

DEPOSIÇÃO DE RECOBRIMENTOS DE PROTEÇÃO TÉRMICA E AMBIENTAL POR PLASMA SPRAY UTILIZANDO PRECURSOR HÍBRIDO DE $\text{SiO}_2 + \text{ZrO}_2$

III Congresso Online de Engenharia de Materiais. inscrições encerradas, 4ª edição, de 27/04/2021 a 30/04/2021
ISBN dos Anais: 978-65-89908-00-5

MIRANDA; Felipe de Souza¹, **PRADO; Eduardo Sant'Ana Petraconi**², **RITA; Cristian Cley Paterniani**³, **FILHO; Gilberto Petraconi**⁴

RESUMO

Resumo

Compósitos reforçados com fibra de carbono (C/C) são materiais amplamente utilizados em componentes estruturais, especialmente quando expostos as intensas cargas aerotermodinâmicas. Sua alta resistência e excepcional tenacidade à fratura, combinados com suas propriedades refratárias, resistência à erosão, corrosão e desgaste tornam este material ideal para aplicações em componentes estruturais, submetidos a altas temperaturas, tais como turbinas e veículos de reentrada atmosférica. Quando utilizados em atmosferas inertes ou em vácuo, os compósitos C/C mantêm suas propriedades a temperaturas superiores a 2000°C. Porém, nas condições de ambientes oxidantes e de elevadas temperaturas, os compósitos a base de fibras de carbono sofrem intensa degradação devido à elevada catalicidade de reações entre o carbono e o oxigênio, dificultando e, muitas vezes, impossibilitando seu uso em dispositivos aeroespaciais. Neste contexto, o objetivo deste trabalho é a deposição de recobrimentos de barreira ambiental (Environmental Barrier Coating, EBC), utilizando precursores híbridos de $\text{ZrO}_2 + \text{SiO}_2$ visando proteção contra oxidação dos compósitos estruturais de C/C. Os recobrimentos serão depositados por meio do processo de spray a plasma de alta velocidade (High Velocity Plasma Spray, HVPS).

Abstract

Carbon fiber reinforced composites (C/C) are materials widely used in structural components, especially when exposed to intense aerothermodynamic loads. Its high strength and exceptional fracture toughness, combined with its refractory properties, erosion resistance, corrosion and wear make this material ideal for applications in structural components subjected to high temperatures such as turbines and atmospheric reentry vehicles. When used in inert or vacuum atmospheres, the C/C composites maintain their properties at temperatures above 2000 °C. However, under conditions of oxidizing environments and high

¹ Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA)

² Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE)

³ Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA)

⁴ Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA)

temperatures, carbon fiber composites suffer intense degradation due to the high catalytic reactions between carbon and oxygen, making it difficult and often impossible to use in aerospace applications. In this context, the objective of this project is the deposition of Environmental Barrier Coating (EBC), using hybrid precursors of $ZrO_2 + SiO_2$ aiming protection against oxidation of the structural C/C composites. The coatings will be deposited by the High Velocity Plasma Spray (HVPS).

1. Introdução

Carbono na sua forma grafitica se mantém estruturalmente estável em temperaturas superiores a $2000^{\circ}C$ em atmosferas não oxidantes, mantendo suas propriedades mecânicas e térmicas e quando comparadas com as de diversos outros materiais cerâmicos ou metálicos. Apenas a partir de $2500^{\circ}C$ observa-se uma pequena deformação plástica [1]. Devido a essas características os compósitos C/C são amplamente utilizados em dispositivos espaciais recuperáveis, que empregam materiais de baixa densidade, capazes de suportar condições termomecânicas extremas. A limitação de uso de materiais compósitos C/C ocorre devido ao carbono ser um elemento altamente reativo, principalmente com oxigênio.

Este problema pode ser superado depositando recobrimentos de barreira ambiental para proteger o compósito C/C contra a oxidação, perda de massa e conseqüentemente de suas propriedades mecânicas [2].

Recobrimentos que protegem o substrato contra oxidação térmica, falhas ocasionadas devido a elevadas temperaturas ou fluxo térmico são classificados como Recobrimentos de Barreira Ambiental (Environmental Barrier Coating, EBC) [3–5]. Existem princípios básicos para selecionar um material para ser utilizado como recobrimento de barreira ambiental, como: suportar ambientes reativos, possuir baixa permeabilidade de oxigênio (fazendo com que não seja transportado até o substrato) e, por fim, ser compatível quimicamente com o substrato [3]. Para uma efetiva proteção é desejável a deposição ou formação de óxidos no recobrimento, como Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 entre outros.

Geralmente compósitos C/C são recobertos por materiais que consomem parte da energia térmica incidente. Esta energia é utilizada durante as reações de oxidação que ocorrem, por exemplo, na atmosfera de reentrada. Para minimizar este processo de oxidação, os compósitos C/C

¹ Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA)

² Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE)

³ Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA)

⁴ Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA)

são dopados com silício visando à formação de óxidos deste elemento e por consequência de uma camada de passivação que inibe a difusão do oxigênio ao compósito (substrato). Diversas técnicas são utilizadas para deposição de recobrimentos, incluindo deposição química na fase vapor (CVD), cementação e plasma spray. Dentre essas, a técnica de plasma spray possui alto potencial de aplicação devido a sua flexibilidade em processar uma grande variedade de materiais sólidos ou líquidos, possibilitar a deposição em substratos com geometrias complexas e conceber altas taxas de deposição [6]. No processo de deposição por spray a plasma a partir de soluções coloidais utiliza-se um precursor líquido contendo o elemento (ou elementos) principal da composição do recobrimento pretendido. Além dessas características, este processo permite obter recobrimentos com grãos de escala nanométrica, correlacionando-se com índices de defeito mais baixos, maiores tolerâncias à deformação e melhores distribuições de porosidade, particularmente em materiais cerâmicos [7]. Adicionalmente a reatividade do plasma pode ser explorada, possibilitando a obtenção de materiais com gradiente composicional [8].

Nesse sentido, este trabalho tem como enfoque a deposição de recobrimentos de barreira ambiental sobre compósitos C/C, de maneira a manter as propriedades mecânicas do substrato mesmo em ambientes oxidantes e de elevadas temperaturas. Mais precisamente será utilizado o processo de plasma spray de alta velocidade (HVPS), tendo como diferencial o emprego de precursores híbridos de $\text{SiO}_2 + \text{ZrO}_2$, que possibilitam a formação de recobrimentos nanoestruturados e com baixa fração de defeitos.

2. Materiais e Métodos

2.1. Preparação do precursor híbrido $\text{SiO}_2 + \text{ZrO}_2$

Para a produção da solução precursora de óxido de silício (Silanol - $(\text{Si}(\text{OH})_4)$) realiza-se a passagem de metassilicato de sódio ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) em solução aquosa (10% m/m) por meio de uma resina de troca iônica (IR120 – Rohm and Haas). O óxido de zircônio será obtido adicionando e dispersando YSZ da marca H.C.Starck (Goslar, Alemanha), que possui distribuição granulometria entre 5~22 μm na solução precursora de óxido de silício em proporções de 5, 10 e 15 % em peso. Para a dispersão das partículas de 7YSZ foi utilizado o dispersante Triton X-100, juntamente

¹ Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA)

² Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE)

³ Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA)

⁴ Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA)

com agitador magnético, com rotação ajustada para 800RPM. Com isso um novo conceito foi aplicado durante a deposição dos recobrimentos, mais precisamente adotou-se o conceito de precursor híbrido. Normalmente utilizam-se partículas suspensas em líquido para facilitar o carregamento do material a ser processado durante a deposição (suspension plasma spray)[9]. Na abordagem utilizada, o líquido dispersante também faz parte do processo, por se tratar de uma solução precursora de dióxido de silício, fazendo com que tenha papel ativo na deposição e não apenas executando a função de mecanismo de transporte das partículas dispersas. Esse método permite a deposição de um recobrimento de SiO₂ com dispersão homogênea das partículas de Zircônia (e seus óxidos formados).

2.2. Deposição dos recobrimentos

As deposições foram realizadas no Laboratório de Plasma e Processos do ITA, LPP/ITA empregando o processo de spray a plasma HVPS [10]. Na Figura 1 é apresentada esquematicamente a disposição dos principais componentes do sistema de deposição [10].

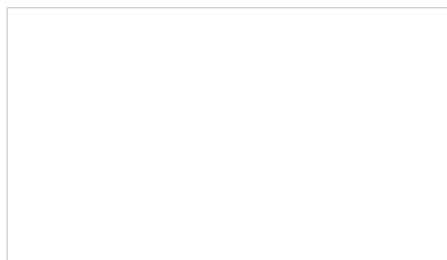


Figura 1. Sistema de deposição completo onde (1) Tocha de plasma, (2) reservatório, (3) válvula agulha, (4) medidor de fluxo, (5) porta amostras, (6) Painel de controle, (7) sistema de exaustão e (8) bocal spray.

As amostras receberam a nomenclatura de acordo com a proporção de YSZ adicionada à solução líquida precursora. A amostra AM5 refere-se às amostras com 5% de adição de YSZ no precursor, de maneira semelhante temos as amostras AM10 (10% de adição do YSZ) e a amostra AM15 (15% de adição do YSZ).

Os parâmetros operacionais da tocha de plasma para a realização das Tabela 1.

Tabela 1. Variáveis adotadas para os processos de deposição									
7YSZ (%)		TEMP. PRE AQUEC. (°C)		Distância da amostra. (mm)		Vazão de Solução (ml/min)		Fluxo de gás de trabalho (l/min)	
5		200		100		80		350	
10		200		100		80		350	
15		200		100		80		350	

3. Resultados e discussões

Na Figura 2 são apresentados os resultados dos espectros Raman das superfícies das amostras AM5, AM10 e AM15 após o processo de deposição.

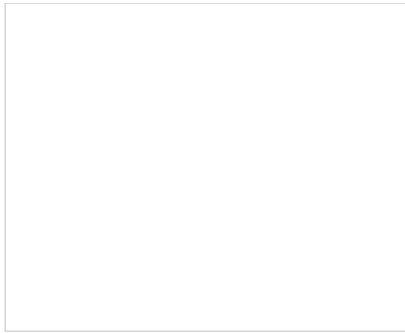


Figura 2. Espectro Raman das superfícies das amostras 5YSZ, 10YSZ e 15YSZ obtidas após o processo de deposição.

Os resultados mostram que todos os espectros apresentaram duas bandas largas correspondentes às ligações Si-O-Si em 400 e 490 cm^{-1} [11,12]. O alargamento da banda indica a desorganização estrutural do recobrimento, característica típica de materiais amorfos. As amostras ainda apresentam uma banda localizada em 960 cm^{-1} , que está associada ao estiramento da ligação Si-OH, já esperada por se tratar de uma ligação típica da estrutura da solução utilizada nas deposições.

Em todas as amostras é possível observar bandas localizadas em 275, 325, 510 e 620 cm^{-1} referentes ao óxido de zircônio (ZrO_2) em sua estrutura tetragonal. Também se observa uma banda localizada em 800 cm^{-1} associada à ligação Si-C, a formação de SiC em pressão atmosférica utilizando o processo HVSPS foi observada por Miranda et al. [30]. No presente trabalho, a formação de uma camada saturada de passivação preferencialmente de SiO_2 e ZrO_2 na superfície das amostras, impede a difusão do oxigênio em camadas mais profundas do substrato permitindo a formação de SiC no recobrimento.

Também foi analisada a variação espacial dos componentes dos recobrimentos ao longo de sua espessura (seção transversal).

A Figura 3 apresenta os espectros Raman das amostras AM5, AM10 e AM15 na região central do recobrimento e na sua interface com o substrato.

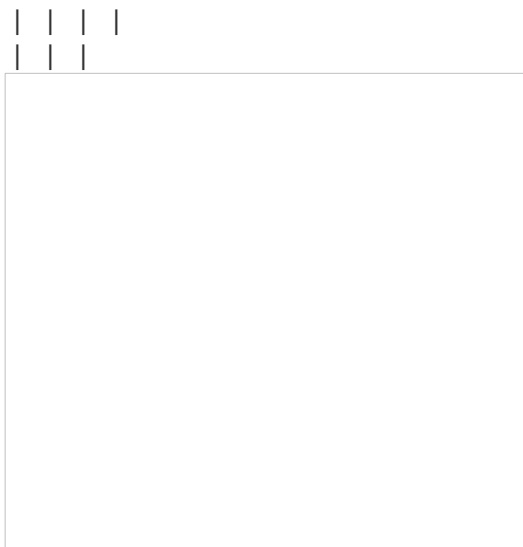


Figure 3. Espectros Raman da amostra (A) 5YSZ, (B) 10YSZ e (C) 15YSZ nas regiões de interface (—) e central (—) dos recobrimentos.

A partir dos resultados é possível identificar a presença das ligações Si-O-Si (em aproximadamente 500 cm⁻¹). É visível não se tratar de um pico bem definido e sim de um halo que pode estar associado a um material sem orientação cristalina (amorfo). Outro indício da falta de orientação do SiO₂ obtido ocorre devido a presença da banda em aproximadamente 830cm⁻¹.

Em aproximadamente 820 cm⁻¹ é identificado o estiramento da ligação do Si-C. A presença de SiC também pode ser confirmada em 1425 cm⁻¹. Estes picos estão presentes em ambas as regiões analisadas dessa mesma amostra.

Primeiramente vale destacar as maiores intensidades em relação às bandas atribuídas às ligações de Si-C na região de interface recobrimento-substrato. À medida que se distancia da interface essas bandas diminuem em intensidade. As bandas (275, 325, 475 e 630 cm⁻¹) associadas ao ZrO₂ tetragonal (t-ZrO₂) também estão presentes na interface recobrimento-substrato. Ainda na interface é possível observar o estiramento das ligações Si-O entre 1000 e 1150 cm⁻¹, assim como defeitos nas ligações Si-O-Si entre 1150 e 1300 cm⁻¹. Outra característica esperada devido a solução utilizada como precursora do SiO₂ é o aparecimento das ligações Si(OH) confirmadas em 920 e 1080 cm⁻¹.

Os defeitos nas ligações Si-O-Si entre 1150 e 1300 cm⁻¹ diminuem na região central do recobrimento. Entre 850 a 975 cm⁻¹, existem as bandas relacionadas ao a vibração das ligações Si-O, as quais se somam as bandas relacionadas aos defeitos das ligações Si-O-Si.

Outro fato observado durante a atribuição dos picos, e que confirma uma maior interação da YSZ na formação do recobrimento é que é possível associar picos relacionados ao ZrO₂ monoclinico (m-ZrO₂) que estão localizados aproximadamente em 250, 350, 375, 490 e 650 cm⁻¹.

Para a amostra AM15 é notória a maior definição da banda relacionada às ligações Si-O-Si em 500 cm⁻¹, sugerindo que ocorreu uma organização na estrutura do material. Destaca-se ainda no espectro da interface recobrimento-substrato a intensidade das bandas das ligações Si-C (820 e 1425 cm⁻¹), principalmente em 820 cm⁻¹ que possui uma intensidade bem maior quando comparado às amostras AM5 e AM10.

3.1. Estrutura cristalina

Na Figura 4 são apresentados os espectros de difração dos recobrimentos das amostras AM5, AM10 e AM15.

¹ Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA)

² Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE)

³ Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA)

⁴ Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA)

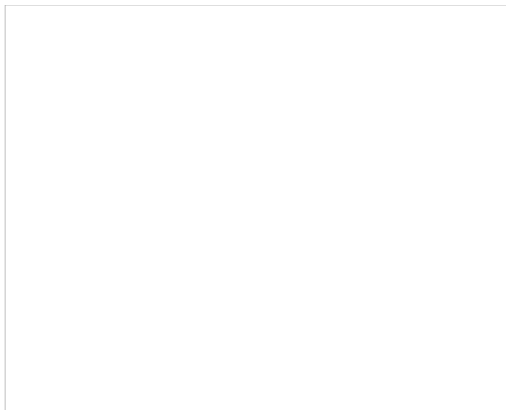


Figura 4. Espectros de difração de raios-X dos recobrimentos das amostras AM5, AM10 e AM15.

Analizando os resultados dos recobrimentos obtidos nota-se a presença preponderante de SiO_2 em todas as amostras. Os picos bem definidos sugerem ser um material com periodicidade cristalina, mais precisamente com estrutura hexagonal (quartzo). Este resultado é observado em todas as amostras, porém com maior destaque na amostra AM15, onde um segundo pico localizado em 42° , com intensidade representativa é destacado. Ainda na amostra AM15 é observado em 58° outro pico também relacionado ao SiO_2 .

Na amostra 5YSZ, é possível identificar picos relacionados ao SiC (hexagonal) identificados nos ângulos 33° , 35° , 37° , 41° , 52° , 60° , 66° e 71° [13,14]. Estes picos são reduzidos em intensidade nas amostras de AM10 e são imperceptíveis nas amostras de AM15. Considerando ainda a amostra AM5, foram identificados picos relacionados à Zr em 35° , 50° , 62° e 74° . Como esperado, a presença de ZrO_2 é intensificada com o aumento da porcentagem de YSZ nas amostras.

3.2. Morfologia dos recobrimentos

A Figura 5 A, B e C apresentam, respectivamente, as imagens de topo dos recobrimentos AM5, AM10 e AM15, obtidos a partir dos experimentos realizados.

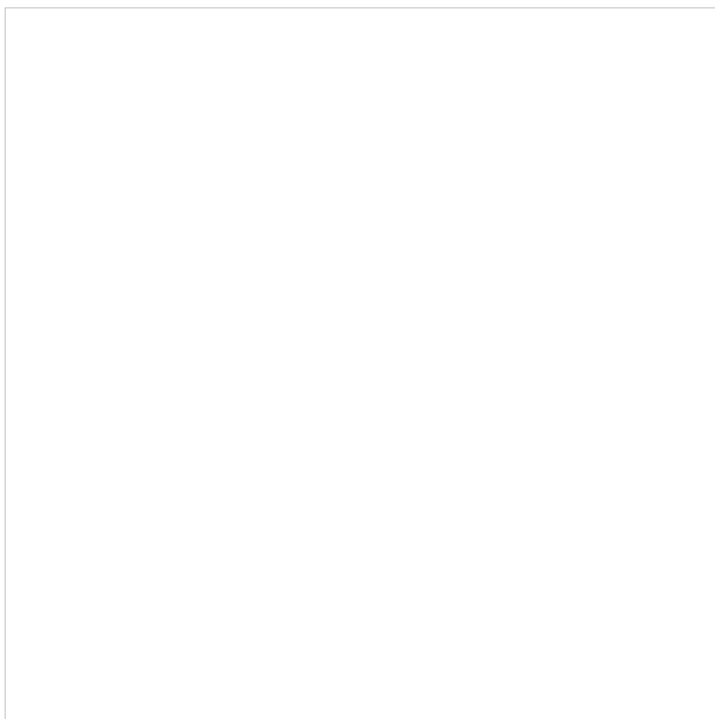


Figura 5. Vista de topo dos recobrimentos das amostras (A) AM5, (B) AM10 e (C) AM15.

É possível observar um recobrimento uniforme em todas as amostras, com aspecto morfológico semelhante independente da proporção de YSZ adicionado ao precursor. A ausência de trincas nos recobrimentos pode estar associada à formação de uma preponderante camada de SiC na interface recobrimento-substrato atuando na redução da discrepância existente entre os coeficientes de expansão térmica do recobrimento e do substrato. Nitidamente todas as partículas formadoras do recobrimento são fundidas fazendo com que ocorra uma maior adesão entre as partículas sobrepostas que formam o recobrimento.

A Figura 6 apresenta imagens com maior magnificação. Na Figura 6a fica claro que o material foi completamente fundido pelo aspecto semelhante a materiais vítreos, como o SiO₂.



Ainda na Figura 6b, podemos observar que se trata de recobrimentos nanoestruturados. Os recobrimentos são bem densos e não possuem poros exacerbados. Além do que, mesmo com a presença de poros a proteção almejada não seria comprometida, uma vez que recobrimentos compostos por óxidos, como o SiO₂, possuem a capacidade Self-healing. Esta é uma característica intrínseca da sílica utilizada em benefício do sistema de proteção térmica. Tal característica se torna ativa quando o material é exposto a um ambiente oxidante em elevada temperatura (ablativo), fazendo com que a sílica se refunda selando as trincas/poros inibindo processos de degradação do compósito por oxidação.

4. Conclusões

¹ Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA)
² Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE)
³ Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA)
⁴ Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA)

Neste trabalho, um novo conceito foi aplicado no processo HVPS, o qual foi chamado de “Precursor Híbrido”. Esse método permite a deposição de um recobrimento com dispersão homogênea de SiO₂ e ZrO₂, além da formação de SiC, em reações de interação plasma-precursor-substrato.

Os resultados de espectroscopia Raman comprovam a formação de SiO₂, ZrO₂ e SiC em todas as amostras analisadas, independente da proporção de sólidos utilizados no precursor. A formação de SiC, confere portanto, uma aderência química do recobrimento sem a necessidade de sintetizar uma camada de ligação (bond coating). Tal resultado possibilita uma melhor adesão entre o substrato e o recobrimento, diminuindo a discrepância entre os coeficientes de expansão térmica. As análises ao longo da espessura das amostras (seção transversal), mostram a ocorrência de formação de SiO₂, ZrO₂ e SiC distribuídos uniformemente, o que garante uma proteção maior do substrato quando submetido a ambientes oxidantes em elevadas temperaturas.

Os difratogramas de raios-X indicam a presença de SiO₂ com picos bem definidos associados com a estrutura hexagonal (quartzo). Este resultado é observado em todas as amostras, porém com maior intensidade na amostra AM15. Na amostra AM5, é possível identificar picos relacionados ao SiC (hexagonal) e também picos relacionados a presença de Zr. Foram identificados em todas as amostras a presença de ZrO₂, com predominância nas amostras AM10 e AM15.

Por meio das imagens obtidas por MEV-FEG foi evidenciado a ausência de formação de trincas. Nitidamente todas as partículas formadoras do recobrimento são fundidas, corroborando para uma melhor adesão entre as partículas sobrepostas que formam o recobrimento. As análises também comprovam a síntese de materiais nanoestruturados, os quais apresentam características singulares em relação às suas propriedades mecânicas e térmicas, além de produzir menor índice de defeitos e baixa porosidade.

Referências

- [1] J.D. Buckley, D.D. Edie, Carbon-carbon Materials and Composites, 1st ed., Noyes Publications, New Jersey, 1993. <https://doi.org/92-35012>.
- [2] G. Savage, Carbon-Carbon Composites, 1st editio, Springer Science+Business Media, LLC, 1993.
- [3] K.N.U. Lee, Current status of environmental barrier coatings for Si-Based ceramics, (2000) 1–7.
- [4] K. Ando, K. Furusawa, K. Takahashi, S. Sato, Crack-healing ability of structural ceramics and a new methodology to guarantee the structural integrity using the ability and proof-test, J. Eur. Ceram. Soc. 25 (2005) 549–558. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.01.027>.
- [5] T. Engel, G. Kickelbick, Self-healing nanocomposites from silica – polymer core – shell nanoparticles, Polym. Int. 63 (2014) 915–923. <https://doi.org/10.1002/pi.4642>.
- [6] P. Fauchais, Understanding plasma spraying, J. Phys. D. Appl. Phys. 37 (2004) R86–R108. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/37/9/R02>.

- [7] P. Fauchais, R. Etchart-Salas, V. Rat, J.F. Coudert, N. Caron, K. Wittmann-Ténèze, Parameters controlling liquid plasma spraying: Solutions, sols, or suspensions, *J. Therm. Spray Technol.* 17 (2008) 31–59. <https://doi.org/10.1007/s11666-007-9152-2>.
- [8] P. Mi, J. He, Y. Qin, K. Chen, Nanostructure reactive plasma sprayed TiCN coating, *Surf. Coatings Technol.* 309 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.11.033>.
- [9] W. Fan, Y. Bai, Review of suspension and solution precursor plasma sprayed thermal barrier coatings, *Ceram. Int.* (2016). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.06.063>.
- [10] F.S. Miranda, F.R. Caliri, T.M. Campos, A.M. Essiptchouk, G.P. Filho, Deposition of graded SiO_2/SiC coatings using high-velocity solution plasma spray, *Ceram. Int.* 43 (2017) 16416–16423. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.09.018>.
- [11] A. Bertoluzza, C. Fagnano, M. Antonietta Morelli, V. Gottardi, M. Guglielmi, Raman and infrared spectra on silica gel evolving toward glass, *J. Non. Cryst. Solids.* 48 (1982) 117–128. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(82\)90250-2](https://doi.org/10.1016/0022-3093(82)90250-2).
- [12] N.P. Bansal, R.H. Doremus, Handbook of Glass Properties, *Handb. Glas. Prop.* (2013) 1–680. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-21785-5>.
- [13] F. Abourida, M. and Harb, Synthesis and Characterization of Amorphous Silica Nanoparticles from Aqueous Silicates Using Cationic Surfactants., *J. Met. Mater. Miner.* 24 (2014) 37–42. <https://doi.org/10.14456/jmmm.2014.7>.
- [14] Y. Wang, Z. Chen, S. Yu, Ablation behavior and mechanism analysis of C/SiC composites, *J. Mater. Res. Technol.* 5 (2016) 170–182. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2015.10.004>.

PALAVRAS-CHAVE: Recobrimentos de barreira ambiental, Spray a plasma, deposicao por precursores híbridos