material sólido, durável e estável.
- Com configurações adequadas pode-se aplicar em grandes áreas e em sistemas de deposição contínua ("rol-to-roll").
- Opera a baixas temperaturas, até mesmo à temperatura ambiente, quando comparado com sistemas de CVD.

- Permite a produção de revestimentos não condutores a partir de materiais metálicos através da deposição reactiva na qual se injectam na câmara espécies reactivas de forma controlada.
- Permite a sua incorporação em linhas de produção contínua desde a preparação dos componentes e suas superfícies até ao produto final.

Para os revestimentos em estudo neste trabalho o processo de deposição física de vapores (em particular a catódica reactiva e em especial a EB-PVD para produção de revestimentos de barreira térmica) apresenta algumas vantagens e algumas desvantagens comparativamente com o processo de projecção plasma atmosférico na produção de revestimentos para aplicações a alta temperatura, como se mostra na tabela 1.5.

**Tabela 1.5:** Comparação entre as vantagens e desvantagens dos processos de projecção plasma atmosférico (APS) e deposição física de vapores (PVD) para a produção de revestimentos para alta temperatura, em especial de barreira térmica.

Propriedade	Técnica/Processo	
	Projecção plasma	EB-PVD
Acabamento superficial	Bom (com polimento extra após a deposição).	Excelente após a deposição (semelhante ao do substrato inicial).
Sombreamento de orifícios	Mau para orifícios/ranhuras de pequena dimensão.	Aceitável.
Espessura	Revestimentos espessos produzidos de forma económica (até 5 mm).	Bom controlo para revestimentos finos até 300 µm.
Uniformidade do revestimento	Excelente devido à possibilidade da pistola de plasma ser operada por robot.	Bom para geometrias simples, pois em complexas tem problemas de sombreamento.
Adesão	Aceitável devido à sua interacção metalúrgica (necessidade de preparação da superfície com rugosidade)	Excelente adesão de natureza físico-química.
Durabilidade e modo de falha	Bom. Com falha coesiva no material cerâmico alternando com a interface do óxido crescido a alta temperatura (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) / revestimento cerâmico.	Excelente. Com falha adesiva na interface do óxido crescido a alta temperatura (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) / revestimento cerâmico ou revestimento metálico intermédio / óxido crescido a alta temperatura (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).

## 6.5. Descrição da deposição dos revestimentos

Todos os revestimentos finos produzidos neste trabalho foram depositados por pulverização catódica reactiva assistida por magnetrão. Assim e para se garantir uma boa qualidade dos revestimentos, isentos de contaminações, antes de cada deposição a câmara foi evacuada a pressões da ordem dos  $10^{-4}$  Pa. Em todas as deposições foi feita uma pré-pulverização (“etching”) quer aos substratos como aos alvos. Utilizaram-se como fontes de alimentação, fontes de corrente contínua (DC), de radiofrequência (RF) e pulsada. As duas últimas foram utilizadas apenas para o caso dos revestimentos de alumina de modo a evitar o possível envenenamento do alvo de alumínio. Para melhorar as propriedades dos filmes obtidos procedeu-se à polarização negativa dos substratos (Bias). Nos pontos seguintes descreve-se em detalhe as condições de deposição para cada tipo de revestimentos produzidos no âmbito deste trabalho.

### 6.5.1. Revestimentos nanoestruturados de $ZrO_2$ dopados com $ZrO_2Al_2O_3$ e com $ZrO_2Y_2O_3Al_2O_3$

Os revestimentos nanoestruturados de  $ZrO_2Al_2O_3$  e  $ZrO_2Y_2O_3Al_2O_3$  foram depositados por pulverização catódica em magnetrão em modo reactivo. A deposição foi efectuada em modo rotativo a uma velocidade constante de 4 rpm em que os dois alvos metálicos de Zr e Al aplicando fontes DC e RF, respectivamente. A rotação do porta substratos permite a produção de uma estrutura nanoestruturada de  $ZrO_2Al_2O_3$  e de  $ZrO_2Y_2O_3Al_2O_3$  de forma a estabilizar das fases de alta temperatura da zirconia à temperatura ambiente. Como substratos para este estudo utilizaram-se substratos de aço inox AISI 316L, o vidro e o Inconel 738LC. Todos os substratos metálicos foram sucessivamente polidos com lixas de SiC de granulometria decrescente e por fim com uma suspensão de partículas de diamante (diâmetro de 1 micrómetro). Todos os substratos foram devidamente limpos num banho de acetona em ultra-sons antes de cada deposição. Na tabela 1.6 apresentam-se os principais parâmetros da deposição dos diferentes revestimentos depositados.

Os substratos e o alvo foram limpos numa atmosfera de Árgon a  $5 \times 10^{-1}$  Pa durante 10 minutos com um plasma gerado por radiofrequência (RF) a 100 W.

**Tabela 1.6:** Condições de pulverização dos revestimentos de  $ZrO_2Al_2O_3$  e  $ZrO_2Y_2O_3Al_2O_3$  depositados por pulverização catódica reactiva em magnetrão. Espessura e % Wt de  $Al_2O_3$  e de  $Y_2O_3$ .

Parâmetros	Códigos das amostras							
	ZrAl2	ZrAl4	ZrAl6	ZrAl7	ZrAl8	Zr8YA11	Zr8YA12	Zr8YA13
Corrente (A)	2.86	2.86	2.86	2.86	2.86	2.86	2.86	2.86
Potência RF de pulverização do alumínio (W)	600	250	400	600	600	600	600	600
Pressão inicial (Pa)	$>10^{-4}$	$10^{-4}$	$6*10^{-5}$	$>10^{-4}$	$7*10^{-5}$	$2*10^{-4}$	$2*10^{-4}$	$2*10^{-4}$
Temperatura do substrato (°C)	250	250	350	350	100	250	250	250
% de fluxo de $O_2$	20	20	20	20	20	20	20	20
Pressão de trabalho (Pa)	$6*10^{-1}$	$6*10^{-1}$	$6*10^{-1}$	$6*10^{-1}$	$6*10^{-1}$	$6*10^{-1}$	$6*10^{-1}$	$6*10^{-1}$
Polarização do substrato (V)	-50	-50	-50	-70	-50	-50	-70	-100
Tempo de deposição (s)	28800	34200	28800	14400	21600	36000	36000	36000
Espessura (nm)	1200	1540	1350	760	1280	1350	1200	1420
%Wt de $Al_2O_3$	9.1	1.7	5	9.1	9.1	14.6	14.6	14.6
%Wt de $Y_2O_3$	-	-	-	-	-	4.1	4.1	4.1

A distância utilizada entre o substratos e o alvo foi constante e de 60 mm para todos revestimentos produzidos. Neste estudo variou-se a polarização do porta substratos e a temperatura de deposição no sentido de verificar o seu efeito nas propriedades dos revestimentos produzidos.

### 6.5.2. Revestimentos nanolaminados de $ZrO_2/Al_2O_3$

Os revestimentos de  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2Y_2O_3$  e  $ZrO_2/Al_2O_3$  foram depositados por pulverização catódica em magnetrão utilizando fonte DC numa atmosfera gasosa de  $O_2$  e Ar. Os materiais anteriores foram depositados numa única camada na forma de nanocompósito e sob a forma de uma estrutura nanolaminada em substratos de vidro, Inconel 617 e Hastelloy X (Ligas de Ni de alta temperatura. Todos os de Inconel 617 e Hastelloy X. Os substratos foram sucessivamente polidos com lixas de SiC de granulometria decrescente e por fim com uma suspensão de partículas de diamante (até diâmetro de um micrómetro). Todos os substratos foram devidamente limpos num banho de acetona com ultra-sons antes de cada deposição.

Antes de se proceder à deposição dos revestimentos efectuado vácuo à câmara até se atingir uma pressão de  $2 \times 10^{-6}$  mbar e efectuou-se uma pré-pulverização aos substratos e ao alv. Neste procedimento, utilizou-se uma fonte de corrente DC para os alvos, enquanto que

para a limpeza dos substratos utilizou-se uma fonte de corrente pulsada numa atmosfera de Ar durante 20 minutos.

Todos os revestimentos foram depositados à mesma temperatura, garantindo a mesma distância ente o substrato e os alvos, a mesma polarização dos substratos e a mesma potência de pulverização. No caso dos revestimentos depositados com uma estrutura nanolaminada os substratos mudam de posição de forma alternada em frente aos dois alvos metálicos de Zr e Al de elevada pureza (99,5%) respectivamente, parando em frente de cada um deles o tempo necessário e predefinido para a produção de cada nanocamada. Com a variação do tempo de deposição em frente a cada alvo pode-se controlar as fases estruturais dos revestimentos obtidos. Inicialmente e para se poder definir estes tempos de paragem foram depositadas amostras com revestimentos de  $ZrO_2$  e de  $Al_2O_3$  de modo a calcular as taxas de deposição de cada um destes materiais para as condições de deposição escolhidas. As tabelas 1.7 e 1.8 mostram as condições de deposição destes revestimentos nanolaminados.

**Tabela 1.7:** Condições de pulverização para os revestimentos nanoestruturados de  $ZrO_2$ ,  $ZrO_2Y_2O_3$  e  $ZrO_2Y_2O_3Al_2O_3$

Parâmetros	Códigos das amostras			
	Z1A0	Z1Y1	Z1Y2	Z1A1
Estrutura	$ZrO_2$	$ZrO_2Y_2O_3$	$ZrO_2Y_2O_3$	$ZrO_2Y_2O_3Al_2O_3$
Distância entre o substrato e o alvo (mm)	60	60	60	60
Corrente (A)	1.00	0.75	0.75	1.00
Voltagem (V)	400	380	380	380
Pressão de base (Pa)	$1.2 \times 10^{-3}$	$1.2 \times 10^{-3}$	$1.2 \times 10^{-3}$	$1.2 \times 10^{-3}$
Temperatura do substrato (°C)	150	150	150	150
Pressão de $O_2$ (Pa)	$1.3 \times 10^{-1}$	$5 \times 10^{-2}$	$5 \times 10^{-2}$	$6 \times 10^{-2}$
Pressão total de pulverização Ar+ $O_2$ (Pa)	$8 \times 10^{-1}$	$6.8 \times 10^{-1}$	$6.8 \times 10^{-1}$	1.2
% wt de $Y_2O_3$	0	5.2	11	11
% wt de $Al_2O_3$	0	0	0	25
Espessura total (nm)	950	2000	6750	800
Taxa de deposição (nm/s)	0.25	0.12	0.12	0.15

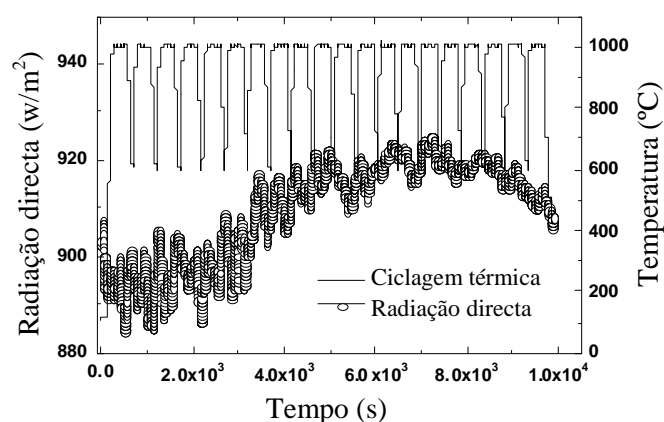
Os revestimentos foram submetidos a uma ciclagem térmica num forno solar na Plataforma Solar de Almeria (PSA) em Espanha. O forno solar da PSA é composto por 89 pratos esféricos emparelhados, tendo uma área de exposição de  $98.51m^2$ . A distância focal do concentrador é de 7.45m, a reflectância é de 94% e a potência incidente é de 60KW. Para controlar os raios solares reflectidos que entram no concentrador o forno solar da PSA possui um obturador. A densidade de energia no foco é proporcional à radiação que passa pelo obturador. A concentração e a distribuição do fluxo/densidade de energia no foco

caracterizam o forno solar. As características principais do forno solar para uma capacidade de 100% e o isolamento de  $1000\text{W}/\text{m}^2$  são  $3000\text{KW}$  (fluxo máximo) para uma potência total de  $58\text{KW}$  e um diâmetro de  $23\text{cm}$  de diâmetro focal.

**Tabela 1.8:** Condições de pulverização para os revestimentos nanolaminados de  $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Parâmetros	Códigos das amostras				
	Z1	A1	Z3A3.5	Z6A7	Z12A14
Estrutura	$\text{ZrO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
Distância entre o substrato e o alvo (mm)	60	60	60	60	60
Potência de pulverização (W)	1000	1000	1000	1000	1000
Polarização do substrato (V)	- 50	- 50	- 50	- 50	- 50
Pressão de base (Pa)	$2 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-4}$
Temperatura do substrato ( $^{\circ}\text{C}$ )	300	300	300	300	300
Pressão de $\text{O}_2$ para $\text{ZrO}_2$ (Pa)	$5.8 \times 10^{-2}$	$5.8 \times 10^{-2}$	$5.8 \times 10^{-2}$	$5.8 \times 10^{-2}$	$5.8 \times 10^{-2}$
Pressão de Ar para $\text{ZrO}_2$ (Pa)	$4.6 \times 10^{-1}$	$4.6 \times 10^{-1}$	$4.6 \times 10^{-1}$	$4.6 \times 10^{-1}$	$4.6 \times 10^{-1}$
Pressão de $\text{O}_2$ para $\text{Al}_2\text{O}_3$ (Pa)	$7.8 \times 10^{-2}$	$7.8 \times 10^{-2}$	$7.8 \times 10^{-2}$	$7.8 \times 10^{-2}$	$7.8 \times 10^{-2}$
Pressão de Ar para $\text{Al}_2\text{O}_3$ (Pa)	$4.2 \times 10^{-1}$	$4.2 \times 10^{-1}$	$4.2 \times 10^{-1}$	$4.2 \times 10^{-1}$	$4.2 \times 10^{-1}$
Pressão total de pulverização $\text{Ar}+\text{O}_2$ (Pa)	$6 \times 10^{-1}$	$6 \times 10^{-1}$	$6 \times 10^{-1}$	$6 \times 10^{-1}$	$6 \times 10^{-1}$
Nº de camadas	1	1	375/375	188/188	94/94
Espessura por camada (nm)	520	772	3/3.5	6/7	12/14
Espessura total (nm)	520	772	2440	2440	2440
Tempo de deposição/camada (s)	3600	3600	14/24	28/48	56/96
Taxa de deposição (nm/s)	0,144	0,214	-----	-----	-----

Na figura 1.17 mostra-se um exemplo da ciclagem térmica da amostra Z6A7 e a evolução da radiação directa durante a experiência.



**Figura 1.17:** Exemplo da ciclagem térmica e da radiação directa aplicada aos revestimentos nanolaminados de  $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (amostra Z6A7).



Cada amostra nanolaminada de (ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) foi submetida a 20 ciclos térmicos. Os ciclos têm a sequência seguinte: aquecimento de 600 a 1000°C; estágio na temperatura máxima durante 5 minutos; arrefecimento até 600°C.

### 6.5.3. Revestimentos de ZrO<sub>2</sub> dopados com Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e com Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Os revestimentos de ZrO<sub>2</sub> dopados com Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e com Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram depositados por pulverização catódica reactiva em magnetron utilizando uma fonte de DC (“DC reactive magnetron sputtering”). Foi utilizado um alvo de Zircónio puro (Ø 203 mm) dopado com pequenos discos de gadolínio ou/e de ítrio puros com Ø 6mm posicionados na zona de erosão do alvo. A deposição destes revestimentos tem como objectivo a estabilização das fases de alta temperatura da zirconia à temperatura ambiente. A dopagem com gadolínio é inovadora uma vez que até à data apenas foram efectuados estudos em cerâmicos volumétricos [107, 108].

Nas tabelas 1.9 e 1.10 apresentam-se os principais parâmetros da deposição dos diferentes revestimentos depositados.

**Tabela 1.9:** Parâmetros de deposição dos revestimentos de ZrO<sub>2</sub>Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositados por PVD

Parâmetros	Código da amostra							
	Gd#12	Gd#11	Gd#13	Gd#1	Gd#2	Gd#3	Gd#4	Gd#5
Nº de discos dopante de Gd	2	4	5	6	8	12	16	21
Voltagem (V)	264	278	278	270	268	266	260	260
Pressão de base (Pa)	>2×10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup>	2×10 <sup>-4</sup>	>5×10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-4</sup>	>2×10 <sup>-4</sup>	>2×10 <sup>-4</sup>
Fluxo de O <sub>2</sub> (sccm)	12	12	12	12	12	12	12	12
Fluxo de Ar (sccm)	100	100	100	100	100	100	100	100
Pressão de deposição (Pa)	6×10 <sup>-1</sup>	5.5×10 <sup>-1</sup>	6×10 <sup>-1</sup>	6×10 <sup>-1</sup>	6×10 <sup>-1</sup>	6×10 <sup>-1</sup>	6×10 <sup>-1</sup>	6×10 <sup>-1</sup>
% wt de Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.9	8.2	10.0	16.3	20.0	27.9	34.2	38.4
Espessura* (µm)	3.80	1.22	2.40	2.62	2.60	2.85	2.86	2.92
Tempo de deposição (s)	25980	7200	16800	18000	18000	18000	18000	18000

\* Medida por SEM

A variação da concentração de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conseguiu-se colocando diferentes quantidades de Gd e de Y na zona de erosão do alvo.

**Tabela 1.10:** Parâmetros de deposição dos revestimentos de  $ZrO_2Y_2O_3Gd_2O_3$  depositados por PVD

Parâmetros	Código da amostra				
	Gd#6	Gd#7	Gd#8	Gd#9	Gd#10
Nº de discos dopante de Y+Gd	4+4	8+4	8+8	8+6	8+4
Voltagem (V)	286	278	270	274	280
Pressão de base (Pa)	$<10^{-4}$	$<2 \times 10^{-4}$	$>2 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-44}$	$<2 \times 10^{-4}$
Fluxo de $O_2$ (sccm)	12	12	12	12	12
Fluxo de Ar (sccm)	100	100	100	100	100
Pressão de $O_2$ (Pa)	$\leq 2 \times 10^{-1}$	$\leq 2 \times 10^{-1}$	$\leq 2 \times 10^{-1}$	$\leq 2 \times 10^{-1}$	$\leq 2 \times 10^{-1}$
Pressão de Ar (Pa)	$5 \times 10^{-1}$	$5 \times 10^{-1}$	$5 \times 10^{-1}$	$510^{-1}$	$5 \times 10^{-1}$
Pressão de deposição (Pa)	$6 \times 10^{-1}$	$6 \times 10^{-1}$	$6 \times 10^{-1}$	$6 \times 10^{-1}$	$6 \times 10^{-1}$
% wt de $Y_2O_3$	5.1	8.0	9.7	7.3	3.8
% wt de $Gd_2O_3$	12.3	11.4	20.3	12.2	20.1
Espessura* ( $\mu m$ )	2.75	2.6	2.44	2.59	2.80
Tempo de deposição (s)	18000	18000	18000	18000	18000

\* Medida por MEV

Os substratos utilizados neste estudo foram o aço inox AISI 316L, o vidro e o Inconel 738LC. Todos os substratos metálicos foram sucessivamente polidos com lixas de SiC de granulometria decrescente e por fim com uma suspensão de partículas de diamante (com diâmetro até 1 micrómetro). Todos os substratos foram devidamente limpos num banho de acetona com ultra-sons antes de cada deposição.

Tanto os substratos como o alvo foram limpos numa atmosfera de Árgon a  $5 \times 10^{-1}$  Pa durante 10 minutos com um plasma gerado por radiofrequência (RF) a 100 W.

A distância utilizada entre o substrato e o alvo foi constante e igual a 60 mm para todos revestimentos produzidos. Utilizou-se uma polarização negativa (bias) para os substratos de -50V DC e uma densidade de corrente para a deposição de  $6,20 \times 10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup>. Todos os revestimentos foram depositados a uma temperatura dos substratos de 250 °C.

## 7. Referências

- [1] J.B. Wachtman and R.A. Haber, Ceramic Films and Coatings (1993), New Jersey, USA: Noyes Publications.
- [2] Kyongjun A, Kakkavery SR, Rollie ED, Semiatin SL., J. Am. Ceram. Soc. 82 (1999) 399.
- [3] Teixeira V, Andritschky M, Fischer W, Buchkremer HP, Stoever D., Surf. Coat. Tech.; 120/121 (1999) 103.
- [4] Cao GZ, Brinkmam HW, Meijerink J, De Vries KJ, Burggraaf A., J. Am. Ceram. Soc. 76L (1993) 2201.
- [5] Sikola T, Spousta J, Dittrichova L, Benes I., Nucl. Instrum. Methods Phys. B, 1(4) (1999) 673.
- [6] Jeanine T. DeMasi-Marcin, Dinesh K. Gupta, Surf. Coat. Technol. 68/69 (1994) 1.
- [7] G. Johner, K.K. Schweitzer, J. Vac. Sci. Technol., A 3(6) (1985) 2516.
- [8] P. Schmidt-Zhang, K.-P. Sandow, F. Adolf, W. Gfpel, U. Guth, Sens. Actuators B, Chem. 70(1–3) (2000) 25.
- [9] M. Ghanashyam Krishna, K. Narasimha Rao, S. Mohan, Thin Solid Films 193/194 (1990) 690.
- [10] An Kyongjun, Kakkavery S. Ravichandran, Rollie E. Dutton, S.L. Semiatin, J. Am. Ceram. Soc. 82-2 (1999) 399.
- [11] J.A. Thompson, T.W. Clyne, Acta Mater. 49 (2001) 1565.
- [12] B. Siebert, C. Funke, R. Vagen, D. Stfver, J. Mater. Process. Technol. 92/93 (1999) 217.
- [13] R. Stevens, Zirconia and Zirconia Ceramics, Magnésium Electron, Second edition, Publication n° 113, 1986.
- [14] Rointan F. Bunshah, Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, Second Edition, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, U.S.A., 1994.
- [15] M. Ohring, The Materials Science of Thin Films, Academic Press Inc., San Diego, 1992.
- [16] Teixeira V, Andritschky M., High-temp.–High-press. 25 (1993) 213.
- [17] Kih JS, Marzouk HA, Reucroft PJ., Thin Solid Films 254 (1995) 33.
- [18] Guinebretiere R, Soulestin B, Douger A., Thin Solid Films 319 (1998) 197.
- [19] Aita CR, Wiggins MD, Whig R, Scanlan CM., J. Appl. Phys. 79 (1996) 1176.

- [20] Ji Z, Haynes JA, Ferber MK, Rigsbee JM., Surf. Coat. Tech. 135 (2001) 109.
- [21] Scoott HG. J., Mater. Sci. 10 (1975) 15 227.
- [22] Gao P, Meng LJ, Dos Santos MP, Teixeira V, Andritschky M., Appl. Surf. Sci. 173 (2001) 84.
- [23] Teixeira V, Monteiro A, Duarte J, Portinha A., Vacuum 67 (2002) 477.
- [24] A. Portinha, V. Teixeira, J. Carneiro, S. N. Dub and R. Shmegeera, Rev. Adv. Mater. Sci. 5 (2003) 34-40.
- [25] C. R. Aita, Surf. Coat. Technol. 188/189 (2004) 179-185.
- [26] David R. Clarke, Simon R. Phillpot, Materials Today 8(6) (2005) 22-29.
- [27] F. L. Garcia, V. G. Resende, E. Grave, A. Peigney, A. Barnabé and C. Laurent, Materials Research Bulletin 44 (2009) 1301-1311.
- [28] T.Chandra, N.Wanderka, W.Reimers, M.Ionescu, Advanced Materials Research 89/91 (2009) 739-744.
- [29] A. Portinha, V. Teixeira, J. Carneiro, M.F. Costa, N.P. Barradas and A.D. Sequeira, Surf. Coat. Technol. 188/189 (2004) 107-115.
- [30] C. Pascual & P. Durán., J. Am. Ceram. Soc. 66 (1983) 23-27.
- [31] Yoldas BE., J. Mater. Sci. 21 (1986) 1080.
- [32] R. A. Miller, J. L. Smialek, R. G. Garlick, “Phase Stability in Plasma-Sprayed, Partially Stabilized Zirconia-Yttria”, in Science and Technology of Zirconia, Advances in Ceramics, Vol. 3, Ed. A. H. Heuer, 241-253, The American Ceramic Society, Westerville, OH (1981).
- [33] R. Vaßen, H. Kaßner, A. Stuke, F. Hauler, D. Hathiramani and D. Stöver, Surf. Coat. Technol. 202 (2008) 4432-4437.
- [34] D. Stöver, C. Funke, Journal of Materials Processing Technology 92/93 (1999) 195-202.
- [35] H. Canière, A. Willockx, E. Dick, M. De Paepe, Applied Thermal Engineering 26(16) (2006) 1780-1787.
- [36] After Schulz et al, “Increase in operational temperature of turbine components”, Aero. Sci. Techn. 7 (2003) 73-80.
- [37] R. Vassen, D. Stoever, “Functional Gradient Materials and Surface Layers Prepared by fine Particles Technology”, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, (2001) 199.
- [38] J. Bressers, S. Peteves, M. Steen, European Structural Integrity Society 26 (2000) 115-134.

- [39] G. W. Goward, Surf. Coat. Technol. 108/109 (1998) 73-79.
- [40] Sudhangshu Bose, High Temperature Coatings (2007) 155-232.
- [41] Noemi R. Rebollo, Olga Fabrichnaya, Carlos G. Levi, Z. Met.Kd. 94(3) (2003) 163.
- [42] S. Raghavan, H. Wang, W.D. Porter, R.B. Dinwiddie, M.J. Mayo, Acta Mater. 49 (2001) 169.
- [43] J.R. Nicholls, K.J. Lawson, A. Johnstone, D.S. Rickerby, Surf. Coat. Technol. 151/152 (2002) 383.
- [44] V. Teixeira, Surf. Coat. Technol. 146/147 (2001) 79.
- [45] A. Portinha, V. Teixeira, J. Carneiro, J. Martins, M.F. Costa, R. Vassend, D. Stoever, Surf. Coat. Technol. 195 (2005) 245 – 251.
- [46] V. Teixeira, M. Andritschky, W. Fischer, H.P. Buchkremer, D. Stoever, J. Mater. Process. Technol. 92/93 (1999) 209.
- [47] C. Funke, J.C. Mailand, B. Siebert, R. Vassen, D. Stover, Surf. Coat. Technol. 94/95 (1997) 106.
- [48] Lech Pawlowski, Didier Lombard, Pierre Fauchais, J. Vac. Sci. Technol. A 3(6) (1985) 2494.
- [49] C.J. Li, Y. He, A. Ohmuri, Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference, Nice, France, (1998) 717.
- [50] B. Siebert, C. Funke, R. Vahen, D. Stoever, J. Mater. Process. Technol. 92/93 (1999) 217.
- [51] R. Vassen, N. Czech, W. Malle´ner, W. Stamm, D. Stoever, Surf. Coat. Technol. 141 (2–3) (2001) 135.
- [52] M. Lugovy, V. Slyunyayev, V. Teixeira, Surf. Surf. Coat. Technol. 184 (2004) 331-337.
- [53] B.G. Mendis, B. Tryon, T.M. Pollock, K.J. Hemker, Surf. Coat. Technol. 201 (2006) 3918-3925.
- [54] M. F. Stroosnijder, R. Mévrel, M. J. Bennett, Materials at High Temperature 12(1) (1994) 53.
- [55] C. H. Lee, H. K. Kim, H. S. Choi, H. S. Ahn, Surf. Coat. Technol. 124 (2000) 1-12.
- [56] F.H. Stott and G.C. Wood, Materials Science and Engineering 87 (1987) 267-274.
- [57] W.J. Brindley and R.A. Miller, Surface and Coatings Technology 43/44 (1990) 446-457.
- [58] B. C. Wu, E Chang, D. Tu, S. L. Wang, Materials Science and Engineering A 111 (1989) 201.

- [59] A. Rabiei, A. G. Evans, *Acta Materialia* 48 (2000) 3963-3976.
- [60] T. Tomimatsu, S. Zhu, Y. Kagawa, *Acta Materialia* 51 (2003) 2397-2405.
- [61] J. Toscano, R. Vaßen, A. Gil, M. Subanovic, D. Naumenko, L. Singheiser, W.J. Quadackers, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 3906-3910.
- [62] C.H. Liebert, *Thin Solid Films* 53 (1978) 235-240.
- [63] C.H. Liebert, R.E. Jacobs, S. Stecura and C.R. Morse., NASA TM X-3410, 1976.
- [64] P. Vincenzini, *Industrial Ceramics* 10 (1990) 113.
- [65] Institute for Materials and Processes in Energy Systems (IWV), Research Centre Jülich, Germany, <http://www.fz-juelich.de>.
- [66] J. H. Zaat, *Ann. Rev. Mat. Sci.* 13 (1983) 9.
- [67] [www.sulzermetco.com](http://www.sulzermetco.com)
- [68] S. Kuroda, T.W. Clyne, *Thin Solid Films* 200 (1991) 49-66.
- [69] J.D. Lee, H.Y. Ra, K.T. Hong, S.K. Hur, *Surf. Coat. Technol.* 56 (1992) 27-37.
- [70] J.D. Lee, H.Y. Ra, K.T. Hong, S.K. Hur, *Surf. Coat. Technol.* 54/55 (1992) 64-69.
- [71] S. Beauvais, V. Guipont, F. Borit, M. Jeandin, M. Espanol, K.A. Khor, A. Robisson and R. Saenger, *Surf. Coat. Technol.* 183 (2004) 204-211.
- [72] K. Kobylanska-Szkaradek, *Lasers in Engineering* 12 (2002) 311-327.
- [73] K.C. Chang, W.J. Wei and C. Chen, *Surf. Coat. Technol.* 102 (1998) 197-204.
- [74] S. Ahmaniemi, P. Vuoristo and T. Mantyla, *Surf. Coat. Technol.* 151/152 (2002) 412-417.
- [75] K.T. Voisey and T.W. Clyne, *Surf. Coat. Technol.* 176 (2004) 296-306.
- [76] Z. Liu, *Applied Surface Science* 186 (2002) 135-139.
- [77] P.C. Tsai, H.L. Tsai and D.C. Tu, *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* 165 (1993) 167-173.
- [78] K.A. Khor and S. Jana, *Journal of Materials Processing Technology* 66 (1997) 4-8.
- [79] K.M. Jasim, R.D. Rawlings and D.R.F. West, *Journal of Materials Science* 25 (1990) 4943-4948.
- [80] S.O. Chwa and A. Ohmori, *Surf. Coat. Technol.* 148 (2001) 87-94.
- [81] B.T. Rao, H. Kumar and A.K. Nath, *Optics & Laser Technology* 37 (2005) 348-356.
- [82] Y. Fu, A.W. Batchelor, H. Xing and Y. Gu, *Wear* 210 (1997) 157-164.

- [83] S. Ahmaniemi, P. Vuoristo, T. Mantyla, F. Cernuschi and L. Lorenzoni, *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 2669-2679.
- [84] R.L. Jones, *Journal of Thermal Spray Technology* 6 (1997) 77-84.
- [85] C.R.C. Lima and R.E. Trevisan, *Journal of Thermal Spray Technology* 6 (1997) 199-204.
- [86] H.L. Tsai and P.C. Tsai, *Surf. Coat. Technol.* 71 (1995) 53-59.
- [87] P.C. Tsai, J.H. Lee and C.S. Hsu, *Surf. Coat. Technol.* 201(9-11) (2007) 5143-5147.
- [88] W.M. Steen, *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics* 5 (2003) S3-S7.
- [89] H.K. Pulker, "Coatings on Glass", Elsevier, New York, 1984.
- [90] Wilmert de Bosscher, Hugo Lievens, *Thin Solid Films* 351 (1999) 15-20.
- [91] Krishna Seshan, *Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques Principles, "Methods, Equipment and Applications" Second Edition*, Noyes Publications, New York, U.S.A, 2002.
- [92] Donald M. Mattox, *Handbook Of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing, "Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control"* Noyes Publications, New York, U.S.A, 1998.
- [93] S. O. Kasap, *Principles of Electronic Engineering Materials and Devices*, McGraw Hill, New York, 2002.
- [94] R. D. Arnell and P. J. Kelly, *Surf. Coat. Technol.* 112(1-3) (1999) 170-176.
- [95] J. Musil, J. Vlček, *Surf. Coat. Technol.* 112(1-3) (1999) 162-169.
- [96] P. J. Kelly, R. D. Arnell, *Vacuum* 56 (2000) 159-172.
- [97] E.M. John, "Physical Vapor Deposition on Thin Films", John Wiley & Sons Editions, New York, 2000.
- [98] Vasco Teixeira; "Estudo das tensões intrínsecas em filmes finos de molibdénio preparados por Pulverização Catódica em Magnetron em Corrente Contínua"; Provas de Aptidão Pedagógica e Capacidade científica, Universidade do Minho; Janeiro de 1993.
- [99] John A. Thornton, Coating deposition by Sputtering, in *Deposition technologies for films and coatings*, 171-237, Noyes Publications, New Jersey, USA, 1982.
- [100] Penfold, A. S., "Magnetron Sputtering," *Handbook of Thin Film Process Technology*, (D. B. Glocker and S. I. Shah, eds.), Sec. A3.2, Institute of Physics Publishing (1995).
- [101] Vasco Teixeira; "Desempenho de Revestimentos Duplos de Barreira Térmica Preparados por Técnicas de Pulverização Catódica e Projecção Plasma"; Tese de Doutoramento, Universidade do Minho; Outubro de 1997.

- [102] G. L. Weissler and R. W. Carlson, *Methods of Experimental Physics*, “Vacuum Physics and Technology”, Academic press, 1979.
- [103] Thornton J. A., *Annu. Rev. Mater. Sci.* 7 (1977) 239.
- [104] D. W. Hoffman, J. A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol.* 20 (1982)355.
- [105] Thornton J. A., *J. Vac. Sci Technol.* 11 (1974) 666.
- [106] A. G. Dirks, H. J. Leamy, *Thin Solid Films* 47 (1977) 219.
- [107] N.R. Rebollo, A.S. Gandhi, C.G. Levi, in: E. Opila, P. Hou, T. Maruyama, B. Pieraggi, M. Mc Nallon, D. Shifler, E. Wuchina (Eds.), *High Temperature Corrosion and Materials Chemistry IV*, Electrochemical Society Proceedings, vol. PV-2003-16, p. 431.
- [108] Noemí R. Rebollo, Olga Fabrichnaya, Carlos G. Levi, *Zeitschrift für Metallkunde*, 94(3) (2003) 163-170.



## CAPITULO II

### ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

#### 1. Introdução

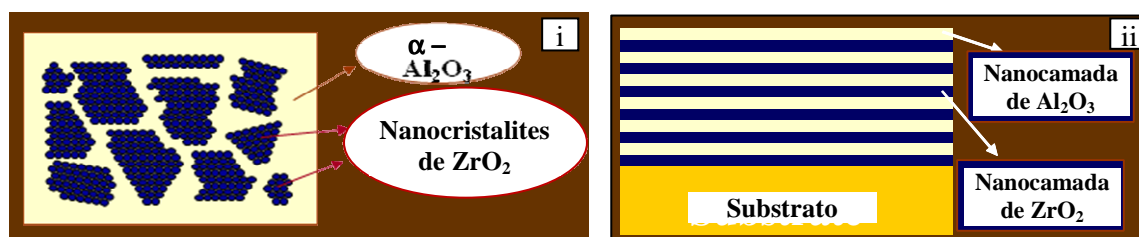
A zirconia é um material cerâmico extremamente importante do ponto de vista da aplicação industrial quando são mantidas à temperatura ambiente as fases estáveis a elevada temperatura especialmente a fase tetragonal.

A zirconia estabiliza em três fases cristalina características dependendo da temperatura e pressão de processamento. À temperatura ambiente é estável a fase monoclinica, a fase tetragonal é estável na gama de temperaturas entre 1170°C a 2370 °C e a fase cúbica é estável entre os 2370 °C e 2680 °C [2-6]. Em serviço, os ciclos térmicos a que os componentes revestidos estão sujeitos origina alterações estruturais. A transformação da fase tetragonal para monoclinica é acompanhada pelo aumento de volume de cerca de 3 a 5% o que gera fissuras e pode originar a falha completa dos revestimentos. Neste sentido, torna-se necessário a produção de revestimentos de zirconia cuja estrutura cristalina estável a elevadas temperaturas (fase tetragonal e cúbica) se mantenha à temperatura ambiente.

A estabilização das fases tetragonal e cúbica pode ser conseguida pela dopagem com  $Y_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CeO_2$  e alguns óxidos pentavalentes, entre outros. Um outro processo de estabilização é o controlo do tamanho de grão das fases de elevada temperatura: os pequenos cristais da fase tetragonal (menores que 6 nm) possuem menor energia livre que os da fase monoclinica e logo são estáveis à temperatura ambiente. Este tamanho de grão pode ser obtido quando embebido por exemplo numa matriz amorfa de  $Al_2O_3$  ou produzindo-se revestimentos nanolaminados de alumina e zirconia ou zirconia e titânia [2-9], como se apresenta no esquema da figura 2.1.

Neste trabalho depositaram-se revestimentos de barreira térmica por projecção plasma utilizando-se zirconia parcialmente estabilizada com ítria ( $ZrO_2 - 8 \text{ wt.}\% Y_2O_3$ ). Utilizando pulverização catódica em magnetron produziram-se revestimentos de zirconia estabilizada com i) óxido de ítrio ( $ZrO_2Y_2O_3$ ), ii) óxido de alumínio ( $ZrO_2Al_2O_3$ ), iii) óxido

de ítrio e óxido de alumínio ( $ZrO_2Al_2O_3Y_2O_3$ ) e iv) óxido de gadolínio ( $ZrO_2Gd_2O_3$ ) e ainda revestimentos nanolaminados de zircônia e óxido de alumínio ( $ZrO_2/Al_2O_3$ ).



**Figura 2.1:** Representação esquemática de duas estruturas possíveis para manter à temperatura ambiente a fase tetragonal da zircônia: (i) embecendo nanocristalites de zircônia numa matriz amorfa de alumina; (ii) produzindo revestimentos com uma estrutura nanolaminada de zircônia e alumina.

Neste capítulo são apresentados os resultados referentes à caracterização estrutural dos diversos revestimentos produzidos. Apresenta-se ainda a discussão detalhada das diferentes formas de estabilização das fases tetragonal e cúbica à temperatura ambiente.

Como referido no capítulo anterior, a caracterização estrutural foi conseguida pela utilização das técnicas de difracção de raios-X e espectroscopia Raman. A análise de difracção de raios-X permitiu a determinação da estrutura cristalina, a determinação do tamanho de grão e o estudo das tensões residuais (discutida em pormenor no capítulo V).

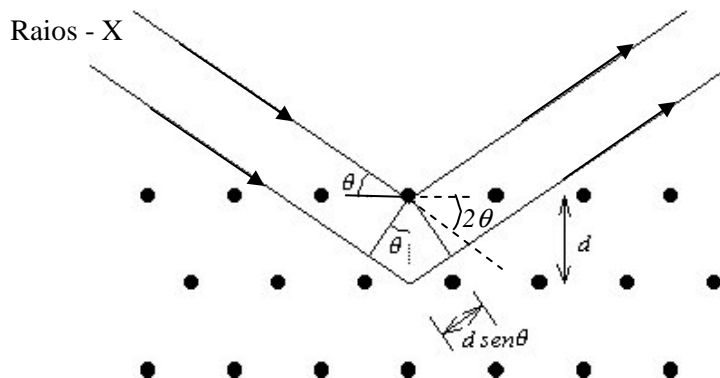
## 2. Técnicas de análise utilizadas na caracterização estrutural e cristalográfica

### 2.1. Difracção de Raios-X

Quando uma substância cristalina é irradiada por um feixe de raios X que incide com um determinado ângulo ( $\theta$ ), os diferentes planos ou camadas de átomos dos cristais reflectem parte da radiação. O ângulo com que o feixe é reflectido é igual ao ângulo de incidência. As ondas reflectidas pelos diferentes planos cristalinos estão em fase quando a intensidade da radiação reflectida é máxima. Para tal é necessário que se verifique uma determinada relação entre o comprimento de onda da radiação, a distância entre os planos dos cristais (*distância interplanar*) de índices de Miller ( $hkl$ ) e o ângulo de incidência. A relação denomina-se por *Lei de Bragg* [10] de acordo com a equação 2.1.

$$n\lambda = 2d_{(hkl)}\text{sen}(\theta) \quad (2.1)$$

em que  $n$  é um número inteiro (ordem de refração),  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação,  $d_{(hkl)}$  a distância entre planos dos cristais e  $\theta$  é o ângulo entre o vector do feixe incidente e o plano de Bragg responsável pela difracção como exemplifica a figura 2.2.



**Figura 2.2:** Esquemática da geometria de difracção de raios x.

Portanto, quando se submete uma amostra cristalina a raios X com um determinado comprimento de onda específico é possível obter um espectro com a intensidade da radiação difractada em função do ângulo de incidência do feixe. Pela análise do ângulo ao qual a difracção é máxima é possível determinar a(s) distância(s) interplanare(s) das fases cristalinas que constituem o material em estudo. Em virtude de os cristais que constituem os diferentes minerais apresentarem diferentes distâncias interplanares, é possível com esse registo identificar os minerais presentes nas amostras por comparação com as tabelas JCPDS de referência [11].

A partir dos difractogramas de raios-X é ainda possível determinar o tamanho de grão pela utilização fórmula de Scherrer [10] dada pela equação 2.2 em que se utiliza a largura à meia altura do pico de difracção mais intenso.

$$D = \frac{0.9 \times \lambda}{\beta \times \cos(\theta)} \quad (2.2)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X-rays,  $\theta$  é o angulo de Bragg e the  $\beta$  é a largura do pico a meia altura.

Os picos de difracção foram modelados com uma função Pseudo-Voigtiana e determinado para cada pico estudado a componente Gaussiana e a Lorentziana que representam respectivamente o tamanho de grão e as microdeformações da rede cristalina [12].

Para a análise de difracção de raios-X utilizou-se o difractor Philips PW-170 operando com uma radiação de  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  (40KV, 30 mA) com comprimento de onda de 1,54056 Å ( $\text{CuK}_{\alpha 2}$  com comprimento de onda de 1,54439 Å;  $(K_{\alpha 2}/K_{\alpha 1})=0,5$ ), variando  $2\theta$  entre 20° e 80° com intervalos de 0.02°.

## 2.2. Espectroscopia Raman

O efeito Raman consiste numa variação no comprimento de onda que é espalhado por moléculas. Quando um feixe de luz monocromática incide num dado material, cujas dimensões são menores que o comprimento de onda da luz incidente, ocorre o fenómeno do espalhamento.

A maior parte da luz espalhada apresenta o mesmo comprimento de onda da luz incidente e este espalhamento é conhecido como espalhamento de *Rayleigh*. Uma pequena fracção desta luz espalhada, no entanto, apresenta um comprimento de onda diferente do da luz incidente, e a sua existência constitui o efeito Raman. A proporção de fótons espalhados inelasticamente em relação aos espalhados elasticamente é da ordem de 1 em 107, tornando a sua detecção problemática em algumas situações. A análise de adsorbatos só se tornou possível com a descoberta de um efeito de aumento gigantesco na intensidade deste espalhamento quando estes adsorbatos se encontrassem quimicamente ligados à superfície de alguns metais. Este efeito é utilizado hoje na técnica de Espectroscopia Raman Aumentada pela Superfície (SERS – *Surface Enhanced Raman Spectroscopy*). O efeito SERS é fortemente dependente da proximidade entre substrato e adsorbato e esta relação pode ser utilizada para a determinação do posicionamento molecular. [13]

Os espectros obtidos por Espectroscopia Raman para os revestimentos de  $\text{ZrO}_2$  apresentam bandas características. Para a fase tetragonal existem 6 modos de vibração Raman activos de primeira ordem associados às vibrações  $3E_g$ ,  $2B_{1g}$  e  $A_{1g}$  e segundo a teoria de grupo prevê-se que estejam aproximadamente nas posições 151, 262, 321, 468, 612 e 640  $\text{cm}^{-1}$  [13]. Contudo, a principal banda Raman de fase tetragonal da zirconia encontra-se a 260 e 640  $\text{cm}^{-1}$  e está relacionada com os modos de alongamento de  $\text{Zr-O}_{II}$  e  $\text{Zr-O}_I$ , respectivamente.

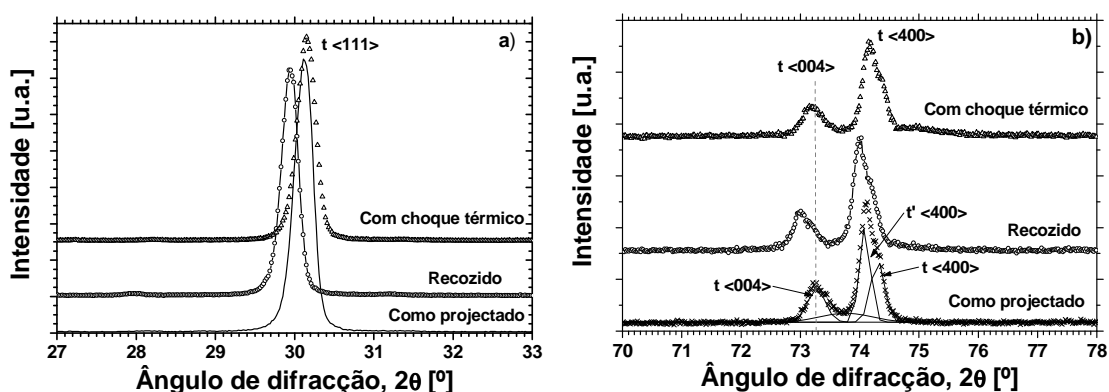
As medidas de Raman apresentadas neste trabalho foram efectuadas com um equipamento de espectroscopia Raman equipado com uma linha de laser de HeNe com 633 nm de comprimento de onda e 1 mW de potência (para os revestimentos produzidos por projecção plasma). Para o caso dos revestimentos produzidos por pulverização catódica em

magnetão utilizou-se um equipamento com uma linha de laser de Ar (“Coherent Innova 90”) com 488 nm de comprimento de onda e 20 mW de potência na superfície com um espectrómetro equipado com um monocromador triplo e um detector CCD (Jobin-Yvon T64000) e um microscópio (Olympus BHSM).

### 3. Análise estrutural e transformação de fase

#### 3.1. Revestimentos espessos de $ZrO_2$ -8wt.% $Y_2O_3$ depositados por projecção plasma atmosférico

A análise estrutural foi executada para determinar a estrutura cristalina de todos os revestimentos e determinar o volume de modificação de fase. A figura 2.3 mostra alguns difractogramas de XRD típicos (a baixos e elevados ângulos) para os revestimentos de  $ZrO_2$ -8 wt%  $Y_2O_3$  projectados atmosféricamente na condição: como depositado, com recozimento e sujeitos a ciclo térmico.



**Figura 2.3:** Espectro de raios-X dos revestimentos de  $ZrO_2$ -8 wt%  $Y_2O_3$  depositados por projecção plasma atmosférico para as diferentes condições: (a) Baixos ângulos e (b) Altos ângulos.

Todos os revestimentos como depositados apresentam uma estrutura policristalina tetragonal onde o principal pico de difracção corresponde aos planos de difracção com índices de Miller (hkl) t(111). Depois do recozimento e choque térmico observou-se uma pequena quantidade (menos que 1-2%) de fase monoclinica para algumas amostras testadas. Este fenómeno possivelmente ocorre devido à segregação de pequenas partículas que não foram fundidas durante a projecção e que apresentam composição química heterogénea. A fracção volúmica de fase monoclinica foi estimada utilizando a equação (2.3) que relaciona a intensidade dos picos de difracção (i.e. I representa a intensidade difractada para os planos da rede cristalina difractados):

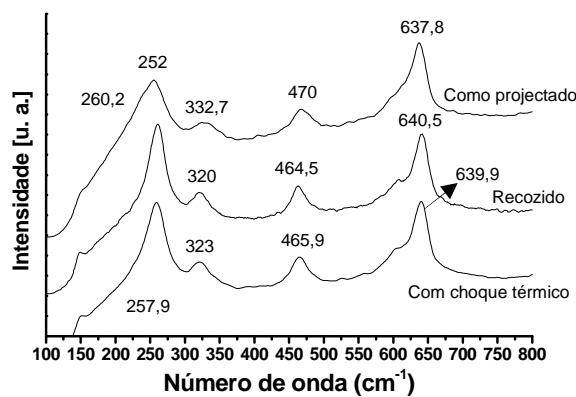
$$\%m = \frac{I_{m(\bar{1}11)} + I_{m(111)}}{I_{m(\bar{1}11)} + I_{m(111)} + I_{t(111)}} \quad (2.3)$$

Os principais picos de difracção da fase monoclnica correspondem aos planos  $m(111)$  e  $m(-111)$ , mesmo com a ampliao usada nos grficos estes picos no sso visveis. Na figura 2.4(b), sso mostradas as fases tetragonais de alta temperatura que sso bem identificadas como picos dos planos com ndices de Miller  $t(004)$  e  $t(400)$ . Depois dos recozimentos e choques trmicos, no foi detectada nenhuma alterao estrutural o que significa que os revestimentos apresentam boa estabilidade estrutural mesmo aps exposio a ciclos trmicos a alta temperatura (1000 e 1100°C).

Da anlise da figura 2.3 ainda possvel observar uma pequena variao na posio do pico de XRD para as amostras tratadas termicamente, que pode ser explicada pelas alteraes nas tenses trmicas devido aos tratamentos trmicos.

Utilizando uma funo Pseudo-Voigtiana, foram localizados os principais picos e determinou-se para cada um, as componentes Gaussiana e Lorentziana que representam a micro-tensoo e tamanho de rso, respectivamente [12,14]. O tamanho de rso foi determinado usando a equao de Scherrer (2.2). Observou-se um aumento no tamanho do rso aps o tratamento trmico. Estes valores sso de 30 a 35 nm para os revestimentos como depositados, 68 nm para os revestimentos com recozimento e 60 nm para as amostras sujeitas a ciclo trmico.

Na figura 2.4 apresentam-se os espectros de micro-Raman da camada cermica superior dos TBCs estudados onde a banda Raman tpica para a fase tetragonal dos revestimentos de zirconia estabilizada (146, 260, 320, 470, 612, 640  $\text{cm}^{-1}$ ) est presente.



**Figura 2.4:** Espectros de Raman dos revestimentos de  $\text{ZrO}_2$ -8 wt%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  depositados por projecção plasma atmosférico para as diferentes condições (como projectado, recozidos e com choque térmico).

Nenhuma fase monoclinica foi observada o que confirma os resultados obtidos por XRD, não sendo também observada nenhuma mudança após o tratamento térmico em termos de alteração de fase.

A principal banda Raman de fase tetragonal da zirconia encontra-se a 260 e 640  $\text{cm}^{-1}$  e está relacionada com os modos de alongamento de  $\text{Zr-O}_{\text{II}}$  e  $\text{Zr-O}_{\text{I}}$ , respectivamente. Considerando a banda Raman a aproximadamente 640  $\text{cm}^{-1}$ , são observadas algumas variações devido à presença de estados de tensão em planos diferentes.

### 3.1.1. Alterações estruturais após tratamento laser da superfície dos TBC's

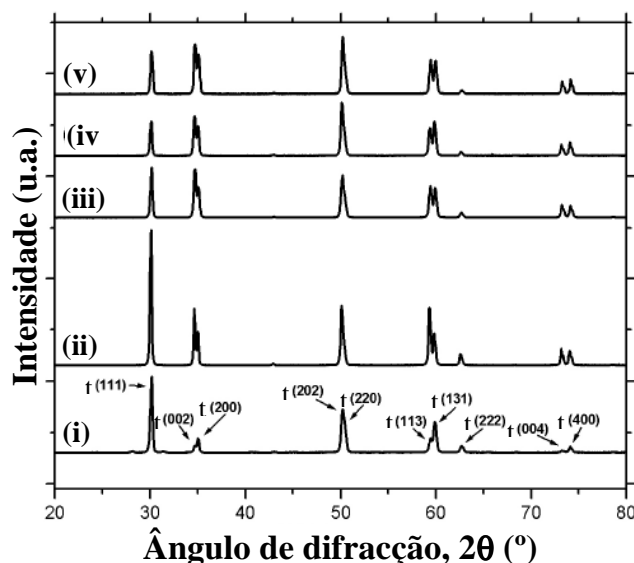
Como é sabido a densificação da superfície dos revestimentos de barreira térmica tem como objectivo efectuar a selagem da porosidade aberta à superfície através da refusão das camadas superficiais e posterior recristalização rápida. Desta forma pretende-se minimizar/reduzir a difusão do oxigénio e dos contaminantes dos combustíveis para a interface com o revestimento metálico intermédio reduzindo a sua oxidação e crescimento do óxido crescido a alta temperatura (TGO), bem como a sua corrosão e diminuir também a possível destabilização da zirconia por parte dos contaminantes dos combustíveis. Desta forma pode-se aumentar a vida útil dos revestimentos e consequentemente a dos componentes revestidos.

Com a refusão da superfície dos revestimentos e de acordo com o difractograma apresentado na figura 2 do capítulo I a zirconia parcialmente estabilizada com ítria começa por formar a fase cúbica, contudo e devido ao arrefecimento rápido, recristaliza na fase tetragonal martensítica ou (não transformável) [15]. A figura 2.5 mostra os diferentes difractogramas de XRD no intervalo  $2\theta$  (20-80°) onde as fases da zirconia se detectam com maior intensidade, para os revestimentos de  $\text{ZrO}_2$ -8 wt%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  depositados por projecção plasma atmosférico com porosidade constante ao longo da secção, após a deposição e após a densificação da superfície por laser onde se varia a velocidade de varrimento.

Da análise da figura 2.5 verifica-se que a superfície densificada dos revestimentos CD-V e CD-VII apresenta uma estrutura cristalina do tipo tetragonal não transformável com o principal pico de difracção para os planos (111), por outro lado para as amostras CD-X e CD-XII o principal pico difractado é para a orientação planar (202).

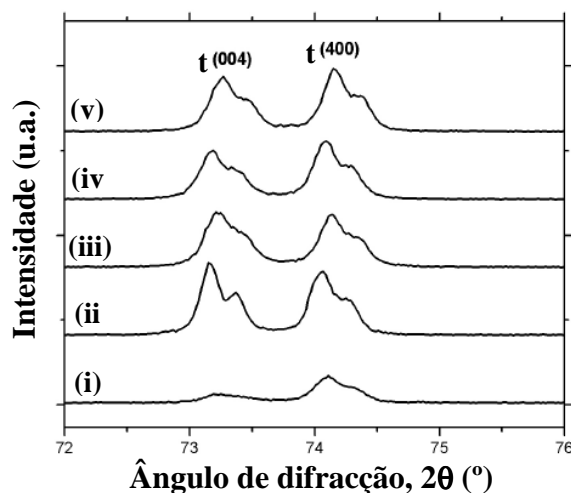
Para todas as amostras estudadas apenas se detecta a fase tetragonal não transformável após a densificação superficial por laser. Tal pode ser explicado pela homogeneização química provocada pela refusão e mistura de algumas partículas residuais

mal fundidas aquando da projecção e que se segregaram nos revestimentos apenas tratados termicamente mas não são refundidos como explicado no ponto 3.1 deste capítulo.



**Figura 2.5:** Difractogramas de XRD para os revestimentos de  $ZrO_2$ -8 wt%  $Y_2O_3$  depositados por projecção plasma atmosférico: (i) após a deposição para uma porosidade constante ao longo da secção; (ii) amostra CD-V; (iii) amostra CD-VII; (iv) amostra CD-X e (v) amostra CD-XII após a densificação superficial por laser onde se variou a velocidade de varrimento.

Na figura 2.6 apresenta-se os diferentes difractogramas de XRD no intervalo  $2\theta$  (72-76°) onde se verifica que os parâmetros de rede da fase tetragonal não transformável não variam mais do que 0,2% após a densificação da superfície com laser.



**Figura 2.6:** Difractogramas de XRD para o intervalo  $2\theta$  (72-76°) dos revestimentos de  $ZrO_2$ -8 wt%  $Y_2O_3$  depositados por projecção plasma atmosférico: (i) após a deposição para uma porosidade constante ao longo da secção; (ii) amostra CD-V; (iii) amostra CD-VII; (iv) amostra CD-X e (v) amostra CD-XII após a densificação superficial por laser onde se variou a velocidade de varrimento.



Após a densificação por laser a intensidade dos picos para os planos (002), (113) e (004) da rede cristalina da fase tetragonal não transformável sofre um aumento considerável para todas as condições de densificação. Contudo, para a amostra CD-V (5000 mm/min), verifica-se um drástico crescimento da difracção para os planos (111) em comparação com as amostras após deposição enquanto que para as restantes condições de densificação é observado um decréscimo da intensidade difractada segundo esta direcção de planos cristalográficos. Estas diferenças na orientação cristalográfica preferencial estão relacionadas com as diferentes quantidades de radiação fornecidas durante os tratamentos e com as diferentes taxas de arrefecimento que promovem recristalizações diferentes.

Foram também calculados o tamanho de grão e as micro-deformações da rede cristalina e como seria espectável a amostra CD-V apresenta um tamanho de grão bastante superior. Como se pode verificar na tabela 2.1 o tamanho de grão diminui para as restantes amostras no sentido em que se diminui a densidade de energia do tratamento. Estas amostras valores de tamanho de grão menores do que os obtidos para os revestimentos como depositados. O comportamento das micro deformações apresenta um estado inverso, contudo e para todas as condições de tratamento são inferiores às dos revestimentos após a deposição. Este comportamento pode ser justificado pelos fenómenos envolvidos na deposição e solidificação das partículas cerâmicas durante o crescimento dos revestimentos depositados por projecção plasma atmosférico.

**Tabela 2.1:** Parâmetros utilizados e condições resultantes.

Parâmetro	Código das amostras				
	Como Dep.	CD-V	CD-VII	CD-X	CD-XII
Densidade de energia (J/mm <sup>2</sup> )	-----	14.0	10.0	7.0	5.8
Tamanho de grão (nm)	30-35	52	32	30	26
Micro deformação ( $\times 10^{-3}$ )	4.05	2.99	3.65	3.68	3.98

## 3.2. Revestimentos finos depositados por PVD

### 3.2.1 Mecanismos de estabilização da zirconia

Neste ponto faz-se uma breve descrição dos mecanismos de estabilização da ZrO<sub>2</sub>, que envolvem principalmente a adição de diferentes concentrações de, mas não exclusivamente, óxidos trivalentes, a mistura das cristalites de zirconia numa matriz amorfa de outro óxido como a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ou através da diminuição do tamanho de grão da ZrO<sub>2</sub>. Na estabilização das duas fases de alta temperatura, devem ser consideradas a

termodinâmica como a cinética da transformação das fases. A estabilidade termodinâmica de cada fase é descrita em termos de energia livre de Gibbs, que por sua vez é dependente da composição, temperatura e pressão de processamento. No entanto, existe um elemento da cinética, que actua em conjunto com a diferença de energia termodinâmica entre as fases, ou seja, a energia de activação necessária para a transformação de fase. Isto permite a estabilização das fases metaestáveis, tanto a tetragonal como a cúbica, mesmo a baixas temperaturas.

O método mais comum para estabilizar a zirconia, até à data tem sido a adição de dopantes capazes de criar lacunas de oxigénio necessárias para anular a formação da fase tetragonal após o arrefecimento. O grau de estabilização é influenciado pela concentração de dopante [16,17]. Para o ítrio, o dopante mais utilizado, é necessária uma lacuna para cada dois iões de ítrio. A quantidade de dopante necessária para a estabilização é bastante substancial (uma %mol não inferior a 8 de  $Y_2O_3$  é necessária para alcançar a estabilização total da zirconia [2]). Fabris et al. [18] mostraram que a estabilização da zirconia pode, em teoria, ser alcançada por dopagem dos cristais de zirconia apenas com lacunas de oxigénio, o que suporta a teoria de que as propriedades electrónicas e estruturais da zirconia estabilizada são controladas pela desordem estrutural em torno das lacunas de oxigénio, ao invés vez da adição de catiões dopantes.

A transformação da t-ZrO<sub>2</sub> para a m-ZrO<sub>2</sub> pode ser anulada pela adição de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO e CeO<sub>2</sub>. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pois, formam uma solução sólida com a zirconia e alteram os limites das modificações de fase.

Nem todos os elementos que podem ser utilizados para estabilizar a zirconia formam uma solução sólida. A alumina, por exemplo, não é solúvel na zirconia, pelo que ocorre outro mecanismo de estabilização baseado no esforço de estrangulamento [19]. Uma vez que o módulo de elasticidade da alumina é quase o dobro do da zirconia, a mistura de zirconia com alumina provoca o reforço estrutural de tal forma que os cristais de zirconia ficam aprisionados numa matriz rígida de alumina [20,21].

Finalmente, o outro mecanismo de estabilização da zirconia consiste na redução do tamanho do grão da zirconia para o ponto onde a fase tetragonal é favorecido. Isto é conseguido através da produção de revestimentos nanolaminados alternando nanocamadas de zirconia policristalina e alumina amorfa [9,22]. Neste caso, a estabilização da fase tetragonal é uma função do tamanho das cristalites. Aita et al. [22] derivaram uma expressão para o raio crítico (RC) das cristalites a partir do qual ocorre a transformação espontânea da fase tetragonal para a monoclinica. Com essa expressão previram que a

estrutura nanolaminada deve ter uma espessura de menos de 6nm e o raio crítico varia com a temperatura de deposição.

### 3.2.2. Mecanismo de estabilização por reforço estrutural

É estado da arte que a alumina não forma solução sólida com a zirconia e de acordo com Lange [21] altera a estabilidade da zirconia com base no esforço de constrangimento. A teoria de Lange mostra que a estabilidade estrutural da zirconia tetragonal depende essencialmente do tamanho do núcleo crítico que fica restringido por uma matriz com um módulo de elasticidade superior ao da ZrO<sub>2</sub> (este é o caso da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que tem um módulo de elasticidade de 400 GPa, aproximadamente o dobro do da zirconia) [2,20,21].

As excelentes propriedades mecânicas da zirconia parcialmente estabilizada, tais como a boa tenacidade estão associadas à transformação martensítica  $t \Rightarrow m$  que aumenta a sua resistência mecânica por dois mecanismos distintos. De facto, em cerâmica, a compressão superficial é conseguida através da transformação de fase à superfície acompanhada por um aumento de volume. A fase tetragonal estável da zirconia é obtida quando a espessura de cada camada de zirconia é menor que o raio para o qual uma cristalite hemisférica de zirconia tetragonal isenta de deformação e de tensões se transforma espontaneamente em monoclinica para uma dada temperatura de crescimento [22,23].

Como já foi referido, para a zirconia estabilizada, uma transformação de volume induzida ( $V_f$ ) a partir da transformação da fase tetragonal metaestável para a fase monoclinica mais estável, é acompanhada por um aumento de volume de  $\Delta V = 0,04$ . Este aumento de volume introduz tensões de compressão de magnitude  $\sigma_s = (\Delta V \times V_f \times E) / (3 \times (1 - \nu))$ , onde  $V_f$  = fracção de volume da fase transformada,  $E$  = módulo de elasticidade,  $\nu$  = coeficiente de poisson).

Para a zirconia tetragonal metaestável dispersa numa matriz resistente de alumina, o efeito de reforço para a zona de compressão é calculada como:  $K_s = \alpha \times \sigma_s \times \sqrt{d}$ . Se  $\alpha = 1$  e  $V_f = 0,2$  e  $d = 10^{-5}$  m (profundidade a partir da superfície),  $K_s \approx 2$  MPa $\sqrt{m}$ .

Mesmo usando uma abordagem muito simples, estes valores estimados estão de acordo com os experimentais encontrados na literatura.

A estabilização observada para os revestimentos nanolaminados de ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produzidos para este trabalho com espessuras de nanocamadas de 3/3.5 nm, 6/7 nm e 12/14

nm, estão em boa concordância com Aita et al. [22], que deriva, segundo uma análise termodinâmica, uma expressão para o raio crítico,  $R_c$ , em que a transformação de fase tetragonal para monoclinica ocorre:

$$R_c = 3,9 \times [1 - (T / 1448)]^{-1} \quad nm \quad (2.4)$$

onde T é a temperatura de deposição em (°K). Para a temperatura de crescimento utilizada nas deposições deste trabalho e utilizando a equação (2.4) foi possível determinar um raio crítico de 6,3 nm.

De facto, para amostras onde a espessura da nanocamada de  $ZrO_2$  é de 12 nm, aparecem alguns grãos da fase monoclinica misturados com a maioria do material que está na fase tetragonal como se mostra mais adiante neste capítulo.

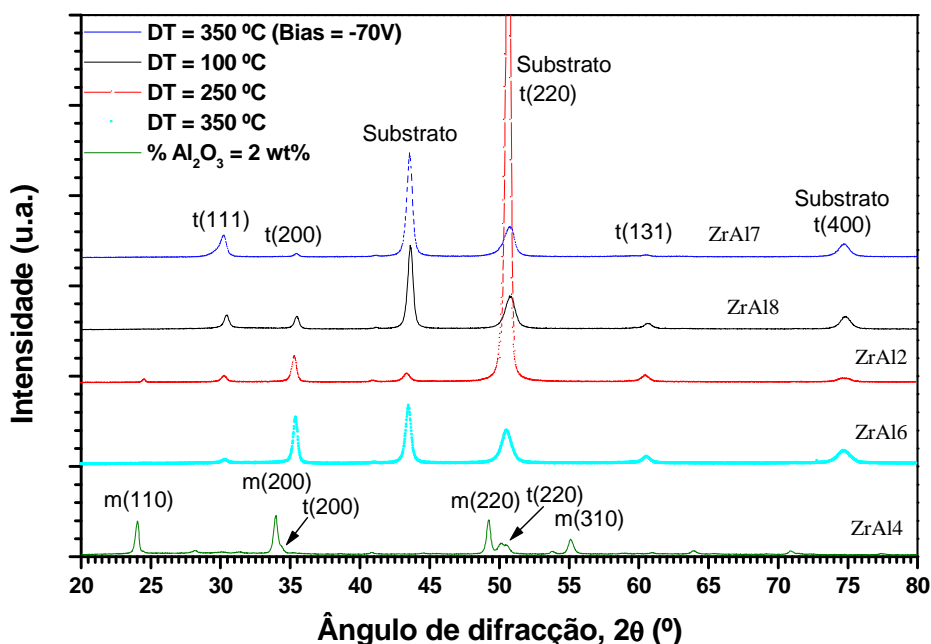
### **3.2.3. Revestimentos nanoestruturados de $ZrO_2$ dopados com $Al_2O_3$ e com $Al_2O_3$ - $Y_2O_3$ depositados por PVD**

A  $ZrO_2$  é um material interessante e tem muitas aplicações tanto científicas como tecnológicas, no entanto, para aplicações de alta temperatura, é necessário suprimir a transformação tetragonal para a monoclinica e obter à temperatura ambiente as fases de alta temperatura. Essa transformação pode ser suprimida por adição de óxidos trivalentes à zirconia tais como:  $Y_2O_3$ ,  $CeO_2$ ,  $Al_2O_3$  e  $Gd_2O_3$  ou mantendo o tamanho de grão de abaixo de uma determinada dimensão crítica (30nm) [24,25] constrangido no interior de uma matriz amorfa como no caso deste trabalho a  $Al_2O_3$ .

Nesta secção apresentam-se o resultados obtidos referentes aos revestimentos de  $ZrO_2$  dopados com  $Al_2O_3$  e com  $Al_2O_3$ - $Y_2O_3$  depositados por pulverização catódica em magnetron. Nas figuras 2.7 e 2.8 apresentam-se os difractogramas obtidos para os revestimentos nanoestruturados de  $ZrO_2Al_2O_3$  e  $ZrO_2Al_2O_3Y_2O_3$ , respectivamente.

A figura 2.7 apresenta os difractogramas de XRD para os revestimentos nanoestruturados de  $ZrO_2Al_2O_3$  depositados por pulverização catódica, com concentrações de alumina diferentes, mas essencialmente temperaturas de deposição e polarização dos substratos diferentes. Todos os revestimentos possuem estrutura cristalina tetragonal, porém para o revestimento com apenas 1,7% Wt de  $Al_2O_3$  a principal fase presente é a monoclinica com direcção preferencial de crescimento (200). Foram produzidos outros revestimentos variando a concentração de alumina aumentando a potência RF aplicada a

este alvo e verifica-se que o limite de concentração de %WtAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para estabilizar a ZrO<sub>2</sub> se situa entre os 2 e 5%.



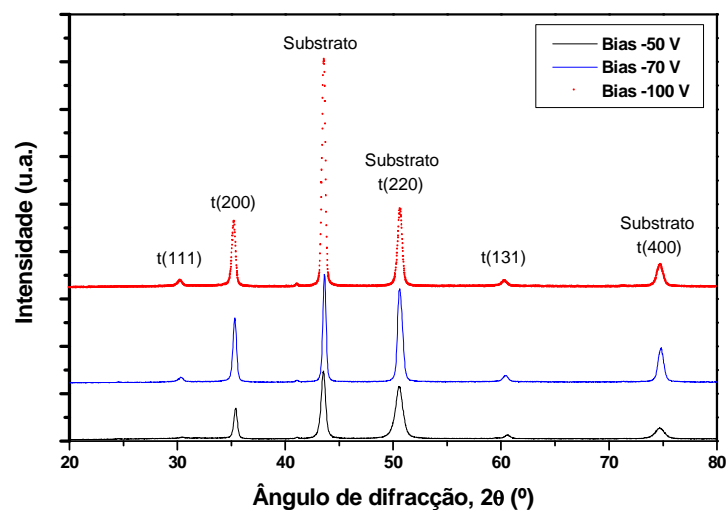
**Figura 2.7:** Difractogramas de XRD para os revestimentos nanoestruturados de ZrO<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositados por PVD para a condição de após a deposição.

Quando se aumenta a temperatura de deposição (DT) de 100 °C até 350 °C não se verificam alterações no tipo de fase presente, contudo verificam-se mudanças significativas na orientação preferencial de crescimento, bem como para mudanças na polarização negativa aplicada (bias). Para o revestimento (ZrAl8) depositado a 100 °C não se verifica qualquer orientação cristalina preferencial, a relação entre as intensidades das duas direcções principais de difracção (111) e (200) é de 1, mas o aumento da temperatura de deposição promove um crescimento cristalino preferencial segundo a direcção (200) e consequente redução na direcção (111). Por outro lado, o aumento da polarização negativa do substrato promove um crescimento preferencial na direcção (111) dos planos paralelos à interface com os substratos.

Para os revestimentos nanolaminados dopados com uma mistura de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não foi detectada a fase monoclinica e os revestimentos crescem na fase tetragonal como se pode verificar na figura 2.8.

Quando se aumenta a polarização negativa dos substratos de -50 V até -100 V não se verificam mudanças significativas na orientação cristalina estrutural de crescimento. Todos os revestimentos (Zr8YA11, Zr8YA12 e Zr8YA13) apresentam um crescimento preferencial

segundo a direcção (200). Apenas pequenas mudanças são observadas para as intensidades máximas dos picos difractados.



**Figura 2.8:** Difractogramas de XRD para os revestimentos nanoestruturados de  $ZrO_2Al_2O_3Y_2O_3$  depositados por pulverização catódica a  $250^\circ C$  para a condição de após a deposição em função da variação da polarização negativa dos substratos.

Os picos da direcção de crescimento preferencial para todos os revestimentos estudados, foram ajustados com uma função Pseudo-Voigtiana e para cada pico as componentes Gaussianas e Lorentzianas que representam a microdeformação e o tamanho de grão respectivamente, foram determinadas [26]. A média do tamanho de grão  $D$  presente no revestimento foi calculada através da equação (2.2) de Scherrer. Na tabela 2.2 apresentam-se os tamanhos de grãos para os diversos revestimentos.

**Tabela 2.2:** Tamanho de grão e intensidade relativa  $I_{t(200)}/I_{t(111)}$  para revestimentos de  $ZrO_2Al_2O_3$  e  $ZrO_2Y_2O_3Al_2O_3$  depositados por pulverização catódica reactiva em magnetrão em função da temperatura de deposição e da polarização negativa dos substratos.

Parâmetros	Códigos das amostras						
	ZrAl2	ZrAl6	ZrAl7	ZrAl8	Zr8YA11	Zr8YA12	Zr8YA13
Temperatura do substrato ( $^\circ C$ )	250	350	350	100	250	250	250
Polarização do substrato (V)	-50	-50	-70	-50	-50	-70	-100
Tamanho de grão (nm)	24.7	28.1	24.6	23.9	35.8	25.2	25.2
$I_{t(200)}/I_{t(111)}$	3.4	8.0	0.2	0.9	7.5	9.0	7.4

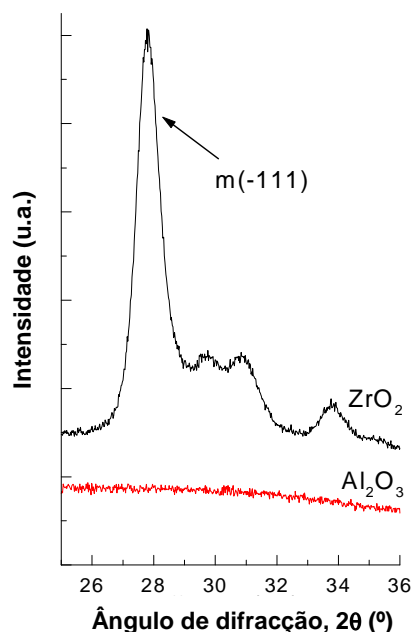
Da análise da tabela anterior é possível concluir que com o aumento da temperatura de deposição verifica-se um aumento do tamanho de grão como seria de esperar devido à maior mobilidade atómica e coalescência promovidas pela temperatura durante o crescimento do revestimento. O aumento da polarização negativa dos substratos reduz o

tamanho de grão possivelmente devido a um maior bombardeamento iónico do revestimento em crescimento. O tamanho de grão para os revestimentos de  $ZrO_2Y_2O_3Al_2O_3$  é superior ao dos revestimentos de  $ZrO_2Al_2O_3$  para as mesmas condições de deposição atingindo cerca de 36 nm. Como descrito na literatura, os nossos revestimentos apresentam valores para o tamanho de grão inferiores a 30 nm excepto a amostra Zr8YA11, contudo estes têm a estabilização da zirconia garantida com a presença da ítria ( $Y_2O_3$ ).

Os revestimentos com alumina têm interesse para a protecção a alta temperatura de ligas de Ni utilizadas em aplicações a alta temperatura como é o caso das turbinas a gás, pois eles mostraram-se mais eficientes para reduzir a oxidação dos componentes metálicos a alta temperatura [2,27].

### 3.2.4. Revestimentos nanolaminados de $ZrO_2/Al_2O_3$ depositados por PVD

Os revestimentos nanolaminados de  $ZrO_2/Al_2O_3$  depositados por pulverização catódica foram analisados por difracção de raios-X e por espectroscopia Raman para estudar a estrutura cristalina e o tamanho de grão.

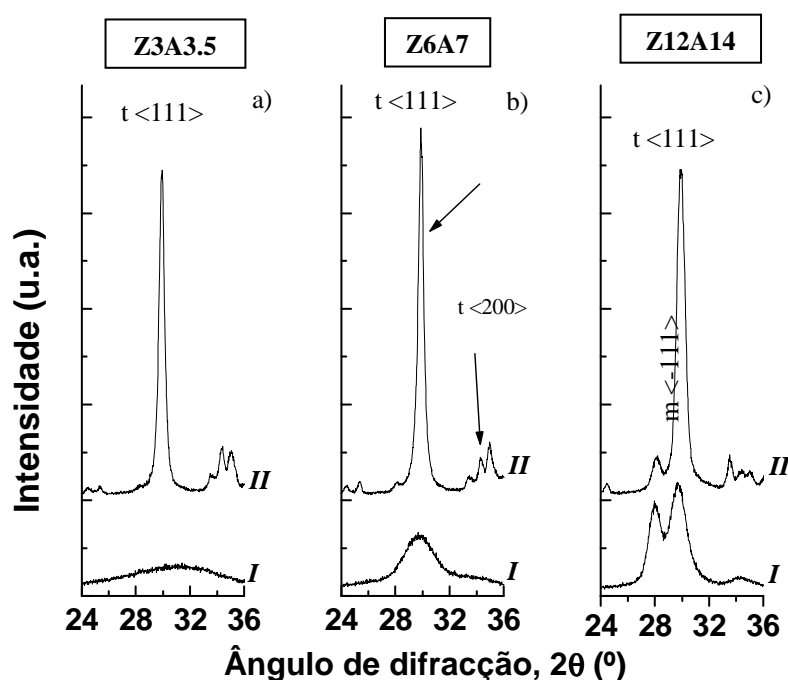


**Figura 2.9:** Difractogramas de XRD para os revestimentos de  $ZrO_2$  e de  $Al_2O_3$  puros depositados por PVD para a condição de após a deposição.

Os revestimentos de  $ZrO_2$  puros (sem adição de dopantes) apresentam estrutura monoclinica com traços residuais da fase tetragonal. Os espectros apresentam um pico

residual a aproximadamente  $2\theta=30^\circ$  relativo à difracção dos planos (111) da fase tetragonal da zirconia e os picos para  $2\theta\approx 28^\circ$  e  $2\theta\approx 31^\circ$  correspondem à fase monoclinica difractados dos planos  $(\bar{1}11)$  e (111) respectivamente como mostra a figura 2.9, enquanto que os revestimentos de alumina permanecem amorfos. Os revestimentos de zirconia apresentam um tamanho de grão de 52 nm.

Na figura 2.10 apresentam-se os resultados de XRD para os revestimentos nanolaminados de  $ZrO_2/Al_2O_3$  depositados por PVD para a condição de após a deposição e após a ciclagem térmica entre os  $600^\circ C$  e os  $1000^\circ C$  no forno solar da PSA em Almeria Espanha.



**Figura 2.10:** Difractogramas de XRD para os revestimentos nanolaminados de  $ZrO_2/Al_2O_3$  depositados por PVD para a condição de após a deposição (I) e após a ciclagem térmica entre os  $600^\circ C$  e os  $1000^\circ C$  (II): (a) Amostra Z3A3.5 com 3/3.5 nanómetros de espessura das nanocamadas de  $ZrO_2/Al_2O_3$  respectivamente; (b) Amostra Z6A7 com 6/7 nanómetros de espessura das nanocamadas de  $ZrO_2/Al_2O_3$  respectivamente e (c) Amostra Z12A14 com 6/7 nanómetros de espessura das nanocamadas de  $ZrO_2/Al_2O_3$  respectivamente.

A estrutura nanolaminada com a espessura das nanocamadas mais baixa de  $ZrO_2$  e  $Al_2O_3$  (3nm/3.5nm) apresenta um espectro de raios-X evidenciando uma estrutura quase amorfa com algumas evidências da fase tetragonal. Para os revestimentos com maior espessura das nanocamadas os revestimentos após a deposição crescem na fase tetragonal tendo os planos (111) da rede cristalina paralelos à interface como direcção principal de



crescimento. Os planos (111) da fase tetragonal são os mais compactos, e como tal são termodinamicamente favorecidos para crescer paralelamente ao substrato [2,22,28].

A estimativa do tamanho de grão dos revestimentos nanolaminados de  $ZrO_2/Al_2O_3$  foi determinada a partir da análise do pico de maior intensidade considerando a sua largura a meia altura e utilizando a equação de Scherrer (2.2). Como se pode constatar na tabela 2.3, os revestimentos sem tratamento térmico possuem um tamanho de grão, que em média, é aproximadamente igual à espessura da nanocamada.

**Tabela 2.3.** Tamanhos de grão obtidos por difração de raios-X para os revestimentos nanolaminados de  $ZrO_2/Al_2O_3$  depositados por PVD.

Parâmetro	Condição	Código da amostra		
		Z3A3.5	Z6A7	Z12A14
Tamanho de grão (nm)	<i>Após a deposição</i>	4.9	7.3	12.8
	<i>Após tratamento térmico</i>	17.8	18.2	11.2

Os revestimentos nanolaminados aqui apresentados estão de acordo com a previsão dada pela equação 2.4. Contudo, para amostras onde a espessura da nanocamada de  $ZrO_2$  é de 12 nm, aparecem alguns grãos com estrutura cristalina monoclinica misturados com a maioria do material que possui estrutura tetragonal, como é possível observar na figura 2.10(c). A alumina fica no estado amorfo após a deposição, mantendo-se neste estado após a ciclagem térmica a 1000°C. Outros estudos [29], mostram que a espessura da nanocamada de  $Al_2O_3$  também pode influenciar a espessura crítica da nanocamada de  $ZrO_2$  a partir da qual começa a formar-se grãos com estrutura monoclinica.

Neste estudo utilizou-se aproximadamente a mesma espessura para as nanocamadas de  $ZrO_2/Al_2O_3$ , mantendo a espessura da nanocamada de  $Al_2O_3$  constante e igual a 8nm. Verificou-se que se podem depositar nanocamadas de  $ZrO_2$  com espessuras até 20 nm, mantendo a fase tetragonal obtida durante a deposição mesmo após recozimento dos revestimentos em forno atmosférico a 1000 ° C [29].

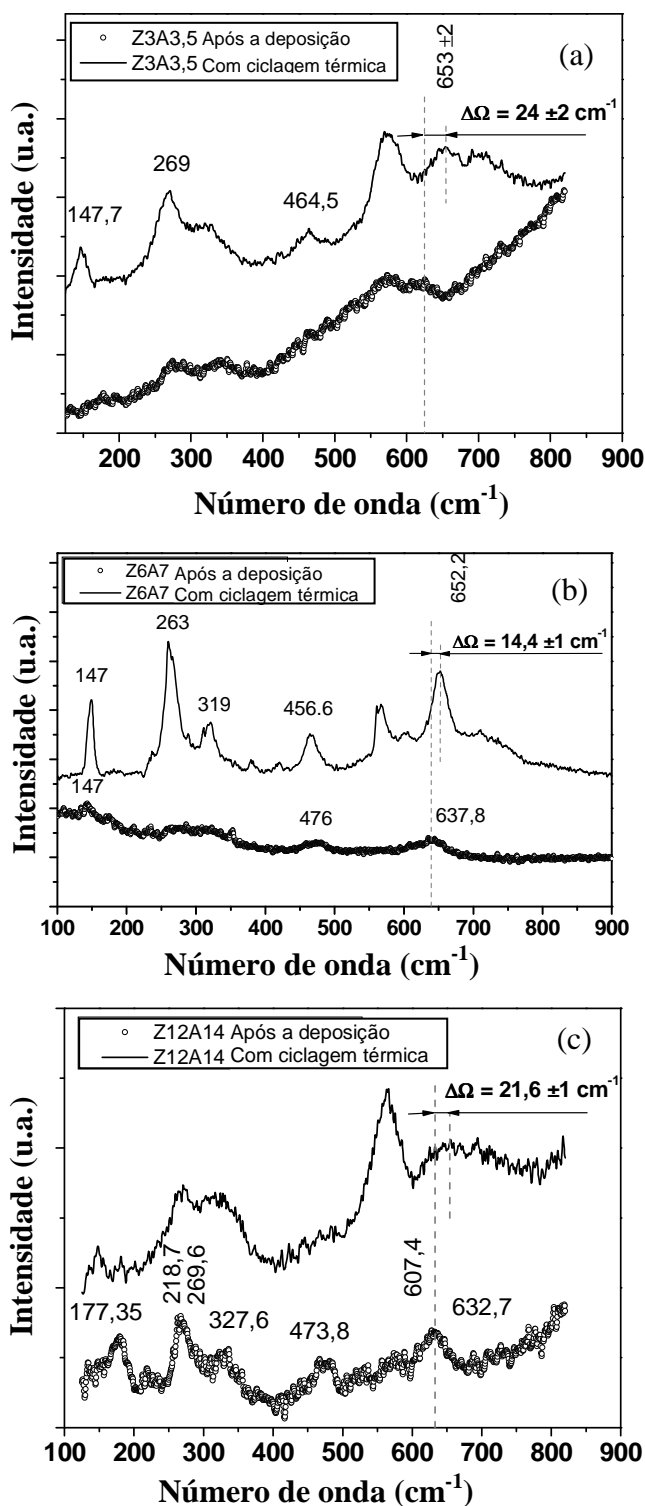
De modo a estudar a estabilidade estrutural da fase tetragonal obtida após a deposição, os revestimentos nanolaminados foram sujeitos a uma ciclagem térmica entre os 600 e os 1000°C num forno solar na PSA em Almeria Espanha e os resultados de XRD após o tratamento térmico apresenta-se na figura 2.10(II). Como se pode observar da figura todos os revestimentos recristalizam na face tetragonal evidenciando uma estrutura

crystalina muito mais definida e pronunciada. Contudo e como para o estado de após deposição os revestimentos com espessura da nanocamada de  $ZrO_2$  de 12 nm apresentam alguma fase monoclinica residual evidenciada pela presença do plano de difracção (-111) da rede cristalina. O tamanho de grão aumenta para os revestimentos com estrutura nanolaminada de 3/3.5 nm e 6/7nm de  $ZrO_2/Al_2O_3$  e diminui ligeiramente para os revestimentos com 12/14 nm de  $ZrO_2/Al_2O_3$  de acordo com a tabela 2.3.

As fases estruturais tetragonal e monoclinica foram também analisadas por espectroscopia Raman e os resultados estão representados na figura 2.11.

Estes resultados estão coerentes com os obtidos para a difracção de raios-X sendo que após a deposição os revestimentos se apresentam num estado quase amorfo cuja cristalinidade aumenta com o aumento da espessura das nanocamadas. Após o tratamento térmico os revestimentos sofrem transformações, de rearranjos microestruturais, de tamanho de grão, tensões residuais, apresentando uma cristalinidade muito mais definida.

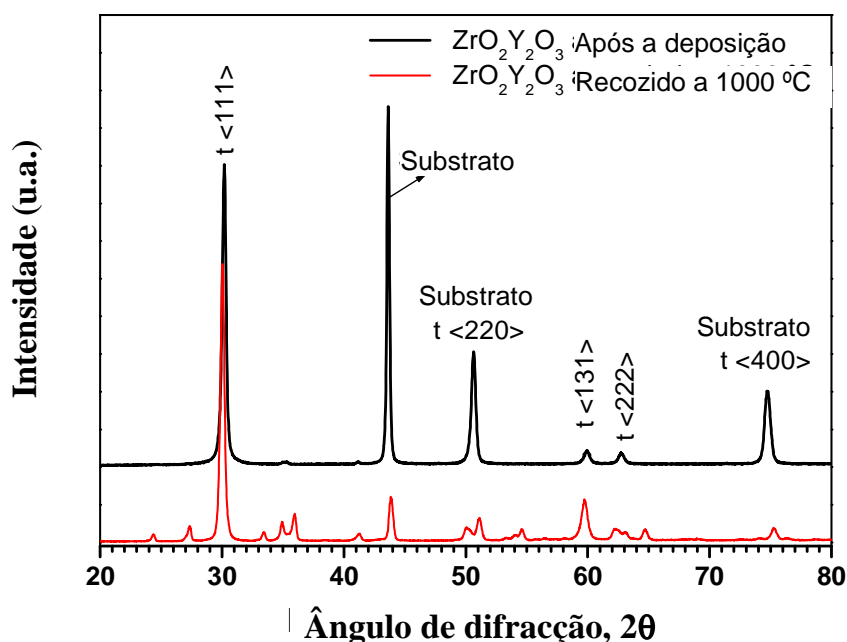
Os espectros de micro-Raman para os diversos revestimentos apresentam as bandas Raman típicas para a fase tetragonal da zirconia a (146, 260, 320, 470, 612, 640  $cm^{-1}$ ). A principal banda Raman de fase tetragonal da zirconia encontra-se a 260 e 640  $cm^{-1}$  o que se confirma para a generalidade dos revestimentos. Não foi detectado nenhuma banda Raman referente à alumina cristalina o que confirma que se deposita no estado amorfo e assim permanece após tratamento térmico.



**Figura 2.11:** Resultados de Raman para os revestimentos nanolaminados de  $ZrO_2/Al_2O_3$  depositados por PVD para a condição de após a deposição e após a ciclagem térmica entre os 600 °C e os 1000°C: (a) Amostra Z3A3.5 com 3/3.5 nanômetros de espessura das nanocamadas de  $ZrO_2/Al_2O_3$  respectivamente; (b) Amostra Z6A7 com 6/7 nanômetros de espessura das nanocamadas de  $ZrO_2/Al_2O_3$  respectivamente e (c) Amostra Z12A14 com 6/7 nanômetros de espessura das nanocamadas de  $ZrO_2/Al_2O_3$  respectivamente.

### 3.2.5. Revestimentos de $ZrO_2$ dopados com $Gd_2O_3$ e com $Gd_2O_3$ - $Y_2O_3$ depositados por PVD

Nas figuras 2.12, 2.13 e 2.14 apresentam-se os resultados de difracção de raios X para revestimentos dopados com 4.9 % mol de  $Y_2O_3$ , com 2.1, 3.6, 6.2, 11.6 e 17,5 % at de  $Gd_2O_3$  e com 7.8, 9.3, 10.5 e 14.9 % at de  $Gd_2O_3+Y_2O_3$ . Como já referido, a estrutura cristalina da zirconia está relacionada com a temperatura de processamento, assim como com a concentração de elementos estabilizadores. Geralmente, a estabilização da zirconia tem como principal mecanismo de estabilização a geração de lacunas de aniões quando na presença dopantes aliovalentes em solução sólida com a zirconia [30-32].



**Figura 2.12:** Difractograma de raios-X de um revestimento de  $ZrO_2$  dopado com 4.9 % mol de  $Y_2O_3$  depositado por PVD, após a deposição e após recozimento a 1000 °C durante 8h num forno de atmosfera não controlada.

O estabilizador mais comum e objecto de maior estudo até à data foi o  $Y_2O_3$ , que se inclui neste trabalho como referência. Da análise do diagrama de fases da  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  podemos observar que a fase tetragonal é estável à temperatura ambiente para uma variação de 2 a 8 % at. de  $Y_2O_3$  e que para concentrações superiores, a fase presente é a fase cúbica como se pode verificar pela análise da figura 1.2 do capítulo I.

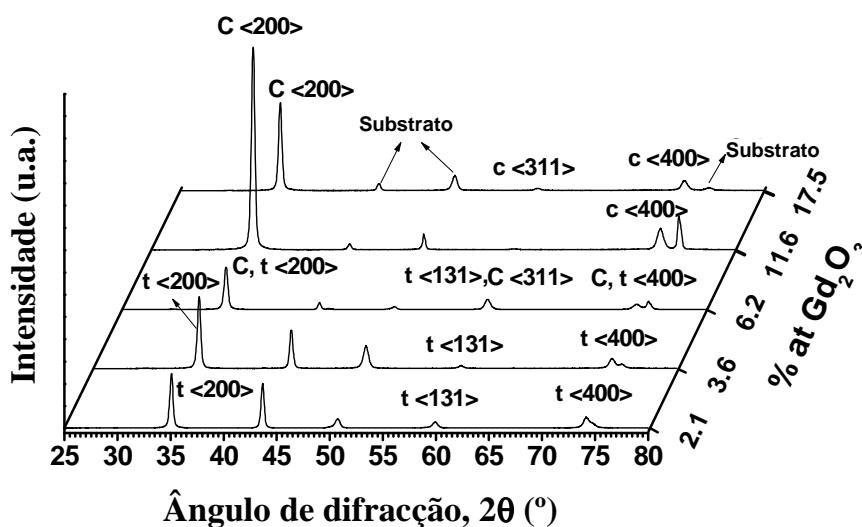
Como mostra a figura 2.12 o revestimento de zirconia com 4.9 % mol de  $Y_2O_3$  possui fase tetragonal com uma orientação cristalina preferencial (111) não sofrendo alterações significativas após o recozimento a 1000 °C durante 8h num forno com atmosfera não

controlada. Outros estudos [33] mostram que quando o tamanho do ião do material dopante aumenta, a variação das fases tetragonal e cúbica no diagrama de fases tende a ficar com maior amplitude, o que significa que os limites de estabilização das fases tetragonais e cúbicos são deslocados para menores e maiores concentrações respectivamente.

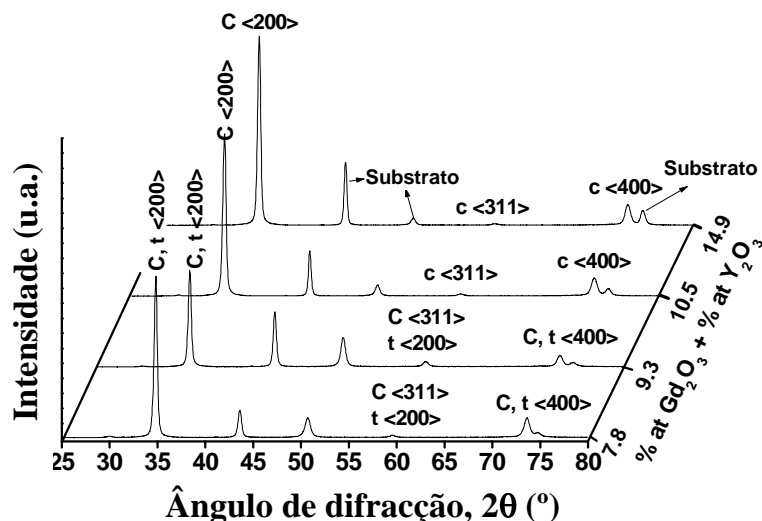
Tendo em conta o referido anteriormente e atendendo a que o raio iónico dos dois cátions trivalentes ( $Y^{3+}=0.893 \text{ \AA}$  e  $Gd^{3+}=0.938 \text{ \AA}$ ) são semelhantes, não se esperavam alterações significativas no intervalo de concentrações para estabilizar à temperatura ambiente as fases de alta temperatura da zirconia com os dois elementos estabilizadores.

A fim de determinar as principais fases destes revestimentos, os picos dos ângulos superiores (para  $2\theta$  entre  $70$  e  $80^\circ$ ), correspondentes aos planos de difracção (400) foram ajustados com uma Pseudo-Voigtiana de forma a aceder às fases tetragonal e cúbica.

Analisando as figuras 2.13 e 2.14, os resultados estão em conformidade com as considerações anteriores relativas à estabilização da zirconia com estes materiais [34-36], para concentrações abaixo de  $7.5 \text{ \%at}$  os revestimentos cristalizam com fase tetragonal. Entre  $7.5$  e  $9.5 \text{ \%at}$  é possível observar uma mistura de fases tetragonal e cúbica. Acima de  $9.5 \text{ \%at}$ , apenas se observa a presença da fase cúbica.

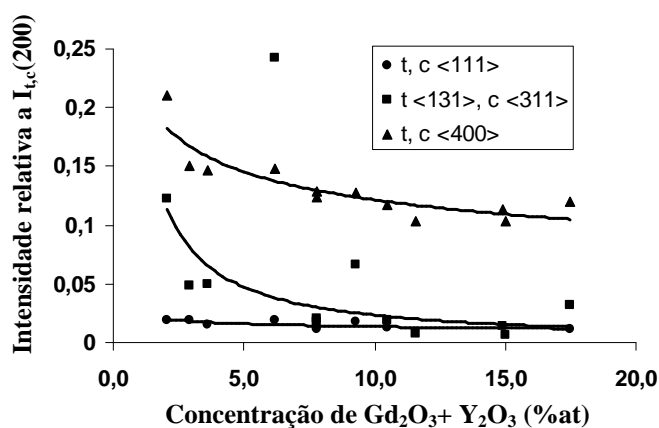


**Figura 2.13:** Difractograma de raios-X dos revestimentos de  $ZrO_2$  dopados com diferentes concentrações de  $Gd_2O_3$ , de 2.1 a 17.5 %at, depositados por PVD.



**Figura 2.14:** Difractogramas de raios-X dos revestimentos de  $ZrO_2$  dopados com diferentes concentrações de  $Gd_2O_3+Y_2O_3$ , depositados por PVD.

Na figura 2.15 apresenta-se a variação da intensidade relativa entre  $\{I_{tc}(111); I_t(131), c(311); I_{tc}(400)\}/I_{tc}(200)$  para os revestimentos dopados com as diferentes concentrações de  $Gd_2O_3$  e  $Y_2O_3$ . Da análise da figura, conclui-se que estes revestimentos apresentam um forte crescimento preferencial na direcção (200) para ambas as fases tetragonal e cúbica.



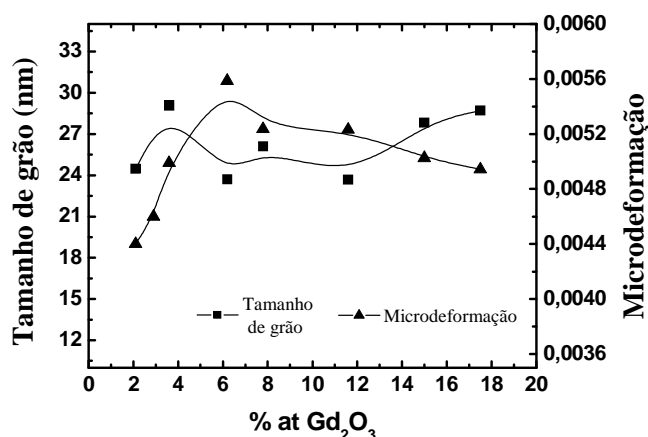
**Figura 2.15:** Variação da intensidade relativa de  $[I_{tc} <111>; I_t <131>, c <311>; I_{tc} <400>] / I_{tc} <200>$  para os revestimentos de  $ZrO_2$  dopados com diferentes concentrações de  $Gd_2O_3$  e de  $Gd_2O_3+Y_2O_3$ , depositados por PVD.

A ocorrência de orientação preferencial aumenta com o aumento da concentração dos estabilizadores. Outra observação em função da concentração dos estabilizadores é o facto da posição do pico mudar para ângulos de difracção mais baixos. Esta alteração pode estar

relacionada com o tamanho do raio iónico dos elementos estabilizadores, que são maiores que o raio iónico do Zr, o que implica um aumento do espaçamento da rede cristalina.

Os picos da direcção (200) tetragonal e cúbica, para menores e maiores concentrações respectivamente, foram ajustados com uma função Pseudo-Voigtiana e para cada pico as componentes Gaussianas e Lorentzianas que representam a microdeformação e o tamanho de grão respectivamente, foram determinadas [26]. A média do tamanho de grão D presente no revestimento foi calculada através da equação (2.2) de Scherrer.

Na figura 2.16 apresenta-se a evolução média do tamanho de grão e da microdeformação com a concentração de  $Gd_2O_3$ . Os erros experimentais absolutos, associados aos apresentados no gráfico são constantes e inferiores a 5% relativamente aos valores absolutos medidos. A média do tamanho de grão para os revestimentos com fase tetragonal (t) e fase cúbica (c) aumenta com o aumento da concentração de  $Gd_2O_3$ , variando entre os 23 e os 30nm.



**Figure 2.16:** Variação do tamanho de grão e das microdeformações dos revestimentos de  $ZrO_2$  dopados com diferentes concentrações de  $Gd_2O_3$ , de 2.1 a 17.5 % at, depositados por PVD.

Na região de transição de fase (mistura das fases t+c), observa-se uma diminuição no tamanho de grão, que se deve, provavelmente, alterações nos parâmetros das células unitárias. Por outro lado nas regiões onde as fases tetragonal e cúbica estão bem definidas o tamanho de grão cresce ligeiramente com a percentagem de dopante. Este comportamento era expectável uma vez que o tamanho dos iões  $Y^{3+}$  e  $Gd^{3+}$  são superiores aos do ião  $Zr^{4+}$  que têm valores de 0,089, 0,938 e 0,079 nm, respectivamente. Assim, a introdução de uma maior quantidade de iões dopantes inseridos na estrutura cristalina tendem a aumentar as distâncias interplanares e os grãos tornam-se ligeiramente maiores. Esta explicação está de acordo com os resultados apresentados na figura 2.16.

Relativamente às microdeformações, verifica-se um aumento com o aumento da concentração de  $Gd_2O_3$  até 7-8 %at, quando a fase cúbica começa a aparecer, depois diminui ligeiramente. As maiores deformações observadas na região de transformação de fase podem ser atribuídas às transformações polimórficas de fase e às ligações elásticas de grãos anisotrópicos. Para os revestimentos dopados com  $Gd_2O_3+Y_2O_3$  a média do tamanho de grão é de aproximadamente 26,5 nm, como se pode consultar na tabela 2.4. A microdeformação dos diferentes revestimentos após a deposição encontra-se listados na mesma tabela. Não foram observadas alterações significativas com o aumento da concentração de dopante.

**Tabela 2.4:** Variação do tamanho de grão para os revestimentos de  $ZrO_2Y_2O_3Gd_2O_3$  depositados por PVD com a %at. total de dopante, as microdeformações após a deposição.

	$ZrO_2Y_2O_3$		$ZrO_2Y_2O_3Gd_2O_3$		
<b>% at Tot.</b>	4.9	7.8	9.3	10.5	14.9
<b>Tamanho de Grão (nm)</b>	25.2	28.3	27.4	26.2	24.7
<b>Microdeformação</b>	0.00543	0.00535	0.005	0.0054	0.0051

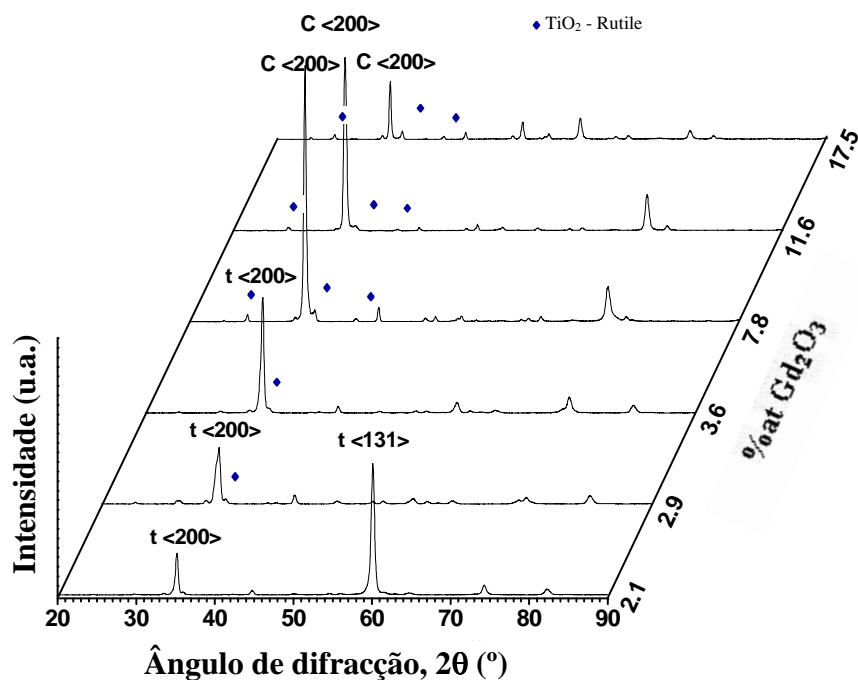
Com o objectivo de se verificar a estabilidade estrutural da fase tetragonal e cúbica e demais propriedades microestruturais dos revestimentos de  $ZrO_2$  dopados, com 2.1, 3.6, 6.2, 11.6 e 17,5 %at de  $Gd_2O_3$  e com 7.8, 9.3, 10.5 e 14.9 %at de  $Gd_2O_3+Y_2O_3$  respectivamente, estes foram recozidos a  $1000^\circ$  durante 8 h num forno com atmosfera não controlada. Nas figuras 2.17 e 2.18 apresentam-se os resultados de difracção de raios X após o recozimento dos revestimentos dopados com 2.1, 3.6, 6.2, 11.6 e 17,5 %at de  $Gd_2O_3$  e com 7.8, 9.3, 10.5 e 14.9 %at de  $Gd_2O_3+Y_2O_3$  respectivamente.

Após este recozimento, a fase tetragonal e cúbica mantêm-se estáveis à temperatura ambiente não se verificando alterações estruturais significativas: os planos de difracção principais mantêm-se segundo a direcção (200) paralela ao substrato.

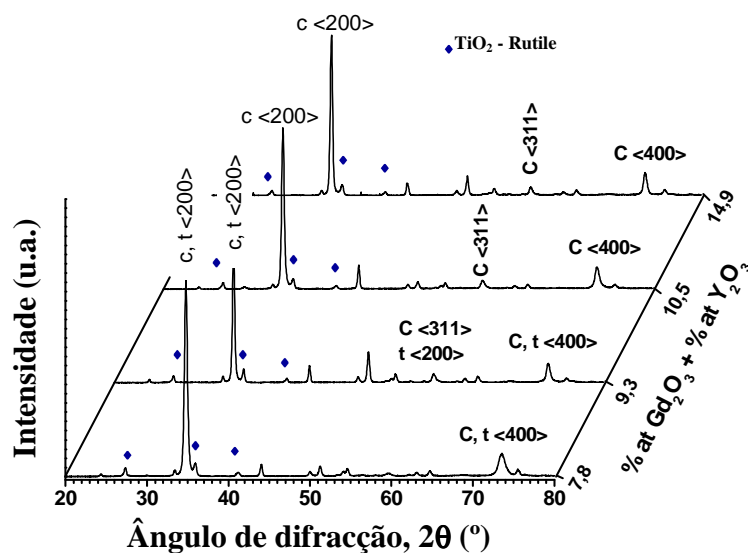
Registam-se alguns picos residuais atribuídos à fase rutilo do  $TiO_2$  que se difundiu para a superfície a partir do substrato em determinadas regiões do revestimento que microfissurou com o tratamento.

Da análise destes gráficos pode-se concluir que o  $Gd_2O_3$  é um bom elemento estabilizador para a zirconia pois mantêm a estabilização das fases de alta temperatura da zirconia mesmo quando submetido a altas temperaturas e posterior arrefecimento.



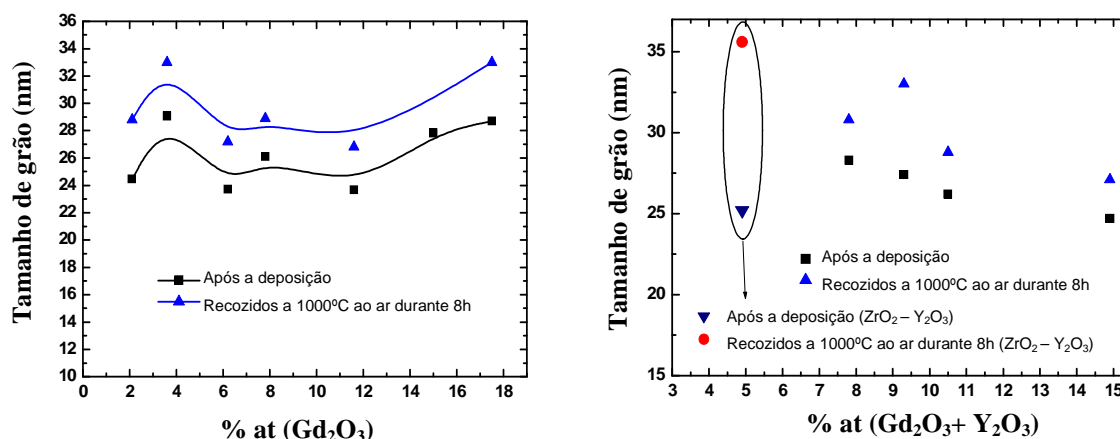


**Figura 2.17:** Difractogramas de raios-X dos revestimentos de ZrO<sub>2</sub> dopados com diferentes concentrações de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de 2.1 a 17.5 %at, depositados por PVD, recozidos a 1000° durante 8 h num forno de atmosfera não controlada.



**Figura 2.18:** Difractogramas de raios-X dos revestimentos de ZrO<sub>2</sub> dopados com diferentes concentrações de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, depositados por PVD e recozidos a 1000° durante 8 h num forno de atmosfera não controlada.

Da análise da figura 2.19 pode-se constatar que o tratamento térmico provocou um aumento do tamanho de grão para todos os revestimentos analisados.



**Figura 2.19:** Variação do tamanho de grão e comparação para os revestimentos de  $ZrO_2Gd_2O_3$  e  $ZrO_2Y_2O_3Gd_2O_3$  depositados por PVD e após tratamento térmico a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ .

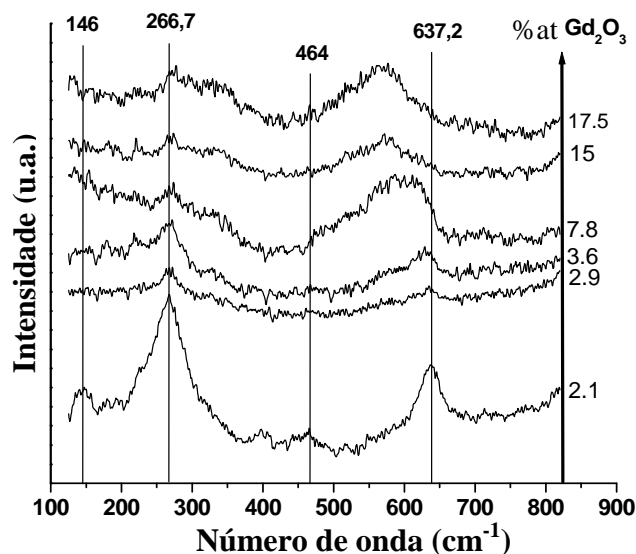
Uma vez que se tornou difícil distinguir claramente a passagem da fase tetragonal para a cúbica apenas pela análise dos espectros de XRD, visto que não existe uma clara distinção para os picos difractados para a direcção (200) da fase tetragonal e cúbica e para a direcção (400) da difracção para ângulos altos, efectuaram-se medidas de Raman cujos resultados se apresentam nas figuras 2.20 e 2.21. A análise objectivou encontrar zona de transição bem como caracterizar a estrutura cristalina antes e após o recozimento a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  durante 8h ao ar. As bandas de vibração típicas para a  $ZrO_2$  tetragonal encontram-se a  $146$ ,  $260$ ,  $320$ ,  $470$  e  $640\text{ cm}^{-1}$ .

Segundo estudos efectuados por Yashima et al [37,38] a fase tetragonal desaparece da estrutura cristalina da zirconia e passamos a ter apenas a fase cúbica quando se detecta o modo de vibração a  $470\text{ cm}^{-1}$ .

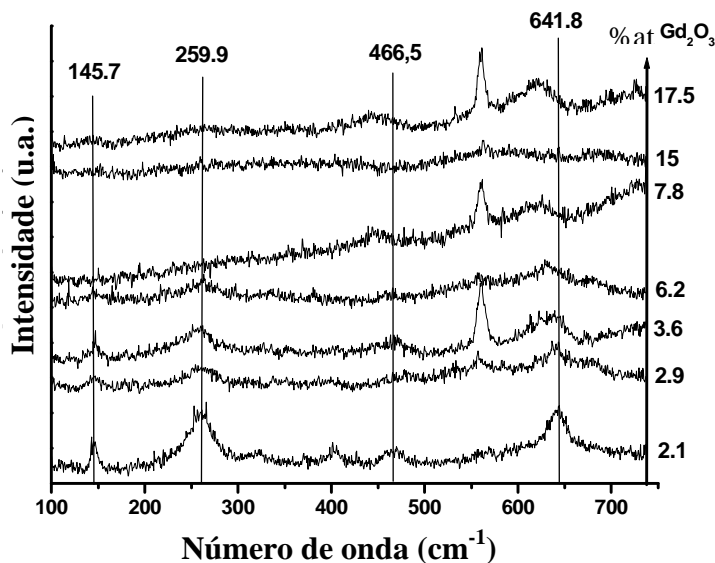
Como se pode observar nas figuras 2.20 e 2.21 para as concentrações de  $Gd_2O_3$  onde a fase tetragonal está presente as bandas típicas desta fase são identificáveis. Verifica-se também que a intensidade do pico a  $470\text{ cm}^{-1}$  decresce à medida em que a concentração de  $Gd_2O_3$  aumenta e para uma %at de  $6,2\text{ Gd}_2O_3$  é muito residual deixando de existir para uma %at de  $7,8\text{ Gd}_2O_3$ . Concluiu-se assim que é necessário a adição de cerca de  $6,5$  a  $7\%$  a %at de  $Gd_2O_3$  necessária para estabilizar totalmente a fase cúbica da zirconia.

Como se pode verificar na figura 2.21, após o recozimento a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  durante 8 h num forno de atmosfera não controlada as fases de alta temperatura da zirconia mantêm-se estáveis à temperatura ambiente e não se detectando alterações significativas para os revestimentos após a deposição. Estes resultados confirmam a estabilização das fases de alta temperatura da zirconia à temperatura ambiente de revestimentos de  $ZrO_2Gd_2O_3$

depositados por pulverização catódica reactiva em magnetron com corrente contínua (“DC magnetron sputtering”).



**Figura 2.20:** Espectros de Raman dos revestimentos de ZrO<sub>2</sub> dopados com diferentes concentrações de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de 2.1 a 17.5 %at, depositados por PVD.



**Figura 2.21:** Espectros de Raman para os revestimentos de ZrO<sub>2</sub> dopados com diferentes concentrações de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de 2.1 a 17.5 %at, depositados por PVD, recozidos a 1000° durante 8 h num forno de atmosfera não controlada.

Em suma, os resultados de Raman confirmam os inicialmente descritos pela análise de XRD sobre a estabilização da ZrO<sub>2</sub> com Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Por outro lado, óxido de gadolinio é um bom estabilizador para a zirconia. Este material pode ser utilizado para a produção de revestimentos de barreira térmica uma vez que materiais cerâmicos volumétricos deste

material já demonstraram que apresentam valores mais baixos para a condutividade térmica. Apresentam ainda vantagens no que concerne à sua aplicação a alta temperatura [35,39].

#### 4. Referências

- [1] R. C. Garvie, R. H. Hannink, R. T. Pascoe, *Nature (London)*, 258, 703, 1975.
- [2] Teixeira V, Andritschky M., *High-temp.–High-press.* 25 (1993) 213.
- [3] Kih JS, Marzouk HA, Reucroft PJ., *Thin Solid Films* 33 (1995) 254.
- [4] Guinebretiere R, Soulestin B, Douger A., *Thin Solid Films* 197 (1998) 319.
- [5] Aita CR, Wiggins MD, Whig R, Scanlan CM., *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 1176.
- [6] Ji Z, Haynes JA, Ferber MK, Rigsbee JM., *Surf. Coat. Tech.* 135 (2001) 109.
- [7] Scoott HG. J., *Mater. Sci.* 10 (1975) 15227.
- [8] Gao P, Meng LJ, Dos Santos MP, Teixeira V, Andritschky M., *Appl. Surf. Sci.* 173 (2001) 84-90.
- [9] Teixeira V, Monteiro A, Duarte J, Portinha A., *Vacuum* 67 (2002) 477.
- [10] Cullity B.D., *Elements of X-Ray Diffraction, Second Edition*; Addison-Wesley Publishing company, inc., (1978) 447.
- [11] Noyan I.C. and Cohen J.B., *Residual stresses – Measurement by Diffraction and Interpretation*; Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, (1987) 117.
- [12] Th. H. De Keijser, J. I. Langford, E. J. Mittemeijer and A. B. P. Vogels, *J. Appl. Cryst.* 15 (1982) 308.
- [13] D.E. Aspnes, J.B. Theeten, F. Hottier, *Phys. Rev. B* 20 (1979) 3292.
- [14] F. Boulc’h, M. Schouler, P. Donnadieu, J. Chaix and E. Djurado, *Image Anal. Stereol.* 20 (2001) 157-161.
- [15] J. Moon, H. Choi, H. Kim and C. Lee, *Surface and Coatings Technology.* 155 (2002) 1-10.
- [16] A. Portinha, V. Teixeira, J. Carneiro, M.F. Costa, N.P. Barradas, A.D. Sequeira, *Surface & Coatings Technology* 188–189 (2004) 107–115.
- [17] P Gao, LJ Meng, MP dos Santos, V Teixeira, M Andritschky, *Thin Solid Films* 377-378 (2000) 557 – 561.

- [18] Stefano Fabris, Anthony T. Paxton, Michael W. Finnis, *Acta Materialia* 50 (2002) 5171–5178.
- [19] DJ Green, *Transformation Toughening of Ceramics*. CRC Press, 1989.
- [20] S.B. Qadri, C. M. Gilmore, C. Quinn, E. Skelton, C.R. Gosset, *J. Vac. Sci. Technol. A7* (3) (1989) 1220-1224.
- [21] F. F. Lange, *J. Mat. Sci* 17 (1982) 225.
- [22] CR Aita, MD Wiggins, R Whig, CM Scanlan, *J. Appl. Phys.* 79 No. 2 (1996) 1176-1178.
- [23] M. Gajdardziska-Josifovska, C. R. Aita, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 325.
- [24] R.C. Garvie, *J.Phys. Chem.* 82 (1978) 218.
- [25] R.C. Garvie, *J.Phys. Chem.* 69 (1965) 1238.
- [26] Th. H. De Keijser, J. I. Langford, E. J. Mittemeijer and A. B. P. Vogels, *J. Appl. Cryst.* 15 (1982) 308.
- [27] M. Andritschky, V. Teixeira, L. Rebouta, H. P. Buchkremer, D. Stöver, *Surface and Coatings Technology* 76/77 (1995) 101.
- [28] P. Gao, L. J. Meng, M. P. Santos, V. Teixeira, M. Andritschky, *M. Appl Surf Sci*, 6748 (2000)1-7.
- [29] P. Gao, L. J. Meng, M. P. dos Santos, V. Teixeira, M. Andritschky, *Vacuum* 64 (2002) 267-73.
- [30] Li P., Chen I.W., Penner-Hahn J.E., *J. Am. Ceram. Soc.*, 77 (1994) 118.
- [31] Li P., Chen I.W., Penner-Hahn J.E., *J. Am. Ceram. Soc.*, 77 (1994) 1281.
- [32] Li P., Chen I.W., Penner-Hahn J.E., *J. Am. Ceram. Soc.*, 77 (1994) 1289.
- [33] Katamura J., SeKi T. and Sakuma T., *J. Phase Equilibria* 16 (1995) 315.
- [34] Gao P., Meng L.J., Dos Santos M.P., Teixeira V. and Andritschky M., *Thin Solid Films* 377-378 (2000) 32-36.
- [35] Noemí R. Rebollo, Olga Fabrichnaya, Carlos G. Levi, *Zeitschrift für Metallkunde*, 94 (3) (2003) 163-170.
- [36] Noemí R. Rebollo, Ashutosh S. Gandhi and Carlos G. Levi, *Proceedings of the Electrochemical Society* (2003).
- [37] M. Yashima, K. Ohtake, H. Arashi, M. Kakihana, and M. Yoshimura, *J. Appl. Phys.* 74 (1993) 7603.
- [38] M. Yashima, H. Arashi, M. Kakihana, and M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (1994) 1067.

- [39] N.R. Rebollo, A.S. Gandhi, C.G. Levi, in: E. Opila, P. Hou, T. Maruyama, B. Pieraggi, M. Mc Nallon, D. Shifler, E. Wuchina (Eds.), High Temperature Corrosion and Materials Chemistry IV, Electrochemical Society Proceedings, vol. PV-2003-16, p. 431.

## CAPITULO III

### ESTUDO DAS PROPRIEDADES MICROESTRUTURAIS E DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA

#### **1. Técnicas de análise utilizadas na caracterização microestrutural e análise da composição química.**

A microestrutura, a morfologia e a composição química dos revestimentos são propriedades extremamente importantes para o seu desempenho final, como por exemplo em termos de isolamento térmico, resistência ao desgaste, protecção contra a oxidação e corrosão dos materiais. Neste capítulo apresentam-se os resultados do estudo destas propriedades. Os revestimentos foram caracterizados por Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM), Microscopia de Forças Atómicas, Microtopografia por Triangulação Laser no sentido de se determinarem espessuras, morfologia e rugosidades, entre outras. Por Microanálise de Energias por Dispersão de Raios X (EDX) analisou-se a composição química dos revestimentos. A avaliação da porosidade de alguns dos revestimentos produzidos foi determinada pela análise de imagem de SEM e por inclusão de mercúrio.

#### **1.1. Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM) e Microanálise de Energias por Dispersão de Raios X (EDX)**

Hoje em dia e com os desenvolvimentos tecnológicos que se têm conseguido, a microscopia permite não só a observação de pormenores inacessíveis à vista desarmada, mas observações com elevados níveis de resolução até à escala nanométrica. Por outro lado, os equipamentos de Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM) têm ainda associadas capacidades analíticas excepcionais que permitem uma rápida determinação da composição química, inclusivamente de pequenas áreas das amostra, facilitando em particular a identificação de defeitos e ou contaminações indesejáveis. Esta característica resulta da utilização de feixes de electrões termo-ionicamente emitidos na "iluminação-irradiação" do material em análise [1, 2].

Contudo e com o aparecimento dos SEMs ambientais, que operam a pressões próximas da atmosférica não é necessário preparação específica das amostras o que em termos industriais apresenta inúmeras vantagens no que concerne à avaliação de defeitos e contaminações que de outra forma seriam complicadas [3].

A microscopia electrónica de varrimento é uma das técnicas intensivamente usada em áreas de investigação para a observação e análise de características microestruturais de materiais devido a uma série de factores [1, 2], tais como: (i) possui uma maior profundidade de campo relativamente aos sistemas ópticos convencionais, permitindo que uma maior quantidade da amostra seja observada, (ii) é capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície da amostra, que devido à forma como as imagens são criadas, possuem características tridimensionais e de elevada qualidade para avaliar a estrutura da superfície das amostras, o que significa que características próximas podem ser examinadas com ampliações elevadas, (iii) fornece grandes quantidades de informação, a partir dos sinais emitidos da amostra e (iv) a preparação das amostras é relativamente fácil, já que a maioria dos SEMs apenas requerem que a amostra seja condutora. No entanto, a observação das características microestruturais dos materiais (tamanho de grão, porosidade, presença de diferentes fases, entre outros) exige normalmente uma preparação prévia das amostras (polimento e contraste de fases ou de grão).

Para que as amostras possam ser submetidas à análise de microscopia electrónica devem cumprir determinados requisitos: i) apresentar elevada condutividade eléctrica superficial, no caso de amostra não ser condutora deve ser revestida com um filme fino condutor (ouro ou carbono), ii) possuir estabilidade suficiente a nível térmico, estrutural e químico, face aos efeitos resultantes da interacção com o feixe de electrões e iii) não devem conter água, solventes ou outros materiais que poderão vaporizar aquando da colocação do sistema em vácuo.

Na microscopia electrónica de varrimento um feixe de electrões incide sobre a amostra a analisar. Da incidência dos electrões na amostra ocorrem várias interacções: (i) Interacção elástica que resulta numa mudança de direcção da trajectória do electrão. Assim, os electrões retrodifundidos resultam deste tipo de interacções, em que o electrão sofre um forte desvio angular, com perdas de energia reduzidas. São originários da superfície da amostra e possuem energias elevadas, próximas do feixe incidente. Devido à sua energia, esses electrões resultam de um espalhamento mais uniforme do interior da amostra, resultando num contraste topográfico inferior ao dos electrões secundários. Como a probabilidade de retroespalhamento é função do número atómico, então permite obter



imagens com contrastes diferentes para áreas com diferentes composições químicas. E (ii) interacções inelásticas que envolvem perda de energia e eventuais mudanças de direcção das trajectórias e desacelerações dos electrões. Da interacção com os electrões das camadas electrónicas mais externas dos átomos, onde ocorre uma reduzida perda de energia do electrão incidente, resulta a emissão de electrões secundários, de baixa energia (inferior a 50 eV), ou mesmo a emissão de um fóton (radiação visível ou próximo) designado por catodoluminiscência, que é o resultado do retorno do electrão excitado ao seu estado fundamental. Como os electrões secundários são oriundos da região mais próxima da superfície, o brilho do sinal depende da superfície que é exposta ao feixe primário. Esta superfície é relativamente pequena para uma superfície plana, mas aumenta para superfícies rugosas. Assim, superfície rugosa tende a ser mais brilhante do que uma superfície plana, resultando em imagens com bons contrastes tridimensionais. Com esta técnica, podem-se obter resoluções da ordem dos 5 nm.

Da forte interacção do electrão com as camadas electrónicas internas do átomo, pode ocorrer a eliminação de um electrão. Quando o átomo regressa ao seu estado fundamental emite raios-X ou electrões Auger de energia quantificada.

A amostra emite também raios-X que podem ser analisados utilizando um espectrómetro de raio-X acoplado ao microscópio. Deste modo, é possível obter também informações acerca da composição química dos materiais que constituem a amostra. A Microanálise de Energias por Dispersão de Raios X (EDX) trata-se de uma técnica de microanálise química que funciona em conjunto com a microscopia electrónica de varrimento. A técnica EDX utiliza o raio-X que é emitido da amostra durante o bombardeamento com um feixe de electrões de forma a caracterizar a composição elementar de um determinado constituinte da amostra. A técnica EDX permite a análise de recursos ou fases com as dimensões reduzidas até 1 $\mu$ m [4].

Quando a amostra é bombardeada pelo feixe de electrões do SEM, são arrancados electrões da superfície da amostra a caracterizar. Como resultado o espaço vazio deixado pelo electrão arrancado é preenchido por um electrão de maior dimensão, depois é emitido um raio-X de forma a balançar a diferença de energias entre os dois electrões.

O detector de raio-X, EDX, mede o número de raios-X em função da sua energia. Cada elemento tem uma energia característica, pelo que através da detecção dos diferentes raios-X emitidos pode-se identificar os diferentes elementos presentes na amostra.

Com a ajuda de softwares incorporados, permite ainda quantificar a percentagem atómica de cada elemento e ou a percentagem em peso ou molecular de alguns compostos.

No caso deste trabalho de investigação foi determinada a percentagem de alguns óxidos adicionados à zirconia [4].

A morfologia da superfície foi analisado com um microscópio eletrónico de varrimento (SEM), modelo LEICA S360 CAMBRIDGE, Oxford Instruments.

## **1.2. Avaliação da porosidade por análise de imagem e por introdução de mercúrio**

### **1.2.1. Avaliação da porosidade por intrusão de mercúrio**

Existem várias técnicas para a determinação e caracterização da porosidade de materiais sólidos, desde ópticas, microscópicas com análise de imagem associada, incorporação de gases ou de líquidos, entre outras. Deste modo, a avaliação da porosidade por incorporação de mercúrio é considerada uma técnica importante para a determinação e caracterização quantitativa da porosidade e determinação do tamanho dos poros de materiais sólidos [5].

Esta forma de determinar a porosidade foi desenvolvida a partir da observação do comportamento de um líquido sobre um material sólido poroso, em que o material não é molhado pelo líquido à pressão atmosférica. Segundo os primeiros estudos, tal comportamento foi desenvolvido por Washburn nos anos 20 e teve como resultado a seguinte equação [6, 7].

$$r = (-4\gamma \cos \theta / P) / 2 \quad (3.1)$$

onde  $r$  é o raio dos poros,  $\gamma$  a tensão superficial do líquido,  $\theta$  o ângulo de contacto entre o líquido e o sólido e  $P$  a pressão. Uma vez que o mercúrio tem uma baixa molhabilidade na maioria dos sólidos, só preenche a sua porosidade sob pressão, sendo tanto maior quanto mais pequenos forem os poros. A tensão superficial do mercúrio é bastante elevada (cerca de 0,465 N/m) e apresenta ângulos de contacto muito altos com a maioria dos sólidos (cerca de 130°). Devido a estas propriedades o mercúrio é o único líquido utilizado na porosimetria por intrusão [5-7].

O único inconveniente da utilização da equação (3.1) está relacionado com o facto de os poros não terem uma geometria circular perfeita, pelo que os resultados serão meramente comparativos. Existem alguns desvios devido à compressão quer do mercúrio quer da amostra para as pressões utilizadas. Por outro lado, os poros com aberturas pequenas mas com maior volume interno podem causar distorções dos resultados. Ensaios em vácuo para determinar a compressão do mercúrio e ajustes matemáticos minimizam estes efeitos [7, 8].

A distribuição do tamanho dos poros obtém-se a partir da medição do volume inserido a uma determinada pressão. No início dos ensaios deve-se ter em consideração o aumento instantâneo do volume cumulativo de mercúrio devido à penetração nos interstícios [8].

Em geral a distribuição do tamanho dos poros é dada por funções de distribuição tais como  $dV/d\ln r$ ,  $dV/d\log r$  ou  $dV/dr$  em função do raio do poro, em que  $r$  é o raio dos poros e  $dV$  é a variação de volume dos poros para o raio de um poro cilíndrico que varia entre  $r$  e  $r + \frac{3}{4} dr$ . Geralmente, as funções logarítmicas garantem uma maior fiabilidade de resultados pois, para quaisquer valores de  $r$ , o valor da função representa a pressão a que determinado volume penetrou e o volume que penetrou [9, 10].

De forma a que se garantam os melhores resultados para o cálculo da distribuição do tamanho dos poros deve-se escolher o melhor método tendo em conta o tipo de porosidade do material em estudo. Assim, e para o nosso caso é importante conhecer os mecanismos de crescimento do revestimento e a geração da porosidade inerente ao processo de projecção plasma atmosférico de materiais cerâmicos. Neste sentido, para os revestimentos de barreira térmica de  $ZrO_2-8/wt.\% Y_2O_3$  depositados por projecção plasma atmosférico, com graduação da porosidade da interface para superfície, o grau de porosidade e distribuição do tamanho dos poros foram determinados por intrusão de mercúrio sob pressão após remoção dos revestimentos dos substratos de ST37 com ácido hidroclorídrico e calculada de acordo com a equação (3.2).

$$p = \left( 1 + \frac{1}{V_{esp} \times \rho_0} \right)^{-1} \quad (3.2)$$

onde,  $p$  é a porosidade total,  $V_{esp}$  é o volume específico e  $\rho_0$  é a densidade teórica.

De forma a melhor se caracterizar a porosidade e determinar o grau de graduação, bem como entender a distribuição e rede de conectividade da porosidade, imagens de SEM foram devidamente analisadas.

### 1.2.2. Avaliação da porosidade por análise de imagem

De uma forma sucinta considera-se as imagens para o processamento de imagem como funções bidimensionais convencionais. Convém igualmente, nos referiremos sobretudo para processamento digital de imagens aos espaços Cartesianos e Fourier [11]

Uma imagem é assim considerada como sendo a função de duas variáveis reais, por exemplo,  $Int.(x,y)$  do brilho (nível de cinzentos, componentes de cor, ...) de uma imagem para determinada posição de coordenadas reais  $(x,y)$ .

As técnicas de processamento de imagem estão geralmente divididas em duas grandes categorias: radiométricas e geométricas. Nas operações geométricas ao contrário das radiométricas, o nível de cinzento em cada ponto (“pixel” da imagem) é modificado de acordo com os valores de cinzento da imagem na sua vizinhança. Os operadores radiométricos actuam sobre a imagem original modificando a sua distribuição de cor. No processamento, a imagem é representada por uma matriz 2D que tipicamente é processada pela multiplicação por outra matriz ou séries de matrizes sequencialmente.

Na análise e processamento de imagem devem ser tidos em conta inúmeros factores pelo que se deve considerar alguns operadores fundamentais [12], tais como: a selecção da região com interesse para estudar eliminando as partes que não são relevantes ou possam distorcer os resultados; a homogeneização do brilho das imagens; melhoria do contraste das imagens (pela redução do ruído); a melhoria da delimitação de fronteiras de situações particulares como o caso de fissuras, buracos, etc; a caracterização e medida dos parâmetros adequados ao processamento e o processamento da imagem na frequência adequada.

A observação directa da microestrutura do revestimento na secção transversal através da técnica de SEM fornece informação comparativa sobre a porosidade para os diferentes revestimentos. Em conjugação com o detector de electrões retrodifundidos (BSE), as imagens representam a composição química da microestrutura sendo representadas em imagens com variação de níveis de cinzento. Sendo assim, os poros aparecem muito escuros, o que permite que estes sejam distinguidos e quantificados através da análise das imagens com softwares adequados. Por este método pode-se obter informação sobre a rede de poros tridimensional ou da ligação entre eles [13, 14].

As imagens digitais, foram avaliadas no programa de análise de imagem Matrox II.

Os poros foram identificados pela limiarização do brilho dos poros de forma a produzir uma imagem binária, sendo depois feita a avaliação da fracção da área escura da imagem binária e determinada a sua percentagem [15].

### 1.3. Microscopia de Força Atômica (AFM)

Há cerca de 2.500 anos, alguns filósofos Gregos fizeram a pergunta, “as coisas que nos rodeiam não podem ser reduzidas em pequenos componentes mais simples?” A palavra átomo teve a sua origem por volta do mesmo período, que significa indivisível [16].

As técnicas de microscopia de força atômica – AFM (do inglês *Atomic Force Microscopy*) baseiam-se na interação da superfície com uma ponta muito afiada montada numa viga (mais conhecida por *cantilever*), que funciona como mola, e que é sensível a pequenas variações de forças de acordo com a lei de Hook. A deflexão desse *cantilever* é geralmente detectada por sistemas ópticos. Assim um feixe laser incide no cantilever e a sua reflexão é direccionada para um fotodíodo e desta forma, os deslocamentos verticais da ponta provocados pelas forças entre a ponta e a superfície, são analisados com base nas diferentes intensidades recolhidas pelo fotodíodo. A conjugação com o varrimento da superfície segundo dois eixos por acção piezo-eléctrica resulta na obtenção da topografia da amostra. A sensibilidade deste método permite medir deslocamentos inferiores a 0.1 nm.

Na figura 3.1 apresenta-se uma representação ilustrativa da da interacção da ponta AFM com a superfície de uma amostra.

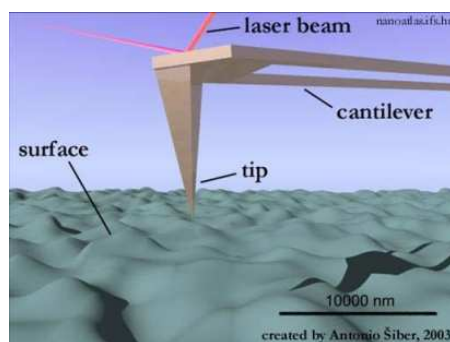


Figura 3.1: Representação esquemática da interacção entre a ponta AFM e a superfície na técnica AFM [17].

Na análise de amostras por AFM geralmente consideram-se três modos distintos de funcionamento: (i) *modo de contacto* que é o mais simples, pois consiste no contacto permanente entre a ponta e a amostra permitindo medir forças interatómicas repulsivas, o que possibilita a obtenção de imagens de elevada resolução em superfícies pouco rugosas e suficientemente duras. No entanto, quando se pretende analisar matérias mais maleáveis e facilmente deformáveis pela ponta, como é o caso de materiais biológicos, polímeros,

amostras muito rugosas, utiliza-se muito frequentemente o modo intermitente; (ii) *modo intermitente* - neste caso a ponta oscila a uma dada frequência (da ordem de alguns KHz) com uma grande amplitude e contacta a superfície da amostra ao fim de um ciclo de oscilação. Quando forças de interacção ou gradientes de força se estabelecem entre a ponta e amostra a amplitude da oscilação é atenuada [18]; (iii) o *modo de não-contacto* envolve igualmente a oscilação da ponta, geralmente a baixa amplitude e a uma certa distância (dezenas de nanómetros) da amostra, idealmente sem contacto. Ao longo das oscilações a ponta é sensível a forças de longo alcance, tais como interacções de *Van der Waals*, magnéticas e eléctricas que podem ser de natureza atractiva ou repulsiva conforme a distância entre os átomos. O efeito destas forças sobre a alteração na amplitude, fase ou frequência da oscilação é utilizado para seguir a topografia da superfície. Além disso, as alterações na fase de oscilação podem ser usadas para discriminar entre diferentes tipos de materiais na superfície.

O modo de contacto intermitente pode ser considerado como um compromisso entre o modo de contacto e de não-contacto. É também usual denominar as várias técnicas de AFM consoante o tipo de forças estabelecido entre a ponta e a amostra, como por exemplo MFM (*Magnetic Force Microscopy*), EFM (*Electric Force Microscopy*), FFM (*Friction Force Micoscopy*) [18]. A técnica AFM tem várias vantagens em comparação com a microscopia electrónica. Ao contrário do microscópio electrónico que fornece uma projecção bidimensional ou uma imagem bidimensional da superfície da amostra, o AFM reproduz tridimensionalmente a superfície. Enquanto na microscopia electrónica necessita-se de um ambiente de vácuo, o AFM pode funcionar perfeitamente num ambiente atmosférico e permite, até mesmo, a análise de amostras em meio líquido.

A principal desvantagem que o AFM tem comparativamente ao microscópio electrónico é o tamanho da imagem obtida. Enquanto que o microscópio electrónico pode mostrar áreas da ordem dos  $\text{mm}^2$  e uma profundidade de campo na ordem dos mm, o AFM pode apenas mostrar uma altura máxima da ordem dos micrómetros e uma área máxima de cerca de 100 por 100  $\mu\text{m}^2$ .

O modo utilizado na análise dos revestimentos deste trabalho foi o intermitente em que durante o varrimento a ponta ao oscilar toca ciclicamente a superfície em função da oscilação e das forças atractivas e repulsivas envolvidas.

Em filmes finos, a partir das imagens de AFM, pode-se também calcular a rugosidade média ( $R_a$ ) e rugosidade média quadrática (desvio padrão da rugosidade) ( $R_{ms}$ ), verificar perfis de rugosidade, estudar tamanhos de grão/cristalites, etc [19].

As medidas de rugosidade da superfície mais importantes podem ser dadas através de parâmetros estatísticos [20, 21], tais como, a rugosidade média quadrática ( $R_{ms}$ ), que é o desvio padrão da altura ( $Z$ ) numa determinada área.

$$R_{ms} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Z_i - Z_{ave})^2}{N}} \quad (3.3)$$

onde  $Z_{ave}$  é o valor médio de  $Z$  dentro de uma dada área,  $Z_i$  é o valor em cada ponto  $Z$  medido e  $N$  é o numero de pontos medidos numa dada área.

A rugosidade média ( $R_a$ ) que representa a média aritmética dos desvios ao plano médio, também é um parâmetro amplamente utilizado e é dado pela equação (3.4).

$$R_a = \frac{\sum_{i=1}^N |Z_i - Z_{cp}|}{N} \quad (3.4)$$

onde  $Z_{cp}$  corresponde ao valor  $Z$  para o plano médio da superfície do revestimento,  $Z_i$  é o valor de  $Z$  para cada ponto medido e  $N$  é o número de pontos medidos numa dada área.

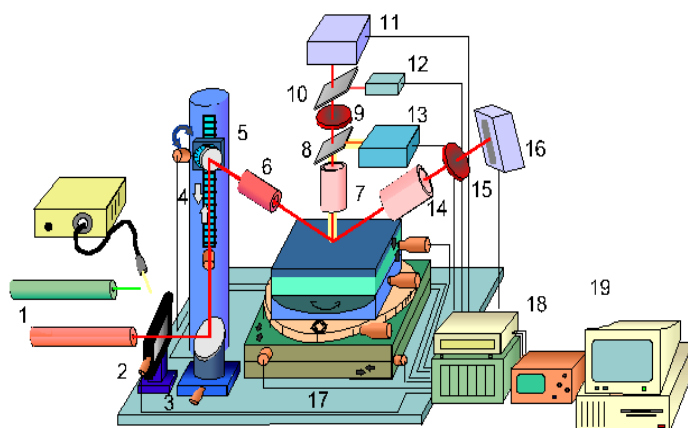
Pela comparação destes dois parâmetros estatísticos pode-se aferir acerca da rugosidade da superfície dos revestimentos ou se pelo contrário esta contém muitas imperfeições, como buracos na superfície ou ilhotas de material (mais conhecidos por “ribbons”).

As medidas de AFM foram efectuadas por um microscópio de força atómica (AFM) Multimode TM SPM 3, da Digital Instruments Nanoscope.

#### 1.4. Microtopografia Por Triangulação Laser

A análise de superfícies de forma a avaliar as suas propriedades microtopográficas pode ser feita por microtopografia laser com base em conceitos de triangulação óptica activa e o sistema utilizado neste estudo está representado de forma esquemática na figura 3.2 [22,23] designado por MICROTOP.06MFC.

A triangulação óptica tem vindo a provar a sua utilidade na análise topográfica e dimensional de objectos e superfícies tanto no meio científico como industrial, como um meio metrológico não invasivo. Esta técnica apresenta um vasto campo de aplicações quer no estudo da rugosidade ou na inspecção microtopográfica de superfícies, que pode ir de superfícies bastante rugosas como por exemplo granitos fracturados até superfícies bastante lisas tipo espelho com resoluções da ordem dos nanómetros [22-24].



**Figura 3.2:** Representação esquemática do sistema de microtopografia laser utilizado nas avaliações da superfície dos revestimentos deste trabalho “sistema MICROTOP.06MFC”.

A abordagem utilizada neste trabalho tem por base o método de triangulação óptica activa com incidência oblíqua de um único feixe focado, e uma observação normal e especular, com um varrimento mecânico automatizado e sincronizado das amostras, e um sistema de aquisição de dados com um sensor electro-óptico apropriado (câmara de aquisição em linha, PSD, ou um sensor diferencial dependendo do tipo de aplicação). O pequeno ponto (“spot”) brilhante do feixe projectado na amostra, com difracção limitada, durante o processo de varrimento, é reproduzido perpendicularmente e especularmente no sistema electrónico foto-sensitivo de detecção para aceder à sua posição lateral. O ponto (“spot”) horizontal deslocado entre as posições de varrimento é directamente relacionado com a diferença de alturas entre esses pontos da superfície, sendo então, dessa forma obtido o mapa topográfico da superfície e calculados os seus parâmetros estatísticos.

### 1.5. Avaliação da Rugosidade utilizando medidas da reflectividade

Uma outra forma de se obterem os parâmetros estatísticos sobre a morfologia de uma superfície é através da medida da reflectividade total dessa superfície como por exemplo a avaliação da rugosidade. Assim, a rugosidade pode ser mais afectada por algumas irregularidades na superfície que promovem a destruição do feixe de luz dispersa. Nestes casos, as áreas analisadas são de alguns  $\text{mm}^2$ .

A rugosidade média quadrática da superfície ( $R_{\text{ms}}$ ) pode ser avaliada a partir da integração total da reflectão “Total Integrated Scattering” (TIS) [25], a partir das medidas



da reflectância difusa e especular. TIS é a razão entre a reflectância difusa e a reflectância total da superfície (especular + difusa):

$$TIS = \frac{Dfr}{Sr + Dfr} = 1 - \exp\left(\frac{-4\pi R_{ms} \cos \theta_0}{\lambda}\right)^2 \quad (3.5)$$

onde  $\theta_0$  é o ângulo de incidência e  $\lambda$  é o comprimento de onda.

Quando a rugosidade da superfície é muito mais pequena que o comprimento de onda, a TIS é dada por:

$$TIS \approx \left(\frac{-4\pi R_{ms} \cos \theta_0}{\lambda}\right)^2 \quad (3.6)$$

e a rugosidade da superfície é calculada através da equação (3.7),

$$R_{ms} = \frac{\lambda}{4\pi \cos \theta_0} \cdot (TIS)^{1/2} \quad (3.7)$$

## 2. Resultados da caracterização microestrutural

### 2.1. Revestimentos de projecção plasma

Hoje em dia, são exigidas temperaturas de serviço cada vez mais elevadas como é o caso das entradas das turbinas a gás. Concomitantemente, torna-se necessário desenvolver revestimentos que permitam esses aumentos de temperatura, ou seja, são necessários novos materiais para revestimentos ou novas arquitecturas para os materiais existentes [26, 29, 30]. Estes novos conceitos de TBCs devem ter condutividade térmica mais baixa, e devem mais estáveis a temperaturas mais elevadas do que as arquitecturas que existem actualmente e que se baseiam em zirconia parcialmente estabilizada com 7-8 wt.% de ítria (YSZ) [26, 27]. Por outro lado, estes novos revestimentos devem possuir determinadas propriedades semelhantes aos de YSZ convencionais, como por exemplo o coeficiente de expansão térmica e resistência à corrosão.

É estado da arte que o aumento da porosidade reduz a condutividade térmica. No entanto, acima de determinados valores críticos de porosidade pode ocorrer a deterioração da integridade mecânica dos revestimentos devido à diminuição de coesão entre lamelas do revestimento projectado. A produção de revestimentos com porosidade graduada (desde a interface com o revestimento metálico intermédio até à superfície) pode manter ou melhorar o seu comportamento termo-mecânico mantendo boa adesão e promovendo, por outro lado, a redução do módulo de elasticidade assim como o nível de tensões residuais ao

longo da secção transversal. Estas propriedades podem ser controladas com rigor pela alteração da geometria e a distribuição dos poros [28].

A produção de sistemas multicamada tem sido apontada como outra solução possível para aplicações sujeitas a elevadas temperaturas de serviço. Um possível exemplo é a produção de uma estrutura cujas camadas constituintes desempenham funções distintas: uma camadas para melhora o isolamento químico, uma camada intermédia de zirconia convencional parcialmente estabilizada e uma camada exterior de um material novo, ou estruturas graduadas. Neste tipo de sistemas, a composição química varia desde a interface com o revestimento metálico intermédio até à superfície utilizando 100% YSZ na interface e depois reduzindo a sua percentagem por substituição com novos com os materiais como põe exemplo os lantanatos [26]. A adição de novos elementos dopantes e/ou a sua combinação com determinadas percentagens de ítria ( $Y_2O_3$ ) têm possibilitado o desenvolvimento de materiais com condutividade térmica substancialmente reduzida. Foram atingidas reduções da ordem dos 40% para revestimentos co-dopados com  $Y_2O_3$  e  $Gd_2O_3$  [29-31].

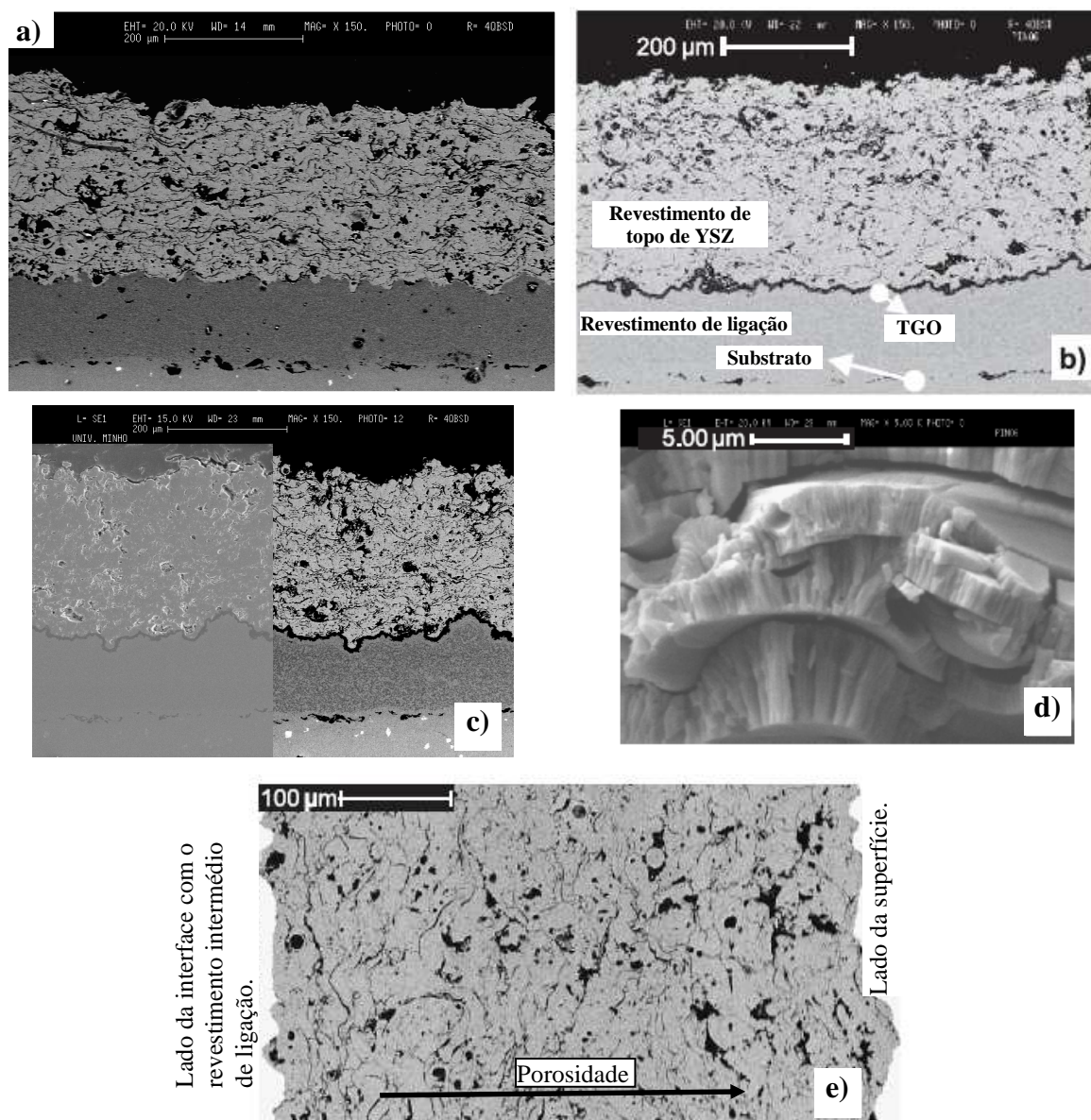
Com o objectivo de se garantir um melhor isolamento térmico, neste trabalho é apresentado e estuda um novo conceito de TBC. Consiste em depositar um revestimento metálico intermédio convencional por projecção plasma em vácuo e um revestimento de topo de  $ZrO_2-8wt.\%Y_2O_3$  com porosidade graduada de acordo com o conceito representado na figura 6 do capítulo I.

Neste capítulo apresenta-se um estudo das propriedades microestruturais dos revestimentos de  $ZrO_2-8wt.\%Y_2O_3$  graduados em porosidade e depositados por projecção plasma atmosférico. A fim aumentar a eficiência da barreira térmica foram estudadas diferentes camadas com diferentes porosidades e que aumentam em direcção à superfície. As imagens de SEM da microestrutura dos revestimentos foram processadas com rotinas dedicadas de maneira a determinar a porosidade dos revestimentos [13, 32]. Para além dos valores da porosidade para cada camada foi também avaliada a maneira como a porosidade evolui ao longo da secção transversal dos revestimentos. A porosidade total foi ainda determinada pela técnica da intrusão de mercúrio [32].

### **2.1.1. Caracterização microestrutural e morfológica**

Na figura 3.3 estão representadas micrografias SEM da secção transversal dos revestimentos de barreira térmica, antes e após recozimento e após do choque térmico. A

espessura de todos os revestimentos foi medida a partir das micrografias da secção transversal (ver tabela 1.1 do capítulo I). A combinação dos resultados obtidos com os parâmetros de deposição permitiu determinar a espessura de cada microcamada com diferentes porosidades ao longo da secção transversal. Os revestimentos têm uma estrutura porosa e depositam-se sob a forma de lamelas com estrutura colunar como se pode ver pela figura 3.3(d), esta estrutura é característica deste tipo de revestimentos [33-37].

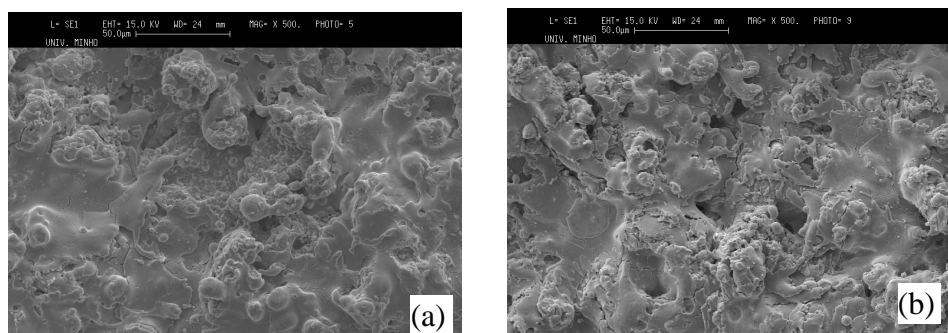


**Figura 3.3:** Micrografias da secção transversal dos revestimento de ZrO<sub>2</sub>-8 wt.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produzidos por APS obtidas por microscopia electrónica de varrimento representativas da microestrutura e da porosidade; (a) secção transversal dos revestimentos após a deposição; (b) e (c) secção transversal dos revestimentos após recozimento e após o choque térmico onde é claramente visível o crescimento de óxido de alta temperatura (TGO); (d) microestrutura lamelar típica com estrutura colunar em cada lamela; (e) camada superior da secção transversal do revestimento onde é notório o aumento da porosidade para a superfície.

Na projecção por plasma, e em particular na atmosférica, a microestrutura dos revestimentos são fortemente dependentes das condições do processo. As lamelas são separadas por poros interlamelares resultantes da rápida solidificação das lamelas, por vazios muito finos formados pelo contacto entre as lamelas ou partículas parcialmente fundidas e por microfissuras que se devem às tensões térmicas e relaxação de tensões devido à rápida solidificação. A presença de fissuras também aumenta a tolerância a deformações e aumenta a resistência ao choque térmico dos TBCs em serviço. Através das micrografias MEV é possível observar a variação de porosidade para diferentes revestimentos, assim como, a variação da interface com a ligação do revestimento à superfície, como se demonstra na Figura 3.3 (e). Foram ainda observadas pequenas microfissuras com diâmetros de aproximadamente 200nm. Estas fissuras têm origem nas tensões térmicas que têm origem devido ao rápido arrefecimento durante o processo de projecção (“quenching stresses”).

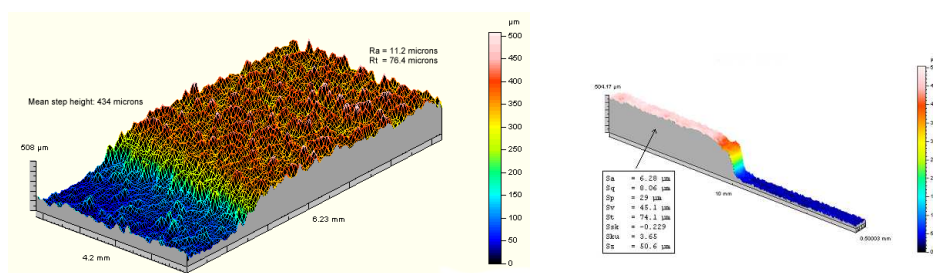
Após o recozimento a 1100 °C durante 100h em atmosfera não controlada (forno atmosférico), e após o choque térmico a 1000 °C com arrefecimento em água (ciclos de 1h até perfazer 100h) todos os revestimentos apresentavam uma estrutura sinterizada ou seja mais compacta. Consequentemente, verificou-se a redução da quantidade como mostra a figura 3.3. Os resultados estão de acordo com os obtidos por outros autores [38]. Esta sinterização promove o aumento da condutividade térmica, do módulo elástico e da resistência à deformações. Após tratamento térmico verificou-se a existência de um óxido que cresceu a alta temperatura (TGO) entre o revestimento metálico intermédio e o revestimento de topo de  $ZrO_2-8 \text{ wt.}\%Y_2O_3$  como mostram as figuras 3.3 (b) e (c).

Na figura 3.4 apresentam-se duas imagens representativas da superfície do revestimento de topo de  $ZrO_2-8 \text{ wt.}\%Y_2O_3$  para a condição de após deposição e após tratamento térmico. É possível observar que os revestimentos apresentam uma superfície bastante irregular (típica destes revestimentos depositados por projecção plasma atmosférico) com uma mistura de partículas completamente fundidas sob a forma de lamelas e partículas parcialmente fundidas resultando numa maior rugosidade da superfície. Aparentemente parecem semelhantes, e em parte são, contudo uma análise pormenorizada demonstrou que após o tratamento térmico há uma maior densidade de fissuras à superfície e mais pronunciadas nos revestimentos que sofreram choque térmico do que nos recozidos como seria de esperar pois o choque térmico provoca reduções bruscas de temperatura que provocam tensões elevadas que fracturam o revestimento.



**Figura 3.4:** Imagens representativas da superfície do revestimento de topo de  $ZrO_2-8 \text{ wt.}\% Y_2O_3$  obtidas por SEM: (a) para a condição de após deposição e (b) após o tratamento térmico.

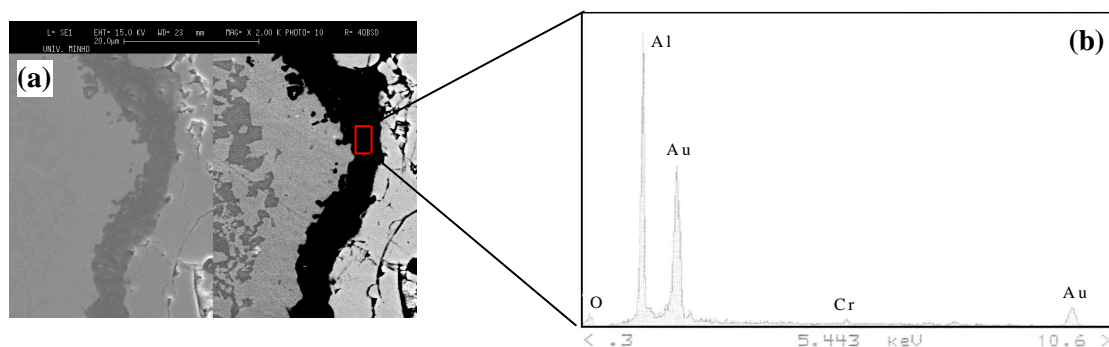
Com o intuito de caracterizar a rugosidade da superfície destes tipos de revestimentos alguns deles foram inspeccionados por microtopografia laser, de onde se conclui que apresentam uma rugosidade média Ra de cerca de 11 a 15  $\mu\text{m}$ , como se pode ver pela figura 3.5.



**Figura 3.5:** Imagens representativas da superfície topográfica do revestimento de topo de  $ZrO_2-8 \text{ wt.}\% Y_2O_3$  obtidas por microtopografia laser, de onde se podem calcular a rugosidade superficial.

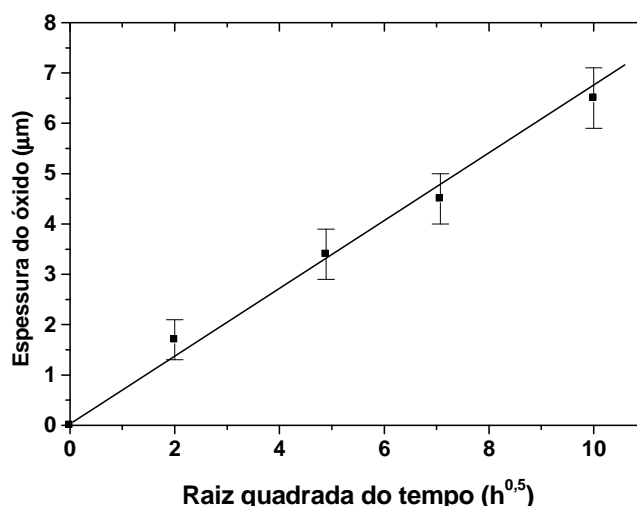
A avaliação da rugosidade da superfície é importante pois é um elemento importante no desempenho funcional das pás das turbinas pois quanto maior a rugosidade maior resistência vai oferecer à passagem dos gases. Todas estas considerações e medidas foram efectuadas para os diferentes tipos de revestimentos graduados em porosidade, contudo não se encontraram alterações significativas de morfologia e tipo de microestrutura. A única diferença notada é a graduação da porosidade para a superfície que será estudada em pormenor no tópico seguinte.

Na figura 3.6 mostra-se em evidência o óxido crescido a alta temperatura nos revestimentos após o choque térmico a 1000  $^{\circ}\text{C}$  com arrefecimento em água (vários ciclos até perfazer 100h), bem como a composição química desse mesmo óxido.



**Figura 3.6:** Imagem representativa do óxido crescido a alta temperatura entre o revestimento metálico intermédio e o revestimento de topo de  $ZrO_2-8 \text{ wt.\% } Y_2O_3$  (a); (b) espectro de EDX do óxido crescido a alta temperatura.

A partir das micrografia obtidas por microscopia electrónica de varrimento à secção da secção transversal dos revestimentos é possível concluir que a maioria dos revestimentos de  $ZrO_2-8 \text{ wt.\% } Y_2O_3$  (graduados em porosidade) apresentam, em média, uma espessura de óxido de  $5 \mu\text{m}$  após recozimento durante 100h a  $1100^\circ\text{C}$  em forno com atmosfera ambiente. Da análise do espectro de Espectrometria de Energia de Dispersão raio-X (EDX) apresentado na figura 3.6 (b) é possível observar que o TGO é predominantemente óxido de alumínio. A taxa de crescimento dos revestimentos após choque térmico ( $1000^\circ\text{C}$  em atmosfera não controlada) com arrefecimento em água (vários ciclos até perfazer 100h) foi avaliada pela medição da espessura do óxido ao fim de 4h, 24h, 50h e 100h e cujos resultados se apresentam no gráfico da figura 3.7. Após as 100h do ciclo térmico, o óxido apresentou uma espessura de cerca de  $6,5 \mu\text{m}$ .



**Figura 3.7:** Espessura do óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ) em função da raiz quadrada do tempo para os revestimentos de  $NiCoCrAlY+ZrO_2-8 \text{ wt.\% } Y_2O_3$  depositados por projecção plasma após o choque térmico a  $1000^\circ\text{C}$  com arrefecimento em água (ciclos de 1h até perfazer 100h). a recta de ajuste representa a lei de crescimento parabólico – constante de oxidação parabólica.

O crescimento do óxido de alumínio na interface entre o revestimento intermédio e o revestimento de topo de zirconia parcialmente estabilizada resulta da difusão do alumínio presente na composição química do revestimento intermédio para interface. O óxido formado funciona também como barreira protectora à oxidação e corrosão da restante liga por parte do oxigénio e dos gases da combustão das turbinas a gás e grandes motores diesel. No entanto, quando atinge uma determinada espessura (e devido às irregularidades na interface) leva ao desenvolvimento de elevadas tensões residuais que promovem o aparecimento de micro fracturas, por vezes paralelas à interface, que podem ser responsáveis pela delaminação da camada da zirconia e consequente falha do sistema.

Após o choque térmico efectuado em todas as amostras, não foi possível observar qualquer falha do revestimento de top. Todavia, verificou-se alguma densificação à superfície e o aparecimento de pequenas fracturas perpendiculares ao plano do revestimento o que melhora a acomodação das tensões residuais. Este comportamento é importante e significa que os revestimentos apresentam uma excelente resistência ao choque térmico. A produção de revestimentos com porosidade graduada permite aumentar o desempenho mecânico uma vez o revestimento possuem melhor acomodação das tensões térmicas durante o período de arrefecimento.

### **2.1.2. Avaliação e medição da porosidade**

Sabe-se que a durabilidade de muitos materiais é função da sua porosidade, embora seja benéfica para algumas propriedades como o isolamento térmico, é também responsável por uma maior ou menor resistência ao desgaste, oxidação e/ou corrosão dos materiais que estão sobre protecção destes revestimentos.

A porosidade total pode ser determinada apenas por simples conceitos desde que se conheça correctamente a geometria dos componentes e a densidade volumétrica dos materiais. Um exemplo muito simples é a utilização do princípio de Arquimedes (medindo a diferença de massa de um material imerso num liquido). Contudo para se melhor caracterizar a porosidade é necessário recorrer a técnicas que forneçam informação sobre a geometria, distribuição e tamanho dos poros, tais como a análise de imagens microscópicas, intrusão de mercúrio, entre outras.

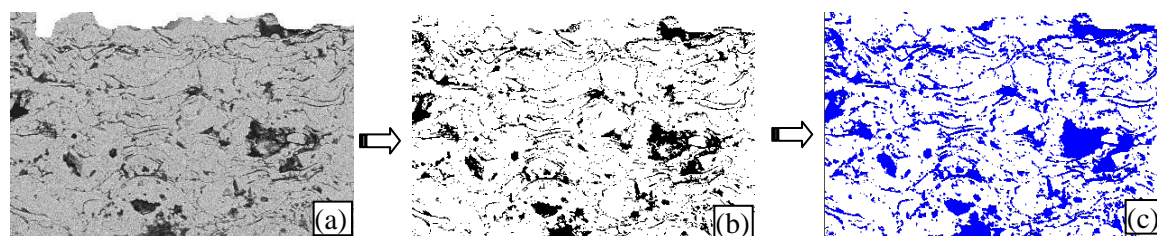
Assim a porosidade dos TBCs pode ser caracterizada qualitativamente através da observação da microestrutura e quantitativamente pela técnica de Porosimetria de Intrusão de mercúrio (MIP ou porosidade Hg), além da medição da densidade do revestimento. A

observação directa da microestrutura do revestimento pela avaliação da sua secção transversal em SEM fornece informação comparativa sobre a porosidade para as diferentes amostras produzidas. Em conjugação com o detector de electrões retrodifundidos (BSE), a composição química da microestrutura é representada em imagens com variação dos níveis de cinza. Os poros aparecem muito escuros, o que permite que estes sejam distinguidos e quantificados através do tratamento e análise das imagens. A utilização deste método permite ainda a obtenção de informação acerca da rede tridimensional de poros e/ou da ligação entre eles [13, 32].

Dos revestimentos analisados foram adquiridas duas séries de imagens, uma com 400x de ampliação e outra com 500x de ampliação.

Utilizando o MIP, é possível obter medidas da porosidade total para a porosidade aberta e a avaliação da distribuição do tamanho dos poros. O MIP também fornece informação sobre a forma como os poros se ordenam e a microscopia revela informação sobre a geometria dos poros, pelo que, existe interesse em combinar estas duas técnicas para uma análise mais completa.

Os poros foram identificados pela limiarização do brilho dos poros de forma a produzir uma imagem binária, sendo depois feita a avaliação da fracção da área escura da imagem binária e determinada a sua percentagem como exemplifica a figura 3.8.



**Figura 3.8:** Sequência exemplificativa seguida no tratamento de imagem: (a) aquisição da imagem SEM a partir da secção devidamente polida e limpa; (b) conversão da imagem SEM em imagem binária e (c) cálculo da porosidade a partir da análise avançada da imagem.

Os valores da porosidade obtidos pelas duas técnicas utilizadas e para os diferentes revestimentos após a deposição e após o tratamento térmico de recozimento são apresentados na tabela 3.1, onde se pode observar uma diferença considerável entre a porosidade Hg medida e a porosidade obtida pela análise de imagens. Além disso, foi observada uma redução dos valores de porosidade após o recozimento em todas as



amostras. Esta diminuição deve-se principalmente ao efeito de sinterização, previamente descrito.

**Tabela 3.1:** Porosidade dos revestimentos medida por análise de imagem e MIP para os revestimentos de  $ZrO_2-8 \text{ wt.}\% Y_2O_3$  graduados em porosidade depositados por projecção plasma atmosférico e após recozimento a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  ao ar.

Amostras	HP	GPI	GPII	GPIII
Porosidade Hg (%)	14.75	15.31	15.29	13.38
Análise de Imagem (%) <sup>a</sup>	11.79	13.08	15.48	13.34
Análise de Imagem (%) <sup>b</sup>	11.15	10.76	12.73	9.34
Análise de Imagem após recozimento (%) <sup>a</sup>	8.44	8.33	9.90	10.57
Análise de Imagem após recozimento (%) <sup>b</sup>	6.94	7.99	7.40	8.27

<sup>a</sup>Porosidade incluindo as micro fissuras pequenas e os grandes poros (buracos).

<sup>b</sup>Porosidade excluindo os grandes poros (buracos).

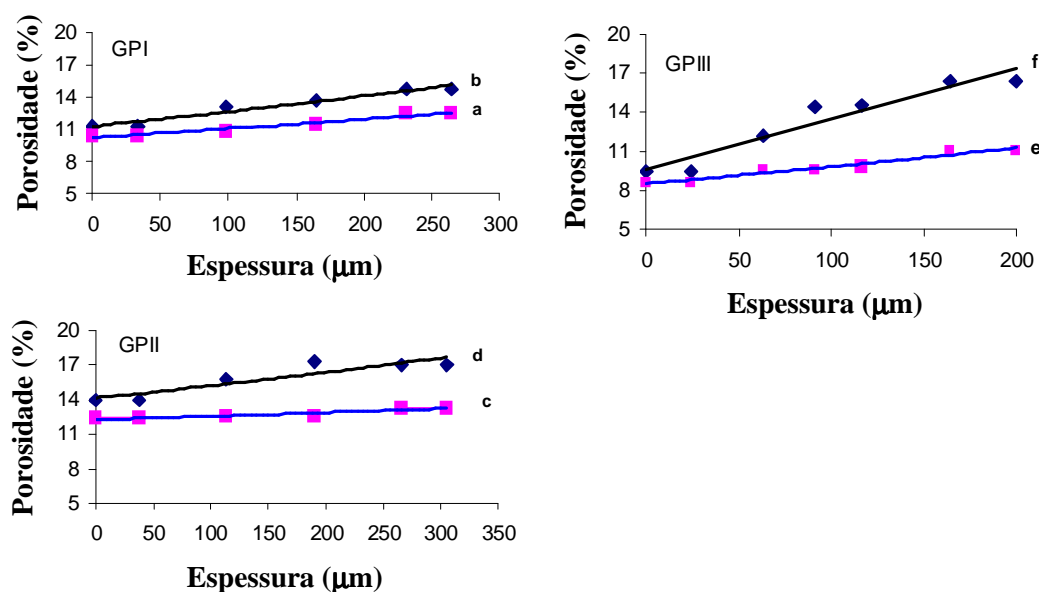
Enquanto a porosimetria Hg apresentou resultados fiáveis para os poros pequenos e microfissuras, falhou para os poros de raio superior a  $80\mu\text{m}$ . Para poros grandes o mercúrio enche-os sem qualquer aplicação de pressão externa (devido ao peso do mercúrio e ao tamanho dos poros) e logo não são medidos. Por outro lado, não obstante da técnica de análise de imagem medir a contribuição dos poros pequenos e micro fissuras entre as lamelas e através delas tem dificuldade em avaliar a contribuição de poros com diâmetros maiores.

As microestruturas micro fissuradas favorecem uma condutividade térmica relativamente baixa em TBCs depositados por APS e aumentam tolerância às deformações em serviço. De acordo com as análises SEM e com os parâmetros de deposição a espessura de cada micro camada foi estimada para os revestimentos seleccionados e graduados em porosidade para a superfície sendo que a amostra HP tem porosidade constante.

Os valores da porosidade para cada camada foram determinados através da análise de imagem. Na figura 3.9, pode-se observar a variação da porosidade ao longo da secção transversal para os três tipos de revestimentos, GPI, GPII e GPIII após a deposição.

Como se pode observar da análise da figura 3.9 a porosidade aumenta na direcção da interface com o revestimento metálico intermédio até à superfície do revestimento de topo de  $ZrO_2-8 \text{ wt.}\% Y_2O_3$ . Para a condição de após depositados a porosidade absoluta tem uma variação na ordem dos 3% a 5% desde a interface até à superfície da camada de topo de zirconia parcialmente estabilizada e para as amostras após o recozimento observou-se uma

redução significativa desta variação (de 1% a 2%). Esta diminuição deve-se aos efeitos de sinterização a altas temperaturas [38, 39].

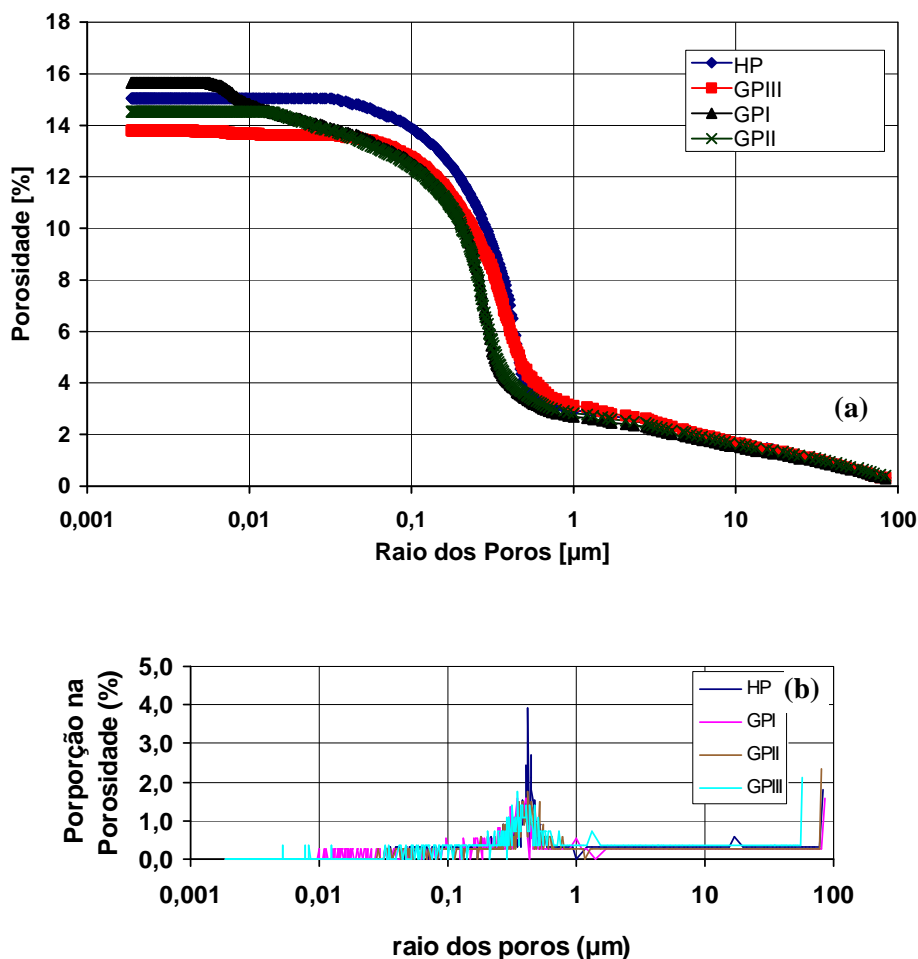


**Figura 3.9:** Distribuição da porosidade ao longo da secção transversal determinada pela análise de imagem para os revestimentos de  $ZrO_2$ -8 wt.%  $Y_2O_3$  graduados em porosidade e após a deposição: (b, d, f) porosidade considerando as microfissuras pequenas e os grandes poros (buracos); (a, c, e) porosidade excluindo os grandes poros.

A distribuição do tamanho dos poros para todos os tipos de revestimentos estudados foi determinada por porosimetria Hg cujos resultados se apresentam na figura 3.10.

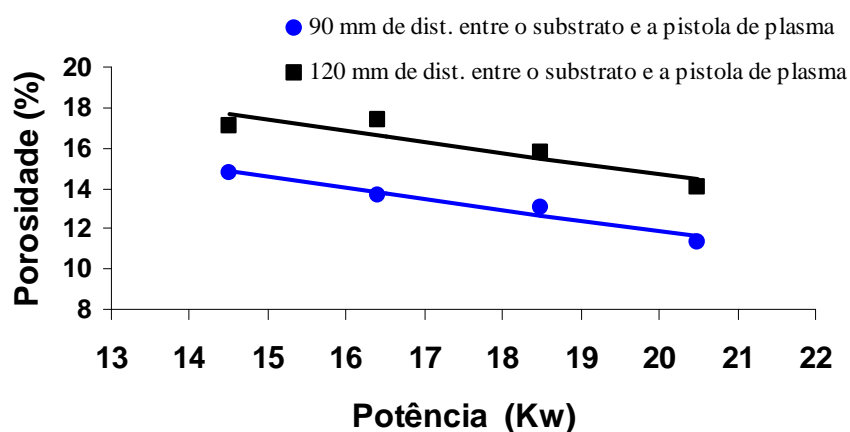
Nesta figura está representada a porosidade cumulativa em função do tamanho dos poros, verificando-se que existe uma distribuição bimodal típica para os raios dos poros encontrados (figura 3.10(b)). Todos os revestimentos apresentam um comportamento idêntico em termos da distribuição do tamanho dos poros, apesar do perfil de porosidade ao longo da espessura do revestimento ser diferente para cada um deles.

Os revestimentos não graduados (HP) apresentam mais poros na gama de 0.04-0.4μm de raio que as amostras graduadas. Os revestimentos GPII têm uma contribuição adicional para a porosidade total de poros com raios menores do que 0.008μm, o que implica a formação de mais micro fissuras ou porosidade interlamelar. Uma fracção da porosidade representa as microfissuras e a maior representa a porosidade aberta.



**Figura 3.10:** Distribuição do tamanho dos poros para os revestimentos de  $ZrO_2-8 \text{ wt.}\% Y_2O_3$  após a deposição calculada por intrusão de mercúrio: (a) porosidade cumulativa em função do tamanho dos poros; (b) distribuição do tamanho dos poros e sua contribuição para a porosidade total, verifica-se uma distribuição bimodal.

Os poros com raio inferior a  $0,2\mu\text{m}$  têm uma contribuição pequena para a porosidade total e a sua quantidade é de cerca de 1% a 2%. Poros com raios maiores que  $1\mu\text{m}$  representam para todos os revestimentos, uma contribuição de 2,5% para a porosidade total. A porosidade com raios na gama de  $0,1-1\mu\text{m}$  tem maior influência na porosidade total, pois é responsável por cerca de 8,5% da mesma. A fracção com raios inferiores a  $0,2\mu\text{m}$  representa as microfissuras através das lamelas e entre elas, o que é muito importante para a acomodação de tensões. Na figura 3.11 apresenta-se a relação entre os parâmetros de deposição (potência da pistola de plasma e distância entre o substrato e a pistola de plasma) e a porosidade dos revestimentos produzidos.



**Figura 3.11:** Evolução da porosidade em função da potência da pistola de plasma e da distância entre o substrato e a pistola de plasma.

Observa-se que a porosidade aumenta quando se aumenta a distância entre o substrato e a pistola plasma e diminui à medida que se aumenta a potência da pistola de projecção plasma. Estes resultados devem-se à diminuição da velocidade com que partículas fundidas atingem o revestimento em crescimento no primeiro caso, e no segundo caso, as partículas têm mais velocidade e maior temperatura.

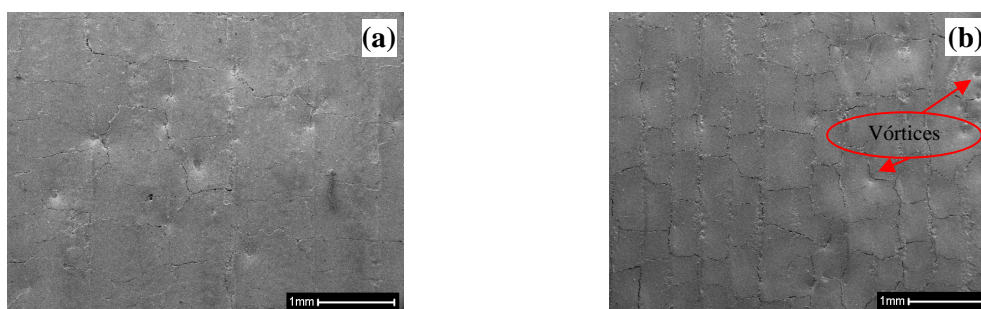
### 2.1.3. Alterações morfológicas e microestruturais após o tratamento com laser de CO<sub>2</sub>

Neste tópico apresentam-se as alterações morfológicas e microestruturais da superfície e secção dos revestimentos de ZrO<sub>2</sub>-8 wt.%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de projecção plasma atmosférico após a densificação da superfície por laser de CO<sub>2</sub> a partir de análises por microscopia óptica e SEM. De forma a se obterem alguns parâmetros estatísticos sobre o estado geométrico da superfície após a densificação por laser as amostras foram adicionalmente analisadas por microtopografia laser. Numa primeira fase estudaram-se apenas as alterações provocadas pelo laser na microestrutura e morfologia do revestimento. Para tal utilizaram-se revestimentos depositados apenas sobre substratos de aço St37 sem revestimento metálico intermédio o que em certa medida facilitou as análises no sentido em que se tornou possível remover o revestimento após a densificação para uma análise mais pormenorizada, especialmente ao longo da secção transversal. Posteriormente foram tratados revestimentos com o sistema completo de revestimento de barreira térmica a fim de se efectuarem estudos de oxidação e corrosão a alta temperatura como se apresenta no capítulo V.

As imagens apresentadas nas figuras 3.3 e 3.4 deste capítulo devem ser consideradas como referência

Visualmente foi possível detectar uma primeira alteração da superfície dos revestimentos: deixam de apresentar um aspecto rugoso e de cor cinzento e passam a possuir uma superfície lisa tipo vitrificado e semi-transparente, sem que se detectasse delaminação da camada densificada.

Posteriormente a após uma análise pormenorizada à superfície das amostras densificadas detectou-se uma rede de microfissuras com malha mais ou menos apertada consoante a densidade de energia fornecida à superfície, bem como a eliminação da rugosidade e porosidade aberta característica das superfícies dos revestimentos de barreira térmica projectados por projecção plasma atmosférico. Na figura 3.12 mostram-se duas imagens da superfície das amostras CD-V e CD-XII, tratadas com a maior e menor densidade de energia, respectivamente. Nas imagens é possível verificar a existência de uma malha de fissuras provocadas pelo arrefecimento rápido após a densificação por laser. Para as outras duas amostras tratadas com energias intermédias a malha de fissuras possui um parâmetro de rede intermédio.



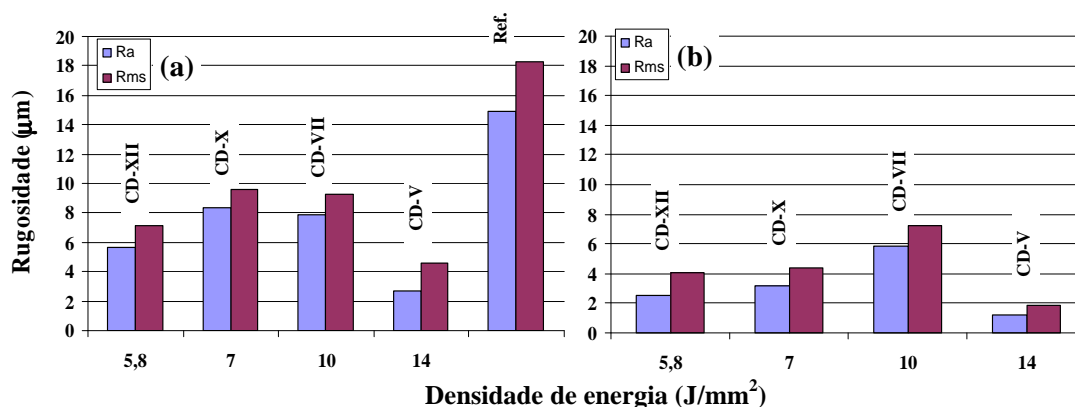
**Figura 3.12:** Imagens da superfície de duas das amostras após a densificação laser para a maior densidade de energia e para a menor densidade de energia respectivamente: (a) amostra CD-V e (b) amostra CD-XII.

Da análise efectuada pode-se verificar que as fissuras ocorrem em duas zonas distintas das pistas e em direcções aproximadamente perpendiculares. O revestimento microfissura na zona de sobreposição das pistas e direcção de passagem do laser. A microfissura forma-se na fronteira da pista (que está a ser densificada do lado da zona da amostra já densificada) e perpendicularmente a estas atravessando as pistas em toda a largura. O fenómeno ocorre, portanto, na direcção transversal do varrimento gerando uma malha aproximadamente uniforme. A malha torna-se mais apertada à medida que a densidade de energia diminui, isto é, a velocidade de passagem do laser aumenta.

Verifica-se também a formação de alguns vórtices na superfície que se devem, provavelmente, à libertação de gases em zonas que apresentavam maior porosidade como assinalado na figura 3.12(b).

Considera-se que as fissuras são causadas pela contracção e pelo relaxamento de tensões residuais durante o rápido arrefecimento da zirconia fundida até à temperatura ambiente [40-43] uma vez que a passagem do laser e consequente fusão e re-solidificação gera os elevados gradientes de temperatura localizados capazes de gerar tensões residuais térmicas superiores à resistência à fractura da zirconia parcialmente estabilizada com ítria. Quando a velocidade de passagem do laser aumenta, por um lado deposita menos energia na superfície o que provoca uma fusão do material menos profunda, contudo suficiente para fundir o material, por outro o arrefecimento também é mais rápido, o que provoca maiores gradientes térmicos e consequentemente o aparecimento de mais fissura, como mostra a figura 3.12.

Para se caracterizar a microtopografia da superfície dos revestimentos após a densificação com laser de CO<sub>2</sub> a superfície das amostras foi analisada por microtopografia laser [22], e os parâmetros estatísticos da rugosidade foram calculados. Como a superfície apresenta a rede de fissuras acima descrita foi necessário minimizar a influência das fissuras sobre os valores da rugosidade e, consequentemente, obter valores mais precisos. Para tal um método não normalizado foi utilizado no tratamento dos perfis de rugosidade de forma a eliminar/reduzir o efeito da profundidade das fissuras. Na figura 3.13 apresentam-se os valores da rugosidade Ra e Rms para os diferentes tipos de amostras densificadas em função da densidade de energia fornecida à superfície bem como a rugosidade de uma amostra por sem tratamento (utilizada como referência).



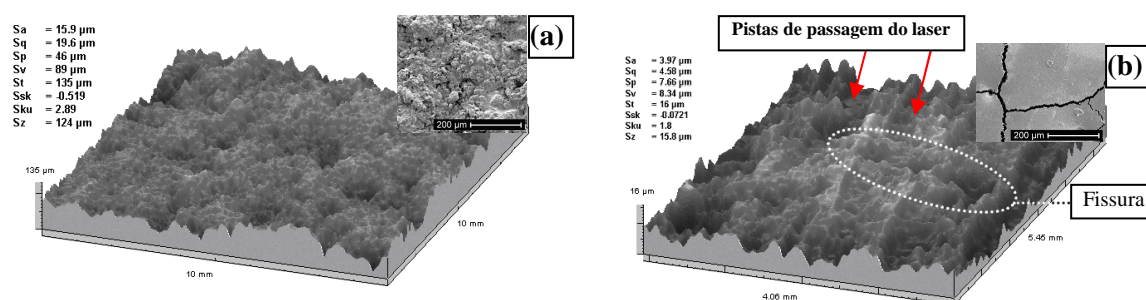
**Figura 3.13:** Comparação dos valores da rugosidade Ra e Rms para os diferentes revestimentos em função da densidade de energia de densificação: (a) valores com a contribuição das fissuras, valores da amostra por tratar como referência e (b) valores após a eliminação/minimização do efeito das fissuras.

Como se pode verificar pela análise da figura 3.13(a) os valores de Ra e Rms são significativamente reduzidos após a densificação da superfície por laser. A disparidade dos valores da rugosidade apresentados para as diferentes amostras e o não obedecerem a uma relação directa com a densidade de energia de densificação tem a ver com os restantes parâmetros de processamento como a velocidade e a sobreposição das pistas. À medida que se aumenta a velocidade de passagem do laser e se aumenta a sobreposição das pistas o valor a rugosidade (com a contribuição das fissuras) aumenta o que reflecte a existência de maior densidade de fissuras. Contudo, esta relação não se verifica para todas as amostras. A amostra CD-XII apresenta um valor mais baixo da rugosidade o que se justifica pela maior sobreposição das pistas o que resulta numa superfície mais plana, isto é com uma ondulação inferior.

Nos gráficos da figura 3.13(b) apresentam-se os valores da rugosidade após a eliminação/redução da contribuição das fissuras, verificando-se também uma diminuição da rugosidade da amostra CD-X. Todavia, a mostra CD-V continua a apresentar os valores mais baixos da rugosidade. Estes resultados são confirmados pela análise da secção transversal dos revestimentos. Estudos adicionais são necessários no sentido de melhor entender a influência da velocidade de passagem e a sobreposição das pistas separadamente.

O parâmetro de “skewness” dá-nos informação sobre a simetria das irregularidades perpendiculares à superfície base do revestimento, assim sendo todas as amostras, incluindo a amostra após a projecção plasma apresentam valores da “skewness” negativos indicando uma predominância de vales na superfície. Por outro lado a “kurtosis” fornece-nos informação sobre a simetria no plano do revestimento e para que tenhamos uma boa simetria este valor deve ser 3. A “kurtosis” ( $R_{ku}$  para a rugosidade e  $W_{ku}$  para a ondulação)  $R_{ku}$  é de 2,86 para o revestimento sem densificação o que indica uma boa simetria no plano do revestimento, enquanto que apresenta valores substancialmente diferentes para os revestimentos densificados onde a simetria das irregularidades no plano do revestimento não existe como se pode verificar também pela imagem de uma destas superfícies representada na figura 3.14(b).

A figura 3.14 mostra um exemplo da microtopografia da superfície antes e após o tratamento térmico. No canto superior direito das imagens mostra-se a morfologia avaliada por MEV para comparação.



**Figura 3.14:** Microtopografia tridimensional da superfície de revestimentos TBC; (a) da superfície do revestimento após projecção plasma e (b) da superfície da amostra CD-V densificada por laser com uma densidade de energia de 14 J/mm<sup>2</sup>.

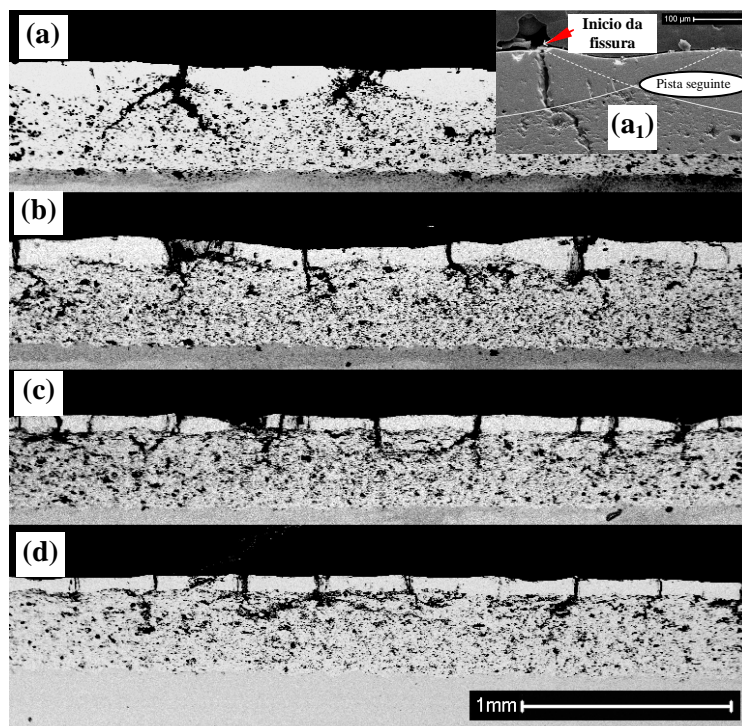
É notória a diferença de rugosidades e a morfologia entre as duas amostras e verifica-se que a superfície após a densificação por laser é muito mais lisa. Contudo, na análise directa da figura 3.14 é necessário ter em consideração as escalas a que cada uma está pois a topografia da figura 3.14(a) do revestimento após a projecção plasma está a uma cota máxima da base de 135 µm e a figura 3.14(b) da amostra CD-V está a uma cota de 16 µm o que implica uma diferença de escala de 8,4×. Esta ampliação justifica-se pelo facto de que mantendo a mesma escala da amostra por tratar não se veria o efeito e a rugosidade provocada pelo tratamento de densificação laser, mas apenas uma superfície extremamente lisa.

Para além das alterações superficiais provocadas pela densificação laser é também importante verificar quais as alterações provocadas ao longo da secção do revestimentos. Na superfície destaca-se a eliminação da porosidade, a diminuição da rugosidade que serão benéficas na protecção à corrosão e em termos aerodinâmicos das turbinas a gás em funcionamento, e o aparecimento de microfissuras que poderá acomodar algumas tensões em funcionamento. Por outro lado, dependendo da sua extensão também podem ter consequências nefastas pois poderão ser um caminho livre para os contaminantes para o interior dos revestimentos, efeito este que será estudado no capítulo VI.

Na figura 3.15 mostram-se as imagens da secção das diferentes amostras densificadas por laser obtidas por SEM em modo de electrões retrodifundidos para realçar a porosidade e a extensão das fissuras.

Para todas as amostras as fissuras atravessam a zona densificada perpendicularmente à superfície e depois começam a flectir para o interior através da porosidade na direcção do centro das pistas. Como anteriormente referido as microfissuras que aparecem na direcção das pistas formam-se na zona de sobreposição das pistas e na fronteira da pista que está a ser densificada do lado da zona da amostra já densificada como mostra a figura 3.15(a<sub>1</sub>).

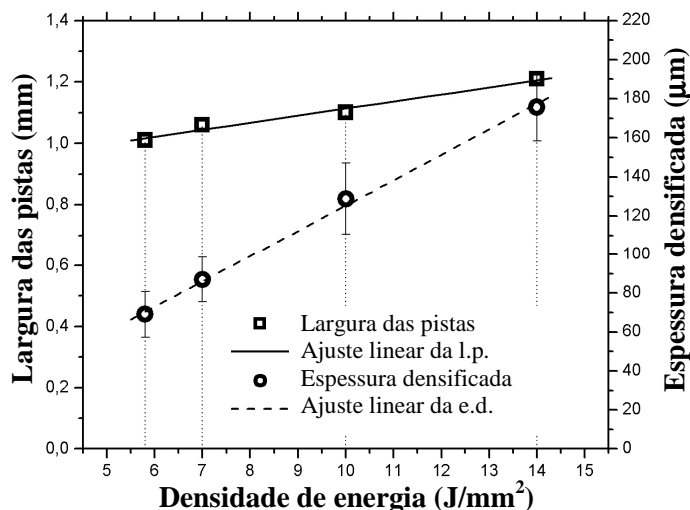




**Figura 3.15:** Imagens em modo de electrões retrodifundidos da secção transversal dos revestimentos de  $ZrO_2-8 \text{ wt.}\% Y_2O_2$  de projecção plasma após a densificação por laser de  $CO_2$  perpendicular à direcção de passagem do laser mostrando a camada densificada e as fissuras: (a) amostra CD-V; (b) amostra CD-VII; (c) amostra CD-X e (d) amostra CD-XII. (a<sub>1</sub>) pormenor exemplificando onde se inicias as fissuras que têm a direcção da passagem do laser.

Em nenhum dos casos estudados as fissuras são suficientemente profundas para que atinjam o substrato. No entanto, para a amostra densificada com maior densidade de energia (amostra CD-V) a extensão e largura das fissuras são consideráveis e provocam alguma danificação da estrutura do revestimento chegando em alguns casos a atingir uma zona na direcção central da camada densificada como mostra a figura 3.15(a). Por outro lado, a amostra densificada com a menor densidade de energia (amostra CD-XII) apresenta uma camada densificada mais uniforme como mostra a figura 3.15(d). As outras duas amostras têm alterações intermédias como mostram as figuras 3.15(b) e (c). Em suma, a amostra CD-XII densificada com o laser de  $CO_2$  com a menor densidade de energia e com a sobreposição de pistas mais acentuada apresenta uma camada densificada densa e uniforme e embora apresente uma maior quantidade de fracturas estas são mais finas e menos profundas.

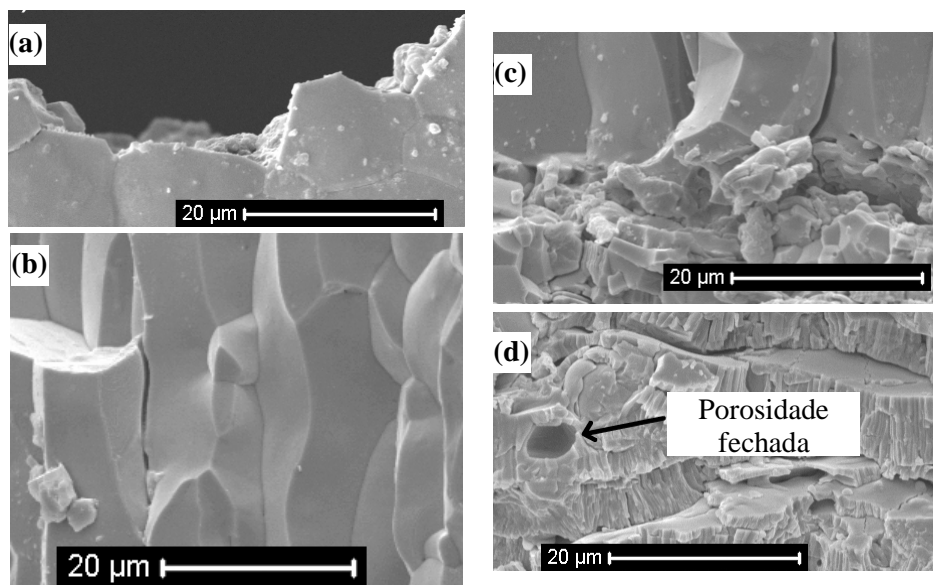
Na figura 3.16 mostra-se a espessura da camada densificada em função da energia de densificação de cada amostra, medida em pistas densificadas separadamente para que fosse possível medir também a sua largura e logo calcular a sobreposição.



**Figura 3.16:** Variação da espessura densificada com a densidade de energia e largura das pistas para uma pista simples.

A espessura da camada densificada para cada amostra varia entre 70 a 175 µm e a largura das pistas de 1,01 a 1,21 mm. Para as amostras com toda a superfície densificada a espessura densificada é praticamente a mesma das pistas singulares para as mesmas condições, excepto para a amostra CD-XII que apresenta um valor ligeiramente superior (cerca de 77 µm). A sobreposição destes revestimentos é, provavelmente, elevada ou seja mais de metade da largura da pista.

Na figura 3.17 mostra-se em pormenor um exemplo da microestrutura da zona densificada fracturada desde a superfície até à zona não densificada do revestimento e verifica-se que esta zona dos revestimentos cristaliza com uma microestrutura colunar densa e polifacetada muito diferente da estrutura lamelar do revestimento depositado por projecção plasma como se pode ver pela figura 3.17(d). Embora se tenham observado alguns vórtices à superfície é provável que sejam apenas depressões superficiais, resultantes da eliminação da porosidade do material ao ser fundido e à rápida solidificação, uma vez que no interior desta zona densificada não se encontra qualquer tipo de porosidade. Na zona de transição verifica-se o aparecimento de alguns cristais mais pequenos mas a interface é um pouco abrupta, pois a estrutura colunar que vai desde a superfície até à zona não danificada termina de uma forma bem delimitada.



**Figura 3.17:** Exemplo da microestrutura da zona densificada fracturada desde a superfície até à zona não densificada do revestimento (amostra CD-X): (a) superfície, (b) zona imediatamente abaixo da superfície; (c) zona da interface – final da zona densificada e (d) estrutura lamelar não densificada característica dos revestimentos de projecção plasma atmosférico.

## 2.2. Revestimentos PVD

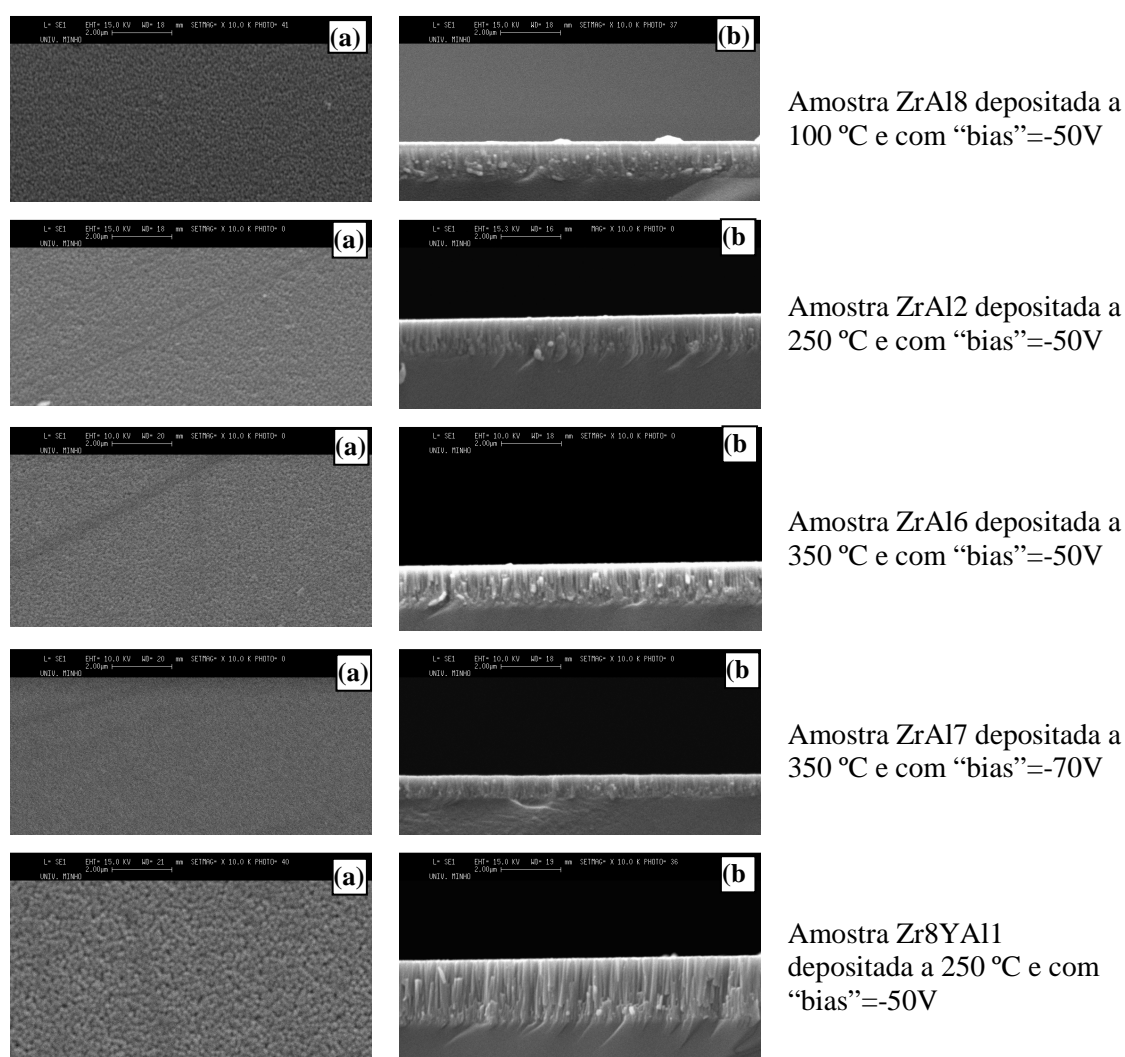
Neste ponto são discutidas as características morfológicas, microestruturais e a composição química dos revestimentos depositados por PVD de  $ZrO_2$  dopados com  $ZrO_2Al_2O_3$  e com  $ZrO_2Y_2O_3Al_2O_3$ ; nanolaminados de  $ZrO_2/Al_2O_3$  e revestimentos monocamada de  $ZrO_2$  dopados com  $Y_2O_3$ , com  $Al_2O_3-Y_2O_3$ , com  $Gd_2O_3$  e com  $Gd_2O_3-Y_2O_3$  recorrendo a técnicas de análise de SEM, AFM, microtopografia laser e ópticas. São apresentadas e discutidas as propriedades em função das condições de deposição, composição química e tratamento térmico dos revestimentos.

### 2.2.1. Revestimentos nanoestruturados de $ZrO_2$ dopados com $ZrO_2Al_2O_3$ e com $ZrO_2Y_2O_3Al_2O_3$

Todos os revestimentos nanoestruturados de  $ZrO_2Al_2O_3$  e  $ZrO_2Y_2O_3Al_2O_3$  foram observados por microscopia electrónica de varrimento (SEM) e Microscopia de Força Atómica (AFM) no sentido de caracterizar a morfologia e microestrutura dos revestimentos. A composição química dos revestimentos foi determinada a partir de análises de Microanálise de Energias por Dispersão de Raios X (EDX).

Nesta secção são apresentados dois tipos de revestimentos nanocompósitos de zirconia estabilizada: formados por grãos nanocrystalinos de  $ZrO_2$  tetragonal embebidos numa matriz amorfa de alumina e uma estrutura com grãos de  $ZrO_2Y_2O_3$  embebidos na matriz amorfa de alumina.

Todos os revestimentos são transparentes após a deposição quando observados à vista desarmada. De maneira a determinar-se a espessura destes revestimentos eles foram analisados por SEM e a espessura foi determinada pela análise da secção transversal dos revestimentos cujos resultados são apresentados na tabela 3.2.



**Figura 3.18:** Imagens da superfície e da secção dos revestimentos nanoestruturados de  $ZrO_2Al_2O_3$  e  $ZrO_2Y_2O_3Al_2O_3$  depositados por PVD para as diferentes condições de deposição: (a) imagens da superfície e (b) imagens da secção dos revestimentos.

A partir das imagens de SEM obtidas referentes à superfície dos revestimentos é possível concluir que a microestrutura é semelhante em todos os revestimentos analisados,

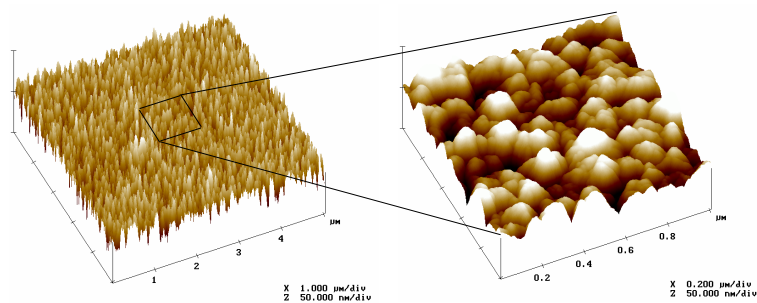
tendo uma estrutura colunar densa e uma superfície muito lisa mostrando topos das colunas muito finos como exemplifica a figura 3.18.

Da análise da figura 3.18 (b) verifica-se que todos os revestimentos crescem com uma estrutura colunar densa. De acordo com o modelo de Thornton [44, 45] (apresentado no capítulo 1), o crescimento dos revestimentos encontra-se na zona de transição. Como era expectável (e de acordo com o mesmo modelo) à medida que se aumenta a temperatura de deposição os revestimentos apresentam uma superfície mais lisa com menos rugosidade uma vez que se aumenta a mobilidade dos átomos no filme em crescimento tornando mais denso como se pode ver pela figura 3.18(a). Verifica-se também que o aumento da polarização negativa do substrato provoca uma maior suavização da superfície do revestimento (amostras ZrAl6 e ZrAl7) devido a um maior bombardeamento iónico da superfície com iões de argon e os átomos atingem a superfície com maior energia o que está de acordo com o modelo apresentado na figura 1.15 do capítulo I e com outros estudos [46].

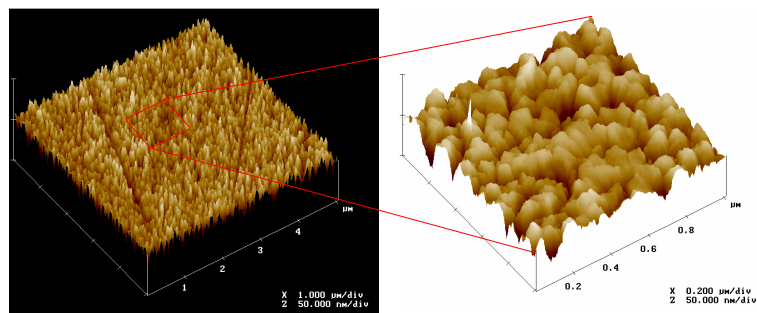
No entanto, também se observaram em algumas zonas dos revestimentos pequenos defeitos superficiais tais como ilhotas de material. Este fenómeno poderá eventualmente estar relacionado com a diminuição da mobilidade atómica durante a deposição, a presença de alguns defeitos na superfície do substrato e que são responsáveis pelo crescimento imperfeito de algumas colunas (efeito de sombreamento), devido a elevadas quantidades de material pulverizado momentaneamente e/ou devido a alguma oxidação do alvo (envenenamento) que ao ser removida permite uma pulverização momentânea elevada de material da sua superfície.

A composição química semi-quantitativa foi determinada a partir dos resultados da análise de EDX da superfície dos revestimentos e encontra-se registada na tabela 3.2. Os revestimentos de  $ZrO_2Y_2O_3Al_2O_3$  quando depositados nas mesmas condições que os de  $ZrO_2Al_2O_3$  apresentam uma superfície em que o topo das colunas aparenta ser mais rugoso como pode ser confirmado pelos valores da rugosidade apresentada também na tabela 3.2.

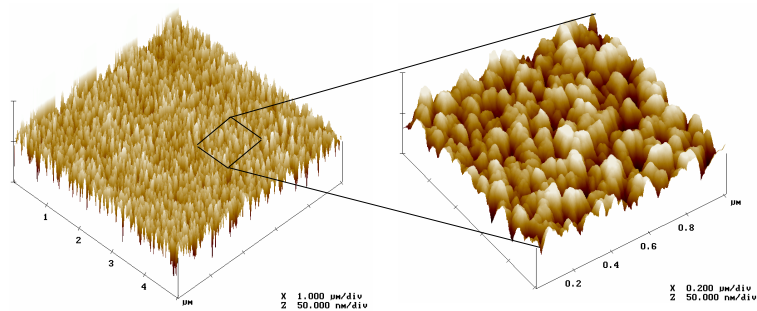
A figura 3.19 mostra a topografia tridimensional dos revestimentos nanoestructurados de  $ZrO_2Al_2O_3$  e  $ZrO_2Y_2O_3Al_2O_3$  obtida por AFM para duas áreas de varrimento de  $5 \mu m^2$  e  $1 \mu m^2$  onde se evidencia a nanomorfologia da superfície. Estas imagens estão de acordo com o observado por SEM e mostram uma superfície compacta resultante de um crescimento colunar denso como se pode confirmar pelos baixos valores da rugosidade superficial representada na tabela 3.2 e extraída do tratamento efectuado às imagens em que se fez um varrimento de  $5 \mu m^2$ .



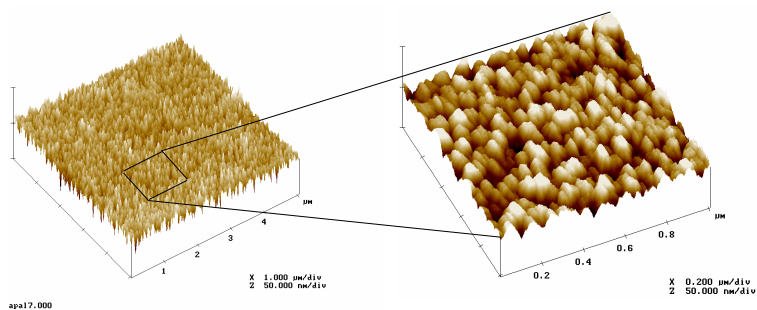
Amostra ZrAl8 depositada a 100 °C e com “bias”=-50V  
 Ra=7,52 nm  
 Rms=9,32 nm



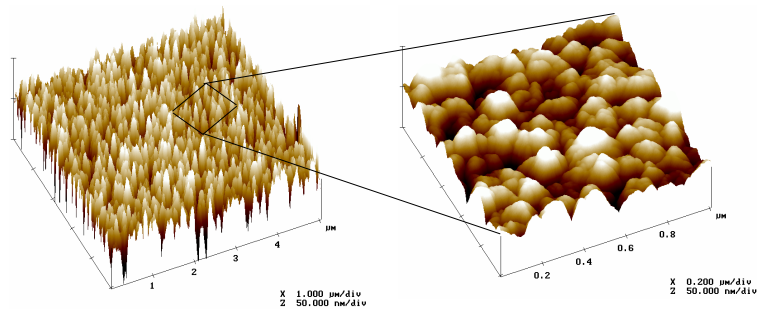
Amostra ZrAl2 depositada a 250 °C e com “bias”=-50V  
 Ra=5,81 nm  
 Rms=7,4 nm



Amostra ZrAl6 depositada a 350 °C e com “bias”=-50V  
 Ra=7,56 nm  
 Rms=9,46 nm



Amostra ZrAl7 depositada a 350 °C e com “bias”=-70V  
 Ra=4,51 nm  
 Rms=5,69 nm



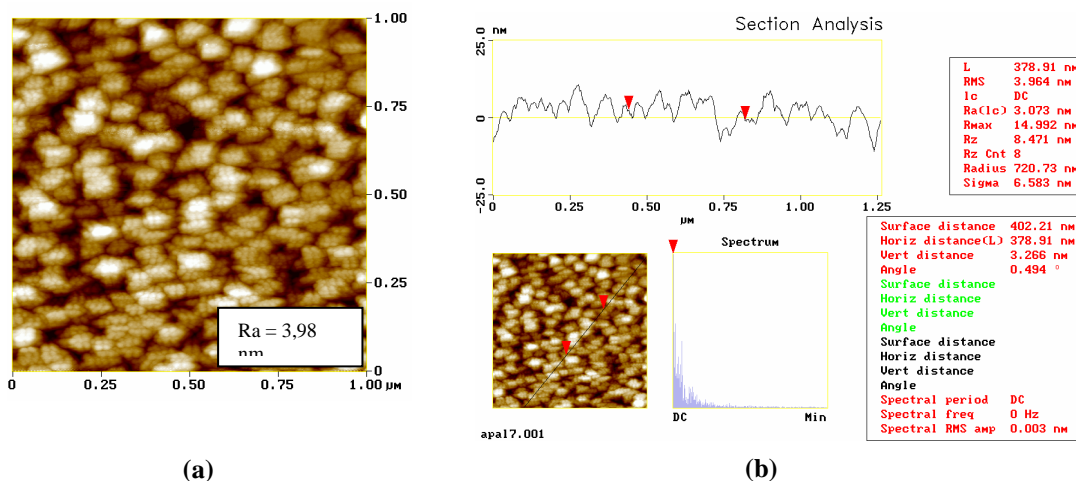
Amostra Zr8YA11 depositada a 250 °C e com “bias”=-50V  
 Ra=13,69 nm  
 Rms=17,22 nm

**Figura 3.19:** Topografia tridimensional dos revestimentos nanoestruturados de  $ZrO_2Al_2O_3$  e  $ZrO_2Y_2O_3Al_2O_3$  obtida por AFM para duas áreas de varrimento de  $5 \mu m^2$  e  $1 \mu m^2$  pondo em evidência a nanomorfologia da superfície.

**Tabela 3.2:** Espessura, %Wt de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %Wt de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e rugosidade superficial para os revestimentos PVD nanoestruturados de ZrO<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e de ZrO<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Parâmetros	Códigos das amostras							
	ZrAl2	ZrAl4	ZrAl6	ZrAl7	ZrAl8	Zr8YA11	Zr8YA12	Zr8YA13
Taxa de deposição (nm/s)	0,042	0,045	0,047	0,05	0,59	0,038	0,033	0,039
Espessura (nm)	1200	1540	1350	760	1280	1350	1200	1420
% Wt de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,1	1,7	5,0	9,1	9,1	14,6	14,6	14,6
% Wt de Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	4,1	4,1	4,1
Ra (nm)	5,81	-	7,56	4,51	7,52	13,69	-	-
Rms (nm)	7,4	-	9,46	5,69	9,32	17,22	-	-

Observou-se uma diminuição na rugosidade da superfície com o aumento da temperatura de deposição dos substratos e também com o aumento da polarização negativa. Este efeito deve-se do à maior mobilidade atômica que melhora a coalescência entre os grãos do revestimento em crescimento e a uma maior densificação microestrutural provocada pelo bombardeamento com iões de argon durante o crescimento do filme, pois os átomos atingem o substrato com maior energia. Os revestimentos de ZrO<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> têm valores mais elevados de rugosidade provavelmente devido ao próprio material ser diferente [46].



**Figura 3.20:** Imagens bidimensionais do topo da superfície da amostra ZrAl7: (a) morfologia do topo das colunas e rugosidade para uma área de 1 μm<sup>2</sup>; (b) perfil do topo das colunas ao longo de um plano perpendicular ao plano da superfície.

Na figura 3.20(a) mostra-se uma análise efectuada sobre a amostra ZrAl7 com um varrimento de 1 μm<sup>2</sup> onde se pode ver com clareza a pequena dimensão da espessura/diâmetro das colunas do revestimento e fazendo uma análise à rugosidade apenas considerando esta área verifica-se uma redução de cerca de 14% nos seus valores. Com

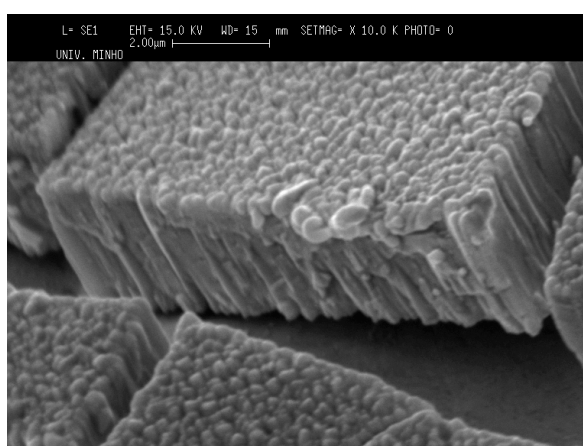
software adequado pode-se retirar muito mais informação importante das imagens de AFM dos revestimentos como por exemplo o tamanho de grão, diâmetro das colunas, entre outras. Pode também traçar o perfil do topo das colunas do revestimento ao longo de um determinado plano perpendicular à superfície do revestimento como representado na figura 3.20(b). Da análise desta figura verifica-se que o topo das colunas é arredondado em forma de cone até à base compacta da superfície.

## 2.2.2. Revestimentos nanolaminados de $ZrO_2/Al_2O_3$

### 2.2.2.1. Estudo de SEM e EDX

A microestrutura, morfologia e medida da espessura total dos revestimentos nanolaminados de  $ZrO_2/Al_2O_3$  depositados por pulverização catódica em magnetrão foram analisadas por microscopia electrónica de varrimento (SEM) e a composição química avaliada por Microanálise de Energias por Dispersão de Raios X (EDX). A rugosidade e a microtopografia foram analisadas por AFM e por microtopografia laser.

Após a deposição todos os revestimentos apresentavam um aspecto transparente com uma morfologia nodular, alguns defeitos característicos deste processo de deposição, mas com uma morfologia uniforme [47]. Após uma análise SEM verificou-se que os revestimentos crescem com uma estrutura colunar muito densa como mostra a figura 3.21 o que está de acordo com o esperado na literatura (revestimentos PVD depositados a baixa pressão e elevada temperatura de deposição).



**Figura 3.21:** Imagem de uma fracção de revestimento fracturado mostrando a superfície e a secção do revestimento nanolaminado de  $ZrO_2/Al_2O_3$  depositado por PVD – amostra Z6/A7 com uma espessura de cada nanocamada de 6/7 nm respectivamente.



Neste caso  $T/T_m$  para a deposição do zircónio é 0,162 e para o alumínio é 0,454 a uma pressão de  $6 \times 10^{-3}$  mbar e um bias de -50 V que resulta numa estrutura do tipo da zona de transição do modelo de Thornton em que a mobilidade superficial induzida pelo bombardeamento de partículas energéticas promove o crescimento dos revestimentos com uma estrutura tipicamente colunar densa. As menores pressões de deposição favorecem a mobilidade dos átomos e conseqüentemente contribuem para o aumento da densidade dos revestimentos. Estes revestimentos geralmente apresentam-se num estado de tensão de compressão como se confirma pelos resultados apresentados no capítulo V [44, 45].

Na tabela 3.3 estão representadas as estruturas e espessuras dos revestimentos analisados por SEM. A espessura de cada nanocamada é estimada a partir da obtenção da taxa de deposição do zircónio e do alumínio e controlando o tempo de deposição em que os substratos estão em frente a cada alvo resultando num numero final de nanocamadas diferente para cada revestimento consoante a espessura das nanocamadas até perfazer a espessura total que é de 2440 nm. Primeiro foi depositada a nanocamada de zirconia e depois a de alumina e assim sucessivamente, tendo se depositado 3 tipos de nanocamadas com períodos de modelação (a soma das duas nanocamadas) de 6,5 nm, 13 nm e 26 nm, com espessuras das nanocamadas de 3/3,5 nm para os revestimentos Z3A3.5, 6/7nm para os revestimentos Z6A7 e 12/14 nm para os revestimentos Z12A14 de  $ZrO_2/Al_2O_3$  respectivamente.

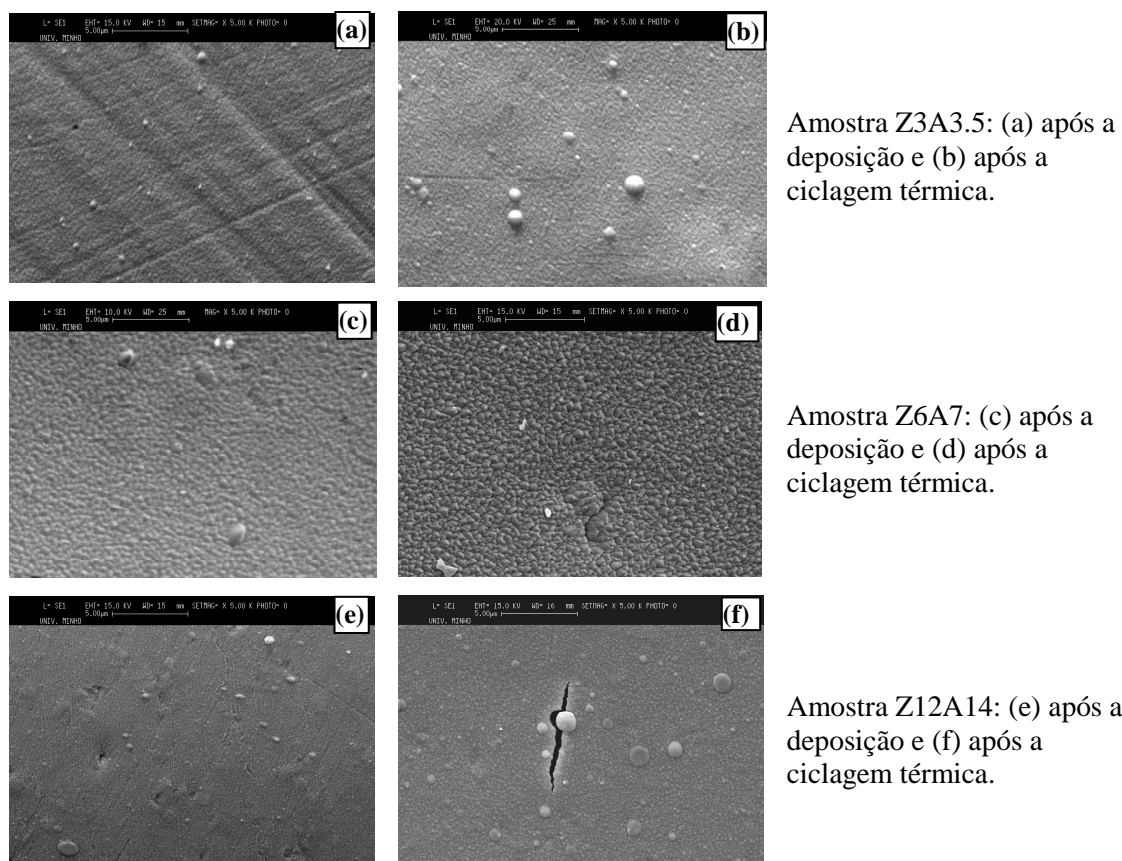
**Tabela 3.3:** Estruturas, espessura e taxa de deposição para os revestimentos PVD nanolaminados de  $ZrO_2/Al_2O_3$

Parâmetros	Códigos das amostras				
	Z1	A1	Z3A3.5	Z6A7	Z12A14
Estrutura	$ZrO_2$	$Al_2O_3$	$ZrO_2/Al_2O_3$	$ZrO_2/Al_2O_3$	$ZrO_2/Al_2O_3$
Nº de camadas	1	1	375/375	188/188	94/94
Espessura por nanocamada (nm)	-	-	3/3.5	6/7	12/14
Espessura total (nm)	520	772	2440	2440	2440
Taxa de deposição por nanocamada (nm/s)	0,144	0,214	0,144/0,214	0,144/0,214	0,144/0,214

Na figura 3.22 pode-se observar a morfologia típica obtida para os revestimentos nanolaminados de  $ZrO_2/Al_2O_3$  antes e após a ciclagem térmica.

Todos os revestimentos apresentam uma superfície lisa em que se detecta o topo de um crescimento colunar denso mais pronunciado na amostra Z6A7 relativamente à Z3A3.5. A amostra com nanocamada mais espessa de alumina à superfície (amostra Z12A14) apresenta uma superfície bastante mais lisa e não é tão visível o topo das colunas

do revestimento. Todos os revestimentos apresentam alguns defeitos superficiais geralmente em forma de esferas, provavelmente resultantes de crescimentos anômalos promovidos por microdefeitos dos substratos ou grandes clusters de material pulverizados.

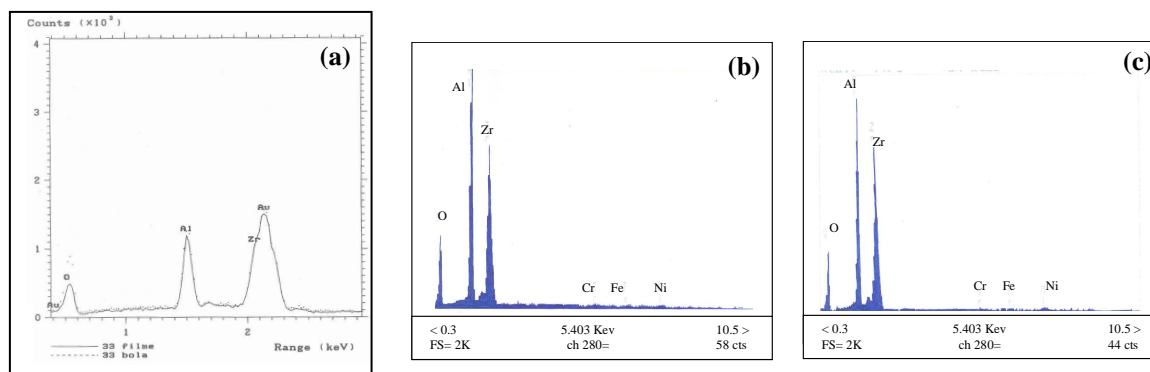


**Figura 3.22:** Morfologia típica obtida para os revestimentos nanolaminados de  $ZO_2/Al_2O_3$  antes e após a ciclagem térmica por microscopia electrónica de varrimento.

Após a ciclagem térmica os revestimentos apresentam alguma densificação das estruturas e pode-se observar que junto a alguns dos microdefeitos detectados após a deposição o revestimento apresenta pequenas microfissuras. Estas resultam possivelmente das elevadas tensões geradas durante a ciclagem térmica devido aos diferentes coeficientes de expansão térmica dos substratos e do revestimento e que aumentam devido às imperfeições geométricas. Todavia, as microfissuras apenas são visíveis quando se analisa a superfície com elevado detalhe.

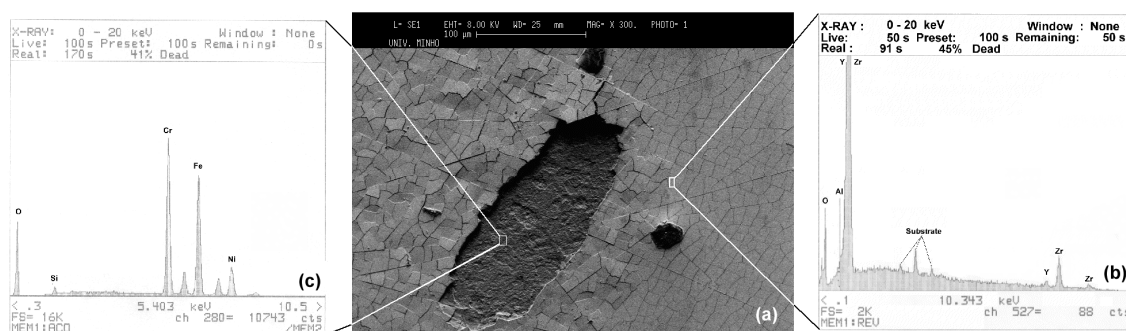
Os microdefeitos esféricos detectados na superfície dos revestimentos foram analisados por EDX e como mostra a figura 3.23(a) possuem composição química igual à maioria dos revestimentos. Na figura 3.23(b) e (c) estão apresentados os espectros obtidos à superfície da amostra Z12A14 antes e após o tratamento térmico a baixa energia (2KeV)

do feixe incidente e verificou-se que a camada superior manteve a composição de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e os grãos da nanocamada de zirconia não se difundem para a superfície. Este facto é importante para garantir a estabilização da fase tetragonal de alta temperatura à temperatura ambiente. Todos os sistemas nanolaminados apresentam resultados semelhantes.



**Figura 3.23:** Espectros de Microanálise de Energias por Dispersão de Raios X (EDX) da superfície dos revestimentos nanolaminados de  $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ : (a) espectro comparativo entre a composição química dos microdefeitos superficiais e da superfície geral da amostra Z3A3.5; (b) e (c) espectros da superfície da amostra Z12A14 antes e após a ciclagem térmica.

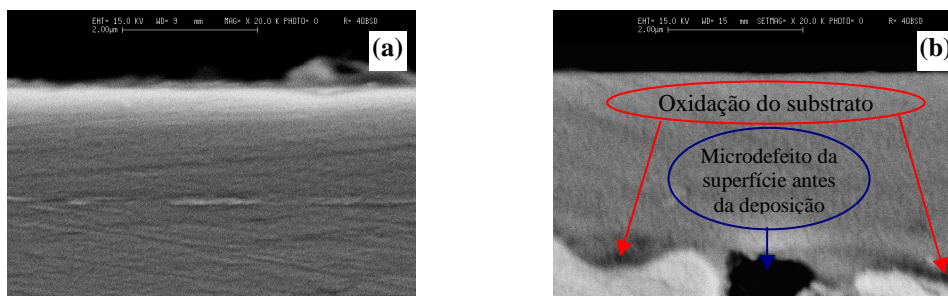
Os revestimentos nanolaminados de  $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  apresentam melhor desempenho quando sujeitos à ciclagem térmica e apresentam uma melhor adesão comparativamente aos revestimentos de  $\text{ZrO}_2\text{Y}_2\text{O}_3$  como se pode observar pela figura 3.24 em que se mostra o exemplo de um destes revestimentos após ter sido submetido à mesma ciclagem térmica dos nanolaminados.



**Figura 3.24:** Imagem da superfície de um revestimento de  $\text{ZrO}_2\text{Y}_2\text{O}_3$  mostrando a sua microfissuração e delaminação após a ciclagem térmica: (a) imagem SEM da superfície; (b) e (c) Espectros de Microanálise de Energias por Dispersão de Raios X (EDX) da superfície do revestimentos de  $\text{ZrO}_2\text{Y}_2\text{O}_3$  após a ciclagem térmica e da zona delaminada com o substrato exposto respectivamente.

Na figura 3.24(a) pode-se ver a superfície de um revestimento de  $ZrO_2Y_2O_3$  onde se visualiza a ocorrência de microfissuração e delaminação após a ciclagem térmica. As figuras 3.24(b) e (c) mostram os espectros de Microanálise de Energias por Dispersão de Raios X (EDX) da superfície do revestimentos de  $ZrO_2Y_2O_3$  após a ciclagem térmica e da zona delaminada com o substrato exposto, respectivamente. Como se pode observar, na zona delaminada só se detectam os elementos da composição química do substrato o que indica uma delaminação completa.

A análise da secção transversal antes e após a ciclagem térmica revelou que a interface entre o substrato e o revestimento sofreu alguns danos devido à presença de alguns defeitos e de uma camada fina de óxido na interface como mostra a figura 3.25.



**Figura 3.25:** Imagens da secção dos revestimentos nanolaminados Z12A14 obtidas por microscopia electrónica de varrimento no modo de electrões retrodifundidos: (a) antes da ciclagem térmica e (b) após a ciclagem térmica a 1000 °C no forno solar em ambiente atmosférico.

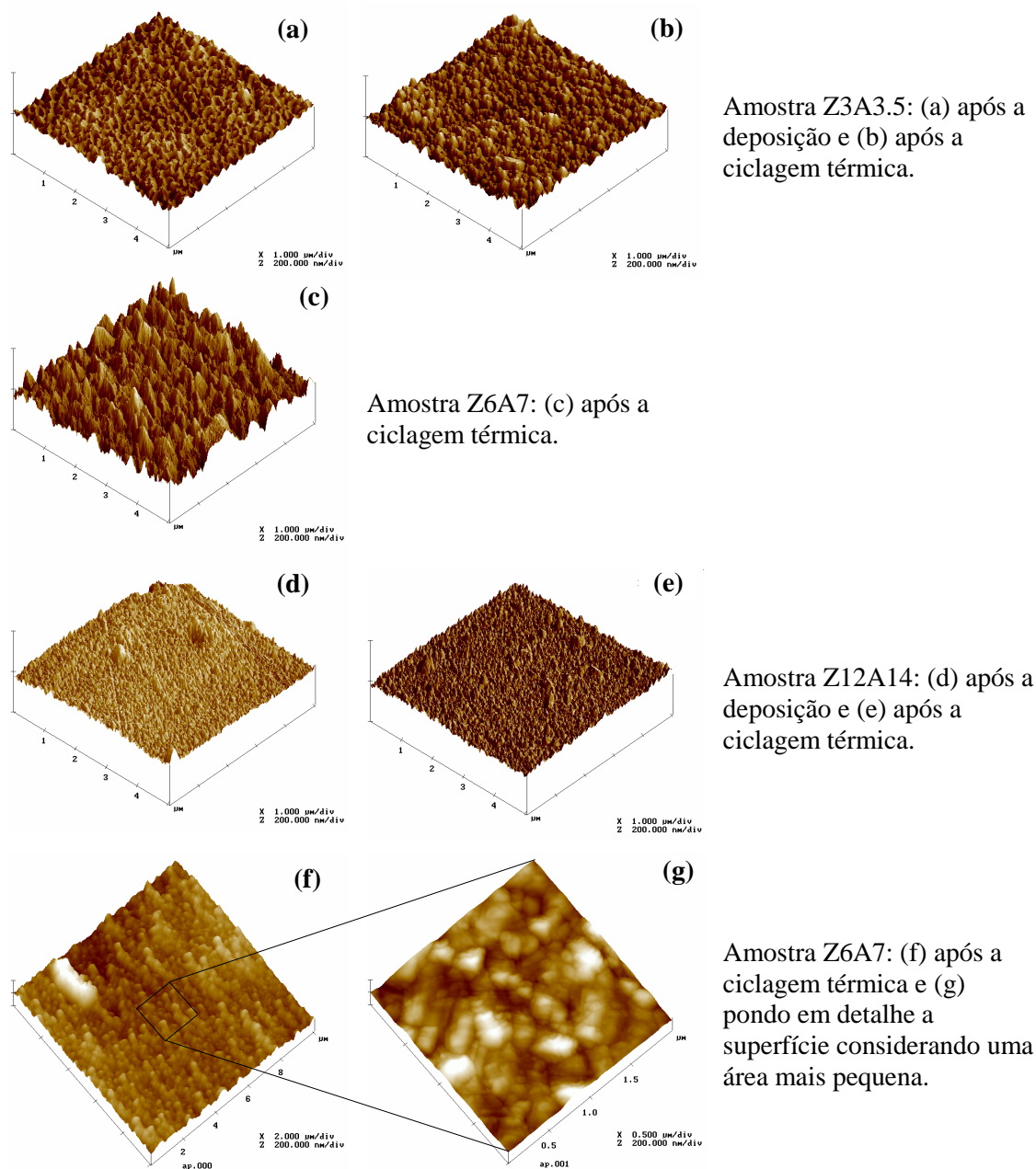
### 2.2.2.2. Análise por AFM

A partir da análise da rugosidade da superfície através da técnica AFM, obtêm-se uma medida quantitativa da análise morfológica e microestrutural da superfície dos revestimentos. Na figura 3.26 estão representadas imagens tridimensionais da superfície dos revestimentos nanolaminados obtidas por AFM antes e após a ciclagem térmica onde é possível observar a morfologia e a rugosidade do revestimento constituídos por nanocamadas.

É possível concluir que o tamanho das comunas é bastante uniforme para cada tipo de revestimento, revelando um crescimento uniforme dos mesmos.

A Figura 3.26(g) mostra uma área de  $2\mu m^2$  da amostra Z6A7 após a ciclagem térmica e verifica-se que a superfície das amostras mesmo após a ciclagem se mantém bastante compacta. Os perfis de rugosidades das diferentes amostras analisados foram traçados fazendo passar um plano perpendicular ao da superfície. Verificou-se para a

maioria das amostras apresenta uma boa homogeneidade do topo das colunas de crescimento do filme sem que ocorram alterações geométricos muito pronunciados.



**Figura 3.26:** Topografia tridimensional dos revestimentos nanolaminados de  $ZrO_2/Al_2O_3$  obtida por AFM pondo em evidência a nanomorfologia da superfície.

A rugosidade dos revestimentos antes e após a ciclagem térmica a  $1000^\circ C$  em forno solar em ambiente atmosférico foi calculada a partir do tratamento estatístico efectuado sobre as imagens de AFM e os resultados apresentam-se na tabela 3.4. Para efeitos

comparativos adicionou-se também o valor da rugosidade para um revestimento de  $ZrO_2Y_2O_3$ .

**Tabela 3.4:** Rugosidade dos revestimentos nanolaminados de  $ZrO_2/Al_2O_3$  obtida por AFM após a deposição e após a ciclagem térmica a 1000 °C ao ar em forno solar.

	$ZrO_2/Al_2O_3$				$ZrO_2Y_2O_3$		
	Z3A3.5	Z6A7	Z12A14	Z12A14	Z1Y2	Z1Y2	
	Após a deposição	Após a ciclagem térmica	Após a ciclagem térmica	Após a deposição	Após a ciclagem térmica	Após a deposição	Após a ciclagem térmica
<b>Rms (nm)</b>	9	10.7	25.1	7.5	7.9	34.8	11.8
<b>Ra (nm)</b>	7.8	8.8	20.1	5.6	6.1	27.8	9.5

Os resultados da rugosidade mostram que após a ciclagem térmica verifica-se um ligeiro aumento dos seus valores, contudo a rugosidades medidas são baixas para qualquer dos revestimentos. Comparativamente, os revestimentos de  $ZrO_2Y_2O_3$  apresentam maior rugosidade que os revestimentos nanolaminados. O aumento da rugosidade após a ciclagem térmica pode ser explicado devido ao crescimento de grão, pelo processo de sinterização e por alguma densificação da estrutura do revestimento [48, 49]. A diminuição da rugosidade na amostra Z12A14 em comparação com a amostra Z6A7 poderá ser explicada pela natureza policristalina (monoclínica e tetragonal) do  $ZrO_2$  com algumas renucleações dos cristais de  $ZrO_2$  durante o processo de deposição [50, 51] e pela espessura de cada nanocamada.

A análise do perfil e do topo das colunas dos revestimentos nanolaminados confirma as variações de rugosidade acima mencionadas e dá uma estimativa do tamanho de grão onde é possível ver o crescimento de grão após o ciclo térmico [52]. De acordo com este estudo, a amostra Z12A14 apresenta maior uniformidade no tamanho dos grãos da superfície comparativamente às outras amostras, a amostra Z6A7 apresenta a maior dispersão. Os revestimentos nanolaminados com camadas individuais mais finas possuem estrutura mais amorfa e de baixa rugosidade.

### 2.2.2.3. Estudo da topografia dos revestimentos nanolaminados por Microtopografia Laser

É muito importante caracterizar-se a topografia de uma superfície pois dela depende muitas vezes o seu desempenho e a microtopografia acrescenta mais informação do que apenas os perfis de rugosidade. Para avaliar a rugosidade e a ondulação dos revestimentos

nanolaminados foi utilizada a Microtopografia Laser [53] que é capaz de fornecer informação de uma área relativamente grande quando comparado com a análise AFM. Na tabela 3.5 apresentam-se alguns resultados que mostram a uniformidade das superfícies dos revestimentos nanolaminados.

**Tabela 3.5:** Valores que mostram a uniformidade da superfície dos revestimentos nanolaminados, após a deposição e após a ciclagem térmica a 1000 °C ao ar em forno solar.

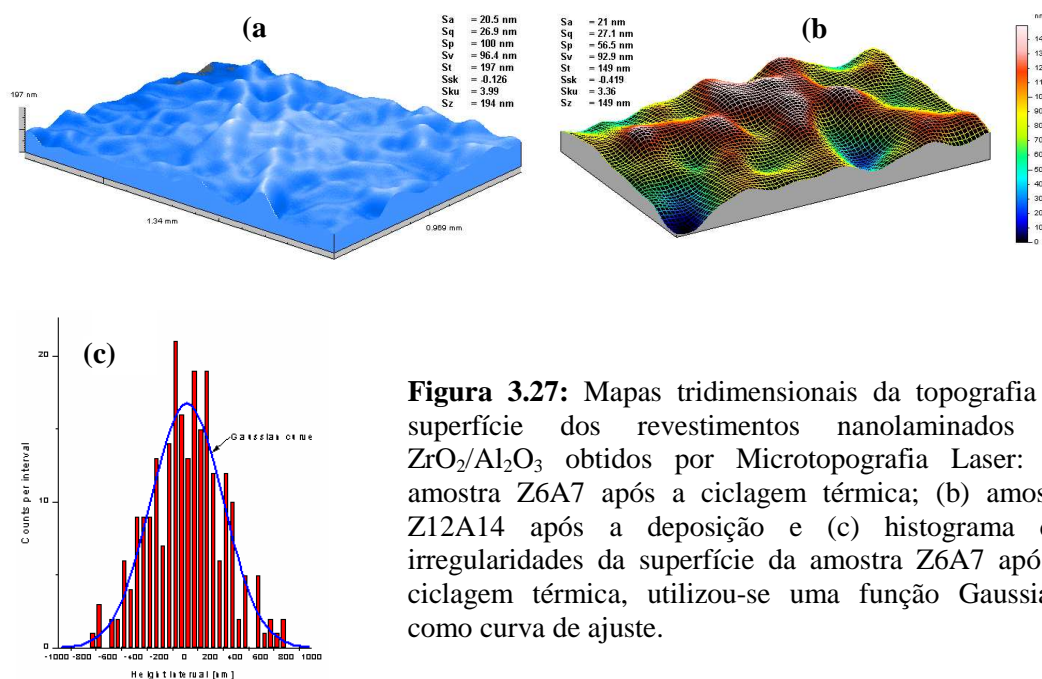
Parâmetro <sup>#</sup>	Amostras de ZrO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
	Z3A3.5	Z6A7	Z12A14	
	Com ciclagem térmica	Com ciclagem térmica	Após a deposição	Com ciclagem térmica
R <sub>sk</sub>	-0,00	-0,02	0,10	-0,43
R <sub>ku</sub>	3,17	3,865	2,59	3,05
Distância de correlação (µm)	10,6	15,1	32,9	42,7
W <sub>sk</sub>	0,08	0,20	0,28	0,18
W <sub>ku</sub>	2,56	3,80	2,09	3,23

<sup>#</sup>Ver descrição detalhada no texto.

A simetria no plano do revestimento é boa porque o valor da “kurtosis” (R<sub>ku</sub> para a rugosidade e W<sub>ku</sub> para a ondulação) é ~3, contudo o revestimento Z6A7 após a ciclagem térmica tem uma superfície mais irregular como se pode confirmar pelos resultados de AFM. O parâmetro de “skewness” dá-nos informação sobre a simetria das irregularidades perpendiculares à superfície base do revestimento. Para estes revestimentos nanolaminados verifica-se uma boa simetria dos topos das colunas dos revestimentos, uma vez que os valores de R<sub>sk</sub> e W<sub>sk</sub> estão muito próximos de zero [22].

A distância de correlação é um dos parâmetros mais importantes, uma vez que, indica o espaçamento lateral das irregularidades da superfície. A distância correlativa aumenta com a espessura de cada nanocamada e com o tratamento térmico. Este aumento pode estar relacionado com o crescimento do tamanho de grão das colunas do revestimento. O aumento da espessura das camadas de cada material (isto é os substratos estão mais tempo em frente a cada um dos alvos) permite um melhor rearranjo atômico e a formação de grãos maiores.

Nas figuras 3.27(a) e 3.27(b) apresentam-se os mapas tridimensionais obtidos por Microtopografia Laser do revestimento Z6A7 após a ciclagem térmica e do revestimento Z12A14 após a deposição, respectivamente.



**Figura 3.27:** Mapas tridimensionais da topografia da superfície dos revestimentos nanolaminados de  $ZrO_2/Al_2O_3$  obtidos por Microtopografia Laser: (a) amostra Z6A7 após a ciclagem térmica; (b) amostra Z12A14 após a deposição e (c) histograma das irregularidades da superfície da amostra Z6A7 após a ciclagem térmica, utilizou-se uma função Gaussiana como curva de ajuste.

É possível observar que a superfície apresenta uma forma regular e que os valores estatísticos da rugosidade estão em conformidade com os valores obtidos por AFM. Estes valores são ligeiramente superiores, mas a diferença pode estar apenas relacionada com o facto de a área analisada ser maior e ter a contribuição de algumas imperfeições. Através da Figura 3.27(c) é possível concluir que as irregularidades da superfície apresentam uma distribuição normal, isto é, os picos e os vales da superfície estão igualmente distribuídos.

### 2.2.3. Revestimentos monocamada de $ZrO_2$ dopados com $Gd_2O_3$ e com $Gd_2O_3$ - $Y_2O_3$

#### 2.2.3.1. Análise química

A composição química dos revestimentos de  $ZrO_2Gd_2O_3$  e  $ZrO_2Y_2O_3Gd_2O_3$  foi determinada por EDX e na tabela 3.6 apresenta-se as concentrações obtidas de  $Gd_2O_3$  e  $Y_2O_3$  para cada um dos revestimentos estudados. Pela análise destes resultados pode-se verificar que a percentagem atómica dos materiais estabilizadores da zirconia no revestimento aumenta linearmente com o aumento da área de material dopante colocado sobre o alvo de Zircónio durante a deposição.



**Tabela 3.6:** Composição química determinada por EDX, dos revestimentos de  $ZrO_2Gd_2O_3$  e de  $ZrO_2Y_2O_3Gd_2O_3$  depositados por PVD.

Amostr a	Area de mat. Dopante (mm <sup>2</sup> )	% Wt ZrO <sub>2</sub>	% Wt Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Wt Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% at ZrO <sub>2</sub>	% at Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% at Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Wt Tot.	% at Tot.
Gd#12	56,5 Gd	94,10	5,90	-	97,90	2,10	-	5,90	2,10
Gd#11	113,1 Gd	91,80	8,20	-	97,10	2,90	-	8,20	2,90
Gd#13	141,4 Gd	90,00	10,00	-	96,40	3,60	-	10,00	3,60
Gd#1	169,6 Gd	83,70	16,30	-	93,80	6,20	-	16,30	6,20
Gd#2	226,2 Gd	80,00	20,00	-	92,20	7,80	-	20,00	7,80
Gd#3	339,3 Gd	72,10	27,90	-	88,40	11,60	-	27,90	11,60
Gd#4	452,4 Gd	65,80	34,20	-	85,00	15,00	-	34,20	15,00
Gd#5	593,8 Gd	61,60	38,40	-	82,50	17,50	-	38,40	17,50
Gd#6	113,1 Y + 113,1 Gd	82,60	12,30	5,10	92,20	4,70	3,10	17,40	7,80
Gd#7	226,2 Y + 113,1 Gd	80,50	11,40	8,00	90,70	4,40	4,90	19,50	9,30
Gd#8	226,2 Y + 226,2 Gd	70,00	20,30	9,70	85,10	8,40	6,50	30,00	14,90
Gd#9	226,2 Y + 169,6 Gd	80,50	12,20	7,30	90,80	4,70	4,50	19,50	9,20
Gd#10	113,1 Gd + 226,2 Y	76,10	20,10	3,80	89,50	8,10	2,40	23,90	10,50

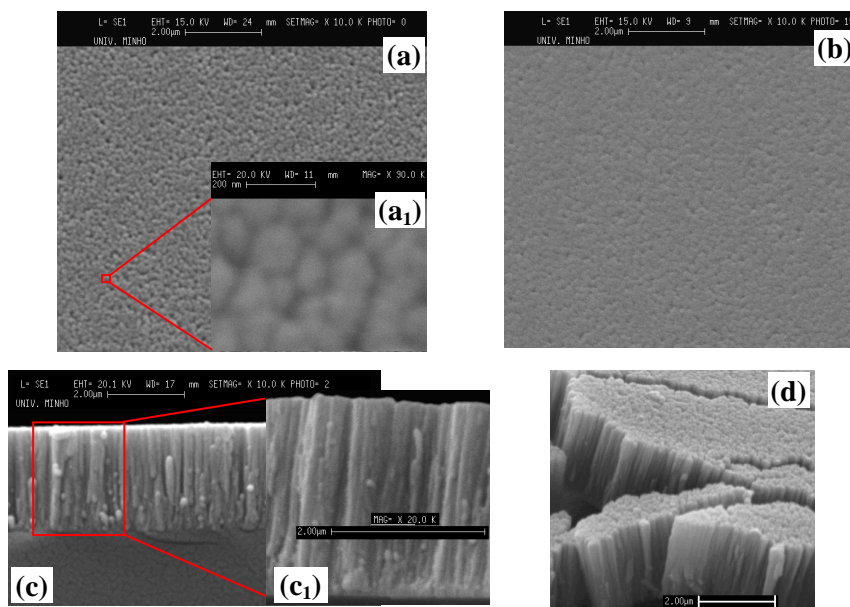
### 2.2.3.2. Caracterização microestrutural e morfológica

A morfologia e a microestrutura dos revestimentos de  $ZrO_2Gd_2O_3$  e  $ZrO_2Y_2O_3Gd_2O_3$  foram analisadas por SEM, AFM e pela técnica de Microtopografia Laser, de forma a observar e estudar a estrutura de crescimento e espessura dos revestimentos bem como a sua morfologia e rugosidade superficial.

Após deposição, os revestimentos são transparentes e apresentam uma superfície lisa, exibindo uma microestrutura de crescimento colunar densa com uma superfície texturada e facetada como se pode ver pelas imagens de microscopia electrónica de varrimento e da topografia tridimensional obtida por AFM representadas nas figuras 3.28 e 3.29. Este tipo de microestrutura é típico de revestimentos produzidos por pulverização catódica em magnetrão, com temperaturas de deposição elevadas e a pressões de trabalho baixas [44, 45]. De forma a aumentar a densidade do revestimento e diminuir a rugosidade da superfície os revestimentos foram depositados com uma elevada polarização negativa dos substratos (bias=-50V). Para aumentar este efeito os revestimentos podem ser depositados com pressões de pulverização mais baixas.

A figura 3.28(a) e 3.28(b) mostram a morfologia típica encontrada nestes tipos de revestimento. A figura 3.28(a) corresponde à deposição do revestimento sobre substrato de vidro e a 3.28(b) sobre o substrato inconel 738LC polido até uma suspensão de partículas de diamante com diâmetro de 1 micrómetro. Em ambos os casos verifica-se uma morfologia densa, sem espaços ou poros significativos entre as colunas e apresenta uma superfície lisa onde se vêem claramente o topo das colunas finas do crescimento do revestimento. Para o caso dos revestimentos depositados sobre substratos de inconel o

revestimento é mais denso e compacto, o que se justifica pelo facto de ser um substrato condutor e o efeito da polarização negativa do porta substratos ter maior influência nestes casos. O filme em crescimento é bombardeado com mais partículas energéticas.



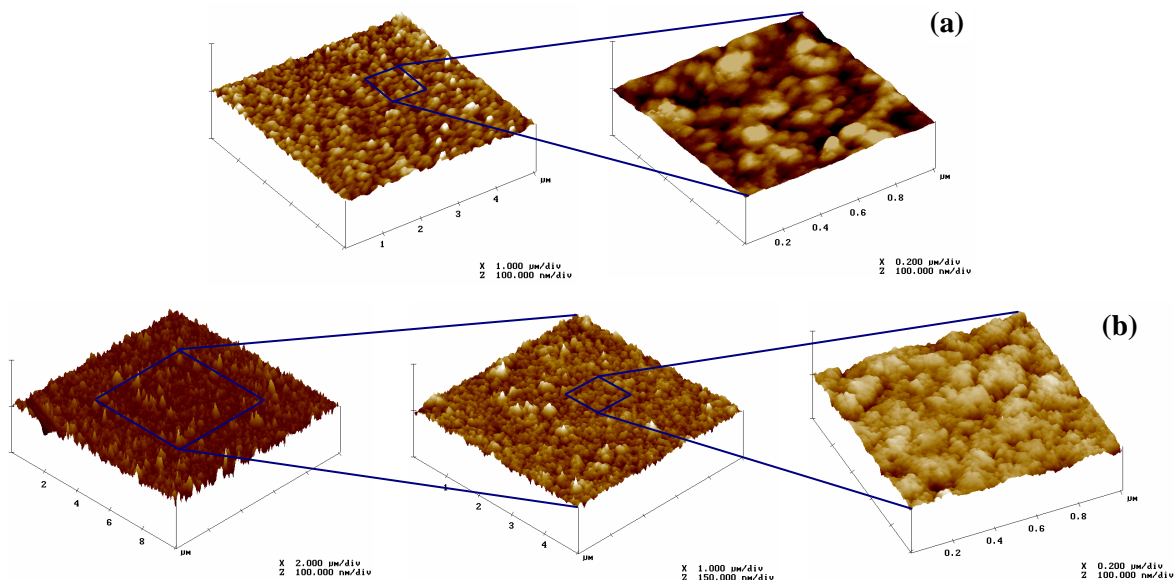
**Figura 3.28:** Imagens representativas da morfologia e microestrutura da superfície e da secção transversal fracturada obtidas por SEM, dos revestimentos PVD de  $ZrO_2Gd_2O_3$  e  $ZrO_2Y_2O_3Gd_2O_3$  (neste caso da amostra Gd#1); (a) da superfície sobre lamelas de vidro; (b) da superfície sobre substratos de Inconel 738LC e (c) e (d) da secção fracturada. (a<sub>1</sub>) e (c<sub>1</sub>) pormenores da superfície e da secção respectivamente.

As figuras 3.28(c) e (d) mostram claramente o crescimento colunar destes revestimentos que são densos e compactos como evidenciado pela ampliação dessa microestrutura apresentada na figura 3.28(c<sub>1</sub>). No entanto, alguns poros e crescimentos irregulares (“pinholes”) foram também observados na superfície dos revestimentos que se devem à presença de heterogeneidades na superfície dos substratos antes da deposição.

Da análise de microscopia electrónica de varrimento efectuada aos revestimentos com diferentes percentagens de dopante de  $Gd_2O_3$  e  $Y_2O_3+Gd_2O_3$  não se verificaram alterações significativas no que diz respeito quer à estrutura e morfologia superficial como ao longo da secção transversal dos revestimentos.

Na figura 3.29 apresentam-se imagens da topografia tridimensional típica encontrada na superfície dos revestimentos de  $ZrO_2Gd_2O_3$  e  $ZrO_2Y_2O_3Gd_2O_3$ . Apresentam-se duas sequências de imagens em que se coloca em evidência a morfologia do topo das colunas à

superfície através de varrimentos cada vez menores até uma área de  $1\mu\text{m}^2$ . A imagem (a) corresponde à avaliação da superfície do revestimento depositado sobre o vidro e b) sobre os substratos de Inconel 738LC.



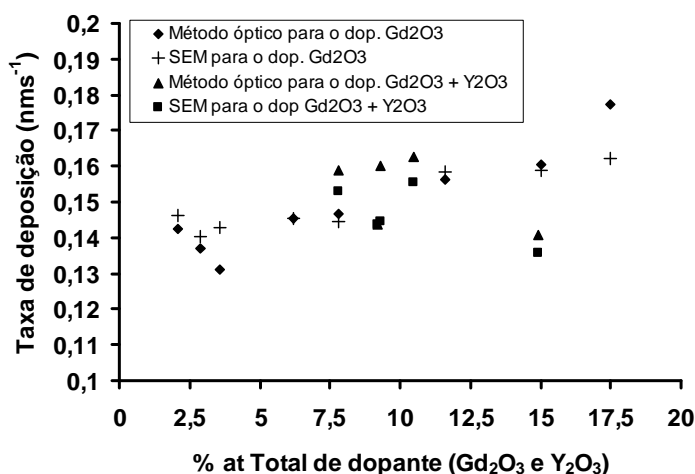
**Figura 3.29:** Topografia tridimensional típica obtida para os revestimentos PVD de  $\text{ZrO}_2\text{Gd}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2\text{Y}_2\text{O}_3\text{Gd}_2\text{O}_3$  (neste caso da amostra Gd#13); (a) superfície tridimensional do revestimento sobre lamelas de vidro; (b) superfície tridimensional do revestimento sobre substratos de Inconel 738LC.

Os resultados obtidos estão de acordo com os obtidos por SEM pois a superfície é compacta sem irregularidades pronunciadas com um crescimento colunar fino. Verifica-se também que a morfologia e dimensão das colunas são mais finas para os revestimentos depositados sobre o inconel como referido e justificado anteriormente. A partir destas imagens foi efectuada uma análise estatística para determinar a rugosidade destes revestimentos que se apresenta na tabela 3.8.

**Tabela 3.7:** Espessura dos revestimentos de  $\text{ZrO}_2\text{Gd}_2\text{O}_3$  e de  $\text{ZrO}_2\text{Y}_2\text{O}_3\text{Gd}_2\text{O}_3$  depositados por PVD

Parâmetros	Código da amostra												
	Gd#12	Gd#11	Gd#13	Gd#1	Gd#2	Gd#3	Gd#4	Gd#5	Gd#6	Gd#7	Gd#8	Gd#9	Gd#10
Nº de discos dopante de Gd	2	4	5	6	8	12	16	21	8	12	16	14	12
Espessura ( $\mu\text{m}$ )	3.80	1.22	2.40	2.62	2.60	2.85	2.86	2.92	2.75	2.6	2.44	2.59	2.80
Tempo de deposição (s)	25980	7200	16800						18000				

A figura 3.30 mostra a variação da taxa de deposição do revestimento com concentrações de  $Gd_2O_3$  e  $Gd_2O_3 + Y_2O_3$  calculada após a medição da espessura por SEM (ver tabela 3.7), e através da espectroscopia óptica utilizando o método de Swanepoel [54] para os revestimentos depositados sobre substratos de vidro a partir da análise dos espectros de transmitância. Verifica-se os resultados obtidos por ambos os métodos apresentam concordância.



**Figura 3.30:** Variação da taxa de deposição do revestimento com as concentrações de  $Gd_2O_3$  e  $Gd_2O_3 + Y_2O_3$  para os revestimentos de  $ZrO_2Gd_2O_3$  e de  $ZrO_2Y_2O_3Gd_2O_3$  depositados por PVD.

Para os revestimentos dopados com  $Gd_2O_3$  primeiro a taxa de deposição diminui até 4 at.%  $Gd_2O_3$ , depois aumenta ligeiramente e posteriormente permanece praticamente constante. Revestimentos dopados com  $Gd_2O_3 + Y_2O_3$  não apresentam alterações significativas na taxa de deposição em comparação com os revestimentos dopados com  $Gd_2O_3$  para a mesma variação de concentrações. Para concentrações superiores a 4-5%, onde a taxa de deposição começa por aumentar tornando-se quase constante, teoricamente seria de esperar uma diminuição contínua da taxa de deposição devido ao rendimento de pulverização do gadolínio ser menor do que o do zircónio, pois, para maiores concentrações de material dopante, temos uma área superior do alvo de Zr coberto com discos de gadolínio e ítrio. Além disso, o gadolínio, sendo magnético, reduz o efeito do campo magnético do magnetron implicando uma diminuição da taxa de pulverização.

O facto da taxa de deposição aumentar nessas concentrações mais elevadas de dopante pode dever-se a alguma evaporação dos discos de gadolínio e de ítrio durante a deposição, pois a temperatura dos mesmos aumenta mais do que a do material do alvo durante o processo de pulverização. Este fenómeno acontece devido ao deficiente contacto

térmico entre o alvo Zr e os discos de Y e Gd, pois apenas são pousados, e dessa forma não têm um arrefecimento tão eficaz.

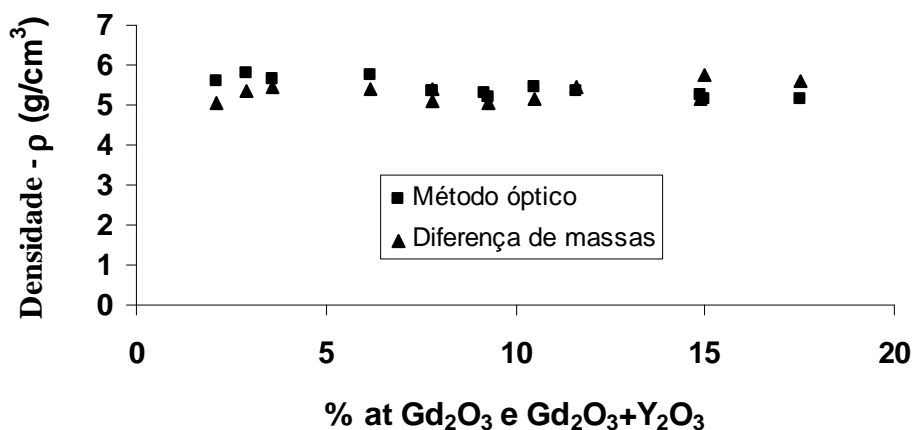
Considerando a taxa de deposição, em g/s, este aumento pode ser entendido porque o óxido de gadolínio tem maior densidade (7,4 g/cm<sup>3</sup>) que a da ZrO<sub>2</sub> (5,8-6,1 g/cm<sup>3</sup>) e a da Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5,01 g/cm<sup>3</sup>).

A densidade dos revestimentos foi também estimada e os resultados obtidos apresentam-se no gráfico da figura 3.31. O seu cálculo foi efectuado de duas formas, apresentando e os resultados possuem boa concordância. Uma é determinada pela medida da massa do revestimento através da medida da massa dos substratos antes da deposição e da amostra revestida, a segunda é baseada em medições ópticas utilizando o índice de refacção dos revestimentos.

O índice de refacção, n, de um material está relacionado com a sua densidade e a densidade (ρ) dos revestimentos pode ser determinada pela equação seguinte [55]:

$$\rho = \rho_0 \times \left( \frac{n_r^2 - 1}{n_r^2 + 2} \right) \times \left( \frac{n_b^2 + 2}{n_b^2 - 1} \right) \quad (3.8)$$

onde ρ<sub>0</sub> é a densidade da zirconia volumétrica (6,1 g/cm<sup>3</sup> para a fase tetragonal e 5,8 para a fase cúbica), n<sub>r</sub> e n<sub>b</sub> são os índices de refacção do revestimento e da ZrO<sub>2</sub> volumétrica respectivamente.



**Figura 3.31:** Densidade dos revestimentos de ZrO<sub>2</sub>Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e de ZrO<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositados por PVD estimada após as medições de SEM, variação de massa, e por estimativa óptica com base no índice de refacção do revestimento.

Da análise da figura 3.31 é possível verificar-se que a densidade dos revestimentos é quase constante, contudo podem-se observar pequenas variações. É possível constatar o aumento da densidade com o aumento inicial de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> até 5-6 %at, depois presencia-se

uma ligeira diminuição e finalmente um novo aumento a partir dos 10-11 %at. O primeiro aumento é devido a um aumento da concentração do material com uma maior densidade ( $Gd_2O_3$ ), a diminuição seguinte poderá estar relacionada com a mudança de fase tetragonal para cúbica, uma vez que a fase cúbica é menos densa que a tetragonal e por último o novo aumento na densidade dos revestimentos deve-se ao aumento da quantidade de óxido de gadolínio no revestimento. Para os revestimentos co-dopados com  $Y_2O_3$  e  $Gd_2O_3$  a variação de densidade não é significativa. Estes resultados da densidade dos revestimentos ao não apresentarem variações significativas estão de acordo com a morfologia e estrutura compacta colunar dos revestimentos observada por SEM (cujas imagens não apresentavam variações relevantes).

A fim de caracterizar a morfologia da superfície, foi determinada a rugosidade dos revestimentos por diferentes métodos, isto é, AFM, Microtopografia laser e pela difracção total integrada (TIS) [56].

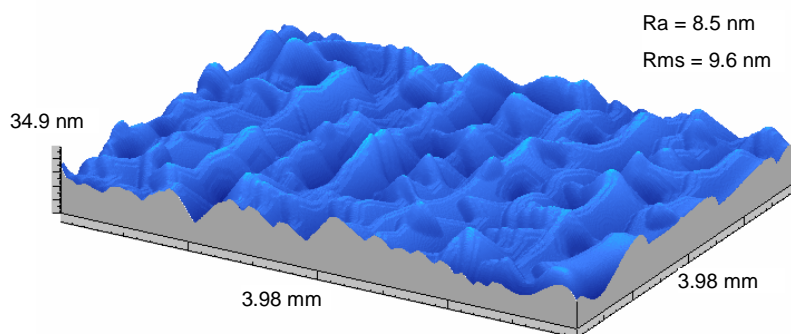
Relativamente à estimativa da rugosidade, devem ser feitas algumas considerações sobre estes três métodos, uma vez que são previsíveis algumas diferenças nos valores da rugosidade obtidos, não tanto pela técnica utilizada mas devido à amplitude das áreas analisadas. Através do AFM, a rugosidade é estimada considerando áreas de análise de 5 e 10  $\mu m^2$  o que representa a rugosidade intrínseca dos revestimentos e é mais dependente dos parâmetros de deposição. A rugosidade foi também estimada pela TIS e por Microtopografia laser, dando informações sobre uma área relativamente maior do que o AFM pelo que os valores obtidos têm também alguma contribuição da ondulação da superfície global. Também, para estes dois métodos de análise, a rugosidade pode ser mais afectada por algumas irregularidades presentes na superfície, as quais promovem a destruição do feixe reflectido. Com estas técnicas podem-se analisar áreas com alguns  $mm^2$ . A rugosidade média, de algumas amostras é apresentada na tabela 3.8.

**Tabela 3.8:** Rugosidade superficial dos revestimentos de  $ZrO_2Gd_2O_3$  e de  $ZrO_2Y_2O_3Gd_2O_3$  medida por AFM, Microtopografia laser e por TIS.

Amostra	AFM		Microtopografia Laser		TIS
	Rms (nm)	Ra (nm)	Rms (nm)	Ra (nm)	Rms (nm)
<b>Gd#13</b>	5.2	4.0	25.6	13.4	12.0
	-	-	9.6	8.2	15.3
<b>Gd#3</b>	11.4	8.8	9.6	8.5	14.7
<b>Gd#5</b>	15.6	12.3	12.2	9.5	15.2
<b>Gd#7</b>	9.9	7.4	-	-	14.6

Tendo em conta as diferenças características entre cada técnica, os valores da rugosidade medida apresentam uma relação considerável. Os valores da rugosidade obtidos por TIS são superiores que os calculados por AFM e por Microtopografia Laser, embora ainda aceitáveis. Tendo em conta que com este método a área analisada é muito superior, esses valores podem vir a ser afectados por alguns defeitos na superfície, o que provoca um aumento da rugosidade. Também o facto da rugosidade medida por este método ser efectuada sobre os revestimentos depositados em vidro pode afectar os valores finais da rugosidade, uma vez que estes apresentam uma menor compacticidade e uma morfologia da superfície mais irregular como se pode ver pelas figuras 3.28 e 3.29 obtidas por SEM e AFM respectivamente. A rugosidade obtida é característica para revestimentos obtidos por pulverização catódica em magnetão para as condições de deposição utilizadas.

Na figura 3.32 apresenta-se a imagem resultante do mapeamento microtopográfico tridimensional típico destes revestimentos, neste caso da amostra Gd#3.



**Figura 3.32:** Mapa topográfico tridimensional da superfície de um revestimento de  $ZrO_2Gd_2O_3$  obtido por Microtopografia laser (amostra Gd#3).

A partir das imagens obtidas por Microtopografia laser, foi feito um estudo estatístico das irregularidades da superfície tendo-se observado uma distribuição Gaussiana das irregularidades. Esta distribuição representa uma geometria uniforme do topo das colunas dos revestimentos e que os picos e vales na superfície estão igualmente distribuídos, isto é a superfície é bastante uniforme como se verifica pela análise de SEM.

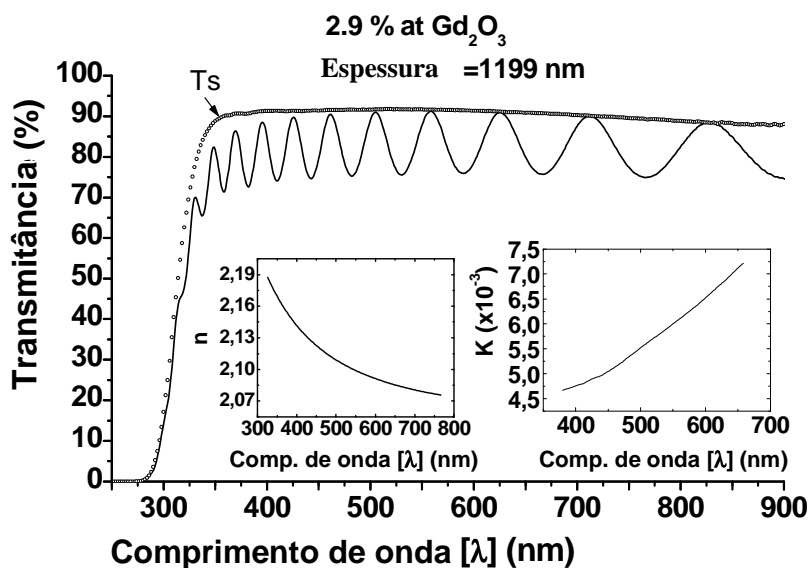
Também pelos valores da rugosidade obtida por microtopografia laser e TIS se conclui que os diferentes revestimentos produzidos possuem morfologias semelhantes uma vez que os valores para cada uma das técnicas não diferem em média muito uns dos outros.

### 2.2.3.3. Resultados de propriedades ópticas dos revestimentos de ZrO<sub>2</sub> dopados com Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e com Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

As propriedades ópticas destes revestimentos foram determinadas a partir de medidas da Transmissividade e da Reflectividade utilizando um espectrofotometro Shimadzu UV-3101PC equipado com esfera integradora na faixa de 200-1000 nm. Para as diferentes amostras com diferentes concentrações de dopante mediu-se a transmitância, a reflectância especular e a difusa sobre substratos de vidro. A transmitância foi medida tendo em conta a medida da transmitância do substrato medida inicialmente. A reflectância especular foi medida utilizando como comparação um espelho de referência, enquanto para a reflectância difusa utilizou-se BaSO<sub>4</sub> branco.

Devido à elevada transmitância (T), e ao elevado índice de refração (n) e resistência aos danos causados por lasers de alta temperatura, os revestimentos de zirconia são amplamente utilizados para revestimentos ópticos [57] especialmente quando estão envolvidas operações a alta temperatura. Assim como neste trabalho se pretende estudar a estabilização da zirconia em revestimentos PVD com um novo material (Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) é pertinente efectuar a caracterização óptica dos mesmos. Os revestimentos desenvolvidos poderão ter aplicações ópticas como é o caso dos lasers de alta temperatura.

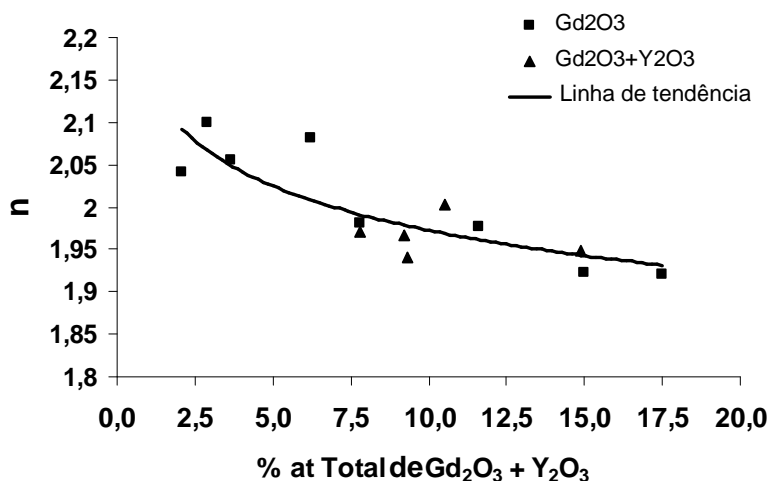
A Figura 3.33 mostra um espectro representativo da transmitância dos revestimentos estudados, o índice de refração (n), assim como, a variação do coeficiente de extinção (k) com o comprimento de onda.



**Figura 3.33:** Variação da transmitância (T), índice de refração (n) e coeficiente de extinção (k), em função do comprimento de onda (λ) para o revestimento dopado com 2,9 at.% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (amostra de Gd#11).



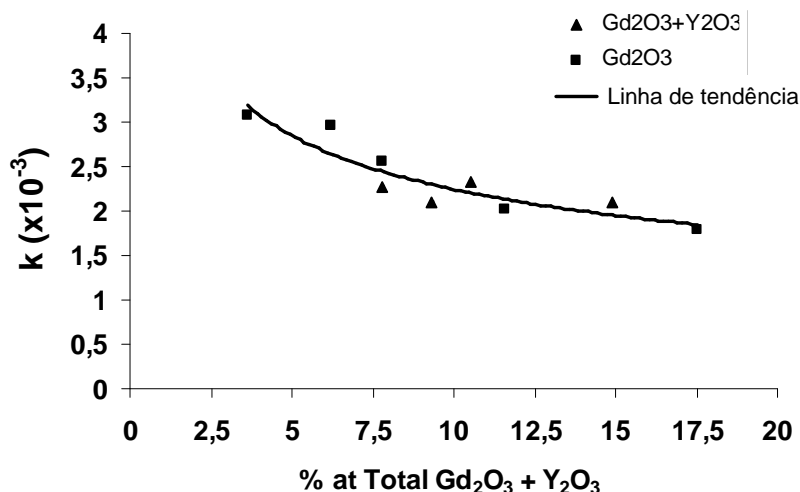
A transmitância para este revestimento é de cerca de 91% e o índice de refração diminui com o aumento do comprimento de onda de 2,19 a 326 nm para 2,08 a 766 nm, por outro lado o coeficiente de extinção aumenta com o comprimento de onda de  $4,7 \times 10^{-3}$  a 380 nm para  $7,2 \times 10^{-3}$  a 766 nm. Este aumento do coeficiente de extinção é proporcional à absorvância e nesta variação de comprimento de onda a absorvância diminui. Isto pode ser observado porque o revestimento possui uma absorção muito reduzida na região do visível e próximo da região do infravermelho do espectro electromagnético. À medida que se aumenta a concentração de dopante a transmitância diminui ligeiramente como confirmado pela evolução do índice de refração a 550 nm representado no gráfico da figura 3.34.



**Figura 3.34:** Variação do índice de refração (n), com a percentagem atômica de dopante em para um comprimento de onda de 550 nm.

O índice de refração dos revestimentos a 550 nm varia de 2,1 para 1,92 quando a percentagem de concentração de dopante varia de 2,1 até 17,5 o que permite aplicações para diferentes índices de refração requeridos.

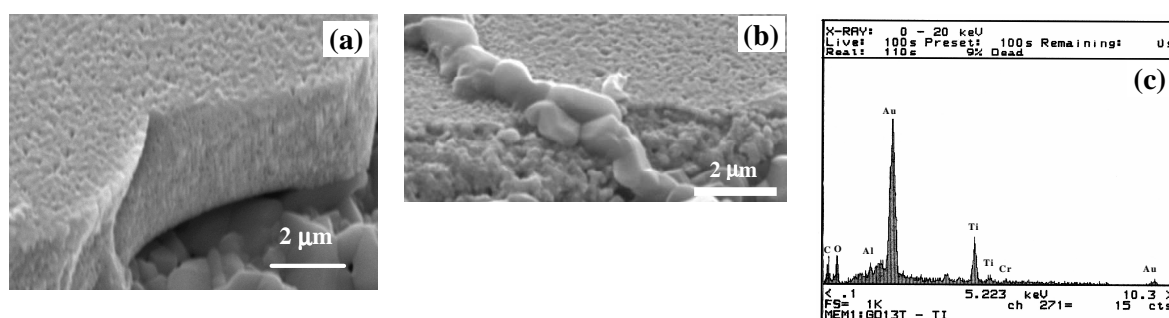
A Figura 3.35 mostra a variação do coeficiente de extinção a 550 nm para os diferentes revestimentos com o aumento da concentração dos estabilizadores e como indica a figura o coeficiente de extinção diminui com o aumento da percentagem de estabilizadores.



**Figura 3.35:** Variação do coeficiente de extinção (k), com a percentagem atômica de dopante em para um comprimento de onda de 550 nm.

#### 2.2.3.4. Caracterização microestrutural e morfológica após recozimento a 1000 °C

Com o objectivo de se verificar da estabilidade estrutural dos revestimentos a alta temperatura, as amostras de inonel 738LC revestidas foram sujeitas a um tratamento térmico de recozimento a 1000 °C durante 8 h num forno de atmosfera não controlada. Após o arrefecimento para a temperatura ambiente verificou-se que a superfície apresentava uma malha de microfissuras mas não ocorre delaminação do revestimento. A morfologia dos revestimentos após o recozimento é apresentada na figura 3.36.



**Figura 3.36:** Imagens ilustrativas da morfologia e microestrutura da superfície e da secção transversal fracturada obtidas por SEM, dos revestimentos PVD de ZrO<sub>2</sub>Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> após o recozimento a 1000 °C em forno com ambiente atmosférico; (a) Exemplo da morfologia e microestrutura superficial e transversal após fractura; (b) microfissuras da superfície com cristais crescidos a alta temperatura por difusão de elementos da composição química dos substratos de Inonel 738LC e reacção com o oxigénio e (c) espectro de EDX dos cristais crescidos nas fissuras dos revestimentos a alta temperatura.

Da análise da figura 3.36(a) conclui-se que os revestimentos mantêm a estrutura e morfologia de após depositados mas um pouco mais densificada devido a arranjos microestruturais e de sinterização a alta temperatura. Contudo, e como mostra a figura 3.36(b), nas microfissuras do revestimento aparecem cristais de um outro material que não a zirconia estabilizada. Através de uma análise de EDX a esses cristais verificou-se que são compostos essencialmente por óxido de titânio na fase rutilo como determinado no capítulo II e com a presença de óxido de alumínio e de cromo como se pode ver pela figura 3.36(c). Estes óxidos crescem a partir da difusão do titânio, alumínio e cromo da composição do inonel para a interface com o revestimento reagindo com o oxigênio atmosférico após a microfissuração do revestimento. Possivelmente o tratamento térmico em vácuo poderia evitar este efeito.

### 3. Referências

- [1] Sá Carlos; A. Barbedo; “A microscopia electrónica de varrimento e a microanálise por raios X”, 1999.
- [2] A. M. S. Silva; M. M. Salta; A. O. B. Reis; “Microscopia Electrónica de Varrimento e Microanálise de raio X por dispersão de energia”; LNEC Editores; volume 40, 1994.
- [3] GD Danilatos; “Foundatios of Environmental Scanning Electron Microscopy” - Advances in Electronics and Electron Physics; vol. 71 (1988) 110-248.
- [4] Materials Evaluation and Engineering, Inc; “Handbook of Analytical Methods”, 2000.
- [5] Abrams, L., Maynard R., Favorite, C., The Microreport 1996, 7, 4, 1.
- [6] V. G. Teixeira, Fernanda M. B. Coutinho, Ailton S. Gomes, Quím. Nova 24 nº 6 (2001) 808-818.
- [7] Yunes, S., Explanation and Application of the Physisorption and the Chemisorption Techniques in the Characterization of Solids in General and Catalysts in Particular, Micromeritics Instruments Corp., Norcross, 1998, 5.
- [8] Allen T., Particle Size Measurement, Chapman and Hall, 4<sup>th</sup> edition, London, 1990, 456.
- [9] Erbay E., Okay O., J. Appl. Polym. Sci. 71 (1999) 1055.
- [10] Kunin R., Meitzner E., Bortnick N, J. Am. Chem. Soc. 84 (1962) 305.

- [11] J.C. Russ, *The Image Processing Handbook*, Second edition, Boca Raton, Florida: CRC Press, 1995.
- [12] M.F.M. Costa, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 6 (2004) 12-20.
- [13] K. Mailhot, F. Gitzhofer, M.I. Boulos, *Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference, Nice - France (1998)* 917.
- [14] A.B. Abell, K.L. Willis, D.A. Lange, *J. Colloid Interface Sci.* 211 (1) (1999) 39.
- [15] Manuel F.M. Costa, *Imaging Science Journal* 48 (2001) 177.
- [16] *Com Ciência; Revista Electrónica de Jornalismo Científico* n93; ISSN 1519-7654; 2007.
- [17] [http://artsci.ucla.edu/BlueMorph/spanish\\_research3.html](http://artsci.ucla.edu/BlueMorph/spanish_research3.html).
- [18] <http://www.veeco.com>.
- [19] *Nanoscope III, Command Reference Manual*, da Digital Instruments.
- [20] K. F. Stout, L. Blunt; *Three Dimensional Surface Topography*; second edition, Penton Press, London, 1994, 143.
- [21] J.M. Bennet and Lars Mattson; *Surface Roughness and Scattering*; Optical Society of America, Washinton, D.C., 1989, 38.
- [22] M.F.M. Costa, *Opt. Eng.* 35(9) (1996) 2743-2747.
- [23] M.F.M. Costa, J.B. Almeida, *Appl. Opt.* 32(25) (1993) 4860-4863.
- [24] A. Portinha, V. Teixeira, J. Carneiro, J. Martins, M.F. Costa, R. Vassen and D. Stoever, *Surface and Coatings Technology*, 195(2-3) (2005) 245-251.
- [25] Guenth K.H., Wieder P.G., Bennett, *Appl. Opt.* 23 (1984) 3820.
- [26] R. Vaßen, D. Stoever, *Functional Gradient Materials and Surface Layers Prepared by fine Particles Technology*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 2001, 199.
- [27] D. Stoever, C. Funke, *J. Mater. Process. Technol.* 92–93 (1999) 195.
- [28] V. Teixeira, *Surf. Coat. Technol.* 146–147 (2001) 79.
- [29] Noemi´ R. Rebollo, Olga Fabrichnaya, Carlos G. Levi, *Z. Met.Kd.* 94(3) (2003) 163.
- [30] S. Raghavan, H. Wang, W.D. Porter, R.B. Dinwiddie, M.J. Mayo, *Acta Mater.* 49 (2001) 169.
- [31] J.R. Nicholls, K.J. Lawson, A. Johnstone, D.S. Rickerby, *Surf. Coat. Technol.* 151–152 (2002) 383.
- [32] A.B. Abell, K.L. Willis, D.A. Lange, *J. Colloid Interface Sci.* 211(1) (1999) 39.

- [33] C.J. Li, Y. He, A. Ohmuri, Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference, Nice – France (1998) 717.
- [34] S. Paolo, L. Matteo, C. Federico, F. Angelamaria, Journal of the American Ceramic Society 84 n°4 (2001) 827-835.
- [35] Nitin P. Padture, Maurice Gell, Eric H. Jordan, Science 296 (2002) 280-284.
- [36] A. G. Evans, D. R. Mumm, J. W. Hutchinson, G. H. Meier, F. S. Pettit, Prog. Mater. Sci., 46:2001, 505-553.
- [37] P.Strunz, G.Schumacher, R.Vassen, A.Wiedenmann, Acta Materialia Vol.52 Issue 11 (2004) 3305-3312.
- [38] B. Siebert, C. Funke, R. Vassen, D. Stoeber, J. Mater. Process. Technol. 92–93 (1999) 217.
- [39] Vaßen, R., Czech, N., Malléner, W., Stamm, W. and Stöver, D., Surf. Coat. Tech, 141(2-3) (2001) 135-140.
- [40] H.L. Tsai and P.C. Tsai, Surface and Coatings Technology, 71 (1995) 53-59.
- [41] S.O. Chwa and A. Ohmori, Surface and Coatings Technology, 153 (2002) 304-312.
- [42] L. Bradley, L. Li and F.H. Stott, Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 278 (2000) 204-212.
- [43] Y. Fu, A.W. Batchelor, H. Xing and Y. Gu, Wear, 210 (1997) 157-164.
- [44] Thornton JA., Annu. Rev. Mater. Sci. 7 (1977) 239.
- [45] Thornton JA., J. Vac. Sci Technol. 11 (1974) 666.
- [46] C. V. Thompson, Annu. Rev. Mater. Sci. 30 (2000) 159–90.
- [47] Shin-Pon Ju, Cheng-IWeng, Jee-Gong Chang, Chi-Chuan Hwang., Surf. Coat. Tech. 149 (2002) 135.
- [48] Nicolas Martin, Christophe Rousselot, Daniel Rondot, Franck Palmino, René Mercier, Thin Solid Films 300 (1997) 113-121.
- [49] Takahashi T, NaKabayashi H , Terasawa T, Masugata K., J. Vac. Sci. Technol. A20(4) (2002) 1205-1209.
- [50] Schofield MA, Aita CR, Rice PM and Gajdardziska-Josifovska M., Thin Solid Films 326 (1998) 106-116.
- [51] Schofield MA, Aita CR, Rice PM and Gajdardziska-Josifovska M., Thin Solid Films 326 (1998) 117-125.
- [52] Holgado JP, Espinós JP, Yubero F, Justo A, Ocaña M, Benítez J, González-Elípe AR., Thin Solid Films 389 (2001) 34-42.

- [53] Costa Manuel FM., Proc. Soc. Photo. Instrum. Eng. 4087 (2001) 1214.
- [54] R. Swanepoel, J. Phys. E 16 (1983) 1214.
- [55] W. Heitman, Thin Solid Films 5 (1970) 61.
- [56] K.H. Guenther, P.G. Wierrer, J.M. Bennett, Appl. Opt. 23 (1984) 3820.
- [57] T. Sikola, J. Spousta, L. Dittrichova, I. Benes, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B Beam Interact. Mater. Atoms 1 (4) (1999) 673.

## CAPITULO IV

### ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

#### 1. Tensões residuais

O aparecimento de tensões residuais é um fenómeno que está sempre associado à produção de revestimentos, quer sejam finos quer sejam espessos. O estado de tensão de revestimentos é de grande importância no comportamento e desempenho dos componentes revestidos. De facto a integridade e desempenho dos revestimentos está fortemente dependente da natureza e intensidade das tensões residuais. Por exemplo no caso de estados de tensão de tracção elevados os revestimentos podem fissurar e perderem a sua funcionalidade, e no caso de estados de tensão compressivos excessivos os revestimentos podem apresentar fenómenos de enrugamento “buckling” originando perdas de aderência e delaminação destes deixando os componentes desprotegidos [1-13].

As tensões residuais em revestimentos geralmente são compostas por duas componentes, as tensões de origem térmica ( $\sigma_t$ ), mais comuns nos revestimentos espessos de projecção térmica [10, 11, 14], e tensões intrínsecas ( $\sigma_i$ ) relacionadas maioritariamente com os processos atomísticos de crescimento dos revestimentos depositados por processos de deposição química e física de vapores [7, 8, 15], sendo que o estado de tensão num qualquer revestimento seja um somatório destas duas componentes, assim o estado de tensão residual de um revestimento vem como:

$$\sum \sigma_r = \sum \sigma_t + \sum \sigma_i \quad (4.1)$$

As tensões térmicas são aquelas que resultam das diferenças entre os coeficientes de expansão térmica ( $\alpha$ ) dos materiais dos substratos ou componentes revestidos e dos materiais dos revestimentos, enquanto as tensões intrínsecas estão directamente relacionadas com o próprio processo de crescimento dos revestimentos, modificações químicas e ou estruturais.

Este trabalho apresenta dois tipos de revestimentos, revestimentos espessos de projecção plasma, e revestimentos finos depositados por PVD que em termos de tensões

residuais tem origens díspares. Convém salientar que as tensões residuais nos revestimentos de projecção plasma são praticamente de origem térmica com as intrínsecas desprezáveis contrapondo com os revestimentos depositados por PVD em que a componente mais importante é a das tensões intrínsecas que estão directamente relacionadas com o próprio processo atomístico de crescimento como adiante se explica.

Existem diversas técnicas para a medição de tensões residuais “in-situ” ou após a deposição. De entre estas apresentamos nesta tese três técnicas diferentes que se distinguem por medir directa ou indirectamente estas tensões.

Então pode-se considerar a determinação as tensões residuais em função da medida directa das deformações elásticas do material recorrendo a medidas de difracção de raios-X onde se mede a variação das distâncias interplanares (método do  $\text{Sen}^2\psi$ ) relacionando-as com as propriedades elásticas e com as tensões residuais [16, 17].

A partir da medida dos estados vibratórios do material em que se mede o desvio no número de onda de um pico característico da fase presente na composição do material (em  $\text{cm}^{-1}$ ) [18, 19]. Esta técnica designa-se como Espectroscopia Raman, embora seja um método rápido e não destrutivo necessita de uma calibração prévia, isto é, é necessário que se conheça a posição do pico Raman para uma tensão nula do material e a constante de proporcionalidade que relaciona a tensão com o desvio do pico Raman, este desvio é directamente proporcional à tensão aplicada [11, 20, 21]. Esta constante de proporcionalidade obtém-se experimentalmente medindo sucessivamente a posição do pico Raman para deformações (por exemplo recorrendo à flexão de uma amostra) impostas.

Com base na medida directa da deformação (deflexão ou curvatura) do substrato antes da deposição e do sistema substrato + revestimento após a deposição.

Todas estas técnicas têm vantagens e desvantagens, daí que umas sejam mais simples do que outras, como é o caso da deflexão do substrato que com um sistema simples de medir a curvatura e sem a necessidade de conhecer as propriedades elásticas do revestimento torna possível o cálculo das tensões residuais deste.

Por outro lado para o cálculo das tensões residuais pelo método do  $\text{Sen}^2\psi$  torna-se necessário o conhecimento das propriedades elásticas do revestimento.

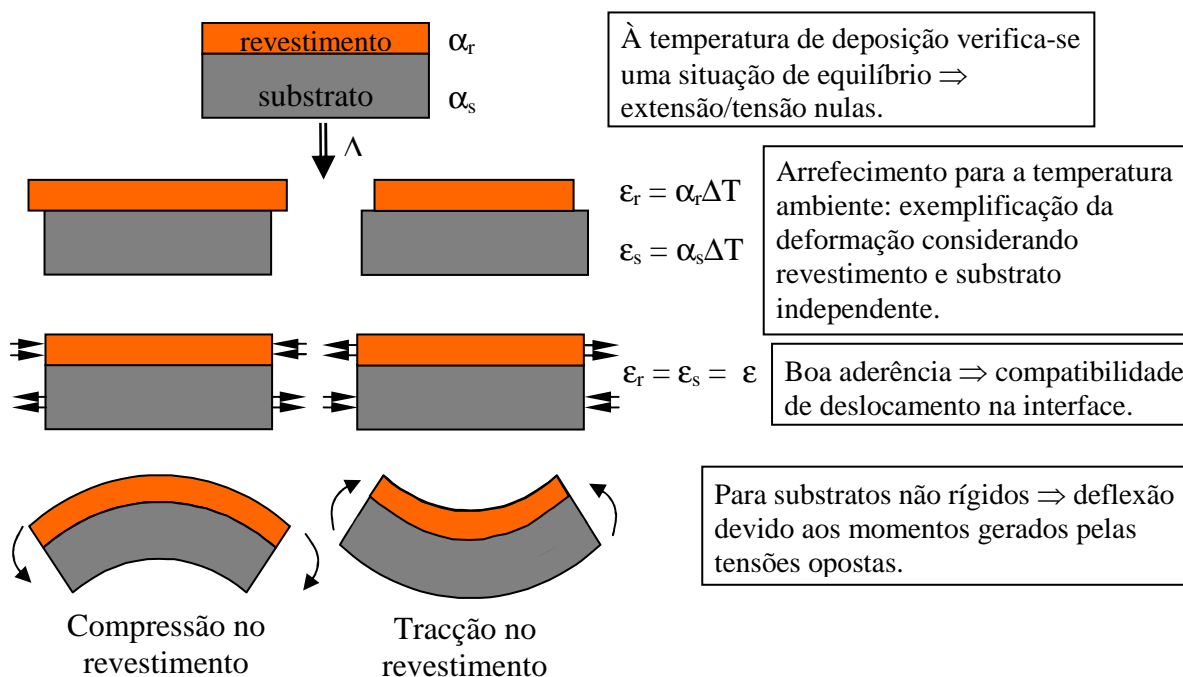
### **1.1. Tensões térmicas**

Como o nome indica as tensões residuais térmicas têm origem nas diferenças das propriedades térmicas dos diferentes materiais, ou seja resultam das diferenças entre os



coeficientes de expansão térmica do substrato e do material do revestimento que uma vez a uma dada temperatura estabilizada durante a deposição vão ter comportamentos distintos de contracção durante o arrefecimento para a temperatura ambiente  $T_0$  originando desta forma tensões de compressão (os revestimentos têm a tendência para se alongarem na direcção paralela à interface com o substrato) ou de tracção (os revestimentos têm a tendência de se contraírem) nos revestimentos. Estas tensões podem ainda surgir devido ao funcionamento dos componentes revestidos uma vez estes estarem sujeitos a ciclagens térmicas em serviço.

Como já dito acima estas tensões podem ser de tracção ou de compressão e podem ser calculadas recorrendo a um modelo biaxial do estado de tensão, considerando para tal e inicialmente o substrato rígido sem lugar a deflexão. Para situações de substratos não rígidos terá lugar uma flexão de todo o conjunto (revestimento e substrato) resultante dos momentos induzidos pelo aparecimento de tensões [22, 23]. O aparecimento de tensões térmicas em revestimentos está esquematizado na figura 4.1.



**Figura 4.1:** Modelo esquemático onde se exemplifica o desenvolvimento das tensões residuais de origem térmica após a deposição e arrefecimento para a temperatura ambiente.

## 1.2. Tensões intrínsecas

Como referido na introdução deste capítulo as tensões residuais intrínsecas em revestimentos obtidos por deposição física de vapores (PVD) devem-se essencialmente ao

processo atomístico de crescimento destes revestimentos englobando as mudanças estruturais e químicas que daí resultam, estando directamente relacionadas com todos os parâmetros de deposição [23, 24].

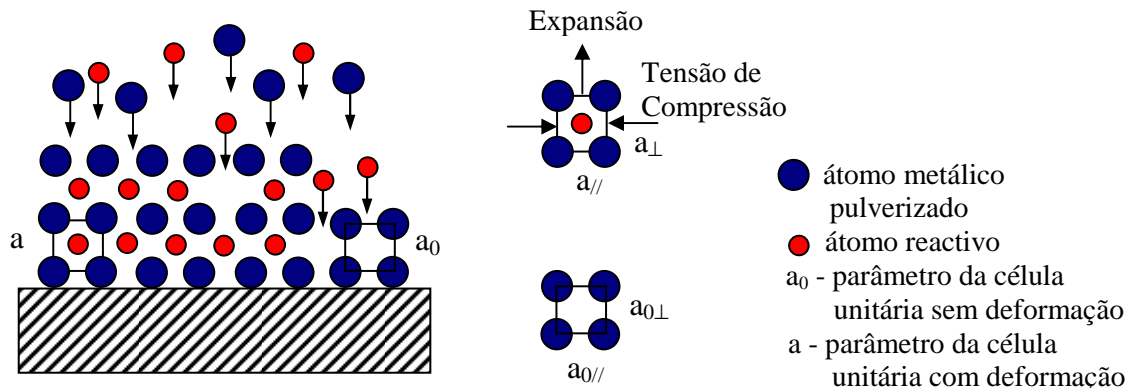
Desta forma pode se apresentar alguns processos e factores que estão na origem e ajudam a compreender o desenvolvimento/aparecimento dos estados de tensão residuais intrínsecos em revestimentos finos [25, 26]:

- a) Incorporação de átomos (por ex. gases residuais ou impurezas existentes no sistema) ou ocorrência de reacções químicas;
- b) Diferenças nos espaços entre planos da rede cristalina dos substratos e dos revestimentos durante o crescimento epitaxial;
- c) Variação dos espaços inter-atómicos com o tamanho dos cristais;
- d) Aparecimento de lacunas/vazios entre as colunas microscópicas e deslocamentos devido arranjos especiais;
- e) Processos de recristalização e transformações de fase
- f) Bombardeamento por espécies energéticas durante o crescimento (iões e electrões)
- g) Crescimentos anisotrópicos.

A situação em estudo neste trabalho é a pulverização catódica reactiva de revestimentos de zirconia estabilizada com diversos materiais. Estes revestimentos são depositados a pressões muito baixas (na ordem dos  $10^{-3}$ ) mbar e maioritariamente com a aplicação de polarização negativa dos substratos pelo que as tensões desenvolvidas são de compressão. Este aparecimento do estado compressivo destes revestimentos deve-se essencialmente ao bombardeamento energético das partículas e átomos durante o crescimento e ao bombardeamento iónico relacionado com a aplicação da polarização negativa dos substratos (“shot peening model”) [24, 27]. Está também associado à reacção química que ocorre devido à formação da zirconia implicando um aumento das células unitárias. Uma vez que se está a estudar revestimentos de zirconia estabilizada os efeitos devido às transformações de fase são minimizados. Este processo da formação dos revestimentos e origem das tensões residuais está esquematizado na figura 4.2.

A existência no plasma de partículas altamente energéticas faz com que estas ao atingirem os revestimentos em crescimento se incorporem em algum número na sua estrutura em pontos intersticiais e/ou substitucionais fazendo com que haja uma variação do volume das células unitárias originando uma expansão do revestimento na direcção normal à superfície do substrato. Na direcção paralela à superfície dos substratos esta

expansão não é possível pelo que origina o desenvolvimento de tensões de compressão numa escala macroscópica, podendo atingir alguns GPa em valor absoluto [26].



**Figura 4.2:** Modelo esquemático de um revestimento em crescimento por pulverização catódica reactiva onde se mostra a alteração de volume da célula unitária por incorporação do átomo reactivo que implica deformações anisotrópicas e o aparecimento de tensões de compressão no plano paralelo à superfície de deposição dos substratos.

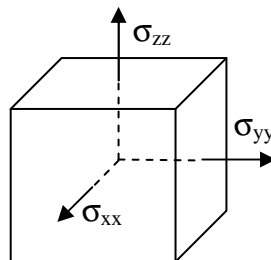
### 1.3. Métodos de avaliação das tensões residuais

#### 1.3.1. Estado de Tensão em revestimentos – Teoria da elasticidade

Em geral diz-se que se a carga não exceder o limite elástico então a deformação é proporcional à carga – designada como a lei de Hooke [28], assim sendo a tensão vem como:

$$\sigma = E\varepsilon \quad (4.2)$$

Na figura 4.3 apresenta-se um elemento de forma cúbica de um material com elasticidade linear, isotrópico e homogéneo sob o efeito de tensões normais segundo as direcções dos eixos coordenados.



**Figura 4.3:** Elemento de forma cúbica de um material sob o estado de tensão.

De forma a descrever o comportamento elástico torna-se pois necessário demonstrar as relações existentes entre as deformações e tensões segundo os diferentes eixos coordenados [22, 28, 29].

Assim e considerando, por exemplo uma tensão aplicada apenas na direcção xx e considerando as outras todas nulas, verifica-se para todos os materiais com elasticidade linear que estes estão sujeitos a uma extensão  $\epsilon_{xx}$  na direcção xx e a um encurtamento  $\epsilon_{yy}$  e  $\epsilon_{zz}$  nas direcções perpendiculares. Este comportamento designa-se como efeito de Poisson, em que o coeficiente de Poisson é:

$$\nu = -\frac{\epsilon_{yy}}{\epsilon_{xx}} = -\frac{\epsilon_{zz}}{\epsilon_{xx}} \quad (4.3)$$

Como se está a considerar um material isotrópico os valores do coeficiente de Poisson e o módulo de elasticidade são constantes para qualquer direcção considerada. Fazendo igual analogia para as direcções yy e zz e combinando os efeitos das tensões aplicadas segundo os três eixos coordenados pode-se definir as extensões segundo esses mesmos eixos como apresentado nas equações (4.4 a 4.6) que representam a lei de Hooke generalizada para materiais isotrópicos com elasticidade linear para um estado de tensão triaxial. Existem ainda as equações que definem as distorções provocadas pelas tensões de corte que não se apresentam por não serem relevantes para este trabalho.

$$\epsilon_{xx} = \frac{1}{E} \left( \sigma_{xx} - \nu \sigma_{yy} - \nu \sigma_{zz} \right) \quad (4.4)$$

$$\epsilon_{yy} = \frac{1}{E} \left( \sigma_{yy} - \nu \sigma_{xx} - \nu \sigma_{zz} \right) \quad (4.5)$$

$$\epsilon_{zz} = \frac{1}{E} \left( \sigma_{zz} - \nu \sigma_{xx} - \nu \sigma_{yy} \right) \quad (4.6)$$

Considerando agora um sistema composto por um substrato com um revestimento fino aplicado de espessuras  $t_s$  e  $t_f$  respectivamente, podem-se escrever as equações anteriores para cada um destes materiais sendo que por exemplo para a direcção xx e no revestimento a extensão  $\epsilon_{xxf}$  vem como:

$$\epsilon_{xxf} = \frac{1}{E} \left( \sigma_{xxf} - \nu_f \sigma_{yyf} - \nu_f \sigma_{zzf} \right) \quad (4.7)$$

e no substrato a extensão,  $\epsilon_{xss}$  vem como:

$$\epsilon_{xss} = \frac{1}{E} \left( \sigma_{xss} - \nu_s \sigma_{yys} - \nu_s \sigma_{zss} \right) \quad (4.8)$$

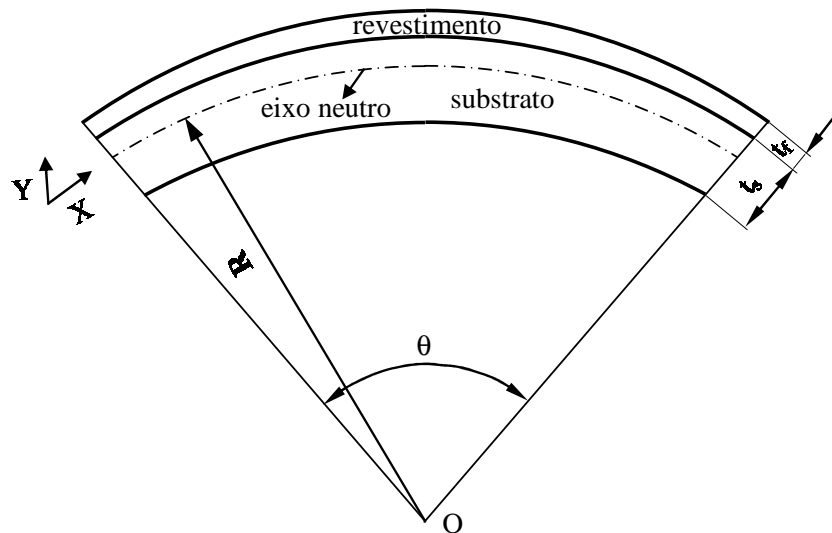
De maneira a demonstrar-se o estado de tensão biaxial ou planar com a flexão por este provocada em revestimentos finos recorrendo a equações simples torna-se necessário assumir diversas considerações simplificativas do problema elástico que envolve este sistema [29, 30], tais como:

- (i) a espessura do revestimento  $t_f$  é muito inferior à do substrato  $t_s$ ;
- (ii) a tensão do revestimento é uniforme considerando-se nulos os efeitos dos bordos;
- (iii) a tensão na direcção perpendicular à superfície do substrato é nula apenas existindo tensão nas direcções paralelas a esta,  $\sigma_{zz} = 0$  e  $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma$ ;
- (iv) inicialmente o substrato é considerado plano, sendo que ocorre uma flexão pura no sistema revestimento/substrato como resultado das tensões desenvolvidas;
- (v) a deformação do sistema revestimento/substrato é considerada perfeitamente elástica;
- (vi) não existe gradiente de tensão no revestimento devido a este ser fino tendo uma distribuição constante.

Assim a tensão do substrato é simplificada como demonstrado na seguinte equação:

$$\sigma_s = \frac{E_s}{1 - \nu_s} \epsilon_s \quad (4.9)$$

uma vez que se considera  $\sigma_{zz} = 0$  e  $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma$ , em que  $E_s$ ,  $\epsilon_s$  e  $\nu_s$  são o módulo de elasticidade, a extensão e coeficiente de poisson do substrato respectivamente;



**Figura 4.4:** Representação da flexão de um sistema revestimento + substrato onde se mostram as variáveis utilizadas na formulação do problema elástico para o cálculo do estado de tensão residual no revestimento.

A geometria da deformação na flexão pura é definida de tal forma que todas as secções existentes numa zona em que o momento flector é constante rodam com centro num ponto O que é o centro de curvatura. Embora as secções transversais permaneçam planas as longitudinais passam a formar arcos de círculo em que as estruturas acima do eixo neutro sofrem extensões de tracção e as abaixo deste de compressão, sendo que ao longo do eixo neutro as extensões são nulas.

Desta forma e analisando a figura 4.4 chega-se à equação que permite calcular a extensão  $\epsilon_x$ , na direcção paralela à superfície do revestimento que é:

$$\epsilon_x = \frac{(R+z)d\theta}{Rd\theta} = \frac{z}{R} \quad (4.10)$$

para um raio de curvatura R.

O momento resultante no substrato,  $M_s$ , é:

$$M_s = \int_{-t_s/2}^{t_s/2} \sigma_s z dA = \int_{-t_s/2}^{t_s/2} \sigma_s z b dz = \frac{E_s}{(1-\nu_s)} \times \frac{bt_s^3}{12R} \quad (4.11)$$

sendo b a largura do substrato e  $t_s$  a espessura do substrato.

O momento resultante no revestimento,  $M_f$ , pode ser escrito da seguinte forma:

$$M_f = \int_{\frac{t_s}{2}}^{\frac{t_s+t_f}{2}} \sigma_f z dA = \int_{\frac{t_s}{2}}^{\frac{t_s+t_f}{2}} \sigma_f z b dz = \frac{b\sigma_f}{2} \times (t_s t_f + t_f^2) \quad (4.12)$$

em que b é a largura do revestimento e  $t_f$  a espessura do revestimento. Dado que a espessura de um revestimento fino é muito inferior relativamente à do substrato, pode-se fazer a seguinte aproximação sem incorrer em erros significativos:

$$t_s t_f + t_f^2 \approx t_s t_f \quad (4.13)$$

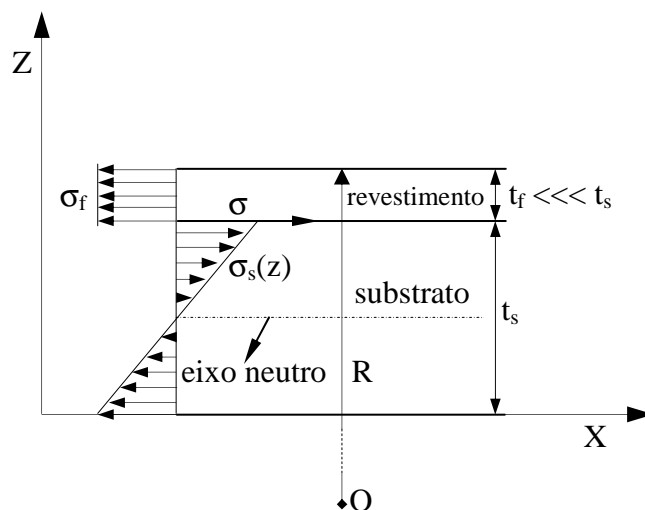
Desta forma a equação 4.12 pode ser simplificada e o momento resultante no revestimento vem como:

$$M_f = \frac{b\sigma_f}{2} \times t_s t_f \quad (4.14)$$

Ao igualarem-se as equações que definem os momentos para o substrato e para o revestimento, fica definida a equação que permite calcular a tenção para um dado revestimento,  $\sigma_f$ , e define-se como:

$$\sigma_f = \frac{I}{6R} \times \frac{E_s}{(1-\nu_s)} \times \frac{t_s^2}{t_f} \quad (4.15)$$

A equação 4.15 possibilita o cálculo da tensão no revestimento para uma dada direcção através da medição experimental do raio de curvatura do substrato considerando este plano antes da deposição e considerando as espessuras do revestimento e substrato mas apenas utilizando as propriedades elásticas do substrato. Desta forma torna-se mais simples e vantajoso pois as propriedades elásticas dos revestimentos geralmente são desconhecidas e fortemente dependentes das condições de deposição destes. De notar que ao calcular-se a tensão de um revestimento recorrendo a esta equação é assumido que não existem gradientes de tensão ao longo da direcção perpendicular à interface do revestimento neste mesmo revestimento como demonstrado na figura 4.5 em que é respeitada a condição para ser um revestimento fino, isto é,  $t_f \lll t_s$  [ 23, 30].



**Figura 4.5:** Representação da distribuição de tensões num sistema substrato + revestimento. É considerada uma distribuição de tensões constante ao longo da espessura do revestimento dado considerar-se que a sua espessura é muito inferior à do substrato.

### 1.3.2. Difraccção de Raios – X, método do $\text{Sen}^2\Psi$

Existem numerosas técnicas experimentais para determinar com precisão as tensões residuais em revestimentos e os métodos baseados em difracção de raio-X são bastante adequados para a avaliação dos estados de tensão em filmes finos ou espessos tendo sofrido ao longo dos anos um desenvolvimento significativo. Esta técnica é uma técnica não destrutiva com grande campo de aplicabilidade quer para medidas in-situ, quer para outras situações incluindo grandes componentes com o auxílio de equipamento adequado ou em pequenas amostras. Pode ser utilizada para determinar tensões na região próxima da superfície de materiais segundo qualquer direcção da superfície da amostra ou plano onde se queira medir as tensões. Se for necessário avaliar o estado de tensões como uma função

da profundidade ao longo da secção transversal dos revestimentos, pode-se usar uma aproximação destrutiva removendo camada a camada.

Na determinação de estados de tensão em materiais policristalinos o que se mede são distorções da rede cristalina recorrendo à medida das variações das distâncias interplanares do material em estudo tendo em conta estas distâncias para um estado de tensão nulo e relacionando-se as distâncias medidas com as propriedades elásticas do material a estudar, permite determinar o estado de tensão do material, pois o estado da tensão elástica promove mudanças no espaçamento dos planos da rede quando comparado com os planos livres de tensões.

Em geral, os revestimentos têm tensões em duas ou três direcções (tensões principais,  $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{22}$  e  $\sigma_{33}$ ), formando ângulos ortogonais, denominadas por direcções principais [17, 31]. Na superfície dos revestimentos, é normalmente considerado um estado de tensões biaxial onde a componente de  $\sigma_{33}$  é perpendicular à superfície, tendo o valor de zero.

Para este estado de tensão, a extensão perpendicular à superfície,  $\epsilon_{33}$ , sendo diferente de zero é calculado por:

$$\epsilon_{33} = -\nu(\epsilon_{11} + \epsilon_{22}) = -\frac{\nu}{E}(\sigma_{11} + \sigma_{22}) \quad (4.16)$$

onde  $\nu$  e  $E$  são o coeficiente de poisson e o módulo de elasticidade do material do revestimento.

A componente extensão,  $\epsilon_{33}$  é determinada através da medição do espaçamento interplanar  $d_{hkl}$  dos planos paralelos à superfície:

$$\epsilon_{33} = \frac{d_{hkl} - d_0}{d_0} \quad (4.17)$$

Combinando a equação (4.16) e (4.17) e considerando  $\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_c$ , obtém-se o valor da tensão residual paralela à superfície, a qual é calculada através de:

$$\sigma_c = \frac{E}{2\nu} \frac{d_{hkl} - d_0}{d_0} \quad (4.18)$$

onde  $d_{hkl}$  é o espaçamento interplanar dos revestimentos e  $d_0$  é o espaçamento planar standard dos ficheiros de difracção de raio-X ((2.96 Å) para os planos <111> da fase tetragonal da ZrO<sub>2</sub>) ou então terá que ser determinado recorrendo à difracção de Raios-X de pós para determinar o espaçamento interplanar para um estado de tensão nulo do material a estudar o que nem sempre é possível, no entanto, este método indica apenas valores aproximados, devido à incerteza de  $d_0$ , devendo-se apenas utilizar ângulos de

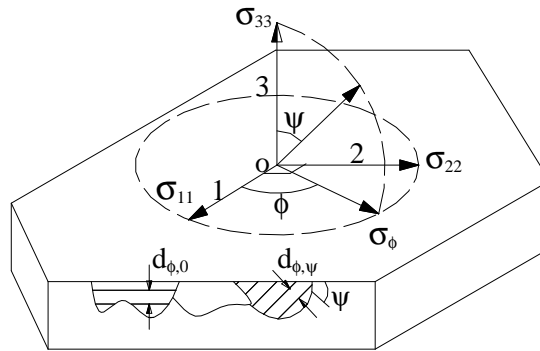


difracção elevados. O método apelidado de  $\sin^2\psi$  é mais amplamente utilizado para medidas de maior rigor.

Considerando a figura 4.6, para um estado de tensão biaxial camadas superficiais irradiadas dos revestimentos, segundo a teoria da elasticidade de um material isotrópico as deformações estão relacionadas com as tensões por:

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \frac{d_{\phi\psi} - d_0}{d_0} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_{\phi} \sin^2 \psi - \frac{\nu}{E} (\sigma_{11} + \sigma_{22}) \quad (4.19)$$

onde  $d_0$  é o espaçamento de interplanar quando o estado de tensão é nulo,  $d_{\phi,\psi}$  é o espaçamento interplanar sob tensão,  $\sigma_{\phi}$  é a tensão presente na direcção  $\phi$  definida no plano do revestimento,  $\psi$  é o ângulo de medição,  $\sigma_{11}$  e  $\sigma_{22}$  são as tensões presentes nas direcções principais,  $E$  é o modulo de Young ou de elasticidade e  $\nu$  é o coeficiente de Poisson do material.



**Figura 4.6:** Modelo elástico do estado plano de tensões (método do  $\sin^2\psi$ ).

A equação (4.19) traduz uma relação linear entre  $d_{\phi,\psi}$  e  $\sin^2\psi$ , e as tensões podem ser obtidas a partir do declive da recta de tendência dos diversos valores experimentais de  $d_{\phi,\psi}$  obtidos.

A tensão  $\sigma_{\phi}$  é determinada por:

$$\sigma_{\phi} = \sigma_{11} \cos^2 \phi + \sigma_{22} \sin^2 \phi \quad (4.20)$$

E para  $\psi_0 = 0$  a extensão  $\varepsilon_{33}$  na direcção perpendicular vem como:

$$\varepsilon_{33} = \frac{d_{hkl} - d_0}{d_0} = -\nu(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}) = -\frac{\nu}{E} (\sigma_{11} + \sigma_{22}) \quad (4.21)$$

Subtraindo a equação (4.21) à equação (4.19) obtém-se que:

$$\frac{d_{\phi\psi} - d_{\phi\psi=0}}{d_0} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_{\phi} \sin^2 \psi \quad (4.22)$$

o que demonstra que a diferença de deformação entre duas direcções num material sujeito um determinado estado de tensão só é dependente da tensão aplicada neste plano de deformação.

Modificando esta equação, pode-se calcular a tensão  $\sigma_\phi$  ao longo da direcção  $\phi$  através da seguinte equação:

$$\sigma_\phi = \frac{E}{(1+\nu)\sin^2\psi} \left( \frac{d_{\phi\psi} - d_{\phi\psi=0}}{d_0} \right) \quad (4.23)$$

Esta equação permite calcular a tensão em qualquer direcção do plano e as tensões na direcção  $\phi$  pode ser obtida directamente do declive da recta de tendência obtida a partir dos dados experimentais das distâncias interplanares, medidas em vários  $\phi$ . Como geralmente o valor de  $d_0$  não é conhecido, pode ser usado  $d_{\phi=0}$  como  $d_0$ ; esta mudança baseia-se no facto de, para a maioria dos materiais as deformações elásticas normalmente introduzem uma diferença inferior a 0.1 % entre os valores de  $d_0$  e os valores de qualquer  $d_\phi$  [17, 32]. Tendo em conta que  $d_0$  é um múltiplo do declive, o erro total nas tensões finais introduzido por esta aproximação será inferior a 0.1%, o qual é desprezável quando comparado com outro tipo de erros inerentes a todo o processo de medida. Desta forma a equação de cálculo da tensão  $\sigma_\phi$  adquire a seguinte forma:

$$\sigma_\phi = \frac{E}{(1+\nu)\sin^2\psi} \left( \frac{d_{\phi\psi} - d_{\phi\psi=0}}{d_{\phi\psi=0}} \right) \quad (4.24)$$

No caso de se obter as propriedades elásticas dos revestimentos, como é o caso da nanoindentação ou outro podemos aceder directamente ao estado de tensão no plano dos revestimentos como é o caso dos revestimentos nanolaminados produzidos por PVD. Assim e quando um estado de tensão biaxial existe nas camadas irradiadas por XRD do revestimento, as deformações da rede cristalina estão relacionadas com as tensões por [31]:

$$\sigma_f = -\frac{E}{2\nu} \frac{d_{hkl} - d_0}{d_0} \quad (4.25)$$

onde  $d_0$  é a distância interplanar sem tensões e,  $d_{hkl}$  é a distancia interplanar sob tensão,  $E$  e  $\nu$  são o modulo de elasticidade e o coeficiente de poisson do revestimento.

As tensões residuais determinadas por Difracção de Raios – X segundo o método do  $\text{Sen}^2\psi$  e apresentadas neste trabalho foram para os revestimentos de projecção plasma atmosférico de  $\text{ZrO}_2$ -8 wt%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  com graduação da porosidade. Os espectros de XRD foram adquiridos para os revestimentos após a deposição, a 3 profundidades diferentes,

após recozimento a 1100 °C ao ar durante 100 h e após 100 ciclos de choque térmico a 1000 °C com arrefecimento rápido em água (efeito de tempera). Neste estudo recorreu-se a um difractómetro de alta resolução “Hotbird” no Instituto Tecnológico e Nuclear (ITN) em Sacavém, com uma radiação de (Cu K $\alpha$ 1, 40kW, 200 mA) com um feixe de 0.4×1 mm<sup>2</sup>. As medidas foram efectuadas para os planos com picos de difracção com índice de Miller [620] da rede cristalina da ZrO<sub>2</sub> de maneira a obter-se as deformações à superfície. O ângulo de difracção para estes planos cristalográficos verificou-se para 2 $\theta$ =144.5°. O ângulo  $\psi$  foi varrido desde -25° até 25° com intervalos de 5° com o objective de obter a distância interplanar  $d_{\psi}$  (os principais parâmetros de operação estão listados na tabela 4.1). O estado de tensão biaxial no plano paralelo à interface do revestimento de topo de ZrO<sub>2</sub>-8 wt% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e o revestimento intermédio “bond coat” foi calculado uma distribuição isotrópica de tensões biaxiais com  $\sigma_{33}=0$  de acordo com a figura 4.6.

**Tabela 4.1:** Parâmetros de XRD utilizados na medição das tensões residuais pelo método Sen<sup>2</sup> $\Psi$ .

Difractómetro	Hotbird (no ITN)
Corrente do ânodo (mA)	200
Potência do ânodo (kW)	40
Radiação	Cu K $\alpha$ 1
Plano da rede em análise	[620]
Gama de medições, 2 $\theta$ (°)	138 to 150
Gama $\psi$ (°)	-25 to 25

Para os revestimentos PVD nanoestruturados de ZrO<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de ZrO<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nanolaminados de ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e de zirconia estabilizada de ZrO<sub>2</sub>Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de ZrO<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e de ZrO<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as tensões residuais apresentadas calculadas recorrendo a resultados de XRD são considerando apenas o modo  $\theta$ -2 $\theta$  de acordo com a equação 4.25 e considerando para propriedades elásticas do revestimento os valores calculados por nanoindentação em alguns casos e nos restantes como no caso dos revestimentos de ZrO<sub>2</sub>Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de ZrO<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e de ZrO<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> essas propriedades foram as teóricas da literatura.

### 1.3.3. Raio de curvatura – método da deflexão dos substratos

Esta técnica utiliza-se para medir as tensões residuais em revestimentos finos, sendo como tal aplicável aos revestimentos depositados por pulverização catódica reactiva deste trabalho. Contudo para se conseguir medir o raio de curvatura das amostras o substrato deve ser suficientemente fino para que as tensões do revestimento o façam curvar. De notar

que ao calcular-se a tensão de um revestimento recorrendo a esta técnica é assumido que não existem gradientes de tensão ao longo da direcção perpendicular da interface do revestimento neste mesmo, que é respeitada a condição para ser um revestimento fino, isto é,  $t_f \ll t_s$  e apenas utilizando as propriedades elásticas do substrato [23, 30].

Desta forma as tensões residuais  $\sigma_f$  foram calculadas recorrendo a medidas dos raios de curvatura e utilizando a equação de Stoney [33, 34]. Que não é mais de que uma modificação da equação 4.15.

$$\sigma_f = -\frac{E_s t_{s2}}{6(1-\nu_s)t_f} \times \left( \frac{1}{Ra} - \frac{1}{Rb} \right) \quad (4.26)$$

onde  $E_s/(1-\nu_s)$  é o modulo biaxial do substrato,  $t_s$  e  $t_f$  são as espessuras do substrato e do revestimento respectivamente;  $Ra$  e o raio de curvatura após a deposição e  $Rb$  o raio de curvatura antes da deposição.

Como a curvatura das amostras não obedece a esta regra, ou seja não formam um raio perfeito, então a curvatura das amostras é dada por um ajuste parabólico dos pontos medidos experimentalmente sobre as amostras antes e depois da deposição como se indica na equação seguinte [35]:

$$y(x) = a+bx+cx^2 \quad (4.27)$$

Uma vez efectuado este ajuste e determinado a constante  $c$  da função da equação 4.27 calcula-se o raio de curvatura a utilizar na equação 4.27. utilizando a equação 4.28.

$$r = (-2 \times c)^{-1} \quad (4.28)$$

Para possibilitar a determinação das tensões residuais por esta técnica foram depositados revestimentos sobre substratos de aço inox AISI 316L com  $\varnothing$  25 mm e uma espessura de aproximadamente 0,5 mm.

As medidas foram efectuadas antes e após a deposição por um sistema de triangulação laser em duas direcções perpendiculares.

#### 1.3.4. Espectroscopia Raman

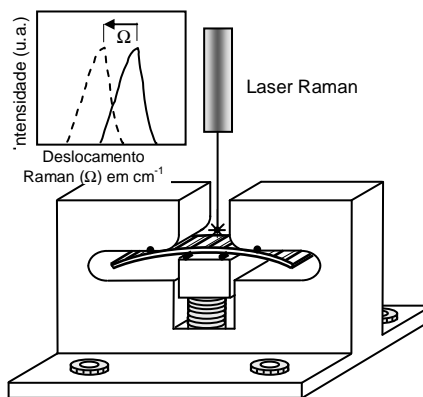
A espectroscopia de micro-Raman é também uma técnica poderosa para determinar a estrutura de fase e as tensões residuais de materiais. Esta técnica permite medições em áreas muito pequenas (gama dos micrómetros) para a avaliação das tensões residuais na secção transversal dos revestimentos, bem como nas intercamadas finas, tais como os óxidos de crescimento térmicos nos TBCs [11]. O estado de tensão avaliado por espectroscopia Raman requer uma curva de calibração prévia onde é assumido um valor de

tensão determinado através de outra técnica como por exemplo a flexão de 4 pontas como se mostra na figura 4.7. A amostra é posicionada simetricamente no dispositivo e depois é carregada rodando sucessivamente o parafuso esquematizado na parte inferior da amostra da figura 4.7 posicionado ao centro entre os apoios. Este efeito produz uma tensão de tração suficiente para flectir a amostra. A tensão aplicada é depois calculada recorrendo à teoria de flexão [36] de acordo com a seguinte relação:

$$\sigma_{ap} = \frac{E_s}{(1-\nu_s^2)} \cdot \frac{3t_s}{a^2 \left[ 3\left(\frac{\ell}{a}\right) - 4 \right]} \cdot z \quad (4.29)$$

onde  $\sigma_{ap}$  é a tensão aplicada,  $E_s$ ,  $\nu_s$ ,  $t_s$  são o modulo de elasticidade, o coeficiente de poisson e a espessura do substrato respectivamente,  $z$  corresponde ao deslocamento prescrito,  $a$  e  $l$  são respectivamente a distância entre os dois apoios centrais e a distância entre os dois apoios exteriores.

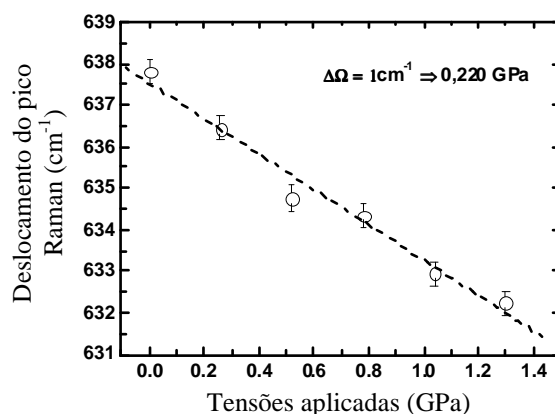
Deve ser tido em conta que a deflexão total da amostra é muito superior do que a sua espessura. Sendo assim, quaisquer curvatura resultante da deposição PVD (isto é, antes do ensaio de flexão) é insignificante quando comparada com a deflexão produzida no ensaio de flexão. Durante o ensaio o estado de flexão é mantido constante de modo a observar as posições do pico Raman. Seguidamente, a amostra é novamente carregada e o pico Raman muda de posição no espectro sendo registada. Este procedimento repete-se sucessivamente até se obter um número de medidas suficientes para estabelecer uma relação entre a tensão aplicada e o desvio do pico Raman (para o caso da zirconia tetragonal deve-se usar o pico a  $640 \text{ cm}^{-1}$  que é o mais intenso associado ao modo de vibração Raman da zirconia tetragonal).



**Figura 4.7:** Esquema de um sistema de flexão de 4 pontas capaz de ser incorporado no equipamento de Raman e assim possibilitar calibrações para determinação de tensões residuais.

Para a zirconia tetragonal são em geral observados 6 modos de vibração Raman activos de primeira ordem associados às vibrações  $3E_g$ ,  $2B_{1g}$  e  $A_{1g}$  os quais são previstos pela teoria de grupo como estarem aproximadamente nas posições 151, 262, 321, 468, 612 e  $640\text{ cm}^{-1}$  [37].

A variação na posição do pico Raman em função da intensidade da tensão aplicada é baseada num ajuste linear dos dados experimentais como se mostra na figura 4.8.

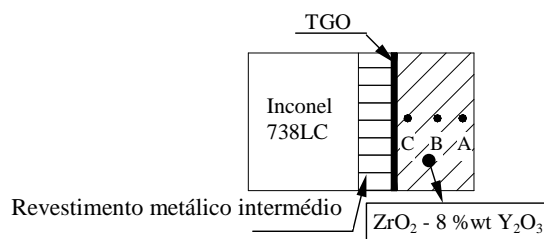


**Figura 4.8:** Gráfico típico de uma curva de calibração do desvio do pico Raman em função da carga aplicada para revestimentos de zirconia tetragonal [11].

Para revestimentos de projecção plasma de  $\text{ZrO}_2$ -8 wt%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , Teixeira et al. [11] encontraram uma relação linear entre a tensão aplicada e a variação do pico, onde cada variação de  $1\text{ cm}^{-1}$  corresponde a 220 MPa, sendo este o valor que vamos utilizar neste trabalho. Sabe-se da literatura que a espectroscopia Raman varia para números de onda mais altos que correspondem a um aumento das tensões residuais compressivas interplanares e, na ordem inversa, uma tensão residual de tracção. Desta forma permite determinar as tensões residuais após recozimentos e choques térmicos a alta temperatura das amostras [38].

As tensões residuais determinadas por desvio do pico Raman apresentadas neste trabalho foram para os revestimentos de projecção plasma atmosférico de  $\text{ZrO}_2$ -8 wt%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  com graduação da porosidade e para os revestimentos nanolaminados de  $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Os revestimentos de projecção plasma de  $\text{ZrO}_2$ -8 wt%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  foram analisados para as condições de após a deposição, após recozimento a  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  ao ar durante 100 h e após 100 ciclos de choque térmico a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  com arrefecimento rápido em água (efeito de tempera). Neste estudo recorreu-se a um equipamento de espectroscopia Raman equipado com uma linha de laser de HeNe com  $633\text{ nm}$  de comprimento de onda e com  $1\text{ mW}$  de potência.

O “spot” laser (com um diâmetro de 2  $\mu\text{m}$ ) foi posicionado e varrido ao longo da secção dos revestimentos como o representado na figura 4.9, com o objectivo de adquirir espectros a diferentes profundidades. Neste trabalho consideramos para o estudo o pico da zirconia tetragonal situado a cerca de  $640\text{ cm}^{-1}$  para o cálculo das tensões residuais.



**Figura 4.9:** Exemplo de um revestimento de barreira térmica em corte indicando as posições onde foram medidos os espectros de Raman para o cálculo das tensões residuais (A, B, C).

Para os revestimentos nanolaminados de  $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  depositados por PVD após tratamento térmico descrito no capítulo I, recorreu-se a um equipamento de espectroscopia Raman equipado com uma linha de laser de Ar (“Coherent Innova 90”) com 488 nm de comprimento de onda e com 20 mW de potência na superfície com um espectrometro equipado com um monocromador triplo e um detector CCD (Jobin-Yvon T64000) e um microscópio (Olympus BHSM). Os espectros de Raman foram obtidos numa gama de frequência desde 100 até  $900\text{ cm}^{-1}$ . As tensões residuais para estes revestimentos após a deposição foram calculadas pelo método da deflexão dos substratos.

#### 1.4. Resultados das tensões residuais em revestimentos de projecção plasma

A baixa intensidade das tensões residuais nos revestimentos de  $\text{ZrO}_2\text{-8 wt\% Y}_2\text{O}_3$  pode ser entendida devido à sua baixa rigidez, resultante da sua micro-estrutura típica contendo porosidades inter-lamelar e uma rede tridimensional de micro-fissuras interlamelar que conduz a uma elevada tolerância de deformação. Depois do recozimento e tratamento térmico, devido aos efeitos de sinterização e a modificações micro-estruturais, a rigidez do revestimento cerâmico de topo aumenta e desenvolvem-se tensões mais altas, o que promove a probabilidade de falha [39].

O principal factor que afecta o tempo de vida dos TBCs é a resistência das diferentes camadas de revestimento ao fenómeno de desintegração designado por lascagem

“spallation” após sucessivas ciclagens térmicas em serviço que originam tensões residuais elevadas [40, 41].

Durante o tratamento térmico e/ou em serviço, um óxido crescido a alta temperatura (TGO) cresce entre o revestimento metálico intermédio e o revestimento cerâmico de topo como descrito no capítulo III e a sinterização micro-estrutural da camada cerâmica de topo modifica os estados de tensão e reduz a resistência à fractura.

Os valores médios das tensões residuais à superfície obtidos para as amostras através de várias técnicas apresentam-se na tabela 4.2, para as diferentes condições das amostras à temperatura ambiente. Pode-se observar um aumento nas tensões residuais compressivas após a ciclagem térmica e os tratamentos de recozimento.

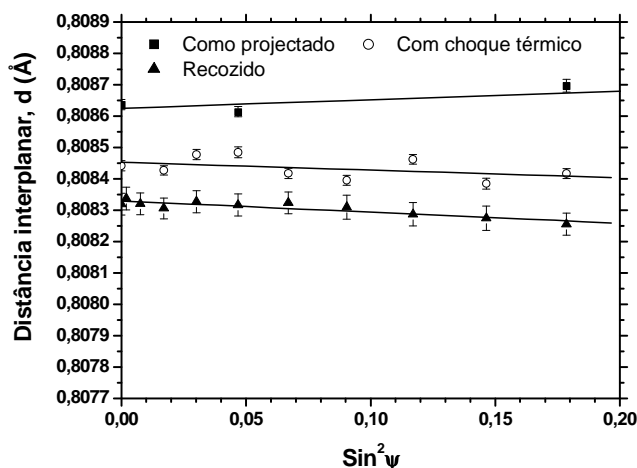
**Tabela 4.2:** Tensões residuais medidas na superfície com diferentes técnicas

Condição da amostra	Método de leitura		
	XRD (MPa)	XRD - $\sin^2 \psi$ (MPa)	Raman (Mpa)
Como depositado	-92	37	≈0
Após recozimento	-404	-22	-594
Após ciclagem térmica	-37	-14	-462

As tensões de tracção à superfície dos revestimentos devem-se principalmente ao arrefecimento rápido das partículas fundidas ao chocarem com o substrato “frio” e com o revestimento em crescimento formando pequenas lamelas, num processo de crescimento que se encontra a menor temperatura que as partículas pulverizadas fundidas. A figura 4.10 representa o espaçamento  $d$  dos planos cristalográficos tetragonais  $\langle 620 \rangle$  da  $ZrO_2$  em função de  $\sin^2 \psi$  medido à superfície dos revestimentos. Estes dados foram utilizados para calcular as tensões apresentadas na tabela 4.2.

As variações nos declives indicam um aumento das tensões de compressão com o tratamento térmico. Para as amostras como depositadas, é observada uma menor força de tracção à superfície devido ao crescimento típico dos revestimentos e devido aos efeitos do arrefecimento rápido. As tensões são mais compressivas perto da interface e diminuem para a superfície. Depois do recozimento, as tensões residuais aumentam em compressão como seria de esperar, devido à relaxação a altas temperaturas.





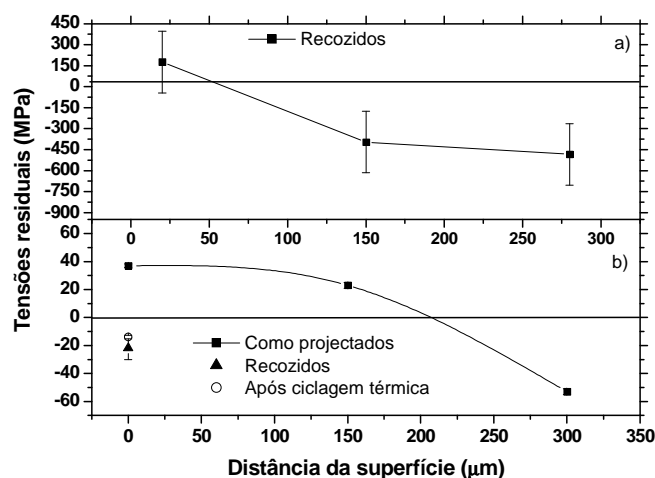
**Figura 4.10:** Espaçamento  $d$  de um plano cristalográfico tetragonal  $\langle 620 \rangle$  de  $\text{ZrO}_2$  em função do  $\sin^2 \psi$  medido à superfície do revestimento. São apresentadas três medidas, cada uma para cada condição das amostras. Através destes declives, mostra-se que existe um aumento nas tensões de compressão com o tratamento térmico.

O estado de tensões de compressão no plano está relacionado com um aumento no módulo de elasticidade do revestimento devido aos efeitos da sinterização como a homogeneidade dos poros e redução na largura de fissuração. Depois da ciclagem térmica, o estado de tensão aumenta também em compressão mas atinge menores valores do que para as amostras sujeitas a recozimento. Esta diferença pode ser explicada através de efeitos de relaxação promovidos pelo efeito de têmpera. Este rápido arrefecimento desenvolve algumas micro-fissuras dentro dos revestimentos que tem um efeito oposto ao processo de sinterização desenvolvido durante a exposição a altas temperaturas.

A alta temperatura, observa-se uma relaxação de tensões residuais nos revestimentos superficiais cerâmicos. Após o arrefecimento até à temperatura ambiente, desenvolvendo-se um estado de tensão compressivo superior no interior dos revestimentos devido às diferenças entre os coeficientes de expansão térmica do substrato e dos revestimentos. Outro factor que influencia as tensões residuais na interface entre o revestimento cerâmico de topo e o revestimento metálico intermédio é o aparecimento do óxido crescido a altas temperaturas que é principalmente  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  como demonstrado no capítulo III.

Como é apresentado na figura 4.11a, as tensões residuais avaliadas por espectroscopia micro-Raman ao longo da secção transversal nas amostras recozidas aumentam em compressão desde uma pequena tracção à superfície livre para a interface perto do TGO onde se atinge um valor de 660 MPa. Também foram executadas medidas no interior do TGO mas não era possível avaliar as tensões residuais devido ao ruído de

fundo dos espectros que era suficientemente alto para absorver qualquer pico do TGO. Estes resultados estão de acordo com a teoria [1].



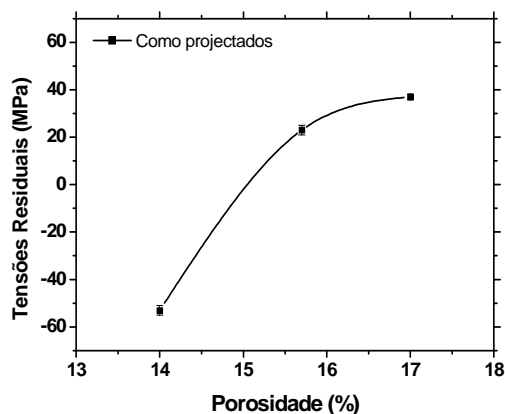
**Figura 4.11:** Evolução das tensões residuais ao longo da variação da secção transversal: (a) para as amostras recozidas determinadas por análise Raman; (b) para as amostras como depositadas determinadas por XRD-  $\sin^2 \psi$ , e as tensões residuais para as amostras recozidas e com tratamento térmico à superfície são também representadas por este método.

Na figura 4.11(b), apresentam-se os valores das tensões residuais medidos pelo método de XRD- $\sin^2 \psi$  para as amostras nas três condições estudadas. Estes valores são referentes à superfície, e para a condição de como depositada, a evolução das tensões residuais ao longo da secção transversal desde a superfície até à interface com o revestimento metálico intermédio é também apresentada. Estas medições, ao longo da secção transversal foram realizadas após sucessivas remoções de material por polimento, o que significa que estes valores podem ser afectados pelas tensões impostas com o processo de polimento; porém, esta operação foi cuidadosamente conduzida e recorrendo a cargas muito baixas. As tensões residuais para a condição como depositada modificaram-se gradualmente ao longo da secção do revestimento com tensões compressivas no plano superiores junto da interface e com valores muito baixos na superfície livre. Estes resultados estão de acordo com as tensões residuais modeladas por Teixeira et al., [9, 11, 42] que demonstram um gradiente nas tensões residuais com maiores tensões de compressão na interface diminuindo para muito baixos valores de tensões na superfície livre do revestimento cerâmico de topo de  $ZrO_2$ -8 wt%  $Y_2O_3$ .

Os resultados apresentados na figura 4.11 mostram um comportamento semelhante na evolução das tensões residuais ao longo da secção transversal para os revestimentos

após a deposição e depois do recozimento num forno atmosférico a 1100 °C durante 100 h. Dos conceitos teóricos, sabe-se que as tensões residuais de compressão aumentam desde superfície livre do revestimento cerâmico de topo até à interface com o revestimento metálico intermédio nas amostras recozidas. As diferenças nos valores das tensões residuais antes e depois de recozimento podem ser justificadas pela relaxação de tensões, efeitos de sinterização, diferenças de coeficientes de expansão térmica entre a camada cerâmica de topo e a parte metálica. Perto da interface, as tensões residuais podem ser afectadas por deformações desenvolvidas durante o crescimento do TGO. Para as amostras como depositadas, os valores das tensões residuais podem ser afectadas pela técnica de preparação, porque a remoção de camadas sucessivas de material tende a aumentar ligeiramente as tensões de compressão devido a alguma densificação promovido pela baixa pressão de polimento da superfície.

Os resultados apresentados na figura 4.12 relacionam as tensões residuais com a porosidade. É facilmente observado que para uma estrutura menos porosa, surge um aumento da tensão residual de compressão. Este efeito significa que pode ser usado o controlo no nível de porosidade no interior das camadas de revestimento para produzir revestimentos graduados em porosidade de forma a controlar a distribuição de tensões residuais. Isto está de acordo com a teoria porque os revestimentos com menor porosidade têm um módulo de elasticidade maior e também maior dureza que prediz níveis mais altos de tensões residuais compressivas; não obstante, isto só não é a única razão para tensões de compressivas. O nível de porosidade e a forma dos poros tem uma importante influência no módulo de elasticidade. Na realidade, um controlo da porosidade adequado permite obter um tempo de vida optimizado dos revestimentos de barreira térmica [42].



**Figura 4.12:** Variações nas tensões residuais em função da quantidade de porosidade ao longo da secção transversal para os revestimentos como depositados (medições efectuadas por  $\sin^2 \psi$ ).

## 1.5. Resultados das tensões residuais nos revestimentos PVD

Para os revestimentos PVD nanoestruturados de  $ZrO_2Al_2O_3$ , de  $ZrO_2Y_2O_3Al_2O_3$ , nanolaminados de  $ZrO_2/Al_2O_3$  e de zirconia estabilizada de  $ZrO_2Gd_2O_3$ , de  $ZrO_2Y_2O_3Gd_2O_3$  e de  $ZrO_2Y_2O_3$  as tensões residuais apresentadas foram calculadas recorrendo a resultados de XRD considerando apenas o modo  $\theta$ - $2\theta$  de acordo com a equação 4.25 e admitindo para propriedades elásticas dos revestimentos os valores calculados por nanoindentação em alguns casos. Nos restantes, como no caso dos revestimentos de  $ZrO_2Gd_2O_3$ , de  $ZrO_2Y_2O_3Gd_2O_3$  e de  $ZrO_2Y_2O_3$  essas propriedades foram as teóricas da literatura.

As tensões residuais para alguns destes revestimentos após a deposição foram também calculadas pelo método da deflexão dos substratos.

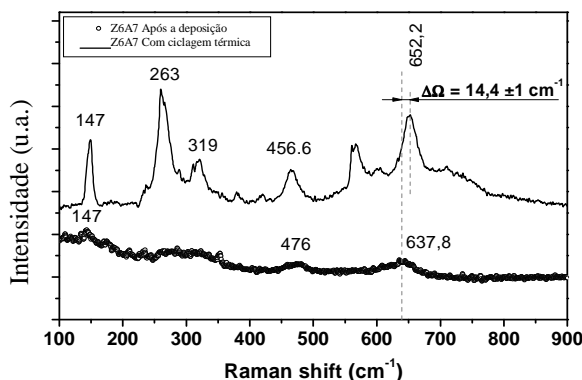
### 1.5.1. Tensões residuais dos revestimentos nanolaminados de $ZrO_2/Al_2O_3$

Para os revestimentos nanolaminados de  $ZrO_2/Al_2O_3$  depositados por PVD após tratamento térmico (ciclagem térmica em forno solar) descrito no capítulo I, recorreu-se a um equipamento de espectroscopia Raman equipado com uma linha de laser de Ar (“Coherent Innova 90”) com 488 nm de comprimento de onda e com 20 mW de potência na superfície e com um espectrómetro equipado com um monocromador triplo, um detector CCD (Jobin-Yvon T64000) e um microscópio (Olympus BHSM). Foram também calculadas a partir dos resultados de XRD de acordo com a equação 4.25 mas utilizando as propriedades elásticas dos revestimentos calculadas a partir dos dados das medidas de nanoindentação. Os espectros de Raman foram obtidos numa gama de frequência desde 100 até 900  $cm^{-1}$ . Após a deposição, as tensões residuais destes revestimentos foram calculadas pelo método da deflexão dos substratos.

Na figura 4.13 mostra-se um gráfico típico dos desvios das bandas de Raman para a fase tetragonal da  $ZrO_2$ , a (146, 260, 320, 470 e 640  $cm^{-1}$ ) [37], no caso da amostra Z6A7. No presente estudo consideramos para a análise das tensões residuais após as ciclagens térmicas o desvio do modo Raman a cerca de 640  $cm^{-1}$ .

O pico após a deposição verifica-se a 637.8  $cm^{-1}$  e após a ciclagem térmica a 652.2  $cm^{-1}$  evidenciando um estado de tensão compressivo. Considerando o valor de 220 MPa para cada variação de 1  $cm^{-1}$  verifica-se que este desvio Raman corresponde a um estado de tensão compressivo de 3.2 GPa relativamente ao estado de tensão após a deposição. Para os restantes revestimentos (cód. Z3A3.5 e Z12A14) foi feita uma análise similar e os

resultados das tensões residuais para os revestimentos nanolaminados obtidos por XRD (modo  $\theta$ - $2\theta$ ), Raman e método da deflexão dos substratos, sendo mostradas na tabela 4.3.



**Figura 4.13:** Espectro de Raman dos revestimentos nanolaminados de  $ZrO_2/Al_2O_3$  após a deposição e depois do tratamento térmico a  $1000^\circ C$  em forno solar (amostra com 6/7 nm de espessura de cada nanocamada).

Para os revestimentos após a deposição as tensões residuais apresentam magnitudes baixas ou seja as suas tensões intrínsecas são baixas. Contudo, após os tratamentos de ciclagem térmica todos os revestimentos passaram a ter um estado de tensão compressivo elevado (de alguns GPa). Este aumento significativo do estado de tensão compressivo está relacionado com a componente térmica das tensões e devido às diferenças dos coeficientes de expansão térmica (CTE) entre o substrato e o revestimento, e também na nossa opinião devido ao constrangimento imposto pela matriz de alumina sob as nanocamadas de zirconia e ao efeito de reforço mecânico, função da transformação de fase  $t \rightarrow m$  localizadamente.

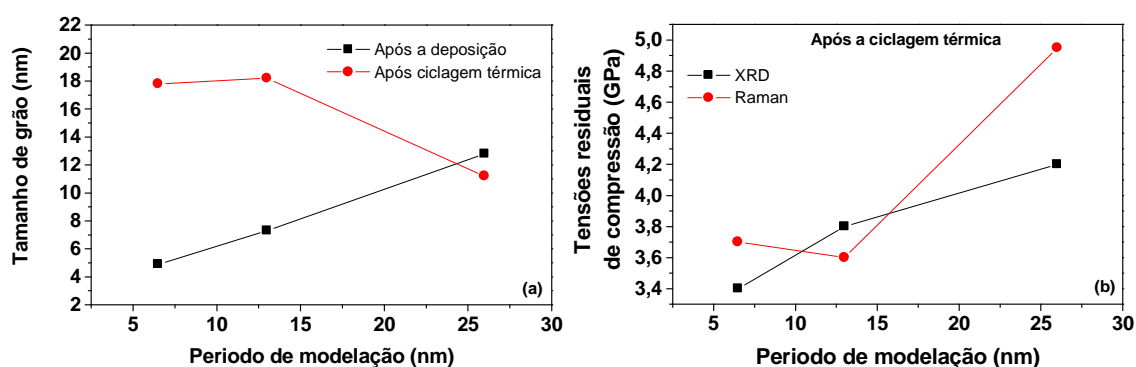
**Tabela 4.3:** Tensões residuais obtidas XRD (modo  $\theta$ - $2\theta$ ), Raman e método da deflexão dos substratos ( $DTq$ ) para os revestimentos PVD nanolaminados de  $ZrO_2/Al_2O_3$

Parâmetro	Condição	Código da amostra		
		Z3A3.5	Z6A7	Z12A14
Tensões residuais (GPa)	Após deposição ( $DTq$ )	0.5	-0.4	-0.2
	Após ciclagem térmica (XRD)	-3.4	-3.8	-4.2
	Após ciclagem térmica (Raman)	-3.7	-3.6	-4.95

Como já referido no capítulo II, a fase tetragonal da zirconia obtém-se quando a espessura de cada camada de zirconia é mantida inferior ao raio a que uma cristalite de zirconia livre de tensões se transforma em monoclinica espontaneamente à temperatura de

crescimento. Então, é expectável que à temperatura de deposição (i.e., para os revestimentos após a deposição) que quanto mais espessas forem as nanocamadas maiores tamanhos de grão teremos significando também um constrangimento inferior por parte das nanocamadas de alumina sobre as de zirconia. Contudo, após a ciclagem térmica foi observado um decréscimo do tamanho de grão da zirconia com o aumento da espessura das nanocamadas, ver figura 4.14(a), enquanto que o estado de compressão aumentou, ver figura 4.14(b). De facto, para períodos de modelação mais baixos o crescimento do tamanho de grão é mais pronunciado enquanto que para períodos mais altos as mudanças não são significativas como mostra a figura 4.14(a).

Como se pode observar da figura 4.14(b), após a ciclagem térmica dos revestimentos nanolaminados de  $ZrO_2/Al_2O_3$ , estes apresentam um aumento do estado de tensão compressivo, provavelmente devido a tensões de relaxação durante a exposição a alta temperatura. Devido ao relaxamento do estado de tensão a alta temperatura, um maior estado de tensão térmica é novamente gerado no interior dos revestimentos após o arrefecimento. Este efeito térmico tem uma consequência directa quer no tamanho de grão quer as tensões residuais dos revestimentos nanolaminados para as diferentes espessuras de nanocamadas. Durante o processo de arrefecimento o rearranjo livre da estrutura de cristalina pode ser impedido pela matriz da alumina (devido às grandes diferenças no módulo elástico e igualmente no coeficiente da expansão térmica) e então serão gerados grãos sob um estado de tensão compressivo.



**Figura 4.14:** (a) tamanho de grão da zirconia em função da espessura das nanocamadas após a deposição e após a ciclagem térmica dos revestimentos nanolaminados de  $ZrO_2/Al_2O_3$ ; (b) evolução das tensões residuais para os revestimentos PVD de  $ZrO_2/Al_2O_3$  nanolaminados em função da espessura das nanocamadas.

Igualmente, é notado que para a amostra Z12A14 com (12/14nm) de espessura de cada camada (isto é, com uma espessura total da camada de 26 nm) o valor mais elevado da tensão residual medida pela espectroscopia de Raman pode ser devido a um estado de tensão linear sobre-estimado, uma vez que desde que a equação (4.29) (e consequentemente a curva de calibração) supor um comportamento linear do esforço e não plástico. Esta explicação está em conformidade com os resultados obtidos da análise de XRD, que medem o estado real do esforço (elástico + plástico).

### **1.5.2. Tensões residuais dos revestimentos nanoestruturados de $ZrO_2$ dopados com $ZrO_2Al_2O_3$ e com $ZrO_2Y_2O_3Al_2O_3$**

Para os revestimentos PVD nanoestruturados de  $ZrO_2Al_2O_3$  e de  $ZrO_2Y_2O_3Al_2O_3$ , as tensões residuais apresentadas foram calculadas pelo método da deflexão dos substratos para o estado de após a deposição. Assim as tensões residuais foram calculadas de acordo com a equação (4.15) e estão listados na tabela 4.4. Para os revestimentos depositados a mais baixa temperatura (100°C) temos um valor positivo e para temperaturas de deposição superiores os valores das tensões residuais são negativos, o que indica um estado de tensão compressivo nos planos paralelos à superfície. Com o aumento da temperatura de deposição para os revestimentos nanoestruturados de  $ZrO_2Al_2O_3$  verificou-se um aumento do estado de tensão compressivo, contudo para os revestimentos depositados a 350°C isso não se verifica, tal deve-se a efeitos de relaxamento após a deposição pois as amostras apresentavam alguma delaminação residual. O estado de tensão compressivo mais elevado (- 3.4 GPa) foi observado para a amostra ZrAl7 depositada com -70 V de bias aplicado e uma temperatura de 350 °C, o que implica uma maior densificação da estrutura do revestimento em crescimento devido a algum bombardeamento promovido pelo gás de trabalho (efeito do maior bias negativo) para além de alguns iões de árgon que podem incorporar a estrutura cristalina e desta forma provocar distorções. Este comportamento está de acordo com o modelo de Thornton [43,44]. Este aumento da tensão residual compressiva comparativamente com os restantes revestimentos não é só devida ao aumento do bias mas também o efeito da elevada temperatura de deposição o que também ajuda a justificar o facto da tensão medida na amostra ZrAl6 não estar correcta e ter havido relaxamento após a deposição pois ambas foram depositadas a 350°C e com uma diferença de apenas 20 V de bias negativo aplicado.

**Tabela 4.4:** Rugosidade superficial, tamanho de grão, rácio entre  $I_{(200)}/I_{(111)}$  e valores das tensões residuais para os revestimentos PVD nanoestruturados de  $ZrO_2Al_2O_3$  e de  $ZrO_2Y_2O_3Al_2O_3$ .

Parâmetros	Códigos das amostras						
	ZrAl2	ZrAl6	ZrAl7	ZrAl8	Zr8YAl1	Zr8YAl2	Zr8YAl3
Ra (nm)	5.81	7.56	4.51	7.52	13.69	-	-
Rms (nm)	7.4	9.46	5.69	9.32	17.22	-	-
Tamanho de grão (nm)	24.7	28.1	24.6	23.9	35.8	25.2	25.2
$I_{(200)}/I_{(111)}$	3.4	8.0	0.2	0.9	7.5	9.0	7.4
Tensões residuais - $\sigma$ (GPa)	-0.89	0.639	-3.401	0.584	-0.149	-0.254	-0.5

Para os revestimentos nanoestruturados de  $ZrO_2Al_2O_3Y_2O_3$  também se verificou um aumento do estado de tensão compressivo com a aplicação de um bias negativo mais elevado, sendo que o valor absoluto das tensões é da mesma ordem de grandeza dos revestimentos de  $ZrO_2Al_2O_3$  depositados para as mesmas condições de temperatura.

Não se estabeleceu uma relação directa e coerente entre as tensões residuais e os tamanhos de grão.

### 1.5.3. Tensões residuais dos revestimentos de $ZrO_2$ dopados com $Gd_2O_3$ e com $Gd_2O_3-Y_2O_3$

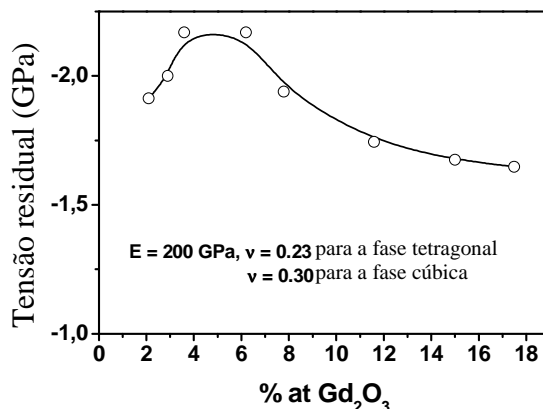
As tensões residuais destes revestimentos foram analisadas recorrendo a resultados de XRD considerando apenas o modo  $\theta-2\theta$  de acordo com a equação 4.25 e considerando para propriedades elásticas do revestimento valores teóricos da literatura. As tensões biaxiais no plano (200) paralelo à interface considerando um estado de tensão biaxial isotrópico baseando-se nas diferenças para as distâncias interplanares teóricas ( $d_0$ ) para as fases da zirconia consideradas. Estes valores terão que ser apenas considerados como valores comparativos pois as distâncias interplanares livres de tensões variam também com a composição química dos revestimentos.

A figura 4.15 mostra as tensões residuais do revestimento dopado com  $Gd_2O_3$ . Todos os revestimentos apresentam tensões residuais compressivas moderadas após a deposição PVD (no intervalo de 1.6 a 2.1 GPa) as quais aumentam com o aumento da concentração de  $Gd_2O_3$  (para os revestimentos crescidos na fase tetragonal) pois mais iões de Gd na rede cristalina tendem a provocar maiores deformações. Na região de transformação de fase (t→c) as tensões residuais diminuem e após depois tendem a permanecerem constantes.

O aumento da tensão residual é atribuída à distorção da malha, que é promovido pela inclusão de  $Gd^{3+}$  nos parâmetros da célula unitária, devido ao aumento da concentração de



Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as tensões residuais deviam aumentar, contudo, este aumento não é significativo. Na região de transição de fase as tensões residuais são afectadas por outros rearranjos estruturais com a rede cristalina a tender para ficar mais uniforme.



**Figura 4.15:** variação da tensão residual para revestimentos PVD com diferentes percentagens de dopante (Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

**Tabela 4.5:** Tensão residual e variação do tamanho de grão para os revestimentos de ZrO<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositados por PVD com a %at. total de dopante.

	ZrO <sub>2</sub> Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub> Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
<b>% at Tot.</b>	4.9	7.8	9.3	10.5	14.9
<b>Grain Size (nm)</b>	25.2	28.3	27.4	26.2	24.7
<b>Microstrain</b>	0.00543	0.00535	0.005	0.0054	0.0051
<b>Residual Stress # (GPa)</b>	-1.8	-1.783	-1.641	-1.8	-1.683
<b>Residual Stress * (GPa)</b>	-2.347	-1.981	-1.823	-1.8	-1.683

# E= 200 GPa, ν = 0.3 ; \* E = 200 GPa, ν = 0.23 para a fase tetragonal e 0.3 para a cúbica.

Para os revestimentos com estrutura cúbica, as tensões residuais tendem a ser constantes, o que significa que não se pode atribuir qualquer relação entre a tensão residual e o aumento da percentagem de estabilizador. Para revestimentos dopados com Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a média do tamanho de grão e a tensão residual estão listados na tabela 4 e não foram observadas alterações significativas com o aumento da concentração de dopante.

## 2. Dureza e Módulo de Elasticidade

A dureza de um material ou revestimento é conhecida como a capacidade que este tem em resistir à penetração de um indentador ou de uma forma mais genérica pode ser entendida como a resistência de um corpo ser penetrado (riscado) por um outro [45]. De

maneira a quantificar-se as medidas de dureza surgiu a necessidade de se efectuarem testes de dureza normalizados em que um indentador de um material duro com uma geometria normalizada é impresso no material a avaliar, em que após esta indentação a área da marca impressa no material é usada para se determinar a dureza. Assim a dureza de um material é obtida pelo valor do quociente entre a carga aplicada sobre o indentador e a área resultante da sua impressão no material [28].

Existem diferentes tipos de ensaios de dureza e com diferentes indentadores em função do tipo de material a analisar da sua dureza e se estamos a tratar de um material volumétrico ou de um revestimento sobre um outro material. Neste trabalho abordamos apenas dois tipos de ensaio com dois indentadores em diamante. O ensaio Vickers com indentador piramidal de base triangular para a medida da dureza nos revestimentos espessos de projecção plasma e o ensaio de nanoindentação Berkovich para os revestimentos finos PVD.

O ensaio de dureza é considerado um ensaio não destrutivo e o seu grau de aplicabilidade cresce à medida que os tamanhos das indentações possam ser menores. Devido à sua simples execução conjuntamente com a diversidade de elementos que é possível recolher sobre as propriedades mecânicas dos materiais estes testes tornou-se muito versátil e de grande aplicabilidade. Para os revestimentos finos e com o desenvolvimento da tecnologia da nanoindentação os testes de dureza (essencialmente o Berkovich) permitem avaliar as suas propriedades mecânicas sem necessidade da remoção do revestimento garantindo apenas a medida das suas propriedades sem a contribuição dos substratos, uma vez que se consegue controlar as profundidades de indentação na ordem das dezenas ou centenas de nanómetros. Nestes casos em que a profundidade de indentação é muito pequena há que ter em atenção na análise dos resultados a rugosidade superficial dos revestimentos. Há que ter em conta que existem situações em que não é possível eliminar totalmente a influencia dos substratos nestas medidas pois é sabido que um mesmo revestimento sobre um substrato mais macio ou mais duro terá comportamentos diferentes.

O módulo de elasticidade,  $E$  é uma propriedade mecânica dos materiais que está directamente relacionada a dureza e com a rigidez de um material. Desta forma quanto maior o módulo de elasticidade de um material maior a sua rigidez. Contudo, uma elevada rigidez não implica grande capacidade do material ser deformado ou para absorver energia sem sofrer ruptura. Como exemplo temos que materiais duros e frágeis são resistentes mas em geral têm fraca capacidade de deformação.

## 2.1. Microdureza (revestimentos de Projecção Plasma)

A dureza dos revestimentos espessos de  $ZrO_2-8wt.\%Y_2O_3$  graduados em porosidade e depositados por projecção plasma atmosférico, foi medida com um microdurímetro equipado com um indentador Vickers utilizando uma carga de 0.981 N. As medidas de dureza foram efectuadas na superfície dos revestimentos e ao longo da secção transversal a diferentes profundidades de acordo com a graduação da porosidade que varia de forma crescente para a superfície.

A microdureza vickers não é mais do que a resistência com que o material do revestimento contrapõe a penetração de uma pirâmide quadrangular de ângulo entre faces de  $136^\circ$  sob a acção de determinada carga aplicada [28]. Desta forma a microdureza (HV) é dada pela relação entre a carga aplicada (P) e a área (A) da marca deixada pelo indentador na superfície do material de acordo com a equação (4.30):

$$HV = \frac{P}{A} \quad (4.30)$$

Geralmente a área da indentação é obtida a partir da medida das diagonais da marca deixada pelo indentador que normalmente se medem por intermédio de um microscópio óptico. Uma vez conhecendo o valor das diagonais podemos obter o valor da área da indentação e calcular o valor da microdureza pela formula seguinte:

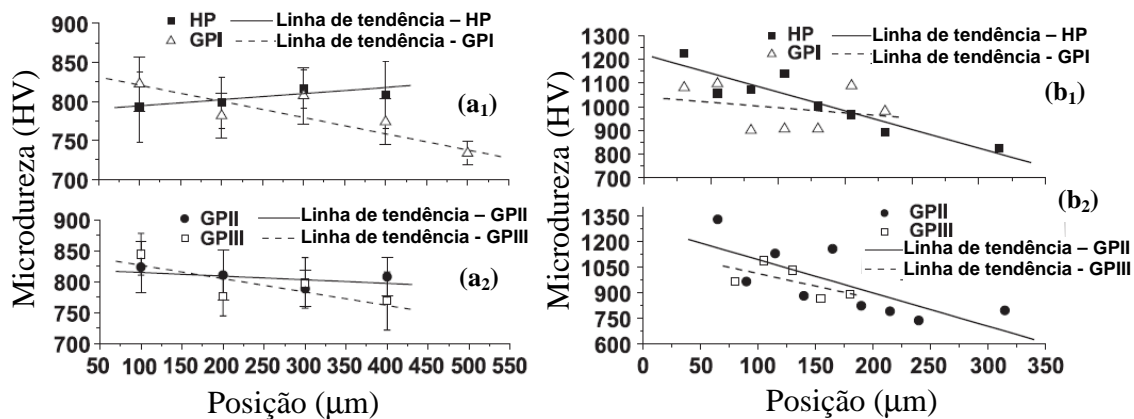
$$HV = \frac{1,584 \times P}{d^2} \quad (4.31)$$

em que d é calculado por:  $d=(d_1+d_2)/2$  expresso em mm.

A figura 4.16 mostra a distribuição da microdureza dos revestimentos  $ZrO_2-8wt.\%Y_2O_3$  graduados em porosidade após a deposição e após recozimento a  $1100^\circ C$  durante 100 h ao longo da secção dos revestimentos.

A figura 4.16(a<sub>1</sub>) e 4.16(a<sub>2</sub>) mostra a distribuição da microdureza dos revestimentos cerâmicos de topo para a condição como depositada. Da análise dos gráficos pode se observar uma diminuição da microdureza desde a interface com o revestimento intermédio até à superfície para as amostras GPI, GPII e GPIII e aumenta ligeiramente no caso da porosidade constante (amostra HP). Para a amostra com parâmetros de deposição constantes, observa-se uma pequena diminuição dos valores da porosidade ao longo da espessura para a superfície que pode ser explicada pelo aumento da temperatura da

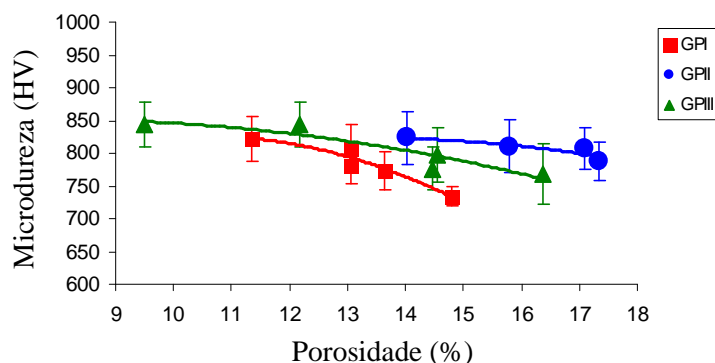
superfície durante a deposição, o que justifica o pequeno aumento da microdureza da amostra HP. O aumento da microdureza não pode ser apenas explicada pela redução da porosidade, mas também pelo aumento das tensões residuais térmicas no interior dos revestimentos, que dão um contributo importante. A chegada sucessiva de material à superfície do revestimento em crescimento solidifica rapidamente numa superfície a uma temperatura muito inferior que vai aumentando com o crescimento da espessura do revestimento o que implica uma diminuição ligeira da velocidade de arrefecimento das partículas espalhadas “splats”. Com este efeito, as camadas mais perto da superfície superior do revestimento final devem apresentar uma estrutura mais densa e que tenha umas propriedades elásticas mais elevadas, sendo favorável à formação tensões residuais mais elevadas e igualmente apresentam uma maior microdureza.



**Figura 4.16:** Medidas de microdureza dos revestimentos  $ZrO_2$ -8wt.% $Y_2O_3$  graduados em porosidade depositados por projecção plasma atmosférico ao longo da secção dos revestimentos: (a<sub>1</sub>) e (a<sub>2</sub>) após a deposição; (b<sub>1</sub>) e (b<sub>2</sub>) após recozimento a 1100°C durante 100 h.

A diminuição da microdureza para as amostras graduadas em porosidade é devida ao aumento da porosidade ao longo da secção transversal, esta variação pode ser observada na Figura 4.17 e verifica-se uma clara redução nos valores da microdureza para as porosidades mais elevadas [46, 47].

A amostra GPII apresenta uma diminuição menos pronunciada porque a variação da porosidade é menor também. Também se observa que os valores da microdureza apresentam um desvio padrão considerável, correspondendo à microestrutura não homogénea e porosa dos revestimentos de barreira térmica obtidos por projecção plasma atmosférico.



**Figura 4.17.** Relação entre a microdureza e a porosidade para os revestimentos de  $ZrO_2-8wt.\%Y_2O_3$  graduados em porosidade depositados por projecção plasma atmosférico para a condição de após deposição.

Após o recozimento, todos os revestimentos apresentam valores mais elevados para a microdureza como representado na figura 4.16(b1) e 4.16(b2)) e mantêm os gradientes desde a interface com revestimento metálico intermédio até à superfície. Foi ainda medida a microdureza do revestimento metálico intermédio depositado por projecção plasma em vácuo que apresentou valores constantes ao longo da secção transversal (aproximadamente 450 HV). Os valores da microdureza mais elevados para os revestimentos recozidos são devidos aos efeitos de sinterização a alta temperatura [48, 49].

## 2.2. Determinação do módulo de elasticidade em revestimentos de Projecção Plasma

### 2.2.1. Avaliação por ondas acústicas – “Brillouin Scattering”

Com o objectivo de se determinar o módulo de elasticidade de revestimentos espessos de  $ZrO_2-8wt.\%Y_2O_3$  graduados em porosidade e depositados por projecção plasma atmosférico recorreu-se à observou-se a dispersão de Brillouin através de ondas longitudinais.

Assim, num meio homogéneo de índice de refração  $n$ , de massa volúmica  $\rho$  e com tensões de constantes elásticas  $C_{ij}$ , a dispersão da luz com comprimento de onda  $\lambda_0$ , o vector de onda varia  $2(\pi/\lambda_0)n$ . Desta forma foram medidas as acústicas tendo um comprimento de onda  $\lambda = \lambda_0/2n$ . Sendo a velocidade das ondas contínuas longitudinais [50]  $v_1 = \sqrt{C_{11}/\rho}$ , tais ondas têm frequência dada pela equação 4.32:

$$f = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho} \frac{2n}{\lambda_0}} \quad (4.32)$$

surgindo, no espectro de Brillouin, um pico a esta variação de frequência. Se os valores de  $\rho$  e  $n$  são conhecidos, é possível medir a constante elástica  $C_{11}$ .

Para um meio isotrópico,  $C_{11}$  é determinado, em termos do módulo de elasticidade  $E$ , e do coeficiente de Poisson  $\nu$ , por  $C_{11} = E(1-\nu)/(1+\nu)(1-2\nu)$ .

Na aplicação do método para um meio poroso como o TBC, a distribuição de tamanho de poros tem que ser cuidadosamente considerado. Em geral, para a propagação de uma onda num meio poroso (ou, mais geralmente, não homogéneo), as ondas vêm os poros (muito) menores que o comprimento de onda, em média: a onda propaga-se dentro de um meio homogéneo equivalente efectivo, cujas propriedades são uma média das propriedades do sólido e do poro. Os poros que são muito maiores que o comprimento de onda, são vistos como superfícies externas em vez de poros, e que simplesmente reflectem a onda, enquanto os poros de tamanho intermédio difractam a onda, dispersando a sua direcção. Nos TBCs, visto que o comprimento de onda de laser utilizado é  $\lambda_0 = 514.5$  nm e o índice de difracção é da ordem de 2 (ver abaixo), o comprimento de onda óptico analisado é  $\sim 250$  nm, e o comprimento de onda acústico é a metade desse valor.

Então, a porosidade total (fracção nula)  $p$  pode ser decomposta como  $p = p_1 + p_2 + p_3$ , onde  $p_1$  é devido a poros "pequenos", abaixo de  $\sim 100$  nm,  $p_2$  é devido a poros de "médio" tamanho entre  $\sim 100$  nm e  $\sim 2$   $\mu$ m, e  $p_3$  é devido a poros de "grande" tamanho, acima de  $\sim 2$   $\mu$ m. Enquanto os poros "grandes" são vistos tanto por ondas ópticas como acústicas, considerados aqui como superfícies externas que causam apenas reflexões, os poros de "médio" tamanho contribuem para a difracção, implicando um pico espectral alargado. Só os poros "pequenos", sendo menores que comprimento de onda, são vistos por ambos os tipos de ondas e contribuem para as propriedades do meio homogéneo equivalente no qual eles se propagam.

A espectroscopia de Brillouin, analisa então as propriedades deste meio equivalente formado por cerâmicos compactos de propriedades  $n'$ ,  $\rho'$  e  $C'_{11}$ , e só a fracção  $p_1$  da porosidade. As propriedades de um meio são  $\rho = \rho'(1-p_1)$  (por definição) e  $C'_{11} = C_{11}(1-p_1)^{2/3}$ ; assim para ondas acústicas  $v_1 \approx v'_1(1-p'_1)^{-1/6}$ .

Para ondas ópticas, uma análise detalhada [51] dá o resultado implícito:

$$1 - p_1 \frac{(1-n^2)(n'^2+2n^2)}{3n^2(1-n'^2)} \quad \text{para } n' \leq 3 \text{ e } p_1 \leq 0.15, \text{ a diminuição de } n \text{ devido à porosidade}$$

mantém-se abaixo de 0.3; a simples média medida por fracções volúmicas

$n \approx n'(1 - p_1) + p_1 = n'[1 + (1/n' - 1)p_1]$  prediz esta diminuição para cerca de 0.005 (diferença absoluta) que é então aceitável nesta gama.

A equação (5.30) fornece então ( $f'$  é a frequência dada por  $n', \rho'$  e  $C'_{11}$ ):

$$f \approx f'(1 - p_1)^{-1/6} [1 + (\frac{1}{n'} - 1)p_1] \quad (4.33)$$

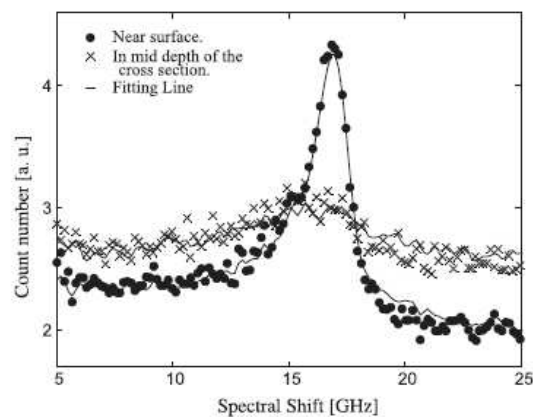
A computação de  $df/dp$  resulta em  $\Delta f / f' = (1/n' - 5/6) p_1$ ; com  $n' \approx 2.2$ . Isto significa  $\Delta f / f' \approx -0.38 p_1$ : uma porosidade de 1% em pequenos poros implica uma diminuição da frequência de pico espectral de 0.38%.

### 2.2.1.1 Resultados das medidas do módulo de elasticidade para os revestimentos de topo depositados por projecção plasma

Os principais resultados dos espectros de Brillouin obtidos são os seguintes: um único pico é observado que se deve a uma onda contínua porque a sua frequência não muda com o ângulo de incidência (as frequências dos picos variam com o seno do ângulo de incidência devido às ondas superficiais). Visto que em retrodifusão os picos, devido às ondas transversais são muito mais fracos, este pico é atribuído à onda de tamanho longitudinal. O primeiro resultado é que a frequência deste pico é cerca de 17 GHz, ao longo da espessura. Da equação (4.32) e assumindo para o meio efectivo, devido aos pequenos poros uma densidade de apenas  $\rho \approx 5500 \text{kg/m}^3$  e  $n \approx 2$ , esta frequência dá  $C_{11} \approx 26 \text{ GPa}$ ; assumindo que  $\nu \approx 0.23$  (o valor para a zirconia tetragonal) isto significa que o módulo de elasticidade será de  $E \approx 22 \text{ GPa}$ . A precisão deste valor está limitada pela precisão da medição da frequência dos picos espectrais, e das estimativas de valores de  $q$  e  $n$  devido aos poros pequenos, e não para a porosidade total. Este um módulo de elasticidade relativamente baixo, que estará relacionado com defeitos nas fronteiras de grão, implicando uma adesão imperfeita entre grãos e lamelas, e também devido à influência das próprias fronteiras. Sendo o tamanho de grão da ordem de 60 nm para estes revestimentos (metade do comprimento de onda acústico), mesmo que as fronteiras de grão estejam livres de defeitos, elas contribuem para a dispersão e difracção da onda acústica, afectando possivelmente a velocidade de propagação efectiva.

A segunda consideração surge da comparação dos espectros a profundidades diferentes. As tensões residuais não são influenciáveis, porque o seu efeito na velocidade acústica é só aproximadamente de terceira ordem das constantes elásticas; a porosidade por sua vez varia com a profundidade. Experimentalmente, como é apresentado na figura 4.18,

numa camada exterior de aproximadamente 20% da espessura do revestimento TBC, os picos são relativamente pontiagudos e bem definidos; no resto da espessura, os picos ficam significativamente mais fracos e largos (variam entre 13 e 18 GHz, a sua largura e roído irregulares, fazem com que seja necessário um ajuste estatístico de modo a atribuir uma frequência mais precisa). A dispersão e difracção da luz por poros pequenos e superfícies internas tende a alargar os picos para menores frequências, porque a luz que emerge da dispersão, não a retrodifundida (e por isso a menores frequências) pode, por sucessivos desvios elásticos ser desviada e colectada. Os picos mais afiados nas camadas exteriores sugerem uma menor fracção de “pequenos” e “médios” poros na camada externa. Isto é consistente com a indicação que vem da frequência: apesar de, para os espectros de camadas mais profundas não se possa atribuir precisamente a frequência do pico. Estes picos largos tendem a estar ligeiramente a menores frequências do que aqueles medidos na camada exterior.



**Figura 4.18:** Espectro de Brillouin na secção transversal de um revestimento TBC recozido, próximo da superfície externa (pontos) e a média profundidade (cruzes). As linhas contínuas são interpolações suavizantes.

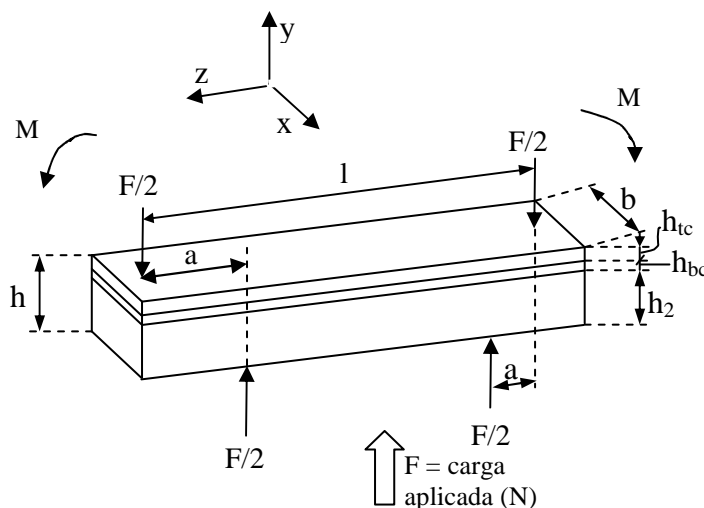
De acordo com a análise apresentada acima, um aumento de porosidade em poros “pequenos” induz uma diminuição da frequência de pico espectral.

Em resumo, não é possível uma análise precisa dos dados da dispersão de Brillouin por causa da pobre qualidade dos espectros, devido à natureza dos revestimentos cerâmicos depositados por projecção plasma atmosférico. O módulo de elasticidade aparenta ser cerca de 22 GPa, e há indicações consistentes (embora não uma evidência conclusiva) que na amostra sujeita a recozimento a porosidade devido a poros “pequenos” (abaixo de  $\sim 100$  nm) ou poros “médios” (abaixo de  $\sim 2\mu\text{m}$ ) diminui para a superfície exterior, embora a porosidade global aumente devido aos poros “grandes”.



### 2.2.2. Flexão de 4 pontos

O módulo de elasticidade dos revestimentos de projecção plasma foi também avaliado recorrendo-se à técnica de flexão por 4 pontos. Esta técnica consiste em utilizar uma barra de material simplesmente apoiada em dois pontos e sujeitá-la à acção de força exterior como se representa na figura 4.19.



**Figura 4.19:** Geometria do teste de flexão de 4 pontos para uma amostra de revestimento de barreira térmica onde se identifica: a espessura do substrato ( $h_2$ ), a espessura do revestimento intermédio ( $h_{bc}$ ) e a espessura do revestimento de topo ( $h_{tc}$ ).

Neste cálculo, terá que se considerar as propriedades do substrato e do revestimento intermédio a fim de se poder calcular o módulo de elasticidade do revestimento cerâmico de topo depositado por projecção plasma (efeito de sandwich). Para isso, terá que se utilizar o conceito de homogeneização a um único material.

A fim de se obterem valores mais confiáveis para o módulo de elasticidade do revestimento cerâmico de topo, foram também efectuadas medidas em amostras não revestidas e dos substratos com revestimento intermédio por forma a se determinar os seus módulos de elasticidade e assim não influenciar os valores como se fossem utilizados os valores teóricos. Na tabela 4.6 mostram-se de forma exemplificativa, as dimensões das diversas amostras analisadas.

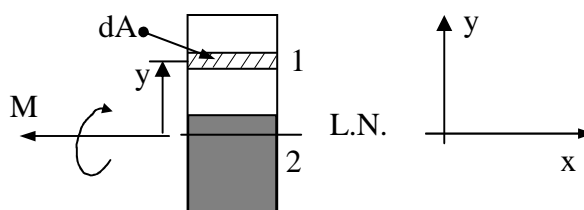
**Tabela 4.6:** Dimensões das diversas amostras analisadas para o cálculo do módulo de elasticidade dos revestimentos de  $ZrO_2-8wt.\%Y_2O_3$  depositados por projecção plasma atmosférico e graduados em porosidade.

Código das amostras	Dimensões (mm)						
	l	a	b	h	h <sub>2</sub>	h <sub>bc</sub>	h <sub>tc</sub>
St37 (sub. em aço)	32.1	7	8.45	2	2	0	0
Inc (sub. em inc. 738LC)	32.5	7	9.45	1.7	1.7	0	0
Bc (sub. inc. 738LC com rev. int)	32.7	7	8.9	1.61	1.48	0.140	0
StHP(1) (sub. em St37 + rev de topo)	32.7	7	6.85	2.512	2	0.512	0
StHP(2) (sub. em St37 + rev de topo)	32.75	7	7.05	2.512	2	0.512	0
HP (TBC completo)	32.5	7	7.9	2.3	1.86	0.140	0.300
GPI (TBC completo)	32.3	7	9.45	1.7	1.295	0.140	0.265

### 2.2.2.1 Flexão de componentes constituídos por vários materiais - homogeneização a um só material.

Para que se possam utilizar as equações referentes à flexão de um componente com um determinado módulo de elasticidade no cálculo de componentes constituídos por diferentes materiais, é necessário homogeneizar o componente a um só material [29].

Neste contexto, considere-se, por exemplo, uma barra constituída por dois materiais diferentes, sendo o primeiro o substrato (designado doravante por material 2) e o segundo o revestimento (designado doravante por material 1), conforme esquematicamente representado na figura 4.20.



**Figura 4.20:** Componente “barra” constituída por dois materiais diferentes.

Não pode ser assumido que o eixo neutro coincide/atravessa o baricentro da secção transversal, pelo que terá que se efectuar uma análise de modo a determinar a sua localização.

Assim, as expressões que permitirão calcular as tensões em cada um dos materiais são diferentes uma vez que as suas propriedades elásticas ( $E_1$  e  $E_2$ ) são também diferentes, pelo que se pode escrever:

$$\sigma_1 = -\frac{E_1 Y}{R} \text{ e } \sigma_2 = -\frac{E_2 Y}{R} \quad (4.34)$$

onde  $y$  representa a distância de qualquer ponto da barra à superfície neutra, e  $R$  representa o raio de curvatura da superfície neutra.

Deste modo, obtém-se uma distribuição de tensões com diagramas rectilíneos mas com intensidades e distribuição diferentes para cada porção de material. A força  $dF_1$  exercida sobre um elemento de área  $Da$ , da parte superior da secção transversal é calculada da seguinte maneira:

$$dF_1 = \sigma_1 dA = -\frac{E_1 Y}{R} dA \quad (4.35)$$

e a força  $dF_2$ , exercida sobre um elemento de igual área  $dA$  da parte inferior é calculada de acordo com:

$$dF_2 = \sigma_2 dA = -\frac{E_2 Y}{R} dA \quad (4.36)$$

Considerando a relação  $m = E_1 / E_2$  entre os dois módulos de elasticidade, pode-se considerar  $dF_1$  como

$$dF_1 = -\frac{(mE_2) Y}{R} dA = -\frac{(E_2) Y}{R} (mdA) \quad (4.37)$$

Comparando-se as equações 4.36 e 4.37, verifica-se que a mesma força  $dF_1$  exercida na parte superior do componente é exercida numa área  $mdA$  do material da parte inferior.

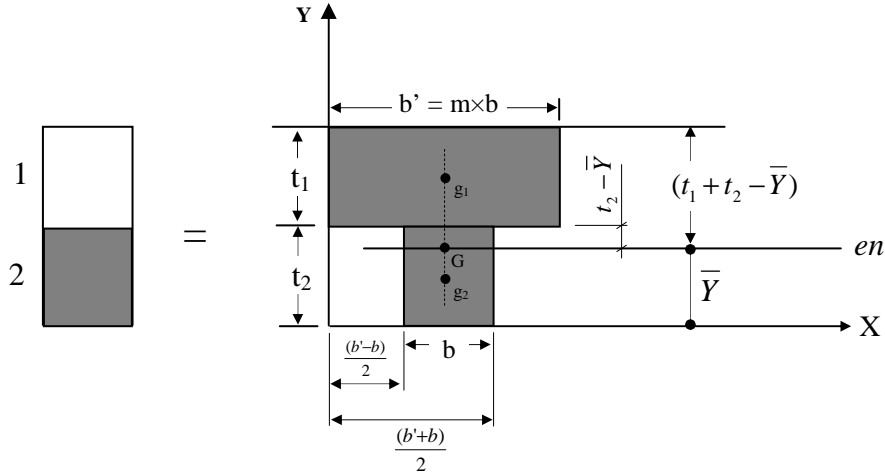
Desta forma, pode-se considerar que a resistência do componente à flexão é mantida constante se as duas partes do componente forem constituídos pelo mesmo material, mas considerando que a largura de cada elemento da parte superior é multiplicada pelo factor  $m$  como se pode verificar pela figura 4.21. Há que ter em atenção que o alargamento ou encurtamento da secção do material 1 deve ser efectuado numa direcção paralela à linha neutra da secção transversal, pois torna-se essencial que as distâncias  $Y$  de qualquer elemento à linha neutra permaneçam constantes. Assim, a secção transversal obtida designa-se por secção homogeneizada do componente, (ver figura 4.21).

Neste contexto, admitindo a secção homogeneizada ao material 2 (substrato) a determinação da posição do eixo neutro, bem como o momento de inércia da secção homogeneizada podem ser calculados respectivamente através das equações 4.38 e 4.39.

$$\bar{Y} = Y_{en} = \frac{1}{A} \iint y \, dx \, dy \quad (4.38)$$

$$I_x = \iint y^2 \, dx \, dy \quad (4.39)$$

Por exemplo, admitindo que o material 2 tem módulo de elasticidade  $E_2$  superior ao do material 1, ou seja  $E_1 > E_2$  então, a secção será homogeneizada ao material 2, será representada conforme a Figura 4.21.



**Figura 4.21:** Secção homogeneizada da barra composta.

O cálculo do momento de inércia da secção homogeneizada correspondente àquela representada na Figura 4.21 e pode ser conduzido da seguinte maneira:

Seja  $m = E_1 / E_2$ ;  $b' = m \cdot b$ , onde  $b'$  é a largura transformada.

Assim, pode-se escrever:

$$I_x = \iint y^2 dx dy \quad (4.40)$$

Para o material 1 obtém-se:

$$I_x^1 = \int_{t_2 - \bar{Y}}^{(t_1 + t_2 - \bar{Y})} y^2 \int_0^{b'} dx dy = b' \cdot \int_{t_2 - \bar{Y}}^{(t_1 + t_2 - \bar{Y})} y^2 dy \quad (4.41)$$

$$I_x^1 = b' \cdot \left[ \frac{y^3}{3} \right]_{t_2 - \bar{Y}}^{(t_1 + t_2 - \bar{Y})} = \frac{1}{3} b' \left[ (t_1 + t_2 - \bar{Y})^3 - (t_2 - \bar{Y})^3 \right]$$

Para o material 2 obtém-se:

$$I_x^2 = \int_{-\bar{Y}}^{(t_2 - \bar{Y})} y^2 \int_{\frac{b'-b}{2}}^{\frac{b'+b}{2}} dx dy = b' \cdot \int_{t_2 - \bar{Y}}^{(t_2 - \bar{Y})} y^2 dy \quad (4.42)$$

$$I_x^2 = \frac{1}{3} b \left[ (t_2 - \bar{Y})^3 + \bar{Y}^3 \right]$$

O momento de inércia total corresponde à soma dos momentos de inércia anteriormente calculados, ou seja:

$$I_x = I_x^1 + I_x^2 = \frac{1}{3} \left\{ \left[ b' \cdot (t_1 + t_2 - \bar{Y})^3 - (t_2 - \bar{Y})^3 \right] + b \left[ (t_2 - \bar{Y})^3 + \bar{Y}^3 \right] \right\} \quad (4.43)$$

Adoptando o mesmo procedimento de cálculo, é possível escrever a expressão referente à posição do eixo neutro:

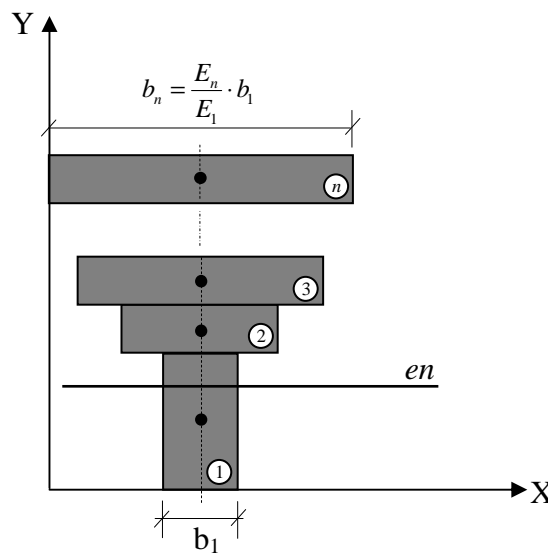
$$Y_{en} = \frac{1}{A} \iint y \, dx \, dy = \frac{1}{2(b t_2 + b' t_1)} \left[ b t_2^2 + b' (2 t_1 t_2 + t_1^2) \right] \quad (4.44)$$

No caso de se tratar de uma situação que se traduza na existência de n materiais diferentes, conforme aquela que está esquematicamente representada na Figura 4.22, a análise também pode ser efectuada com a secção homogeneizada ao substrato (material 1 na figura 4.22).

Para esta situação geral, as equações 4.45 e 4.46 permitem respectivamente calcular a posição do eixo neutro o momento de inércia.

$$\bar{Y} = \frac{\sum_{i=1}^n b_i t_i \left( 2 \sum_{j=1}^{i-1} t_j + t_i \right)}{2 \sum_{i=1}^n b_i t_i} \quad (4.45)$$

$$I_x = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^n b_i \left[ \left( \sum_{j=1}^i t_j - \bar{Y} \right)^3 + \left( \bar{Y} - \sum_{j=1}^{i-1} t_j \right)^3 \right] \quad (4.46)$$



**Figura 4.22:** Secção homogeneizada da barra composta para uma situação genérica de n materiais diferentes.

De acordo com a figura 4.19 e para componentes de secção rectangular de um só material sabe-se que o módulo de elasticidade é:

$$E = \frac{16a^3}{bh^3} \times \left( \frac{dF}{dY} \right) \quad (4.47)$$

onde  $(dF/dY) = K$ , representa o declive da regressão linear do gráfico relativo à carga experimental vs deslocamento, durante o ensaio.

Para o caso de uma amostra constituída por apenas uma camada de revestimento sobre o substrato o declive da regressão linear acima definida escreve-se da seguinte forma:

$$K = \frac{3E_2 I}{4a^3} \text{ e } I = \frac{4a^3 \times K}{3E_2} \quad (4.48)$$

em que I é função de b' que é dado por:

$$b' = (E_1 / E_2) \times b_2 \quad (4.48-a)$$

onde  $E_1$  representa o módulo de elasticidade do revestimento e  $E_2$  é o módulo de elasticidade do substrato.

Para situações que se traduzam na ocorrência de mais camadas de revestimento, é possível uma analogia semelhante onde o momento de inércia é função de  $b_n$ .

Em seguida, e considerando as equações apresentadas nesta secção, isto é, tendo em conta o nº de camadas de revestimentos diferentes, é possível por um processo iterativo estimar-se os valores do módulo de elasticidade para os diferentes revestimentos em análise.

#### **2.2.2.2. Resultados dos testes de flexão por 4 pontos para o cálculo do módulo de elasticidade para os revestimentos de $ZrO_2-8wt.\%Y_2O_3$ depositados por projecção plasma atmosférico e graduados em porosidade.**

Os equipamentos comuns para se efectuar este tipo de ensaios diferem, no modo como se controla o deslocamento ou a força aplicada. Neste trabalho, os testes de flexão em 4 pontas foram efectuados num equipamento não comercial. Durante os ensaios os deslocamentos foram impostos por acção de um sistema mecânico e medidos com um transdutor de deslocamentos com uma resolução de 0,1 mm. A força aplicada foi medida com uma célula de carga com capacidade máxima de 200 kgf e uma resolução de 10 N.

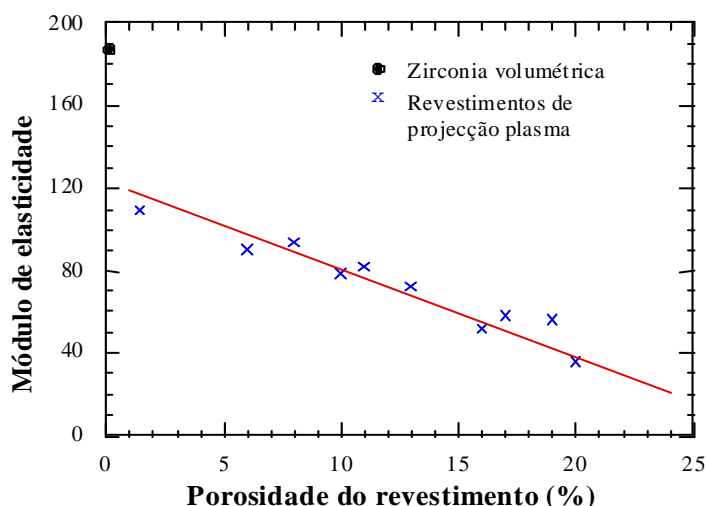
Na tabela seguinte listam-se os valores obtidos referentes ao módulo de elasticidade para os revestimentos de  $ZrO_2-8wt.\%Y_2O_3$ , depositados por projecção plasma atmosférico

e graduados em porosidade. Os valores teóricos relativos ao módulo de elasticidade da zirconia volumétrica estão compreendidos entre 190 e 200 GPa.

**Tabela 4.7:** Dimensões das diversas amostras analisadas para o cálculo do módulo de elasticidade dos revestimentos de  $ZrO_2-8wt.\% Y_2O_3$  depositados por projecção plasma atmosférico e graduados em porosidade.

Código das amostras	Valores do módulo de elasticidade (GPa)						
	St37	Inc.738 LC	Bc	HP(1)	HP(2)	HP	GPI
Valores de E (GPa)	152	170	148	100	96	77	117
Porosidade total [Hg] (%)	-	-	-	14,75	14,75	14,75	15,31

Os valores obtidos para o módulo de elasticidade dos revestimentos de  $ZrO_2-8wt.\% Y_2O_3$  depositados por projecção plasma atmosférico e graduados em porosidade aproximam-se de 100 GPa ficando ligeiramente acima de valores determinados através da utilização de outras técnicas [42, 52-58] conforme se mostra na figura 4.23.



**Figura 4.23:** Valores do módulo de elasticidade dos revestimentos de  $ZrO_2-8wt.\% Y_2O_3$  depositados por projecção plasma atmosférico.

### 2.3. Medidas de dureza e módulo de elasticidade em revestimentos PVD

De acordo com a definição dada por Martens [45], a dureza é compreendida como a resistência que um corpo oferece à penetração de um segundo corpo. Esta definição simples colide com a necessidade para determinar a dureza como uma unidade física. A dureza impressa deriva de um teste de indentação: um corpo de geometria padrão é impresso na amostra a caracterizar, após o teste, a área  $A$  da deformação gerada é usada para caracterizar a dureza. O teste Vickers usa uma pirâmide quadrangular, a dureza Brinell é baseada na impressão de esferas e o teste com indentador Berkovich usa como indentador uma pirâmide com três

faces [59]. Neste trabalho é utilizado um indentador Berkovich, sendo este preferido ao Vickers devido à dificuldade em facetar o indentador Vickers de forma a terminar num ponto.

A avaliação da dureza e módulo de elasticidade em revestimentos finos depositados por PVD é uma forma expedita de avaliarmos as propriedades mecânicas dos revestimentos e aferirmos do seu desempenho. Desta forma as técnicas de avaliação destas propriedades, nas últimas décadas têm sofrido uma grande evolução até ao aparecimento de equipamentos que possibilitam exercer cargas dinâmicas muito pequenas e de forma controlada bem como uma medição dinâmica da profundidade de indentação, possibilitando ainda a execução das medidas a temperaturas elevadas, estes equipamentos são os nanodurímetros.

### **2.3.1. Avaliação com Nanodurímetro**

As propriedades mecânicas de revestimentos finos tais como a dureza (H) e módulo de elasticidade (E) têm vindo a ser largamente estudadas utilizando técnicas de nanoindentação, as quais permitem a partir das mesmas curvas experimentais de carga-deslocamento calcular os valores da dureza e módulo de elasticidade dos revestimentos suprimindo o efeito dos substratos, pois é de difícil observação ao microscópio as indentações efectuadas [60, 61]. Para tal é necessário ter-se em conta que a profundidade da indentação do nanoindentador não deve exceder cerca de 10% da espessura do revestimento em análise.

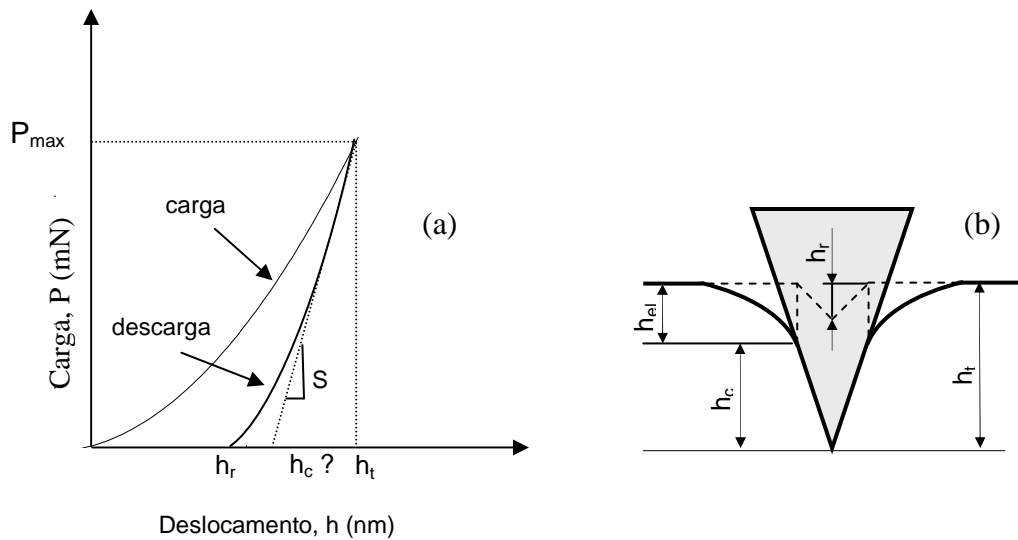
As nano durezas e módulos de elasticidade avaliados neste estudo foram efectuadas recorrendo a um nanodurímetro “Nano Indenter II (MTS Systems, Oak Ride, USA)” utilizando um nanoindentador do tipo Berkovich.

Estes ensaios de dureza dividem-se em três etapas diferentes, isto é, carga, fluência e descarga como esquematizado na figura 4.24.

Utilizando um indentador Berkovich, a dureza e o módulo de elasticidade dos revestimentos pode ser calculado a partir das curvas experimentais de carga deslocamento em que os dados da descarga são tratados assumindo que o deslocamento de recuperação é essencialmente elástico. Assim e para a carga máxima o indentador penetra até à profundidade total  $h_t$  que se retira da curva de carga deslocamento, bem como a profundidade residual da indentação  $h_r$  após a completa descarga. No entanto o valor da profundidade de contacto  $h_c$  que é a profundidade plástica da indentação deduzida através



da extrapolação linear da fase inicial da descarga, é necessário para uma determinação da dureza [62].



**Figura 4.24:** (a) – exemplo de um gráfico de carga-descarga em função do deslocamento com a representação das penetrações características  $h_r$ ,  $h_c$ ,  $h_t$ ; (b) – representação esquemática da deformação para a carga máxima com as diferentes penetrações características  $h_c$  (profundidade de contacto) e  $h_t$  (profundidade máxima) e a situação após uma completa descarga com a profundidade residual  $h_r$ .

De acordo com diversas teorias desenvolvidas e apresentadas na literatura a dureza pode ser calculada como [60]:

$$H = \frac{P_{max}}{A_c} \quad (4.49)$$

onde  $P_{max}$  é a carga máxima aplicada  $A_c$  é a área de contacto projectada para o ponto de carga máxima a qual pode ser determinada pela equação (4.50):

$$A_c = 24.56 h^2 + C_1 h + C_2 h^{1/2} + C_3 h^{1/4} + \dots + C_8 h^{1/128} \quad (4.50)$$

onde  $h$  é a profundidade de contacto do indentador e  $C_1 \dots C_8$  são constantes determinadas por procedimentos de ajuste das curvas de carga-deslocamento. O módulo de elasticidade reduzido  $E_r$  que tem em conta que os deslocamentos elásticos ocorrem na amostra e no indentador vem como:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \times \frac{S}{\sqrt{A}} \quad (4.51)$$

em que  $S = dP/dh$  é a rigidez de contacto no início da descarga (i.e. o declive inicial da curva de descarga). O módulo de elasticidade do revestimento ( $E$ ) pode ser calculado a partir de:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (4.52)$$

onde  $E_r$  é o módulo de elasticidade biaxial,  $\nu$  e  $\nu_i$  são os coeficientes de Poisson do revestimento e do indentador respectivamente. Para um indentador de diamante as constantes elásticas são  $E_i = 1141$  GPa and  $\nu_i = 0.07$  [63], assumindo que este é perfeitamente rígido.

Os parâmetros básicos calculados a partir das curvas de carga deslocamento são a carga máxima  $P_{máx}$ , a profundidade de indentação para a carga máxima  $h_t$ , e o declive inicial da curva de descarga  $S$ . O cálculo do valor da profundidade de indentação de contacto  $h_c$  faz-se assumindo-se modelos teóricos tendo em conta a geometria do indentador. Contudo, a profundidade de contacto é estimada como indicado na equação (4.53):

$$h_c = h_t - \varepsilon \frac{P_{max}}{S}, \quad (4.53)$$

onde  $\varepsilon = 0,75$  para um indentador Berkovic. Como ultimo passo desta análise a área projectada de contacto é calculada pela avaliação de uma função empírica da área de contacto do indentador  $A_c = f(h_c)$  para determinada profundidade de contacto. Para um indentador Berkovich a função simplificada da área é dada por:

$$A_c = 24,56h_c^2 \quad (4.54)$$

A monitorização da área projectada média é complicada pelo que é medida a profundidade de contacto através do deslocamento do indentador durante o teste de nanoindentação.

Com o objectivo de se obter a profundidade instantânea de contacto, é necessário subtrair a deflexão elástica de cada medida do deslocamento registada durante o teste. Muitos sistemas comerciais de nanoindentação têm software disponível que permite de medir a rigidez em uma maneira contínua. Contudo, o nosso equipamento “Nano Indenter II” não tem a opção para a avaliação contínua da rigidez, pelo que de maneira a monitorizar a profundidade média de contacto do indentador durante os testes de nanoindentação, foi utilizado o procedimento sugerido por Novikov and Dub [64, 65]. A base desta aproximação é a equação que relaciona o deslocamento elástico  $h$  para

geometrias simples do indentador para a carga máxima,  $P = \alpha h^m$  do [66], onde  $\alpha$  e  $m$  é constantes. Da relação acima, vem que o valor em cada momento de  $h_{(el)i}$  da deflexão elástica para a superfície da amostra no perímetro do contacto é:

$$h_{(el)i} = h_{(el)max} \times \left( \frac{P_i}{P_{max}} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (4.55)$$

onde  $P_i$  é a carga instantânea aplicada durante o teste de nanoindentação e o  $h$  (EL) máximos é a deflexão de superfície elástica na carga máxima e  $h_{(el)máx}$  é a deflexão elástica da superfície para a carga máxima, (i.é.  $h_{(el)Max}=(h_t-h_c)$ ). Para cada ponto da profundidade de indentação a profundidade instantânea de contacto é:

$$(h_c)_i = (h_t)_i - h_{(el)i} \quad (4.56)$$

Assim, e com a equação (4.56), é agora possível calcular  $(h_c)_i$  para cada posição da profundidade de indentação e por conseguinte a função instantânea da área de contacto  $(A_c)_i = 24.56 (h_c)_i^2$ . Finalmente, usando a equação (4.49), a dureza instantânea pode ser obtida substituindo  $P_{max}$  por  $P_i$  e  $A_c$  por  $(A_c)_i$ ; isto é:

$$(H_i) = \frac{P_i}{24.56 \left[ (h_t)_i - 0.75 \times \left( \left( \frac{P_{max}}{S} \right) \times \left( \frac{P_i}{P_{max}} \right) \right) \right]} \quad (4.57)$$

### 2.3.2. Resultados das medidas de dureza e módulo de elasticidade dos revestimentos PVD nanoestruturados de $ZrO_2Al_2O_3$ e nanolaminados de $ZrO_2/Al_2O_3$

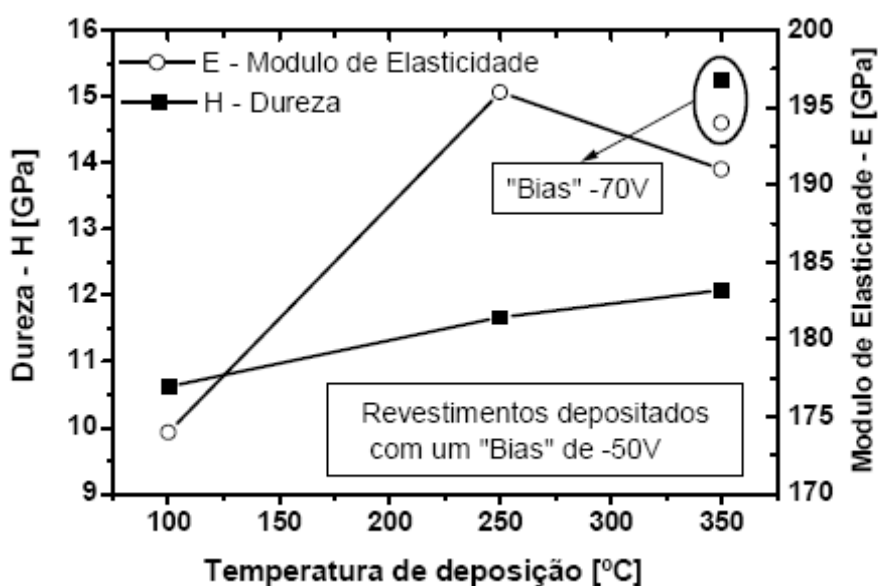
A deformação plástica de materiais cristalinos ocorre principalmente por movimentos de deslocação quando sujeitos a cargas aplicadas. Tem sido referido na literatura que se pode melhorar a dureza dos revestimentos com altas tensões residuais compressivas ou utilizando uma estrutura nanoestruturada fazendo crescer nanocristalites de um determinado material embebidas em matrizes de materiais amorfos (como por exemplo: TiN em  $Si_3N_4$  amorfo e  $ZrO_2$  em  $Al_2O_3$  amorfa) ou então produzindo estruturas nanolaminadas de materiais com propriedades elásticas dispares (por exemplo:  $ZrO_2/Al_2O_3$ ) [67-70].

Com vista a obterem-se revestimentos com boas propriedades mecânicas e capazes de suportarem altas temperaturas mantendo a sua estabilidade estrutural e química este trabalho apresenta as propriedades mecânicas de revestimentos nanoestruturados de  $ZrO_2Al_2O_3$  e nanolaminados de  $ZrO_2/Al_2O_3$ , verificando melhoramentos na dureza e

módulo de elasticidade combinando uma estrutura de multicamadas de  $ZrO_2/Al_2O_3$  aliada a um grande plano compressivo de tensões residuais resultante de um tratamento térmico.

### 2.3.2.1. Nanodureza e Módulo de Elasticidade dos revestimentos PVD nanoestruturados de $ZrO_2Al_2O_3$

Na figura 4.25 estão representados os valores da dureza (H) e do módulo de elasticidade (E) calculados a partir das curvas de carga-delocamento resultantes das medidas de nanodureza efectuadas para uma carga máxima de 5 mN, de forma a garantir que as medidas estão isentas do efeito dos substratos.

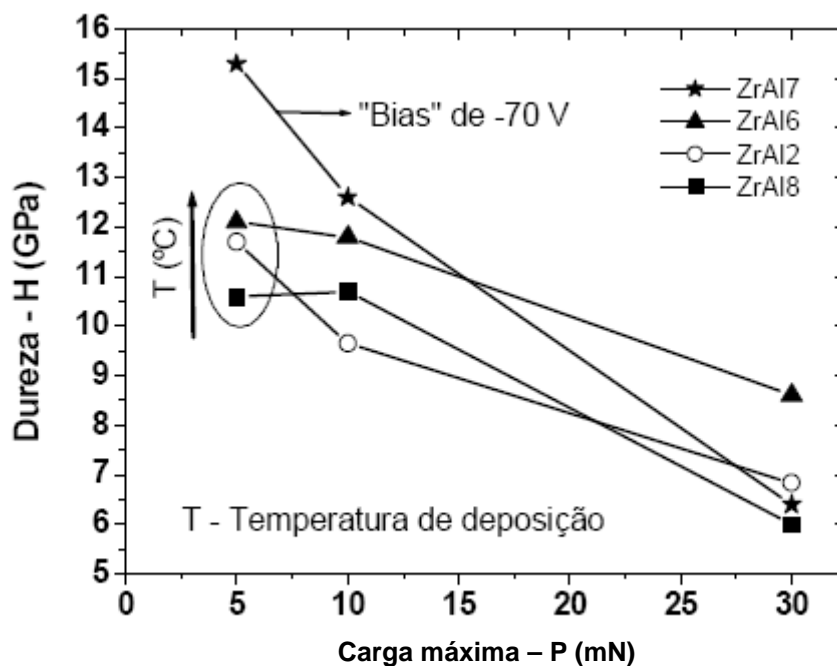


**Figura 4.25:** Evolução da dureza e módulo de elasticidade com a temperatura de deposição e polarização negativa dos substratos (“bias”) para os revestimentos nanoestruturados de  $ZrO_2Al_2O_3$ .

Os resultados mostram um aumento dos valores da dureza com o aumento da temperatura de deposição e com o aumento da polarização negativa dos substratos.

O valor mais elevado da dureza atingiu cerca de 15,3 GPa para os revestimentos depositados a 350°C e -70 V de polarização negativa. Os valores do módulo de elasticidade apresentam um ligeiro aumento com o aumento da temperatura de deposição e com o aumento da polarização negativa dos substratos. O aumento da dureza e módulo de elasticidade dos revestimentos com a temperatura de deposição e polarização negativa dos substratos justifica-se por uma maior densificação e compacticidade devido a uma maior mobilidade atômica durante o crescimento e devido ao bombardeamento com iões de  $Ar^+$ .

Estes resultados estão de acordo com outros estudos, pois os maiores valores da dureza são das amostras com maiores tensões residuais de compressão e também para os revestimentos com menor tamanho de grão e rugosidade superficial como demonstrado anteriormente e referido na literatura [71].

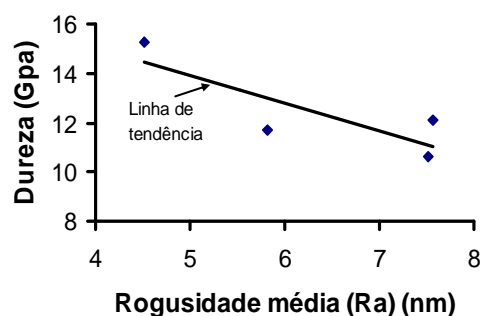


**Figura 4.26:** Variação da dureza com a carga máxima de indentação aplicada.

Na figura 4.26 apresenta-se a evolução da dureza para os vários revestimentos nanoestruturados de  $ZrO_2Al_2O_3$  estudados em função da carga máxima de indentação.

Todas as amostras apresentam um comportamento semelhante, caracterizado por um decréscimo dos valores da dureza a medida que se aumenta o valor da carga máxima de indentação. Este efeito relaciona-se com a contribuição da dureza do substrato para o valor total medido que vai aumentando com a carga máxima, pois as medidas efectuadas para as cargas de 30 mN atingiram profundidades de indentação acima de 10 a 15% da espessura total dos revestimentos. Acima destas profundidades os valores da dureza medidos contemplam o somatório da contribuição do revestimento e da do substrato que neste caso tem valores de dureza bastante inferiores. Verificou-se ainda que para cargas máximas de indentação muito baixas (5 mN) o valor da dureza diminui com o aumento da rugosidade superficial. Tal efeito pode estar relacionado com o facto de estarmos a medir a dureza no pico das colunas do revestimento que podem desta forma deformarem-se com mais

facilidade na direcção do plano paralelo à superfície e mesmo no limite sofrerem algum tipo de fissuração.

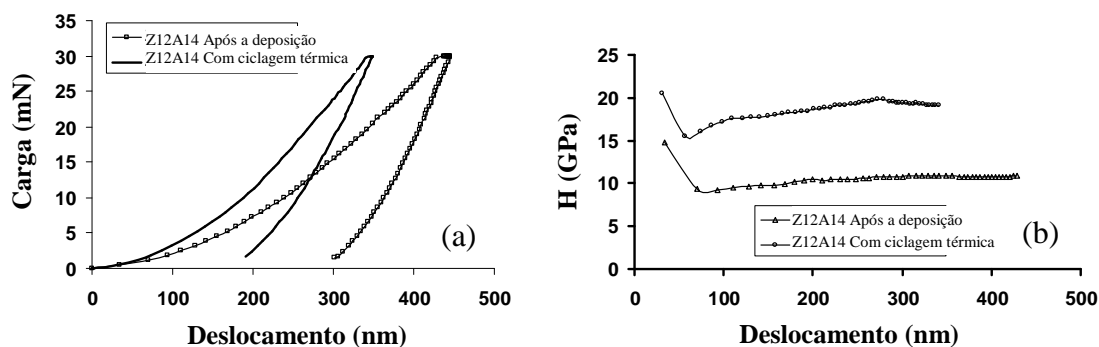


**Figura 4.27:** Variação da dureza com a rugosidade superficial para uma carga máxima de indentação aplicada de 5 mN.

### 2.3.2.2. Nanodureza e Módulo de Elasticidade dos revestimentos PVD nanolaminados de $ZrO_2/Al_2O_3$

O módulo de elasticidade,  $E$  é uma propriedade mecânica dos materiais estando directamente relacionada com a rigidez e dureza dos materiais: quanto maior o valor  $E$  de um material maior e a sua rigidez. Contudo, uma elevada rigidez não significa grande capacidade do material ser deformado ou para absorver energia sem sofrer ruptura. Por exemplo, materiais frágeis são resistentes mas em geral tem fraca capacidade de deformação. Isto está de acordo com os nossos resultados, pois pode se relacionar a fragilização dos revestimentos com o decréscimo da sua aderência.

A dureza obtida por nanoindentação não é uma propriedade fundamental do material, pois depende da maneira como é obtida (técnica de teste, avaliação, etc.). Não obstante, a dureza obtida por nanoindentação é amplamente utilizada como um parâmetro para caracterizar as propriedades mecânicas dos materiais, em particular para revestimentos finos. De facto, os testes de dureza de nanoindentação são relativamente fáceis de executar e fornecem um valor que pode dar uma medida directa da capacidade do revestimento ser carregado e descarregado sem efeitos do substrato. Por exemplo, curvas típicas de carga-deslocamento da amostra Z12A14 estão representadas na figura 4.28(a) para uma carga máxima de 30 mN. Para ambas as condições dos revestimentos a figura 4.28(b) mostra a dependência da dureza com a profundidade de indentação de acordo com a equação (4.45).

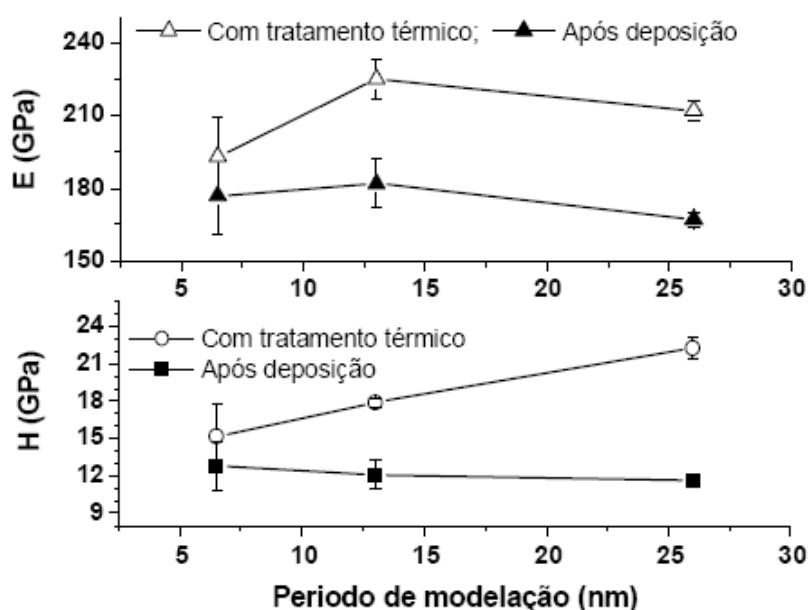


**Figura 4.28:** (a) Curvas de carga-deslocamento das amostras Z12A14 para uma carga máxima de 30 mN; (b) dependência da dureza com a profundidade de indentação das amostras Z12A14; para os revestimentos nanolaminados de  $ZrO_2/Al_2O_3$  como depositados e após ciclagem térmica a 1000 °C.

Considerando a figura 4.28(a), pode ser observado que para o mesmo valor de carga aplicada a profundidade total de indentação é superior para os revestimentos após a deposição o que evidencia uma maior tenacidade. Também, e durante o ciclo de descarga verifica-se que a área incluída abaixo da curva dos revestimentos sujeitos a ciclagem térmica é menor o que mostra um menor trabalho plástico durante o processo de nanoindentação ou seja mais resistente à deformação plástica. De facto, se um material está sob um estado de tensão compressivo mais elevado o indentador penetrará menos profundamente para a mesma carga aplicada. A dureza material é definida como a capacidade material absorver a energia no domínio plástico. Contudo, usando a nanoindentação este parâmetro é difícil de determinar, mas avaliando a área incluída da curva de descarga, esta dá-nos uma medida qualitativa e comparativa. Estes resultados estão de acordo com os apresentados em Figura 4.28(b) onde se verifica que a dureza aumenta após o tratamento térmico. Além disso, pode-se igualmente observar que para ambas as situações não é detectável qualquer efeito do substrato, uma vez que a dureza se mantém quase constante, não obstante o aumento do deslocamento do indentador. Todos os revestimentos têm um comportamento similar. É importante salientar que curvas similares foram obtidas para maiores cargas máximas aplicadas, onde a partir de determinada profundidade de indentação a dureza começa a diminuir devido ao efeito do substrato bastante mais macio. O efeito do substrato é mais pronunciado para os revestimentos tratados termicamente, o que poderá ser explicado pela fissuração dos revestimentos durante os ensaios uma vez estarem sob um estado de tensão mais elevado e mais frágeis.

Na figura 4.29 estão representados os valores da dureza e módulo de elasticidade dos revestimentos nanolaminados de  $ZrO_2/Al_2O_3$ , ambos calculados utilizando as curvas de carga-deslocamento carga resultantes das medidas de nanodureza efectuadas para uma carga máxima de 30 mN. Para as amostras sem tratamento térmico, tanto a dureza (H) como o módulo de elasticidade (E) apresentam um ligeiro decréscimo com o aumento do período de modulação (soma da espessura de uma nanocamada de  $ZrO_2$  com a de uma de  $Al_2O_3$ ) e para maiores tamanhos de grão.

O aumento da dureza para menores tamanhos de grão está de acordo com outros estudos apresentados na literatura [72-74].



**Figura 4.29:** Evolução da dureza e módulo de elasticidade com o período de modulação para os revestimentos nanolaminados de  $ZrO_2/Al_2O_3$  como depositados e após tratamento térmico a 1000 °C.

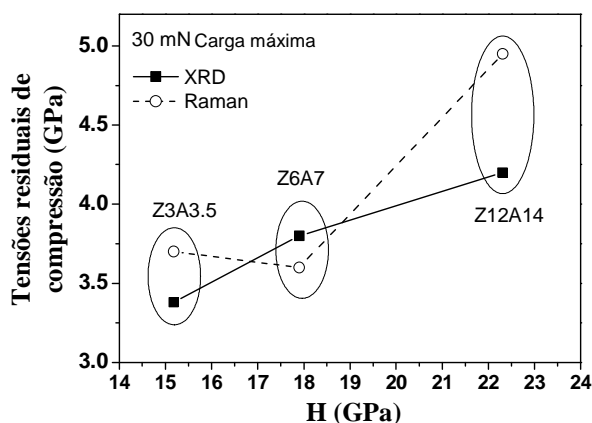
Verifica-se que os valores da dureza obtidos para os revestimentos após a deposição não diferem muito uns dos outros, contudo após o tratamento térmico é observado um aumento significativo. A dureza aumentou significativamente com o aumento do período de modulação, em particular para os revestimentos Z12A14 onde o valor da dureza calculado atingiu quase o dobro (24 GPa) do valor destes após a deposição.

O módulo de elasticidade é uma propriedade mecânica importante do material que estando relacionada com a rigidez: quanto maior o valor de E, mais rígido é o material. Entretanto, a uma rigidez elevada não significa uma capacidade elevada de um material ser deformado ou ter maior capacidade de absorver energia sem ruptura. Por exemplo os



materiais frágeis tem uma boa rigidez, contudo têm uma baixa capacidade de deformação. Esta explicação está de acordo com os resultados experimentais mostrados nas figuras 4.28(a) e 4.29.

Observou-se também que o aumento da dureza esta acompanhado por um aumento das tensões residuais compressivas como se pode verificar pela figura 4.30.



**Figura 4.30:** Relação entre as tensões residuais dos revestimentos nanolaminados de  $ZrO_2/Al_2O_3$  e a dureza após ciclagem térmica e para uma carga máxima 30 mN.

Os revestimentos após a deposição apresentam tensões residuais de baixa intensidade, mas após o tratamento térmico estas alteram-se para valores elevados em estado de compressão (da ordem dos -4 GPa). Este aumento significativo das tensões residuais de compressão está relacionado com a componente térmica da tensão residual devido aos diferentes coeficientes de expansão térmica do revestimento e do substrato.

O elevado valor da dureza registado para os revestimentos Z12A14 está relacionado com as elevadas tensões residuais de compressão. Esse elevado valor pode dever-se também à não variação do tamanho de grão após o tratamento térmico para estes revestimentos o que poderá estar relacionado com a diferença de propriedades elásticas entre a alumina e a zirconia. Estas diferenças de propriedades também se verificam para os restantes revestimentos, mas talvez, devido às menores espessuras das nanocamadas não tenham o mesmo efeito.

Foram também realizados testes de nanoindentação para cargas máximas mais elevadas (50 e 120 mN) que estão listados na tabela 4.8. Da análise da tabela 4.8 verifica-se que a dureza dos revestimentos nanolaminados começou a diminuir para as cargas maiores devido a contribuição de um substrato mais macio. Esta diminuição verifica-se para todos os revestimentos após a deposição e após tratamento térmico, sendo bastante

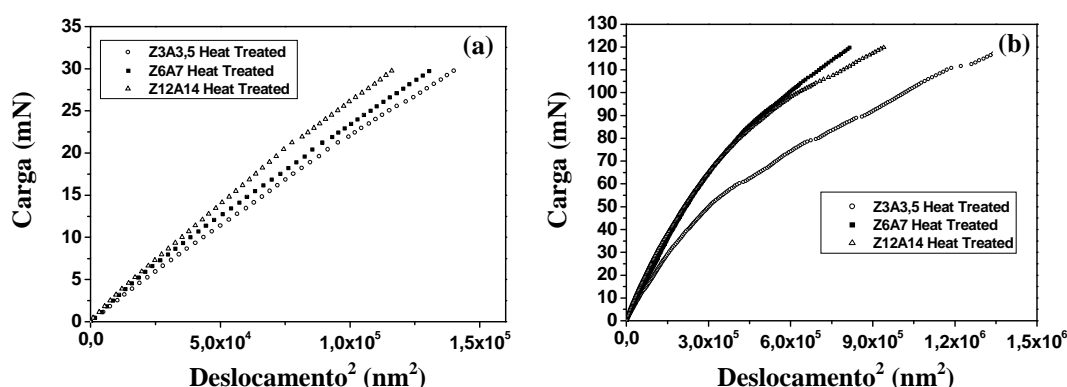
mais pronunciada para a carga máxima de 120 mN. Analisando os valores para as cargas de 5 e de 30 mN verifica-se que os valores são similares, embora para a carga de 5 mN em alguns casos os valores da dureza são ligeiramente superiores. Tais diferenças estão relacionadas com o efeito da rugosidade superficial durante a penetração do indentedor no material.

**Tabela 4.8:** Resumo da dureza e tensões residuais dos revestimentos nanolaminados de  $ZrO_2/Al_2O_3$ , após a deposição e após tratamento a ciclagem térmica a 1000 °C. Dureza (GPa) Tensões Residuais (GPa)

Condição	Carga máxima (mN)	Código das amostras	Dureza (GPa)				Tensões Residuais (GPa)		
			5	30	50	120	DT*	XRD	Raman
Após a deposição		Z3A3.5	11,96	12,78	9,50	6,32	0,50	-	-
		Z6A7	11,90	12,10	8,90	6,20	-0,40	-	-
		Z12A14	14,13	11,60	8,29	7,91	-0,20	-	-
Após ciclagem térmica		Z3A3.5	15,59	15,18	11,04	5,36	-	-3,40	-3,70
		Z6A7	14,90	17,90	13,55	9,26	-	-3,80	-3,60
		Z12A14	23,98	22,31	15,91	8,50	-	-4,20	-4,90

\*DT – Técnica de deflexão, baseada na mediada dos raios de curvatura antes e após a deposição.

Uma forma de se verificar aquando do inicio da influência do substrato nos valores da dureza e módulo de elasticidade obtidos a partir dos testes de nanoindentação é traçar um gráfico da carga aplicada em cada instante em função do deslocamento ao quadrado como mostra a figura 4.31. Esta figura mostra a carga aplicada em função do deslocamento quadrado para todos os revestimentos nanolaminados após a ciclagem térmica para testes de nanoindentação com carga máxima de 30 e 120 mN.



**Figura 4.31:** Carga aplicada em função do deslocamento quadrado para todos os revestimentos nanolaminados após a ciclagem térmica: (a) para testes de nanoindentação com carga máxima de 30 mN e (b) para testes de nanoindentação com carga máxima de 120 mN.

Na figura 4.31(a) os resultados podem ser ajustados como formando uma recta para cada um dos revestimentos analisados, enquanto que na figura 4.31(b) as curvas traçadas mostram três regiões diferentes de acordo com a teoria e outros estudos, efectuados (embora para materiais diferentes dos deste trabalho) [75, 76]: inicialmente tem-se uma recta que indica somente da deformação do revestimento; em seguida, observa-se um ponto de inflexão seguido por uma região curva que seja relacionada com a influência do revestimento e do substrato (o ponto de inflexão corresponde ao instante em que a contribuição do substrato se inicia); finalmente, e outra vez, os dados podem ser ajustados por uma recta representando principalmente a influência do substrato.

### **3. Aderência entre revestimento e substrato**

O termo adesão refere-se à interacção entre duas superfícies suficientemente contíguas de dois corpos adjacentes como é o caso entre um revestimento e um substrato, sendo desta forma uma das propriedades com maior relevância para a funcionalidade de um par revestimento substrato aquando solicitado mecanicamente. Assim, um revestimento pode ter muito boas propriedades físico-químicas, mecânicas e térmicas, mas se a sua adesão ao substrato não for suficiente para superar as tensões residuais devidas ao seu próprio processo de produção e ou os esforços provocados por acções externas de funcionamento dos componentes, estes falham a sua funcionalidade.

Por exemplo, no caso dos revestimentos estudados neste trabalho, estes para além das solicitações mecânicas estão sujeitos a grandes solicitações de ordem térmica que incluem ciclagens térmicas desde os 1200 °C até à temperatura ambiente que geram deformações díspares entre o revestimento cerâmico e os substratos metálicos devido aos diferentes coeficientes de expansão térmica originando tensões de corte na interface que podem levar à falha dos revestimentos se a suas forças de adesão não forem superiores às tensões geradas.

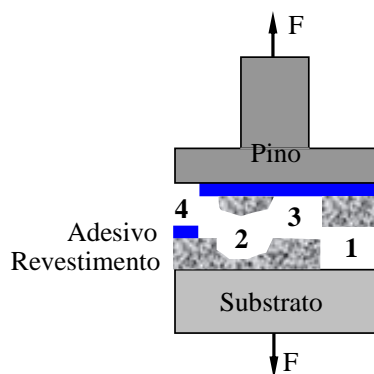
Segundo a definição da Sociedade Americana para Testes de Materiais (ASTM D 907-70), a adesão é definida como a forma de ligação entre duas superfícies unidas por forças de valência, por ancoragem mecânica ou então uma junção das duas [77]. As forças de ligação atómica e molecular entre duas superfícies contíguas podem ser forças de natureza química (ligação covalente, ligação iónica e ligação metálica), electrostática, de van der Waals (interacções de polarização) ou ainda uma combinação destas [78].

Desta forma podemos dividir os mecanismos de adesão em físico-químicos e em de interligação mecânica e ou uma junção de ambos. Neste trabalho foram produzidos e estudados revestimentos que comportam estes tipos de mecanismos, ou seja os revestimentos finos obtidos por deposição física de vapores têm predominantemente mecanismos de adesão físico-químicos, enquanto que os revestimentos espessos de projecção plasma têm como mecanismo de aderência predominante a interligação mecânica caracterizada pela natureza da preparação rugosa das superfícies dos substratos e pelo próprio processo de deposição que ao projectar a velocidade supersónica o material do revestimento fundido contra o substrato a temperatura muito inferior este preenche as irregularidades da superfície e ancora-se com força devido aos efeitos de arrefecimento rápido bem como aos diferentes coeficientes de expansão térmica entre revestimento e substrato.

Embora a adesão seja considerada uma propriedade de extrema importância para o bom desempenho dos componentes revestidos não existem testes que quantifiquem de forma explícita e directa o seu valor pelo que os testes que existem (mais de 200 conforme o tipo de revestimento e aplicação industrial) fornecem informação mais qualitativa do que quantitativa mas suficiente para se avaliar a qualidade das interfaces, durabilidade e desempenho dos componentes revestidos através de uma análise cuidada dos mecanismos de falha provocados pelos testes de aderência.

Embora existam muitos testes para avaliar a aderência entre um revestimento e o seu substrato, os mais utilizados e internacionalmente aceites para avaliar a aderência dos revestimentos deste trabalho são os chamados “pull teste” e “scratch test” que consistem essencialmente na aplicação de uma carga crescente à interface até se verifique uma falha de aderência, esta carga de falha é designada como carga crítica sendo considerada uma medida do estado de aderência do revestimento em análise.

O teste de “pull test” mais aplicado para os revestimentos de projecção plasma (não efectuado neste trabalho) consiste essencialmente em colar um pino através de um adesivo orgânico ao revestimento ao qual se aplica um esforço de tracção até à falha do revestimento, que como se pode ver pela [79] figura 4.32 podem apresentar falhas adesivas nas interfaces (entre o adesivo e pino ou adesivo e revestimento ou entre o revestimento e o substrato), falhas coesivas no interior do revestimento ou uma mistura das duas. Para os revestimentos de barreira térmica de projecção plasma e devido ao seu processo de crescimento por empilhamento de lamelas de material o modo de falha coesivo do revestimento o mais provável dependendo também do grau de porosidade destes.



**Figura 4.32:** Esquema exemplificativo de um ensaio de “pull teste” e os diversos modos de falha possíveis de ocorrer: 1) Falha adesiva na interface revestimento-substrato; 2) Falha coesiva no revestimento; 3) Falha adesiva na interface adesivo-revestimento e 4) Falha adesiva na interface adesivo-pino.

Quanto ao teste de “scratch teste”, este tem maior aplicabilidade nos revestimentos finos e em particular os revestimentos depositados por deposição física de vapores, como é o caso dos revestimentos nanolaminados de  $ZrO_2/Al_2O_3$  estudados neste trabalho. Este teste é caracterizado pela aplicação de um teste de indentação deslizante com uma ponta de diamante sobre a superfície do revestimento. Este tipo de teste origina no revestimento campos de deformação e de tensão localizados de enorme complexidade e intensidade que juntamente com a natureza do revestimento (mais macio ou mais frágil) pode originar a microfissuração e ou delaminação.

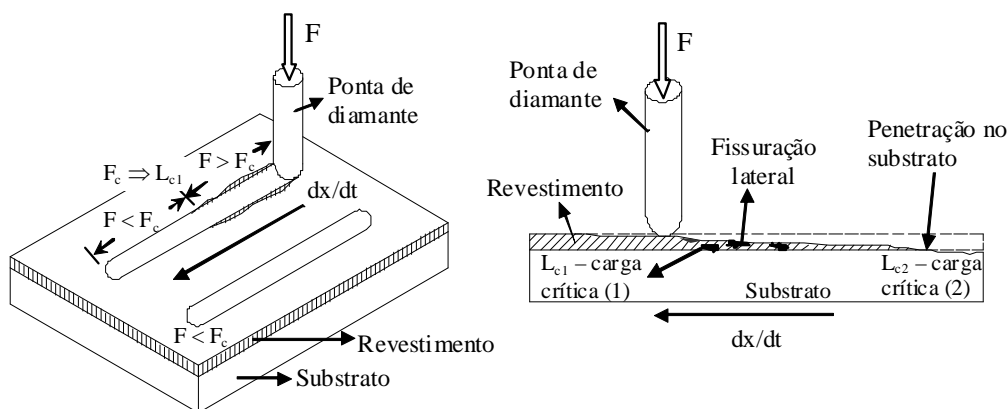
### 3.1. Avaliação da aderência por indentação deslizante “scratch test”

De entre os vários factores que podem influenciar fortemente a adesão de um revestimento depositado por deposição física de vapores, destacam-se dois relacionados com o estado das superfícies a revestir que são o bom desengorduramento e limpeza das superfícies e o grau de polimento das mesmas que deve ter uma rugosidade o mais baixa possível (para aplicações industriais este ultimo factor é muitas vezes condicionado pela complexidade geométrica e métodos de fabrico dos componentes a revestir) [80].

Existe um outro procedimento que também ajuda na melhoria da aderência dos revestimentos obtidos por este processo que é a promoção de um bombardeamento energético com iões de Ar sobre a superfície a revestir que para além de promover a remoção de algumas impurezas residuais cria microdefeitos na superfície que ajudam a promover a ligação dos primeiros átomos do material do revestimento devido à forte energia de ligação resultante.

Estes efeitos associados à ligação iónica (ligação do tipo química) predominante do tipo de revestimentos em estudo ( $ZrO_2$  e  $Al_2O_3$ ) conferem em geral a estes revestimentos boas propriedades de aderência.

O teste de aderência de “Scratch test” consiste essencialmente riscar a amostra com uma ponta de diamante hemisférica em que é aplicada uma carga normal crescente sobre a amostra que por sua vez sofre um movimento rectilíneo na direcção do risco, até que se verifique o aparecimento da superfície do substrato. O aparecimento do substrato revela-nos um indício de falha de aderência que ocorre para uma carga específica aplicada a que se chama carga crítica. Geralmente os equipamentos de indentaçãõ deslizante estão equipados com dispositivos capazes de medir as emissões acústicas elásticas resultantes da libertaçãõ de energia provocada pelas microfissurações do revestimento e ou falhas de aderência e sensores para medir as forças tangenciais devido à passagem do indentador. Estes sensores acústicos detectam ondas acústicas para frequências entre os 50 e 400 kHz, sendo insensível às frequências de vibraçãõ mecânica devido à operação dos instrumentos (0 a 30 kHz). A análise destes resultados juntamente com a observaçãõ microscópica das pistas de riscagem permitem identificar os momentos e modos de falha do revestimento que estão associados a determinada carga. Assim a primeira falha observada corresponde a um primeiro valor de carga crítica,  $L_{c1}$ , e o valor da carga aquando a ponta diamantada atinge totalmente o substrato designa-se por  $L_{c2}$ . A medida da força tangencial pode fornecer informação importante sobre o coeficiente de atrito dos revestimentos. A figura 4.33 mostra um exemplo do que pode ser um teste de “scratch test”.

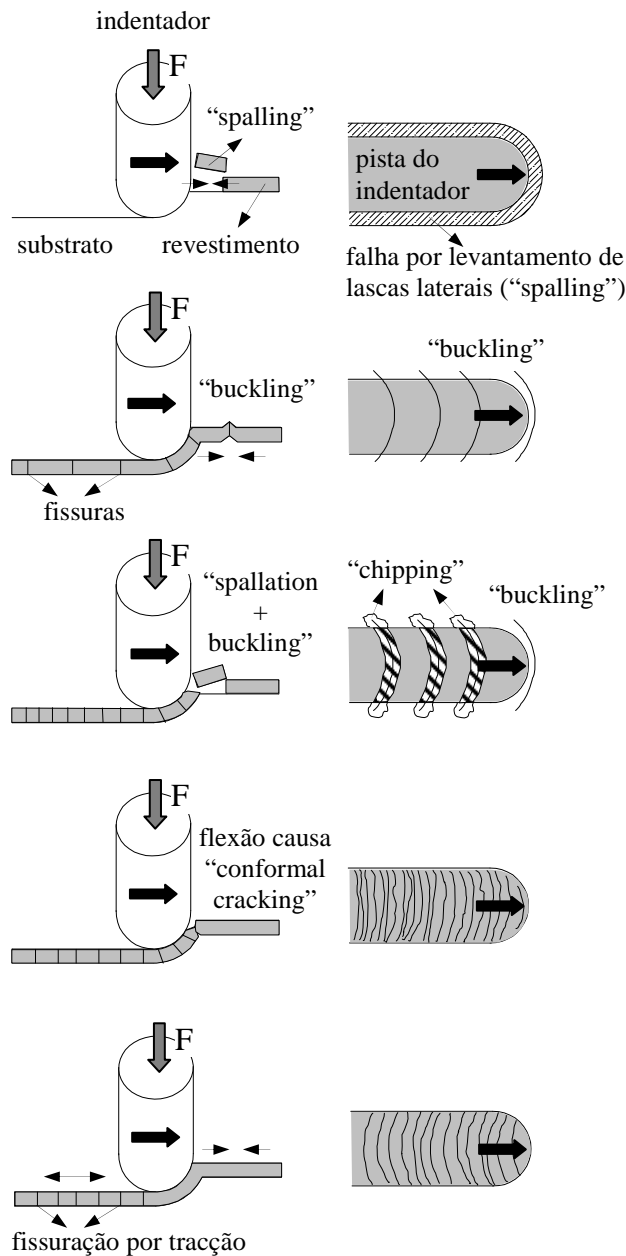


**Figura 4.33:** Esquema exemplificativo de um ensaio de indentaçãõ deslizante “scratch teste”.  $F$  corresponde à carga crescente aplicada,  $F_c$  e  $L_{c1}$  corresponde à carga crítica identificativa da primeira falha de aderência do revestimento e  $L_{c2}$  corresponde à falha total de adesão ou penetraçãõ do indentador no substrato.

Como referido antes a forma mais expedita de se caracterizarem e obter informação sobre o tipo, mecanismos de falha e obtenção da carga crítica,  $L_c$ , é a observação das pistas de teste com o auxílio de um microscópio óptico que associada aos registos das emissões acústicas registadas durante os testes permite definir qual a carga crítica e o mecanismo de falha predominante para um dado revestimento. As falhas de aderência num revestimento podem dar-se quer no interior do sulco provocado pela ponta do indentador quer na lateral a este. Segundo a classificação das falhas de aderência encontrada na literatura [77,81], estas dividem-se essencialmente em dois grandes grupos, as de tipo adesivo e as de tipo coesivo. Assim e como exemplificado esquematicamente na figura 4.34 as falhas de aderência podem ocorrer por levantamento de lascas contínuas no interior e na parte lateral da pista de teste “spalling”, fissuração provocada pela deformação de enrugamento “buckling”, levantamento de algumas lascas de forma regular no fundo da pista de teste e também na parte lateral podendo ficar incrustadas no substrato devido à passagem sobre elas do indentador “chipping”, fissuração conformal “conformal cracking” e fissuração por tracção [81,82]. Esta classificação é simplificativa pois na prática existem processos de perda de adesão bastante mais complexos conjugando por vezes uma combinação dos anteriores.

A passagem do indentador sobre o revestimento gera estados de tensão de tal ordem elevados que podem provocar os efeitos de “spalling e buckling”, em que para revestimentos com fraca adesão e tensões residuais de compressão leva a falhas do tipo adesivo levantando lascas deste na frente do indentador a uma distância constante. Para revestimentos frágeis e com boa adesão este efeito pode provocar falhas coesivas levantando lascas do revestimento mas sem colocar em evidência o aparecimento do substrato.

Para revestimentos perfeitamente aderentes ao substrato mas com menor grau de fragilidade ocorrem geralmente falhas do tipo coesivo por fissuração conformal ou por fissuração de tracção no interior das pistas de teste. As fissuras de fissuração conformal são caracterizadas pela sua forma semicircular paralelas à frente da ponta do indentador. Resultam da deformação imposta ao revestimento e substrato pela passagem do indentador que origina o aparecimento de momentos flectores no interior do revestimento quando este é pressionado para debaixo da ponta no sentido de avanço desta. A fissuração por tracção resulta do efeito de tracção provocado pela parte de trás da ponta do indentador sendo paralelas a esta, ou seja o inverso da fissuração conformal.

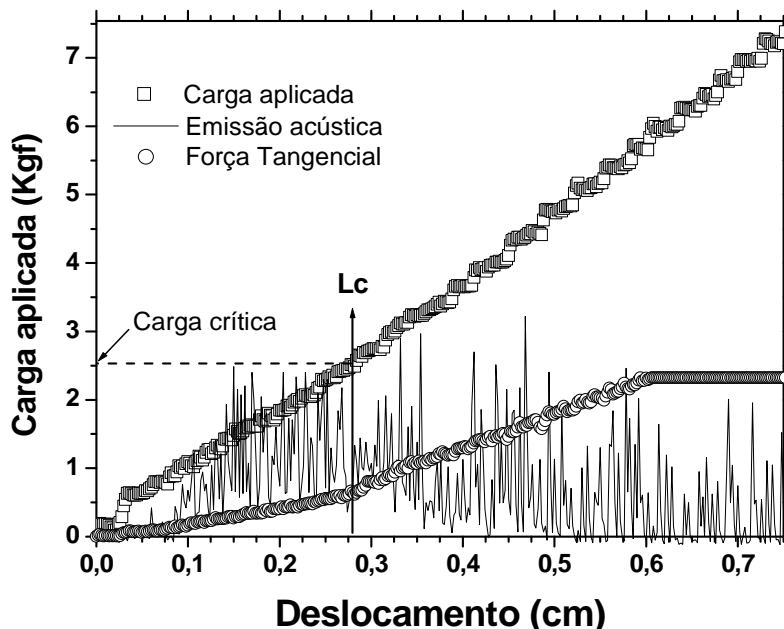


**Figura 4.34:** Esquema exemplificativo simplificado dos principais mecanismos de falha de aderência observados durante um ensaio de “scratch test”.

De forma a poder-se comparar valores da carga crítica,  $L_c$ , para revestimentos diferentes há que ter em conta determinados parâmetros de cariz intrínseco relacionados com as dimensões do indetador e condições operativas do equipamento (velocidade e deslizamento e taxa incremental da carga) e parâmetros de cariz extrínseco como são a rugosidade dos revestimentos a sua dureza e dos substratos de suporte, espessuras e tensões residuais e propriedades elásticas dos revestimentos entre outras.



Na figura 4.35 mostra-se um gráfico carga deslocamento de um teste de “scratch test” onde também se representam o registo das emissões acústicas durante o teste e a força tangencial observada. A análise deste tipo de gráficos mostra-nos que quando temos emissões acústicas com amplitudes elevadas estamos na presença de falhas do tipo coesivo, enquanto que para amplitudes menores representam falhas adesivas.



**Figura 4.35:** Gráfico da carga aplicada, força tangencial e emissão acústica em função do deslocamento para um revestimento PVD nanolaminado de  $ZrO_2Al_2O_3$  para um teste de “scratch test”.

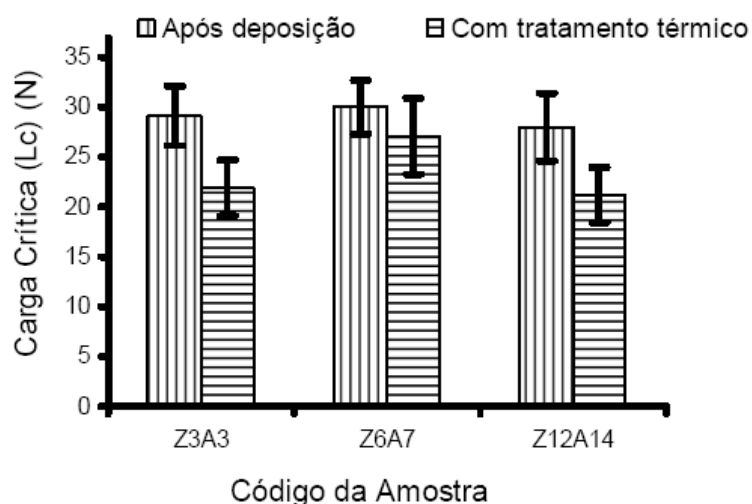
Para revestimentos mais aderentes e resistentes a passagem do indentador provoca apenas desgaste na superfície o que leva a um registo de muito pequena amplitude na emissão acústica. Como já referenciado antes a força tangencial pode ser importante para se poder comparar o coeficiente de atrito entre os vários revestimentos bem como dar informação aquando da exposição total do substrato, que segundo o referenciado na literatura implica uma inflexão desta curva [83].

Os testes de adesão foram efectuados recorrendo a um micro “scrath tester” (Sebastian Five-A, Quad Group) equipado com um sensor acústico de modo a detectar ondas acústicas com frequências entre os 50 e os 400 kHz de acordo com a normalização [84]. Durante o teste fez-se deslizar uma ponta de diamante sobre os revestimentos com um incremento de carga normal de 100 N/min e uma velocidade de deslizamento de 10 mm/min.

### 3.2. Resultados de aderência para os revestimentos PVD nanolaminados de $ZrO_2/Al_2O_3$

Os valores de aderência foram estimados como a carga crítica ( $L_c$ ), avaliada por testes de indentação deslizante “scratch-test”. Os valores da carga crítica foram determinados a partir dos dados experimentais, analisando as curvas da força tangencial, da emissão acústica produzida devido ao deslizamento do indentador e microfissuração do revestimento, complementada com a análise das pistas por microscopia óptica, como reportado na literatura [83].

Na figura 4.36 mostram-se os valores da aderência para os diferentes revestimentos nanolaminados de  $ZrO_2/Al_2O_3$  estudados na condição de como depositados e após tratamento térmico a 1000 °C. Após a deposição os valores da carga crítica são praticamente constantes e tem um valor de aproximadamente 30 N.



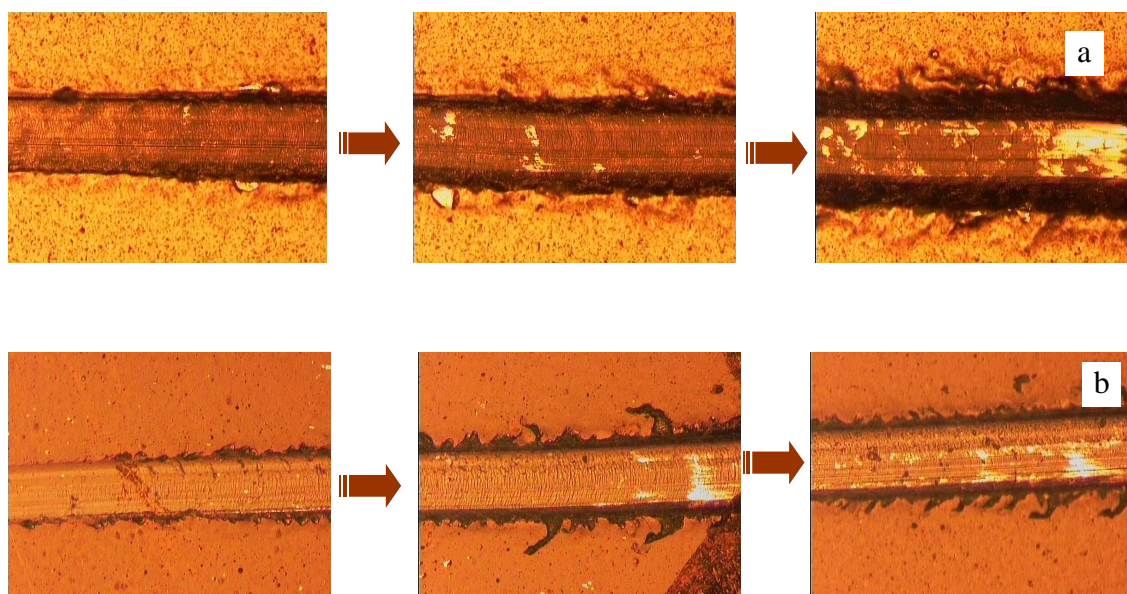
**Figura 4.36:** Valores da carga crítica ( $L_c$ ) para os diferentes revestimentos nanolaminados de  $ZrO_2/Al_2O_3$  estudados na condição de como depositados e após tratamento térmico a 1000 °C.

A aderência destes revestimentos nanolaminados de  $ZrO_2/Al_2O_3$  diminui após o tratamento térmico e os valores da carga crítica situam-se entre os 21 e os 27 N. Como apresentado e discutido nos pontos anteriores deste capítulo, o tratamento térmico promove um aumento dos valores da dureza e do módulo de elasticidade acompanhados de um aumento das tensões residuais de compressão. Este comportamento, pode explicar em parte o decréscimo da carga crítica devido ao efeito de fragilização dos revestimentos por perda de tenacidade. Outro efeito poderá estar relacionado com algumas alterações na interface entre o revestimento e o substrato devido ao crescimento de um óxido fino na interface que

devido ao elevado estado de tensão residual que geralmente suporta. Este óxido cresce devido a alguma difusão de oxigénio através do revestimento durante os tratamentos térmicos de alta temperatura que são efectuados em fornos atmosféricos reagindo com os substratos metálicos da liga de alta temperatura.

No caso dos revestimentos nanoestruturados de  $ZrO_2/Al_2O_3$  não se efectuaram testes de indentação deslizante para avaliar a sua aderência, embora esta tenha sido avaliada qualitativamente através de testes de nanoindentação efectuados para cargas máximas de 120 mN e não se observou quaisquer tipos de enrugamento “buckling” ou delaminação dos revestimentos.

Na figura 4.37 mostram-se duas sequências de imagens das pistas de duas medidas de adesão dos revestimentos nanolaminados de  $ZrO_2/Al_2O_3$  após o teste de indentação deslizante onde se podem observar os vários mecanismos de falha para este tipo de revestimentos de acordo com a figura 4.34. Os tipos de falha predominantes são os de falhas coesivas nas laterais das pistas e falhas adesivas no interior das pistas. Verificam-se ainda algumas falhas de lascagem de pequenos fragmentos nas laterais e o aparecimento de microfissuras por efeito da flexão do revestimento “conformal cracking”.



**Figura 4.37:** Sequências de imagens das pistas de duas medidas de adesão dos revestimentos nanolaminados de  $ZrO_2/Al_2O_3$  após o teste de indentação deslizante onde se podem observar os vários mecanismos de falha para este tipo de revestimentos de acordo com a figura 4.34: (a) no caso de uma amostra Z12A14 após a deposição e (b) no caso de uma amostra Z6A7 após a ciclagem térmica até 1000 °C em forno solar.

#### 4. Referências

- [1] Y.C. Tsui, T.W. Clyne, *Thin Solid Films* 306 (1997) 23-33.
- [2] Y.C. Tsui, T.W. Clyne, *Thin Solid Films* 306 (1997) 34-51.
- [3] Y.C. Tsui, T.W. Clyne, *Thin Solid Films* 306 (1997) 52-61.
- [4] T. W. Clyne and S. C. Gill, *Journal of Thermal Spray Technology* 5(4) (1996) 401-418.
- [5] Howard, S. J.; Tsui, Y. C.; Clyne, T. W., *Acta Metallurgica et Materialia* 42 (8) (1994) 2823-2836.
- [6] Y.C. Tsui, S.J. Howard, T.W. Clyne, *Acta Metallurgica et Materialia* 42 (8) (1994) 2837-284.
- [7] Residual stress and adhesion of molybdenum coatings produced by magnetron sputtering M. Andritschky, V. Teixeira, *Vacuum*, 43(5-7) (1992) 455-458.
- [8] Residual stress in protective ZrO<sub>2</sub> coatings produced by magnetron sputtering M. Andritschky, V. Teixeira, *Vacuum*, 45(10-11) (1994) 1047-1050.
- [9] The effect of temperature of deposition and thermal cycling in residual stress state of zirconia based thermal barrier coatings”. V. Teixeira, M. Andritschky, W. Fischer, H.P. Buchkremer, D. Stöver, *Surface and Coatings Technology*, 120/121, p.103-111, 1999
- [10] "Modelling of Thermal Residual Stresses in Graded Ceramic Coatings" V. Teixeira, M. Andritschky, D. Stöver, *Materials Science Forum* 308/311 (1999) 930-935.
- [11] "Analysis of Residual Stresses in Thermal Barrier Coatings" V. Teixeira, M. Andritschky, W. Fischer, H.P. Buchkremer, D. Stöver, *Journal of Materials Processing Technology* 92-93 (1999) 209-216.
- [12] V. Teixeira, M. Andritschky, H. Gruhn, W. Mallener, H.P. Buchkremer, D. Stöver, "Failure of Physically Vapor Deposition/Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings During Thermal Cycling”, *Journal of Thermal Spray Technology* 9(2) (2000) 191-197.
- [13] “Residual Stresses and Cracking in Thin PVD Coatings” V. Teixeira, *Vacuum* 64(3-4) (2002) 393-399.
- [14] S. Kuroda, T.W. Clyne, *Thin Solid Films* 200 (1991) 49.
- [15] John A. Thornton, D.W. Hoffman, *Thin Solid Films* 171 (1991) 5-31.
- [16] I.C. Noyan, J.B. Cohen, *Residual Stresses—Measurement by Diffraction and Interpretation*, Springer-Verlag, New York, 1987, p. 117.

- [17] B.D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, Second Edition, Addison-Wesley Publishing, 1978, p. 447.
- [18] J. Gonzalez-Hernandez, G.H. Azarbayejani, R. Tsu, F.H. Pollak, Appl. Phys. Lett. 47 (1985) 1350.
- [19] Y. Shigesato, A. Murayama, T. Kamimori, K. Matsuhira, Appl. Surf. Sci. 33–34 (1988) 804.
- [20] Joel W. Ager III, Michael D. Drory, Phys. Rev., B 48 (4) (1993) 2601.
- [21] Q.H. Fan, J. Grácio, E. Pereira, J. Appl. Phys. 87 (6) (2000) 2880.
- [22] S. P. Timoshenko, James M. Gere, Mechanics of Materials, D. Van Nostrand Company, New York, 1972.
- [23] M. Ohring, The Materials Science of Thin Films, Academic Press Inc., San Diego, 1992.
- [24] J. A. Thornton, D. W. Hoffman, Thin Solid Films 171 (1989) 5.
- [25] Donald M. Mattox, Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD), Processing Noyes Publications, Westwood, New Jersey, U.S.A., 1998.
- [26] O. Knotek, R. Elsing, G. Kramer, F. Jungblut, Surface and Coatings Technology 46 (1991) 265.
- [27] H. Windischmann, J. Vac. Sci. Technology A9(4) (1991) 2431.
- [28] C. A. G. M. Branco, Mecânica dos Materiais, Fundação Calouste Gulbenkian, 1985.
- [29] Ferdinand Beer, E. Russel Johnston, Mechanics of Materials, McGraw-Hill Inc. New York, 1981.
- [30] P. H. Townsend, D. M. Barnett, T. A. Bruner, J. Appl. Phys. 62(11) (1987) 4438.
- [31] I.C. Noyan, J.B. Cohen, Residual Stresses—Measurement by Diffraction and Interpretation, Springer-Verlag, Berlin, 1987.
- [32] M. R. James, J.B. Cohen, Treatise on Materials Science and Technology 19A (1980) 1.
- [33] M. Larson, P. Hedenqvist, S. Hogmark, Surface Eng. 12(1) (1996) 43-48.
- [34] M. Larson, M. Bromark, P. Hedenqvist, S. Hogmark, Surf. Coat. Tech. 76/77 (1995) 202.
- [35] P. M. Ramsey, H. W. Chandler and T. F. Page, Surf. Coat. Technology 43/44 (1990) 223-233.
- [36] S. Timoshenko and S. Woinowsky-Krieger. Theory of Plates and Shells, McGraw-Hill. New York. 1959.

- [37] D.E. Aspnes, J.B. Theeten, F. Hottier, *Phys. Rev.*, B 20 (1979) 3292.
- [38] J. Cai, Y. S. Raptis, E. Anastassakis, *Appl. Phys. Lett.* 62 (22) (1993) 2781.
- [39] J.A. Thompson, T.W. Clyne, *Acta Mater.* 49 (2001) 1565.
- [40] A.G. Evans, M.Y. He, J.W. Hutchinson, *Prog. Mater. Sci.* 46 (2001)249.
- [41] A.G. Evans, D.R. Mumm, J.W. Hutchinson, G.H. Meier, F.S. Pettit, *Prog. Mater. Sci.* 46 (2001) 505.
- [42] V. Teixeira, *Surf. Coat. Technol.* 146–147 (2001) 79.
- [43] Thornton JA., *Annu. Rev. Mater. Sci.* 7 (1977) 239.
- [44] Thornton JA., *J. Vac. Sci Technol.* 11 (1974) 666.
- [45] Martens, A. *Handbuch der Materialkunde für den Maschinenbau*, Springer, Berlin, 1898, p. 234.
- [46] T. Valent, *Surf. Coat. Technol.* 90 (1997) 14.
- [47] C.K. Lin, C.C. Berndt, *Proceedings of the 1993 National Thermal Spray Conference*, Anaheim, CA, (1993) 561.
- [48] C.J. Li, Y. He, A. Ohmuri, *Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference*, Nice, France, (1998) 717.
- [49] B. Siebert, C. Funke, R. Vassen, D. Stoeber, *J. Mater. Process. Technol.* 92–93 (1999) 217.
- [50] M. Grim sditch, in: M. Levy, H. Bass, R. Stern, V. Keppens (Eds.), *Brillouin Scattering, Handbook of Elastic Properties of Solids, Liquids and Gases*, vol. 1, Academic Press/Harcourt Publishers Ltd., Sidcup,UK, 2000.
- [51] D.E. Aspnes, J.B. Theeten, F. Hottier, *Phys. Rev.*, B 20 (1979) 3292.
- [52] D. Schneider, T. Schwarz, H. P. Buchkremer, D. Stoeber, *Thin Solid Films*, 224 (1993) 177.
- [53] R. S. Lima, A. Kucuk and C. C. Berndt, *Surface and Coatings Technology* 135(2-3) (2001) 166-172.
- [54] Anand Kulkarni, A. Vaidya, A. Goland, S. Sampath and H. Herman, *Materials Science and Engineering A* 359(1-2) (2003) 100-111.
- [55] Hyung-Jun Kim, Young-Gak Kweon, *Thin Solid Films* 342 (1-2) (1999) 201-206.
- [56] Funke C., Mailand J. C., Siebert B., Vassen R., Stöver D., *Surface and Coatings Technology* 94/95 (1997) 106-111.
- [57] Changjiu Li, Akira Ohmori, R Mcpherson, *Journal of Materials Science* 32 (4) (1997) 997-1004.

- [58] C. J. Li, A. Ohmori, *Journal of Thermal Spray Technology*, 11(3) (2002) 365-374.
- [59] M. Klein, *Einführung in die DIN-Normen*, Teubner Verlag, Stuttgart, 1997, pp. 590 – 594.
- [60] W. C. Olivier and G. M. Pharr, *J. Mater. Res.* V.7 (6) (1992) 1564-1583.
- [61] M. F. Doerner and W. D. Nix, *J. Mater. Res.* V.1 (1986) 43-48.
- [62] E. Meyer, *Zeitschrift Verein Deutscher Ingenieure* 52 (1908) 645 in German.
- [63] G. Simmons and H. Wang, *Single Crystal Elastic Constant and Calculated Aggregate Properties: A Handbook* 2nd ed. (The M.I.T. Press, Cambridge, Massachusetts, 1971).
- [64] S. Dub, N. Novikov and Y. Milman, *Phil. Mag. A* V.82 (10) (2002) 2161-2172.
- [65] N. V. Novikov, S.N. Dub, Yu. V. Milman, I.V. Gridneva, S. I. Chugonova, *J. Superhard Mater.* 3 (1996) 32.
- [66] H. E. Boyer, T. L. Gall, *Metals Handbook* (American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1985).
- [67] J. Patscheider, *MRS Bulletin* V.28 (3) (2003) 180-183. [15] V. Valvoda, *Surf. Coat. Technol.* 80 (1996) 61-65.
- [68] J. Robertson, *Mat. Sci. Eng. R* 37 (2002) 129-281.
- [69] C. J. Tavares, PhD Thesis, University of Minho (2002) 175-191.
- [70] M. Setoyama, A. Nakayama, M. Tanaka, N. Kitagawa, T. Nomura, *Surf. Coat. Technol.* 86-87 (1996) 225-230.
- [71] V. Teixeira, M. Andritschky, *High Temperature-High-Pressures* 25 (1993) 213.
- [72] R. Venkatraman, J.C. Bravman, W. D. Nix. P. Davies, P.A. Flinn, D.B.J. Fraser, *Electron. Mater.* 10 (1990) 1231.
- [73] M. Kobrinsky, C.V. Thompson, *Acta Mater.* 48 (2000) 625.
- [74] E. Chu, Y.L. Shen, S. Suresh, *Lexcom Report*, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, 1996.
- [75] M.R. McGurk, T.F. Page, *J. Mater. Res.* 14 (1999) 2283.
- [76] N.J.M. Carvalho. PhD Thesis. Groningen University Press (2001) 78.
- [77] D. S. Rickerby, *Surface and Coatings Technology* 36 (1988) 541.
- [78] H. Weiss, *Surface and Coatings Technology* 71 (1995) 201.
- [79] I.A. Ashcroft, B. Derby, *Journal of Materials Science* 28 (1993) 2989.

- [80] S. J. Bull, P. R. Chalker, C. F. Ayres, D. S. Rickerby, *Materials Science and Engineering A319* (1991) 71.
- [81] P. J. Burnett, D. S. Rickerby, *Thin Solid Films*, 154 (1987) 403.
- [82] S. J. Bull, *Surface and Coatings Technology* 50 (1991) 25.
- [83] V. Bellido-Gonzalez, N. Stefanopoulos and F. Deguilhen, *Surf. Coat. Technol.* 74-75 (1995) 884-889.
- [84] European Community for Standardization (CEN), *European Prestandard ENV 1071-3:1994*.



## **CAPITULO V**

### **ESTUDOS DE CORROSÃO A ALTA TEMPERATURA DE REVESTIMENTOS DE NiCoCrAlY + ZrO<sub>2</sub>-8Wt.%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> DEPOSITADOS POR PROJECCÃO PLASMA E AVALIAÇÃO DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA UTILIZANDO A TÉCNICA DEFLEXÃO FOTOTÉRMICA**

#### **1. Generalidades**

Como é do conhecimento geral duas das principais aplicações dos revestimentos de barreira térmica são as aplicações para a protecção térmica e corrosiva dos elementos estruturais metálicos das turbinas a gás e grandes motores a diesel directamente expostos às altas temperaturas e fluxos gasosos com que estes equipamentos operam. Assim é muito importante que estes revestimentos sejam capazes de garantirem o suficiente isolamento térmico, a protecção à oxidação e corrosão a alta temperatura dos componentes metálicos de modo a aumentar a sua vida útil e promover o seu desempenho termo-mecânico.

Também o uso destes revestimentos ou outros mais finos como os depositados neste trabalho por PVD com possíveis aplicações a alta temperatura (nanoestruturados de ZrO<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e nanolaminados de ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), não tanto no isolamento térmico, mas na protecção anticorrosiva e resistência ao desgaste como em componentes que trabalhem a temperaturas onde as ligas metálicas ou intermetálicas não sejam suficientes pois a fadiga térmica pode provocar-lhe microfissuração superficial e consequente desgaste rápido. Pode-se incluir neste campo certos elementos de máquinas e moldes para injeção ou vazamento de ligas leves, latões e bronzes, para além do fabrico de determinados componentes em ligas ferrosas de elevada resistência e com elevada complexidade por injeção.

A avaliação e monitorização do desempenho dos revestimentos é cada vez mais importante, pois, daí pode depender fortemente o bom funcionamento de todo um sistema. Assim sendo, é de todo necessário o desenvolvimento e uso de técnicas não destrutivas capazes de avaliar a qualidade e as propriedades dos revestimentos não só durante e imediatamente após a sua deposição mas também em condições de uso real.

Não só o desempenho mecânico e a evolução das propriedades estruturais destes revestimentos são importantes, mas também e essencialmente a avaliação e monitorização das suas propriedades térmicas (condutividade e difusibilidade), pois delas depende em muito a protecção dos componentes metálicos e o aumento da eficiência das turbinas a gás e grandes motores a diesel, pois maior capacidade de isolamento permite a operação a temperaturas mais elevadas [1-8].

Tendo em conta a crescente importância da avaliação dos materiais em serviço, tem sido desenvolvidas e aperfeiçoadas, ao longo dos anos diferentes técnicas não destrutivas de monitorização e análise. Estas técnicas têm vindo a tornar-se cada vez mais eficientes devido ao forte avanço da micro electrónica e das tecnologias de processamento de dados. Como tal, e com o objectivo de avaliar as propriedades térmicas dos nossos revestimentos de barreira térmica recorreremos a uma dessas técnicas não destrutivas, a chamada deflexão fototérmica ou “efeito de miragem” [9], que mais à frente é apresentada com algum detalhe.

No que se refere a materiais para aplicações a alta temperatura, a zirconia parcialmente estabilizada com ítria ZrO<sub>2</sub>- 8wt% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, é o material mais utilizado e mais estudado em aplicações de barreira térmica tendo sido desenvolvido ao longo das últimas décadas de forma a melhorar o desempenho das turbinas a gás e em especial as dos motores dos aviões. Contudo, novas arquitecturas dos revestimentos e a adição de outros materiais estabilizadores da zirconia podem ainda melhorar esse desempenho [6, 10-13] diminuindo a sua condutividade térmica e melhorando a sua resistência termo-mecânica. O uso de estabilizadores para a zirconia como a ítria prende-se com o facto de se garantir à temperatura ambiente a fase tetragonal não transformável impedindo a transformação para a fase monoclinica e o consequente aumento de volume que induz tensões capazes de criar fissuras e levar à falha dos revestimentos por delaminação [5, 6, 14].

Sendo as propriedades térmicas destes revestimentos de extrema relevância para o desempenho dos sistemas e para a possibilidade do aumento do seu rendimento e durabilidade, é muito importante a sua avaliação e acompanhamento da evolução em serviço devido essencialmente a efeitos de sinterização. Contudo, e principalmente em aplicações industriais de turbinas a gás para a produção de energia e nos motores a diesel os revestimentos de barreira térmica de zirconia estabilizada com ítria apresentam um outro problema que é a resistência à oxidação e corrosão a alta temperatura provocada pelos contaminantes dos combustíveis que são de inferior qualidade relativamente aos dos motores dos aviões (tais como enxofre, sódio, vanádio) que reagem com os materiais

estabilizadores e destabilizam a zirconia [5, 15, 16, 18-20], isto é as fases tetragonal e cúbica de alta temperatura transformam-se em monoclinica por reacção dos contaminantes com a ítria ou outro material estabilizador em causa.

Este problema é especialmente crítico em revestimentos de topo obtidos por projecção plasma atmosférico que devido à sua microestrutura permitem a penetração e difusão dos contaminantes até à interface com o revestimento intermédio metálico através da porosidade aberta e microfissuras interlamelares destabilizando a totalidade do revestimento e para além de poderem corroer a parte metálica.

Nesse sentido torna-se essencial encontrar meios que minimizem essa permeabilidade dos revestimentos de topo. Um dos meios que pode minimizar esse efeito é a densificação por laser da camada superficial eliminando a porosidade aberta com o benefício de reduzir a rugosidade superficial aumentando assim a resistência á erosão e melhorando o desempenho aerodinâmico [5, 16, 17]. Um dos principais inconvenientes deste tratamento é a formação de redes de microfissuras perpendiculares à superfície [21-34] que se forem demasiado profundas poderão também levar os contaminantes rapidamente até à interface. Quando controladas este efeito pode ser minimizado para além de poderem contribuir para a melhor resistência ao choque térmico. Esta técnica de pós-tratamento da superfície para além dos benefícios já referidos garante a continuidade da estabilidade estrutural da zirconia devido à homogeneização química durante a refusão e posterior arrefecimento rápido (efeito de tempera) [22, 24, 29].

A corrosão a alta temperatura pode ser definida como uma corrosão potenciada e acelerada pela presença de contaminantes dos combustíveis ou outros, tais como o Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaCl e V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> que reagem com os revestimentos protectores ou com alguns dos seus elementos químicos garantes da sua estabilidade e bom desempenho termo-mecânico [19, 20].

Existem estudos na literatura como os realizados por Tsai et al [23] que demonstraram um aumento de cerca de quatro vezes do tempo de vida previsto para revestimentos de ZrO<sub>2</sub>-19,5wt%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositados por projecção plasma e densificados superficialmente por laser, na presença de um sal contendo V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> num ambiente de alta temperatura.

Atendendo ao exposto acima e à relevante importância das propriedades térmicas destes revestimentos, bem como da continuidade da sua estabilidade estrutural, apresentam-se neste capítulo dois estudos para dar resposta a estas temáticas. Um estudo de corrosão a alta temperatura para revestimentos de barreira térmica de ZrO<sub>2</sub>-8wt%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

depositados por projecção plasma, após a deposição e após a densificação da superfície com laser de CO<sub>2</sub> a 1000°C na presença de sais de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. E um outro estudo, embora não muito aprofundado, da aplicabilidade de um método não destrutivo para a determinação das propriedades térmicas deste tipo de revestimentos, tendo por base a técnica da deflexão fototérmica.

## 2. Preparação das amostras e ensaios

As amostras utilizadas neste estudo de corrosão/oxidação a alta temperatura são amostras em que o revestimento é um revestimento de barreira térmica convencional depositado por projecção plasma sobre substratos de aço inox ASTM 316Ti previamente decapados com partículas de alumina. Assim o revestimento é constituído por um revestimento metálico intermédio de NiCoCrAlY (ref<sup>a</sup> PWA 286) com 150 µm de espessura depositado por projecção plasma em vácuo e um revestimento de topo de ZrO<sub>2</sub>-8Wt.%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ref<sup>a</sup>. Metco 2004 NS) com 350 µm de espessura depositado por projecção plasma atmosférico com porosidade constante ao longo da espessura utilizando uma potência da pistola de 20,20 kW a uma distância do substrato de 90 mm e utilizando uma relação de gases de plasma de 20/13 slpm de Ar/H<sub>2</sub>.

Posteriormente, a superfície dos revestimentos foi densificada por laser de forma a selar a porosidade aberta à superfície utilizando um laser industrial pulsado de CO<sub>2</sub> (Trumpf Lasercell 1005, TLF séries). O procedimento de varrimento de toda a superfície foi semelhante ao descrito no capítulo I. Alguns dos parâmetros mais importantes deste tratamento estão listados na tabela 5.1.

**Tabela 5.1:** Parâmetros utilizados na densificação laser de CO<sub>2</sub> das amostras.

Parâmetro	Valores
Comprimento de onda do laser (µm)	10,6
Potência média de trabalho (W)	550
Diâmetro do feixe na superfície da amostra (mm)	1,25
Frequência de pulso (kHz)	100
Velocidade de passagem (mm/min)	12000
Sobreposição das pistas (mm)	0,9

Em termos de testes de corrosão/oxidação a alta temperatura, tanto as amostras tratadas por laser como as amostras no estado de após deposição foram submetidas às mesmas condições de ensaio.

A fim de se verificar o efeito dos contaminantes dos combustíveis na estabilidade microestrutural e estrutural (estabilidade das fases de alta temperatura) foram escolhidos dois compostos químicos bastante corrosivos que geralmente estão presentes nos combustíveis. Assim efectuaram-se ensaios isotérmicos a 1000 °C durante 100 horas num forno com atmosfera não controlada (ao ar) com arrefecimento lento dentro do forno em que sobre a superfície dos revestimentos foi colocada uma fina camada de sais em forma de pó de elevada pureza, de sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e de pentóxido de vanádio (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) em ensaios separados e com uma mistura dos dois componentes. Assim foram efectuadas três séries de ensaios em que se teve o cuidado de colocar os sais sobre a superfície deixando uma faixa de cerca de 3mm sem sais de maneira a não se atacar directamente a interface do revestimento cerâmico com a parte metálica:

- (i) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> com uma concentração de 25 mg.cm<sup>-2</sup>;
- (ii) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com uma concentração de 15 mg.cm<sup>-2</sup>;
- (iii) uma mistura de 40%wt de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 60%wt de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com uma concentração de mg.cm<sup>-2</sup>.

De maneira a melhor se interpretarem os resultados destes ensaios de corrosão/oxidação com sais que simulam os contaminantes presentes nos combustíveis das turbinas a gás e grandes motores a diesel na tabela 5.2 apresenta-se uma codificação dada a cada amostra em função do estado da superfície e tipo de sal corrosivo utilizado.

**Tabela 5.2:** Codificação das amostras em função do seu estado de superfície e tipo de sal corrosivo utilizado.

Tipo de sais corrosivos – quantidade (mg.cm <sup>-2</sup> )	Amostras	
	Após a projecção plasma	Após a densificação com laser de CO <sub>2</sub>
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 25	NSOPP-25	NSOCO2-25
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 15	VOPP-15	VOCO2-15
40% wt Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 60% wt V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 25	MISTPP-25	MISTCO2-25

Após os ensaios de corrosão oxidação todas as amostras foram analisadas por microscopia electrónica de varrimento a fim de se estudarem as alterações morfológicas e microestruturais da superfície e ao longo da secção transversal dos revestimentos.

Recorrendo à Microanálise de Energias por Dispersão de Raios X (EDX) foi feita uma análise de forma a identificar e detectar a penetração dos elementos corrosivos ao longo da espessura dos revestimentos de topo de zirconia, bem como na sua reacção com o revestimento metálico intermédio. Ainda, e com o objectivo de se verificar o efeito dos sais corrosivos na estabilidade estrutural das fases de alta temperatura da zirconia as amostras foram analisadas por difracção de raios-X utilizando um difractómetro com uma radiação de Cu K<sub>α1</sub> com um comprimento de onda de 1,54056 Å e fazendo um varrimento variando 2θ entre 20° e 80° com intervalos de 0,02°.

### **3. A técnica da deflexão fototérmica – com base no efeito de miragem – para avaliação da condutividade e difusibilidade térmica**

A condutividade térmica ( $k$ ) é uma propriedade física dos materiais que fornece informação sobre a capacidade de determinado material conduzir calor. A condução térmica ocorre quando se verificam diferenças de temperaturas entre diferentes partes de um dado material, ou entre duas superfícies ou interfaces. Essas diferenças de temperatura dão origem a um fluxo líquido de energia das zonas a temperatura mais elevada para aquelas a temperatura inferior. A condutividade térmica representa, de acordo com a lei de Fourier, um coeficiente específico para cada material, que traduz a proporcionalidade entre o fluxo de energia e o gradiente térmico, ( $J=k(\partial T/\partial x)$ ).

A difusibilidade térmica ( $\alpha_t$ ) é uma propriedade que fornece informação sobre o modo como o calor se propaga em determinado meio em função do tempo. A relação entre a condutividade e a difusibilidade térmica é dada por:

$$\alpha_t = \frac{k}{\rho \times c} \quad (5.1)$$

em que  $\rho$  representa a massa específica e  $c$  o calor específico.

Classicamente a condutividade térmica ( $k$ ) é determinada recorrendo a métodos de calorimetria, método de quatro pontos, entre outros. Por contraste com estes métodos clássicos, também ditos estacionários, apareceram a partir dos anos sessenta do século passado os chamados métodos não estacionários. Inicialmente com o trabalho de Parker et al [35] com o chamado “flash method”, e posteriormente a partir do final da década de 70 início da de 80 com a exploração dos métodos fototérmicos [36, 37]. As técnicas

fototérmicas são baseadas no aquecimento periódico dos materiais em estudo, através de uma radiação incidente modulada em intensidade, e no subsequente estudo da resposta térmica, vulgarmente designada por “onda térmica”. De entre as técnicas fototérmicas podemos aqui destacar, pelo seu uso e variedade de aplicações, a fotoacústica [38], a radiometria fototérmica modulada de IV [39] e a deflexão fototérmica [40].

A aplicação da técnica de deflexão fototérmica (“Optical Beam Deflection” - OBD) remonta ao início dos anos 80 com os trabalhos de A. C. Boccara et al. [40, 41] Esta técnica aproveita o gradiente de temperatura e o gradiente do índice de refração induzido no gás adjacente, provocados pela excitação da amostra através de um feixe de luz (geralmente um laser modulado em intensidade) incidente na direcção normal à superfície, para provocar a deflexão de um feixe laser de prova que passe próximo da superfície do material. Nessas condições a medição da deflexão desse feixe pode ser relacionada com as propriedades térmicas e ópticas da amostra excitada [42]. A deflexão de um feixe de luz ao atravessar zonas onde se verificam gradientes térmicos suficientemente fortes é a causa das miragens que se verificam na natureza, o que levou também a designar-se esta técnica de medida, não destrutiva, por “efeito de miragem”.

Quando a superfície da amostra é aquecida com um feixe modulado em intensidade são geradas as chamadas “ondas térmicas”. Cabe aqui referir que, de facto, a equação que rege o processo é, como o nome indica, uma equação de difusão (do calor) e não uma equação de onda. No entanto, atendendo ao tipo de excitação modulada que é utilizada neste tipo de técnica e ao facto de essa excitação provocar uma resposta periódica do material, o termo “onda térmica” é geralmente usado nesse sentido. É a análise das características destas ondas térmicas que vai permitir a avaliação absoluta da difusibilidade térmica de materiais.

De referir que esta técnica não dá directamente o valor da condutividade térmica, mas antes o da difusibilidade térmica ( $\alpha_T$ ). No entanto, de acordo com o que foi dito acima e com a equação 5.1, os valores da condutividade poderão ser facilmente obtidos uma vez conhecida a difusibilidade térmica. Uma das suas grandes vantagens consiste no facto de permitir obter as propriedades térmicas com enorme rapidez e de não ser necessária a medição directa dos fluxos de calor nem dos gradientes de temperatura. Assim a determinação da difusibilidade térmica torna-se mais precisa.

Especialmente importante é o facto de o comprimento de difusão térmica ( $\mu$ ) ser uma função da frequência de modulação, de acordo com:

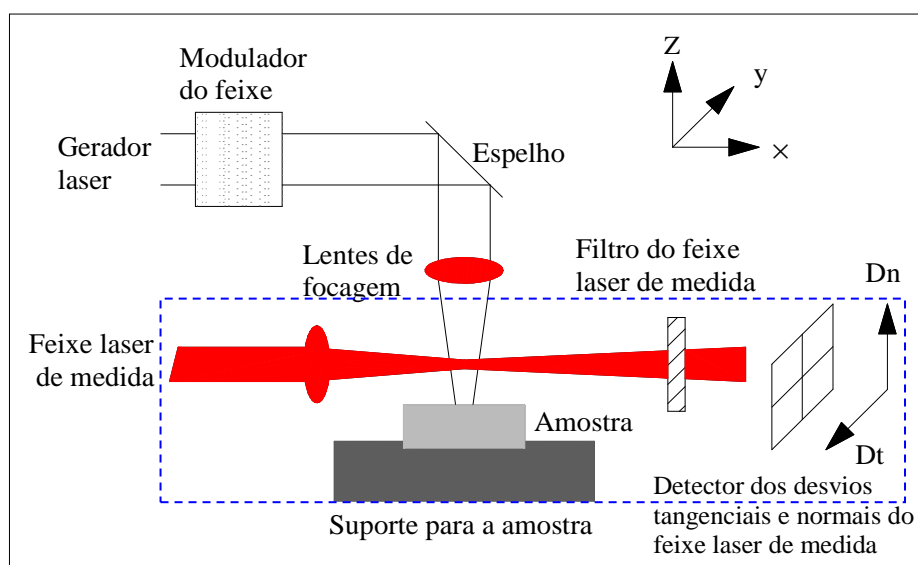
$$\mu = \sqrt{\frac{\alpha_t}{\pi f}} \quad (5.2).$$

Como a profundidade de penetração ( $\propto \mu$ ) pode ser mudada, modificando a frequência de modulação, esta técnica é especialmente indicada para a medição das propriedades térmicas de filmes finos e revestimentos.

Neste trabalho utilizou-se a técnica da deflexão fototérmica para se obter as propriedades térmicas de revestimentos de zirconia parcialmente estabilizada depositados por projecção plasma atmosférico. As propriedades avaliadas foram a difusibilidade térmica ( $\alpha_t$ ) e a condutividade térmica ( $k$ ).

### 3.1. Método da deflexão de feixe óptico (OBD) – efeito de miragem.

A figura 5.1 mostra o dispositivo experimental básico usado em experiências de deflexão fototérmica.



**Figura 5.1:** Esquema da montagem experimental que permite a determinação das propriedades térmicas em materiais pelo método OBD.

Na montagem experimental utilizada usa-se um laser de Ar<sup>+</sup> (Innova 90) como fonte de excitação. A luz laser é modulada em intensidade através de um modulador acusto-óptico que permite frequências de modulação até 40 MHz (na prática a frequência de modulação é limitada aos 100 kHz pelo amplificador lock-in utilizado (SR830)). Uma objectiva microscópica permite focar o laser de excitação para raios de cerca de 10 µm na superfície da amostra [42]. O bloco miragem (Phototherm Dr Petry GmbH) engloba o feixe

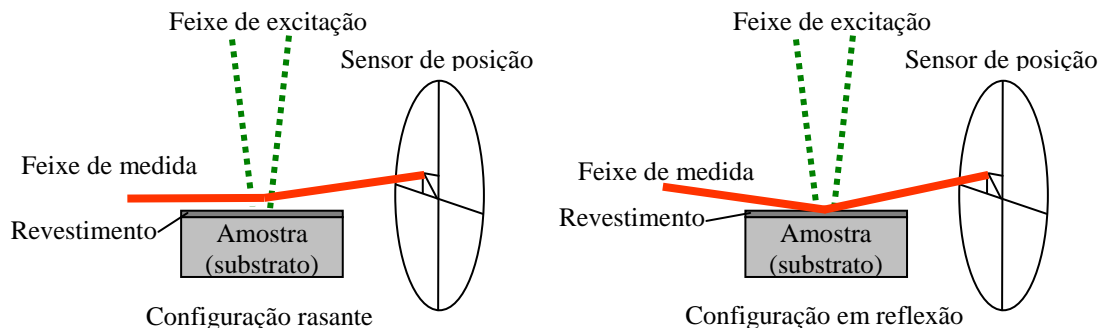


de prova (medida), um laser de He de baixa potência, o porta amostras com vários graus de liberdade tanto em translação como em rotação, e o detector de posição (de quadrantes). Este bloco integrado permite um ganho assinalável de sensibilidade comparativamente com a montagem mais tradicional. O detector está ligado a um amplificador lock-in. Este amplificador além de gerar a frequência de modulação para o modulador acusto-óptico faz também a detecção síncrona do sinal recebido pelo detector. O bloco miragem está montado numa plataforma assente num motor de passo (passo mínimo de 2,5 µm) permitindo assim um varrimento de posição (relativamente ao feixe de excitação) sem alterar as posições relativas do feixe de prova, da amostra e do detector. Todo o sistema é controlado por software especialmente concebido para o efeito.

Tipicamente são registadas a amplitude e a fase das componentes normal e tangencial dos sinais fototérmicos, sendo a informação enviada para um computador onde os dados são posteriormente tratados e analisados.

Pode-se dizer que a componente tangencial contém mais e melhor informação relativa ao material em estudo do que a componente normal, uma vez que esta última é mais sensível às propriedades do gás adjacente [42].

Na figura 5.2 estão representadas as duas configurações normalmente utilizadas na técnica da deflexão fototérmica. Na configuração mais usual um feixe de medida é feito passar em frente à face frontal da amostra irradiada (modo rasante) a uma dada altura (h). Este feixe pode ainda ser incidente com um determinado ângulo, considerando para a medição o efeito de reflexão como mostra a figura 5.2. A deflexão do feixe, que contém informação sobre a propagação do calor no material em estudo, é medida pelo detector de posição e registada pelo amplificador lock-in.



**Figura 5.2:** Representação esquemática da deflexão do feixe por efeito fototérmico utilizada em amostras não transparentes.

De referir aqui que o alinhamento óptico do sistema é complexo, saindo a explicação desse procedimento claramente do âmbito deste trabalho [42]. É no entanto importante referir que o paralelismo entre a superfície da amostra a analisar e o raio do feixe de prova é fundamental na configuração rasante. Igualmente importante é a estimativa da distância entre o feixe de prova e a superfície da amostra. Um alinhamento incorrecto que leve a valores inadequados deste parâmetro pode inviabilizar uma medida de boa qualidade. Por defeito, porque cortará parte do feixe de prova, ou por excesso porque passará demasiado longe da superfície da amostra e não recolherá a informação do processo de difusão do calor provocado. Como indicação, a distância entre o feixe de prova e a superfície da amostra deverá ser próxima do raio do feixe de prova.

Genericamente existem uma série de parâmetros a considerar quando se está a trabalhar com o efeito de miragem: (i) a difusibilidade e a condutibilidade térmica da amostra que são os parâmetros que se pretendem obter; (ii) o raio do feixe excitador sobre a amostra; (iii) o raio do feixe de medida; (iv) a altura (h) entre o feixe de medida e a superfície da amostra a ser estudada, (v) a frequência de modulação; (vi) a reflectância da amostra (de acordo com o comprimento de onda do feixe excitador) e (vii) as propriedades térmicas dos substratos e meio envolvente, no caso de revestimentos como a aplicação deste trabalho.

Na prática a maioria destes parâmetros pode ser obtida por medidas independentes, ou estimada dentro de intervalos de variação pequenos. Em termos de ajuste para obtenção de resultados os parâmetros normalmente utilizados reduzem-se então à difusibilidade térmica e à distância entre o feixe de prova e a superfície da amostra (que também pode ser estimado previamente como resultado do processo de alinhamento).

Por último, embora uma explicação mais detalhada caia claramente fora do âmbito deste trabalho, são aqui apresentadas as equações gerais que relacionam as duas componentes da deflexão do feixe de medida com as propriedades térmicas:

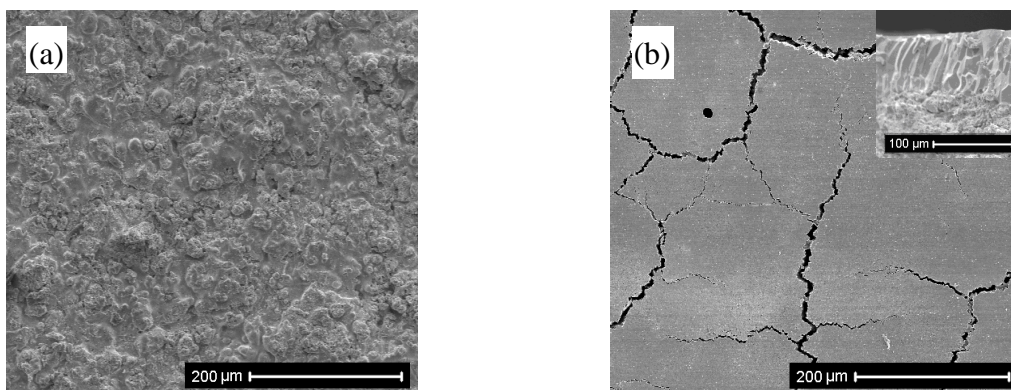
$$\Phi_n = \frac{1}{n} \frac{dn}{dT} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial T_g}{\partial y} dx \hat{z} \quad (5.3)$$

$$\Phi_t = -\frac{1}{n} \frac{dn}{dT} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial T_g}{\partial z} dx \hat{y} \quad (5.4)$$

Uma explicação detalhada das equações acima pode ser encontrada na seguinte literatura [41-43].

#### 4. Apresentação de resultados e discussão dos testes de corrosão

Apenas a título indicativo e para melhor comparação, apresenta-se na figura 5.3 a morfologia superficial típica dos revestimentos após a projecção plasma e após a densificação superficial por laser de CO<sub>2</sub>. Estas morfologias e microestruturas estão estudadas em detalhe no capítulo III deste trabalho.



**Figura 5.3:** Imagens de SEM obtidas por electrões secundários da superfície dos revestimentos de ZrO<sub>2</sub>-8Wt.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizados nos ensaios de corrosão na alta temperatura: (a) morfologia típica do revestimento após a projecção plasma e (b) morfologia dos revestimentos após a densificação com laser de CO<sub>2</sub>.

Como mostra a figura 5.3 após a densificação da superfície por laser os revestimentos apresentam uma superfície lisa sem porosidade com uma rede de microfissuras bem definidas, enquanto as amostras na condição de após a projecção plasma apresentam uma morfologia rugosa característica deste tipo de revestimentos.

Como verificado no capítulo III a microestrutura das camadas densificadas por laser deixou de ser uma estrutura de lamelas empilhadas e apresenta-se como uma estrutura densa e colunar vertical bem definida devido ao rápido arrefecimento do material fundido pelo laser.

##### 4.1. Análise morfológica e microestrutural

Após os testes de corrosão a alta temperatura e para os revestimentos ensaiados após a deposição verificou-se que para a amostra VOPP-15 testada com V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> o revestimento se desprende totalmente da parte metálica junto da interface com o revestimento metálico intermédio e a amostra MISTPP-25 testada com a mistura dos dois sais corrosivos

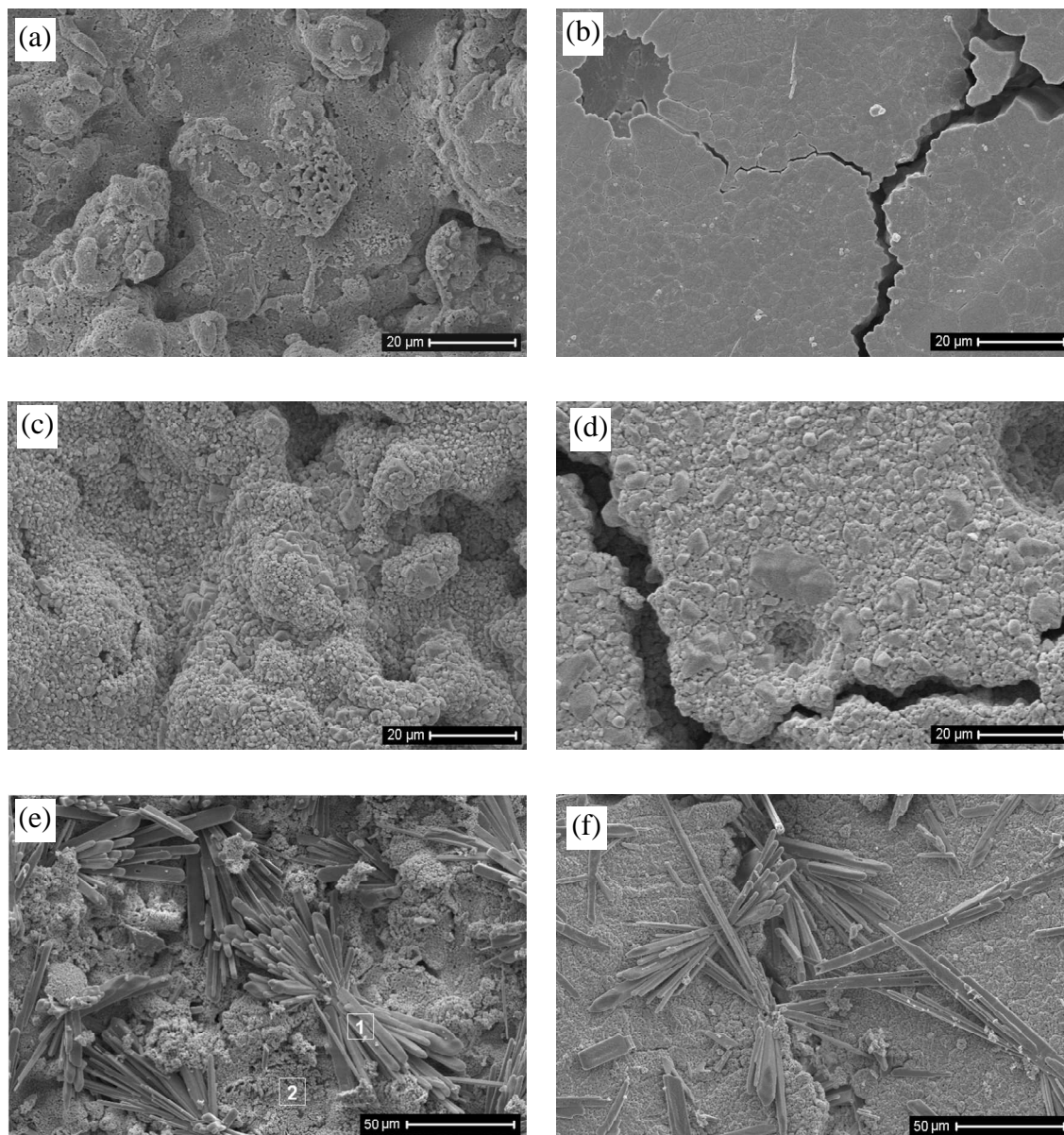
(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) apresenta zonas significativas danificadas em que o revestimento de zirconia se desprende da parte metálica. Por outro lado a amostra NSOPP-25 testada com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> não apresenta degradação aparente tendo-se verificado o mesmo para a amostra NSOCO2-25 em que a superfície foi densificada por laser.

Tanto a amostra VOCO2-15 como a MISTCO2-25 densificadas pelo laser e testadas com V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> respectivamente não apresentavam delaminação do revestimento de zirconia, contudo era perceptível algum enfraquecimento da sua integridade.

De modo a melhor se verificar as alterações morfológicas superficiais após os testes a de corrosão a alta temperatura a superfície de todas as amostras estudadas foi analisada por microscopia electrónica de varrimento e como se pode ver pela figura 5.4 são detectáveis alterações significativas para além da formação de alguns compostos cristalinos à superfície quando comparadas com as imagens da superfície da figura 5.3.

Como mostra a figura 5.4(a) e 5.4(b) da superfície das amostras NSOPP-25 e NSOCO2-25 testadas com sulfato de sódio, não se verificam alterações significativas da morfologia inicial, contudo é perceptível um aumento ligeiro da porosidade superficial aberta para a amostra NSOPP-25 testada após a projecção plasma. Foi ainda feita uma microanálise por EDX em zonas representativas de toda a superfície para estas duas amostras não tendo sido detectada a presença de resíduos corrosivos contendo Na ou S, provavelmente devido à baixa concentração utilizada e à difusão destes para o interior da microestrutura através da porosidade aberta e das microfissuras no caso dos revestimentos densificados por laser.

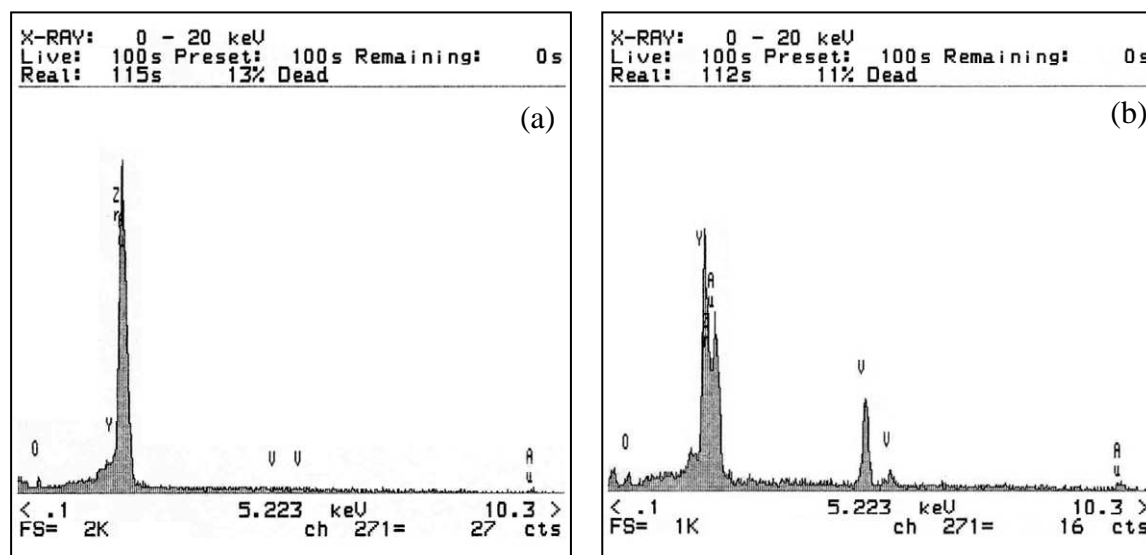
As amostras testadas com e com 40%wt Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 60%wt V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, como mostram as figuras 5.4(c) e (d) e 5.4(e) e (f) respectivamente, apresentaram uma superfície bastante porosa, em especial as amostras VOPP-15 e MISTPP-25 testadas após a projecção plasma. Assim as amostras testadas com V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apenas apresentam uma dispersão de pequenos cristais dos produtos de corrosão embebidos na superfície como mostra a figura 5.4(c) e (d). Contudo e adicionalmente, tanto a amostra MISTPP-25 como a MISTCO2-25 testadas com 40%wt Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 60%wt V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a 25 mg.cm<sup>-2</sup> apresentam aglomerados de cristais à superfície com uma geometria tipo barras paralelepípedicas afiadas na ponta com comprimentos da ordem dos 100 micrómetros. Particularmente, a amostra MISTPP-25 testada com 40%wt Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 60%wt V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com 25 mg.cm<sup>-2</sup> apresenta a sua superfície significativamente danificada com grandes porções do revestimento de zirconia parcialmente estabilizada delaminada como mostra a figura 5.4(e).



**Figura 5.4:** Imagens obtidas por microscopia electrónica de varrimento da superfície dos revestimentos após os testes de corrosão a 1000 °C: (a) amostra NSOPP-25 testada com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; (b) amostra NSOCO2-25 testada com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; (c) amostra VOPP-15 testada com V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; (d) amostra VOCO2-15 testada com V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; (e) amostra MISTPP-25 testada com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e (f) amostra MISTCO2-25 testada com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

A composição química dos pequenos cristais embebidos na superfície e dos aglomerados cristalinos na forma de barras encontrados na superfície foi verificada por EDX como se mostra na figura 5.5.

Desta análise verifica-se que ambos os tipos de cristais são compostos por ítrio (Y), vanádio (V) e oxigénio (O) que posteriormente se confirmou pela análise de XRD ser um composto designado por YVO<sub>4</sub>.



**Figura 5.5:** Espectros obtidos por microanálise de EDX na superfície da amostra MISTPP-25 testada com 40%wt Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 60%wt V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com 25 mg.cm<sup>-2</sup>; (a) Numa zona onde se encontram pequenos cristais dos produtos de corrosão embebidos na superfície da zirconia, assinalado com o n° 2 na figura 5.4(e) e (b) Sobre os cristais paralelepípedicos presentes sobre a superfície como indicado com o n° 1 na figura 5.4(e).

Um dos problemas da presença destes contaminantes a alta temperatura quando em contacto com os revestimentos de barreira térmica é o facto de atingirem a interface com o revestimento intermédio danificando a interface, o outro prende-se com o facto de ao reagir preferencialmente com o ítrio retira-o da rede cristalina da zirconia provocando a destabilização desta, o que leva a que ao passar para a fase monoclinica aumenta de volume e provoca fissuração e delaminação do revestimento deixando as partes metálicas directamente expostas às altas temperaturas com todas as consequências conhecidas que daí resultam.

#### 4.2. Análise estrutural e destabilização da zirconia

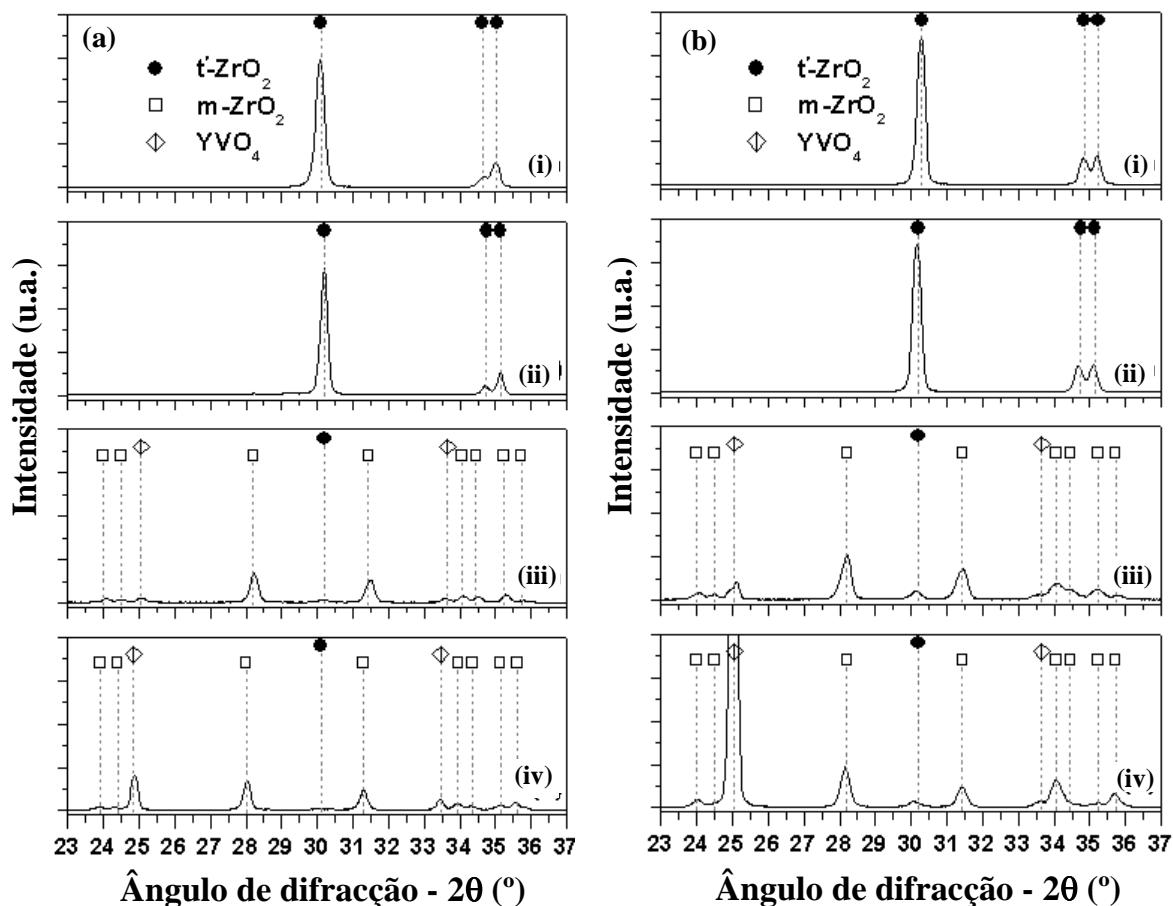
Como já referido anteriormente o uso de revestimentos de zirconia para aplicações a alta temperatura como no caso dos revestimentos de barreira térmica requer que se estabilize as fases de alta temperatura da zirconia à temperatura ambiente, em especial a fase tetragonal não transformável. Essa estabilização tem sido conseguida, entre outros métodos como apresentado neste trabalho, através da adição em determinadas percentagens de alguns óxidos aliovalentes, tais como CaO, CeO, MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, entre outros sendo um dos mais utilizados e estudados o Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [44-48]. Geralmente a estabilização da zirconia na fase tetragonal não transformável e que melhores resultados

tem garantido obtém-se para concentrações da ordem os 8%wt de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e com o arrefecimento rápido das partículas de pó fundido ao chegar ao substrato durante a produção de revestimentos por projecção plasma atmosférico [49-51]. De acordo com o diagrama de fases apresentado na figura 1.2 do capítulo I para concentrações muito altas de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a zirconia estabiliza na fase cúbica e para valores muito baixos na fase monoclinica, facto que pode ocorrer após estes testes de corrosão devido à reacção preferencial do V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com o Y reduzindo assim a sua presença dos iões Y<sup>3+</sup> na rede cristalina da zirconia.

Na figura 5.6 apresentam-se os espectros de difracção de raios-X da superfície das amostras estudadas no âmbito deste trabalho, antes e após o teste de corrosão a alta temperatura. Os espectros (i) da figura 5.6(a) e (b) correspondem aos revestimentos de ZrO<sub>2</sub>-8Wt.%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> após projecção e após densificação por laser de CO<sub>2</sub> antes dos testes de corrosão e como já apresentado e discutido no capítulo II os revestimentos apresentam uma estrutura policristalina na fase tetragonal não transformável.

Como se pode verificar pelos espectros (ii) da figura 5.6 os testes efectuados apenas com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> não provocaram alterações relevantes na estabilidade estrutural dos revestimentos. Contudo para a amostra NSOPP-25 existe uma pequeníssima transformação para a fase monoclinica após o teste de corrosão a alta temperatura, inferior a 2% como se pode ver pela tabela 5.3.

Os espectros (iii) e (iv) da figura 5.6, quer para as amostras testadas após a deposição quer após a densificação por laser de CO<sub>2</sub>, mostram que após os testes de corrosão a alta temperatura efectuados tanto com V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com 15 mg.cm<sup>-2</sup> como com 40%wt Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 60%wt V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com 25 mg.cm<sup>-2</sup> ocorreu uma forte destabilização da ZrO<sub>2</sub>-8Wt.%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como se pode confirmar pelo rácio da intensidade dos picos principais difractados para a fase tetragonal e monoclinica apresentada na tabela 5.3. Verifica-se que se passa de uma quase exclusividade da fase tetragonal não transformável antes dos testes de corrosão para valores de 90% a 97% da fase monoclinica. Este facto é confirmado e reforçado pelo surgimento de picos de difracção atribuídos ao composto YVO<sub>4</sub> que são mais intensos para as amostras MISTPP-25 e MISTCO2-25 testadas com 40%wt Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 60%wt V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a 25 mg.cm<sup>-2</sup>. Este facto está relacionado com a formação dos cristais paralelepípedicos observados à superfície das amostras que como se verificou são de YVO<sub>4</sub>, sendo formados através da ligação preferencial do V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ao Y retirando-o da rede cristalina da zirconia e assim promovendo a destabilização. Este efeito é acelerado quando na presença de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



**Figura 5.6:** Espectros de difracção de raios-X para os revestimentos de ZrO<sub>2</sub>-8Wt.%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> antes e após os testes de corrosão a 1000 °C em forno atmosférico: (a) para os revestimentos na condição de após depositados, (b) para os revestimentos na condição de após a densificação por laser de CO<sub>2</sub>: (i) Antes dos testes de corrosão a alta temperatura; (ii) amostras testadas com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> com 25 mg.cm<sup>-2</sup>; (iii) amostras testadas com V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com 15 mg.cm<sup>-2</sup> e (iv) amostras testadas com 40% wt Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 60% wt V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com 25 mg.cm<sup>-2</sup>.

O grau de destabilização para as várias amostras testadas foi determinado calculando a fracção volúmica da fase monoclinica recorrendo à equação (2.3) apresentada no capítulo II, e os resultados estão apresentados na tabela 5.3.

Como se pode ver os resultados obtidos para a fracção volúmica da fase monoclinica da zirconia mostram que os testes efectuados na presença de 15 mg.cm<sup>-2</sup> de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e na presença de 25 mg.cm<sup>-2</sup> de 40% wtNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+60% wt V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> provocam uma destabilização quase total da fase tetragonal não transformável da zirconia atingindo cerca de 97% em volume da fase monoclinica. O facto de se ter densificado a superfície dos revestimentos de ZrO<sub>2</sub>-8Wt.%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> levou a que a destabilização seja inferior em cerca de 3%. Os revestimentos densificados por laser apresentam menor percentagem de destabilização e estão de acordo com resultados apresentados por outros estudos como apresentados por Tsai et al [23].

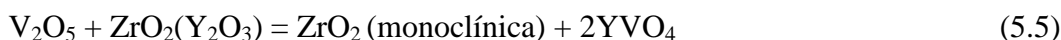


**Tabela 5.3:** Efeito da destabilização provocada pelos testes de corrosão a 1000 °C durante 100 h em forno atmosférico na presença de diversos sais corrosivos (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

Parâmetro	Amostras			Após a densificação com laser de CO <sub>2</sub>		
	Após a projecção plasma			Após a densificação com laser de CO <sub>2</sub>		
	NSOPP-25	VOPP-15	MISTPP-25	NSOCO2-25	VOCO2-15	MISTCO2-25
% de zirconia monoclinica	1,8	90,1	97	-	90,9	94,3
Tipo de teste	testes com Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 25 mg.cm <sup>-2</sup>	testes com V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 15 mg.cm <sup>-2</sup>	testes com 40% wtNa <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +60% wt V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 25 mg.cm <sup>-2</sup>	testes com Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 25 mg.cm <sup>-2</sup>	testes com V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 15 mg.cm <sup>-2</sup>	testes com 40% wtNa <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +60% wt V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 25 mg.cm <sup>-2</sup>

### 4.3. Mecanismos de destabilização da zirconia e modos de falha do revestimento de ZrO<sub>2</sub>-8Wt.%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Existem vários estudos que mostram que a corrosão a alta temperatura e consequente destabilização da zirconia está relacionada com a presença de compostos que contenham vanádio que reagem preferencialmente com a ítria dando origem a compostos de vanadato de ítrio (YVO<sub>4</sub>) de acordo com a seguinte relação [5, 6, 15, 16, 23, 52, 53]:



A reacção do pentóxido de vanádio com a ítria a alta temperatura resulta na formação de vanadatos de ítrio por remoção da ítria da estrutura cristalina da zirconia resultando numa transformação para a fase monoclinica aquando do arrefecimento. O pentóxido de vanádio (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) é um ácido bastante forte e tem uma temperatura de fusão não muito elevada (cerca de 690°C) pelo que a partir do momento que se funde começa a infiltrar-se na microestrutura dos revestimentos de projecção plasma através da porosidade aberta e microfissuras interlamelares. Desta forma a destabilização da zirconia parcialmente estabilizada inicia-se a partir da reacção ente o pentóxido de vanádio e a ítria dando origem aos vanadatos de ítrio de acordo com a equação química (5.5) dando origem a pequenos cristais embebidos na superfície e matriz da zirconia como se pode ver pela figura 5.4(c) e 5.4(d).

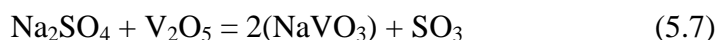
A alta temperatura uma outra reacção possível pode ocorrer entre o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> fundido e a própria zirconia de acordo com a seguinte reacção:



O composto ZrV<sub>2</sub>O<sub>7</sub> não foi detectado pelas análises de difracção de raios-X efectuadas sobre as diversas amostras testadas como se pode ver pela figura 5.6, contudo

sabe-se que esta reacção pode ocorrer, embora seja uma reacção com uma cinética bastante lenta e para este tipo de ensaios geralmente não é detectada como demonstram outros estudos [5]. Apenas produzira efeitos mensuráveis ao fim de muitas horas de serviço dos componentes aquando na presença deste tipo de contaminantes.

Para o caso dos testes efectuados com 40% wtNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+60% wtV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> poderão ter surgido alguns compostos menos ácidos e de menor temperatura de fusão tais como alguns vanadatos de sódio de acordo com a seguinte equação [5, 54-56]:



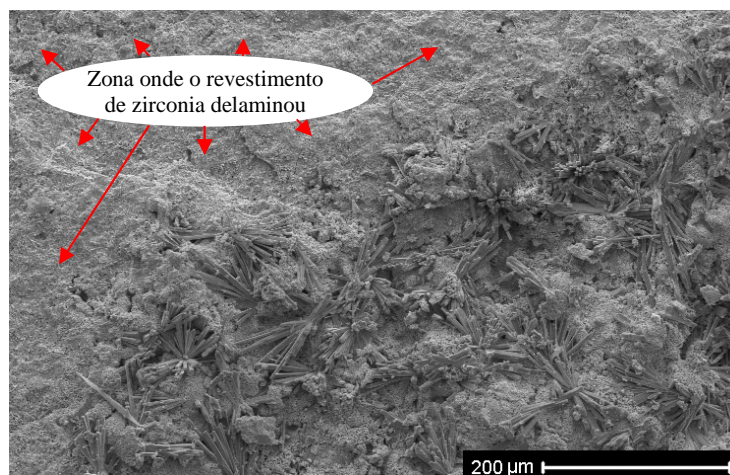
Por exemplo, o vanadato de sódio (NaVO<sub>3</sub>) tem um ponto de fusão cerca de 80 °C mais baixo do que o pentóxido de vanádio (610 °C) [54] e desta forma reage mais cedo com a ítria da zirconia formando uma solução sólida de YVO<sub>4</sub> de acordo com a seguinte equação:



Aparentemente, o facto da mistura do sulfato de sódio com o pentóxido de vanádio foi o responsável pela formação dos cristais paralelepípedicos com cerca de 100 µm de comprimento segregados na superfície dos revestimentos. Tal facto terá a ver com a formação do NaVO<sub>3</sub> que fundiu mais cedo e reagiu primeiro com a ítria promovendo a nucleação e crescimento dos cristais de YVO<sub>4</sub> com uma cinética mais rápida. Em termos de destabilização e consequente transformação da fase tetragonal não transformável para a fase monoclínica após o arrefecimento não se observam diferenças significativas relativamente ao pentóxido de vanádio quando utilizado sozinho como se pode ver pelos valores da fracção volúmica determinada para a fase monoclínica da zirconia presentes na tabela 5.3.

Na figura 5.7 mostra-se a superfície da amostra MISTPP-25 pondo em evidência uma zona onde o revestimento de ZrO<sub>2</sub>-8Wt.%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se desprende devido ao efeito da corrosão e destabilização promovida pela presença da mistura de 40% wtNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+60% wtV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Esta delaminação ocorre porque a transformação de fase induzida pela destabilização é acompanhada por um aumento de volume das células cristalinas da zirconia o que provoca aumento das tensões residuais e causa microfissuração e consequente delaminação. Este processo de aumento de tensões e fissuração é ainda promovido pela nucleação e crescimento dos cristais de YVO<sub>4</sub> no interior da matriz da zirconia junto da porosidade aberta e microfissuração interlamelar característica deste tipo de revestimentos. Para o caso dos revestimentos testados apenas com o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> que delaminaram praticamente na totalidade junto da interface com o

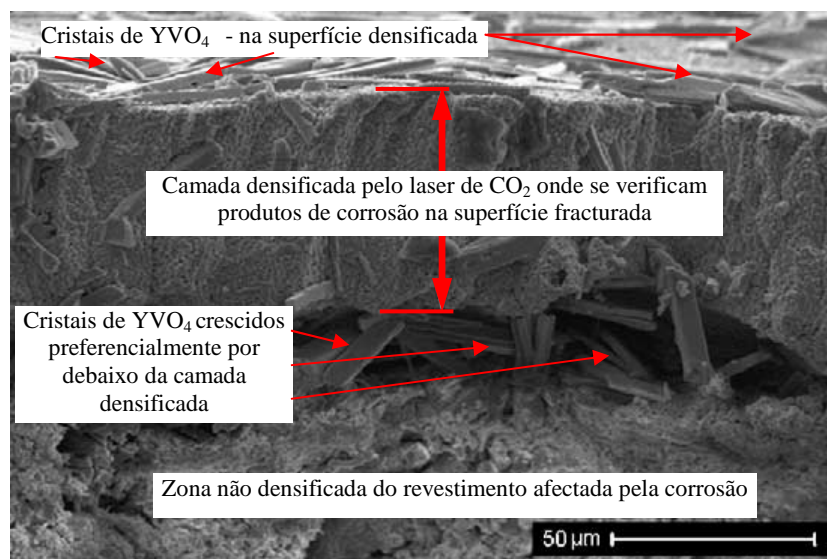
revestimento metálico intermédio o que possivelmente ocorreu foi que juntamente com o fenómeno acima descrito se adicionou as tensões desenvolvidas devido ao crescimento do óxido crescido a alta temperatura (TGO) na interface e geraram-se fissuras paralelas à interface que se propagaram a grande velocidade levando à falha completa do revestimento cerâmico de topo.



**Figura 5.7:** Imagem da superfície da amostra MISTPP-25 após os ensaios de corrosão a 1000 °C durante 100h ao ar, pondo em evidência uma zona onde o revestimento de ZrO<sub>2</sub>-8Wt.%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se desprendeu devido ao efeito da corrosão e destabilização promovida pela presença da mistura de 40% wtNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+60% wtV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com 25 mg.cm<sup>-2</sup>.

Na figura 5.8 mostra-se a secção da amostra MISTCO2-25 após ter sido fracturada. Da análise da figura, verifica-se a formação de cristais de YVO<sub>4</sub> não só na superfície e nas fissuras provocadas pela densificação do laser de CO<sub>2</sub> mas também na interface da camada densificada com a microestrutura lamelar típica do resto do revestimento, sendo que nesta zona se verifica um crescimento preferencial destes cristais. A formação preferencial de cristais de YVO<sub>4</sub> nesta zona pode estar relacionada por um lado com o facto das fissuras provocadas pela densificação levarem o composto corrosivo preferencialmente para esta zona que depois apresenta uma microestrutura muito desordenada e com grãos irregulares com múltiplas interfaces (como demonstrado na figura 3.17 do capítulo III) diminuindo a coesão entre eles e por outro também algum ataque promovido ao longo das interfaces verticais dos grãos da estrutura densificada.

A figura 5.9 mostra imagens da secção das amostras MISTPP-25 e MISTCO2-25 após os testes de corrosão a alta temperatura obtidas por microscopia electrónica de varrimento no modo de aquisição de electrões retrodifundidos.



**Figura 5.8:** Imagem da secção da amostra MISTCO2-25 após ter sido fracturada onde se verifica um crescimento preferencial dos cristais de YVO<sub>4</sub> na interface entre a camada densificada e o restante revestimento responsável pela delaminação de algumas porções da camada densificada.

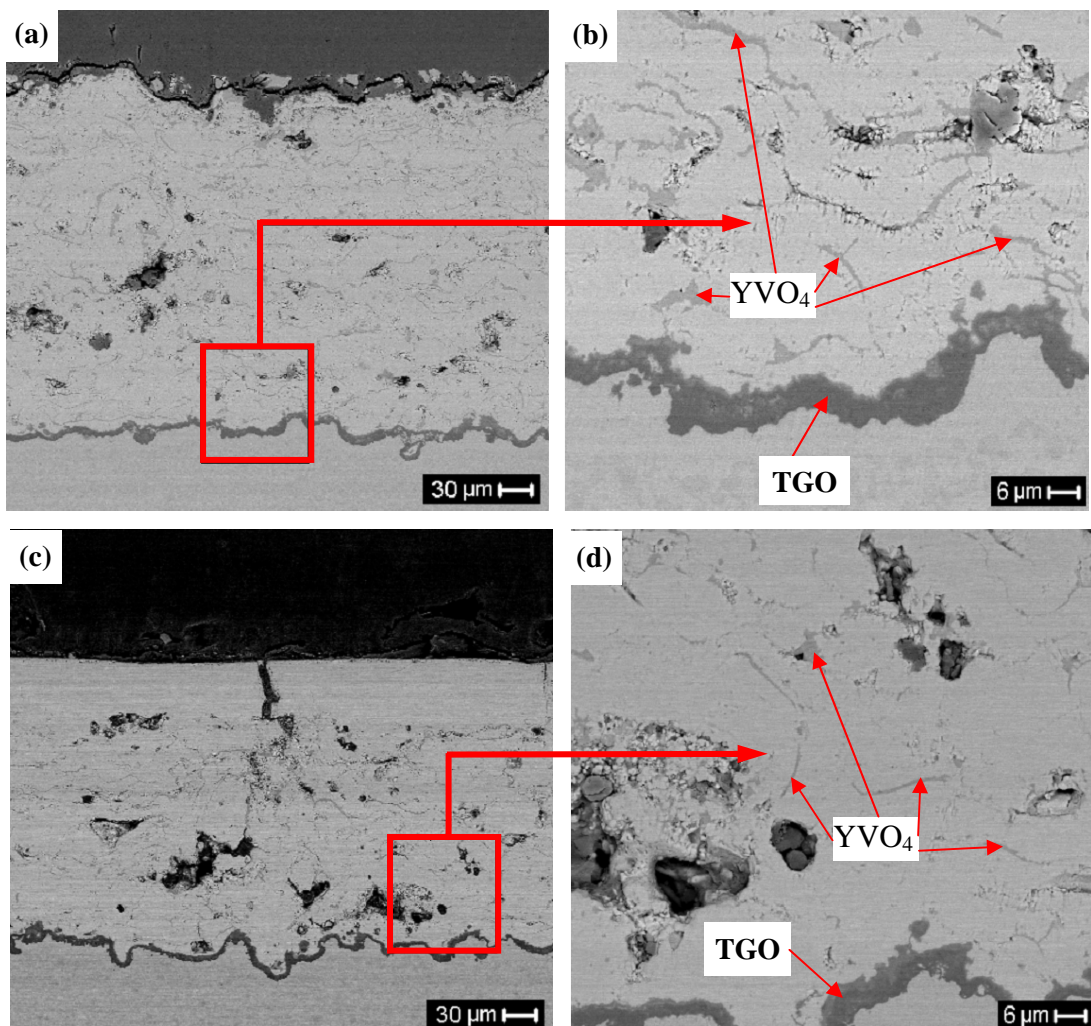
Como se pode ver pelas figuras 5.9(a) e (c) para além da corrosão provocada na no revestimento de topo de zirconia parcialmente estabilizada com ítria verifica-se a oxidação da superfície do revestimento metálico intermédio (NiCoCrAlY) ou seja o crescimento do óxido crescido a alta temperatura (TGO) por efeito da difusão do oxigénio através do revestimento de topo para interface e a difusão do alumínio da composição química do revestimento de NiCoCrAlY também para a interface. Este óxido é maioritariamente composto por alumina como estudado no capítulo III e verificado aqui por análises de EDX, o que por sua vez, devido à sua estabilidade química vai proteger o revestimento metálico intermédio e as ligas de níquel de alta temperatura do ataque corrosivo provocado pelos contaminantes dos gases (como simulado neste estudo o Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

Na figura 5.9(b) e (d) estão evidenciadas duas zonas da secção do revestimento onde se mostra com maior pormenor o óxido crescido a alta temperatura e a microestrutura dos revestimentos de topo onde se pode ver que na porosidade e microfissuras interlamelares se encontram precipitados dos produtos de corrosão a alta temperatura (com uma cor cinza mais escuro). Como confirmado põe análises de EDX estes compostos são quimicamente constituídos por Y, V e O, o que indica que é YVO<sub>4</sub>.

Verifica-se que em ambos os casos os produtos de corrosão estão dispersos pela microestrutura desde a superfície até à interface do revestimento de ZrO<sub>2</sub>-8Wt.%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com o óxido crescido a alta temperatura, contudo os revestimentos testados após a projecção

plasma dos revestimentos apresentam uma maior quantidade de produtos de corrosão na sua microestrutura do que os densificados por laser de CO<sub>2</sub> como seria expectável, pois à superfície estes últimos têm a porosidade selada pelo que os sais fundidos infiltram-se essencialmente pelas microfissuras resultantes do processo de densificação laser.

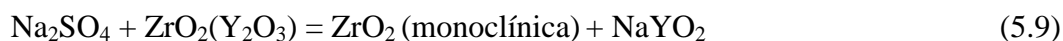
Embora os contaminantes possam atingir mais rapidamente a interface, o seu efeito é menor porque é em zonas mais restritas na direcção das fissuras e em menor quantidade, enquanto que para o caso dos revestimentos após a projecção os contaminantes infiltram-se pela porosidade aberta e interconectada pela rede de microfissuras inter e intralamelares reagindo e contaminando de uma forma mais uniforme todo o revestimento de zirconia.



**Figura 5.9:** Imagens da secção das amostras MISTPP-25 e MISTCO2-25 após os testes de corrosão a alta temperatura obtidas por microscopia electrónica de varrimento no modo de aquisição de electrões retrodifundidos: (a) amostra MISTPP-25; (b) pormenor do TGO e microestrutura do revestimento da amostra MISTPP-25; (c) amostra MISTCO2-25 MISTPP-25; (b) pormenor do TGO e microestrutura do revestimento da amostra MISTCO2-25.

Também como se pode ver por estas figuras o facto de os revestimentos serem densificados por laser (selagem da porosidade aberta) reduz o crescimento do TGO para o mesmo n° de horas de exposição a alta temperatura, pois para além de ser uma barreira para os contaminantes e reduzir o desgaste de erosão dos revestimentos em funcionamento também reduz a difusão do oxigénio para a interface com o revestimento metálico intermédio. A menor taxa de crescimento do TGO por si só vai aumentar a vida útil dos revestimentos de barreira térmica pois como é sabido as tensões residuais desenvolvidas devido ao seu crescimento são um dos factores principais na falha deste tipo de revestimentos.

Por fim e por praticamente não ter causado danos nos revestimentos testados apresenta-se uma breve descrição de como o Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> por si só pode reagir com a zirconia parcialmente estabilizada com ítria. Assim a destabilização e degradação (embora com uma cinética muitíssimo lenta) dos revestimentos de ZrO<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pode ocorrer de acordo com a equação (5.9) [57]:



O sulfato de sódio pode reagir com a Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a alta temperatura promovendo a formação de NaYO<sub>2</sub>, que por sua vez ao remover os iões Y<sup>3+</sup> da rede cristalina da zirconia tetragonal não transformável vai provocar a sua transformação para a fase monoclinica aquando do arrefecimento para a temperatura ambiente. Contudo, e como já referido devido à baixa cinética desta reacção e também a alguma (possível) vaporização do sulfato de sódio, neste estudo apenas se detectou após os testes de corrosão para o caso da amostra NSOPP-25 uma fracção volúmica de fase monoclinica de cerca de 1,78 %, ou seja a destabilização é quase negligenciável. Também após análises efectuadas por EDX e XRD não se detectou a presença de NaYO<sub>2</sub>.

Geralmente o mecanismo de corrosão dos TBCs a alta temperatura e consequente falha envolve três etapas já referidas por outros autores [15, 20, 58, 59]. Inicialmente o sal corrosivo funde-se e penetra através da microestrutura ao longo de toda a espessura do revestimento de topo pela porosidade aberta interconectada e rede de microfissuras inter e intralamelares, numa segunda fase os sais que penetraram ao longo da espessura vão reagir com os materiais estabilizadores da zirconia e por fim por acção das tensões térmicas e mecânicas majoradas pelo efeito da destabilização e crescimento de cristais dos produtos de corrosão no interior da microestrutura da matriz do revestimento provocam uma perda gradual de porções do revestimento a uma escala macroscópica, por delaminação (falhas coesivas da microestrutura) como se pode verificar na figura 5.7.

Pode também ocorrer uma falha total do revestimento como verificado para amostras MISTPP-25 testadas com V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em que a falha ocorre na ou próximo da interface entre o revestimento ZrO<sub>2</sub>-8Wt.%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e o revestimento metálico intermédio de NiCoCrAlY. Possivelmente neste caso os sais difundiram-se mais rapidamente até à interface e a sua reacção com a Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promoveram uma mais rápida destabilização nesta zona que adicionado às tensões geradas pelo crescimento do óxido crescido a alta temperatura majoraram as tensões residuais junto a esta interface dando origem ao aparecimento de microfissuras paralelas à interface que rapidamente se propagaram e levaram à falha total do revestimento.

Para as amostras tratadas com o laser de CO<sub>2</sub> não se verificou este tipo de falha total ao fim das 100h de teste, apenas pequenas porções da camada densificada delaminaram. Este facto pode estar relacionado com o facto de os sais atacarem preferencialmente ou com maior intensidade imediatamente abaixo da camada densificada como se pode ver pela figura 5.8. Sendo assim é natural que numa primeira fase venha a falhar a camada densificada e só mais tarde com as horas de serviço venha a falhar o restante revestimento. Contudo a falha da camada densificada é também retardada pelo facto dos sais terem maior dificuldade de penetração, isto é tem apenas acesso pelas fissuras provocadas pelo tratamento laser e por outro lado a falha junto da interface com o TGO é também retardada pelo facto de lá chegar menor quantidade de sais fundidos e de estes crescerem com menor velocidade devido à difusão do oxigénio ser também diminuída pelo facto da superfície estar densificada como mostra a figura 5.9(c) e (d).

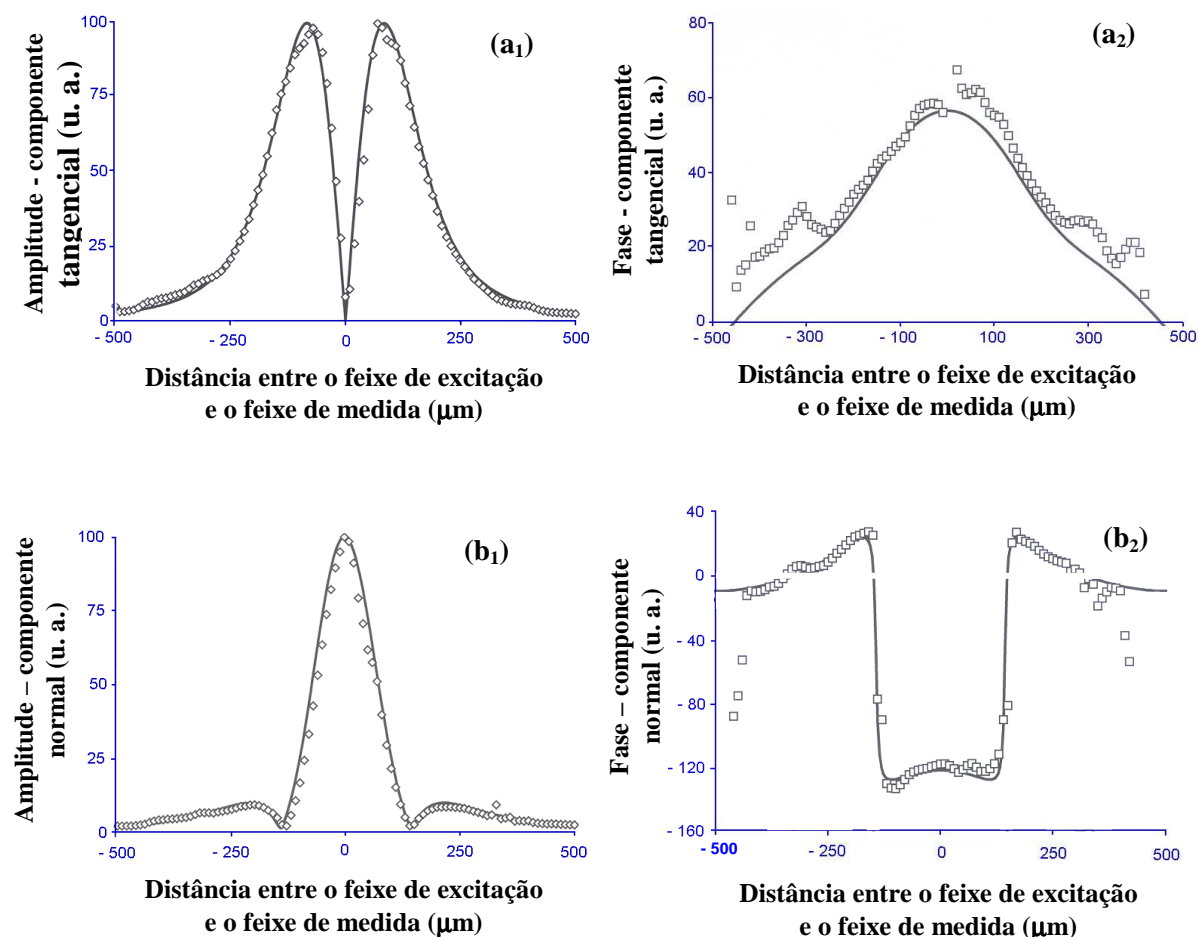
## **5. Resultados das propriedades térmicas - difusibilidade e condutibilidade térmica em TBC's**

Como já foi referido, com esta técnica mede-se directamente a difusibilidade térmica, que por sua vez está relacionada com a condutividade térmica de acordo com a equação 5.1.

O valor teórico de  $(1/\rho c)$  para revestimentos de zirconia depositados por projecção plasma é de  $0,5 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ KJ}^{-1}$ . Este valor serve para se verificar, embora de uma forma não muito precisa, se os valores determinados por esta técnica para este tipo de revestimentos são aceitáveis. Com o objectivo de se determinar o valor da condutividade térmica os valores do calor específico e da densidade devem ser medidos previamente.

As medidas do efeito de miragem para determinar as propriedades térmicas dos revestimentos de zirconia parcialmente estabilizada com ítria depositados por projecção plasma atmosférico foram efectuadas à temperatura ambiente com o sistema descrito em 2.1. O equipamento foi calibrado utilizando amostras de referência com propriedades térmicas bem conhecidas (para uma gama de valores bastante alargada).

Na figura 5.10 mostra-se um exemplo dos dados experimentais obtidos para a amplitude e para a fase das componentes tangencial e normal do sinal da deflexão fototérmica. As linhas contínuas foram obtidas aplicando um ajuste com uma função multiparamétrica aos resultados experimentais. A partir destes ajustes dos resultados experimentais foram calculados os valores da difusibilidade térmica de revestimentos de ZrO<sub>2</sub>-8Wt.%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Figura 5.10:** Exemplo dos dados experimentais obtidos para a variação da amplitude e da fase em função da difusibilidade térmica para: (a<sub>1</sub>) e (a<sub>2</sub>) componentes tangenciais do vector deflexão do feixe de medida; (b<sub>1</sub>) e (b<sub>2</sub>) componentes normais do vector deflexão do feixe de medida.



Na tabela 5.4 apresentam-se valores médios da difusibilidade e da condutibilidade térmica extraídos dos resultados experimentais do tipo dos apresentados na figura 5.10 e calculados utilizando a equação 5.1 para revestimentos de ZrO<sub>2</sub>-8Wt.%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositados por projecção plasma. Verifica-se que os resultados obtidos a partir das medições efectuadas pela técnica fototérmica – efeito de miragem estão dentro do intervalo de resultados obtidos por outros autores recorrendo a técnicas diferentes para este tipo de revestimentos [60-66].

**Tabela 5.4:** Valores da difusibilidade térmica e condutividade térmica obtidos a partir de medidas da deflexão de feixe óptico e comparação com valores da literatura.

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor médio estimado</b>	<b>Valor inferior</b>	<b>Valor superior</b>
Difusibilidade - $\alpha$ (mm <sup>2</sup> /s)	0,45	0,427	0,472
Condutividade - k (w/m.K)	1,10	1,04	1,15
<b>Valores da literatura</b>			
Difusibilidade - $\alpha$ (mm <sup>2</sup> /s)	0,6		
Condutividade - k (w/m.K)	0,4 a 1,2		

Assim pode-se concluir que a deflexão fototérmica (OBD) – efeito de miragem - é uma técnica adequada e não destrutiva para a determinação da difusibilidade térmica de revestimentos de zirconia. A consequente determinação da sua condutividade térmica é imediata, desde que os valores da densidade e do calor específico dos revestimentos sejam conhecidos ou possam ser medidos de forma independente.

## 6. Referências

- [1] Jeanine T. DeMasi-Marcin, Dinesh K. Gupta, Surf. Coat. Tech. 68/69 (1994) 1-9.
- [2] Johner G., Schweitzer K.K., J. Vac. Sci. Technol. A3 (6) (1985) 2516-2524.
- [3] V. Teixeira, M. Andritschky, W. Fischer, H.P. Buchkremer and D. Stover, Surf. Coat. Tech. 120/121 (1999) 103-111.
- [4] A. Portinha, V. Teixeira, J. Carneiro, J. Martins, M.F. Costa, R. Vassen and D. Stover, Surf. Coat. Tech. 195 (2005) 245-251.
- [5] R.L. Jones, Journal of Thermal Spray Technology 6 (1997) 77-84.
- [6] S. Raghavan and M.J. Mayo, Surf. Coat. Tech. 160 (2002) 187-196.

- [7] A. Portinha, V. Teixeira, J. Carneiro, M.G. Beghi, C.E. Bottani, N. Franco, R. Vassen, D. Stoever and A.D. Sequeira, Surf. Coat. Tech. 188/189 (2004) 120-128.
- [8] Ion V. ION, Anibal PORTINHA, Jorge MARTINS, Vasco TEIXEIRA and Joaquim CARNEIRO, Thermal Science 13 (2009) 147-164.
- [9] D. Fournier, A. C. Boccara, A. Skumanich, N. M. Amer, J. Appl. Phys. 59 (1986) 787.
- [10] A. Portinha, V. Teixeira, J. Carneiro, M.F. Costa, N.P. Barradas and A.D. Sequeira, Surf. Coa. Tech. 188/189, (2004), 107-115.
- [11] R. Vassen, D. Stoever, Functional Gradient Materials and Surface Layers Prepared by fine Particles Technology, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 2001, p. 199.
- [12] Noemi´ R. Rebollo, Olga Fabrichnaya, Carlos G. Levi, Z. Met.Kd. 94 (3) (2003) 163.
- [13] J.R. Nicholls, K.J. Lawson, A. Johnstone, D.S. Rickerby, Surf. Coat. Tech. 151/152 (2002) 383.
- [14] M.P. Borom, C.A. Johnson and L.A. Peluso, Surf. Coat. Tech. 86/87 (1996) 116-126.
- [15] S.Y. Park, J.H. Kim, M.C. Kim, H.S. Song and C.G. Park, Surf. Coat. Tech. 190 (2005) 357-365.
- [16] I. Gurrappa, Journal of Materials Science Letters 17 (1998) 1267-1269.
- [17] Pi-Chuen Tsai, Jiing-Herng Lee and Chi-Lung Chang, Surf. Coat. Tech. 202(4-7) (2007) 719-724.
- [18] Basil R. Marple, Joel Voyer, Christian Moreau and Douglas R. Nagy, Materials at High Temperatures 17(3) (2000) 397-412.
- [19] M.R. Khajavi and M.H. Shariat, Engineering Failure Analysis 11 (2004) 589-597.
- [20] N. Eliaz, G. Shemesh and R.M. Latanision, Engineering Failure Analysis 9 (2002) 31-43.
- [21] C. Batista, A. Portinha, R.M. Ribeiro, V. Teixeira, M.F. Costa and C.R. Oliveira, Surf. Coat. Tech. 200 (2006) 2929-2937.
- [22] C. Batista, A. Portinha, R.M. Ribeiro, V. Teixeira, M.F. Costa and C.R. Oliveira, Applied Surface Science 247 (2005) 313-319.
- [23] P.C. Tsai and C.S. Hsu, Surf. Coat. Tech. 183 (2004) 29-34.
- [24] H.L. Tsai and P.C. Tsai, Surf. Coat. Tech. 71 (1995) 53-59.
- [25] G. Antou, G. Montavon, F. Hlawka, A. Cornet, C. Coddet and F. Machi, Surf. Coat. Tech. 172 (2003) 279-290.

- [26] S. Ahmaniemi, P. Vuoristo and T. Mantyla, *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* 366 (2004) 175-182.
- [27] S. Ahmaniemi, M. Vippola, P. Vuoristo, T. Mantyla, F. Cernuschi and L. Lutterotti, *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 2247-2258.
- [28] J. Lawrence and L. Li, *Surf. Coat. Tech.* 162 (2003) 93-100.
- [29] K.C. Chang, W.J. Wei and C. Chen, *Surf. Coat. Tech.* 102 (1998) 197-204.
- [30] L. Bradley, L. Li and F.H. Stott, *Applied Surface Science* 139 (1999) 233-239.
- [31] Z. Zhou, N. Eguchi, H. Shirasawa and A. Ohmori, *Journal of Thermal Spray Technology* 8 (1999) 405-413.
- [32] L. Bradley, L. Li and F.H. Stott, *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* 278 (2000) 204-212.
- [33] S.O. Chwa and A. Ohmori, *Surf. Coat. Tech.* 153 (2002) 304-312.
- [34] J.F. Li, L. Li and F.H. Stott, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 47 (2004) 1159-1174.
- [35] W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler, G. L. Abbot, *J. Appl. Physics* 32 (1961) 1679.
- [36] J. G. Parker, *Appl. Opt.* 12 (1973) 2974.
- [37] A. Rosencwaig and A Gersho, *Science* 190 (1975) 556.
- [38] A. Rosencwaig and A Gersho, *J. Appl. Phys.* 47 (1976) 64.
- [39] P. Nordal and S. O. Kanstad, *Physica Scripta* 20 (1979) 659.
- [40] Boccara A. C., D. Fournier and J. Badoz, *Appl. Phys. Lett.*, 37 (1980) 130.
- [41] W. B. Jackson, N. M. Amer, A. C. Boccara and D. Fournier, *Appl. Optics* 20 (1981)1333.
- [42] F Macedo, “*A deflexão fototérmica e a sua aplicação à caracterização térmica de sólidos*”, tese de doutoramento, Universidade do Minho, 2001.
- [43] A. Salazar, A. Sanchez-Lavega, and J. Fernández, *J. Appl. Phys.* 65 (1989) 4152.
- [44] P. Scardi, M. Leoni and L. Bertamini, *Thin Solid Films* 278 (1996) 96-103.
- [45] Gao P, Meng LJ, Dos Santos MP, Teixeira V, Andritschky M., *Appl. Surf. Sci.* 173 (2001) 84.
- [46] Teixeira V, Andritschky M., *High-temp.–High-press.* 25 (1993) 213.
- [47] Ji Z, Haynes JA, Ferber MK, Rigsbee JM. *Surf. Coat. Tech.* 135 (2001) 109.

- [48] Guinebretiere R, Soulestin B, Douger A., *Thin Solid Films* 319 (1998) 197.
- [49] H. G. Scott, *J. Mater. Sci.* 10 (1975) 1527.
- [50] A.N. Khan, J. Lu and H. Liao, *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* 359 (2003) 129-136.
- [51] R.A. Miller, R.G. Garlick and J.L. Smialek, *American Ceramic Society Bulletin* 62 (1983) 1355-1358.
- [52] B.R. Marple, J. Voyer, C. Moreau and D.R. Nagy, *Materials at High Temperatures* 17 (2000) 397-412.
- [53] Z. Chen, N.Q. Wu, J. Singh and S.X. Mao, *Thin Solid Films* 443 (2003) 46-52.
- [54] G.A. Kolta, I.F. Hewaidy and N.S. Felix, *Thermochimica Acta* 4 (1972) 151.
- [55] N. Wu, Z. Chen and S.X. Mao, *Journal of the American Ceramic Society* 88 (2005) 675-682.
- [56] A.S. Khanna and S.K. Jha, *Transactions of the Indian Institute of Metals* 51 (1998) 279-290.
- [57] M.F. Trubelja, D.M. Nissley, N.S. Bornstein and J.T.D. Marcin. in *Advanced Turbine Systems Annual Program Review*, FETC Publications 1997.
- [58] Abbas Afrasiabi, Mohsen Saremi, Akira Kobayashi, *Materials Science and Engineering: A* 478(1-2) (2008) 264-269.
- [59] Gosipathala Sreedhar, MD. Masroor Alam and V.S. Rajá, *Surf. Coat. Tech.* 204 (2009) 291-299.
- [60] J. Zhang and V. Desai, *Surf. Coat. Tech.* 190 (2005) 90-97.
- [61] H. J. Rätzer-Scheibe, U. Schulz, *Surf. Coat. Tech.* 201 (2007) 7880-7888.
- [62] R. E. Taylor, *Materials Science and Engineering A Vol.* 245 (1998) 160-167.
- [63] Hengbei Zhao, Fengling Yu, Ted D. Bennett, Haydn N.G. Wadley, *Acta Materialia* 54 (2006) 5195-5207.
- [64] K. W. Schlichting, N. P. Padture, P. G. Klemens, *J. Mat. Sci.* 36 (2001) 3003-3010.
- [65] Stéphane Orain, Ives Scudeller, Thierry Brousse, *Int. J. Therm. Sci.* 39 (2000) 537-543.
- [66] D. D. Hass, A. J. Slifka and H. N. g. Wadley, *Acta Mater* 49 (2001) 973-983.

## CAPITULO VI

# SIMULAÇÃO NUMÉRICA DO EFEITO DOS REVESTIMENTOS DE BARREIRA TÉRMICA E ANÁLISE TERMODINÂMICA DE PLANTA DE TURBINA A GÁS

### 1. Introdução

De acordo com a equação de Carnot ( $\eta = 1 - (T_{min} - T_{max})$ ), existem duas formas de aumentar o rendimento térmico de um ciclo de uma turbina a gás: diminuindo a temperatura mínima ( $T_{min}$ ) ao aumentando a temperatura máxima ( $T_{max}$ ). A primeira é limitada pela temperatura ambiente ( $T_0$ ). Um aumento exagerado de  $T_{max}$  pode reduzir a resistência termo-mecânica dos materiais base das pás da turbina (ligas de alta temperatura). Estas ligas de alta temperatura como o nome indica trabalham a alta temperatura, mas têm um limite máximo que é necessário respeitar pelo que para se poder operar a temperaturas mais elevadas é necessário recorrer a formas de protecção destas ligas que passam por revestimentos de barreira térmica e protecção contra a corrosão e oxidação a alta temperatura e ou promover o arrefecimento interno destes componentes recorrendo a ar comprimido ou sistemas mais complexos com vapor de água e ou uma combinação dos dois [1]. Quando se usam sistemas de arrefecimento, podem-se atingir temperaturas superiores de combustão que compensam as reduções provocadas pelo arrefecimento a ar ou outro.

A zirconia ( $ZrO_2$ ) parcialmente estabilizada com 7-8 wt%  $Y_2O_3$  é o material mais utilizado como revestimento de barreira térmica (TBC) devido ao conjunto de excelentes propriedades que possui: baixa condutividade térmica, elevada resistência mecânica, um coeficiente de expansão térmica próximo do material metálico de base, boa resistência à erosão e desgaste e resistência ao choque térmico.

Os TBC's promovem o desempenho a altas temperaturas das turbinas a gás e motores diesel [2-4], pois permitem maiores temperaturas de entrada dos gases de combustão para as mesmas taxas de arrefecimento ou mesmo permitem a simplificação e redução dos sistemas de arrefecimento [3, 5]. Também com o aumento das temperaturas dos gases

quentes, alguns benefícios em termos de emissões gasosas são conseguidos como é o caso de alguns hidrocarbonetos não queimados e do CO. Contudo, as emissões de NO<sub>x</sub> tendem a aumentar com o aumento da temperatura de chama [6]. Hoje em dia devido a exigências ambientais a redução de emissões gasosas é de extrema relevância e requer cada vez mais meios e atenção por parte da comunidade científica. O aumento da temperatura de operação permite uma redução do consumo específico de combustível, embora possa também aumentar a emissão de NO<sub>x</sub>. As emissões de NO<sub>x</sub> podem ser reduzidas através de um controlo das temperaturas de chama (fazendo a combustão em estágios, ou injectar água e vapor de água na chama), através da melhoria do projecto e construção das câmaras de combustão ou ainda introduzindo reacções catalíticas.

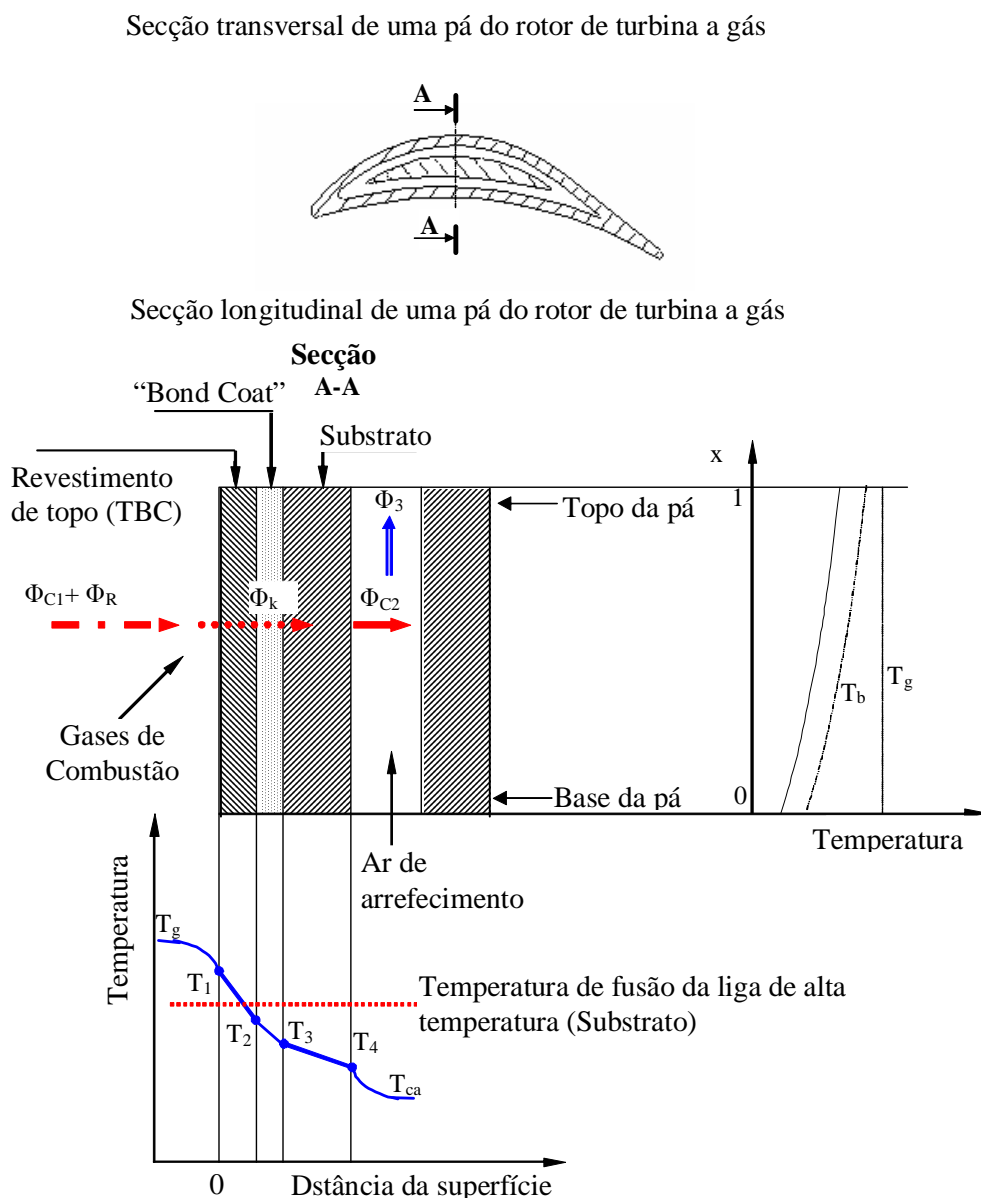
Em aplicações de barreira térmica, a contribuição mais importante em termos de transferência de calor é a transferência de calor por convecção. Devido a esta situação a condutividade térmica dos revestimentos de barreira térmica é uma propriedade muito importante para se calcular o fluxo de calor e o gradiente térmico os componentes revestidos [7]. Ambas, a radiação e a convecção, são as formas para transmitir e remover o calor das pás das turbinas revestidas a partir dos caudais de gases quentes resultantes da combustão e do ar de arrefecimento, embora a radiação tenha uma contribuição bastante pequena quando comparada com a convecção.

Com o objectivo de se estimar o efeito da condutividade térmica e espessura dos revestimentos de barreira térmica, consideramos para este estudo revestimentos de barreira térmica depositados por projecção plasma atmosférico ZrO<sub>2</sub> - 8 wt% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com condutividades térmicas (k) a variar entre 0.5 e 1.2 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> e espessuras de 300 a 500 μm. A condutividade térmica deste tipo de revestimento é muito influenciada pelo grau de porosidade presente [8].

## **2. Transferência de calor em pás de turbinas a gás**

Com base na figura 6.1, desenvolveu-se um modelo de transferência de calor unidimensional de forma a poder-se estimar a evolução da temperatura ao longo da parede de uma pá do rotor de uma turbina a gás, tendo em conta que esta está revestida com um revestimento de barreira térmica (TBC) multicamada, composto por um revestimento metálico intermédio (“bond coat”) à base de NiCrCoYAl e um revestimento de cerâmico de topo de ZrO<sub>2</sub>-8%wt Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A figura 6.1 representa quer a secção transversal quer a secção longitudinal da pá de turbina considerada bem como os fluxos de calor que passam através das paredes da pá. Exemplifica-se também, como exemplo, a evolução do perfil da temperatura ao longo da parede transversal da pá da turbina considerando a estrutura de multicamada composta pelo material base (substrato) da pá (liga de alta temperatura à base de Ni – INCONEL 738LC) e a evolução da temperatura desde a base ao topo da pá, ponto onde a temperatura deverá ser mais elevada, daí termos considerado para a análise a secção da pá no seu topo dado ser o ponto mais crítico. Considerou-se como sistema de arrefecimento um circuito aberto para passagem de ar comprimido.



**Figura 6.1.** Modelo unidimensional de transferência de calor numa pá de turbina e perfil térmico (distribuição de temperatura) na secção e ao longo do corpo da pá.

Tendo em conta as condições de um estado estacionário, a taxa de transferência de calor através das paredes das pás deve estar em condições de equilíbrio com a taxa de transferência de calor removida, de acordo com a seguinte equação:

$$\Phi_{C1} + \Phi_R = \Phi_K = \Phi_{C2}, \text{ kW} \quad (6.1)$$

onde,  $\Phi_{C1}$  é a taxa de transferência de calor de convecção transmitido a partir dos gases de combustão;  $\Phi_{R1}$  é a taxa de transferência de calor de radiação transmitido a partir dos gases de combustão;  $\Phi_K$  é a taxa de transferência de calor transmitido por condução através da parede da pá da turbina;  $\Phi_{C2}$  é a taxa de transferência de calor removido por convecção pelo ar de arrefecimento.

Devido à baixa condutividade térmica do material da pá da turbina, o fluxo de calor ao longo do corpo longitudinal da pá não foi incluído no modelo. Também não se incluiu o fluxo de calor de radiação do substrato para a o ar de arrefecimento dado o volume de ar de arrefecimento ser pequeno e desta forma não ter grande capacidade de remoção de calor por radiação.

Para a transferência de calor por convecção sob condições de extrema turbulência considerou-se a seguinte equação [9, 10]:

$$\Phi_{C1} = 0.02 \frac{k_g}{d_{h1}^{0.2}} \left( \frac{\dot{m}_g}{S_{L1} \mu_g} \right)^{0.8} (T_g - T_1) A_g \quad (6.2)$$

$$\Phi_{C2} = 0.02 \frac{k_c}{d_{h2}^{0.2}} \left( \frac{\dot{m}_c}{S_{L2} \mu_c} \right)^{0.8} (T_4 - T_c) A_c \quad (6.3)$$

em que,  $k_g$ ,  $k_c$  são as condutividades térmicas dos gases de combustão e do ar de arrefecimento respectivamente, kW/(m·K);  $\dot{m}_g$ ,  $\dot{m}_c$  o caudal mássico dos gases de combustão e caudal mássico do ar de arrefecimento, kg/s;  $S_{L1}$ ,  $S_{L2}$  a área considerada por onde passam os fluxos de calor dos gases de combustão e do ar de arrefecimento respectivamente, m<sup>2</sup>;  $\mu_g$ ,  $\mu_c$  a viscosidade dinâmica dos gases de combustão e do ar de arrefecimento, kg/(m·s);  $T_g$ ,  $T_c$  a temperatura dos gases de combustão à entrada da turbina e do ar de arrefecimento, K;  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ,  $T_4$  as temperaturas nas interfaces entre os diversos materiais e entre os gases considerados, K;  $A_g$ ,  $A_c$  as superfícies de transferência de calor, m<sup>2</sup> e  $d_{h1}$ ,  $d_{h2}$  os diâmetros hidráulicos considerados para os gases de combustão e para o ar de arrefecimento, m, em que:

$$d_h = 4 \times \frac{\text{área da secção por onde passam os fluxos de gases}}{\text{perímetro das secções molhadas pelos gases}} \quad (6.4)$$



A taxa de transferência de calor por radiação de um gás “nonluminous” é definida como:

$$\Phi_R = 0.5\sigma(1 + \varepsilon_w) \times (\varepsilon_g T_g^4 - \alpha_g T_1^4) A_g, \text{ kW} \quad (6.5)$$

onde,  $\sigma$  é a constante de Stephan-Boltzmann ( $=5.67 \cdot 10^{-11} \text{ kW}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$ );  $\varepsilon_w$  a emissividade do material da parede e  $\varepsilon_g$  a emissividade do gás que é dada por:

$$\varepsilon_g = 1 - \exp \left[ -290p \left( \frac{1}{AF} \cdot l_b \right)^{0.5} T_g^{-1.5} \right] \quad (6.6)$$

onde  $p$  é a pressão do gás, kPa;  $AFR$  a relação ar-combustível (em massa);  $\alpha_g$  a absorção do gás;  $l_b$  o comprimento da viga, m ( $l_b = 3.6 \times \frac{\text{volume}}{\text{area superficial}}$ ).

Arthur H. Lefebvre et. al [9] demonstrou a seguinte relação:

$$\frac{\alpha_g}{\varepsilon_g} = \left( \frac{T_g}{T_1} \right)^{1.5} \quad (6.7)$$

Substituindo (6.6) em (6.2) obtém-se:

$$\Phi_R = 0.5\sigma\varepsilon_g T_g^{1.5} (1 + \varepsilon_w) (T_g^{2.5} - T_1^{2.5}) A_g, \text{ kW} \quad (6.8)$$

A taxa de transferência de calor por condução através da parede da pá da turbina vem como:

$$\Phi_K = \frac{T_1 - T_2}{\frac{\delta_1}{k_1}} = \frac{T_2 - T_3}{\frac{\delta_2}{k_2}} = \frac{T_3 - T_4}{\frac{\delta_3}{k_3}} = \frac{T_1 - T_4}{\frac{\delta_1}{k_1} + \frac{\delta_2}{k_2} + \frac{\delta_3}{k_3}}, \text{ kW} \quad (6.9)$$

onde,  $\delta_1$ ,  $\delta_2$ ,  $\delta_3$  são as espessuras do revestimento de topo (TBC), revestimento metálico intermédio “bond coat” e do substrato (parede da pá), m;  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  as condutividades térmicas do revestimento de topo (TBC), revestimento metálico intermédio “bond coat” e do substrato (parede da pá), kW/(m·K).

Calculando a equação (6.1) obtém-se a distribuição de temperaturas (perfil térmico) na parede da pá da turbina na sua base considerando uma dada temperatura dos gases de combustão e um dado caudal mássico de ar de arrefecimento.

Para o caudal de ar de arrefecimento tem-se:

$$\dot{m}_c c_{p,c} \frac{dT_c}{dx} = \Phi_{C2} = \Phi_K = \Phi_{C1} + \Phi_R, \text{ kW} \quad (6.10)$$

onde,  $\dot{m}_c$  é o caudal mássico de ar de arrefecimento de uma pá, kg/s;  $c_{p,c}$  o calor específico médio do ar, kJ/(kg·K) e  $(dT_c / dx)$  a variação da temperatura do ar de arrefecimento ao longo do comprimento da pá.

Utilizando estas equações é possível determinar-se a temperatura do ar de arrefecimento das pás à saída destas, ou seja no topo das pás:

$$T_{ct} = T_g - (T_g - T_{cr})e^{-M} \quad (6.11)$$

onde,  $T_{cr}$  é  $T_c$  na base da pá da turbina;  $T_{ct}$  é  $T_c$  no topo da pá da turbina; e  $M = \frac{h_g}{\dot{m}_c c_{p,c} (1+P)}$ ;

$$P = \frac{h_g A_g}{h_c A_c}; \quad h_g = 0.02 \frac{k_g}{d_{h1}^{0.2}} \left( \frac{\dot{m}_g}{S_{L1} \mu_g} \right)^{0.8}; \quad h_c = 0.02 \frac{k_c}{d_{h2}^{0.2}} \left( \frac{\dot{m}_c}{S_{L2} \mu_c} \right)^{0.8}, \quad [9,10],$$

onde  $h_g$  é o coeficiente de transferência de calor por convecção dos gases de combustão para a parede da pá da turbina e  $h_c$  é coeficiente de transferência de calor por convecção da parede da pá da turbina para o ar de arrefecimento.

Com este novo valor para a temperatura do ar de arrefecimento na saída das pás da turbina, a distribuição de temperaturas ao longo da secção da parede da pá pode agora ser calculada no seu ponto mais crítico, ou seja no topo da pá. A tabela 6.1 mostra os valores dos diversos parâmetros usados na simulação efectuada.

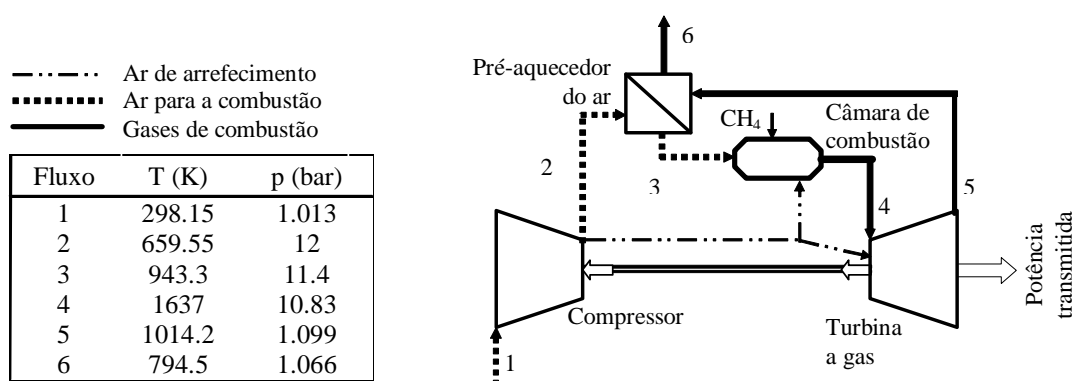
**Tabela 6.1.** Valores e constantes usados nas simulações de transferência de calor efectuadas.

Parâmetro	Valor
Comprimento da pá, m	0.0845
Largura da pá, m	0.04
Passo das pás (distância entre duas pás)	0.02
Espessura do revestimento de topo (TBC) ( $\delta_1$ ), m	$300 \times 10^{-6}$ a $500 \times 10^{-6}$
Espessura do revestimento metálico intermédio "Bond Coat" ( $\delta_2$ ), m	$150 \times 10^{-6}$
Espessura da parede da pá (substrato) ( $\delta_3$ ), m	0.001
Espessura do canal para o ar de arrefecimento, m	0.001
Condutividade térmica do revestimento de topo (TBC) ( $k_1$ ), kW/(m·K)	$0.5 \times 10^{-3}$ a $1.2 \times 10^{-3}$
Condutividade térmica do revestimento metálico intermédio "Bond Coat" ( $k_2$ ) a 900K, kW/(m·K)	$1 \times 10^{-2}$
Condutividade térmica da parede da pá (substrato) ( $k_3$ ) a 800K, kW/(m·K)	$15.57 \times 10^{-3}$
Condutividade térmica dos gases de combustão ( $k_g$ ) a 1300 K, kW/(m·K)	$0.157 \times 10^{-3}$
Emissividade do revestimento de topo (TBC) ( $\epsilon_w$ )	0.7
Viscosidade dinâmica dos gases de combustão a 1200K ( $\mu_g$ ), kg/(m·s);	$7.05 \times 10^{-5}$
Viscosidade dinâmica do ar ( $\mu_c$ ) a 600K, kg/(m·s)	$3.03 \times 10^{-5}$
Pressão do gas (p), kPa	700
Número de pás por estágio	69
Percentagem do ar de arrefecimento (%)	1 a 2
Temperatura dos gases de combustão à entrada das pás da turbina (K)	1300 a 2000

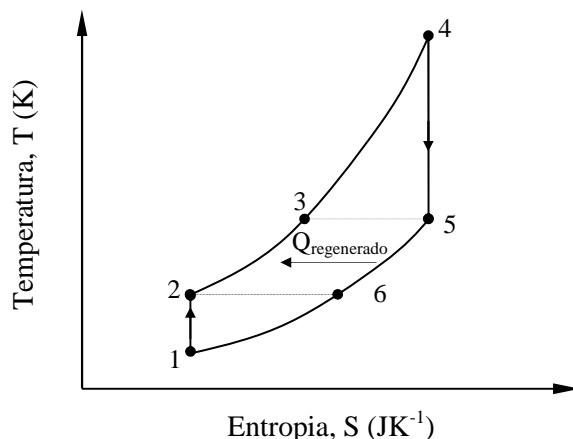
### 3. Análise termodinâmica

As turbinas a gás são desde algumas décadas utilizadas em motores de aviões, mas num passado mais recente têm vindo a ganhar um campo de aplicação crescente na produção de energia com uma implementação de ciclos simples ou para se obterem maiores rendimentos com implementações de ciclos combinados de turbinas a gás e a vapor aproveitando assim os gases quentes que saem das turbinas a gás para a geração de vapor e desta forma com ganhos económicos significativos quer pelo aumento de rendimento quer pelos ganhos em termos de redução de combustíveis.

Com o objectivo de uma análise energética e exergética de uma turbina a gás considerou-se um sistema com regeneração de gases como se mostra na figura 6.2. Este sistema opera segundo o Ciclo de Joule-Brayton. O ciclo de Joule-Brayton esquematizado na figura 6.3 opera segundo os seguintes processos: compressão isentrópica do ar atmosférico à temperatura e pressão atmosféricas (1-2); pré-aquecimento isobárico do ar (2-3); combustão isobárica (3-4); expansão isentrópica dos gases de combustão na turbina (4-5) e arrefecimento isobárico dos gases expandidos (5-6). O processo (6-1) é fictício. Nesta análise as propriedades ( $c_{p,a}$ ,  $\gamma_a$ ,  $c_{p,g}$ ,  $\gamma_g$ ) dos diversos fluidos foram consideradas dependentes da temperatura.



**Figura 6.2:** Esquema de uma instalação de turbina a gás com regeneração de calor.



**Figura 6.3:** Ciclo de Joule-Brayton.

### 3.1. Análise energética

Considerando o esquema da figura 6.2 e o seu ciclo de operação como mostra a figura 6.3 a potência do compressor do ar ( $\dot{W}_{AC}$ ), a potência da turbina a gás ( $\dot{W}_{GT}$ ), a potência produzida pela instalação ( $\dot{W}_{net}$ ) e o rendimento térmico (rendimento segundo a primeira lei termodinâmica) ( $\eta_T$ ) são dadas pelas equações seguintes [11-13]:

$$\dot{W}_{AC} = \dot{m}_a \cdot (1 + \beta) \cdot [c_{p,a}(T_2) \cdot T_2 - c_{p,a}(T_1) \cdot T_1], \text{ kW} \quad (6.12)$$

$$\text{onde, } T_2 = T_1 \left\{ 1 + \frac{1}{\eta_{AC}} \left[ \frac{p_2}{p_1} \right]^{\frac{\gamma_a - 1}{\gamma_a}} - 1 \right\} \quad (6.13)$$

e onde  $\gamma_a$  é a relação entre capacidades caloríficas específicas do ar,  $\gamma_a = c_{p,a} / (c_{p,a} - R_a)$ ;  $R_a$  a constante dos gases para o ar, kJ/(kg·K) (tabela 6.3);  $\eta_{AC}$  o rendimento isentrópico do compressor de ar (= 0.8468);  $\dot{m}_a$  o caudal mássico de ar utilizado na combustão, kg/s;  $\beta$  a fracção de ar usado para o arrefecimento da câmara de combustão, pás do rotor, pás do estátor e disco da turbina (= 13-15%). O ar de arrefecimento necessário para um designado estágio da turbina para operar a 1500K deverá estar distribuído como se segue: 1.6% para a câmara de combustão, 2.5% para as pás do estátor, 1.9% para as pás do rotor e 0.5% para o disco do rotor [13] e  $c_{p,a}(T)$  é a capacidade calorífica específica do ar, kJ/(kg·K).

A capacidade calorífica específica foi calculada para os diferentes gases em função da temperatura (variou-se a temperatura entre 273 e 1800 K) como se mostra na tabela 6.2 [12].

Considerando o balanço mássico na câmara de combustão obtém-se:

$$\dot{m}_g = \dot{m}_a + \dot{m}_f \quad (6.14)$$

O balanço energético para esta secção da instalação vem como:

$$\dot{m}_a \cdot c_{p,a}(T_3) \cdot T_3 + \eta_{CC} \cdot \dot{m}_f \cdot LHV = \dot{m}_g \cdot c_{p,g}(T_4) \cdot T_4 \quad (6.15)$$

onde,  $p_4 = p_3(1 - \Delta p)$ , ( $\Delta p = 0.05$ );  $\eta_{CC}$  é o rendimento da câmara de combustão (=0.98), [11];  $\dot{m}_g$  o caudal mássico de gases de combustão “flue gas”, kg/s;  $\dot{m}_f$  o caudal mássico de combustível “fuel”, kg/s;  $LHV$  o Poder Calorífico Inferior do gás natural tido como metano equivalente (=50 MJ/kg);  $AFR$  a relação ar-combustível (=  $m_a/m_f$ ) e  $c_{p,g}(T)$  a capacidade calorífica específica dos gases de combustão, kJ/(kg·K).

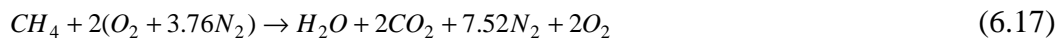
**Tabela 6.2:** Calores específicos de gás ideal para vários gases.

$c_p(T) = A_0 + B_0T + C_0T^2 + D_0T^3$					
Substância	Fórmula química	Constantes			
		A <sub>0</sub>	B <sub>0</sub>	C <sub>0</sub>	D <sub>0</sub>
Ar	-	0.97034	$0.6789 \times 10^{-4}$	$1.657 \times 10^{-7}$	$-6.786 \times 10^{-11}$
Azoto	N <sub>2</sub>	1.0316	$-0.5608 \times 10^{-4}$	$2.884 \times 10^{-7}$	$-1.0256 \times 10^{-10}$
Oxigénio	O <sub>2</sub>	0.7962	$4.75 \times 10^{-4}$	$-2.235 \times 10^{-7}$	$4.1 \times 10^{-11}$
Vapor de água	H <sub>2</sub> O	1.789	$0.106 \times 10^{-4}$	$5.856 \times 10^{-7}$	$1.995 \times 10^{-10}$
Dióxido de carbono	CO <sub>2</sub>	0.505	$1.359 \times 10^{-3}$	$-7.955 \times 10^{-7}$	$-1.697 \times 10^{-10}$

A capacidade calorífica específica da mistura gasosa é calculada como uma função da temperatura:

$$c_{p,g}(T) = \frac{1}{m_g} [c_{p,CO_2}(T) \cdot m_{CO_2} + c_{p,O_2}(T) \cdot m_{O_2} + c_{p,H_2O}(T) \cdot m_{H_2O} + c_{p,N_2}(T) \cdot m_{N_2}] \quad (6.16)$$

O metano queima, com excesso de ar e sem dissociação, de acordo com a seguinte equação,



Os vários valores podem ser calculados a partir da tabela 6.3:

Assim, o balanço energético do pré-aquecedor vem como a equação 6.18 indica:

$$\dot{m}_a [c_{p,a}(T_3) \cdot T_3 - c_{p,a}(T_2) \cdot T_2] = \dot{m}_{g1} [c_{p,g}(T_5) \cdot T_5 - c_{p,g}(T_6) \cdot T_6] \quad (6.18)$$

onde,  $\varepsilon_{AP}$  é a eficácia do pré-aquecedor do ar:  $\varepsilon_{AP} = \frac{T_3 - T_2}{T_5 - T_2}$ , ( $\varepsilon_{AP} = 0.8$ ) [11];

$\dot{m}_{g1} = \dot{m}_g + \beta \cdot \dot{m}_a$ ;  $p_3 = p_2(1 - \Delta p_{a,APH})$ ,  $\Delta p_{a,APH} = 0.05$  (queda de pressão no circuito de ar) [11] e  $p_6 = p_5(1 - \Delta p_{g,APH})$ ,  $\Delta p_{g,APH} = 0.03$  (queda de pressão no circuito do gás de combustão) [11].

**Tabela 6.3:** Tabela para cálculo das massas de gases, números de moles e fracção molar.

Massa de gás	Número de moles	Fracção molar
$m_{CO_2} = 2.75m_f$	$n_{CO_2} = \frac{m_{CO_2}}{M_{CO_2}}$	$x_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}}{n_g}$
$m_{O_2} = m_f (0.21 \cdot AFR - 4)$	$n_{O_2} = \frac{m_{O_2}}{M_{O_2}}$	$x_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_g}$
$m_{N_2} = 0.79 \cdot m_f AFR$	$n_{N_2} = \frac{m_{N_2}}{M_{N_2}}$	$x_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_g}$
$m_{H_2O} = 2.25m_f$	$n_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}}$	$x_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{n_g}$
Massa total do gás de combustão	Número total de moles do gás de combustão	Fracção molar total do gás de combustão
$m_g = m_{CO_2} + m_{O_2} + m_{N_2} + m_{H_2O}$	$n_g = n_{CO_2} + n_{O_2} + n_{N_2} + n_{H_2O}$	$x_{CO_2} + x_{O_2} + x_{N_2} + x_{H_2O} = 1$

A potência da turbina a gás pode ser calculada a partir da equação 6.19 como se mostra seguidamente:

$$\dot{W}_{GT} = \dot{m}_g \left[ c_{p,g}(T_4) \cdot T_4 - c_{p,g}(T_5) \cdot T_5 \right], \text{ kW} \quad (6.19)$$

(o ar de arrefecimento não se expande na turbina), onde:

$$T_5 = T_4 \left\{ 1 - \eta_{GT} \left[ 1 - \left( \frac{p_4}{p_5} \right)^{\frac{1-\gamma_g}{\gamma_g}} \right] \right\} \quad (6.20)$$

e onde  $\gamma_g$  é a relação entre capacidades caloríficas específicas dos gases de combustão,  $\gamma_g = c_{p,g} / (c_{p,g} - R_g)$ ;  $\eta_{GT}$  é o rendimento isentrópico da turbina a gás (= 0.8468) [11];

$R_g = \sum_k \frac{m_k}{m_g} R_k$ ;  $k = CO_2, N_2, O_2, H_2O$ ;  $R_k$  é a constante do gás do elemento k, kJ/(kg·K) e  $n_k$ ,

$x_k$  são o número de moles e fracção molar respectivamente do elemento k considerado.

Tendo em conta as equações anteriores está-se em condições de se apresentar e desenvolver as equações que permitirão determinar a potência útil gerada pelo sistema apresentado nas figuras 6.2 e 6.3.

$$\dot{W}_{net} = \dot{W}_{GT} - \dot{W}_{AC}, \text{ kW} \quad (6.21)$$

O rendimento segundo a primeira lei ou também considerado rendimento térmico (razão entre o trabalho útil realizado e a totalidade de calor fornecido) da instalação da turbina a gás considerada vem como:

$$\eta_I = \frac{\dot{W}_{net,out}}{\dot{Q}_{in}} = \frac{\dot{W}_{net}}{\dot{m}_f LHV} = \frac{\dot{W}_{GT} - \dot{W}_{AC}}{\dot{m}_f LHV} \quad (6.22)$$

$$\eta_I = \frac{(AFR + 1)B_I}{LHV} \left[ c_{p4} - c_{p5} - \eta_{GT} \cdot c_{p5} \left( 1 - r_e^{\frac{1-\gamma_g}{\gamma_g}} \right) \right] - \frac{AFR(1 + \beta)T_I}{LHV} \left[ c_{p2} + \frac{c_{p2}}{\eta_{AC}} \left( r_c^{\frac{\gamma_a-1}{\gamma_a}} - 1 \right) - c_{p1} \right] \quad (6.22.1)$$

### 3.2. Análise exergética

A exergia é um conceito termodinâmico que quantifica o máximo trabalho útil que se consegue extrair quando um sistema é considerado reversível em equilíbrio (térmico, mecânico e químico) com as condições ambientais ( $T_0=298.15$  K,  $p_0=1.013$  bar) standard.

A análise exergética [14] apresentada pelas equações e descrição que se segue foi implementada com o objectivo de estimar o rendimento da instalação considerada segundo a segunda lei da termodinâmica.

O balanço exergético para o compressor do ar vem como:

$$\dot{m}_1 e_{a1} + \dot{W}_{AC} - \dot{m}_2 e_{a2} = \dot{I}_{AC} \quad (6.23)$$

onde,  $e_{ai}$  é a exergia específica para os caudais (correntes) de ar, kJ/kg ( $i=1, 2, 3$ ):

$$e_{ai} = c_{p,a}(T_i) \cdot T_i - c_{p,a}(T_0) \cdot T_0 - c_{p,a}(T_a^{av}) \cdot T_0 \cdot \ln \frac{T_i}{T_0} + R_a T_0 \ln \frac{p_i}{p_0} \quad (6.24)$$

onde,  $T_a^{av} = \frac{T_i + T_0}{2}$  (temperatura média do ar);  $\dot{I}_{AC}$  é a taxa de irreversibilidade do processo de compressão do ar (destruição de exergia devido à acumulação, descarga e fricção do fluido), kW.

O balanço exergético para a câmara de combustão vem como:

$$\dot{m}_3 e_{a3} + \dot{m}_f e_f - \dot{m}_4 e_{g4} = \dot{I}_{CC} \quad (6.25)$$

onde  $e_f$  é a exergia específica para o combustível:  $e_f=51\ 850$  kJ/kg [11];  $e_{gj}$  a exergia específica para os caudais dos gases de combustão, kJ/kg ( $j=4, 5, 6$ ):

$$e_{gj} = c_{p,g}(T_j) \cdot T_j - c_{p,g}(T_0) \cdot T_0 - c_{p,g}(T_g^{av}) \cdot T_0 \ln \frac{T_j}{T_0} + R_g T_0 \ln \frac{p_j}{p_0} + \frac{1}{m_g} \left( \sum_k n_k \varepsilon_k^0 + 8.314 T_0 \sum_k n_k \ln x_k \right) \quad (6.26)$$

onde  $\varepsilon_k^0$  é a exergia molar química standard, kJ/kmol (tabela 6.4) [14];  $\dot{I}_{CC}$  é a taxa de irreversibilidade do processo de reacção química (devido à fricção, mistura e processos de transferência de calor que acompanham todo o processo de combustão), kW.

**Tabela 6.4:** Exergia molar química standard para os diversos gases considerados.

Substância	Fórmula Química	Constante do gas, R kJ/(kg·K)	Massa Molar, M kg/kmol	Exergia molar química standard, $\varepsilon^0$ kJ/kmol
Ar	-	0.2868	28.97	0
Azoto	N <sub>2</sub>	0.2968	28.013	720
Oxigénio	O <sub>2</sub>	0.2598	31.999	3970
Vapor de água	H <sub>2</sub> O	0.4615	18.015	11710
Dióxido de carbono	CO <sub>2</sub>	0.1889	44.01	20140

O balanço exergético para o pré-aquecedor do ar vem como:

$$\dot{m}_2 e_{a2} + \dot{m}_5 e_{g5} - \dot{m}_3 e_{a3} - \dot{m}_6 e_{g6} = \dot{I}_{AP} \quad (6.27)$$

onde,  $\dot{I}_{AP}$  é a taxa de irreversibilidade do processo de transferência de calor (devido à transferência de calor através da diferença de temperatura entre os fluidos de trabalho e também devido à queda de pressão dos gases expandidos), kW.

O balanço exergético para a turbina a gás é:

$$\dot{m}_4 e_{g4} - \dot{W}_{net} - \dot{W}_{AC} - \dot{m}_5 e_{g5} = \dot{I}_{GT} \quad (6.28)$$

onde  $\dot{I}_{GT}$  é a taxa de irreversibilidade do processo de expansão dos gases de combustão, kW.

O rendimento exergético (a taxa de exergia recuperada ou a exergia produzida a partir da exergia fornecida ou exergia do combustível) da instalação da turbina a gás apresentada nas figuras 6.2 e 6.3 é dada por:

$$\eta_{exe} = \frac{\dot{W}_{net}}{\dot{m}_f \cdot e_f} = \frac{\dot{W}_{GT} - \dot{W}_{AC}}{\dot{m}_f \cdot e_f} \quad (6.29)$$

$$\eta_{exe} = \frac{(AFR + 1)B_1}{e_f} \left[ c_{p4} - c_{p5} - \eta_{GT} \cdot c_{p5} \left( 1 - r_e \frac{1-\gamma_g}{\gamma_g} \right) \right] - \frac{AFR(I + \beta)T_1}{e_f} \left[ c_{p2} + \frac{c_{p2}}{\eta_{AC}} \left( r_c \frac{\gamma_a-1}{\gamma_a} - 1 \right) - c_{p1} \right] \quad (6.29.1)$$

Somando as equações (6.23 e 6.28) obtém-se o trabalho útil destruído pela irreversibilidade termodinâmica:



$$\underbrace{\dot{m}_f e_f - \dot{m}_6 e_{g6}}_{(\dot{W}_{net})_{rev}} - \dot{W}_{net} = \dot{W}_{lost} = \sum_l \dot{i}; l = AC, CC, AP, GT. \quad (6.30)$$

A equação (6.29) permite calcular o rendimento segundo a segunda lei da termodinâmica (razão entre o trabalho útil produzido e o máximo trabalho útil que a instalação pode produzir (condição reversível)) da instalação de turbina a gás considerada [1]:

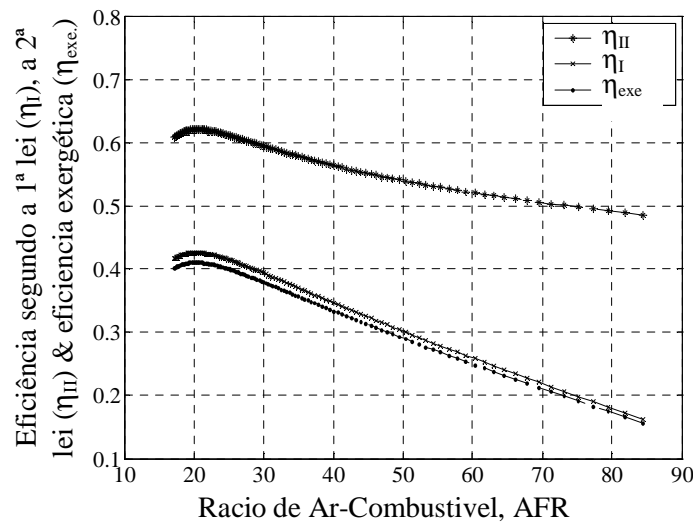
$$\eta_{II} = \frac{\dot{W}_{net}}{(\dot{W}_{net})_{rev}} = 1 - \frac{\sum_l \dot{i}}{(\dot{W}_{net})_{rev}} \quad (6.31)$$

$$\eta_{II} = \frac{(AFR + I)B_1}{e_f + e_{g6} [I + (1 + \beta)AFR]} \left[ c_{p4} - c_{p5} - \eta_{GT} \cdot c_{p5} \left( 1 - r_e \frac{1 - \gamma_g}{\gamma_g} \right) \right] - \frac{AFR(1 + \beta)T_1}{e_f + e_{g6} [I + (1 + \beta)AFR]} \left[ c_{p2} + \frac{c_{p2}}{\eta_{AC}} \left( r_c \frac{\gamma_a - 1}{\gamma_a} - 1 \right) - c_{p1} \right] \quad (6.31.1)$$

onde,  $B_1 = \frac{AFR \cdot T_1 \cdot B_2 \cdot c_{p3} (1 - \varepsilon_{AP}) + \eta_{CC} LHV}{(1 + AFR)c_{p4} - AFR \cdot \varepsilon_{AP} \cdot B_3 \cdot c_{p3}}$ ;  $B_2 = 1 + \frac{I}{\eta_{AC}} \left( r_c \frac{\gamma_a - 1}{\gamma_a} - 1 \right)$ ;

$B_3 = 1 - \eta_{GT} \left( 1 - r_e \frac{1 - \gamma_g}{\gamma_g} \right)$  e  $c_{pi}$  é a capacidade calorífica específica do fluido de trabalho a

pressão constante correspondendo ao *i*ésimo estágio do ciclo.



**Figura 6.4:** Rendimento térmico ou segundo a primeira lei ( $\eta_I$ ), Rendimento segundo a segunda lei ( $\eta_{II}$ ) e rendimento exergético ( $\eta_{exe}$ ) função da relação ar-combustível (AFR).

Como se pode deduzir das equações (6.22.1), (6.29.1) e (6.31.1), o rendimento segundo a primeira lei, o rendimento exergetico e o rendimento segundo a segunda lei dependem da relação ar-combustível  $AFR$ , da razão (taxa) de compressão  $\left(r_c = \frac{p_2}{p_1}\right)$ , da razão (taxa) de expansão  $\left(r_e = \frac{p_4}{p_5}\right)$ , das relações entre as capacidades caloríficas específicas ( $\gamma_a, \gamma_g$ ), rendimento isentrópico do compressor de ar ( $\eta_{AC}$ ), do rendimento isentrópico da turbina a gás ( $\eta_{GT}$ ), do rendimento da câmara de combustão ( $\eta_{CC}$ ), da eficácia do pré-aquecedor de ar ( $\varepsilon_{AP}$ ) e do tipo de combustível ( $LHV, e_f$ ).

A figura 6.4 mostra a variação do rendimento (para os três rendimentos referidos) em função da relação ar-combustível. Como seria expectável, observa-se um crescimento inicial para depois se observar uma subsequente redução de todos os rendimentos, com um aumento da relação ar-combustível.

### 3.3. Análise das emissões de $NO_x$ e de $CO$

Actualmente as preocupações ambientais relativamente ao efeito nocivo da combustão de combustíveis, gasosos ou não, fazem parte do nosso quotidiano, daí que cada vez mais se requeira que a combustão de combustíveis fósseis seja a mais limpa possível.

Na estimativa efectuada das emissões gasosas considerou-se que a câmara de combustão é seca e de baixa emissão de  $NO_x$ . Neste tipo de câmara de combustão as emissões gasosas apenas podem ser reduzidas através de um controlo da temperatura de chama, usando para isso uma combustão em estágios.

As emissões são estimadas usando as seguintes correlações semi-analíticas [15]:

$$NO_x = \frac{15 \cdot 10^{13.75} \cdot \tau^{0.5} \cdot e^{\frac{-71100}{T_{pz}}}}{p_3^{0.05} \left(\frac{\Delta p_{a,APH}}{p_3}\right)^{0.5}}, \text{ g/kg}_{\text{combustível}} \quad (6.32)$$

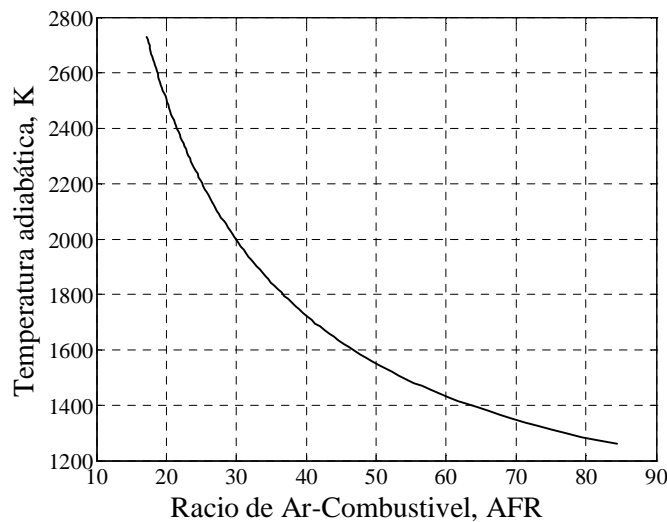
$$CO = \frac{0.018 \cdot e^{\frac{7800}{T_{pz}}}}{p_3^2 \cdot \tau \left(\frac{\Delta p_{a,APH}}{p_3}\right)^{0.5}}, \text{ g/kg}_{\text{combustível}} \quad (6.33)$$

onde,  $T_{pz}$  é a temperatura adiabática na zona primária da câmara de combustão e é calculada usando a equação 6.34:

$$T_{pz} = A \left( \frac{I}{AFR} \right)^\alpha \left( \frac{p_3}{p_0} \right)^x \left( \frac{T_3}{T_0} \right)^y \Psi^z e^{\beta(\sigma+\lambda)^2} \quad (6.34)$$

onde  $p_3$  é a pressão de combustão, kPa;  $p_0 = 101.300$  kPa;  $\psi$  é o rácio atómico de  $H/C$  (para o metano  $\psi=4$ );  $x, y, z$  são funções quadráticas de  $\frac{1}{AF}$  [6];  $A, \alpha, \beta, \lambda$  são constantes [6] e  $\tau$  é o tempo de estadia dentro da câmara de combustão ( $\tau=0.002$  s) [15].

A figura 6.5 demonstra o resultado da equação 6.34, onde se pode observar o comportamento assintótico da evolução da temperatura.



**Figura 6.5:** Evolução da temperatura adiabática de chama na zona primária da câmara de combustão ( $T_{pz}$ ) função da relação ar-combustível (AFR).

## 4. Resultados da simulação

### 4.1. Efeito da aplicação de TBC's na distribuição de temperatura ao longo das paredes das pás das turbinas a gás

O modelo numérico desenvolvido no âmbito deste estudo tem por objectivo estudar e demonstrar a transferência de calor no primeiro estágio de pás e permite obter o perfil térmico através das paredes das pás da turbina, ou seja, permite o cálculo da temperatura na superfície exterior, isto é na interface entre o revestimento de topo de barreira térmica (TBC) e os gases de combustão saídos da câmara de combustão ( $T_1$ ), nas diferentes interfaces entre os diferentes tipos de revestimento e entre estes e o material base das pás

(substrato) ( $T_2$ ,  $T_3$ ) e na superfície interna do substrato ( $T_4$ ), que é arrefecido por um caudal de ar comprimido. O modelo tem ainda em consideração o aumento da temperatura do ar de arrefecimento entre a base e topo das pás sendo este considerado a zona mais crítica da pá onde incide grande parte da nossa análise. Apenas o primeiro estágio de pás é considerado por este estar adjacente à saída da câmara de combustão, onde os gases têm a temperatura mais elevada.

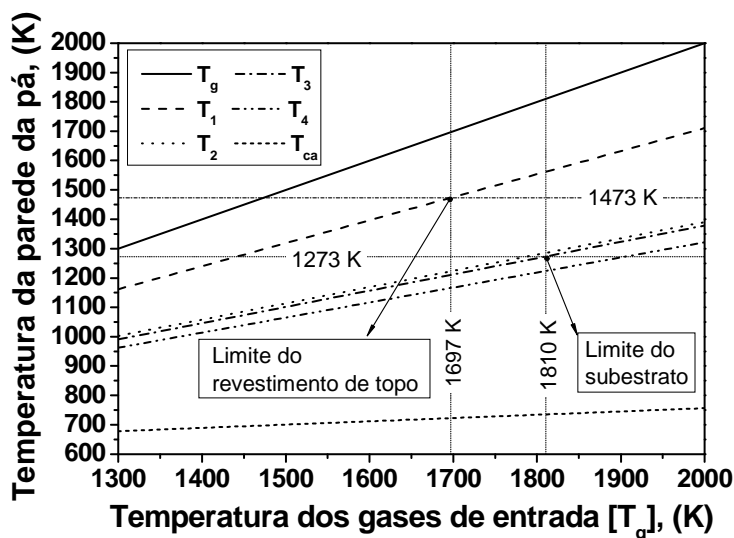
Esta análise foi efectuada considerando uma gama de temperaturas dos gases de combustão na entrada do primeiro estágio de pás da turbina ( $T_g$ ) que varia entre 1300 e 2000 K para uma temperatura constante do ar de arrefecimento ( $T_{ca}$ ) de 600 K na base das pás.

Dois limites em termos de temperaturas operativas foram tidos em conta nesta análise:

- i) Considerou-se como temperatura máxima a temperatura de 1200 °C (1473 K) para a superfície exterior do revestimento de topo (zirconia parcialmente estabilizada -  $ZrO_2$  - 8 wt%  $Y_2O_3$ ). Esta condição foi introduzida porque acima desta temperatura torna-se mais evidente o efeito de sinterização do revestimento de topo e também porque acima desta mesma temperatura a fase tetragonal não transformável da zirconia tende a transformar-se na fase tetragonal. Seguidamente, com a ciclagem térmica ou seja durante os períodos de arrefecimento esta fase tetragonal transforma-se para monoclinica causando todos os efeitos nefastos descritos no capítulo I.
- ii) Foi também considerada como temperatura máxima admissível para o material estrutural (substrato - Inconel 738LC) das pás a temperatura de 1000 °C (1273 K), de maneira a garantir a sua resistência e estabilidade termo-mecânica.

A influência da condutividade térmica ( $k$ ) e espessura ( $\delta$ ) dos revestimentos de topo à base de zirconia bem como a percentagem de caudal mássico de ar utilizado no arrefecimento foi estudada de forma a verificar qual a sua influência no perfil térmico ao longo da parede das pás e na temperatura máxima registada para os gases de combustão na entrada da turbina, tendo em consideração os limites atrás estabelecidos. Utilizou-se uma gama alargada de valores para a condutividade térmica do revestimento de topo que variam entre 0.5 e 1.2 W/(m·K) embora na maioria dos casos reais os valores da condutividade térmica para os revestimentos de zirconia parcialmente estabilizada com ítria depositados por projecção plasma atmosférico variem entre 0.8 e 1 W/(m·K) função do grau de porosidade obtido. No que concerne à espessura dos revestimentos de topo consideraram-se três espessuras ( $\delta$ ) diferentes, 300, 400 e 500  $\mu$ m. Tipicamente neste tipo de aplicação

utilizam-se revestimentos com cerca de 300  $\mu\text{m}$  de espessura sendo que o uso destes acima dos 500  $\mu\text{m}$  de espessura podem provocar desprendimento “spall” precoce devido à sua baixa adesão e efeito de tensões residuais térmicas. No que diz respeito aos valores de ar de arrefecimento, consideram-se três valores (1, 1.5 e 2%) para a taxa de caudal mássico de ar de arrefecimento nas pás da turbina.



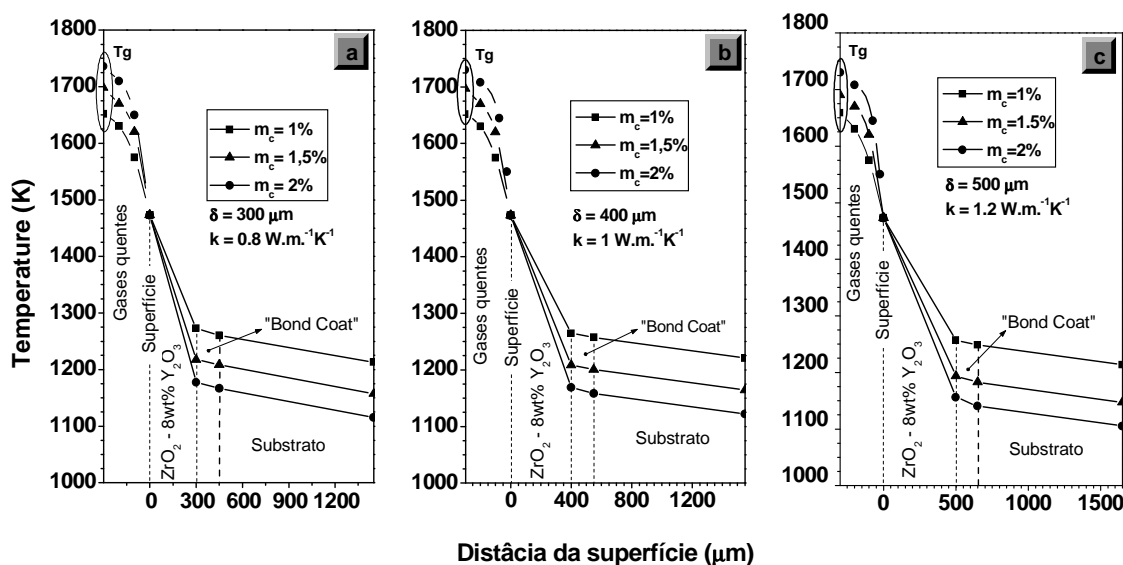
**Figura 6.6:** Distribuição de temperaturas ao longo da parede de uma pá de turbina no seu topo em função da temperatura dos gases de entrada no primeiro estágio de pás da turbina.

A figura 6.6 mostra um exemplo dos resultados do modelo desenvolvido no topo de uma pá de turbina do sistema considerado, onde se verifica a zona crítica pois a temperatura dos gases da combustão é a mesma em qualquer ponto da entrada no estágio das pás mas a temperatura do ar de arrefecimento no interior das pás aumenta da base para o topo devido à remoção de calor tornando-se menos efectivo o arrefecimento no topo. Como se depreende da análise da figura 6.6, esta mostra a temperatura expectável nos diferentes pontos considerados ao longo da parede das pás em função da temperatura dos gases resultantes da combustão dos combustíveis, à entrada do primeiro estágio de pás.

As figuras 6.7 a 6.10 mostram a influência dos vários parâmetros analisados no perfil térmico das paredes das pás da turbina tendo em conta os limites atrás definidos.

A figura 6.7 mostra os resultados da diferença de temperaturas provocada pela aplicação dos revestimentos de barreira térmica ao longo da parede de uma pá de turbina. Nesta análise como em outras que se seguem tenta-se demonstrar três situações distintas envolvendo a gama de propriedades e parâmetros em estudo, assim mostram-se a situação menos e a mais favoráveis, bem como a situação intermédia. Na figura 6.7 apresentam-se resultados para as diferentes espessuras do revestimento de topo considerando três

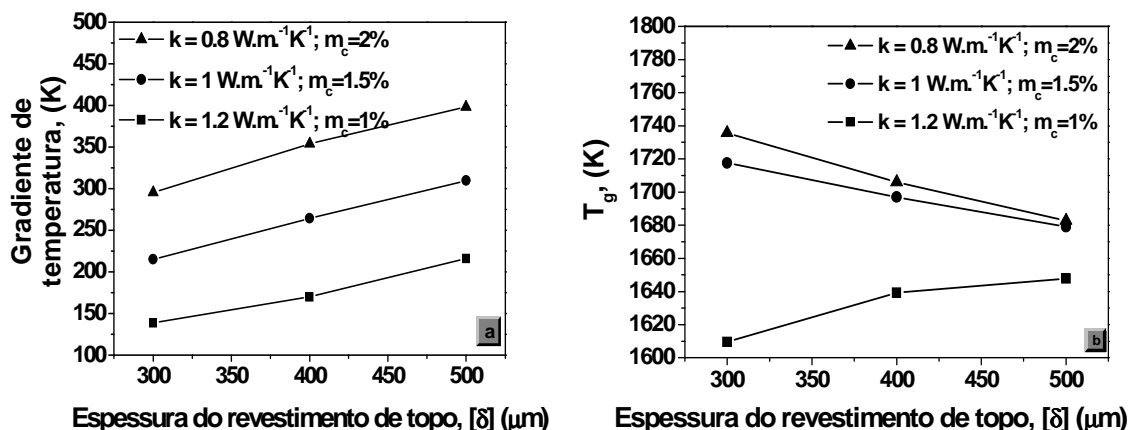
condutividades térmicas de forma a simular as situações atrás apresentadas, onde se demonstra a influência do caudal mássico do ar de arrefecimento das pás considerando como limite a temperatura admissível para o revestimento de topo que é de 1200 °C (1473 K). Verifica-se um aumento nos gradientes térmicos provocados com um aumento da quantidade de ar de arrefecimento, pois desta forma uma maior quantidade de calor é removida.



**Figura 6.7:** Perfil térmico ao longo das paredes das pás da turbina para as três espessuras ( $\delta$ ) do revestimento de  $\text{ZrO}_2\text{-8wt\% Y}_2\text{O}_3$  de topo, considerando diferentes condutividades térmicas ( $k$ ) onde se demonstra o efeito de diferentes caudais mássicos de ar de arrefecimento das pás da turbina ( $m_c$ ).

Verifica-se também um aumento dos gradientes térmicos com um aumento da espessura do revestimento de topo, mesmo para condutividades térmicas superiores deste. Considerando a temperatura superficial do revestimento de topo dentro dos limites pré-estabelecidos, verifica-se um aumento da temperatura (de 1652 K para 1736 K) dos gases resultantes da combustão ( $T_g$ ) junto às pás da turbina para um aumento de 1% da  $m_c$  nas condições simuladas em 6.7a. Se considerarmos as condições de 6.7b e 6.7c os efeitos são similares.

A figura 6.8a mostra a variação da redução de temperatura no revestimento de topo de  $\text{ZrO}_2\text{-8wt\% Y}_2\text{O}_3$  em função da espessura do revestimento tendo em conta diferentes propriedades de condutividade térmica e diferentes caudais mássicos de ar de arrefecimento das pás ( $m_c$ ).



**Figura 6.8:** a) Gradiente térmico obtido no revestimento de topo ( $\text{ZrO}_2\text{-8wt\% Y}_2\text{O}_3$ ) e b) temperatura dos gases de combustão imediatamente antes de tocarem as pás da turbina ( $T_g$ ) em função da espessura do revestimento de topo ( $\delta$ ), considerando diferentes condutividades térmicas deste ( $k$ ) e diferentes caudais mássicos de ar de arrefecimento utilizados no arrefecimento das pás ( $m_c$ ).

Para as mesmas condições de  $k$  e  $m_c$  verifica-se um aumento no gradiente térmico obtido de cerca de 78 K para um aumento da espessura do revestimento de topo de 300  $\mu\text{m}$  para 500  $\mu\text{m}$ . Este aumento deve-se essencialmente a uma maior capacidade isolante por parte de um revestimento mais espesso com as características destes (baixa condutividade térmica e uma percentagem significativa de porosidade na sua microestrutura).

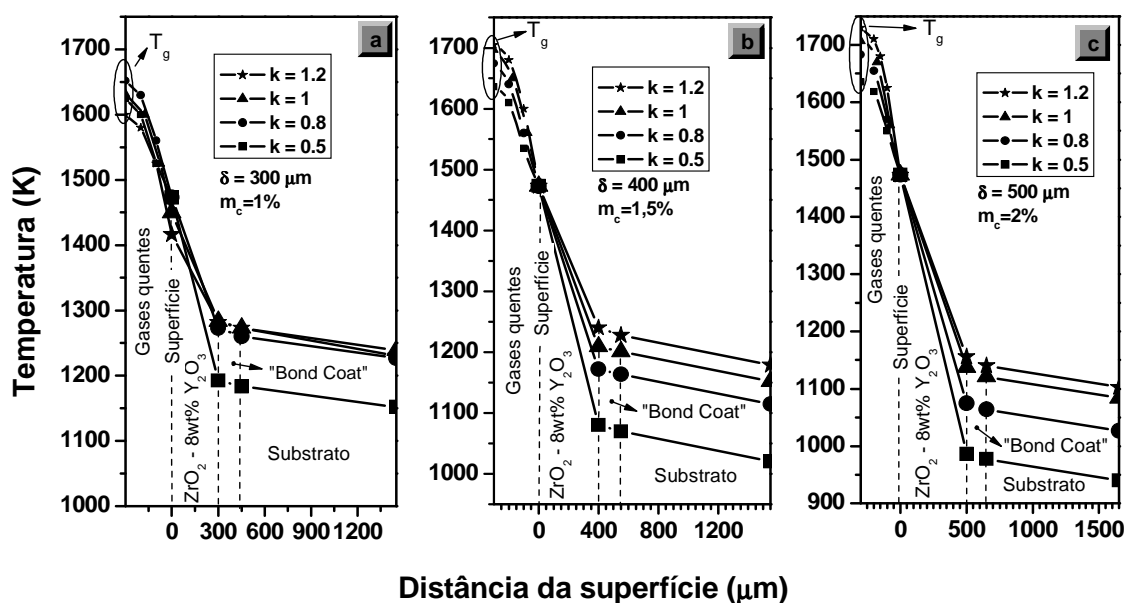
O modelo foi testado de maneira a representar três pares de valores para a  $k$  e a  $m_c$ , com o objectivo de mostrar a melhor, média e pior situação para cada espessura do revestimento de topo considerada. Com um aumento da condutividade térmica e redução do caudal mássico de ar de arrefecimento utilizado no arrefecimento das pás verifica-se uma redução significativa no gradiente de temperaturas obtido entre a superfície do revestimento de topo e a temperatura na sua interface com o revestimento metálico intermédio de protecção “bond coat” ( $T_1\text{-}T_2$ ).

Analisando a figura 6.8b, pode-se observar um decréscimo da temperatura dos gases de combustão imediatamente antes de tocarem as pás da turbina ( $T_g$ ) com o aumento da espessura do revestimento de topo para as condições de condutividade térmica mais baixa e intermédia consideradas e para os maiores caudais mássicos de ar de arrefecimento utilizado no arrefecimento das pás. Não obstante, para  $k=1.2$  e  $m_c = 1\%$  o efeito na temperatura  $T_g$  é o inverso pois a remoção de calor é menos eficaz.

Considerando os pares de condições de  $k$  e  $m_c$  que promovem um decréscimo da temperatura de  $T_g$  verifica-se ainda pelos dados fornecidos pelo modelo que são obtidas

também temperaturas inferiores na zona metálica da pá o que contribui para uma resistência termo-mecânica superior destas. Por outro lado esta redução de temperatura dos gases quentes de entrada promove um ligeiro decréscimo no rendimento da instalação, pelo que uma solução de compromisso deverá ser considerada.

Na figura 6.9 está representado o perfil térmico ao longo das paredes das pás do primeiro estágio da turbina onde se evidencia o efeito da condutividade térmica do revestimento de  $ZrO_2 - 8 \text{ wt\% } Y_2O_3$  de topo, considerando três pares de  $\delta$  e  $m_c$ , de modo a verificar-se o efeito máximo e mínimo.



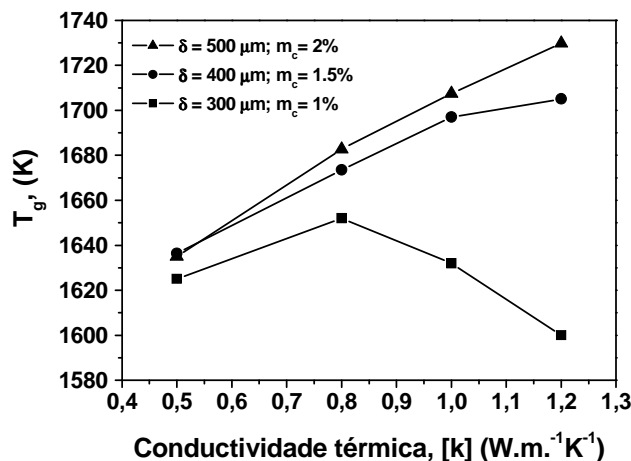
**Figura 6.9:** Perfil térmico ao longo das paredes das pás da turbina para as três espessuras do revestimento de topo ( $\delta$ ) ( $ZrO_2-8\text{wt\% } Y_2O_3$ ), considerando diferentes caudais mássicos de ar de arrefecimento das pás da turbina ( $m_c$ ), onde se demonstra o efeito das diferentes condutividades térmicas ( $k$ ) consideradas no modelo apresentado.

Os valores da condutividade térmica considerados estão dentro do intervalo  $k=0.5$  a  $1.2 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ . O aumento da condutividade térmica provoca uma redução na capacidade protectora (efeito de barreira térmica) destes revestimentos com um conseqüente aumento da temperatura nas partes metálicas para uma mesma taxa de arrefecimento. Tal aumento promoverá um decréscimo da vida útil das pás, pois assim a fadiga térmica será mais pronunciada e também os problemas de oxidação e corrosão serão agravados.

Como se pode ver pelos valores representados na figura 6.10, um aumento da condutividade térmica do revestimento de zirconia provoca um aumento da temperatura dos gases resultantes da combustão imediatamente antes de tocarem as pás da turbina ( $T_g$ ) tendo em conta o limite considerado para a temperatura que o revestimento de ( $ZrO_2-8\text{wt\%}$



$Y_2O_3$ ) suporta (1473 K). Contudo, para a espessura mais baixa e o menor caudal mássico do ar de arrefecimento das pás a partir de determinado valor da condutividade térmica  $T_g$  sofre uma redução devido à baixa capacidade de remoção de calor.



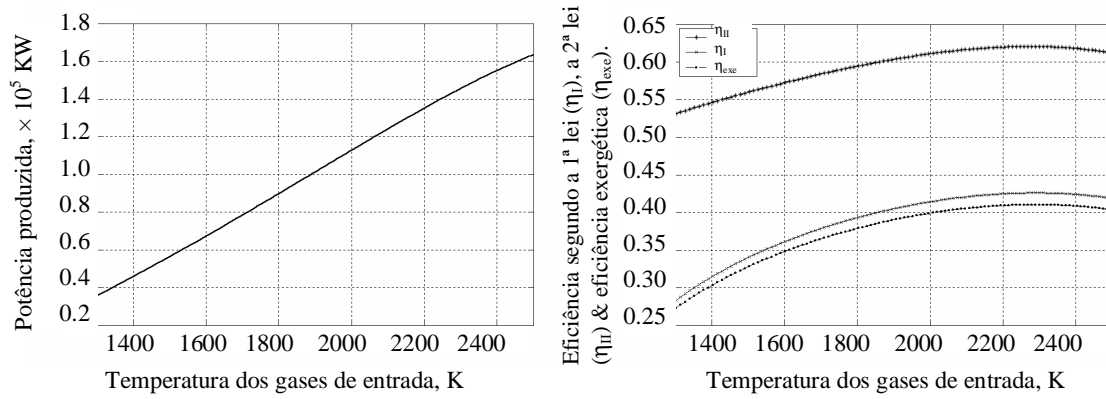
**Figura 6.10:** Variação da temperatura dos gases resultantes da combustão imediatamente antes de tocarem as pás da turbina ( $T_g$ ) em função da condutividade térmica ( $k$ ) do revestimento de ( $ZrO_2$ -8wt%  $Y_2O_3$ ) para três pares diferentes da espessura do revestimento e do caudal mássico de ar de arrefecimento das pás da turbina.

Os valores mais comuns para as espessuras dos revestimentos de barreira térmica (TBC) depositados por projecção plasma atmosférico em pás de turbinas a gás são de cerca de 300  $\mu m$  e a sua condutividade térmica típica é de 0.8 W/(m.K). Não obstante, a sinterização destes revestimentos devido à operação a alta temperatura promove uma redução da porosidade e aumento da condutividade térmica, reduzindo assim as suas capacidades de barreira térmica.

## 4.2. Resultados termodinâmicos

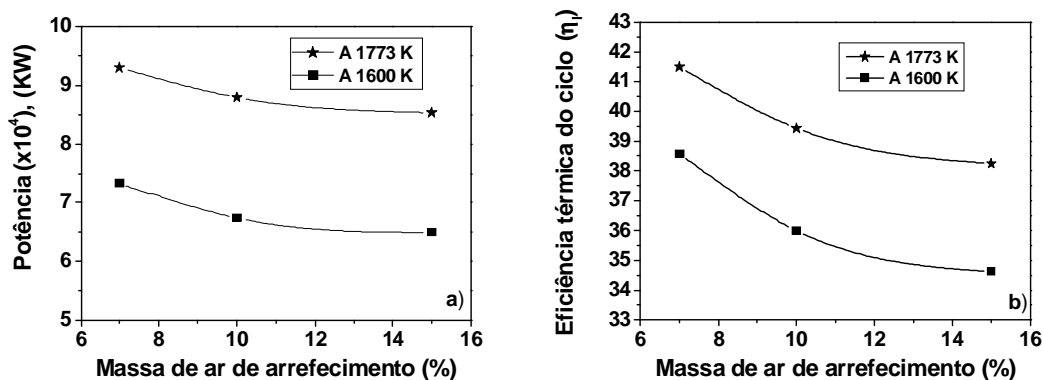
Como mostra a equação (6.15), a temperatura dos gases de combustão à entrada da turbina (saída da câmara de combustão) pode ser aumentada ( $T_4$  da figura 6.2) de duas formas, aumentando o caudal mássico de combustível ( $\dot{m}_f$ ) ou diminuindo o caudal mássico de ar ( $\dot{m}_a$ ), logo reduzindo a relação ar-combustível ( $AFR$ ).

Nesta análise, optou-se pelo aumento da temperatura recorrendo ao primeiro método obtendo-se um aumento da temperatura dos gases de combustão variando o caudal mássico do combustível entre 1.627 e 8 kg/s. A temperatura máxima obtida para os gases de combustão ocorre para uma combustão estequiométrica e depende do poder calorífico inferior (LHV) do combustível.



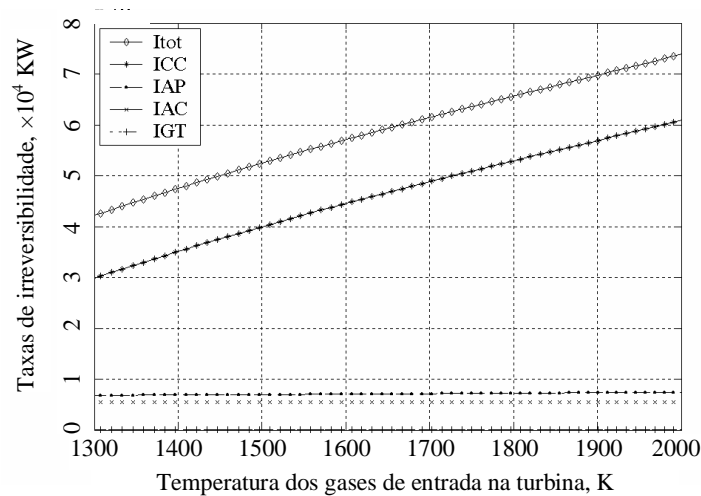
**Figura 6.11:** Variação da: a) potência útil produzida ( $\dot{W}_{net}$ ); b) Rendimento térmico ( $\eta_I$ ), rendimento segundo a segunda lei ( $\eta_{II}$ ) e rendimento exergético ( $\eta_{exe}$ ) com a temperatura dos gases de combustão à entrada da turbina.

A potência útil produzida pela instalação da turbina a gás considerada aumenta com um aumento da temperatura dos gases de combustão à entrada da turbina e, como se pode ver na figura 6.11a, este aumento pode-se considerar praticamente linear. Para cada aumento de 100 K da temperatura verifica-se um aumento de cerca de 120 MW na potência. A figura 6.11b mostra a variação dos vários rendimentos estudados; rendimento térmico ( $\eta_I$ ), rendimento segundo a segunda lei ( $\eta_{II}$ ) e rendimento exergético ( $\eta_{exe}$ ) que também registam um aumento com o aumento da temperatura. Se compararmos o rendimento segundo a primeira lei com o rendimento exergético verificamos que têm uma evolução semelhante, por outro lado o rendimento segundo a segunda lei tem um crescimento menos acentuado com o aumento da temperatura dos gases de combustão na entrada da turbina mas apresenta valores significativamente superiores.



**Figura 6.12:** Variação da: a) potência útil produzida ( $\dot{W}_{net}$ ) e b) Rendimento térmico ( $\eta_I$ ), com a fracção de ar utilizada para o arrefecimento da instalação ( $\beta$ ) para uma temperatura dos gases de combustão à entrada da turbina mínima de 1600 K e máxima de 1773 K.

A figura 6.12, mostra que para um aumento de 173 K (de 1600 K para 1773 K) na temperatura dos gases de combustão à entrada da turbina, o rendimento térmico aumenta cerca de 3%. Verifica-se também que a  $\eta_I$  diminui de 38.6% para 34.6% a 1600K e de 41.5% para 38.2% a 1773K, com o aumento da fracção de ar de arrefecimento de 7% para 15%. A variação da potência ( $\dot{W}_{net}$ ) função da fracção de ar de arrefecimento está representada na figura 6.12a e verifica-se como para o rendimento que este decresce com o aumento da fracção de ar de arrefecimento.

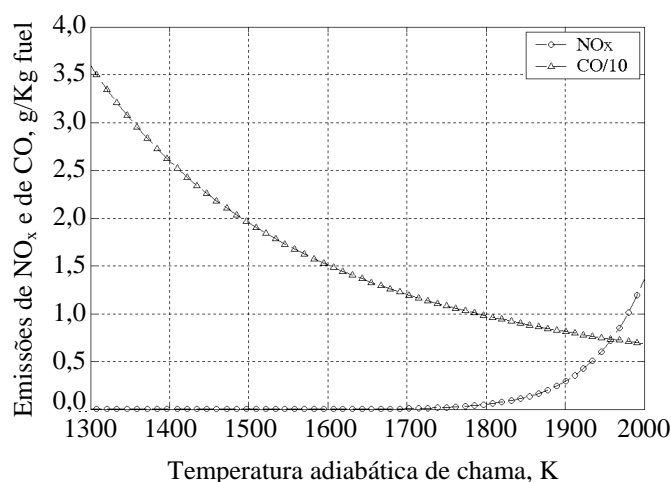


**Figura 6.13:** Variação da irreversibilidade total e das irreversibilidades de cada componente com o aumento da temperatura dos gases de combustão na entrada da turbina.

É sabido que uma análise efectuada segundo a segunda lei da termodinâmica (análise exérgica) dá mais e melhores informações sobre o que está a acontecer durante um dado processo e indica as causas das ineficiências dentro do processo. Assim, efectuou-se uma análise segundo a segunda lei para cada componente da instalação. Na figura 6.13 mostra-se a produção de irreversibilidade (destruição de exergia) para cada componente da instalação bem como a sua variação com a temperatura dos gases de combustão na entrada da turbina. A produção de irreversibilidade devido à transferência de calor ( $I_{AP}$ ), compressão do ar ( $I_{AC}$ ) e expansão dos gases de combustão ( $I_{GT}$ ) é desprezável quando comparada com a do processo de combustão ( $I_{CC}$ ). A taxa de geração de irreversibilidade na câmara de combustão aumenta de uma forma quase linear com o aumento da temperatura dos gases de combustão na entrada da turbina.

A figura 6.14 mostra a evolução das Emissões de  $NO_x$  e CO em função da temperatura adiabática de chama na zona primária da câmara de combustão. Como era

expectável, as emissões de  $\text{NO}_x$  aumentam com o aumento da temperatura de combustão, pois é sabido que quando as temperaturas de combustão aumentam as emissões de  $\text{NO}_x$  aumentam. As emissões de  $\text{NO}_x$  aumentam exponencialmente para temperaturas acima dos 1750 K. Os nossos resultados provam claramente este efeito como se pode ver dos resultados representados na figura 6.14.



**Figura 6.14:** Emissões de  $\text{NO}_x$  e CO em função da temperatura adiabática de chama na zona primária da câmara de combustão.

Na tabela 6.5 mostram-se as temperaturas dos gases de combustão à entrada das pás da turbina ( $T_g$ ), os rendimentos termodinâmicos ( $\eta_I$ ,  $\eta_{II}$  and  $\eta_{exe}$ ) e a potência útil produzida ( $\dot{W}_{net}$ ) em função do caudal mássico de ar de arrefecimento das pás das turbinas, da espessura e condutividade térmica do revestimento de barreira térmica de topo (TBC) para uma fracção de ar de arrefecimento de  $\beta=10\%$ . Estes resultados foram obtidos considerando a temperatura máxima permitida para o revestimento de topo de  $\text{ZrO}_2\text{-}8\text{ wt\% Y}_2\text{O}_3$  (1200 °C) e para o material base da pá da turbina (Inconel 738 LC) (1000 °C).

Os resultados apresentados na tabela 6.5 mostram que, para a mesma condutividade térmica do revestimento de topo e o mesmo caudal mássico de ar de arrefecimento das pás da turbina, a temperatura resultante dos gases de combustão à entrada das pás da turbina diminui para um aumento da espessura do revestimento de topo, o que implica um decréscimo na potência útil produzida e na eficiência da instalação. Contudo o aumento da espessura do revestimento de topo promove um melhor isolamento térmico das partes metálicas como se pode confirmar pelo aumento da diferença de temperaturas entre a sua

superfície e o material base da pá da turbina. Este aumento de gradiente térmico é benéfico em termos do comportamento termo-mecânico das pás das turbinas.

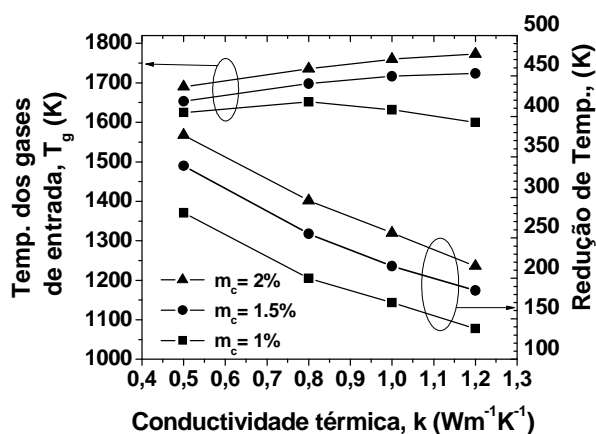
**Tabela 6.5:** Performance da instalação em função das propriedades do revestimento de topo e do caudal mássico de ar de arrefecimento utilizado no arrefecimento das pás.

Espessura $\delta$ ( $\mu\text{m}$ )		300			400			500			
		1	1.5	2	1	1.5	2	1	1.5	2	
Condutividade térmica do revestimento de topo, $k$ ( $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ )	0.5	$T_g$ (K)	<b>1625</b>	<b>1653</b>	<b>1690</b>		<b>1636</b>			<b>1635</b>	
		$\eta_{\text{exe}}$ (%)	35,17	35,8	36,53		35,42			35,4	
		$\eta_{\text{I}}$ (%)	36,56	37,17	37,82		36,79			36,77	
		$\eta_{\text{II}}$ (%)	59,79	60,45	60,82		60,01			59,97	
		$\dot{W}_{\text{net}}$ (MW)	70,6	74,0	77,7		71,5			71,2	
	0.8	$T_g$ (K)	<b>1652</b>	<b>1698</b>	<b>1736</b>		<b>1674</b>	<b>1706</b>		<b>1683</b>	
		$\eta_{\text{exe}}$ (%)	35,78	36,64	37,25		36,14	36,81		36,33	
		$\eta_{\text{I}}$ (%)	37,11	37,9	38,62		37,48	38,2		37,64	
		$\eta_{\text{II}}$ (%)	60,43	61,01	61,61		60,68	61,13		60,79	
		$\dot{W}_{\text{net}}$ (MW)	73,5	78,8	83,4		75,9	80,0		76,0	
	1.0	$T_g$ (K)	<b>1632</b>	<b>1717</b>	<b>1760</b>	<b>1650</b>	<b>1697</b>	<b>1730</b>		<b>1679</b>	<b>1707</b>
		$\eta_{\text{exe}}$ (%)	35,3	37,00	37,70	35,72	36,62	37,18		36,22	36,83
		$\eta_{\text{I}}$ (%)	36,68	38,37	39,14	37,08	37,89	38,54		37,61	38,22
		$\eta_{\text{II}}$ (%)	59,88	61,32	61,91	60,34	60,94	61,52		60,73	61,15
		$\dot{W}_{\text{net}}$ (MW)	71,2	81,1	86,5	73,3	78,8	82,7		76,7	80,0
	1.2	$T_g$ (K)	<b>1600</b>	<b>1724</b>	<b>1773</b>	<b>1639</b>	<b>1705</b>		<b>1648</b>	<b>1690</b>	<b>1730</b>
		$\eta_{\text{exe}}$ (%)	34,61	37,11	38,00	35,44	36,79		35,67	36,53	37,18
		$\eta_{\text{I}}$ (%)	36,00	38,43	39,43	36,82	38,17		36,97	37,82	38,54
		$\eta_{\text{II}}$ (%)	59,44	61,43	62,13	60,13	61,12		60,28	60,82	61,52
		$\dot{W}_{\text{net}}$ (MW)	67,3	82,1	87,9	72,0	79,8		73,0	77,9	82,7

Um aumento do caudal mássico do ar de arrefecimento das pás provoca um aumento no rendimento e na potência útil produzida pela instalação pois desta forma podem-se usar maiores temperaturas dos gases de combustão imediatamente antes das pás das turbinas devido a uma maior e mais eficaz remoção de calor. Este aumento da temperatura dos gases de combustão à entrada das pás da turbina vem acompanhado de aumento da capacidade de isolamento térmico do revestimento de topo, mais baixas temperaturas nas partes metálicas das pás com todos os benefícios daí resultantes já anteriormente apresentados. Se aumentarmos a condutividade térmica dos revestimentos de topo, promovemos um aumento na potência útil produzida e nos rendimentos do sistema devido a um aumento da temperatura dos gases de combustão à entrada da turbina.

Por outro lado, este aumento é limitado e em particular para o caudal mássico de ar de arrefecimento das pás de 1%, a temperatura dos gases de combustão à entrada da turbina apenas aumenta para  $k$  acima de 0.8 W/(m.K).

A figura 6.15 também mostra que um aumento na condutividade térmica do revestimento de topo tem um efeito na capacidade de isolamento térmico muito importante. Por exemplo para um revestimento de topo de com 300  $\mu\text{m}$  de espessura um aumento da  $k$  de 0.5 para 1.2 W/(m.K) implica um decréscimo na diferença de temperatura de 150 K, conseguida entre a superfície do revestimento de  $\text{ZrO}_2 - 8\% \text{ wt } \text{Y}_2\text{O}_3$  e o interior metálico da pá da turbina enquanto que o aumento da temperatura de entrada na turbina dos gases de combustão é apenas de 75K para um  $m_c=1.5$  e 2%.



**Figura 6.15:** Efeito da condutividade térmica do revestimento de barreira térmica na redução de temperatura na parede das pás da turbina para uma espessura do revestimento de 300  $\mu\text{m}$ .

Para as condições estudadas (fracção do caudal de ar para arrefecimento  $\beta=10\%$ ) a gama possível para as temperaturas dos gases de combustão à entrada da turbina varia entre os 1600 K e os 1773 K. Dentro desta gama de temperaturas é possível aumentar a potencia útil produzida pela instalação em 20.63 MW e o rendimento térmico em 3.4%. Contudo, é necessário fazer-se uma análise cuidada com o objectivo de seleccionar as propriedades do revestimento de topo de barreira térmica ( $k$  e  $\delta$ ) porque a mais baixa  $k$  estudada permite um maior isolamento térmico mas faz com que as temperaturas dos gases de combustão à entrada das pás da turbina sejam inferiores a outras situações. Por seu turno a aumento da espessura dos revestimentos de barreira térmica têm o mesmo efeito. Deve-se ter em conta que a redução da  $k$  e o aumento da  $\delta$  para a mesma quantidade de ar de arrefecimento das pás permite uma redução da temperatura das partes metálicas muito significativa. Este decréscimo de temperatura nas partes metálicas das pás, em nossa

opinião, poderá ser mais importante do que o decréscimo provocado no rendimento da instalação. Por exemplo, se reduzirmos a condutividade térmica  $k$  de 1.2 para 0.5 W/(m.K) provocamos uma redução de cerca de 1.4% no rendimento segundo a primeira lei da termodinâmica e um aumento da espessura  $\delta$  de 300  $\mu\text{m}$  para 500  $\mu\text{m}$  provoca uma redução do rendimento de 1%.

Também, para a mesma temperatura máxima permitida para o revestimento de topo, é possível aumentar a redução de temperatura entre a superfície do revestimento de topo e o interior metálico das pás da turbina em cerca de 150 K para um revestimento de topo com 300  $\mu\text{m}$  de espessura e cerca de 170 K para um com 500  $\mu\text{m}$ .

Para a mesma condutividade térmica  $k$  e o mesmo caudal de ar de arrefecimento das pás da turbina  $m_c$  um aumento da espessura do revestimento de topo de 300  $\mu\text{m}$  para 500  $\mu\text{m}$  provoca um aumento do gradiente térmico obtido de cerca de 100 K. Existem outros parâmetros, tais como as razões de pressão nas turbinas a gás e nos compressores que podem promover aumentos bastante mais significativos na potência útil produzida pela instalação do que o aumento da temperatura dos gases de combustão à entrada da turbina.

## 5. Conclusão

Foi efectuada uma análise termodinâmica da instalação de uma turbina a gás representada na figura 6.2 de forma a permitir avaliar as melhores condições para otimizar os rendimentos segundo a 1<sup>a</sup> e 2<sup>a</sup> leis da termodinâmica.

Para além disso, desenvolveu-se um modelo para permitir calcular as temperaturas dos gases de combustão à entrada da turbina bem como estabelecer o perfil térmico ao longo da espessura das paredes das pás do primeiro estágio de pás da turbina, considerando-se um arrefecimento do interior das pás com a passagem de um caudal de ar. Este modelo permite um estudo paramétrico de diversas condições e várias propriedades, incluindo a espessura e condutividade térmica do revestimento de topo de  $\text{ZrO}_2\text{-8\%wtY}_2\text{O}_3$  (TBC) e o caudal mássico de ar de arrefecimento das pás da turbina.

A condutividade térmica dos revestimentos de barreira térmica é uma das suas propriedades mais importantes, sobre a qual se deve ter um bom controlo pois dela depende em grande parte a protecção térmica garantida por este tipo de revestimentos.

Para a análise termodinâmica, o modelo desenvolvido representa um passo em frente relativamente a outros estudos, pois considera as variações das propriedades dos fluidos de trabalho ( $c_{p,a}$ ,  $\gamma_a$ ,  $c_{p,g}$ ,  $\gamma_g$ ) a variar com a temperatura de maneira a exemplificar de forma mais realista o funcionamento da instalação.

Esta análise mostra-nos com clareza a importância da condutividade térmica dos revestimentos de barreira térmica, pois, um decréscimo da condutividade térmica de 1.2 para 0.5 W/(m.K) aumenta significativamente o gradiente térmico entre a superfície do revestimento de topo e o interior metálico da pá da turbina, cerca de 150 K. Obriga também a um decréscimo na temperatura dos gases de combustão à entrada da turbina o que provoca uma redução das performances termodinâmicas. Contudo, o ganho obtido em termos de gradiente térmico na pá da turbina é mais importante do que as perdas em termos de desempenho termodinâmico da instalação (cerca de 1.4% no rendimento térmica). Um efeito semelhante é obtido quando se aumenta a espessura dos revestimentos, embora se tenha que ter outros cuidados devido à sua estabilidade coesiva quando ultrapassamos determinados valores, principalmente em partes com movimento como é aqui o caso das pás do rotor de uma turbina. Verificamos também que aumentando o caudal mássico de ar de arrefecimento das pás aumentamos o gradiente térmico nas paredes das pás e também o desempenho termodinâmico da instalação.

Como era esperado, um aumento da temperatura adiabática de chama e por conseguinte da temperatura dos gases de combustão à entrada da turbina provoca um aumento das emissões de  $\text{NO}_x$  (principalmente acima dos 1750K) e uma redução das emissões de CO.

Por fim, com este modelo, é possível estimar a capacidade de isolamento térmico de um revestimento de barreira térmica aplicado sobre as partes metálicas das pás de uma turbina e a sua perda de rendimento devido ao aumento da sua condutividade térmica em operação que ocorre devido ao processo de sinterização a que estão sujeitos. Pode também utilizar-se para o desenvolvimento de outros materiais estáveis a altas temperaturas com propriedades de barreira térmica. Por exemplo, simulando revestimentos com condutividades térmicas superiores ou inferiores, e ou estáveis a mais altas temperaturas é possível estimar os gradientes térmicos que provocam e as temperaturas de operação a que permitem trabalhar para além dos efeitos nos desempenhos termodinâmicos das instalações de turbinas a gás.



## 6. REFERÊNCIAS

- [1] Bejan A., *Advanced Engineering Thermodynamics*, Second Edition, John Wiley & Sons, New York, 1997.
- [2] Teixeira V., Andritschky M., Fischer W., Buchkremer H. P., Stöver D., *Surf. Coat. Tech.* 120-121 (1999) 103-111.
- [3] Jeanine T. DeMasi-Marcin, Dinesh K. Gupta, *Surf. Coat. Tech.* 68/69 (1994) 1-9.
- [4] Johner G., Schweitzer K.K., *J. Vac. Sci. Technol.* A3 (6) (1985) 2516-2524.
- [5] Cernuschi F., Bianchi P., Leoni M. and Scardi, P., *J. Therm. Spray Tech.* 8 (1) (1999) 102-109.
- [6] Risk N.K., Mongia H.C., *Journal of Engineering for Gas Turbine and Power* 115(3) (1993) 612-619.
- [7] Robert Siegel Charles M. Spuckler, *Materials Science and Engineering A* A245 (1998) 150-159.
- [8] Elena Campagnoli, Giuseppe Ruscica, *High Temperatures – high Pressures* V.31 (1999) 321-329.
- [9] Arthur H. Lefebvre, *Gas turbine combustion*, Second Edition, Taylor & Francis, 1998.
- [10] Bejan A., *Heat Transfer*, John Wiley & Sons, New York, 1993.
- [11] Valero A., Lozano, M.A., Serra L., Tsatsaronis G., Pisa J.; Frangopoulos Ch.; Von Spakovsky M. R., *Energy* 19(3) (1994) 279-286.
- [12] Yunus A.Ç; Michael A. Boles, *Thermodynamics: an engineering approach*, Third Edition, McGraw-Hill, 1998.
- [13] Cohen H., Rogers G.F.C., Saravanamuttoo H.I.H., *Gas turbine theory*, 4-th Edition, Longman Group Limited, 1998.
- [14] Kotas T.J., *The exergy method of thermal plant analysis*, Butterworths, Academic Press, London, 1985.
- [15] Lazzaretto A., Toffolo A., *Energy*, 29 (2004) 1139-1157.

## CONCLUSÕES E SUGESTÕES FUTURAS

### 1. Conclusões

Neste trabalho foram produzidos/desenvolvidos e modificados diferentes revestimentos em que o material base é a zirconia e recorrendo a diferentes tecnologias de processamento. Assim desenvolveram-se e caracterizaram-se revestimentos de zirconia parcialmente estabilizada para aplicações a alta temperatura, que consoante a sua composição química, a sua estrutura, arquitectura e espessura entre outras propriedades podem ter diversos tipos de aplicações que vão desde revestimentos de barreira térmica para aplicação em turbinas de aviões, turbinas a gás para a produção de energia e grandes motores a diesel em que a estabilidade termoquímica é muito importante para além da barreira térmica para que estão destinados. Para a barreira térmica ser o mais eficiente possível uma das propriedades importantes é a condutividade térmica que deve ser tanto mais baixa quanto possível, pelo que neste trabalho desenhamos um tipo de revestimento espesso de projecção plasma atmosférico de  $ZrO_2-8wt\%Y_2O_3$  com graduados em porosidade de modo a reduzir a condutividade térmica aumentando a estabilidade termo-mecânica do revestimento e por deposição física de vapores (PVD) reactiva em magnetron desenvolveram e estudaram-se revestimentos de zirconia estabilizada com  $Gd_2O_3$  e com  $Gd_2O_3+Y_2O_3$  uma vez que existem estudos teóricos e efectuados em materiais volumétricos que apontam as terras raras, entre elas o  $Gd_2O_3$  como potencial material para reduzir a condutividade térmica da zirconia. Desta forma o que se fez foi a partir de alvos metálicos obter revestimentos de zirconia estabilizada com este tipo de material com as vantagens técnicas e económicas que isso implica comparativamente à utilização de alvos cerâmicos. Este tipo de revestimentos poderão ter aplicações para revestimentos de barreira térmica se produzidos com maior espessura recorrendo a (EB-PVD) mas também em outras aplicações de alta temperatura como por exemplo em lasers.

Também recorrendo à tecnologia PVD foram desenvolvidos revestimentos de zirconia parcialmente estabilizada em que as cristalites de zirconia ficam embebidas numa matriz de alumina amorfa e revestimentos com uma estrutura nanolaminada de zirconia e alumina em que a estabilização é garantida mantendo o tamanho de grão da zirconia abaixo de um tamanho crítico por efeito de constrangimento da alumina uma vez que esta apresenta um módulo de elasticidade de cerca do dobro do da zirconia. Estes revestimentos

são estáveis a alta temperatura mantendo a estabilidade após diversas ciclagens térmicas, pelo que poderão ter aplicações diversas a alta temperatura na protecção térmica e química bem como na resistência ao desgaste pois são revestimentos que apresentam valores de dureza consideráveis. Poderão ser aplicados como camadas intermédias em revestimentos de barreira térmica devido á boa estabilidade química da alumina, em componentes que requeiram resistência ao desgaste a alta temperatura, moldes de injeccção de ligas leves e ligas não ferrosas que tem temperaturas de injeccção elevadas, moldes para o fabrico de componentes em aço de elevada resistência e com geometrias complexas reduzindo assim a fadiga térmica das superfícies metálicas e/ou evitando o uso de moldes cerâmicos.

### **1.1. Revestimentos espessos de $ZrO_2$ -8wt% $Y_2O_3$ depositados por projecção plasma atmosférico.**

Apenas modificando os parâmetros de deposição conseguiu-se produzir revestimentos de barreira térmica inovadores do ponto de vista da sua microestrutura, isto é graduados na porosidade ao longo da secção transversal, mantendo uma porosidade inferior junto da interface de maneira a garantir as melhores condições de aderência e aumentado a percentagem da porosidade gradualmente até à superfície. Desta forma aumenta-se a resistência ao choque térmico para além de se poder desta forma diminuir a condutividade térmica uma vez que se podem aumentar os graus de porosidade normalmente utilizados. Esta melhoria de propriedades poderá ainda ser majorada, em trabalhos futuros conjugando este tipo de microestrutura com o controlo da geometria dos poros. Ao se diminuir a condutividade térmica e a resistência ao choque térmico é possível aumentar a temperatura dos gases de entrada nas turbinas a gás melhorando o seu desempenho.

Após a deposição destes revestimentos, todos eles apresentaram uma estrutura lamelar característica da projecção plasma atmosférica, sendo que após o recozimento a 1100°C durante 100h e choque térmico com 100 ciclos durante 1h a 1000°C e arrefecimento rápido em água assistiu-se a um efeito de sinterização da microestrutura dos revestimentos bem como o crescimento do óxido de alta temperatura na interface com o revestimento metálico intermédio de NiCoCrAlY. Verificou-se que o óxido crescido a alta temperatura é essencialmente alumina e ao fim de 100 h de tratamento atingiu cerca de 5 a 6 µm de espessura.

A porosidade foi avaliada por intrusão de mercúrio e análise de imagem sendo que as pequenas microfissuras e defeitos interlamelares contribuem pouco para a porosidade total determinada por análise de imagem em contraposição com a porosidade avaliada por intrusão de mercúrio. Verifica-se que para este tipo de revestimentos a distribuição do tamanho dos poros é bimodal. Como proposto a porosidade aumenta em direção à superfície, sendo que diminui com o aumento da potência da pistola de projecção plasma e aumenta com a distância entre a pistola e a superfície a depositar devido à variação da temperatura a que as partículas atingem o substrato/revestimento em crescimento. Após o tratamento térmico de recozimento os revestimentos apresentam uma redução dos níveis de porosidade devido ao efeito de sinterização.

Verificou-se também que a microdureza diminui gradualmente desde a interface com o revestimento metálico intermédio até à superfície, apresentando valores em acordo com os normais para este tipo de revestimentos e diminui com o aumento da porosidade. Após o recozimento a dureza aumenta devido à sinterização dos revestimentos. Por comparação amostras depositadas com os parâmetros constantes apresentam um ligeiro aumento da dureza desde a interface até à superfície, o que é explicado pelo aumento da temperatura da superfície durante a deposição, implicando uma maior densificação da estrutura, com menor porosidade e aumento das tensões residuais no interior do revestimento.

Por terem uma influência determinante no desempenho e vida útil dos revestimentos de barreira térmica as tensões residuais e as propriedades elásticas dos revestimentos de  $ZrO_2-8wt\%Y_2O_3$  foram medidas à temperatura ambiente para os revestimentos após a deposição, após o recozimento e ciclagem térmica.

Ficou demonstrado a grande versatilidade da difracção de raios X e e da espectroscopia Raman como ferramentas poderosas na determinação da estrutura e das tensões residuais deste tipo de revestimentos.

Relativamente à estimativa do módulo de elasticidade destes revestimentos recorreu-se ao uso de ondas acústicas contínuas (técnica de “Brillouin scattering”), uma vez que é uma técnica mesoscópica e entra em conta com o material em si e com a porosidade a uma escala da ordem dos 100 nm, e a medidas de flexão por 4 pontos entrando em conta com as propriedades elásticas do substrato. Os valores obtidos enquadram-se dentro dos valores expectáveis para este tipo de revestimentos porosos.

Em termos estruturais os revestimentos de revestimentos de  $ZrO_2-8wt\%Y_2O_3$  crescem na fase tetragonal com uma orientação preferencial dos planos cristalográficos

paralelos à superfície/interface (111), não sendo detectadas alterações significativas após os tratamentos térmicos de recozimento e ciclagem térmica. A mudança mais importante foi o crescimento do tamanho de grão após os tratamentos térmicos que aumentou de 31 nm para cerca de 68nm.

Quanto às tensões residuais estes revestimentos graduados em porosidade para aplicações de barreira térmica apresentam um estado de tensão de tracção o qual se vai transformando para um estado compressivo junto da interface com o revestimento metálico intermédio. O estado de tensão compressivo aumenta após o tratamento térmico sendo mais acentuado após o recozimento das amostras, pois o choque térmico pode provocar alguma microfissuração com tendência a provocar algum relaxamento das tensões. Ficou ainda demonstrado um aumento das tensões residuais de compressão na medida que a porosidade diminui, contudo estudos mais detalhados serão aconselháveis de forma a estabelecer uma mais forte correlação física entre a evolução da graduação da porosidade e a distribuição das tensões residuais.

Um dos problemas dos revestimentos de barreira térmica depositados por projecção plasma atmosférica é a sua permeabilidade à difusão do oxigénio e difusão dos contaminantes dos combustíveis através da porosidade aberta existente na microestrutura dos revestimentos de topo de  $ZrO_2-8wt\% Y_2O_3$ . A difusão do oxigénio a alta temperatura faz com que cresça o óxido de alta temperatura (TGO) à base de alumina na interface entre o revestimento intermédio metálico e o revestimento de topo, que por um lado é benéfico pois serve de barreira á oxidação e corrosão da parte metálica mas por outro lado o seu crescimento provoca tensões residuais no seu interior e interfaces com os revestimentos que ao atingir espessuras críticas as tensões são de tal ordem que provocam microfissuras e a falha dos revestimentos por delaminação. A situação dos contaminantes dos combustíveis é mais grave pois para além da corrosão acelerada a alta temperatura que podem provocar nas partes metálicas provocam a destabilização da fase tetragonal dos revestimentos de  $ZrO_2-8wt\% Y_2O_3$  levando à conseqüente falha.

Tornou-se então necessário efectuar a selagem da porosidade superficial deste tipo de revestimentos que no nosso caso propomos ser feita através da densificação da camada superficial recorrendo a uma refusão e rápida solidificação por um laser contínuo de  $CO_2$ .

Ao se densificar a camada superficial por laser para além de se selar a porosidade superficial obtém-se ainda uma significativa redução da rugosidade superficial que é benéfica na resistência ao desgaste por erosão, melhorando também o desempenho

aerodinâmico das pás das turbinas pois quando em alta rotação oferecem menor resistência à passagem dos gases. A camada densificada apresenta uma microestrutura colunar polifacetada densa contrapondo com a estrutura lamelar e porosa característica dos revestimentos de projecção plasma sendo que a zona de transição/interface entre ambas as microestruturas é bastante abrupta. Este tratamento superficial dos revestimentos de barreira térmica embora tenha o objectivo de selar totalmente a superfície não é totalmente eficiente pois cria uma malha de microfissuras perpendiculares à superfície dependendo a sua densidade e intensidade dos parâmetros de processamento, contudo atravessam sempre a camada densificada. Estas microfissuras tem a desvantagem de permitirem o acesso dos contaminantes ao interior do revestimento mas por outro lado poderão ser muito vantajosas na acomodação de tensões dos revestimentos em funcionamento e aumentar a resistência às ciclagens térmicas.

Após esta densificação por laser da superfície foi avaliada a estabilidade estrutural da zirconia e concluiu-se que se mantém estável ou seja apenas apresenta a fase tetragonal não transformável podendo apresentar modificações das orientações preferenciais dos planos cristalográficos mediante as diferentes condições de processamento. Verifica-se ainda um aumento do tamanho de grão com esta refusão e rápida resolidificação da camada superficial.

De maneira a se avaliarem os efeitos da corrosão a alta temperatura provocada pelos contaminantes dos combustíveis efectuaram-se testes de corrosão isotérmicos a uma temperatura de 1000°C durante 100 h aos revestimentos de  $ZrO_2$ -8wt%  $Y_2O_3$  após a projecção plasma e após a densificação da superfície por laser de  $CO_2$ , num meio corrosivo de  $Na_2SO_4$  e/ou  $V_2O_5$ .

As amostras testadas apenas com  $Na_2SO_4$  não apresentam degradação nem destabilização significativa, tanto para os revestimentos após a deposição como os densificados com o laser. Por outro lado, observou-se a delaminação da totalidade ou de partes do revestimento após a deposição e testados com  $V_2O_5$  e com  $Na_2SO_4+V_2O_5$ .

A falha dos revestimentos testados com  $V_2O_5$  foi acompanhada da destabilização da zirconia a partir da reacção preferencial do ítrio presente na estrutura tetragonal da zirconia estabilizada para formar o composto  $YVO_4$  com a consequente transformação de fase para a fase monoclinica com o aumento de volume e correspondente incremento de tensões geradoras de microfissuração que levam à delaminação final do revestimento. Por outro lado os revestimentos testados na presença de  $Na_2SO_4+V_2O_5$  provocaram também a

destabilização da zirconia e falha dos revestimentos com um factor acrescido gerador de tensões que foi o crescimento no interior da microestrutura de cristais paralelepípedicos de grande dimensão de  $YVO_4$  relação que têm contribuído para degradar ainda mais os revestimentos. Os revestimentos densificados por laser, embora não tenham sido eficientes na protecção da destabilização da zirconia permitiram uma redução significativa desse efeito. Tal ineficiência deve-se à presença das microfissuras perpendiculares à superfície e que atravessam a camada densificada e desta forma deixam os sais fundidos passar por o interior dos revestimentos. De forma a minimizar este efeito torna-se necessário mais trabalho numa melhor optimização dos processos de densificação por forma a fornecer a densidade de energia mínima à superfície para fundir a zirconia e que produza o mínimo de fissuras e o menos profundas possível.

A condutividade térmica dos revestimentos de barreira térmica é uma das suas propriedades mais importantes, sobre a qual se deve ter um bom controlo pois dela depende em grande parte a protecção térmica garantida por este tipo de revestimentos.

Como tal e recorrendo a uma técnica não destrutiva, a fototérmica – efeito de miragem efectuou-se a medição da difusibilidade térmica e conseqüente determinação da condutividade térmica de algumas amostras de revestimentos de  $ZrO_2-8wt\% Y_2O_3$  depositadas por projecção plasma tendo apresentado resultados concordantes com outros apresentados na literatura para este tipo de revestimentos pelo que esta técnica apresenta-se com potencial para a determinação da condutividade térmica de revestimentos desde que se conheçam os valores da densidade e calor específico dos revestimentos com a vantagem de não ser necessário a medição dos fluxos de calor nem dos gradientes de temperatura. Assim a determinação da difusibilidade térmica torna-se mais precisa.

Por fim e com o objectivo de se avaliar a aplicação dos revestimentos de barreira térmica em turbinas a gás foi desenvolvido uma simulação unidimensional da transferência de calor nas pás de uma turbina onde se avalia os gradientes térmicos possíveis de obter e aumentos de temperaturas de operação. Também se simulou o desempenho termodinâmico de uma instalação de turbina a gás e as emissões gasosas causadas.

Assim, foi efectuada uma análise termodinâmica da instalação de uma turbina a gás representada na figura 6.2 de forma a permitir avaliar as melhores condições para optimizar os rendimentos segundo a 1ª e 2ª leis da termodinâmica.

Para além disso, desenvolveu-se um modelo para permitir calcular as temperaturas dos gases de combustão à entrada da turbina bem como estabelecer o perfil térmico ao

longo da espessura das paredes das pás do primeiro estágio de pás da turbina, considerando-se um arrefecimento do interior das pás com a passagem de um caudal de ar. Este modelo permite um estudo paramétrico de diversas condições e várias propriedades, incluindo a espessura e condutividade térmica do revestimento de topo de  $ZrO_2-8\%wtY_2O_3$  (TBC) e o caudal mássico de ar de arrefecimento das pás da turbina.

A condutividade térmica dos revestimentos de barreira térmica é uma das suas propriedades mais importantes, sobre a qual se deve ter um bom controlo pois dela depende em grande parte a protecção térmica garantida por este tipo de revestimentos.

Para a análise termodinâmica, o modelo desenvolvido representa um passo em frente relativamente a outros estudos, pois considera as variações das propriedades dos fluidos de trabalho ( $c_{p,a}$ ,  $\gamma_a$ ,  $c_{p,g}$ ,  $\gamma_g$ ) a variar com a temperatura de maneira a exemplificar de forma mais realista o funcionamento da instalação.

Esta análise mostra-nos com clareza a importância da condutividade térmica dos revestimentos de barreira térmica, pois, um decréscimo da condutividade térmica de 1.2 para 0.5 W/(m.K) aumenta significativamente o gradiente térmico entre a superfície do revestimento de topo e o interior metálico da pá da turbina, cerca de 150 K. Obriga também a um decréscimo na temperatura dos gases de combustão à entrada da turbina o que provoca uma redução das performances termodinâmicas. Contudo, o ganho obtido em termos de gradiente térmico na pá da turbina é mais importante do que as perdas em termos de desempenho termodinâmico da instalação (cerca de 1.4% no rendimento térmico). Um efeito semelhante é obtido quando se aumenta a espessura dos revestimentos, embora se tenha que ter outros cuidados devido à sua estabilidade coesiva quando ultrapassamos determinados valores, principalmente em partes com movimento como é aqui o caso das pás do rotor de uma turbina. Verificamos também que aumentando o caudal mássico de ar de arrefecimento das pás aumentamos o gradiente térmico nas paredes das pás e também o desempenho termodinâmico da instalação.

Como era esperado, um aumento da temperatura adiabática de chama e por conseguinte da temperatura dos gases de combustão à entrada da turbina provoca um aumento das emissões de  $NO_x$  (principalmente acima dos 1750K) e uma redução das emissões de CO.

Por fim, com este modelo, é possível estimar a capacidade de isolamento térmico de um revestimento de barreira térmica aplicado sobre as partes metálicas das pás de uma turbina e a sua perda de rendimento devido ao aumento da sua condutividade térmica em operação que ocorre devido ao processo de sinterização a que estão sujeitos. Pode também



utilizar-se para o desenvolvimento de outros materiais estáveis a altas temperaturas com propriedades de barreira térmica. Por exemplo, simulando revestimentos com condutividades térmicas superiores ou inferiores, e ou estáveis a mais altas temperaturas é possível estimar os gradientes térmicos que provocam e as temperaturas de operação a que permitem trabalhar para além dos efeitos nos desempenhos termodinâmicos das instalações de turbinas a gás.

## **1.2. Revestimentos finos nanoestruturados de $ZrO_2/Al_2O_3$ depositados por PVD**

Foram depositados revestimentos nanoestruturados de  $ZrO_2/Al_2O_3$  através da Deposição Física de Vapores (PVD) reactiva em magnetron de forma a estabilizar as fases de alta temperatura da zirconia à temperatura ambiente embebendo os cristais de zirconia numa matriz amorfa de alumina em que a estabilização é conseguida por efeito de confinamento (efeito de reforço estrutural) mantendo o tamanho de grão abaixo dos 30 nm, facto verificado nestes revestimentos. Os revestimentos obtidos apresentam como fase principal a fase tetragonal sendo que a alumina cresce amorfa e apresentam um aspecto transparente após a deposição com um crescimento colunar denso característico dos revestimentos PVD. Contudo revestimentos com percentagem de  $Al_2O_3$  inferior a 2%wt crescem preferencialmente na fase monoclinica e apenas acima dos 5 %wt  $Al_2O_3$  se garante a estabilização da fase tetragonal. As cristalites de zirconia têm como direcção preferencial de crescimento os planos cristalográficos (200) paralelos à interface. Verificou-se também que com o aumento da temperatura de deposição o tamanho de grão aumenta e com o aumento da polarização negativa dos substratos diminui.

Foram também avaliadas as propriedades mecânicas destes revestimentos através de medidas de nanoindentação e as tensões residuais avaliadas pelo método da deflexão dos substratos. Assim, e para os revestimentos nanoestruturados de  $ZrO_2/Al_2O_3$  verifica-se um aumento da dureza e das tensões residuais de compressão com o aumento da temperatura de deposição e com o aumento da polarização negativa dos substratos. A dureza destes revestimentos atinge cerca de 15 GPa para os revestimentos depositados a 350°C e -70 V de polarização dos substratos. Para cargas de nanoindentação pequenas (cerca de 5mN) a dureza aumenta com a diminuição da rugosidade superficial e para cargas de nanoindentação elevadas (120mN) os valores da dureza tem uma contribuição forte dos substratos mas não se verificou qualquer delaminação dos revestimentos dando indicação de uma boa aderência.

### 1.3. Revestimentos nanolaminados $ZrO_2/Al_2O_3$ depositados por PVD

A fase tetragonal de alta temperatura do  $ZrO_2$  pode ser estabilizada pela dopagem do revestimento de  $ZrO_2$  com  $Y_2O_3$  ou / e  $Al_2O_3$  e diminuindo as dimensões dos cristais de  $ZrO_2$  através do crescimento de revestimentos nanolaminados onde as nanocamadas de  $ZrO_2$  estão constrangidas entre as nanocamadas de  $Al_2O_3$ . Para os revestimentos nanolaminados desenvolvidos nesta tese o tamanho de grão da zirconia tem aproximadamente a dimensão da espessura das nanocamadas estando de acordo com estudos teóricos que para as nossas condições de deposição dão raio crítico para os cristais de zirconia de cerca de 6,3 nm para que se obtenha a estabilização.

Assim após a deposição os revestimentos apresentam a alumina amorfa e a zirconia com uma estrutura quase amorfa e com traços da fase tetragonal enquanto que após a ciclagem térmica a alumina permanece amorfa e a zirconia cristaliza na fase tetragonal sem indícios da fase monoclinica. Contudo, e apenas para as amostras com espessuras das nanocamadas de 12 nm- $ZrO_2$ /14 nm- $Al_2O_3$  aparece uma percentagem residual da fase monoclinica o que se justifica pois estamos no limite do raio crítico determinado para os nossos revestimentos.

A morfologia e a rugosidade da superfície de vários revestimentos nanocompósitos  $ZrO_2Y_2O_3$  e nanolaminados  $ZrO_2/Al_2O_3$  foram estudados utilizando as técnicas SEM, AFM e Microtopografia Laser, sendo que todos os revestimentos são transparentes após a deposição e crescem com uma estrutura colunar muito densa. A rugosidade do nanocompósito  $ZrO_2Y_2O_3$  é maior que a dos revestimentos nanolaminados de  $ZrO_2/Al_2O_3$  e após a ciclagem térmica a 1000°C foi observado um pequeno aumento da rugosidade. Os revestimentos nanolaminados de  $ZrO_2/Al_2O_3$  apresentaram um melhor comportamento quando sujeitos à ciclagem térmica.

As tensões residuais estão relacionadas com a espessura das nanocamadas. Após a ciclagem térmica, as tensões residuais compressivas aumentam significativamente atingindo valores da ordem dos 4 GPa. As durezas dos revestimentos após a deposição são equivalentes diminuindo ligeiramente com o aumento do período de modulação. No entanto após a ciclagem térmica, a dureza aumenta para todos os revestimentos e atinge valores da ordem dos 24 GPa para os revestimentos com espessura de 12/14 nm de cada camada de  $ZrO_2/Al_2O_3$  respectivamente. O módulo de elasticidade é quase constante (170

GPa) para todas as amostras após a deposição, sendo que após a ciclagem térmica o valor do módulo de elasticidade aumentou para 200 GPa devido ao processo de sinterização.

Observou-se também que, as medidas de nanoindentação com cargas máximas inferiores são as mais fiáveis devido à não contribuição do efeito do substrato nas propriedades calculadas.

A aderência destes revestimentos decresce após o tratamento térmico e a carga crítica obtida situa-se entre os 20 e os 30 N para todos os revestimentos após a deposição e após a ciclagem térmica.

#### **1.4. Revestimentos de $ZrO_2$ dopados com $Gd_2O_3$ e com $Gd_2O_3$ - $Y_2O_3$ depositados por PVD**

Sendo o óxido de gadolínio ( $Gd_2O_3$ ) um material que quando adicionado à zirconia ( $ZrO_2$ ) tem um grande potencial para reduzir significativamente a condutividade térmica da zirconia, decidiu-se neste trabalho estudar a estabilização das fases de alta temperatura da zirconia por dopagem com o  $Gd_2O_3$  em revestimentos depositados por PVD pois apenas haviam alguns estudos sobre essa estabilização em cerâmicos volumétricos. Desta forma consideramos inovador este trabalho uma vez que pode abrir caminho à utilização deste material, (por exemplo depositado por EB-PVD), em aplicações de barreira térmica.

Desta forma as fases de alta temperatura da zirconia (tetragonal e cúbica) foram obtidas à temperatura ambiente por pulverização catódica reactiva com magnetron a partir de um alvo metálico de Zr, dopado com várias quantidades de Gd e co-dopado com Gd+Y. A concentração (%at.) obtida para o material dopante varia entre 2,1 e 17,5. Para baixas concentrações a fase presente é a tetragonal e para altas concentrações a fase presente é a cúbica; a região de transição onde ambas as fases, a tetragonal e a cúbica coexistem, ocorre entre os 7,5 e 8,5 de %at. Todos os revestimentos depositados apresentam uma textura forte, com um crescimento preferencialmente segundo a direcção (200) dos planos cristalográficos da rede cristalina paralelos à interface.

O tamanho de grão aumenta com o aumento da concentração do material dopante, tanto para a fase tetragonal como para a cúbica. Contudo, na região de transição de fase diminui ligeiramente.

Após a deposição os revestimentos apresentam tensões residuais de compressão moderadas variando de -1,6 para -2,1 GPa

Não foram observadas alterações significativas na microestrutura e morfologia dos revestimentos, após a adição de dopantes. Todos os revestimentos apresentaram estruturas colunares densas.

Os revestimentos estudados possuem elevada transmitância na região do visível e perto da região do infravermelho. Também se observou que o índice de refração e o coeficiente de extinção diminuí com o aumento da concentração de estabilizadores, o que nos dá uma possibilidade de uma gama alargada de aplicações onde o índice de refração seja uma propriedade importante.

Após o recozimento a 1000°C os revestimentos mantêm à temperatura ambiente as fases de alta temperatura da zirconia sem que se verifique qualquer transformação para a fase monoclinica indicando que o  $Gd_2O_3$  é um bom estabilizador da zirconia. Verifica-se também um ligeiro aumento do tamanho de grão.

## 2. Sugestões para trabalho futuro

Como sugestões para trabalho futuro e com o objectivo de melhor compreender e melhorar o comportamento dos revestimentos estudados neste trabalho deixo aqui algumas propostas que penso fazerem todo o sentido:

- Avaliar em pormenor a condutividade térmica dos revestimentos de projecção plasma graduados e que ganhos poderão proporcionar.
- Avaliar com maior pormenor a sua resistência ao choque térmico.
- Produzir e estudar estes revestimentos graduados em porosidade mas controlando a geometria dos poros.
- Avaliar com maior rigor o efeito da densificação por laser na protecção anticorrosiva a alta temperatura em que também é necessário encontrar condições de densificação que originem menor microfissuração da superfície.
- Para os revestimentos PVD nanoestructurados e nanolaminados de  $ZrO_2/Al_2O_3$  deve-se aprofundar a sua resistência à oxidação e efectuar estudos de corrosão a alta temperatura, bem como promover estudos da resistência ao desgaste a alta temperatura.

- Para os revestimentos de  $ZrO_2$  dopados com  $Gd_2O_3$  e com  $Gd_2O_3-Y_2O_3$  depositados por PVD devem ser efectuados testes de estabilidade térmica a temperaturas mais elevadas, medir a sua condutibilidade térmica de forma a estabelecer a composição química que melhor se adequa para as aplicações a alta temperatura.
- Também efectuar ensaios de oxidação e corrosão a fim de se verificara a sua estabilidade a este nível.
- Etc.....

## ANEXO I

### LISTA DE PUBLICAÇÕES DE SUPORTE A ESTA TESE

#### 1. Artigos em revistas científicas internacionais

- ✓ *“Analysis of the energetic/environmental performances of gas turbine plant - Effect of thermal barrier coatings and mass of cooling air”*  
Ion V. Ion, Anibal Portinha, Jorge Martins, Vasco Teixeira, Joaquim Carneiro; Thermal Science, volume 13, (2009), 147-164.
  
- ✓ *“Influence of nitrogen flow rate on the physical properties of ZrO<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub> coatings produced by magnetron sputtering”*  
Portinha; V. Teixeira; Vacuum, 82(12), (2008) 1517-1521.
  
- ✓ *“Microtopographic inspection of laser-glazed thermal barrier coatings”*  
Manuel F. M. Costa, C. Batista, A. Portinha, V. Teixeira, C. R. Oliveira, R. M. Ribeiro; Optical Engineering 47-6, (2008) 63603/1-6.
  
- ✓ *“Structural characterization of sputtered composite stabilized ZrO<sub>2</sub> thin films”*  
Portinha, V. Teixeira, J. Carneiro, R. Newton, H. Fonseca; Materials Science Forum - Advanced Materials Forum III, vol. 514-16 (2), (2006), 1150-1154, in Proceedings of the III International Materials Symposium Materiais 2005 and XII Encontro da Sociedade Portuguesa de Materiais –SPM, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal, 2005.
  
- ✓ *“Evaluation of laser-glazed plasma sprayed thermal barrier coatings under high temperature exposure to molten salts”*  
Batista, A. Portinha, R.M. Ribeiro, V. Teixeira, M.F. Costa and C.R. Oliveira; Surface and Coatings Technology 200, (2006), 6783-6791.
  
- ✓ *“Morphological and microstructural characterization of laser-glazed plasma-sprayed thermal barrier coatings”*  
Batista, A. Portinha, R.M. Ribeiro, V. Teixeira, M.F. Costa and C.R. Oliveira; Surface and Coatings Technology 200, (2006), 2929-2937.
  
- ✓ *“Hard ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanolaminated PVD coatings evaluated by nanoindentation”*  
Portinha, V. Teixeira, J.O. Carneiro, S.N. Dub, R. Shmegeera and C.J. Tavares; Surface and Coatings Technology 200 (1-4), (2005), 765-768.
  
- ✓ *“Surface laser-glazing of plasma-sprayed thermal barrier coatings”*  
Batista, A. Portinha, R.M. Ribeiro, V. Teixeira, M.F. Costa and C.R. Oliveira; Applied Surface Science, 247 (1-4), (2005), 313-319.

- ✓ *“Characterization of thermal barrier coatings with a gradient in porosity”*  
Portinha, V. Teixeira, J. Carneiro, J. Martins, M.F. Costa, R. Vassen and D. Stoever; Surface and Coatings Technology, Vol. 195 (2-3), (2005) 245-251.
- ✓ *“A real time scale measurement of residual stress evolution during coating deposition using electric extensometry”*  
J. O. Carneiro, V. Teixeira, A. Portinha, F. Vaz and J.A. Ferreira; Rev.Adv.Mater.Sci. 7, (2004), 32-40.
- ✓ *“Hardness evaluation of nanolayered PVD coatings using nanoindentation”*  
J. O. Carneiro, V. Teixeira, A. Portinha, S. N. Dub and R. Shmegeera; Rev. Adv. Mater. Sci., Vol. 7, (2004), 83-90.
- ✓ *“Stabilization of ZrO<sub>2</sub> PVD coatings with Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”*  
Portinha, V. Teixeira, J. Carneiro, M.F. Costa, N.P. Barradas and A.D. Sequeira; Surface and Coatings Technology, Vol 188-189, (2004), 107-115.
- ✓ *“Residual stresses and elastic modulus of thermal barrier coatings graded in porosity”*  
Portinha, V. Teixeira, J. Carneiro, M.G. Beghi, C.E. Bottani, N. Franco, R. Vassen, D. Stoever and A.D. Sequeira; Surface and Coatings Technology, Vol. 188-189, (2004), 120-128.
- ✓ *“Mechanical properties of ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructured PVD coatings evaluated by nanoindentation”*  
Portinha, V. Teixeira, J. Carneiro, S. N. Dub and R. Shmegeera; Rev. Adv. Mater. Sci; Vol. 5, (2003), 34-40.
- ✓ *“Surface analysis of nanocomposite ceramic coatings”*  
Portinha, V. Teixeira, A. Monteiro, M. F. Costa, N. Lima, J. Martins and D. Martinez, Surface and Interface Analysis; 35, (2003), 723-728.
- ✓ *“Analysis of the Microhardness and the Porosity in Graded Thermal Barrier Coatings”*  
Portinha, V. Teixeira, J.Martins, M. F. Costa, R. Vaßen, D. Stöver; Advanced Research Workshop on Nanomaterials and Coatings, Kiev, NATO series E-Appl Sci., Kluwer Acad. Publ., 2002.
- ✓ *“Deposition of composite and nanolaminate ceramic coatings by sputtering”*  
V. Teixeira, A. Monteiro, J.Duarte, A. Portinha; Vacuum, 67(3-4), (2002) 477-483.

## **2. Artigos em livros de “proceedings” de congressos nacionais e internacionais**

- ✓ *“Propriedades mecânicas de revestimentos nanolaminados e nanoestruturados de ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para aplicações de desgaste a alta temperatura”*  
Portinha, V. Teixeira, J. Carneiro, S. N. Dub, R. Shmegeera, H. Fonseca, proceedings da conferência IBERTRIB 2005 - III Congresso Ibérico de Tribologia, 16 e 17 de Junho de 2005, Universidade do Minho, Guimarães, Portugal.

- ✓ *“Performances Analysis of a Gas Turbine Plant with Coated Blades”*  
Ion V. Ion, Jorge Martins, Krisztina Uzunescu and Anibal Portinha, Proceedings of the 1<sup>st</sup> International Conference of Thermal Engines and Environmental Engineering, June 3-4, 2005, Galati, Romania.
- ✓ *“A New Method for Stabilization of Sputtered ZrO<sub>2</sub> PVD Coatings Using Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”*  
V. Teixeira, A. Portinha, J. Carneiro, (2004 Society of Vacuum Coaters 505/856-7188), 47<sup>th</sup> Anual Technical Conference Proceedings (2004), 728, ISSN 0737-5921.
- ✓ *“Mechanical Properties of Nanostructured PVD Coatings Using Nanoindentation”*  
J.O. Carneiro, V. Teixeira, and A. Portinha, (2004 Society of Vacuum Coaters 505/856-7188), 47<sup>th</sup> Anual Technical Conference Proceedings (2004), 723, ISSN 0737-5921.
- ✓ *“Mechanical Properties of Nanostructured PVD Coatings”*  
Portinha, V. Teixeira, J. Carneiro, S. N. Dub, R. Shmegeera, proceedings das 9<sup>th</sup> Portuguese Conference on Fracture -2004, EST Setúbal, Portugal, (2004) 287-292.
- ✓ *“Revestimentos transparentes à base de oxinitretos de zirconio”*  
Aníbal Portinha, Vasco Teixeira, Livro de Comunicações de GRF-2002, 3<sup>as</sup> Jornadas do Grupo de Revestimentos Funcionais, Universidade do Minho, p.46-49, 11 Dez 2002.
- ✓ *“Revestimentos Protectores Transparentes Baseados em ZrO<sub>2</sub> e ZrO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>”*  
Aníbal Portinha, Vasco Teixeira, Livro de Comunicações de TTES-2002 - 3as Jornadas de Tratamentos Térmicos e Engenharia de Superfícies, Coimbra, 6 de Dezembro de 2002.
- ✓ *“High Temperature Nanolaminate Ceramic Coatings Prepared by PVD Techniques”*  
V. Teixeira, A. Monteiro, A. Portinha, R. Vaßen, D. Stöver, Materials for Advanced Power Engineering 2002 - Proceedings of the 7th Liège Conference, Part I, 475-481, 2002.
- ✓ *“STRESSES AND THERMAL STABILITY IN FUNCTIONAL COATINGS”*  
V. Teixeira, A. Portinha, J. Martins, M. Lugovy, Proceedings 8<sup>as</sup> Jornadas de Fractura, Vila Real, UTAD, 20-22 de Fev. 2002.
- ✓ *“Nanostructured ceramic coatings for high temperature applications”*  
V. Teixeira, A. Monteiro, A. Portinha, R. Vaßen, D. Stöver, Proceedings 8<sup>as</sup> Jornadas de Fractura, Vila Real, UTAD, 20-22 de Fev. 2002.
- ✓ *“Preparação e caracterização de revestimentos cerâmicos multicamada e graduados por técnicas de projecção plasma para aplicações em componentes de turbinas a gás”*  
Aníbal Portinha, V. Teixeira, J. Martins, R. Vassen, D. Stoever, Proceedings GRF-2001, 2<sup>as</sup> Jornadas do Grupo de Revestimentos Funcionais, Universidade do Minho, p. 55-57, 17 Dez 2001.



### 3. Comunicações em congressos nacionais e internacionais

- RIVA - 5th Iberian Vacuum Meeting and Applications (XI Spanish Vacuum Meeting and V Portuguese Vacuum Meeting), Universidade do Minho, Guimarães, Portugal, 18-21 de Setembro de 2005, com uma apresentação oral: “Structural stabilization of sputtered  $ZrO_2$  thin films by adding  $Y_2O_3$  and  $Gd_2O_3$ ”.
- RIVA - 5th Iberian Vacuum Meeting and Applications (XI Spanish Vacuum Meeting and V Portuguese Vacuum Meeting), Universidade do Minho, Guimarães, Portugal, 18-21 de Setembro de 2005, com uma apresentação oral: “Improvement of plasma-sprayed zirconia-based thermal barrier coatings by laser glazing”.
- *nanoSMat2005* - International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials, University of Aveiro, Portugal, 7-9 September 2005, com uma apresentação oral e um poster:
- *nanoSMat2005* - International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials, University of Aveiro, Portugal, 7-9 September 2005, com uma apresentação oral e um poster:
- IBERTRIB 2005 - III Congresso Ibérico de Tribologia, 16 e 17 de Junho de 2005, Universidade do Minho, Guimarães, Portugal., com apresentação oral: “Propriedades mecânicas de revestimentos nanolaminados e nanoestruturados de  $ZrO_2/Al_2O_3$  para aplicações de desgaste a alta temperatura”.
- 1<sup>st</sup> International Conference of Thermal Engines and Environmental Engineering, June 3-4, 2005, Galati, Romania, com comunicação oral: “Performances Analysis of a Gas Turbine Plant with Coated Blades”
- E - MRS 2005 Spring Meeting - European Materials Research Society Spring Meeting, de 31 de Maio a 03 de Junho de 2005 em Strasburgo, França, apresentação de um poster: “X-Ray diffraction and Raman Spectroscopy analysis of  $ZrO_2$  thin films doped with  $Gd_2O_3$  and  $Y_2O_3$ ”.
- E - MRS 2005 Spring Meeting - European Materials Research Society Spring Meeting, de 31 de Maio a 03 de Junho de 2005 em Strasburgo, França, apresentação de um poster: “Hot corrosion of laser-glased plasma sprayed thermal barrier coatings”.
- E - MRS 2005 Spring Meeting - European Materials Research Society Spring Meeting, de 31 de Maio a 03 de Junho de 2005 em Strasburgo, França, apresentação de comunicação oral: “Laser-glazing of plasma-sprayed thermal barrier coatings using  $CO_2$  and YAG lasers”.
- Materiais 2005 - XII Portuguese Materials Society Meeting III International Materials Symposium, Universidade de Aveiro, Aveiro, de 20 a 24 de Março de 2005, com a apresentação de um poster: “Mechanisms for thr structural stabilization of sputtered composite  $ZrO_2$  thin films”.

- 5<sup>as</sup> Jornadas do GRF-Grupo de Revestimentos Funcionais, Universidade do Minho, Campus de Azurém, Escola de Ciências, Guimarães (Portugal), em 15 de Dezembro de 2004, com uma comunicação oral: “Modelação da transferência de calor em revestimentos multicamada de barreira térmica em pás de turbinas a gás”.
- PSE 2004, Ninth International Conference on Plasma Surface Engineering, de 13 a 17 de Setembro de 2004 em Garmisch-Partenkirchen, Germany, com a apresentação de um poster: “Hard ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanolaminated Pvd Coatings Evaluated By Nanoindentation”.
- ASEVA Summer School for Vacuum Science and Applications – 2004, WS-15: Surface Engineering for Hard Coatings, Topic: Recent Advances in Thin Films and Hard Coatings, Ávila, Spain, July 4-8, 2004, com a apresentação de um poster: “Structural and Mechanical Properties of Hard ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanostructured Coatings – Heat Treatment Effect”.
- ASEVA Summer School for Vacuum Science and Applications – 2004, WS-15: Surface Engineering for Hard Coatings, Topic: Recent Advances in Thin Films and Hard Coatings, Ávila, Spain, July 4-8, 2004, com a apresentação de um poster: “Nanoindentation study of nanostructured PVD coatings”
- E - MRS 2004 Spring Meeting - European Materials Research Society Spring Meeting, de 24 a 28 de Maio em Strasburgo, França, apresentação de um poster: “Surface Laser-Glazing of Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings”.
- The 47<sup>th</sup> SVC Annual Technical Conference, Adam's Mark Dallas Hotel, Dallas, TX, April 26–27, 2004, com a apresentação de um poster: “A New Method for Stabilization of Sputtered ZrO<sub>2</sub> PVD Coatings Using Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”.
- The 47<sup>th</sup> SVC ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE, Adam's Mark Dallas Hotel, Dallas, TX, April 26–27, 2004, com a apresentação de um poster: “Mechanical Properties of Nanostructured PVD Coatings using Nanoindentation”.
- ICMCTF 2004, The International Conference On Metallurgical Coatings And Tin Films, em San Diego, California, USA de 19 de Abril a 23 de Abril de 2004, com a apresentação de um poster: “Stabilization of ZrO<sub>2</sub> PVD coatings with Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”.
- ICMCTF 2004, The International Conference On Metallurgical Coatings And Tin Films, em San Diego, California, USA de 19 de Abril a 23 de Abril de 2004, com a apresentação de um poster: “Residual stresses and young’s modulus of thermal barrier coatings graded in porosity”.
- 9<sup>as</sup> Jornadas da fractura, Setúbal (Portugal), de 18 a 20 de Fevereiro de 2004, com uma comunicação oral: “Mechanical Properties of Nanostructured PVD Coatings”
- NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGIES (NN 2003), Creta, Grecia; de 30 de Agosto a 6 de Setembro de 2003, com a apresentação de um poster: “Mechanical properties of ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructured PVD coatings evaluated by nanoindentation” .
- ICMCTF 2003, The International Conference On Metallurgical Coatings And Tin Films, em San Diego, California, USA de 28 de Abril a 2 de Maio de 2003, com a apresentação de uma comunicação oral: “Characterization of Thermal Barrier Coatings with a Gradient in Porosity”.

- ICMCTF 2003, The International Conference On Metallurgical Coatings And Tin Films, em San Diego, California, USA de 28 de Abril a 2 de Maio de 2003, com a apresentação de um poster: “Influence of Nitrogen Flow Rate in the Physical Properties of  $ZrO_xN_{1-x}$  Coatings Produced by Reactive Magnetron Sputtering”.
- MRS 2002 Fall Meeting - Materials Research Society Fall Meeting, de 2 a 6 de Dezembro de 2002 em Boston, Massachusetts, EUA, com a apresentação de um poster: “Laser surface treatment of thermal barrier coatings”.
- GRF-2002, 3<sup>as</sup> Jornadas do Grupo de Revestimentos Funcionais, Universidade do Minho, Portugal, 11 de Dez. 2002, com a apresentação de: “Revestimentos transparentes à base de oxinitretos de zirconio”
- TTES-2002 - 3as Jornadas de Tratamentos Térmicos e Engenharia de Superfícies, Coimbra, 6 de Dezembro de 2002, com a apresentação de um poster: “Revestimentos Protectores Transparentes Baseados em  $ZrO_2$  e  $ZrO_xN_y$ ”.
- III Congresso Espanhol de Microscopias de Fuerzas y de Efecto Túnel "Fuerzas y Tunel 2002" realizado em Zamora, Setembro 2002, com a apresentação de uma comunicação oral: AFM study of metal oxide thin films produced by magnetron sputtering: F. Guimarães, A. Portinha, A. Monteiro, V. Teixeira, J. Rodriguez-Garcia, Diego-Martinez.
- NATO Advanced Research Workshop: Nanostructured Materials and Coatings for Biomedical and Sensor Applications, August 4-8, 2002 Kiev Ukraine, com apresentação de um poster: “Analysis of the microhardness and the porosity in graded thermal barrier coatings”
- ASEVA SUMMER SCHOOL-EDITION 2002, WS-11: APPLIED SURFACE PHYSICS, TOPIC: Quantitative Surface Analysis, Ávila, Spain, July 22-24, 2002, com apresentação oral: “Surface analysis of nanocomposite ceramic coatings”.
- ICMCTF 2002, The International Conference On Metallurgical Coatings And Tin Films, em San Diego, California, USA de 22 a 26 de Abril de 2002, com a apresentação de um poster: “Photothermal Non-destructive Characterization of Zirconia Coatings” e comunicação “Composite and Nanolaminate Ceramic coatings prepared by PVD techniques for high temperature applications”.
- 8as Jornadas Portuguesas de Tribologia, Universidade de Aveiro, Portugal, com apresentação oral: “Métodos de estabilização de revestimentos de zirconia por pulverização catódica em magnetron”.
- 2<sup>as</sup> Jornadas do Grupo de Revestimentos Funcionais, Universidade do Minho, Portugal, 17 de Dez. 2001, com uma comunicação oral: “Preparação e caracterização de revestimentos cerâmicos multicamada e graduados por técnicas de projecção plasma para aplicações em componentes de turbinas a gás”.