



UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR

Engenharia

Projeto e caracterização de um material gradiente funcional para escudos térmicos aeroespaciais

Débora Rafaela Telha de Babo

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

Engenharia Aeronáutica

(ciclo de estudos integrado)

Orientador: Prof. Doutor Abílio Manuel Pereira da Silva

Coorientador: Prof. Doutor Pedro Vieira Gamboa

Covilhã, junho de 2018

Agradecimentos

A realização desta dissertação de mestrado contou com importantes apoios e incentivos sem os quais não se teria tornado uma realidade e aos quais estarei eternamente grata.

Ao professor Doutor Abílio Manuel Pereira da Silva, com quem tive um enorme gosto de trabalhar. Um muito obrigado pelo seu enorme empenho na orientação, na partilha de conhecimento e na disponibilidade sempre que necessitei de respostas.

Ao Prof. Doutor Pedro Vieira Gamboa pelo o apoio durante o trabalho.

Ao Doutor João Nunes Pereira pela sua disponibilidade e apoio durante o trabalho, contribuindo de forma significativa para a realização do mesmo.

À Universidade da Beira Interior, em particular ao Departamento de Ciências Aeroespaciais (DCA) e ao Departamento de Engenharia Eletromecânica (DEM), pelas condições facultadas para a realização deste trabalho através da disponibilização dos meios laboratoriais.

Ao Centre of Mechanical and Aerospace Science and Technologies (C-MAST-UBI) pela disponibilização dos meios laboratoriais e o apoio a serviços externos (C-MAST - UID/EMS/00151).

Ao professor Doutor Pedro Nuno Dinho Pinto da Silva e ao Técnico Superior João Correia pela disponibilização de equipamentos e apoio na realização e interpretação dos ensaios de condutividade térmica.

Ao Centro de Ótica (Laboratório de Microscopia Eletrónica) da UBI, especialmente à Doutora Ana Paula Gomes, pela disponibilização dos equipamentos, preparação de amostras e imagens de microscopia.

Ao Departamento de Química da UBI, especialmente ao Professor Doutor Rogério Manuel dos Santos Simões e à Doutora Sónia Sousa pela disponibilização de equipamentos e apoio na realização e interpretação de dados dos ensaios de avaliação da energia de superfície.

Aos meus familiares, um agradecimento muito particular pela compreensão, paciência, disponibilidade para ajudar e incentivo que sempre demonstraram, com especial relevo à minha mãe e à minha irmã pelo estímulo, apoio incondicional, pela imensa paciência e compreensão com que sempre me ouviram. O meu profundo e sentido agradecimento a todas as pessoas que contribuíram para a concretização desta dissertação, estimulando-me intelectual e emocionalmente.

Resumo

O uso de revestimentos de barreiras térmicas (*TBC's*) em componentes da área aeronáutica e aeroespacial é fundamental para a proteção dos materiais em condições de serviço severas. Estes *TBC's* protegem os componentes das elevadas temperaturas e minimizam o seu desgaste e corrosão. Na área aeronáutica a temperatura de serviço está limitada usualmente a 1200°C, enquanto que na área aeroespacial, em especial no caso de aeronaves tripuladas, o escudo térmico também necessita de ser melhorado (mais leve e reutilizável). Neste contexto, é necessário o desenvolvimento de novos materiais.

Diversos estudos apontam o compósito cerâmico baseado em zirconato de cálcio como uma alternativa viável para ambientes hostis (elevada temperatura, corrosão, desgaste e erosão). A adição de óxido de magnésio, através de uma solução sólida, permite obter um compósito cerâmico $\text{CaZrO}_3 - \text{MgO}$ (*CZ-M*) com melhores propriedades. Assim, foram desenvolvidas, fabricadas e caracterizadas amostras com diferentes composições (1:3, 1:1 e 2:3 de *CZ-M*). Além destas, fabricaram-se materiais com variação da sua composição lamelar (*FGM*).

Obteve-se materiais densos, de microestrutura homogénea e com tamanho reduzido de grão. Os materiais monolíticos apresentam uma dureza de 9,8 a 10,1 GPa, uma tenacidade à fratura de 1,6 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ a 2,1 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, uma condutividade térmica de 0,59 W/mK a 0,79 W/mK e uma energia de superfície de 43,27 mN/m a 51,39 mN/m. Estes resultados estão de acordo com a literatura e com os valores obtidos na composição lamelar. Assim, conclui-se que este compósito cerâmico de gradiente funcional é um bom candidato para revestimentos de barreiras térmicas.

Palavras-chave

Cerâmica Avançada; $\text{CaZrO}_3\text{:MgO}$; *TBC's*; Material de Gradiente Funcional; Condutividade Térmica; Dureza de Vickers; Tenacidade à Fratura; Energia de Superfície.

Abstract

The use of thermal barrier coatings (*TBC's*) in components of aeronautical and aerospace industry is critical to the protection of materials under severe service conditions. These *TBC's* protect components from high temperatures and minimize wear and corrosion. In the aeronautical area, the service temperature is limited to 1200°C, while the aerospace area, especially in the case of human spaceflight, the thermal shield is also necessary (lighter and reusable). In this context, the development of new materials is required.

Several studies point to the ceramic composite based on calcium zirconate as a viable alternative to hostile environments (high temperature, corrosion, wear, and erosion). The addition of magnesium oxide, through a solid solution, allows obtaining a CaZrO₃ - MgO (*CZ-M*) ceramic composite with better properties. Thus, samples with different compositions (1: 3, 1: 1 and 2: 3 of *CZ-M*) were developed, produced and characterized. In addition, materials having a varying lamellar composition (*FGM*) were made.

It was possible to obtain dense materials, with homogenous microstructure and reduced grain size. The monolithic materials have a hardness of 9.8 to 10.1 GPa, a fracture toughness of 1.6 MPa.m^{1/2} at 2.1 MPa.m^{1/2}, a conductivity of 0.59 W/mK to 0,79 W/mK and a surface energy of 43.27 mN/m to 51.39 mN/m. These results are in agreement with the literature and with the values obtained in the lamellar composition. Thus, it is concluded that this functional gradient ceramic composite is a good candidate for thermal barrier coatings.

Keywords

Advanced Ceramics; CaZrO₃:MgO; *TBC's*; Functional Gradient Materials; Thermal Conductivity; Vickers Hardness; Fracture Toughness; Surface Energy.

Índice

<i>Agradecimentos</i>	<i>iii</i>
<i>Resumo</i>	<i>v</i>
<i>Abstract</i>	<i>vii</i>
<i>Lista de Figuras</i>	<i>xiii</i>
<i>Lista de Tabelas</i>	<i>xvii</i>
<i>Lista de Abreviaturas</i>	<i>xix</i>
<i>Lista de Símbolos</i>	<i>xxi</i>
<i>Capítulo 1. Introdução</i>	<i>1</i>
1.1. Enquadramento do trabalho.....	<i>1</i>
1.2. Definição do problema e objetivos	<i>3</i>
1.3. Estrutura do trabalho	<i>3</i>
<i>Capítulo 2. Estado da Arte</i>	<i>5</i>
2.1. Introdução	<i>5</i>
2.2. Materiais multifuncionais.....	<i>5</i>
2.3. Revestimentos de barreiras térmicas	<i>7</i>
2.4. Exemplos de materiais usados em barreiras térmicas	<i>10</i>
2.4.1. Pirocloros	<i>10</i>
2.4.2. <i>Cluster</i> defeituoso	<i>11</i>

2.4.3. Perovskites.....	11
2.4.4. Características de materiais usados em revestimentos térmicos	12
2.5. Tipos de aplicação de barreiras térmicas	13
2.5.1. Pulverização de ar de plasma	14
2.5.2. Deposição física - feixe de eletrões de vapor.....	15
2.5.3. Pulverização de suspensão de plasma	16
2.5.4. Sol-gel	16
Capítulo 3. Materiais e Métodos.....	17
3.1. Matérias-primas	17
3.1.1. Composição das matérias-primas	19
3.2. Materiais.....	22
3.2.1. Processo de fabrico das amostras	22
3.2.2. Gradação	24
3.2.3. Preparação da superfície.....	25
3.2.4. Microestrutura	26
3.2.5. Composição química da composição de gradiente funcional.....	28
3.3. Propriedades físicas.....	28
3.3.1. Densidade real e porosidade.....	28
3.4. Condutividade térmica.....	29
3.4.1. Avaliação da energia transferida para o fluido	31
3.4.2. Avaliação do transporte de calor por condução	32

3.5. Comportamento mecânico	34
3.5.1. Dureza e tenacidade à fratura	34
3.6. Energia de superfície	36
<i>Capítulo 4. Resultados e Discussão.....</i>	39
4.1. Densidade real e porosidade	39
4.2. Condutividade térmica	40
4.3. Dureza de <i>Vickers</i> e tenacidade à fratura	41
4.3.1. Composições 1:3CZ; 1:1CZ-M; 2:3CZ	41
4.3.2. Composição de gradiente funcional	42
4.4. Energia de superfície	44
<i>Capítulo 5. Considerações finais.....</i>	49
5.1. Comentários finais	49
5.2. Trabalhos futuros.....	50
<i>Capítulo 6. Referências.....</i>	51

Lista de Figuras

Capítulo 2

Figura 2. 1. a) Comparação entre um compósito tradicional e dois *FGM*'s quanto ao gradiente e propriedades. Tipos de *FGM*'s em relação à natureza do gradiente: b1) gradiente fracionado/fragmentado, b2) gradiente de forma, b3) gradiente de orientação, b4) gradiente de tamanho. Baseado no exemplo de *Ferreira et al* [1]..... 6

Figura 2. 2. Camadas típicas de uma barreira térmica (*TBC*), algumas características e gradiente de temperatura. Baseado no exemplo de *Clarke et al* [10]..... 9

Figura 2. 3. Classificação dos métodos de deposição. Baseado numa classificação de *Kumar et al* [9]..... 13

Figura 2. 4. Representação esquemática do processo de pulverização de ar de plasma. 14

Figura 2. 5. Micrografia da secção transversal de um revestimento de óxido de cerato de lantânio depositado pelo processo de pulverização de ar de plasma [23]..... 14

Figura 2. 6. Representação esquemática do processo de deposição física - feixe de elétrons de vapor. Baseado em *Mazurkiewicz et al* [24]..... 15

Figura 2. 7. Micrografia da secção transversal de um revestimento de *YSZ/MCrAl_x* depositado pelo método de deposição física - feixe de elétrons de vapor [5]. 15

Capítulo 3

Figura 3. 1. Diagrama de fases de equilíbrio da zircónia - ítria [28]. 17

Figura 3. 2. Diagrama de fases binário de equilíbrio ZrO_2 -CaO [28]..... 18

Figura 3. 3. Diagrama de fases ternário ZrO_2 -CaO-MgO, baseado em *Serena et al* [28], com a indicação das composições de trabalho..... 19

Figura 3. 4. Espectrograma de fluorescência de raios-x do zirconato de cálcio. 21

Figura 3. 5. Espectrograma de fluorescência de raios-x do óxido de magnésio..... 21

Figura 3. 6. Representação esquemática do processo de fabrico das amostras.	23
Figura 3. 7. Diagrama esquemático do conceito de gradiente (vista lateral). a) gradiente contínuo; b) gradiente lamelar. Baseado em <i>Udupa et al</i> [29].	24
Figura 3. 8. Representação esquemática dos gradientes fabricados (vista transversal). a) sistema de 3 camadas (<i>L3</i>); b) sistema de 5 camadas (<i>L5o2:3</i>).	25
Figura 3. 9. Microestrutura típica das composições a baixa ampliação: a) 1:3CZ; b) 2:3CZ; c) 1:1CZ.	26
Figura 3. 10. Microestrutura típica das composições a alta ampliação: a) 1:3CZ; b) 2:3CZ; c) 1:1CZ.	27
Figura 3. 11. Composição gradiente funcional de três camadas (1:3CZ; 1:1CZ-M; 2:3CZ).	27
Figura 3. 12. Composição da microestrutura de gradiente funcional.	28
Figura 3. 13. Montagem experimental. a) vista geral do equipamento; b) detalhe do sistema experimental.	31
Figura 3. 14. Esquema do sistema experimental e distância dos termopares.	31
Figura 3. 15. Comportamento de temperaturas esperado.	33
Figura 3. 16. Micrografia da composição 2:3CZ com uma ampliação de 800x, e as respetivas diagonais.	35
Figura 3. 17. Micrografia da composição 1:3CZ com amplificação de 300x e respetivos limites de fenda.	36
Figura 3. 18. Ângulo de contacto de equilíbrio entre um líquido e uma superfície sólida.	37
 Capítulo 4	
Figura 4. 1. Condutividade térmica teórica e medida.	40
Figura 4. 2. Micrografia das indentações de <i>Vickers</i> típicas representativas das composições a) 1:3CZ; b) 2:3 CZ; c) 1:1 CZ-M.	42

Figura 4. 3. Micrografia da composição *L3*: a) indentação na interface de duas camadas da com uma ampliação de 230x, b) ampliação de 750x de uma fissura obtida nessa indentação. 44

Figura 4. 4. Imagem da para a medição do ângulo de contacto com a água e respetivo gráfico ângulo de contacto versus tempo para as composições: a) 2:3CZ; b) 1:1 CZ-M; c) 1:3CZ; d) *L5 o2:3CZ*. 45

Figura 4. 5. Imagem da para a medição do ângulo de contacto com o iodeto de metileno e respetivo gráfico ângulo de contacto versus tempo para as composições: a) 2:3CZ; b) 1:1 CZ-M; c) 1:3CZ; d) *L5 o2:3CZ*. 46

...

Lista de Tabelas

Capítulo 2

Tabela 2. 1. Características de materiais usados em *TBC's* [4, 15-21]..... 12

Capítulo 3

Tabela 3. 1. Composição química do óxido de magnésio e do zirconato de cálcio. ... 20

Tabela 3. 2. Valores médios da contração em termos de volume e diâmetro. 24

Capítulo 4

Tabela 4. 1. Porosidade, densidade real e densidade relativa de cada uma das composições em estudo. 39

Tabela 4. 2. Valor médio da condutibilidade térmica (k) cada tipo de composição. . 40

Tabela 4. 3. Dureza e Tenacidade à fratura das composições 1:3CZ; 1:1CZ-M; 2:3CZ.
..... 41

Tabela 4. 4. Dureza e Tenacidade à fratura das composições de gradiente funcional. 43

Tabela 4. 5. Dureza e tenacidade à fratura das camadas que compõem o *FGM L3*. .. 43

Tabela 4. 6. Ângulo de contacto (água e iodeto de metileno), Energia de superfície (dispersiva e polar) 44

Lista de Abreviaturas

Al_2O_3	Óxido de alumina
BaZrO_3	Zirconato de bário
CaO	Óxido de cálcio
CaZrO_3 , CZ	Zirconato de cálcio
$\text{CaZrO}_3\text{-MgO}$, CZM	Mistura equimolar de CaZrO_3 e MgO
Ce	Cério
CF	Fibra de Carbono, <i>Carbon Fiber</i>
CFRP	Polímero de fibra de carbono reforçado, <i>Carbon fiber-reinforced polymer</i>
CMAS	Cálcio-magnésio-alumínio-silicato, <i>calcium-magnesium-alumino-silicate</i>
CNT	Nanotubos de carbono, <i>Carbon nano tubes</i>
$\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, GZ	Zirconato de gadolínio (<i>gadolinium zirconate</i>)
FGM	Material de gradiente funcional, <i>functional gradient material</i>
FRX	Fluorescência por raios-x
La	Lantânio
$\text{LaLiAl}_{11}\text{O}_{19}$	Óxido de magnetoplumbite
$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, LZ	Zirconato de lantânio
$\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$	Hexaluminato de lantânio e magnésio, <i>lanthanum magnesium hexaaluminate</i>
MgO-ZrO_2	Zirconato de magnésio
MFMS	Material de sistema multifuncional, <i>multifunctional material systems</i>
SE	Energia de superfície, <i>surface energy</i>
SEM	Microscopia eletrônica de varrimento, <i>scanning electron microscope</i>
SEM/EDX	Detetor de energia dispersiva, <i>energy dispersive x-ray spectroscopy</i>
SrZrO_3	Zirconato de estrôncio
TBC	Revestimento de barreira térmica, <i>thermal barrier coating</i>
TGO	<i>Thermally grown oxide</i>
Yb_2O_3	Óxido de itérbio
YSZ	Zircónia estabilizada com ítria, <i>yttria-stabilized zirconia</i>
ZrO_2	Zircónia, óxido de zircónio

Lista de Símbolos

A	Área da secção transversão [m ²]
A _T	Área de contacto verdadeira [mm ²]
C _p	Calor específico [J/KgK]
C _m	Média do comprimento das fendas [mm]
d	Média entre as duas diagonais de cada indentação [mm]
d _{contração}	Diâmetro de contração [%]
d _{raw}	Diâmetro antes da sinterização (<i>raw</i>) [mm]
d _{sinterizado}	Volume após sinterização [mm]
E	Módulo de elasticidade (módulo de Young) [GPa]
F	Força aplicada [N]
f _m	Fração molar
H _v	Dureza Vickers [GPa]
H	Dureza [GPa]
K _c	Tenacidade à fratura [MPa.m ^{1/2}]
k	Condutividade térmica [W/mK]
L	Comprimento [mm]
\dot{m}	Caudal mássico [kg/s]
M _D	Massa a seco [g]
M _s	Massa saturada [g]
M _w	Massa imersa [g]
P	Porosidade aparente [%]
Ra	Rugosidade média [μm]
T	Temperatura [K]
\dot{V}	Caudal volumétrico [m ³ /s]
V	Volume exterior [mm ³]
V _{contração}	Volume de contração [%]
V _{raw}	Volume antes da sinterização (<i>raw</i>) [mm]
V _{sinterizado}	Volume após sinterização [mm]
q	Taxa de transferência de calor [W]

x	Comprimento [m]
γ	Energia de superfície [mN/m]
θ	Ângulo de contacto [°]
ρ	Densidade aparente [g/cm ³]
$\rho_{\text{teórica}}$	Densidade teórica [g/cm ³]
ρ_{relativa}	Densidade relativa [%]

Capítulo 1. Introdução

Neste capítulo faz-se um enquadramento do uso de materiais cerâmicos avançados na área aeronáutica e aeroespacial, com especial enfoque para os revestimentos de barreiras térmicas (*TBC - thermal barrier coating*). Apresenta-se o problema, define-se os objetivos e indica-se a estrutura do trabalho.

1.1. Enquadramento do trabalho

No sector aeronáutico e aeroespacial, a seleção de materiais é um fator muito importante e deve ser baseada nos princípios sólidos da engenharia bem como na experiência acumulada ao longo dos anos. As considerações mais importantes durante o processo de seleção dos materiais são: força específica (relação força/massa específica), propriedades mecânicas de tração, resistência à fadiga, resistência à fratura, resistência à propagação de fissuras, corrosão, e requisitos e condições de fabrico. Para além disto, é necessário ter em conta fatores externos ao material como, por exemplo, os efeitos de erosão, as condições ambientais e meteorológicas, a manutenção e a assistência em terra. A exposição a temperaturas extremas (variando de -30°C a 1200°C), a humidade (desde extrema humidade até condições de deserto) e a radiação (especialmente ultravioleta), podem causar a degradação dos revestimentos e materiais estruturais ou agravar os danos inerentes ao voo. Tendo isto em conta, é necessário continuar a criar e a desenvolver novos materiais e a otimizar os existentes, como por exemplo os revestimentos de barreiras térmicas (*TBC*).

Durante o voo, as estruturas das aeronaves, tanto subsónicas como supersónicas, sofrem muitas variações em termos de cargas (tensões) e temperatura, sendo esta última mais significativa nas aeronaves supersónicas devido ao efeito aerodinâmico de aquecimento a velocidades supersónica. A distribuição de temperatura nas diferentes partes da aeronave, varia consideravelmente de um componente para outro, por exemplo, no nariz e em redor das asas a temperatura é significativamente mais elevada do que na fuselagem, requerendo um material mais resistente ao aquecimento, como uma matriz polimérica reforçada com fibra de carbono. Outro exemplo é a tubeira de exaustão do motor dos aviões supersónicos militares, que estão sujeitos a temperaturas extremas (cerca de 399°C), onde materiais compósitos são empregados.

As aeronaves supersónicas/ hipersónicas são desenvolvidas para velocidades de cruzeiro superiores a Mach 5.0, o que levará a um aquecimento das estruturas a temperaturas superiores a 400°C . No caso específico do sistema propulsor supersónico, as temperaturas de funcionamento atuais do compressor rondam os 500°C - 600°C e da turbina os 1400°C - 1500°C , sendo que, num futuro, estas temperaturas serão mais elevadas. Aquando da escolha do

material para o motor supersônico, para além da temperatura, é necessário ter em conta outras condições, tais como: as forças, o meio ambiente corrosivo e a erosão muito agressiva nas secções quentes. Para isso, tem de se ter em consideração materiais com grande resistência à fluência, resistência à tração, estabilidade microestrutural, resistência à fadiga térmica e à corrosão a quente. Atualmente, estes componentes são produzidos em superligas à base de níquel e cobalto (exemplos: *Inconel 600* e *Haynes 25*), sendo as ligas de alta performance de titânio (exemplos: *Ti-6Al-4V* e *Ti-5Al-2.5Sn*) uma escolha ótima para as pás do compressor (que operam próximo de 600°C). Estas escolhas acontecem devido a estes materiais se manterem estáveis (com propriedades aceitáveis) mesmo a temperaturas muito elevadas. A tendência futura é o uso de superligas de níquel e superligas de base molibdénio, bem como de outros materiais, como por exemplo, compósitos de matriz cerâmica com uma tenacidade adequada (“*cermet*” de cerâmica com alumínio/titânio), para além da procura de materiais estruturais com melhor capacidade calorífica. A tendência passa, também, pelo uso de *TBC* cerâmica mais eficazes e revestimentos de barreira ambiental.

Originalmente, os *TBC's* foram incorporados para aumentar a vida útil das partes estacionárias dos motores como os de combustão. No fim dos anos 1980, foram usadas pela primeira vez em pás rotativas, contudo, na altura, estes não foram levados a sério, pois o revestimento cerâmico não era tido em conta na capacidade térmica dos metais subjacentes.

Em termos de classificação de materiais, os *TBC's* são considerados sistemas de materiais multifuncionais (*MFMS - Multifunctional Material Systems*), exemplo disso é um *MFMS* cerâmica - metal (“*cermet*”) onde a parte metálica irá ter elevada tenacidade à fratura e condutividade térmica, enquanto que a parte cerâmica terá a dureza e estabilidade térmica. De entre os vários tipos de *MFMS*, os *TBC's* são considerados materiais de gradiente funcional (*FMG - Functionally graded material*). Estes revestimentos foram concebidos não só para barreiras térmicas na área de estruturas aeronáuticas e aeroespaciais, mas também para reatores de fusão. Atualmente o seu uso é diversificado e não exclusivo das áreas aeronáuticas e aeroespaciais. Na área aeronáutica/aeroespacial são usados, por exemplo, em componentes de foguetes, no sistema de proteção térmico, na reentrada atmosférica de veículos espaciais. Outra área de aplicação é a biomedicina, como substitutos de ossos densos e revestimentos artificiais, entre muitas outras aplicações.

O principal objetivo dos *TBC's* é a diminuição de temperatura conduzida até ao substrato metálico, sendo usada a cerâmica como camada superior, devido à sua baixa condutividade térmica. A zircónia estabilizada com ítria (*YSZ*) é normalmente utilizada nesta camada devido as suas características mecânicas, químicas e térmicas, contudo, estes revestimentos térmicos de *YSZ*, a temperaturas superiores a 1200°C, sofrem uma grande diminuição do seu tempo de serviço. Para colmatar este problema, diversas opções estão a ser estudadas, nomeadamente, através da modificação química da *YSZ*: uso de dopantes com baixa condutividade térmica e modificações nas microestruturas. Outros estudos de *TBC's* passam por

materiais cerâmicos à base de zircónia, mas com a estabilização desta a ser feita com outros elementos substitutos da ítria, como é o caso do zirconato de lantânio.

1.2. Definição do problema e objetivos

Com esta dissertação pretende-se estudar os materiais com gradiente funcional tendo por base composições cerâmicas com potencial de aplicação na área aeronáutica e/ou aeroespacial. A partir de uma composição cerâmica multifásica baseada em $\text{CaZrO}_3\text{-MgO}$, validada para altas temperaturas, desgaste e com boas propriedades mecânicas (tensão de rutura e tenacidade à fratura), pretende-se projetar um novo material com características de gradiente funcional.

Assim, os objetivos deste trabalho são:

- 1) Compreender as funções, constrangimentos e requisitos de um revestimento cerâmico usado em condições severas de serviço (temperatura elevada, corrosão, desgaste, erosão, pressão/resistência, etc.);
- 2) Enquadrar a importância dos revestimentos cerâmicos no sector aeronáutico e aeroespacial;
- 3) Compreender a tipologia de um *FGM* (*Functionally graded material*, material de gradiente funcional), as suas vantagens e “desenho”;
- 4) Compreender e interpretar o “desenho” de composições cerâmicas binárias e ternárias em diagramas de fases;
- 5) Realizar e compreender os procedimentos de fabrico de amostras cerâmicas (*FGM*);
- 6) Caracterizar (física, mecânica, térmica e microestrutura) e compreender o desempenho de uma composição cerâmica (discutir e comparar com outras composições e com os valores da literatura);
- 7) Redigir um relatório com a descrição do estado da arte, motivação, procedimentos experimentais e análise de resultados.

1.3. Estrutura do trabalho

Esta dissertação está dividida em 5 capítulos:

- No Capítulo 1 faz-se o enquadramento do tema do trabalho, descrevendo sumariamente a importância dos materiais cerâmicos, em particular dos

revestimentos de barreiras térmicas (*TBC*) no sector aeronáutico e aeroespacial;

- No Capítulo 2 descreve-se o uso de materiais cerâmicos na indústria aeroespacial, apresentando-se os materiais multifuncionais. Descreve-se diversas soluções para materiais cerâmicos usados como revestimentos térmicos e métodos de aplicação dos mesmos;
- No Capítulo 3 referem-se os procedimentos de caracterização experimental das matérias-primas, obtenção do material cerâmico e caracterização física, térmica e mecânica do mesmo;
- No Capítulo 4 apresentam-se os resultados obtidos, a sua análise e discussão comparativa com outros trabalhos descritos na literatura;
- No Capítulo 5 faz-se um sumário das principais conclusões retiradas do presente trabalho e propõem-se trabalhos a desenvolver no futuro.

Capítulo 2. Estado da Arte

Neste capítulo descreve-se de forma detalhada o uso de materiais cerâmicos na indústria aeroespacial, apresentando-se os materiais multifuncionais e diversas soluções para materiais cerâmicos usados como revestimentos de barreira térmica (*TBC*), bem como métodos de aplicação dos mesmos.

2.1. Introdução

O Homem sempre sonhou em explorar o desconhecido e viajar perto das estrelas, mas apenas no século XX foi possível tornar esse sonho realidade. Os avanços realizados na área espacial beneficiaram imenso das pesquisas na área dos mísseis balísticos durante a Segunda Guerra Mundial. A exploração espacial envolve o uso de alta tecnologia em diferentes áreas como a aerodinâmica, os sistemas de propulsão e os sistemas estruturais, o que leva à necessidade de um grande investimento na realização de estudos e desenvolvimento do setor. No caso particular de voos espaciais tripulados, é ainda necessário o estudo do sistema de isolamento térmico da aeronave (escudo térmico), de forma a garantir a segurança dos tripulantes na reentrada da atmosfera e, se possível, a reutilização da mesma.

Embora este setor esteja bastante desenvolvido e seja considerado de tecnologia de ponta, existem ainda muitos aspetos a serem melhorados, tais como a aerodinâmica (diminuir o arrasto), o sistema propulsivo (aumentar o impulso e a tração), a estrutura (maior resistência ao fluxo de calor e redução de massa), o impacto ambiental e económico, etc. Hoje em dia já existem algumas soluções, mas que podem ser otimizadas. No caso concreto da reentrada na atmosfera, onde a estrutura está sujeita a gradientes de temperatura elevados, é necessário usar, entre outros sistemas, um sistema de barreira térmica que suporte maiores gradientes para a estrutura não sofrer danos críticos.

2.2. Materiais multifuncionais

Materiais multifuncionais são, por definição, materiais compósitos capazes de desempenhar diversas funções em simultâneo, por exemplo, um material pode usado pelas suas propriedades estruturais e, simultaneamente, pelas suas propriedades de condução elétrica [1].

O uso dos materiais multifuncionais é relativamente recente, mas a sua aplicação já está implementada em diversas áreas, o que nos leva a que existam muitas formas de classificação dos mesmos, variando de autor para autor. Por exemplo, *Gibson* [2] classifica os materiais multifuncionais como estruturais ou não estruturais, já *Ferreira et al* [1] discorda

desta definição e classifica-os da seguinte forma: de acordo com o tipo, tamanho e organização dos constituintes (compósitos, *FGM*); se os materiais que respondem a estímulos (mecânico-, químico-) e consoante a sua função/característica (inteligente, estrutural).

De entre todos os materiais multifuncionais, pretende-se, neste trabalho, aprofundar o conceito de material de gradiente funcional (em inglês *Functionally graded materials*), de acordo com a categorização de *Ferreira et al* [1].

Um material de gradiente funcional (*FMG*) é um material compósito avançado onde, a olho nu, não existe uma clara interface entre os diversos materiais constituintes. Estes materiais são constituídos por duas ou mais fases contínuas e de transição suave. São desenhados com um gradiente na sua composição, na sua estrutura e/ou nas suas propriedades específicas. Ao poder-se determinar uma orientação/direção deste material, torna-os mais vantajoso quando comparados com os materiais homogêneos de composição similar.

Um exemplo de um *FGM* é a “cerâmica-metal” (*cermet*), onde na parte metálica obtém-se a elevada tenacidade à fratura e excelente condutividade térmica, enquanto que na parte cerâmica beneficiamos da sua elevada dureza e estabilidade térmica. Uma vez que não existe um interface bem definida entre os diferentes materiais constituintes do *FGM*, é possível, por exemplo, reduzir as concentrações de tensão térmica e tensão mecânica. Estas tensões provocam a separação das camadas (delaminação) e conseqüentemente a degradação das propriedades mecânicas, levando a uma rutura do material. Ao suavizar-se a transição entre os materiais constituintes, faz-se com que sejam reduzidas as tensões interlamelares (fruto dos diferentes coeficientes de expansão térmica dos materiais constituintes), muito comuns nos compósitos tradicionais [1, 3].

Na Figura 2. 1 pode observar-se a composição e propriedades típicas de um material compósito e de dois *FGM*'s (um com gradiente em camadas e outro com gradiente da sua composição). Também pode ser visto vários tipos de gradientes que podem ser utilizados (b).

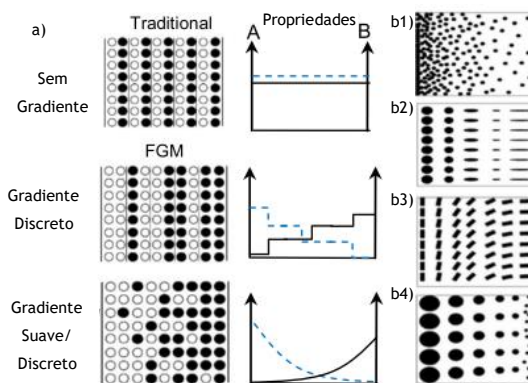


Figura 2. 1. a) Comparação entre um compósito tradicional e dois *FGM*'s quanto ao gradiente e propriedades. Tipos de *FGM*'s em relação à natureza do gradiente: b1) gradiente

fracionado/fragmentado, b2) gradiente de forma, b3) gradiente de orientação, b4) gradiente de tamanho. Baseado no exemplo de *Ferreira et al* [1].

Os *FGM's* são utilizados em diferentes áreas, em aplicações como:

- Aeroespacial: componentes de motor foguete ou turbina (bocal, câmaras de combustão e exaustão); sistemas térmicos de proteção na reentrada atmosférica; revestimentos de barreiras térmicas (*TBC*);
- Medicina: ossos artificiais, pele, dentes;
- Energia: células solares, sensores, geradores termoelétricos;
- Comunicação: fibra ótica, lentes, semicondutores;
- Diversas (*miscellaneous*):
 - Discos de travões;
 - Unidades de transmissão;
 - Calços de pressão cilíndricos (grafite-epóxi) [1,3].

2.3. Revestimentos de barreiras térmicas

O desenvolvimento de revestimentos de barreira térmica (*TBC's*) começou na década de 1950 com o fabrico do primeiro revestimento vítreo (*Frit enamels*) para componentes de motores militares. Na década de 1960, foram usadas pela primeira vez camadas de cerâmica depositadas através da técnica de pulverização de chama em componentes de motores de aviões comerciais [4].

Dos vários materiais cerâmicos iniciais que foram avaliados como possíveis candidatos de serem usados em aplicações em *TBC's*, a alumina e o zirconato de cálcio foram os mais populares. Para a camada de ligação entre a cerâmica e o substrato metálico, os materiais usados nesta altura eram tipicamente ligas de níquel-crómio ou de molibdénio para ambientes não oxidantes. O desenvolvimento dos *FGM's* esteve intimamente ligado ao desenvolvimento do processo de pulverização de plasma, cuja utilidade foi rapidamente reconhecida na pulverização de partículas cerâmicas a alta temperatura [5].

No entanto, o grande desenvolvimento dos *TBC's* deu-se no fim da década 1970 e início da década de 1980, com especial enfoque nas aplicações em turbinas a gás. Nas turbinas a gás houve várias gerações de superligas e de revestimentos desenvolvidos, bem como métodos mais eficientes de refrigeração, de forma a ser possível aumentar a temperatura de operação. O uso de barreiras térmicas era visto como uma potencial forma de aumentar a eficiência do motor, ao permitir aumentar a temperatura de entrada da turbina e assim aumentar a tração e diminuir o consumo de combustível. Para além disso, eram usados para reduzir a temperatura do substrato metálico e aumentar o seu tempo de vida útil [6,7]. Os *TBC's* eram usados essencialmente em aplicações de baixo risco de forma a prolongar o tempo útil de vida desses

componentes (nas câmaras de combustão, perfis alares (*RB162*), etc). Nesta época, a filosofia usada para o desenho dos *TBC's*, na sua maioria, era o desenvolvimento de componentes com o tempo de serviço adequado, sem qualquer tipo de revestimento e, posteriormente, utilizar um revestimento de barreira térmica, de modo a prolongar o tempo de serviço do mesmo. Esta filosofia assumia que o revestimento podia falhar e que essa falha não traria grande prejuízo à durabilidade do componente [6,8].

Com a aplicação dos *TBC's* em secções com temperaturas mais elevadas, as composições baseadas em alumina (Al_2O_3), zirconato de estrôncio ($SrZrO_3$) e zirconato de magnésio ($MgO-ZrO_2$) tornaram-se pouco interessantes em aplicações mais exigentes. Durante esta década de 1980, a composição de zircónia estabilizada com ítria (*YSZ*) foi identificada como sendo de interesse excepcional para a camada superior de um revestimento térmico, e desde então foi considerada um elemento padrão [4,5].

Segundo *Vaßen et al* [4] um *TBC* é um sistema tipicamente do tipo *duplex*, que consiste numa camada superior de cerâmica isolante (*top coat*) e uma camada adesiva metálica (*bond coat*). A camada adesiva metálica tem como objetivo a proteção do substrato metálico da oxidação e da corrosão a quente e melhorar a ligação entre camada superior de cerâmica e o substrato metálico. A camada superior de cerâmica tem como característica principal uma baixa condutividade térmica (elevada diminuição de temperatura nesta camada).

Kumar et al [9] define que o desenho de um revestimento *TBC* é um *FGM* que consiste num compósito multifásico que foi concebido para produzir uma variação espacial suave dos materiais constituintes. O *TBC* é obtido por deposição da camada de ligação (revestimento adesivo) entre a cerâmica e o substrato metálico, seguido da camada superior de cerâmica. As camadas de gradiente podem ser na forma de laminados com gradientes de metais, cerâmicas e polímeros, ou terem variações na densidade/ porosidade, ou apenas uma camada de gradiente contínuo a nível microscópico. Tais gradientes permitem uma suave distribuição de tensão entre camadas, minimizando a concentração de tensão na interface e aumentando a força de ligação entre elas, e assim reduzir o desajuste de expansão térmica que existe entre as camadas de revestimento e o substrato [9].

Já *Clarke et al* e *Karaoglanli et al* [7-8] definem de uma forma mais completa um *TBC*. Segundo estes, um *TBC* é tipicamente constituído por quatro camadas distintas: material de substrato (por exemplo uma superliga de base Níquel); uma camada interior metálica adesiva (que será mais resistente à corrosão do que a superliga); uma camada fina *thermally grown oxide* (*TGO*); e uma camada superior de cerâmica. É de salientar que cada camada tem propriedades físicas, mecânicas e térmicas distintas e que são fortemente afetadas pelas condições de processo [9]. Na Figura 2. 2 apresenta-se um exemplo de uma destas barreiras térmicas, onde se pode ver algumas características típicas de cada camada, como a sua espessura, assim como a queda da temperatura ao longo das camadas.

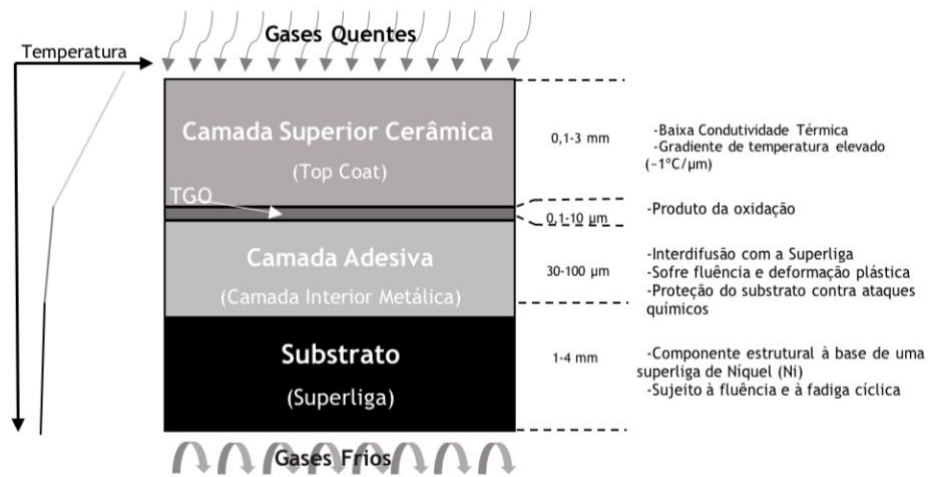


Figura 2. 2. Camadas típicas de uma barreira térmica (TBC), algumas características e gradiente de temperatura. Baseado no exemplo de Clarke et al [10].

A camada adesiva é a primeira camada a ser depositada no substrato e tem duas funções principais: a de promover a adesão entre a camada superior e o substrato, e de proteger o substrato de ataques químicos (nomeadamente a oxidação), pois a camada superior cerâmica tem, normalmente, uma estrutura porosa com uma elevada difusividade de iões de oxigénio. A camada superior é a primeira camada que está em contacto com os gases quentes e é expectável que isole termicamente as outras camadas da barreira térmica. A camada TGO é esperada que seja contínua e distribuída homoganeamente, e consiste, basicamente, em alumina (Al_2O_3), que tem uma baixa permeabilidade ao oxigénio [9].

Os danos existentes nas TBC's normalmente estão relacionadas com: a tensão residual causada pelo processo de revestimento; o desajuste térmico entre os materiais constituintes; a oxidação da camada adesiva; as formas complexas das interface camada superior/TGO/camada adesiva; a sinterização da cerâmica; a redistribuição das tensões via fluência; a deformação plástica e a resistência às fissuras [12].

Existem muitas propriedades desejáveis para as TBC's e, como tal, a seleção dos materiais é regida por alguns requisitos básicos: elevado ponto de fusão; ausência de transformação de fases entre a temperatura ambiente e a de operação; baixa condutividade térmica; inércia química; expansão térmica similar ao substrato metálico; boa adesão ao substrato metálico. Tendo por base estes requisitos, o número de materiais que podem ser usados em TBC's é muito limitado [11,12].

Tal como mencionado anteriormente, a alumina (Al_2O_3) e o zirconato de magnésio foram dos primeiros materiais a serem usados em TBC's, mas não foram bem-sucedidos. No caso da alumina, deve-se ao facto de ter uma condutividade térmica relativamente elevada, enquanto que o zirconato de magnésio não é estável a 1400°C [3,11].

Devido às suas características mecânicas, químicas e térmicas, a YSZ é o material para a camada superficial mais utilizado, porém, algumas mudanças indesejáveis ocorrem durante o tempo de serviço do *TBC*. Assim, quando a sinterização da YSZ ocorre acima dos 1170°C, a porosidade do revestimento diminui, provocando tensões induzidas termicamente que podem levar a microfissuras. Por outro lado, a camada *TGO* forma-se entre a camada adesiva e a camada superior cerâmica (YSZ) e quando esta atinge uma espessura crítica, existe uma grande probabilidade de falha do revestimento. Estes mecanismos de falha limitam a temperatura de serviço aos 1150°C deste *TBC*. Uma das formas de ultrapassar esse impasse foi a implementação da modificação química do YSZ através de dopantes com baixa condutividade térmica, modificações na microestrutura ou materiais baseados no zirconato com estabilizadores que não a ítria [8, 13].

2.4. Exemplos de materiais usados em barreiras térmicas

2.4.1. Pirocloros

Os materiais baseados em zirconato têm como característica uma baixa condutividade térmica, porque permitem uma dispersão de fonões mais eficaz pela formação de quantidades significativas de falhas de oxigênio quando se adiciona um estabilizador.

Para revestimentos de YSZ, se dois ou mais dopantes foram adicionados (por exemplo terras raras), pode obter-se uma diminuição na condutividade térmica devido a uma maior difusão de fonões [11]. Para aplicações onde a temperatura de serviço é superior a 1300°C, os materiais *TBC* com estrutura de pirocloro $A_2B_2O_7$ apresentam propriedades mais atrativas do que YSZ. Mais especificamente, a baixa condutividade térmica de muitos pirocloros zirconatos e uma boa estabilidade térmica torna esta classe de materiais muito interessante [2, 13].

Verificou-se que óxidos e zirconatos baseados em elementos de terras raras possuem baixos valores de condutividade térmica. Contudo, as suas propriedades cíclicas térmicas são baixas, uma vez que o seu coeficiente de expansão térmico é significativamente mais baixo do que o da camada adesiva metálica, tendo este problema sido ultrapassado com a produção de um revestimento de camada dupla [5].

O pirocloro cerato de lantânio mesmo após longos períodos de uso, não apresenta transformação de fase a 1400°C. Este pirocloro tem um coeficiente de expansão elevado e o seu ciclo de vida térmico aumenta com uma camada dupla. Por outro lado, uma camada dupla de zirconato de lantânio/ ítria estabiliza zircônia resiste a ciclos 30% mais longos quando comparado com a YSZ a 1100°C. A camada superior de zirconato de lantânio, quando comparada com as anteriores, tem falhas de ciclo menores. Nas soluções sólidas de óxidos de cério, a substituição de dois cátions de Ce^{4+} por dois cátions de Ln^{3+} (onde Ln pode ser európio ou gadolínio, por exemplo) é acompanhada pela falha de um oxigênio, de forma a manter a

“electro-neutralidade” da estrutura. A sua baixa condutividade térmica deve-se a estas falhas de oxigénio, quando comparado com YSZ [8, 11, 12].

De entre todos os óxidos de terras raras, o zirconato de gadolínio ($Gd_2Zr_2O_7$ ou GZ) apresenta-se uma potencial alternativa à YSZ e tornou-se notável com a sua baixa condutividade térmica, elevado ponto de fusão e estabilidade de fase acima dos 1200°C , quando comparado com a YSZ. Para além disso, o GZ tem um maior potencial para resistir ao ataque CMAS (*calcium-magnesium-alumino-silicate*) e à corrosão a quente ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{V}_2\text{O}_5$) do que a YSZ, isto porque o GZ reage com o silicato, levando à cristalização, e a infiltração CMAS é parada [15].

Uma desvantagem dos materiais pirocloros com alumina é que estes reagem a elevadas temperaturas. Assim, é esperado que ao longo do tempo haja uma reação entre TGO e o pirocloro [4].

2.4.2. Cluster defeituoso

Um sistema *cluster* defeituoso é composto por mais do que um dopante, normalmente da família das terras raras.

No caso da YSZ depois de se adicionar à ítria dois catiões, um mais pequeno (p.e. itérbio ou escândio) e um maior (p.e. samário ou gadolínio), observa-se uma diminuição na condutividade térmica quando comparado com YSZ. Isto é, observa-se que a concentração total dos dopantes também tem um efeito na condutividade pois estes são termodinamicamente mais estável devido à estrutura de rede em malha os óxidos dopantes e assim a condutividade diminui e a resistência à sinterização aumenta [11]. Uma diminuição significativa nos valores da condutividade térmica foi obtida entre os 25°C e os 800°C com a adição de 6 wt% Nióbio co-dopante da composição de 8YSZ. [11]. Quando se avaliou a adição de óxido de níquel, óxido de gadolínio₃ e óxido de érbio, a adição molar de 4% de todos os óxidos, exceto o óxido de níquel, resultou numa diminuição da condutividade térmica. A adição do óxido de níquel resultou numa diminuição insignificante da condutividade térmica [2, 8].

2.4.3. Perovskites

A estrutura cristalina desta subclasse cerâmica é ABO_3 , onde pode acomodar uma grande variedade de iões numa solução sólida, incluindo iões com grande massa atómica. Grande parte destes materiais são estáveis a elevadas temperaturas e, por isso, serem apelativos para o uso nos revestimentos de barreiras térmicas (TBC's) [4].

Os materiais com estruturas *perovskite* mais estudados são o zirconato de cálcio, o zirconato de estrôncio e o zirconato de bário. Estes materiais apresentam baixos valores de

coeficiente de expansão quando comparados à YSZ. Por outro lado, o zirconato de estrôncio provou não ser um bom material para revestimentos de barreiras térmicas, pois sofre uma transformação de fase por volta dos 800°C. Para valores da dureza, estes materiais têm um valor 15% inferior à YSZ [8, 11].

2.4.4. Características de materiais usados em revestimentos térmicos

Na Tabela 2. 1 apresenta-se um resumo de propriedades de alguns materiais usados em revestimentos de barreiras térmicas, tendo por base as referências [4, 15-21].

Tabela 2. 1. Características de materiais usados em TBC's [4, 15-21].

Material	Temperatura de fusão [°C]	Coefficiente de expansão térmica, 30-1000°C [10 ⁻⁶ /K]	Condutividade térmica a 1000°C [W/mK]	Módulo de Young [GPa]	Tenacidade à fratura [MPa.m ^{1/2}]
YSZ	2680	11,5	2,5	210±70	1-2
Pirocloros					
La ₂ Zr ₂ O ₇	2300	9,1	1,56 [3]	175	1,1±0,2
Gd ₂ Zr ₂ O ₇	-	10,4	1,2-1,7		1,65±0,12
TBC's		11,5-13,5	1,7-2,0		
Hexaluminatos					
LaMgAl ₁₁ O ₁₉		9,5	2,7	130±11	
LaLiAl ₁₁ O ₁₉		10	3,8		
Perovskites					
Zirconatos					
BaZrO ₃	2690	7,9	3,42	181±11	
SrZrO ₃	2800	10,9	2,3	170±4	1,5±0,1
CaZrO ₃	2550	8,4-8,9	2,0		
Formas Complexas					
Ba(Mg _{1/3} Ta _{2/3})O ₃	3100	10,9	2,71	186±2	-0,7
La(Al _{1/4} Mg _{1/2} Ta _{1/4})O ₃		9,7	1,82	174±2	-0,6
BaLa ₂ Ti ₃ O ₁₀		10-13 _(200-1200°C)	0,7 _(1200°C)		

2.5. Tipos de aplicação de barreiras térmicas

Numa primeira fase foram utilizados dois tipos de aplicação de *TBC*'s: um tipo em revestimentos obtidos por pulverização de plasma e, na década de 1990, começaram também a ser aplicadas por deposição física de vapor. O sucesso destes dois tipos de aplicação de revestimento, especialmente o de deposição física de vapor, tiveram um papel fundamental na aceitação desta tecnologia [5]. No entanto, estes dois processos apresentam uma desvantagem: os processos são considerados “processo em linha de visão”, isto é, tem de haver um caminho direto entre o substrato e a fonte, sendo apenas possível serem aplicados em geometrias simples [22].

Vários processos de deposição de *TBC*'s evoluíram ao longo dos anos. Alguns dos fatores principais que determinaram o uso e aperfeiçoamento das técnicas de deposição foram o desenvolvimento das microestruturas e assim o controlo da condutividade térmica e das propriedades mecânicas, bem como a sua flexibilidade e a sua disponibilidade. Na Figura 2. 3 é apresentado a classificação dos métodos de processo de deposição, sendo que os mais comuns, e usados industrialmente, explicados seguidamente em detalhe.

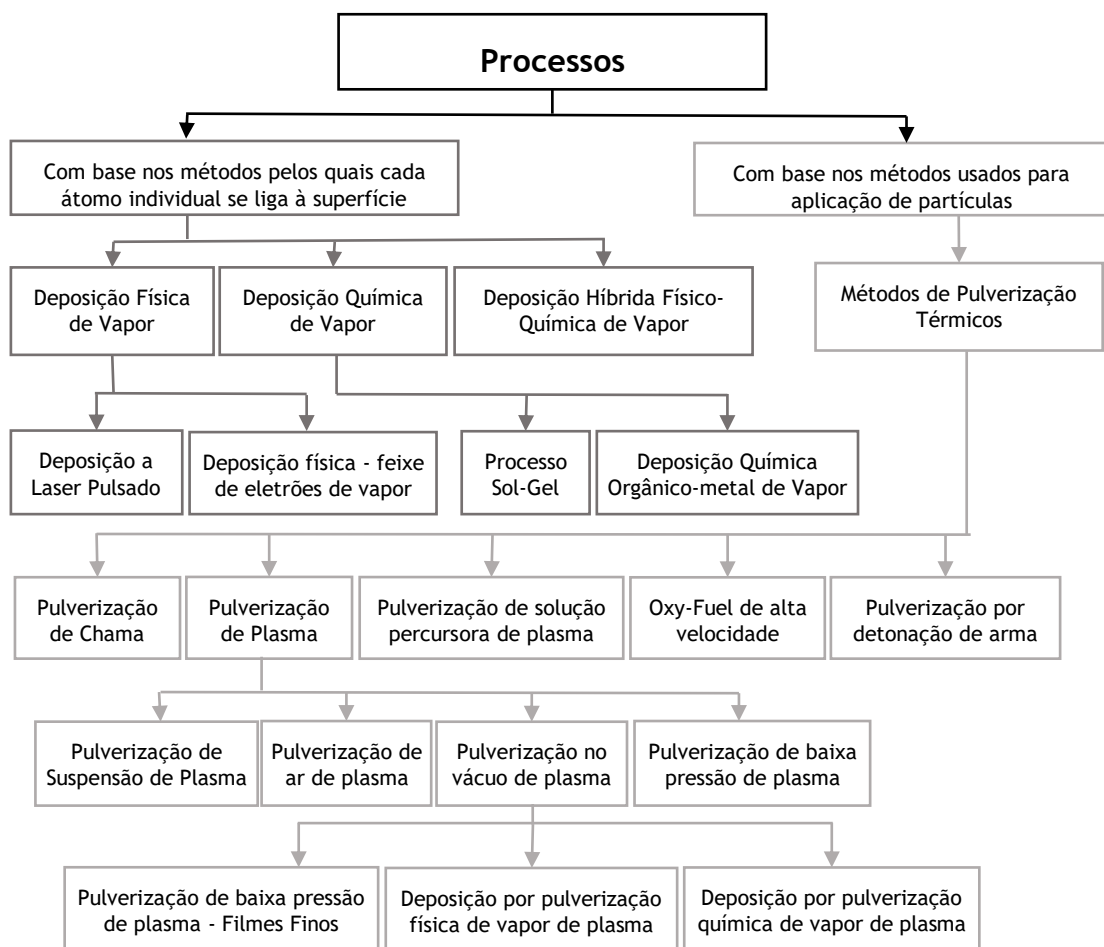


Figura 2. 3. Classificação dos métodos de deposição. Baseado numa classificação de *Kumar et al* [9].

2.5.1. Pulverização de ar de plasma

O processo pulverização de ar de plasma é um processo adaptável e económico, com uma elevada taxa de deposição e mais adequada para revestimentos mais espessos. Este processo é feito a baixa pressão atmosférica, onde o pó do material de revestimento escolhido é colocado numa fonte a elevada temperatura, onde funde e um jato de gás transporta as partículas fundidas até ao substrato a alta velocidade. O impacto do jato na superfície preparada do substrato forma um revestimento, que solidifica rapidamente. Na Figura 2. 4 ilustra-se um esquema do processo de pulverização de ar de plasma.

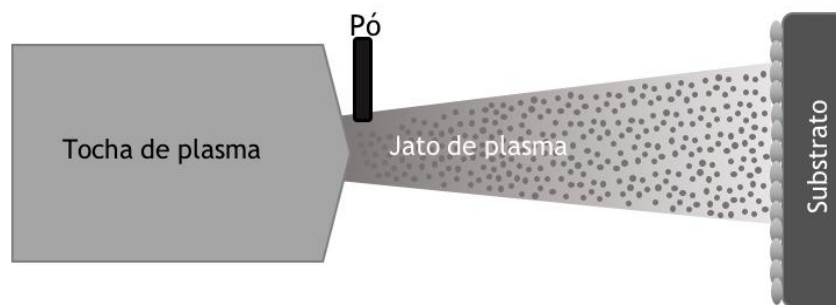


Figura 2. 4. Representação esquemática do processo de pulverização de ar de plasma.

Os revestimentos de pulverização de ar de plasma são caracterizados por uma microestrutura plana e fina, altamente porosa, com presença de mini poros e fissuras. A natureza da sinergia entre o gás de plasma e a matéria-prima cerâmica desempenham um papel crucial na determinação das propriedades de um *TBC* depositada por pulverização de ar de plasma. A microestrutura do processo por pulverização de ar de plasma é laminar, onde os grãos crescem paralelamente ao substrato, como se observa na Figura 2. 5.

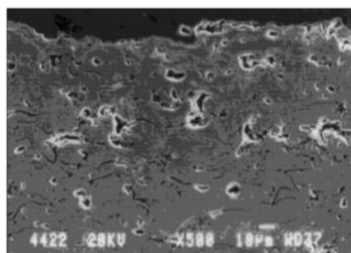


Figura 2. 5. Micrografia da secção transversal de um revestimento de óxido de cerato de lantânio depositado pelo processo de pulverização de ar de plasma [23].

Quando as partículas derretidas interagem com o substrato deformam plasticamente e achatam. O arrefecimento rápido das partículas com o impacto no substrato resulta em espaços vazios, criando uma estrutura altamente porosa. Esta alta porosidade leva a uma baixa condutividade, contudo a estrutura lamelar gera uma menor tolerância à deformação quando comparada com outros processos. A tolerância à deformação é afetada igualmente pelo rápido

arrefecimento associado a este processo, o que resulta numa microestrutura com alto volume de microfissuras [8, 9, 14].

2.5.2. Deposição física - feixe de eletrões de vapor

No método de deposição física - feixe de eletrões de vapor o ar abandona a câmara e um feixe de eletrões é direcionado ao material de revestimento cerâmico pretendido. O feixe de eletrões funde o material que, posteriormente, evapora. Em cima deste material é colocado o substrato, de forma a que este “receba” a cerâmica evaporada. Na Figura 2. 6 apresenta-se um esquema do processo deposição física - feixe de eletrões de vapor.

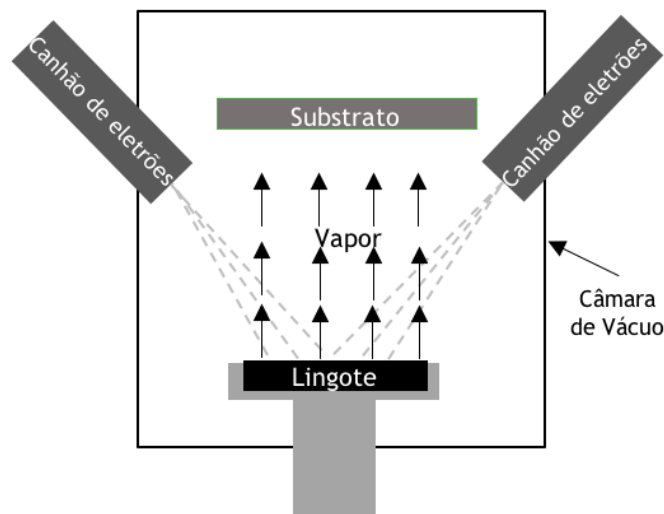


Figura 2. 6. Representação esquemática do processo de deposição física - feixe de eletrões de vapor. Baseado em Mazurkiewicz et al [24].

Com este método, os núcleos de cristais formam-se e crescem lateralmente e ao longo da espessura com a forma de colunas individuais, o que leva a uma elevada porosidade intercolunar. Na Figura 2. 7 apresenta-se um exemplo de uma estrutura colunar característica do processo de deposição física - feixe de eletrões de vapor.

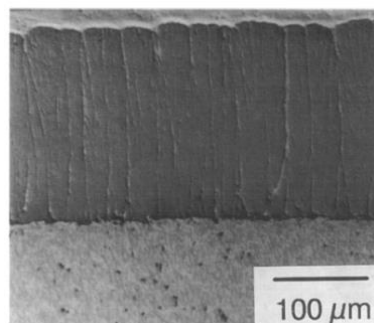


Figura 2. 7. Micrografia da secção transversal de um revestimento de YSZ/MCrAl_x depositado pelo método de deposição física - feixe de eletrões de vapor [5].

As microestruturas dos revestimentos de deposição física - feixe de elétrons de vapor, apresentam uma melhor tolerância à deformação e maior resistência ao choque térmico, o que aumenta significativamente o seu tempo de vida. Esta estrutura resulta num revestimento tolerante à deformação, que está associado às colunas que têm a capacidade de se deformar, no entanto, apresentam uma maior condutividade térmica devido ao baixo nível de porosidade, quando comparado com o processo pulverização de ar de plasma. Assim, a microestrutura do revestimento é um fator importante, que determina o comportamento do revestimento durante o tempo de serviço [9, 14].

2.5.3. Pulverização de suspensão de plasma

O processo por pulverização de suspensão de plasma é um procedimento de baixo custo, que pode ser utilizado para depositar revestimentos com baixa condutividade térmica e durabilidade superior. No processo de pulverização de suspensão de plasma a matéria-prima em pó, convencional do processo de pulverização por plasma, é substituída por uma substância precursora química aquosa/ líquida. Os *TBC's* depositados por pulverização de suspensão de plasma têm características microestruturais próprias, tais como, a não existência de interfaces definidas, fissuras associadas nos revestimentos pulverizados por plasma e a presença de fissuras de espaçamento uniforme, que ocorrem normalmente no interface metal-cerâmica e que proporcionam uma melhor tolerância à deformação. A condutividade térmica a temperaturas mais elevadas foi comparável à dos revestimentos de plasma convencionais [9].

2.5.4. Sol-gel

Os revestimentos sol-gel são baseados em quatro diferentes passos. Inicialmente o substrato é mergulhado num fluido conhecido como sol e posteriormente removido de uma forma controlada. Durante a emersão do substrato, o excesso de fluido é drenado e uma parte de solvente é evaporado. O substrato é mantido ao ar de forma a permitir que ocorram reações de condensação. Posteriormente o componente é tratado termicamente entre os 400°C e os 1000°C, dependendo do material de revestimento. As vantagens deste processo são: o baixo custo de processamento, uma maior flexibilidade de aplicação em formas mais complexas e um maior potencial de reparação quando os revestimentos se danificam. Os *TBC's* sol-gel, ao contrário dos outros revestimentos, apresentam uma microestrutura isotrópica específica com uma distribuição de porosidade aleatória [9, 14].

Capítulo 3. Materiais e Métodos

Neste capítulo são apresentadas as matérias-primas é feita a sua caracterização. Descreve-se o processo de fabrico, as suas propriedades físicas e o seu comportamento mecânico e térmico, tanto ao nível “*bulk*” (*FGM*) como ao nível lamelar (diferentes composições). No âmbito deste trabalho é usada a composição $\text{CaZrO}_3\text{-MgO}$ com diferentes estequiometrias.

3.1. Matérias-primas

A zircónia possui estrutura cristalina polimórfica. Dependendo da temperatura e da composição, a zircónia é estável em três fases: monoclinica, tetragonal e cúbica (Figura 3. 1). À temperatura ambiente, a zircónia apresenta uma estrutura monoclinica que se mantém até, aproximadamente, os 1000°C. Com o aumento da temperatura, a zircónia sofre uma transformação de fase de monoclinica para tetragonal até cerca de 2300°C, acima dessa temperatura é formada a zircónia na fase cúbica. Na transição da fase cúbica para a fase tetragonal, irá existir uma expansão de volume de cerca de 4%, fazendo com que haja formação de microfissuras nos grãos e, posteriormente, a possível falha do material. A estrutura irá distorcer, tendo como características principais: o deslocamento de iões de oxigénio; o aparecimento de propriedades ferro-elásticas na fase tetragonal; e deslocamento inferior dos pontos de transição de fase, incorporando os defeitos de oxigénio e/ou iões metálicos como Y^{3+} , Mg^{2+} e Ca^{2+} [25-27].

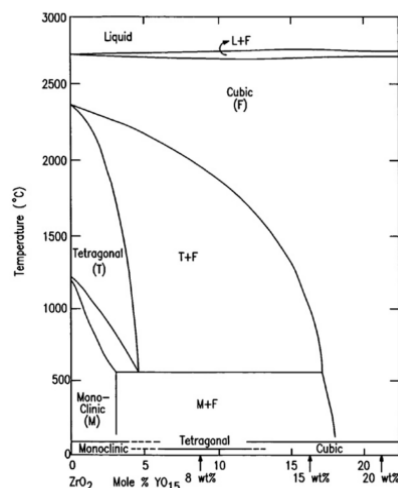


Figura 3. 1. Diagrama de fases de equilíbrio da zircónia - ítria [28].

Para contornar as transformações de fase, fazendo com que as fases tetragonal e cúbica sejam estáveis a temperaturas mais baixas, vários óxidos estabilizadores são adicionados à zircónia como são exemplo *ítria* (Y_2O_3), dando origem à *YSZ*, o óxido de cálcio (CaO) e o óxido

de magnésio (MgO). Desta forma, obtêm-se soluções sólidas estáveis de elevado ponto de fusão, permitindo, assim, o seu uso sem o inconveniente das transformações de fases.

O zirconato de cálcio (CaZrO_3 , CZ) é um óxido cerâmico que pertence à família das *perovskites*, que apresenta diversas características interessantes, como, por exemplo, o elevado ponto de fusão ($\sim 2340^\circ\text{C}$) e a excelente resistência à corrosão alcalina [25]. No entanto, o zirconato de cálcio por si só não apresenta propriedades mecânicas de destaque quando comparado com a zircônia estabilizada com ítria.

Na Figura 3. 2 observa-se o diagrama de fases ZrO_2 -CaO e constata-se que o CZ forma uma fase única, resultante de uma fusão congruente em que o material mantém uma composição estequiométrica (e equimolar $\text{CaO}:\text{ZrO}_2 = 1:1$) constante desde a fase líquida até à temperatura ambiente, garantindo, assim, uma excecional estabilidade química da composição do compósito cerâmico.

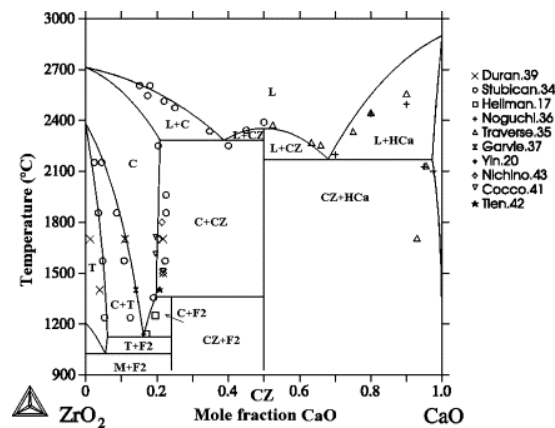


Figura 3. 2. Diagrama de fases binário de equilíbrio ZrO_2 -CaO [28].

Tendo em consideração que o objetivo é obter um *FGM*, também é importante garantir que propriedades fundamentais como a resistência mecânica, o módulo de elasticidade, a tenacidade à fratura, a condutividade térmica e o coeficiente de expansão térmica sejam, pelo menos, próximas da composição mais comum (*YSZ*). Uma vez que o CZ é compatível com o MgO e não reagem a temperaturas inferiores a 2060°C , é possível obter uma solução sólida dos mesmos. A adição de MgO ao CZ permite aumentar a resistência mecânica, o coeficiente de expansão térmica e o módulo de elasticidade da mistura [23-25].

Assim, neste trabalho, é proposto um *FGM* de sucessivas camadas, com variação na sua composição molar (1:3, 1:1 e 2:3 $\text{CaZrO}_3:\text{MgO}$) e uma transição suave entre camadas. Esta composição é representada no diagrama de fases ternário da Figura 3. 3. pelos três pontos.

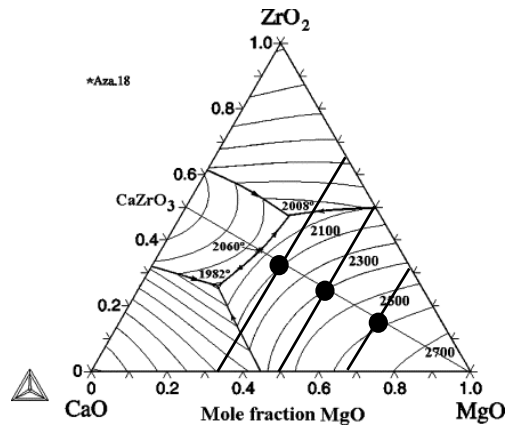


Figura 3. 3. Diagrama de fases ternário ZrO_2 -CaO-MgO, baseado em *Serena et al* [28], com a indicação das composições de trabalho.

O diagrama de fases ternário ZrO_2 -CaO-MgO é de extrema importância para se definir de forma eficaz as condições de processamento na obtenção de materiais cerâmicos avançados e subsequentes tratamentos, para uma obtenção de propriedades de engenharia ótimas. Assim, o desenvolvimento de materiais nanoestruturados torna necessário a compreensão do sistema a baixas temperaturas, por causa das suas condições de processamento típicas [28].

3.1.1. Composição das matérias-primas

Na Tabela 3. 1 é apresentada a composição química do zirconato de cálcio e do óxido de magnésio, de acordo com a informação disponibilizada pelo fabricante (*Alfa Aeser*).

A principal impureza do MgO é o CaO (0,80%) que, devido à forte perda durante a calcinação, pode originar a formação de CaO livre e permitir o aparecimento de fases vítreas de baixa resistência ($CaSiO_3$) a temperaturas mais baixas, promovendo uma maior porosidade no material. No entanto, como a composição do zirconato de cálcio tem excesso de ZrO_2 e também existe Al_2O_3 na composição, é de esperar que o CaO livre se associe com o ZrO_2 ou mesmo com a Al_2O_3 , dando origem a fases de maior resistência mecânica e estabilidade.

Da análise da composição comercial do CZ observa-se que as principais impurezas são o MgO (0,29%) e SiO_2 (0,23%), onde, principalmente, o SiO_2 pode vir a promover o aparecimento de fase vítrea a baixa temperatura, devido à sua reação com Na_2O (formando silicato de sódio, $\sim 1200^\circ C$).

Tabela 3. 1. Composição química do óxido de magnésio e do zirconato de cálcio.

Óxido de Magnésio (MgO)	
Elemento	Percentagem (%)
MgO	96
Cl ⁻	0,24
CaO	0,80
Perda por ignição	5,50

Zirconato de Cálcio (CaZrO ₃)	
Elemento	Percentagem (%)
CaZrO ₃	99,2
Al ₂ O ₃	0,17
BaO	0,004
Fe ₂ O ₃	0,061
MgO	0,29
SiO ₂	0,23
SO ₃	0,007
SrO	0,007
TiO ₂	0,019
Na ₂	0,048

Utilizando a técnica de fluorescência por raios-x (FRX), com o equipamento *MagiX PW 2424, Philips*, obtiveram-se as análises químicas do CZ e do MgO apresentadas na Figura 3. 4 e Figura 3. 5, respetivamente.

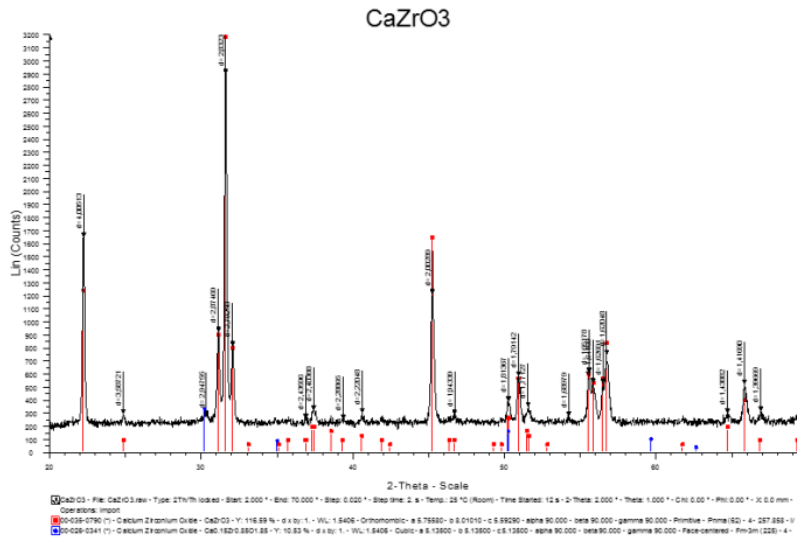


Figura 3. 4. Espectrograma de fluorescência de raios-x do zirconato de cálcio.

De acordo com o espectrograma, os principais picos (indicados a cor vermelha), do cartão nº 00-035-0790, correspondem à fase do zirconato de cálcio, com estrutura cristalina ortorrômbica de ângulos retos (90°) entre si e de arestas $a = 0,575580$ nm, $b = 0,801010$ nm, e $c = 0,559290$ nm. Uma segunda fase, de reduzida importância (indicada a cor azul), com o cartão nº 00-026-0341, também é identificada como zirconato de cálcio na forma do composto $\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_{1,85}$ numa estrutura cristalina cúbica, naturalmente de ângulos retos (90°) e de arestas $a = b = c = 0,513500$ nm. Esta fase secundária está associada à linha vertical (F2) de composição 0,25 mol.% de CaO no diagrama de fases $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ indicado na Figura 3. 2. Assim, parece que pode haver algumas partículas da composição que não têm a composição estequiométrica CZ e que estarão na região bifásica (CZ + F2), ou seja, há excesso de ZrO_2 , o que assegura a ausência de CaO livre.

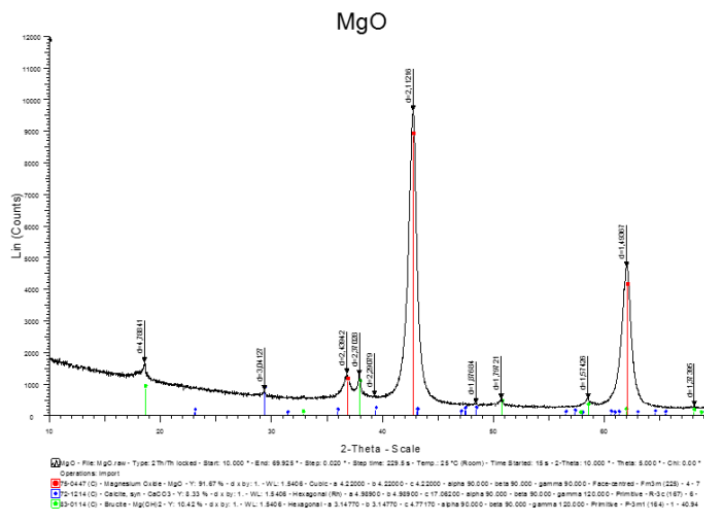


Figura 3. 5. Espectrograma de fluorescência de raios-x do óxido de magnésio.

Os principais picos (cor vermelha) do cartão nº 75-0447 correspondem ao óxido de magnésio com estrutura cristalina cúbica de faces centradas, de ângulos retos (90°) e arestas $a = b = c = 0,42200$ nm. São, ainda, identificadas em menor proporção os cartões nº 72-1214 (cor azul), correspondente à calcite (CaCO_3) com estrutura cristalina hexagonal $a = b = 4,98900$ nm e $c = 1,706200$ nm, e nº 83-0114, correspondente à brucite (MgOH)₂ com estrutura hexagonal $a = b = 0,314770$ nm e $c = 0,477170$ nm.

3.2. Materiais

Como anteriormente referido, o objetivo deste trabalho é a elaboração de um *FGM* cerâmico com uma composição $\text{CaZrO}_3\text{-MgO}$ (*CZ-M*), com variação na sua estequiometria. Para tal, foram fabricadas e analisadas em termos de microestrutura amostras individuais das diversas estequiometrias usadas 1:3CZ, 1:1CZ e 2:3 *CZ-M*, bem como amostras de um *FGM*.

3.2.1. Processo de fabrico das amostras

A obtenção dos pós com composição molar 1:3, 1:1 e 2:3 $\text{CaZrO}_3\text{:MgO}$ tiveram por base a mesma preparação. Para tal, a mistura pretendida foi moída num moinho de atrito (*Fritsch Planetary Mono Mill PULVERISETTE 6*) ao longo de 3h. Esta moagem foi realizada para uma massa de 100 g de mistura e cerca de 200 g de esferas de 5 mm de zircónia, num vaso de zircónia, num meio líquido (álcool isopropílico), de forma a ter o seu volume preenchido em 2/3. Após o processo de moagem, a mistura foi seca no forno *Carbolite* a 60°C, durante 24 horas. Posteriormente, a mistura foi passada por um peneiro com malha de 25 µm, com o objetivo de minimizar a presença de impurezas e/ou aglomerados.

Para a obtenção dos materiais e amostras cilíndricas (discos), necessárias para a caracterização física, microestrutural, mecânica e térmica, utilizou-se uma matriz em aço inoxidável de diâmetro médio 28 mm. Foram preparadas amostras para cada composição individual e outras amostras com gradação na sua composição (*FGM*), sendo a obtenção dos discos a mesma para todos os casos. Assim, foi prensada uma massa total de 2,7 g, unidirecionalmente, em duplo efeito, de forma a garantir-se pelo menos uma pressão de 20 MPa, durante pelo menos 10 segundos. Para tal, usou-se a máquina de ensaios *Instron A1477 - 1001*, com célula de carga de 100 kN, usando os pratos de compressão para controlar o valor da pressão e o tempo de aplicação. As amostras, antes da sinterização, apresentaram um diâmetro médio de 28 mm e uma espessura de 2,2 mm.

Após desenformar-se a amostra “verde”, esta foi colocada na estufa durante, aproximadamente, 24h a 65°C. De seguida, a amostra foi sinterizada a 1450°C por 2h, com taxa de aquecimento de 5°C/min. A peça foi arrefecida até aos 1200°C, com taxa de arrefecimento de 1°C/min e mantida por 10 minutos. O restante arrefecimento foi feito a uma taxa de arrefecimento de 5 °C/min. A sinterização realizou-se numa atmosfera oxidante mufla

Termolab, de volume útil 200 x 200 x 300 mm³, com controlador *Eurotherm* e taxa de aquecimento de 5° C/min.

Na Figura 3. 6 faz-se um esquema do processo de fabrico das amostras.

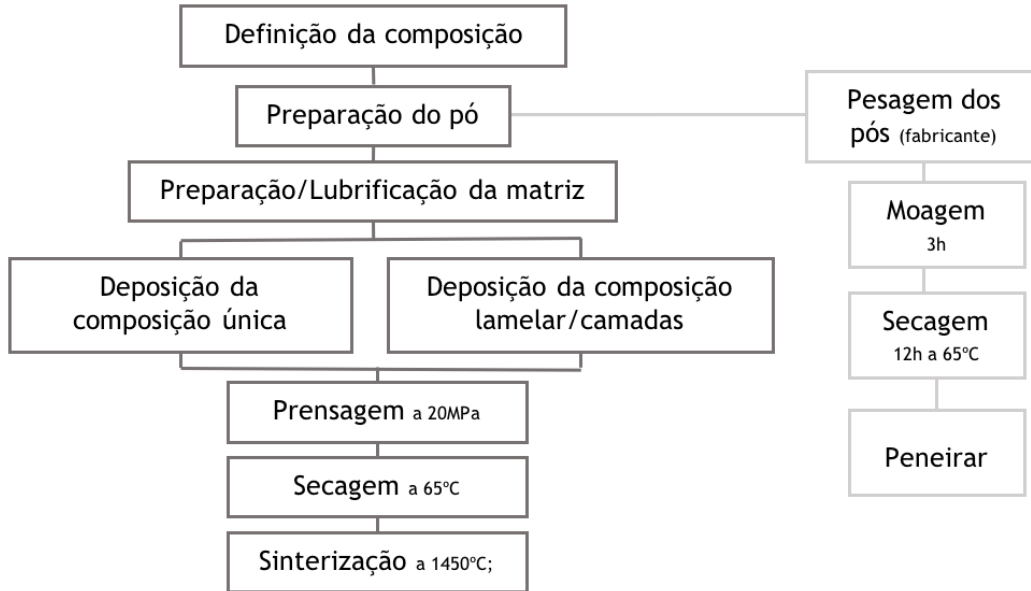


Figura 3. 6. Representação esquemática do processo de fabrico das amostras.

Para a obtenção da contração em termos volumétricos e em termos de diâmetro foram usadas as equações (1) e (2), respetivamente.

$$V_{contração}[\%] = \frac{V_{Raw} - V_{sintetizado}}{V_{Raw}} \times 100 \quad (1)$$

$$d_{contração}[\%] = \frac{d_{Raw} - d_{sintetizado}}{d_{Raw}} \times 100 \quad (2)$$

Os valores médios de contração para cada composição são apresentados na Tabela 3. 2., onde pode ser observado que as composições em estudo apresentam uma contração volumétrica muito idêntica, na ordem dos 50%. Em termos de contração de diâmetro as composições apresentam, também, um comportamento idêntico, sendo que, aqui pode ser dito, a quantidade de óxido de magnésio tem influência nesta contração, uma vez que quanto maior a sua quantidade, maior será a contração em termos de diâmetro, pois, de acordo com a informação do fabricante, há uma perda de 5,5% por ignição.

Tabela 3. 2. Valores médios da contração em termos de volume e diâmetro.

Composição	V_{raw} [mm]	$V_{\text{sinterizado}}$ [mm]	$V_{\text{contração}}$ [%]	d_{raw} [mm]	$d_{\text{sinterizado}}$ [mm]	$d_{\text{contração}}$ [%]
2:3 CZ	1354,65	658 ± 27	51,5 ± 1,9	28	21,4 ± 0,6	23,2 ± 0,2
1:1 CZM		648 ± 17	52,1 ± 1,4		21,1 ± 0,1	24,6 ± 0,2
1:3 CZ		653 ± 11	51,8 ± 0,8		20,6 ± 0,2	26,8 ± 0,8
L5 o2:3		639 ± 15	52,8 ± 1,1		21,1 ± 0,2	24,5 ± 0,7

3.2.2. Gradação

Os materiais de gradiente funcional podem ser preparados de duas formas: como estruturas contínuas, como mostra a Figura 3. 7 a), ou como estruturas lamelares (*stepwise*), como mostra a Figura 3. 7 b). No primeiro caso, tal como o nome indica, a variação na composição e na microestrutura do *FGM* será contínua com a posição. No caso da estrutura lamelares, a microestrutura irá variar entre cada camada, dando origem a uma estrutura de múltiplas lamelas, com uma discreta interface entre elas [29].

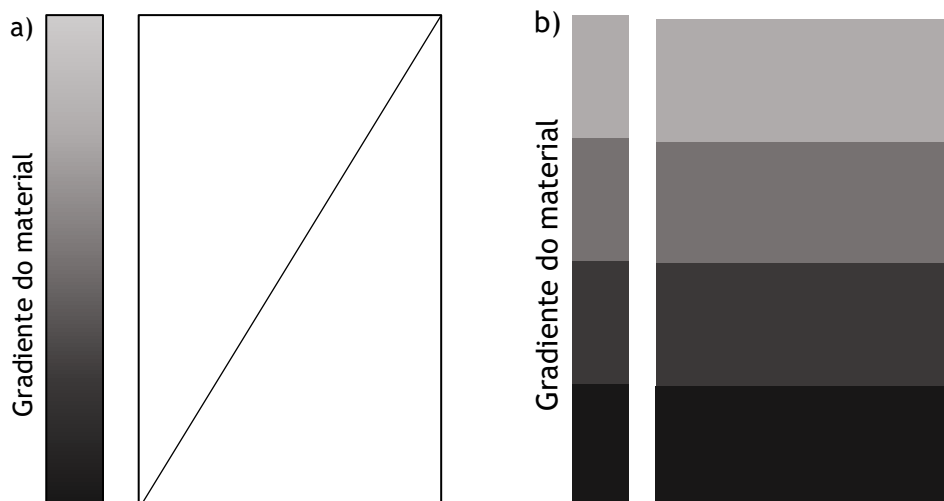


Figura 3. 7. Diagrama esquemático do conceito de gradiente (vista lateral). a) gradiente contínuo; b) gradiente lamelar. Baseado em *Udupa et al* [29].

Para este trabalho optou-se por um gradiente lamelar. Os gradientes adotados estão esquematizados na Figura 3. 8, os restantes passos mantêm-se como descritos na subsecção “*Processo de fabrico das amostras*”.

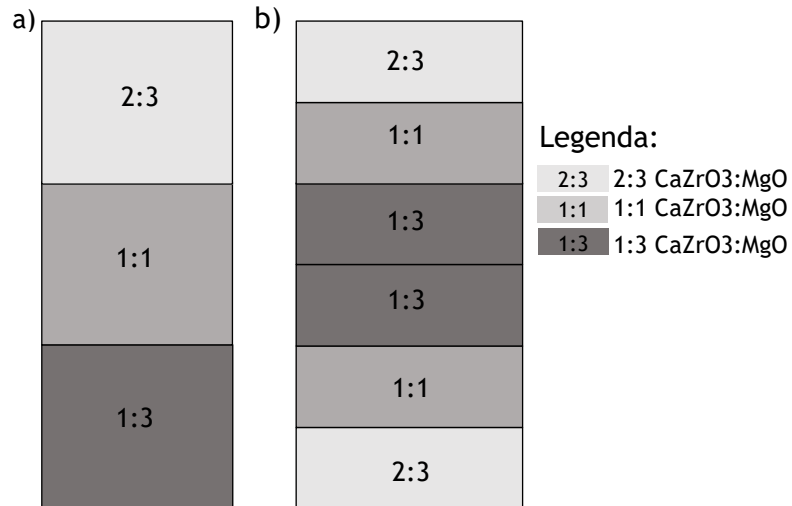


Figura 3. 8. Representação esquemática dos gradientes fabricados (vista transversal). a) sistema de 3 camadas (L3); b) sistema de 5 camadas (L5o2:3).

Inicialmente foi adotado o sistema lamelar de três camadas que, após sinterização, apresentou uma concavidade. Esta concavidade pode ser explicada pela diferença entre os coeficientes de expansão do CZ, $\alpha = 10,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, e do MgO, $\alpha = 13,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [30]. Assim, uma vez que esta concavidade não é desejável para o trabalho em estudo, optou-se por um sistema lamelar simétrico de 5 camadas.

3.2.3. Preparação da superfície

Para a realização dos ensaios de indentação e condutibilidade térmica foi necessário preparar as superfícies de forma a garantir a menor rugosidade possível. Para o ensaio térmico, as amostras foram polidas na máquina de polimento *Struers DAP-V*, através de uma sequência de lixas de 500, 1200 e 2400, e assim diminuir a resistência térmica de contacto entre as superfícies das amostras e a dos cilindros de alumínio e aço usados no ensaio térmico.

Para o ensaio de indentação, tal como para o ensaio térmico, é necessário que a superfície tenha uma rugosidade reduzida, uma vez que as propriedades mecânicas medidas são feitas em função da área de contato projetada na superfície da amostra, que assim é considerada plana. Assim, as amostras foram embutidas em resina *Epofix (kit Epofix™ Cold-Setting Embedding Resin)* e cortadas pelo equipamento *Struers Accutom -5*, de forma a se obter uma área superfície suficiente para a realização dos testes de indentação. De seguida, as amostras foram polidas pelo equipamento de polimento *Struers RotoPol- 21*, através de uma sequência de lixas de 1000, 2000 e panos *MD* de grão 6 a $1 \mu\text{m}$, com o lubrificante *Metadi Fluid*.

3.2.4. Microestrutura

Após o processo de sinterização e de polimento anteriormente descrito, foi necessário revestir as amostras com um ouro (*Quorum Q150R ES*), de forma a aumentar a condutividade da superfície e assim poder observar-se a microestrutura das diferentes composições, no microscópio eletrónico de varrimento (*Scanning Electron Microscope, SEM*) *Hitachi S-3400N* no modo *BSE 3D*, com tensão de 20kV.

Nas Figura 3. 9 e Figura 3. 10 apresentam-se as imagens obtidas para as diferentes composições em estudo, nas secções transversais, com uma ampliação de 500x e 5000x, respetivamente. Nas imagens não foram observados aglomerados, a distribuição dos constituintes é homogénea, a porosidade é mínima e não se observa presença de defeitos.

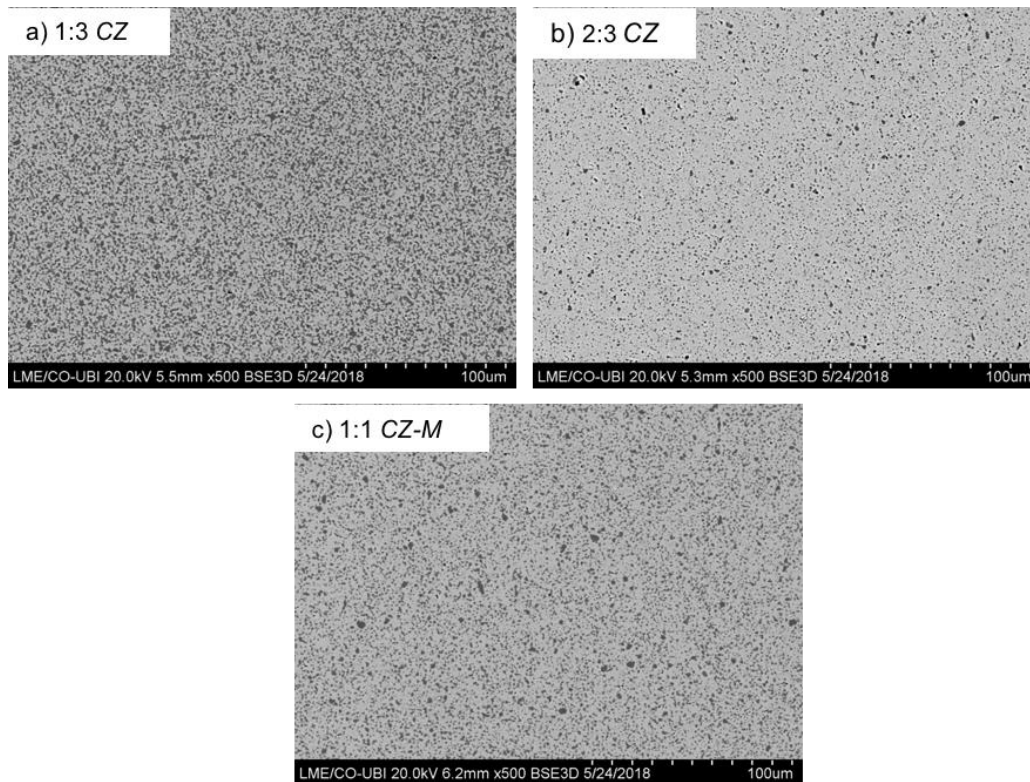


Figura 3. 9. Microestrutura típica das composições a baixa ampliação: a) 1:3CZ; b) 2:3CZ; c) 1:1CZ.

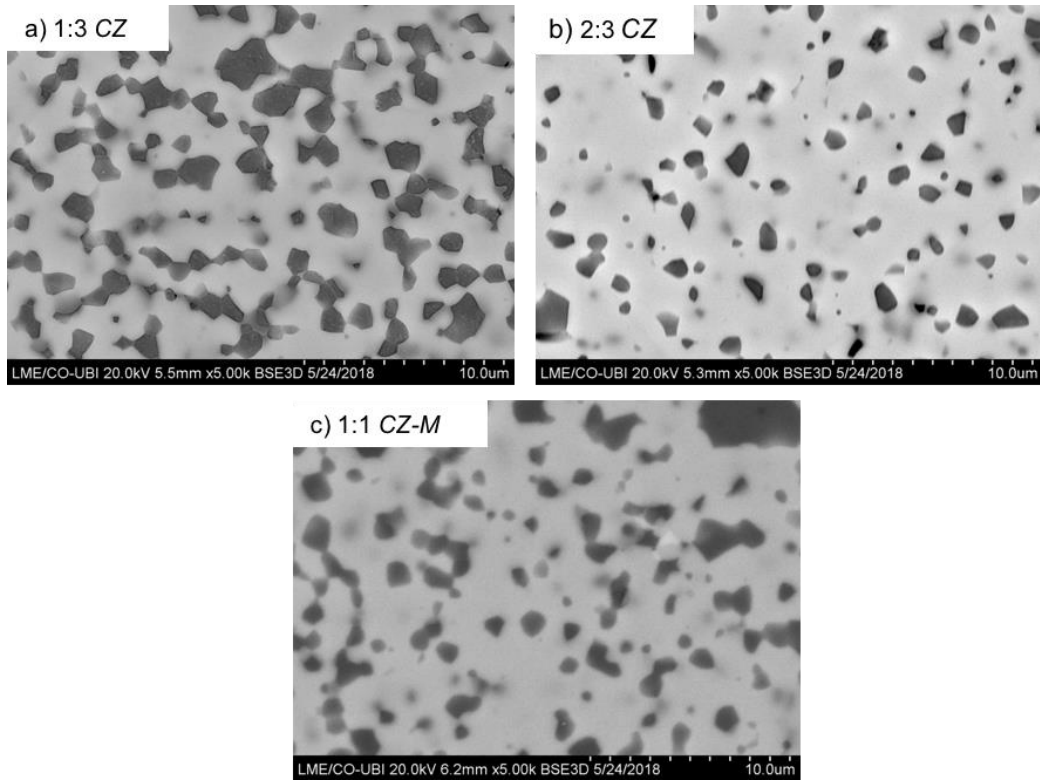


Figura 3. 10. Microestrutura típica das composições a alta ampliação: a) 1:3CZ; b) 2:3CZ; c) 1:1CZ.

Na Figura 3. 11 pode ver-se um exemplo da estrutura gradiente funcional (lamelar), onde é possível observar as diferentes camadas, não havendo delaminações, observam-se as marcas das indentações Vickers e não defeitos do material.

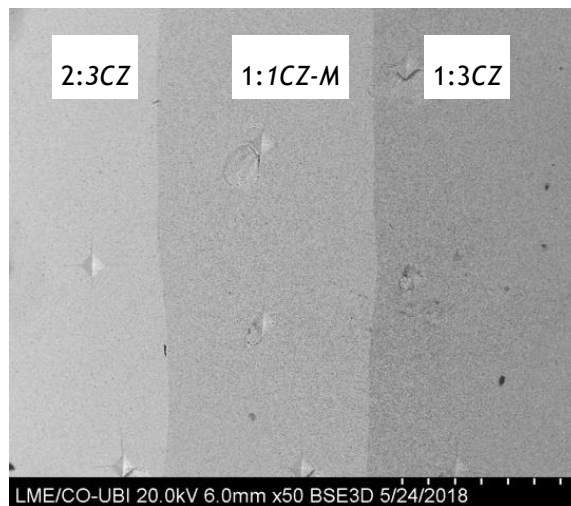


Figura 3. 11. Composição gradiente funcional de três camadas (1:3CZ; 1:1CZ-M; 2:3CZ).

3.2.5. Composição química da composição de gradiente funcional

A composição química do material de gradiente funcional foi determinada por análise da superfície da sua microestrutura, correndo à técnica de microscopia eletrónica de varrimento (*SEM*), através de um detetor de energia dispersiva (*SEM/EDX*), para uma linha definida. Foi utilizado o microscópio eletrónico de varrimento *Hitachi S-3400N* com detetor *Brucker Quantax 400*.

Na Figura 3. 12 apresenta-se a análise da composição química de parte da estrutura de gradiente funcional onde é possível observar-se as diferentes composições do material. Pode ver-se que entre os 0 μm e os 200 μm (aproximadamente) existe uma menor quantidade de MgO, que corresponde à composição de 2:3CZ. Entre os 200 μm e os 800 μm (aproximadamente) existe um ligeiro aumento de MgO, correspondendo à composição de 1:1CZ-M. Dos 800 μm aos 1200 μm existe outro aumento de MgO que diz respeito à composição 1:3CZ.

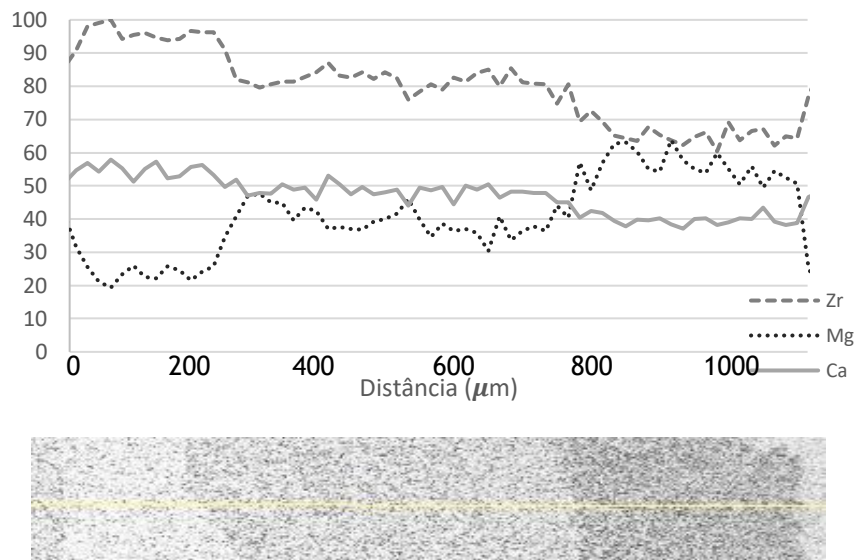


Figura 3. 12. Composição da microestrutura de gradiente funcional.

3.3. Propriedades físicas

3.3.1. Densidade real e porosidade

A densidade dos discos cerâmicos, a porosidade aparente e a absorção de água foram medidas pelo Princípio de Arquimedes (Norma *ASTM C20*). Este método consiste em medir a massa do disco a seco, M_D , a massa do disco com a porosidade ocupada pelo líquido de trabalho (água), M_S , após 24 horas imersa neste, e a massa imersa no líquido, M_W .

O volume exterior da amostra é obtido pela equação (3).

$$V[\text{mm}^3] = M_w - M_s, \quad (3)$$

Onde M_w e M_s são expressos em gramas [g].

A porosidade aparente é representada pela equação (4), onde representa a relação percentual do volume de poros abertos e o volume exterior.

$$P[\%] = \left[\frac{(M_w - M_D)}{V} \right] \times 100 \quad (4)$$

A densidade aparente é obtida pela equação (5).

$$\rho[\text{g/cm}^3] = \frac{M_D}{V} \quad (5)$$

A densidade teórica é obtida pela equação (6):

$$\rho_{\text{teórico}}[\text{g/cm}^3] = f_{mCZ} \times \rho_{CZ} + f_{mMgO} \times \rho_{MgO} \quad (6)$$

Onde f_m é a fração molar do elemento e ρ_{CZ} e ρ_{MgO} é a densidade calculada a partir da estrutura cristalina para cada elemento, em g/cm^3 . Estes valores de densidade foram obtidos pelos cartões teóricos de fluorescência de raios-x tal como mostra a **Error! Reference source not found.** e a **Error! Reference source not found.** (CaZrO_3 - cartão n° 00-035-790; MgO - cartão n° 75-0447) e validados com valores na literatura, sendo $\rho_{CZ} = 4,619 \text{ g/cm}^3$ [31] e $\rho_{MgO} = 3,585 \text{ g/cm}^3$ [32].

Assim os valores de densidade teórica para a composição 1:3CZ é de $3,92 \text{ g/cm}^3$, para a composição de 2:3CZ é de $4,27 \text{ g/cm}^3$ e para a composição 1:1CZ-M é de $4,10 \text{ g/cm}^3$.

A densidade relativa é obtida pela razão entre a densidade aparente (ρ) e a densidade teórica ($\rho_{\text{teórica}}$), expressa na equação (7).

$$\rho_{\text{relativo}}[\%] = \frac{\rho}{\rho_{\text{teórica}}} \times 100 \quad (7)$$

3.4. Condutividade térmica

O calor é uma forma de energia que é transferida através de interações de um sistema com a sua vizinhança. Estas transferências de calor ocorrem entre corpos ou sistemas a diferentes temperaturas, do meio que tem maior temperatura para o meio com menor temperatura. A transferência de energia (calor) pode processar-se de três formas distintas: por condução, convecção ou radiação, sendo que nos casos da condução e convecção, estas exigem a presença de um meio material, enquanto que a radiação não o exige.

Na transferência de calor por condução a energia é transferida através de uma substância, sólida ou fluida, em virtude de um gradiente de temperatura, também conhecido por difusão de calor ou de energia. Este mecanismo de difusão é de natureza atômico e molecular, não macroscópico e pode ter lugar em sólidos, líquidos ou gases.

A grandeza fundamental para a caracterização do transporte de calor por condução é a condutividade térmica. Esta constitui um indicador de qualidade da transmissão de calor através do material a que ela diz respeito. Nos sólidos, a condutividade térmica depende essencialmente do transporte de elétrões e da estrutura molecular, nos metais este transporte é feito pelos elétrões livres, enquanto que nas cerâmicas estes transportes são feitos pelos *fonões*. De um modo geral, esta grandeza depende da temperatura a que se encontra o meio no qual o calor se propaga.

O ensaio térmico para a obtenção da condutividade térmica consistiu na medição, à temperatura ambiente:

- dos valores da taxa de transferência de calor relacionados com a fonte de calor: volume de água de arrefecimento recolhido durante o ensaio experimental, de forma a permitir o cálculo do caudal;
- das forças eletromotrizes nos pontos 1, 2, 3 e 4 (Figura 3. 14) obtidas com termopares do tipo *K* (cilindro 1 de aço inoxidável, cilindro 2 de Alumínio);
- da área transversal e comprimento dos corpos de prova, medidos por meio de um paquímetro com uma resolução de 0,02 mm.

Na realização deste procedimento foi necessário assumir algumas hipóteses:

- regime permanente, uma vez que as temperaturas dos cilindros e da amostra permanecem constantes num determinado valor;
- transferência de calor unidirecional;
- ausência de resistência térmica por contacto;
- ausência de geração de calor;
- condutividade térmica constante;
- ausência de perdas térmicas a partir da superfície dos cilindros e da amostra;
- transferência de calor por radiação desprezável.

Na Figura 3. 13 pode ver-se a montagem experimental (equipamento) que foi usado.

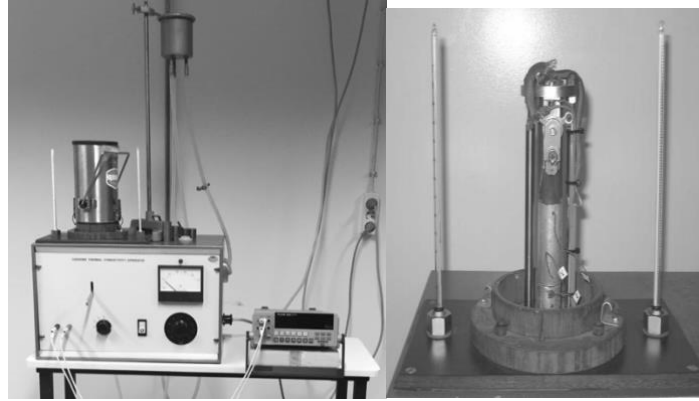


Figura 3. 13. Montagem experimental. a) vista geral do equipamento; b) detalhe do sistema experimental.

O equipamento experimental é composto por uma parte superior onde é gerada uma potência elétrica variada pelo valor de tensão no equipamento. Esta potência elétrica irá aumentar a temperatura nos cilindros e na amostra. A obtenção das temperaturas nos pontos 1, 2, 3 e 4 são medidas através de termopares tipo K conectados ao equipamento. É de salientar que as temperaturas não são medidas diretamente, mas sim a força eletromotriz aí gerada, sendo depois obtido o valor dessa temperatura com recurso a uma tabela de conversão. De forma a minimizar as interações com a vizinhança, este local é isolado termicamente do meio ambiente.

A distância à qual os termopares foram colocados nos provetes pode ser visto através do esquema da Figura 3. 14

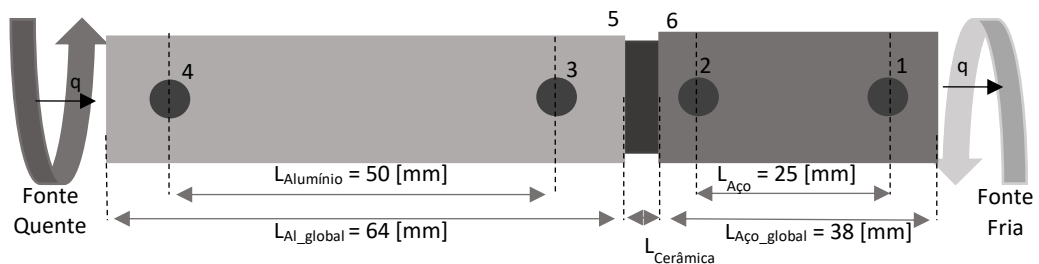


Figura 3. 14. Esquema do sistema experimental e distância dos termopares.

3.4.1. Avaliação da energia transferida para o fluido

A taxa a que a energia é transferida para o fluido pode ser calculada pela equação (8).

$$q[W] = \dot{m}C_p\Delta T_{\acute{a}gua} \quad (8)$$

Onde o caudal mássico, \dot{m} , é obtido pela equação (9):

$$\dot{m}[\text{kg/s}] = \rho \dot{V} \quad (9)$$

O valor da massa específica, ρ , e do calor específico C_p , são estabelecidos com base no valor médio da temperatura da água. O caudal volumétrico, \dot{V} , m^3/s , é estimado a partir do volume de água recolhido e do período de tempo associado a essa recolha.

A diferença de temperatura entre as secções de entrada (T_{ae}) e de saída (T_{as}) da conduta que transporta a água é dada pela equação (10).

$$\Delta T = T_{as} - T_{ae} \quad (10)$$

3.4.2. Avaliação do transporte de calor por condução

A energia dissipada nas resistências elétricas é transferida ao longo dos cilindros e da amostra, por condução, até atingir o fluido de arrefecimento, sendo as perdas térmicas não significativas. Admitindo que no provete o transporte de calor por condução é, fundamentalmente, segundo a direção longitudinal, a taxa a que o calor se propaga nesta direção pode ser obtida a partir da lei de *Fourier*, como descrita na equação (11). Esta lei permite avaliar a taxa a que o calor se propaga por difusão num meio, conhecendo-se as características térmicas deste, bem como a distribuição da temperatura no seu seio.

$$q[\text{W}] = kA \left(\frac{\Delta T}{\Delta x} \right)_{\text{cilindro}} \quad (11)$$

Onde: q_x é a taxa de transferência de calor, em W, k a condutividade térmica, em W/mK, ΔT a diferença de temperatura, Δx , o comprimento, em m, e A a área da seção transversal, em m^2 .

A constante k , denominada de condutividade térmica, está relacionada com as características do material em relação à sua capacidade de conduzir calor. Quanto maior o valor de k maior o fluxo de calor que poderá atravessar o corpo, sendo que a estes se denominam de bons condutores térmicos. Por outro lado, valores baixos de k são típicos de materiais pouco condutores de calor ou isolantes térmicos, como é o caso das cerâmicas.

A condutividade térmica pode ser obtida conhecendo-se o calor transferido por condução e a potência térmica dissipada para o fluido. Assim, com um balanço energético ao cilindro, pode ser dito que a taxa a que a energia atravessa o cilindro por condução iguala a taxa a que a energia é transferida para o fluido de arrefecimento. Esta afirmação pressupõe um conjunto de hipóteses, tal como referido anteriormente, entre as quais figuram a consideração de regime permanente, ausência de geração de calor e perdas térmicas a partir

da superfície dos cilindros e da amostra, entre outras. Posto isto, as equações (8) e (11) podem ser igualadas e rearranjadas, assim temos:

$$k[W/mK] = \frac{\dot{m}C_p\Delta T_{\acute{a}gua}}{A\left(\frac{\Delta T}{\Delta x}\right)_{cilindro}} \quad (12)$$

Uma vez que não é possível medir o valor da temperatura nas superfícies da amostra cerâmica diretamente, os valores desta podem ser extrapolados. Na Figura 3. 15 ilustra-se o esquema do comportamento esperado.

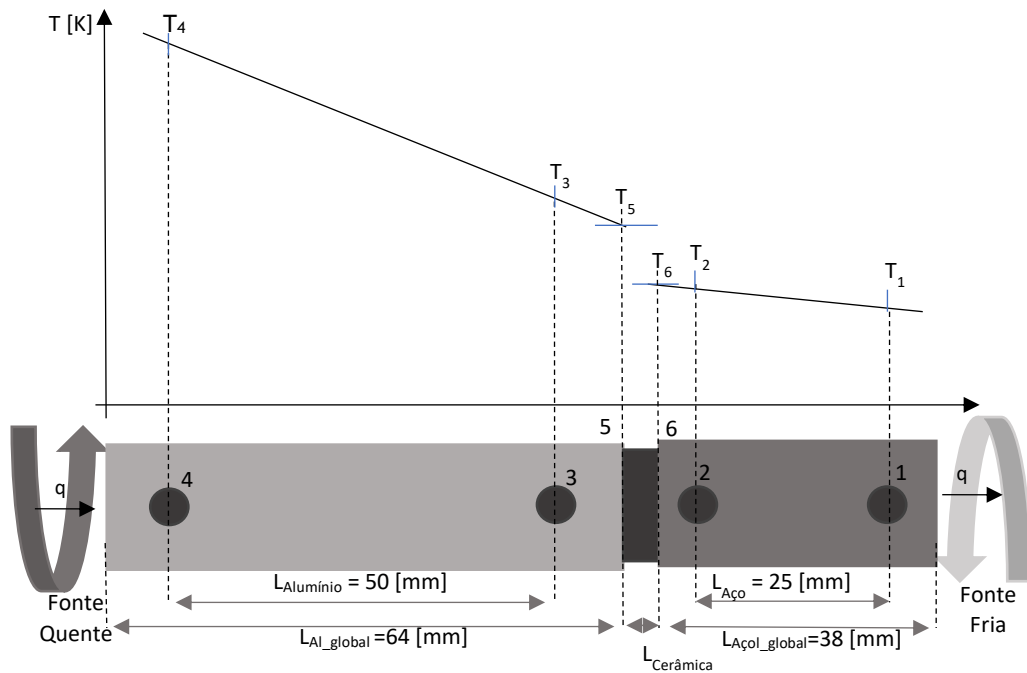


Figura 3. 15. Comportamento de temperaturas esperado.

Para a obtenção da temperatura na posição 5 (T_5), que será a mesma tanto na superfície do cilindro de alumínio como na face da amostra cerâmica, recorreu-se à equação $T_5 = T_4 -$

$$\frac{q(\Delta x)_{Alumínio}}{Ak_{Alumínio}} \quad (13).$$

$$T_5 = T_4 - \frac{q(\Delta x)_{Alumínio}}{Ak_{Alumínio}} \quad (13)$$

Usando o mesmo raciocínio para a obtenção da temperatura na posição 6 (T_6) obtemos a equação $T_6 = T_1 + \frac{q(\Delta x)_{Aço}}{Ak_{Aço}}$

$$T_6 = T_1 + \frac{q(\Delta x)_{Aço}}{Ak_{Aço}} \quad (14)$$

Com estas temperaturas calculadas determinou-se a condutividade térmica pela equação (12), onde os valores referentes ao cilindro serão substituídos pelos valores relativos à amostra cerâmica.

Para a obtenção da condutividade térmica teórica ($k_{teórico}$) foi usada a equação (15) [31, 32], desenvolvida por *Halpin-Tsai-Kardos*. Para o uso desta equação foi pressuposto que não há “cadeias” condutoras na direção do fluxo de calor, sendo, por isso, esta equação válida na direção perpendicular às “cadeias” condutoras, isto é, nos compósitos reforçados com fibras unidirecionais a condução de calor efetua-se na direção transversal.

$$k_{teórico}[W/mK] = \frac{1+\zeta\eta V_f}{1-\eta V_f} \times k_m \Rightarrow \eta = \frac{\left(\frac{k_f}{k_m}\right)^{-1}}{\left(\frac{k_f}{k_m}\right)^{-1} + \zeta} \quad \zeta = 1 \quad (15)$$

Onde V_f é o volume molar do MgO, k_f e k_m é a condutividade térmica correspondente ao MgO e ao CZ, respetivamente, à temperatura ambiente, em W/mK. Para o MgO usou-se uma condutividade térmica (k_{MgO}) de 30 W/mK [35], já para o CZ foi usada uma condutibilidade térmica (k_{CZ}) de 0,6 W/mK [36], valores para a temperatura ambiente.

O valor da condutividade térmica teórica para a composição 1:3CZ é 2,74 W/mK; para a composição de 2:3CZ é de 1,17 W/mK e para a composição de 1:1CZ-M é de 1,71 W/mK.

3.5. Comportamento mecânico

3.5.1. Dureza e tenacidade à fratura

Na determinação de propriedades mecânicas como a dureza, o módulo elástico, tenacidade do material “*bulk*”, propriedades de tração (tensile properties), adesão de revestimentos cerâmicos, é comum o uso de ensaios de indentação. Contudo, sabemos que os métodos baseados na indentação falham em termos de precisão a grande escala devido à falta de compressão das relações complexas entre as fissuras e o campo de tensões que se desenvolve simultaneamente sob o indentador, que dependem das propriedades dos materiais, carga do indentador (ou profundidade) e a forma do indentador (esférica, cônica ou piramidal). Ainda assim, a pequena escala, são uma boa aproximação.

Tendo em conta o tipo de material de trabalho, o indentador utilizado foi a microindentação de *Vickers*, devido à sua simplicidade, rapidez e baixo custo. Para isso, utilizou-se o microdurómetro *Mitutoyo AVK-C2*, com uma aplicação de força de 5 *kfg*, durante 15 segundos. Este ensaio serve para a medição da microdureza de *Vickers* e tenacidade à fratura do material, realizado segundo a norma *ASTM C 1327-03* e as sugestões de outros trabalhos como o de *Anstis et al* [37].

O ensaio desenvolvido para a avaliação da dureza, consiste na penetração da superfície transversal da amostra por um corpo duro (indentador) e medir as dimensões da impressão residual deixada pelo indentador na superfície transversal da amostra [34, 35].

Nestes ensaios, a dureza do material é definida como a razão entre a força aplicada e a área de contacto representativa entre o indentador e o material. Esta área de contacto representativa depende da forma do indentador e da definição de área representativa usada.

Para o caso do teste de dureza *Vickers*, o indentador tem uma forma piramidal de base quadrada. A dureza de *Vickers*, H_V , é calculada em função da área de contacto, equação (16).

$$H_V [GPa] = \frac{F}{A_T} = \frac{2F \sin \theta}{d^2} = 1,8544 \frac{F}{d^2} \quad (16)$$

Onde A_T é a área de contacto verdadeira, em mm^2 , d , em mm, é a média entre as duas diagonais de cada indentação e F é a força aplicada, em N [38]. Na Figura 3. 16 está representado como é obtido o valor para d .

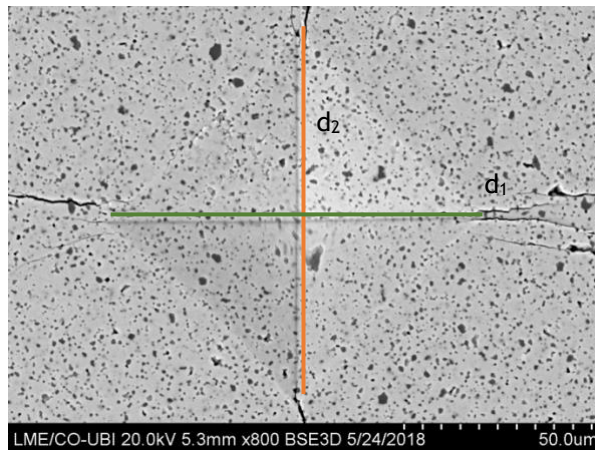


Figura 3. 16. Micrografia da composição 2:3CZ com uma ampliação de 800x, e as respetivas diagonais.

A tenacidade à fratura, K_C , descreve a resistência da propagação de fendas no material, sendo um parâmetro importante na avaliação da confiabilidade das estruturas. Assim, usa-se o tamanho final da fissura, c_m , que se iniciou na superfície (fissura radial) ou dentro do material (fissura mediana) e cresceu até ao seu tamanho total (fissura mediano-radial) após a remoção do carregamento, pois é nesta fase que ocorre uma maior incompatibilidade entre a matriz elástica externa e interna na zona plástica, quase rígida. Na prática, geralmente, admite-se que as fissuras podem desenvolver-se pelo modo mediano-radial ou modo de *Palmqvist* [37].

Para o cálculo da tenacidade à fratura, K_C , recorreu-se à equação (17) [37], referente ao sistema da fenda radial. Para os valores de módulo de elasticidade foram considerados os da literatura ($E_{1:1} = 227\text{GPa}$, $E_{MgO} = 280\text{GPa}$, $E_{CZ} = 230\text{GPa}$) [40].

$$K_C[\text{MPa} \cdot \text{mm}^{1/2}] = 0,016 \left(\frac{E}{H_V} \right)^{1/2} \left(\frac{F}{c_m^{2/3}} \right) \quad (17)$$

Onde E ao módulo de elasticidade do material, em MPa, H_V é a valor da dureza (equação (16)), F a força do indentedor, em N, e c_m é a média do comprimento das fendas, em mm. Na Figura 3. 17 está um exemplo de como se obtém o c_m .

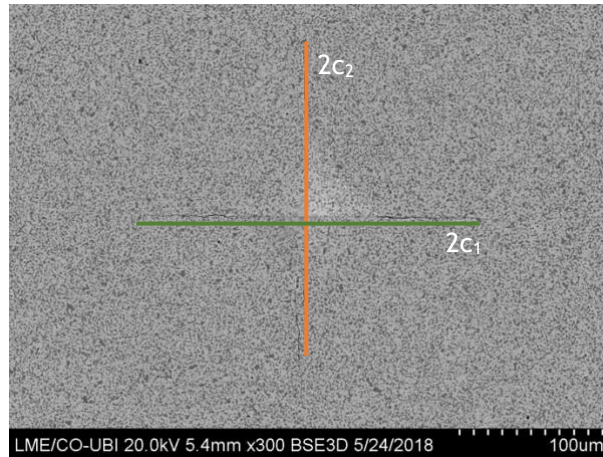


Figura 3. 17. Micrografia da composição 1:3CZ com amplificação de 300x e respetivos limites de fenda.

3.6. Energia de superfície

A energia de superfície quantifica a alteração das ligações intermoleculares que ocorrem quando uma superfície é criada. Esta energia também pode ser definida como o excesso de energia na superfície de um material quando comparado com o material “*bulk*”. A energia de superfície é uma propriedade importante que influencia a molhabilidade e, conseqüentemente, a interação entre as diversas lamelas do material de gradiente funcional [41].

A avaliação da energia de superfície não é possível ser obtida diretamente, assim, a sua determinação foi feita através de um dos métodos mais usados: medição do ângulo de contacto de uma gota de líquido em contacto com a superfície em estudo. Este método consiste na deposição de uma gota do líquido na superfície da amostra de forma controlada. Com este método é possível obter, não só a energia de superfície, bem como a molhabilidade.

A molhabilidade é uma propriedade do sistema líquido-sólido-vapor, quando uma gota de líquido é colocada sobre uma superfície sólida, formando-se uma interface tripla entre o sólido, o líquido e o vapor e cuja posição de equilíbrio irá depender das forças associadas às três tensões interfaciais. O grau de molhabilidade é determinado pelo equilíbrio entre as forças coesivas e adesivas existentes entre o líquido e a superfície. As forças adesivas promovem o

espalhamento da gota de líquido sobre a superfície, enquanto que as forças coesivas impedem que a gota de líquido se deforme, dificultando o contacto com a superfície. Quanto maior for o grau de molhabilidade maior a facilidade com que o líquido se espalha pela superfície.

Na caracterização da molhabilidade, o ângulo de contacto θ é o parâmetro normalmente usado para o efeito. Este ângulo θ é formado entre a superfície sólida e a tangente à superfície do líquido, tal como esquematizado na Figura 3. 18.

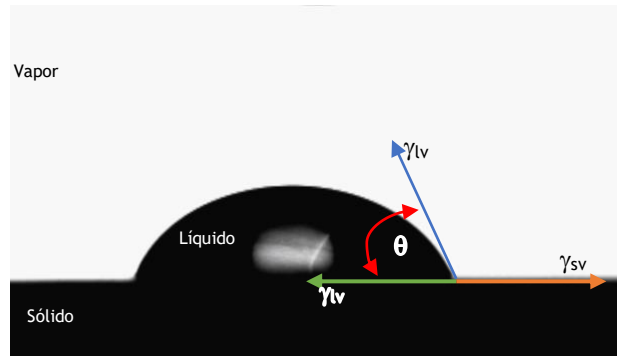


Figura 3. 18. Ângulo de contacto de equilíbrio entre um líquido e uma superfície sólida.

Quando uma gota de líquido é depositada numa superfície limpa, polida e homogênea, o balanço de tensões nas várias interfaces: sólido-vapor (sv); sólido-líquido (sl) e líquido-vapor (lv) representa-se pela equação de *Young*, sendo que a equação (18) foi rearranjada para a obtenção da energia de superfície sólido-vapor (γ_{sv}).

$$\gamma_{sv} = \gamma_{lv} \cos \theta + \gamma_{ls} \quad (18)$$

Este ângulo de contacto estático permite, assim, quantificar a molhabilidade do par sólido-líquido, podendo ser dito que:

- $\theta = 0^\circ$ - superfície completamente molhada (hidrofílica);
- $0^\circ < \theta < 90^\circ$ - elevada molhabilidade;
- $90^\circ < \theta < 180^\circ$ - baixa molhabilidade;
- $\theta = 180^\circ$ - completamente não molhada (hidrofóbica).

Resumindo, quando o líquido contacta uma superfície hidrofílica o ângulo de contacto formado entre o sólido e o líquido é reduzido, enquanto que na presença de uma superfície hidrofóbica o líquido irá ser “repelido” onde o ângulo de contacto formado será elevado e a molhabilidade será extremamente baixa.

Para o cálculo da energia de superfície (γ_{sv}) através do ângulo de contacto foi utilizada o método geométrico desenvolvido por *Owens/Wendt* [42], que distinguem a energia de superfície entre interações polares e dispersivas. As interações polares dizem respeito a

interações entre dipolos permanentes e/ou entre dipolos permanentes e induzidos devido a flutuações de tempo da distribuição de carga dentro das moléculas. A energia de superfície foi estimada pela teoria do trabalho de adesão entre as fases sólida e líquida, onde são consideradas as componentes dispersiva e polar no processo de interação, utilizando dois líquidos com diferentes polaridades: água (muito polar) e o iodeto de metileno (pouco polar, apolar).

A rugosidade tem influência na molhabilidade e uma vez que não existem superfícies com rugosidade zero, foi medida a rugosidade no *Hommel Tester T1000* num comprimento amostragem de 4,8 mm, obtendo-se uma rugosidade média de $R_a = 0,08 \mu\text{m}$ para todas as amostras. Uma vez que este valor é próximo de zero, o que mostra a qualidade do procedimento de polimento adotado, este parâmetro foi desprezado.

Para a avaliação da energia de superfície, foi medido o ângulo de contacto θ , através do equipamento *Contact Angle System OCA (Dataphysics)*, e por isso avaliada também a molhabilidade da superfície das composições em diferentes dois líquidos: água (líquido polar) e iodeto de metileno (líquido apolar). As amostras foram limpas com álcool isopropílico numa tina de ultrassons e secas antes da realização das medições.

Para isso, foi acoplada ao equipamento uma seringa específica para cada líquido usado, onde foi possível controlar o volume e a velocidade de deposição da gota e o equipamento captou o comportamento da gota ao longo do tempo. Assim avaliou-se a forma da gota, o ângulo de contato θ entre a gota e a superfície, em graus ($^\circ$), e a energia de superfície (em mN/m) com as suas componentes dispersiva e polar.

Capítulo 4. Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos, conforme as metodologias descritas no capítulo anterior. De forma a facilitar a comparação de resultados entre as diferentes composições em estudo (1:3CZ-2:3MgO; 1:1CZ-MgO e 2:3CZ-1:3MgO) e a composição em camadas (L5o2:3; L3) foi privilegiada a sua apresentação na forma de figuras e tabelas. São discutidos os resultados obtidos, ao longo deste capítulo, de forma a compreender o comportamento dos materiais e feita a sua comparação com outros materiais similares presentes na literatura, de forma a avaliar a sua viabilidade como material para revestimento de barreiras térmicas.

4.1. Densidade real e porosidade

Para a obtenção destas características foram efetuadas pelo menos cinco medições válidas de cada composição. Na Tabela 4. 1 apresenta-se um resumo das características físicas de cada composição em estudo.

Tabela 4. 1. Porosidade, densidade real e densidade relativa de cada uma das composições em estudo.

Composição	P [%]	ρ [g/cm ³]	$\rho_{relativa}$ [%]
2:3 CZ	0,24±0,188	4,4±0,01	100±0,1
1:1 CZ-M	0,24±0,122	4,3±0,03	100±0,1
1:3 CZ	0,22±0,143	4,2±0,02	100±0,1
L5 o2:3	0,02±0,013	4,4±0,04	100±0,1

Relativamente à porosidade aparente, ao observar-se a Tabela 4. 1 verificamos que todas as composições apresentam muito baixa porosidade aberta, o que é confirmado com o elevado valor de densidade relativa que apresentam. O valores obtidos foram na ordem dos 0,2%, muito inferiores aos apresentados por *Guyen et al* [15] para YSZ (11,5%).

Em concordância com os valores obtidos para a porosidade, obteve-se composições densas e muito semelhantes entre si, variando entre 4,21 - 4,43 g/cm³, onde apresentam valores muito semelhantes aos cálculos teóricos. Este valor é mais reduzido quando comparado com alguns materiais propostos como alternativa à YSZ (6,0 g/cm³ [18]), muito comuns em

TBC's, como é o caso do zirconato de lantânio que apresenta uma densidade de $6,05 \text{ g/cm}^3$ (com uma densidade relativa de 95%) [18].

Tendo como base de comparação a composição estequiométrica 1:1 CZ-M, podemos dizer que quanto maior a quantidade de óxido de magnésio (MgO) menor será a densidade, apesar da pouca diferença entre as composições. Quanto à composição de gradiente funcional (L5 o2:3), esta apresenta valores muito idênticos à composição estequiométrica.

4.2. Condutividade térmica

Na Tabela 4. 2 e na Figura 4. 1 são apresentados os valores médios obtidos no ensaio de condutividade térmica para cada tipo de composição, onde foram realizadas, pelo menos, oito medições para cada caso. Tendo em conta que as amostras foram polidas, o valor do diâmetro e espessura, após polimento, foram considerados no cálculo da condutividade térmica.

Tabela 4. 2. Valor médio da condutibilidade térmica (k) cada tipo de composição.

Composição	k [W/mK]	$k_{teórico}$ [W/mK]
2:3CZ	$0,59 \pm 0,241$	1,17
1:1CZ-M	$0,76 \pm 0,151$	1,71
1:3CZ	$0,79 \pm 0,051$	2,74
L5o2:3	$0,77 \pm 0,148$	

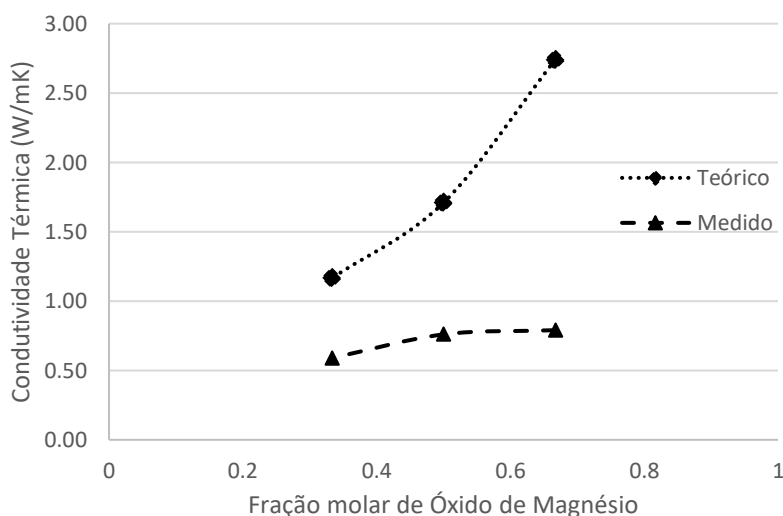


Figura 4. 1. Condutividade térmica teórica e medida.

Conforme se pode observar na Figura 4. 1 e Tabela 4. 2, os valores de k obtidos encontram-se todos dentro da mesma ordem de grandeza, sendo visível a influência do MgO na condutividade térmica. Em teoria, a variação de MgO influencia a condutividade térmica dos materiais em estudo, na medida em que, quanto maior a quantidade de MgO na composição, maior a condutividade térmica do mesmo. Isto ocorre porque o MgO tem uma condutividade térmica de 30 W/mK [35], enquanto que o CZ tem uma condutividade de 0,6 W/mK [36], valores obtidos à temperatura ambiente.

Ao confrontamos os valores teóricos e os valores medidos, é possível observar que não são próximos, o que pode estar relacionado pelas limitações do equipamento na qual foram realizadas as medidas de condutividade térmica (por exemplo, se apenas considerarmos condução de calor unidireccionalmente) e o facto do equipamento não ser apropriado para caracterizar materiais isolantes térmicos, mas sim para materiais bons condutores térmicos. Além disso a microestrutura típica de um material cerâmico, com as sucessivas fronteiras e interfaces entre os diferentes grãos de uma microestrutura heterogénea contribui para um aumento da resistência térmica.

Quando comparados os valores obtidos com os valores de condutividade térmica de outros materiais usados em *TBC's*, estes valores estão na mesma ordem de grandeza, como é exemplo disso a *YSZ* com uma k de 0,91 W/mK (11,5% de porosidade) e o zirconato de ganolídio com uma k de 0,81 W/mK (9,2% de porosidade), ambos à temperatura ambiente [15].

4.3. Dureza de *Vickers* e tenacidade à fratura

4.3.1. Composições 1:3CZ; 1:1CZ-M; 2:3CZ

Os valores obtidos para a dureza e tenacidade à fratura de cada composição individual estão sumarizados na Tabela 4. 3 e foram realizados conforme a metodologia descrita anteriormente. Para cada composição foram retiradas, pelo menos, cinco leituras válidas. Os valores da dureza e tenacidade à fratura foram calculados pelas dimensões das diagonais e dos comprimentos das fissuras, respetivamente, a partir das imagens obtidas pelo microscópio de eletrões de varrimento *SEM Hitachi S-3400N*.

Tabela 4. 3. Dureza e Tenacidade à fratura das composições 1:3CZ; 1:1CZ-M; 2:3CZ.

Composição	H [GPa]	K _c [MPa.m ^{1/2}]
1:3CZ	10,1±0,45	2,3±0,30
1:1CZ-M	9,8±0,11	1,7±0,10
2:3CZ	9,9±0,47	1,7±0,04

Através da análise da Tabela 4. 3 observa-se que os valores de dureza e tenacidade são bastante semelhantes entre si. *Cano et al* [36] reportou valor de dureza para o CZ mais baixa, na ordem dos 6 GPa com uma porosidade de 12% (valor de porosidade muito superior aos apresentados neste trabalho). *Ghorbal et al* [38] reportou valores de 12,20 GPa para a ZrO_2 .

Para aplicações em *TBC's* é desejável materiais com elevados níveis de dureza, uma vez que pode melhorar a resistência à erosão e assim aumentar o tempo de vida do revestimento. Na Figura 4. 2 tem-se as indentações *Vickers* típicas obtidas nas diferentes amostras com diferentes composições.

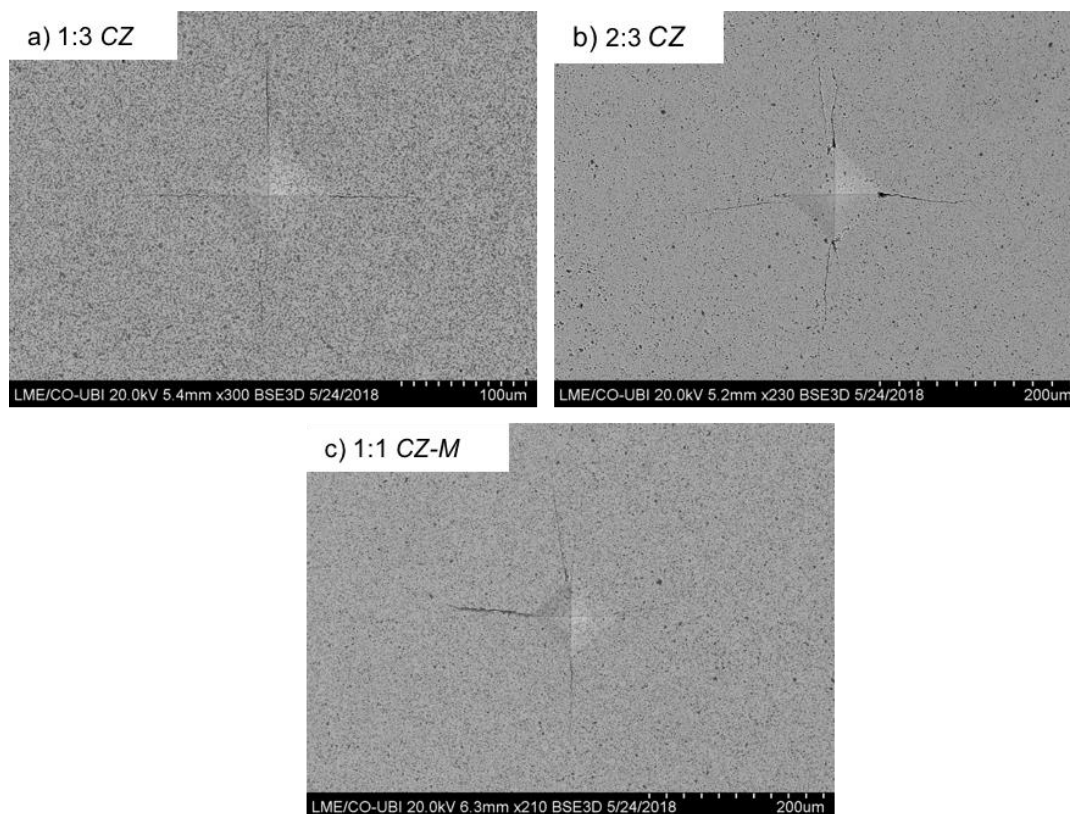


Figura 4. 2. Micrografia das indentações de *Vickers* típicas representativas das composições a) 1:3CZ; b) 2:3 CZ; c) 1:1 CZ-M.

4.3.2. Composição de gradiente funcional

Na Tabela 4. 4 são apresentados os valores obtidos para os casos da composição de gradiente funcional com três camadas (*L3*) e com cinco camadas (*L5 o2:3*), relacionados com a dureza e tenacidade à fratura. Estes valores foram calculados pelas dimensões das diagonais e dos comprimentos das fissuras, respectivamente, a partir das imagens obtidas pelo microscópio de varrimento de elétrons *SEM Hitachi S-3400N*.

Tabela 4. 4. Dureza e Tenacidade à fratura das composições de gradiente funcional.

Composição	H [GPa]	K _c [MPa.m ^{1/2}]
L3	9,9	1,83
L5 o2:3	10,7	2,06

Os valores obtidos para as composições de gradiente funcional são coerentes com os obtidos para as composições individuais. *Li et al* [43] apresenta o zirconato de ganolídio dopado com 40 mol% *ErSZ* como um material alternativo para o uso de *TBC's*, com valores de dureza (10,3 GPa), muito semelhantes aos nossos e de tenacidade à fratura (1,27 MPa.m^{1/2}), inferiores aos reportados neste trabalho.

Na composição lamelar de três camadas (L3) foi possível distinguir no microdurómetro *Mitutoyo AVK-C2* as diferentes camadas da sua composição e realizar indentações nas mesmas. Na Tabela 4. 5 resume-se os resultados obtidos e calculados de forma análoga às anteriores.

Tabela 4. 5. Dureza e tenacidade à fratura das camadas que compõem o *FGM L3*.

FGM L3		
Camada	H [GPa]	K _c [MPa.m ^{1/2}]
1:3CZ	6,61	3,36
1:1CZ-M	10,42	2,00
2:3CZ	10,96	1,64

De acordo com a Tabela 4. 5, os valores obtidos para as camadas que compõem o *FGM L3* (material *bulk*) vão de encontro com os resultados obtidos para as composições preparadas individualmente.

Na Figura 4. 3, que se segue, ilustra-se uma indentação no interface entre duas camadas da composição de gradiente funcional de três camadas (L3). Com maior ampliação (b) é possível observar-se que a propagação da fissura não ocorre exatamente ao longo do interface, indicando que existe uma boa adesão entre as duas camadas, fruto da difusividade entre as duas composições.

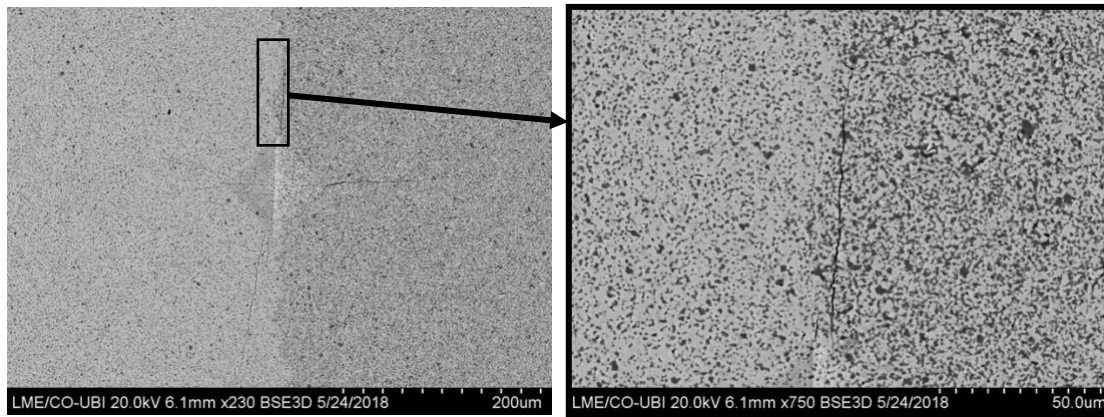


Figura 4. 3. Micrografia da composição L3: a) indentação na interface de duas camadas da com uma ampliação de 230x, b) ampliação de 750x de uma fissura obtida nessa indentação.

4.4. Energia de superfície

Na Tabela 4. 6 estão sumarizados os valores médios obtidos para o ângulo de contacto θ com a água e o iodeto de metileno bem como a energia de superfície (SE) e as suas componentes dispersiva e polar. Estes valores foram obtidos para o ângulo de contacto, ao fim de 1s, após a queda da gota do líquido, à temperatura ambiente.

Tabela 4. 6. Ângulo de contacto (água e iodeto de metileno), Energia de superfície (dispersiva e polar)

Composição	$\theta_{\text{Água}}$ [°]	$\theta_{\text{iodeto de metileno}}$ [°]	SE [mN/m]	Dispersiva [mN/m]	Polar [mN/m]
1:3 CZ	65,0±2,85	48,4±1,07	46,55	35,16	11,39
1:1 CZ-M	59,8±1,46	42,5±0,49	51,39	38,33	13,05
2:3 CZ	72,1±1,05	47,5±0,67	43,27	35,66	7,62
L5	52,2±1,99	48,6±0,60	53,98	35,05	18,92

Através da Tabela 4. 6 (em cima) e das Figura 4. 4 e Figura 4. 5 (em baixo), pode ser observado que os valores obtidos para o ângulo de contacto são inferiores a 90° para todas as amostras e que estes não variam significativamente ao longo do tempo medido. É de salientar que nos primeiros milissegundos o ângulo da gota diminui progressivamente, uma vez que ainda se encontra a estabilizar na superfície. Dos gráficos presentes nas figuras 4.4 e 4.5 podemos ver que a variação do ângulo de contacto com o iodeto de metileno, nos instantes iniciais tem oscilações maiores do que com a água e este ângulo com o iodeto de metileno permanece constante ao longo do tempo medido.

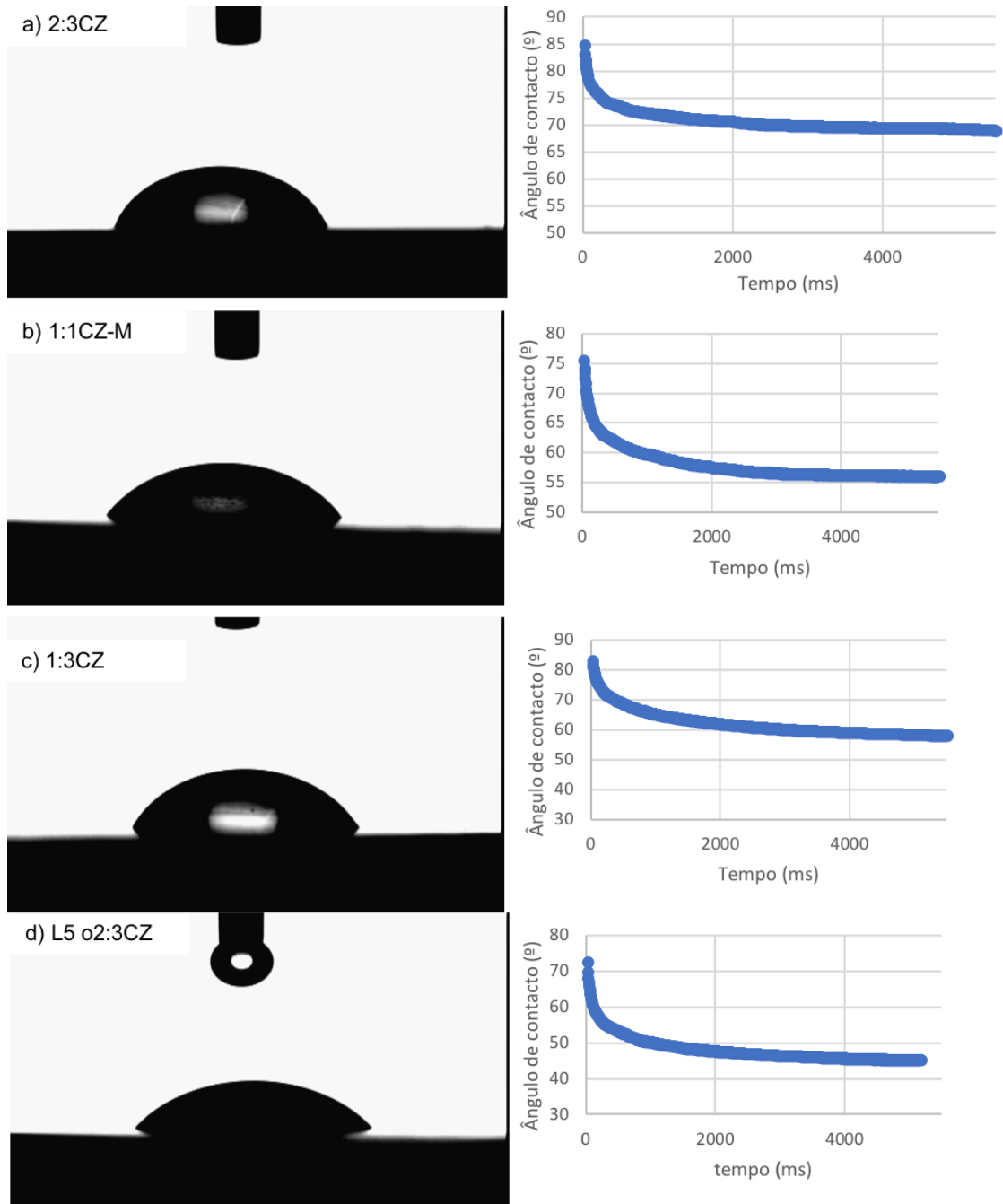


Figura 4. 4. Imagem da para a medição do ângulo de contacto com a água e respetivo gráfico ângulo de contacto versus tempo para as composições: a) 2:3CZ; b) 1:1 CZ-M; c) 1:3CZ; d) L5 o2:3CZ.

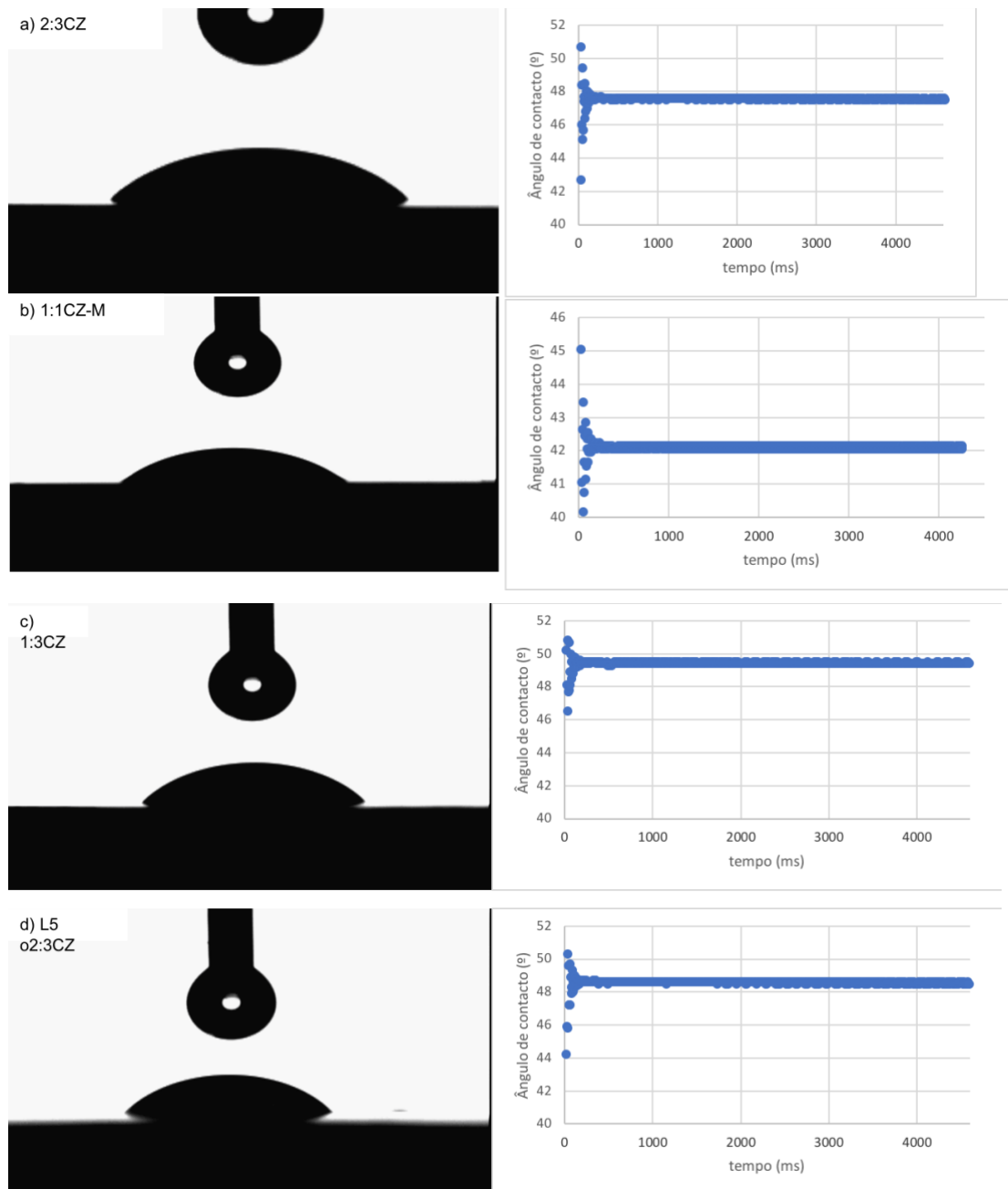


Figura 4. 5. Imagem da para a medição do ângulo de contacto com o iodeto de metileno e respetivo gráfico ângulo de contacto versus tempo para as composições: a) 2:3CZ; b) 1:1 CZ-M; c) 1:3CZ; d) L5 o2:3CZ.

No geral, os valores de ângulo de contacto para a água são superiores quando comparado com os ângulos de contacto com o iodeto de metileno. A componente dispersiva da energia de superfície (SE) é mais elevada do que a componente polar. Como se comprova pela micrografia da Figura 4. 3, existe uma boa dispersão da interface entre as camadas do material “bulk” devido ao fato de cada uma das camadas ter uma componente dispersiva similar.

Os valores obtidos estão coerentes quando confrontados com a literatura, como é o caso do trabalho de *González-Martín et al* [44], que para o MgO , ZrO_2 e ZrO_2-MgO obtiveram

valores de ângulo de contacto para a água 58,1°; 71,8°; 68,4°, respetivamente e para o ângulo de contacto com o iodeto de metileno, obtiveram valores de 38°, 40,9°, 39,3°, respetivamente. Os mesmos autores, para a componente dispersiva da energia de superfície (*SE*) obtiveram valores de 34,68 mN/m para MgO, de 35,45 mN/m para a ZrO₂ e de 35,41 mN/m para o ZrO₂-MgO e para a componente apolar obtiveram valores de 12,31 mN/m para o MgO, 7,16 mN/m para a ZrO₂ e de 7,76 mN/m para o ZrO₂-MgO.

Capítulo 5. Considerações finais

5.1. Comentários finais

Com este trabalho foi possível obter amostras de elevada densidade, mesmo recorrendo a pressão de compactação relativamente baixa (aproximadamente 20 MPa) e sinterização em atmosfera oxidante (ar). As amostras de gradiente funcional apresentaram lamelas bem definidas e as suas interfaces tiveram uma boa interdifusão, sem apresentar fissuras ou delaminações.

Os materiais obtidos apresentaram baixa condutividade térmica à temperatura ambiente. Verificou-se que quanto maior a percentagem de óxido de magnésio, maior será a condutividade térmica. Usualmente a diminuição da condutividade térmica é feita pelo aumento da porosidade do material. No presente trabalho foi conseguida uma menor condutividade térmica com uma porosidade e uma densidade mais baixa, conseguindo assim diminuir-se o peso global do sistema.

A dureza e tenacidade à fratura para este *FGM*, em termos de composição individual, apresentam valores idênticos a outras composições estudadas na literatura, sendo que o facto de o material ser menos denso que o demais apresenta uma vantagem. Em termos do *FGM* global (*bulk*), este apresenta valores globais de dureza e tenacidade da mesma ordem das composições individuais. A análise do modo de propagação da fissura obtida numa indentação realizada entre duas camadas sucessivas, verifica-se que esta não ocorre no interface. Assim, demonstra-se que há uma boa interdifusão entre as camadas.

Dos resultados deste trabalho conclui-se que as composições estudadas são propostas com viabilidade para serem usadas em escudos térmicos e outros sistemas de proteção quando sujeitos a temperaturas elevadas em sistemas de grande responsabilidade como são os *TBC* em estruturas aeroespaciais e aeronáuticas e a vantagem de permitir que as propriedades do mesmo material se adequem a diversos substratos metálicos. Se quisermos exemplificar a aplicação prática deste trabalho, podemos utilizar um substrato de *Inconel* (com uma espessura de 4 mm e $k=25$ W/mK) sem revestimento e com o revestimento em estudo (de 0,1 mm e $k=0,9$ W/mK), mantendo as mesmas condições de escoamento externo e interno e a mesma taxa de transferência de calor, onde o *FGM* irá promover uma diminuição de temperatura em cerca de 70%.

5.2. Trabalhos futuros

No âmbito deste *FGM*, existe, ainda, um conjunto de trabalhos que podem ser realizados de modo a caracterizá-lo de forma mais precisa, uma vez que apresenta um grande potencial de utilização como barreira térmica. Assim, sugerimos um conjunto de temáticas que poderão vir a ser exploradas em futuros estudos:

- Otimizar o processo de fabrico da estrutura lamelar;
- Avaliar o coeficiente de expansão térmico;
- Analisar a influência da temperatura e da radiação na condutividade térmica;
- Avaliar a influência da microestrutura: na condutividade térmica (resistência de fronteira de grão) e na energia de superfície;
- Realizar ensaios de microdureza nas interfaces das diferentes camadas;
- Analisar o comportamento de um *FGM* de gradiente contínuo (mesma composição);
- Implementar o material cerâmico como revestimento de um substrato metálico (por exemplo *Inconel*).

Capítulo 6. Referências

- [1] A. D. B. L. Ferreira, P. R. O. Nóvoa, and A. T. Marques, “Multifunctional Material Systems: A state-of-the-art review,” *Compos. Struct.*, vol. 151, pp. 3-35, 2016.
- [2] R. F. Gibson, “A review of recent research on mechanics of multifunctional composite materials and structures,” *Compos. Struct.*, vol. 92, no. 12, pp. 2793-2810, 2010.
- [3] D. K. Jha, T. Kant, and R. K. Singh, “A critical review of recent research on functionally graded plates,” *Compos. Struct.*, vol. 96, pp. 833-849, 2013.
- [4] R. Vaßen, M. O. Jarligo, T. Steinke, D. E. Mack, and D. Stöver, “Overview on advanced thermal barrier coatings,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 205, no. 4, pp. 938-942, 2010.
- [5] R. a. Miller, “Thermal barrier coatings for aircraft engines: History and directions,” *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 6, no. 1, pp. 35-42, 1995.
- [6] D. J. Wortman, B. A. Nagaraj, and E. C. Duderstadt, “Thermal Barrier Coatings for Gas Turbine Use *,” vol. 21, pp. 433-440, 1989.
- [7] F. C. Toriz, A. B. Thakker, and S. K. Gupta, “Thermal Barrier Coating for Jet Engines,” vol. 63, pp. 19-23, 1988.
- [8] A. Bennett, F. C. Roriz, and A. B. Thakker, “A philosophy for thermal barrier coating design and its corroboration by 10 000 h service experience on RB211 nozzle guide vanes,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 32, no. 1-4, pp. 359-375, 1987.
- [9] V. Kumar and B. Kandasubramanian, “Processing and design methodologies for advanced and novel thermal barrier coatings for engineering applications,” *Particuology*, vol. 27, pp. 1-28, 2016.
- [10] D. R. Clarke, M. Oechsner, and N. P. Padture, “Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines,” *MRS Bull.*, vol. 37, no. 10, pp. 891-898, 2012.
- [11] A. C. Karaoglanli and K. M. Doleker, “State of Art Thermal Barrier Coating (TBC) Material and TBC Failure Mechanisms,” *Springer Sci. Media Singapore*, vol. 33, pp. 441-452, 2017.
- [12] M. Ranjbar-far, J. Absi, G. Mariaux, and F. Dubois, “Simulation of the effect of material properties and interface roughness on the stress distribution in thermal barrier coatings using finite element method,” *Mater. Des.*, vol. 31, no. 2, pp. 772-781, 2010.

- [13] X. Q. Cao, R. Vassen, and D. Stoever, "Ceramic materials for thermal barrier coatings," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, no. 1, pp. 1-10, 2004.
- [14] Z. Hong-song, W. Yuan, L. Gang, C. Xiao-ge, and W. Xin-Li, "Investigation about thermal conductivities of La₂Ce₂O₇ doped with calcium or magnesium for thermal barrier coatings," *J. Alloys Compd.*, vol. 537, pp. 141-146, 2012.
- [15] M. Guven Gok and G. Goller, "Production and characterisation of GZ/CYSZ alternative thermal barrier coatings with multilayered and functionally graded designs," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 36, no. 7, pp. 1755-1764, 2015.
- [16] W. Ma, D. Mack, J. Malzbender, R. Vaßen, and D. Stöver, "Yb₂O₃ and Gd₂O₃ doped strontium zirconate for thermal barrier coatings," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, no. 16, pp. 3071-3081, 2008.
- [17] H. Lehmann, D. Pitzer, G. Pracht, R. Vassen, and D. Stöver, "Thermal Conductivity and Thermal Expansion Coefficients of the Lanthanum Rare-Earth-Element Zirconate System," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 86, no. 8, pp. 1338-1344, 2003.
- [18] R. Vassen, X. Cao, F. Tietz, D. Basu, and D. Stöver, "Zirconates as New Materials for Thermal Barrier Coatings," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, no. 8, pp. 2023-2028, 2000.
- [19] X. Zhong *et al.*, "Improvement in thermal shock resistance of gadolinium zirconate coating by addition of nanostructured yttria partially-stabilized zirconia," *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 6, pp. 7318-7324, 2015.
- [20] N. P. Bansal and D. Zhu, "Thermal properties of oxides with magnetoplumbite structure for advanced thermal barrier coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 12, pp. 2698-2703, 2008.
- [21] J. Zhang *et al.*, "Thermal-shock resistance of LnMgAl₁₁O₁₉ (Ln = La, Nd, Sm, Gd) with magnetoplumbite structure," *J. Alloys Compd.*, vol. 482, no. 1-2, pp. 376-381, 2009.
- [22] C. Blomqvist, "Thermal barrier coatings for diesel engine exhaust application," 2014.
- [23] X. Cao, *Development of New Thermal Barrier Coating Materials for Gas Turbines*. 2004.
- [24] A. Mazurkiewicz, J. Smolik, A. Zbrowski, and J. Kacprzyńska, "Innovative technical solutions for evaporation of multilayer coatings by EB-PVD method," *Arch. Civ. Mech. Eng.*, vol. 14, no. 2, pp. 250-254, 2014.
- [25] E. A. Rodríguez *et al.*, "MgAl₂O₄ spinel as an effective ceramic bonding in a MgO -

- CaZrO₃ refractory,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 33, no. 13-14, pp. 2767-2774, 2013.
- [26] A. Silva, F. Booth, L. Garrido, E. Aglietti, P. Pena, and C. Baudín, “Sliding wear of CaZrO₃-MgO composites against ZrO₂ and steel,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 37, no. 1, pp. 297-303, 2017.
- [27] M. H. Bocanegra-Bernal and S. D. De la Torre, “Phase transitions in zirconium dioxide and related materials for high performance engineering ceramics,” *J. Mater. Sci.*, vol. 37, no. 23, pp. 4947-4971, 2002.
- [28] S. Serena, M. A. Sainz, S. de Aza, and A. Caballero, “Thermodynamic assessment of the system ZrO₂-CaO-MgO using new experimental results Calculation of the isoplethal section MgO-CaO-ZrO₂,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 25, no. 5, pp. 681-693, 2005.
- [29] G. Udupa, S. S. Rao, and K. V. Gangadharan, “Functionally Graded Composite Materials: An Overview,” *Procedia Mater. Sci.*, vol. 5, pp. 1291-1299, 2014.
- [30] F. Booth, L. Garrido, E. Aglietti, A. Silva, P. Pena, and C. Baudín, “CaZrO₃-MgO structural ceramics obtained by reaction sintering of dolomite-zirconia mixtures,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 36, no. 10, pp. 2611-2626, 2016.
- [31] Berkeley; and E. F. King, *Mechanical and Thermal Properties of Ceramics*. 1968.
- [32] H. J. A. Koopmans, G. M. H. van de Velde, and P. J. Gellings, “Powder neutron diffraction study of the perovskites CaTiO₃ and CaZrO₃,” pp. 579-591, 1983.
- [33] K. K. Chawla, *Composite Materials*, Third Edit. Springer New York Heidelberg Dordrecht London, 2013.
- [34] J. B. Zimmer, Michael, Xinyu Fan, Jianwen Bao, Richard Liang, Ben Wang, Chuck Zhang, “Through-Thickness Thermal Conductivity Prediction Study on Nanocomposites and Multiscale Composites,” *Mater. Sci. Appl.*, pp. 131-138, 2012.
- [35] a. J. Slifka, B. J. Filla, and J. M. Phelps, “Thermal conductivity of magnesium oxide from absolute, steady-state measurements,” *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, vol. 103, no. 4, p. 357, 1998.
- [36] C. Cano, M. I. Osendi, M. Belmonte, and P. Miranzo, “Effect of the type of flame on the microstructure of CaZrO₃ combustion flame sprayed coatings,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 6, pp. 3307-3313, 2006.
- [37] G. R. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn, and D. B. Marshall, “A Critical Evaluation of

- Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 64, no. 9, pp. 533-538, 1981.
- [38] G. Ben Ghorbal, A. Tricoteaux, A. Thuault, G. Louis, and D. Chicot, “Comparison of conventional Knoop and Vickers hardness of ceramic materials,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 37, no. 6, pp. 2531-2535, 2017.
- [39] H. C. Hyun, F. Rickhey, J. H. Lee, M. Kim, and H. Lee, “Evaluation of indentation fracture toughness for brittle materials based on the cohesive zone finite element method,” *Eng. Fract. Mech.*, vol. 134, pp. 304-316, 2015.
- [40] A. P. Silva, F. Booth, L. Garrido, E. Aglietti, P. Pena, and C. Baudín, “Young’s modulus and hardness of multiphase CaZrO₃-MgO ceramics by micro and nanoindentation,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 38, no. 4, pp. 2194-2201, 2018.
- [41] C. Vladuta, L. Andronic, M. Visa, and A. Duta, “Ceramic interface properties evaluation based on contact angle measurement,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 11, pp. 2448-2452, 2008.
- [42] W. R. Gaillard, E. Waddell, and J. D. Williams, “Surface free energy determination of APEX photosensitive glass,” *Micromachines*, vol. 7, no. 3, pp. 1-11, 2016.
- [43] M. Li, L. Guo, and F. Ye, “Phase structure and thermal conductivities of Er₂O₃stabilized ZrO₂toughened Gd₂Zr₂O₇ceramics for thermal barrier coatings,” *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 15, pp. 16584-16588, 2016.
- [44] M. L. González-Martín, L. Labajos-Broncano, B. Jańczuk, and J. M. Bruque, “Wettability and surface free energy of zirconia ceramics and their constituents,” *J. Mater. Sci.*, vol. 34, no. 23, pp. 5923-5926, 1999.

Normas

ASTM, “Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water,” *Astm C20-00 0*, no. Reapproved 2015 (2015): 1-3, doi:10.1520/C0020-00R10.2.

ASTM, “Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of advanced Ceramics,” *Astm C1327-03*, no. Reapproved 2003 (2003): 1-8, doi: 10.1520/C1327-03.