

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
ENGENHARIA DE MATERIAIS E MANUFATURA

FILIPPE SAURETTI HENRIQUE

**Avaliação do desempenho térmico de materiais cerâmicos como
revestimento isolante para exaustão de protótipo Fórmula SAE**

São Carlos

2021

FILIPPE SAURETTI HENRIQUE

**Avaliação do desempenho térmico de materiais cerâmicos como
revestimento isolante para exaustão de protótipo Fórmula SAE**

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia de Materiais e Manufatura, da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Engenheiro de Materiais e Manufatura.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Bellini Ferreira

São Carlos

2021

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

H518a Henrique, Filipe Sauretti
Avaliação do desempenho térmico de materiais cerâmicos como revestimento isolante para exaustão de protótipo Fórmula SAE / Filipe Sauretti Henrique; orientador Eduardo Bellini Ferreira. São Carlos, 2021.

Monografia (Graduação em Engenharia de Materiais e Manufatura) -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2021.

1. Sistema de exaustão. 2. TBC. 3. Barreira térmica . 4. Zircônia estabilizada com ítria. 5. Zircônia estabilizada com magnésia. 6. Condutividade térmica. I. Título.

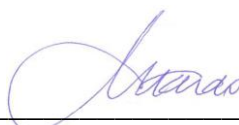
Eduardo Graziosi Silva - CRB - 8/8907

FOLHA DE APROVAÇÃO

Candidato / Student: Filipe Sauretti Henrique
Título do TCC / Title: Avaliação do desempenho térmico de materiais cerâmicos como revestimento isolante para exaustão de protótipo Fórmula SAE
Data de defesa / Date: 01/12/2021

Comissão Julgadora / Examining committee	Resultado / Result
Professor Doutor Eduardo Bellini Ferreira (orientador)	Aprovado
Instituição / Affiliation: EESC - SMM	
Professor Associado Luis Carlos Passarini	Aprovado
Instituição / Affiliation: EESC - SMM	
Doutor Marcelo Gomes Bacha	Aprovado

Presidente da Banca / Chair of the Examining Committee



Professor Doutor Eduardo Bellini Ferreira

*Ao meus pais pela incansável
dedicação em me ensinar e educar.*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Eduardo Bellini Ferreira pela orientação e incentivo para que esta monografia pudesse ser realizada.

Ao Prof. Dr. Luis Carlos Passarini pelo apoio e estímulo aos membros da equipe EESC-USP Formula SAE.

À Universidade de São Paulo pela disponibilização de recursos para desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos da equipe EESC-USP Formula SAE pelo aprendizado e crescimento durante o desenvolvimento do projeto.

À empresa OPT Brasil por acreditar na equipe EESC-USP Formula SAE e fornecer os materiais utilizados neste trabalho.

Aos meus familiares pelo apoio e compreensão pelas horas que abdiquei da presença deles para realização desta monografia.

RESUMO

Ao longo de toda a história dos veículos, os componentes automotivos sempre estiveram em constante processo de desenvolvimento com a finalidade de aperfeiçoar sua qualidade e desempenho. Muitas destas modificações são provenientes das imposições intermitentes do mercado consumidor e das várias legislações regulamentadoras das questões ambientais e de segurança. Na última década, as questões a respeito do aquecimento global se tornaram mais preocupantes e, logo, as legislações ambientais se tornaram mais restritivas quanto à emissão de poluentes, além de exigirem maximização da eficiência energética dos veículos novos. Em meio a este cenário o sistema de exaustão dos automóveis se tornou fundamental no desenvolvimento de veículos mais limpos, sem comprometer a performance. Em tais sistemas têm sido adotado conversores catalíticos para transformar os gases da combustão em gases menos nocivos. Independentemente do sistema utilizado para modificar os gases veiculares, é necessário que seus componentes alcancem altas temperaturas para que ocorram as reações químicas imprescindíveis ao tratamento dos gases. O calor necessário vem do próprio motor, mas é rapidamente perdido por condução e convecção para o ambiente, se o sistema não for adequadamente isolado. Uma solução é o emprego de revestimentos do tipo barreira térmica (TBC), os quais já são amplamente utilizados em turbinas a gás do setor aeroespacial. Neste trabalho foi realizado um estudo sobre estes revestimentos. Inicialmente é apresentada uma revisão da literatura sobre o funcionamento de motores de combustão interna e dos TBCs, envolvendo os materiais e suas propriedades, técnicas de aplicação, propriedades térmicas e mecanismos de condução de calor. Em seguida, avaliou-se de forma semiquantitativa o desempenho térmico de diferentes revestimentos cerâmicos para aplicação no sistema de exaustão de um protótipo veicular do tipo Fórmula SAE. Dentre os materiais analisados, estão as tradicionais zircônias parcialmente estabilizada com ítria (YSZ) e parcialmente estabilizada com magnésia (MSZ), além do óxido de nióbio (Nb_2O_5), escolhido como uma opção devida à abundância no Brasil, cujas características térmicas são bastante promissoras.

Palavras-chave: Sistema de exaustão; TBC; Barreira térmica; Zircônia estabilizada com ítria; Zircônia estabilizada com magnésia; Condutividade térmica.

ABSTRACT

Throughout the history of vehicles, automotive components have always been in a constant development process with the aim of improving quality and performance. Many of these changes are due to the intermittent needs of consumer market and the various regulatory laws about environment and security goals. In the last decade, issues regarding global warming have been more worrying, therefore, environment laws are becoming even more restrictive concerning the emission pollutants, in addition of the improvement in energy efficiency of new vehicles. In the middle of this scenario, automotive exhaust system has become the one of key components on cleaner vehicles development, without compromising performance. In such systems, catalytic converters have been used to transform combustion gases into less harmful gases. Regardless of the system used to modify the vehicle gases, it is necessary that the components reach high temperatures to occur chemical reactions that are essential for the gases treatment process. The necessary heat comes from engine itself, but is quickly lost by conduction and convection to the environment if the system is not adequately insulated. One solution is the use of thermal barrier coatings (TBC), which are already widely adopted in gas turbines of aerospace sector. In this work, a study was carried out about these coatings. Initially is presented a literature review about the operation of internal combustion engines and TBCs, involving materials and their properties, application techniques, thermal properties and heat conduction mechanisms. Then a semiquantitative evaluation of the thermal performance is performed with different ceramic coatings to be used to cover an exhaust system of a Formula SAE prototype. Among the materials analyzed are the traditional zirconia partially stabilized with yttria (YSZ) and partially stabilized with magnesia (MSZ), in addition to niobium oxide (Nb_2O_5), chosen as an option due to its availability in Brazil and its very promising thermal characteristics.

Keywords: Exhaust system; TBC; Thermal barrier; Yttria stabilized; Magnesia stabilized zirconia; Thermal conductivity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Organograma da equipe EESC-USP Formula SAE	17
Figura 2 - Protótipo E17	18
Figura 3 - Motor alternativo volumétrico de quatro tempos ICE aspirado	21
Figura 4 - Os quatro tempos de um motor de 4 tempos ICE	22
Figura 5 - Diagrama P-v do ciclo teórico ideal a volume constante, com os tempos de admissão e exaustão	23
Figura 6 - Diagrama P-v do ciclo real de um motor de 4 tempos ICE	24
Figura 7 - Sistema de exaustão automotivo	25
Figura 8 - Variação da temperatura ao longo da espessura de um sistema TBC aplicado em palhetas de turbinas a gás	30
Figura 9 - Variação da temperatura ao longo da espessura de um sistema TBC aplicado em exaustão veicular	30
Figura 10 - Representação em corte de um sistema TBC	31
Figura 11 - Micrografia da seção transversal de um TBC demonstrando a ondulação da camada TGO devido às tensões compressivas	36
Figura 12 - Representação esquemática da estrutura cristalina de cada polimorfo da zircônia: (a) monoclinico, (b) tetragonal e (c) cúbico	39
Figura 13 - Evolução do volume molar da ZrO_2 com a elevação da temperatura	41
Figura 14 - Variação da tetragonalidade com o teor de R_2O_3 adicionado à ZrO_2 , onde R = Nd, Sm, Y, Er e Yb	44
Figura 15 - Retenção da fase tetragonal em função do tamanho de grão e teor de estabilizante	45
Figura 16 - Mecanismo de tenacificação atuando sobre uma partícula de zircônia	47
Figura 17 - Representação esquemática do mecanismo de tenacificação em zircônias	48
Figura 18 - Evolução da temperatura de transformação martensítica, M_s , em relação à tetragonalidade da estrutura da zircônia	49
Figura 19 - Tenacidade à fratura em função da tetragonalidade da estrutura da zircônia	50
Figura 20 - Diagrama de equilíbrio de fases do sistema binário ZrO_2 - Y_2O_3	51
Figura 21 - Diagrama de equilíbrio de fases do sistema binário ZrO_2 - MgO	53
Figura 22 - Condutividade térmica do Nb_2O_5 em função da temperatura	57

Figura 23 - Variação da condutividade térmica em função da temperatura para YSZ e YSZ co-dopada com Nb ₂ O ₅	58
Figura 24 - Micrografia de um TBC produzido por EB-PVD, mostrando uma microestrutura colunar	60
Figura 25 - Micrografia de um TBC produzido por PS, mostrando uma microestrutura lamelar	61
Figura 26 - Fluxograma da classificação das técnicas de aspersão térmica segundo a forma de energia para fusão do material consumível	63
Figura 27 - Representação da estrutura lamelar de revestimentos por aspersão térmica	64
Figura 28 - Defeitos estruturais comuns em revestimentos por aspersão térmica.....	65
Figura 29 - Representação esquemática de uma pistola de HVOF	67
Figura 30 - Representação esquemática de uma pistola de HVCW	68
Figura 31 - Dependência da condutividade térmica em relação à temperatura.....	72
Figura 32 - Dependência da condutividade térmica da YSZ em função do teor de ítria.....	76
Figura 33 - Condutividade térmica do gás em relação à temperatura	77
Figura 34 - Estrutura colunar obtida para um TBC produzido via EB-PVD (à esquerda) e estrutura lamelar de um TBC depositado por PS (à direita).....	79
Figura 35 - Representação esquemática da medição pelo Método Flash	81
Figura 36 - Representação esquemática da aferição pelo Método do Fio Quente	83
Figura 37 - Erros associados ao cálculo da condutividade térmica para 4100 revestimentos YSZ aplicados em 24000 substratos distintos.....	85
Figura 38 - Representação da interação da energia radiante com a superfície do material.....	86
Figura 39 - Representação esquemática das bandas de energia. O elétron absorve energia (à esquerda) e é excitado para níveis de energia mais altos, na banda de condução. Com o decaimento para os níveis de energia mais baixos de equilíbrio, o elétron libera energia (à direita).....	87
Figura 40 - Variação da emissividade em função da temperatura.....	88
Figura 41 - Superfície do substrato exposta devido à delaminação do TBC.....	90
Figura 42 - Condutividade térmica em função da temperatura para diferentes materiais	91
Figura 43 - Dimensões e configurações dos CPs (à esquerda) e CPs já manufacturados (à direita)	95
Figura 44 - Representação esquemática do aparato utilizado na avaliação do desempenho térmico de diferentes TBCs	99
Figura 45 - Aparato durante os experimentos com os diferentes sistemas TBCs	100

Figura 46 - Deposição por meio do processo HVOF (à esquerda) e HVCW (à direita)	102
Figura 47 - Variação de ΔT em função da temperatura para cada material cerâmico.....	106
Figura 48 - Condutividade térmica em função da temperatura para diferentes composições de YSZ e GZ	108
Figura 49 - Representação esquemática das camadas do TBC utilizado no sistema de exaustão do protótipo E17	109
Figura 50 - Primeiro revestimento cerâmico de YSZ, onde as regiões destacadas em vermelho são os locais críticos que receberam camada de maior espessura	110
Figura 51 - Segundo revestimento cerâmico de MSZ depositado e sistema TBC finalizado sobre o sistema de exaustão	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Provas dinâmicas e estáticas da 16ª competição de Formula SAE Brasil e suas respectivas pontuações	17
Tabela 2 - Ficha técnica do protótipo E17.....	19
Tabela 3 - Propriedades físicas de cerâmicas de zircônia mais comuns	42
Tabela 4 - Propriedades mecânicas de cerâmicas de zircônia mais comuns	42
Tabela 5 - Raios iônicos, medidos em Å, de alguns dos estabilizantes mais utilizados em cerâmicas de zircônia e as razões percentuais em relação ao raio iônico do zircônio	43
Tabela 6 - Valores médios de condutividade térmica entre 0 e 1000 °C para alguns materiais	71
Tabela 7 - Composição química, % em massa, do aço AISI 409.....	92
Tabela 8 - Composição química do cordão flexível de NiCrAlY (%)	92
Tabela 9 - Composição química do cordão flexível de MSZ (%)	93
Tabela 10 - Composição química do pó de Nb ₂ O ₅	94
Tabela 11 - Composição química do Al ₂ O ₃ utilizado no processo de jateamento abrasivo (% em peso).....	101
Tabela 12 - Parâmetros para deposição do NiCrAlY e MSZ por HVCW.....	101
Tabela 13 - Condutividade e coeficiente de expansão térmica, disponíveis na literatura, de cada material avaliado.....	103
Tabela 14 - Temperaturas na face com revestimento (TCR) e na face sem revestimento (TSR)	105
Tabela 15 - Decréscimo de temperatura ΔT promovido por cada material cerâmico	105
Tabela 16 - Emissividade térmica aferidos em cada material cerâmico.....	107

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Área da seção transversal
α	Difusividade térmica
α_E	Absorbância
C	Coeficiente de arraste
C_T	Capacidade calorífica específica
c	Comprimento crítico da trinca
c_T	Calor específico
CP	Corpo de prova
d	Espessura do material
E	Módulo de elasticidade
EB-PVD	Deposição física de vapor de feixe de elétron
ε	Emissividade térmica
FSZ	Zircônia totalmente estabilizada
HVCW	Aspersão térmica de alta velocidade de arames
HVOF	Aspersão térmica de alta velocidade de pós
ICO	Motor de combustão interna de ignição por compressão
ICE	Motor de combustão interna de ignição por centelha
γ	Energia de fratura
k	Condutividade térmica
k_f	Condutividade térmica por fônons
k_r	Condutividade térmica pela radiação
K_{IC}	Tenacidade à fratura
K_o	Tenacidade da matriz
ΔK_c	Contribuição de diferentes mecanismos no aumento da tenacidade à fratura
σ	Constante de Stefan-Boltzmann
σ_f	Tensão de fratura
τ	Transmitância
l_f	Livre caminho médio para espalhamento dos fônons
l_r	Livre caminho médio para espalhamento dos fótons
MSZ	Zircônia estabilizada com magnésia

P	Porosidade do material
ρ	Densidade
PMI	Ponto morto inferior
PMS	Ponto morto superior
PS	Aspersão térmica a plasma
PSZ	Zircônia parcialmente estabilizada
Q	Calor
T	Temperatura
t	Tempo
$t_{1/2}$	Tempo necessário para a face aposta atingir metade da temperatura máxima
T_{CR}	Temperatura na face com revestimento
TTC	Cerâmica tenacificada por transformação de fase
T_{SR}	Temperatura na face sem revestimento
TZP	Zircônia tetragonal policristalina
TWC	Conversor catalítico de três vias
v	Velocidade do corpo
v_f	Velocidade média de propagação dos fônons

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 A Competição Fórmula SAE Brasil	19
2.1.1 A equipe EESC-USP Formula SAE	17
2.1.2 Protótipos com motores de combustão interna na Formula SAE	18
2.2 Motores de combustão interna	19
2.2.1 Conceitos mecânicos	20
2.2.2 Princípios termodinâmicos	22
2.2.3 Sistema de exaustão	25
2.2.3.1 Aumento da performance do motor por meio da exaustão	26
2.2.3.2 Desafios na exaustão de um veículo de Formula SAE	28
2.3 Revestimentos como Barreira Térmica	29
2.3.1 Substrato	32
2.3.2 Revestimento de ligação	33
2.3.3 Óxido termicamente crescido - TGO	34
2.3.4 Revestimento isolante térmico	36
2.3.5 A Zircônia	38
2.3.5.1 Estabilização da zircônia	42
2.3.5.2 Transformação de fase induzida por tensão	46
2.3.5.3 Zircônia estabilizada com ítria	50
2.3.5.4 Zircônia estabilizada com magnésia (Alternativa 1)	52
2.3.6 Óxido de nióbio (Alternativa 2)	56
2.4 Métodos de aplicação dos revestimentos TBCs	59
2.4.1 Aspersão térmica	62
2.4.1.1 Aspersão térmica a chama de alta velocidade - HVOF	66
2.4.2 Preparação da superfície para aspersão térmica	68
2.5 Propriedades térmicas de materiais cerâmicos	70
2.5.1 Mecanismos de condutividade térmica	73
2.5.2 Maneiras para reduzir a condutividade térmica de cerâmicas para TBCs	75
2.5.3 Medição da condutividade térmica de cerâmicas para TBCs	80
2.5.4 Emissividade térmica	86

2.6 Mecanismos de falhas em TBCs	89
3 MATERIAIS E MÉTODOS	91
3.1 Materiais	91
3.1.1 Substrato	91
3.1.2 Camada de ligação (MCrAlY).....	92
3.1.3 Cerâmicas para o revestimento <i>Top Coat</i>	93
3.1.4 Corpos de prova para os ensaios.....	94
3.2 Métodos e equipamentos	95
3.2.1 Análise qualitativa da performance térmica de cerâmicas	98
3.2.2 Processo de deposição das camadas nos corpos de prova	100
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	103
5 CONCLUSÃO	112
5.1 Propostas para trabalhos futuros	113
6 REFERÊNCIAS	115

1 INTRODUÇÃO

A disponibilidade de novas fontes de energia sempre definiu o desenvolvimento da humanidade ao longo dos séculos. As grandes revoluções tecnológicas que ocorreram durante a história foram apoiadas por modificações energéticas. Durante o século XX o mundo viu a ascensão do petróleo e seus derivados substituir gradativamente o carvão mineral. Porém, a redução das reservas de combustíveis fósseis junto com o crescimento vigoroso de sua utilização resulta em contínuo aumento do custo energético. Então, a busca por novas fontes de energia aumentou nos últimos anos e a alternativa que está ganhando bastante espaço, principalmente em aplicações veiculares, é a eletricidade. Mas, especialistas afirmam que a mudança para novas fontes energéticas ainda poderá levar décadas e, por conseguinte, será preciso buscar o desenvolvimento de sistemas térmicos mais eficientes, ou seja, que consumam menos para realizar o mesmo trabalho ou realizem mais trabalho com a mesma quantidade de energia (VIVALDINI et al., 2014).

O cenário atual de incertezas acerca do aquecimento global impõe que os motores de combustão sejam otimizados para que operem com a máxima eficiência energética possível. As normas de emissões cada vez mais rigorosas têm promovido uma busca incessante por modificações nos motores de combustão interna, de forma que vários esforços estão sendo realizados a fim de reduzir a emissão de gases poluentes sem que o desempenho dos motores seja afetado. A legislação brasileira controla a emissão de poluentes pelo programa PROCONVE, que está em vigor desde 1986 e ao longo dos anos passou por diversas fases. Por meio da resolução nº 492, de 20 de dezembro de 2018, foram definidas as fases PROCONVE L7 e PROCONVE L8, que deverão entrar em vigor a partir de 1º de janeiro de 2022 e 2025, respectivamente. Estas novas fases exigirão que os limites de monóxido de carbono, aldeídos e hidrocarbonetos sejam progressivamente menores, além de definir novos limites para os vapores de combustível lançados à atmosfera.

A eficiência térmica típica dos atuais motores de ciclo Otto à gasolina varia entre 30 e 35%, enquanto que a de motores diesel varia entre 35 e 40% (ÇENGEL; BOLES, 2014). O restante da energia gerada pela queima da mistura ar-combustível se perde pelas paredes da câmara de combustão ou pela mecânica inerente do *powertrain*, e cerca de 30% por exaustão (GODIGANUR et al., 2020). Historicamente, o aumento da eficiência de motores de combustão interna é feito através da elevação do pico de pressão no interior do cilindro. Entretanto, essa estratégia provoca aumento da temperatura no interior da câmara de combustão. O calor perdido

por exaustão é utilizado em sistemas de recuperação de energia (turbocompressores) e de reaproveitamento e/ou tratamento dos gases da combustão (válvulas EGR para recirculação dos gases e catalisadores), a fim de aumentar a eficiência volumétrica do motor e reduzir os gases nocivos lançados para atmosfera, respectivamente.

A otimização da eficiência dos motores é atingida por meio da conservação do calor, de modo que o principal fator a ser melhorado é o desempenho do isolamento térmico, o qual depende do material utilizado (VIVALDINI et al., 2014). Materiais cerâmicos são ideais para processos que operam em elevadas temperaturas, devido à baixa condutividade térmica e alta estabilidade térmica. Nas últimas décadas, os revestimentos para barreira térmica conhecidos como TBCs têm sido cruciais para o aumento da performance de turbinas a gás em aplicações aeronáuticas e aeroespaciais, e, mais recentemente, de motores de combustão interna. Os TBCs consistem em revestimentos isolantes térmicos da superfície do componente metálico para reduzir a transferência de calor dos gases da combustão. Devido à elevada temperatura de operação das turbinas a gás, suas peças são fabricadas a partir de superligas. As tecnologias referentes à composição e conformação destas ligas já se encontram suficientemente estudadas. Entretanto, apesar de terem evoluído consideravelmente nas últimas três décadas, os TBCs ainda precisam ser aprimorados para possibilitar um maior aumento da temperatura de serviço das turbinas (CLARKE; LEVI, 2003).

A utilização de TBCs nas superfícies da câmara de combustão garante que as perdas de calor para as paredes sejam drasticamente reduzidas, além de reduzir o atrito e o consumo de combustível. A aplicação de TBCs No sistema de exaustão de motores sobrealimentados reduz de 2 a 5% o consumo de combustível (MA et al., 2021). Sem os mesmos, o calor perdido para exaustão é absorvido pelas paredes metálicas do sistema, diminuindo, assim, o rendimento dos mecanismos de recuperação e tratamento dos gases da combustão. Os catalisadores veiculares precisam atingir uma temperatura ótima de trabalho para que o processo de conversão em gases menos nocivos seja eficaz. Assim, TBCs são importantes para tornar os motores mais sustentáveis, sem comprometimento de seu rendimento.

Vários materiais cerâmicos foram utilizados como barreiras térmicas, mas os TBCs modernos compõem-se normalmente de um revestimento cerâmico de zircônia parcialmente estabilizada com 6 a 8% em peso de ítria. Contudo, ainda há incertezas sobre qual revestimento é o mais indicado para diferentes aplicações, considerando o desempenho, custo, durabilidade e confiabilidade. Além disso, as crescentes temperaturas de operação e as diversas atmosferas são desafios constantes que demandam pesquisas, principalmente com o objetivo de encontrar

novos materiais com condutividade térmica ainda menor que a da zircônia, o estado da arte dos TBCs (EVANS et al., 2008).

1.1 Objetivo

Pelo exposto, este trabalho tem por objetivo o estudo de revestimentos TBCs em aplicações veiculares, visto que é uma indústria que começou a utilizá-los recentemente, com vistas sobre os novos níveis de eficiência energética e emissões exigidos por lei.

A principal função dos TBCs é o isolamento térmico das peças. Assim sendo, a principal forma de avaliar um material utilizado como barreira térmica, seja em processos contínuos ou intermitentes, é pela sua condutividade térmica (VIVALDINI et al., 2014). Mas, os testes disponíveis para verificar as propriedades térmicas destes materiais ainda resultam em dados inconsistentes devido às características inerentes a cada um deles e as imprecisões de medida de algumas das propriedades dos materiais (ALTUN et al., 2008).

Para isto, neste trabalho avaliou-se o desempenho térmico de diferentes cerâmicas para revestimentos TBCs do sistema de exaustão do protótipo veicular da equipe EESC-USP Formula SAE. Para isto, foi desenvolvida uma metodologia semiquantitativa para comparar tais materiais, como alternativa aos métodos quantitativos mais complexos para determinação da condutividade térmica. Além disso, este trabalho traz uma revisão bibliográfica a respeito dos TBCs, visando atingir os seguintes objetivos específicos:

- Desenvolvimento de conteúdo bibliográfico em português sobre TBCs indicando sua aplicação promissora na indústria automotiva.
- Disponibilizar tais informações como um suporte consistente de consulta para benefício das futuras gerações da equipe EESC-USP Formula SAE.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O conteúdo presente nesta parte deste trabalho traz uma breve contextualização acerca da competição Fórmula SAE e os requisitos para seus veículos. Posteriormente, são organizados conceitos a respeito do funcionamento dos motores de combustão interna e os problemas térmicos presentes no sistema de exaustão veicular. Finalmente é abordada a tecnologia dos TBCs à partir de informações presentes na literatura.

2.1 A Competição Fórmula SAE Brasil

A competição Fórmula SAE, FSAE, é um evento estudantil organizado pela *Society of Automotive Engineers*, SAE. Ela surgiu em 1979 com o nome de SAE *Mini-Indy*, idealizada pelo Dr. Kurt Marshek a partir da leitura de um artigo que explicava como construir um veículo estilo Formula Indy utilizando motor estacionário. No ano seguinte, o Dr. Shapton da Universidade Tecnológica de Michigan propôs hospedar a competição, entretanto, ninguém se comprometeu a organizá-la.

Alunos da Universidade do Texas se interessaram em retomar o evento organizado em 1979 e para isso contaram com apoio de membros da SAE. O prof. Matthews modificou seu nome para Formula SAE e em 1981 ela ressurgiu como uma variante *on-road* da competição Baja SAE, com a proposta de minimizar as limitações para que os participantes pudessem elevar o nível de engenharia em seus veículos (CASE, 1996). Seu objetivo consiste em uma disputa educacional de engenharia entre estudantes de graduação, que devem apresentar todo o seu conhecimento adquirido dentro e fora das salas de aula para o desenvolvimento de veículos de alta performance, do tipo Fórmula. Deste modo, em cada competição as equipes têm oportunidade de demonstrar sua criatividade e habilidades de engenharia em relação às demais equipes participantes (SAE International, 2018).

A competição tem duração de quatro dias e as equipes são avaliadas em provas estáticas e dinâmicas e pontuadas conforme a Tabela 1. A vencedora em cada prova é definida pela que recebeu maior pontuação, enquanto que as demais ganham pontuações percentuais em relação ao total da vencedora.

No Brasil, a competição foi organizada pela primeira vez em 2004 pela SAE Brasil e atualmente é realizada a cada ano no Esporte Clube Piracicabano de Automobilismo – ECPA. No ano de 2012 ocorreu a primeira competição com protótipos elétricos em solo brasileiro, tornando o país um dos pioneiros a implementar esta categoria.

Tabela 1 - Provas dinâmicas e estáticas da 16ª competição de Fórmula SAE Brasil e suas respectivas pontuações

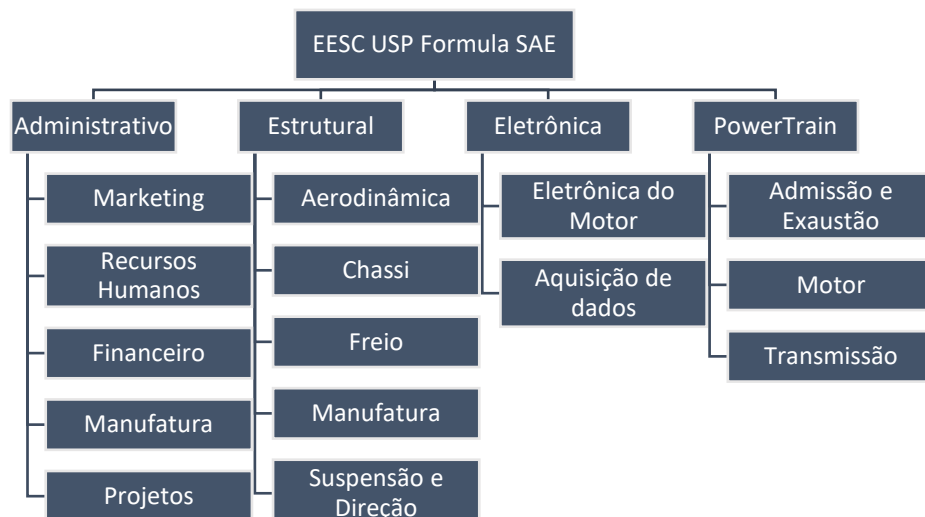
Tipo	Prova	Pontuação Máxima	Total
Eventos Estáticos	Projeto	150	325
	Custos	100	
	Apresentação	75	
Eventos Dinâmicos	Aceleração	100	675
	<i>Skidpad</i>	75	
	Enduro	275	
	Eficiência	100	
	<i>Autocross</i>	125	
Total na competição			1000

Fonte: o autor.

2.1.1 A equipe EESC-USP Formula SAE

A atividade extracurricular EESC-USP Formula SAE é desenvolvida por uma equipe de alunos de engenharia da Escola de Engenharia de São Carlos com objetivo de participar das competições anuais de Fórmula SAE (EESC-USP FORMULA SAE, c2021).

Figura 1 - Organograma da equipe EESC-USP Formula SAE



Fonte: o autor.

Foi fundada em 2003 por alunos que tinham interesse pelo automobilismo e é considerada uma das pioneiras no Brasil no desenvolvimento de um protótipo tipo fórmula

SAE. A equipe é tetracampeã e foi premiada nove vezes com o melhor projeto de engenharia. Ela é organizada como uma miniempresa, sendo dividida em quatro departamentos (Figura 1). O grupo ainda conta com o apoio de empresas patrocinadoras e de professores para desenvolver o projeto (EESC-USP FORMULA SAE, c2021).

2.1.2 Protótipos com motores de combustão interna na Fórmula SAE

Como dito anteriormente, a proposta da criação da competição Fórmula SAE em relação à Baja SAE foi pensada em proporcionar uma maior liberdade para os estudantes mostrarem suas habilidades de engenharia ao longo do desenvolvimento do projeto. Baseado nisto, desde a primeira disputa em 1981, já como Fórmula SAE, os organizadores buscaram minimizar as restrições regulamentares ao máximo, permitindo que as equipes escolhessem qualquer tipo de motores de quatro tempos, até mesmo os *Wankels* e ciclo Diesel (SAE, [21--]). Ao longo dos anos iniciais, estes motores podiam ser utilizados livremente desde que tivessem a potência limitada por uma restrição de 25,4 milímetros de diâmetro instalada no sistema de admissão (CASE, 1996). Portanto, as modificações para obter o máximo desempenho não eram apenas permitidas, como, também, incentivadas (SAE, [21--]).

Novas regras foram propostas após quatro competições, dentre as quais a limitação da cilindrada dos motores em 610 cm³ e redução do diâmetro da restrição para 23 mm. A partir de então, o regulamento da Fórmula SAE evolui junto com o evento e novas regras foram propostas, assim como outras foram modificadas, sempre considerando a segurança dos participantes, porém, mantendo espaço livre para novas ideias de engenharia.

Figura 2 - Protótipo E17



Fonte: o autor.

O regulamento para a competição Fórmula SAE Brasil de 2019 definia que os protótipos à combustão deveriam portar um motor de quatro tempos de ignição por centelha, com uma cilindrada máxima de 710 cm³, utilizando gasolina ou etanol como combustível, de modo que precisaria ser empregada uma restrição de 20 ou 19 milímetros, respectivamente (SAE International, 2018). A Figura 2 ilustra o veículo E17 desenvolvido pela equipe EESC-USP Formula SAE para o evento nacional de 2019, enquanto que a Tabela 2 apresenta suas especificações.

Tabela 2 - Ficha técnica do protótipo E17

Característica	Especificação
Motor/Posição	KTM Duke 390/Central
Construção/Cilindradas	Monocilíndrico/375 cc (etanol)
Potência	50 cv @ 9500 rpm
Torque	32 Nm @ 7500 rpm
Câmbio	Sequencial 6 marchas
Transmissão (Diferencial)	Drexler
Carenagem	Fibra de Vidro, Kevlar e Carbono
Chassi	Tubular de aço 1020/4130
Suspensão Dianteira	<i>Short long arm (pull rods)</i>
Suspensão Traseira	<i>Short long arm (pull rods)</i>
Freio	Hidráulico a disco
Pneus	18,0"x6,0" R10, montados em roda tala 7"

Fonte: E17, **Equipe EESC-USP Formula SAE**, c2021. Carros. Disponível em:

<<http://formula.eesc.usp.br/e17/>>. Acesso em: 30/06/2021.

2.2 Motores de combustão interna

Segundo Mahle (2019), os motores são máquinas que transformam qualquer forma de energia em energia mecânica. Os motores de combustão interna, ICE, são chamados de máquinas térmicas, pois transformam em trabalho o calor liberado pela reação de combustão a partir da energia quimicamente armazenada nos combustíveis (MARTINS, 2006). Atualmente, estes dispositivos, apesar de complexos, são amplamente empregados para os mais diferentes fins ao redor do mundo, desde pequenos cortadores de gramas à grandes embarcações. Este fenômeno está alicerçado ao baixo custo de investimento, cumprimento de leis antipoluição e

utilização de combustíveis de elevada densidade energética, os quais garantem que os motores de combustão operem continuamente com o mínimo de reabastecimentos (CATON, 2018).

Estas máquinas não apresentam uma eficiência térmica muito elevada, visto que menos de 50% do potencial energético da combustão é transformado em trabalho (MARTINS, 2006). Ainda então envolvidas perdas por bombeamento e fugas gasosas, por atrito entre os componentes internos do motor, do sistema motriz e rolagem dos pneus, além do arrasto aerodinâmico e dos pneus. Em função disto, há uma grande busca por novas tecnologias que possam melhorar a eficiência, seja pela utilização de materiais que promovam redução de peso e atrito de peças ou, até mesmo, de ciclos térmicos alternativos.

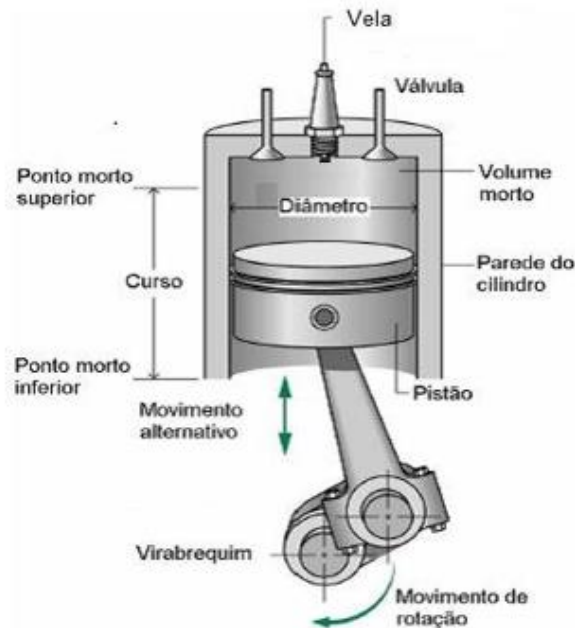
2.2.1 Conceitos mecânicos

Como a maioria dos motores de combustão interna empregados nos veículos atuais utilizam o Ciclo de 4 tempos ICE em sua operação, assim como o propulsor utilizado no protótipo E17, este ciclo termodinâmico será utilizado para explicar brevemente o funcionamento destas máquinas térmicas. Elas operam devido ao calor liberado durante a combustão de uma mistura de ar com combustível iniciada por meio de uma centelha gerada entre os eletrodos de uma vela de ignição. Martins (2006) afirma que tais máquinas são conhecidas como motores alternativos volumétricos, uma vez que o movimento intermitente do pistão é transformado em rotação contínua do virabrequim por meio de um mecanismo biela-manivela. Como demonstrado na Figura 3, o pistão, preso à biela, possui movimento retilíneo no interior do cilindro e se desloca de forma alternada entre o ponto morto superior, PMS, e ponto morto inferior, PMI (ÇENGEL; BOLES, 2014).

A distância entre o PMS e PMI é a maior distância que o pistão pode percorrer em uma direção e recebe o nome de curso (ÇENGEL; BOLES, 2014). A entrada de ar ou da mistura ar-combustível no interior do cilindro é controlada pela válvula de admissão, enquanto que a saída dos gases da combustão é feita através da válvula de exaustão. Finalmente, o volume entre o PMS e PMI é conhecido como deslocamento ou cilindrada do cilindro.

O ciclo de operação é a sequência de processos pela qual a mistura ar-combustível é submetida e que se repete periodicamente para obtenção de trabalho útil (BRUNETTI, 2012). Çengel e Boles (2014) e Martins (2006) ratificam que nos motores que funcionam com o Ciclo de 4 tempos ICE ou ICO, o pistão realiza quatro cursos dentro do cilindro, enquanto que o virabrequim completa duas revoluções a cada ciclo termodinâmico.

Figura 3 - Motor alternativo volumétrico de quatro tempos ICE aspirado



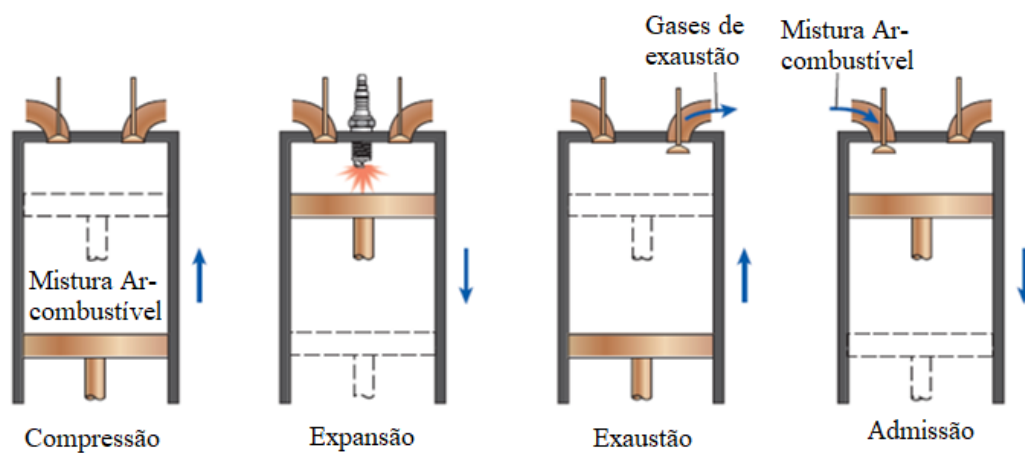
Fonte: Moran; Shapiro, 2006.

Os quatro tempos de funcionamento do motor 4 tempos ICE estão representados na Figura 4 e são descritos abaixo:

- **admissão:** o pistão desloca-se do PMS para o PMI, admitindo a mistura ar-combustível no interior do cilindro por meio do vácuo gerado no interior do cilindro neste movimento. Para maximizar a entrada da mistura, a válvula de admissão é aberta ligeiramente antes do PMS e se fecha logo após o PMI;
- **compressão:** com as válvulas de admissão e exaustão fechadas, o pistão movimenta-se em direção ao PMS para realizar a compressão da mistura aspirada anteriormente;
- **expansão:** poucos instantes antes do pistão atingir o PMS, uma faísca é disparada e a mistura entra em ignição. A combustão provocada gera um grande aumento de pressão e temperatura no interior do cilindro. A expansão dos gases empurra o pistão para baixo. Devido ao mecanismo biela-manivela, o virabrequim é forçado a rotacionar, produzindo o trabalho útil do motor;
- **exaustão:** pouco antes do pistão chegar ao PMI, a válvula de exaustão é aberta. Pouco depois o pistão move-se em direção ao PMS. Como os gases da queima estão em uma pressão ligeiramente superior a pressão atmosférica, eles são conduzidos para fora do cilindro por meio do duto de exaustão.

Por definição o ciclo termina quando a válvula de admissão se abre novamente e o motor se prepara para iniciar um novo ciclo. Çengel e Boles (2014) e Martins (2006) afirmam que durante este período de transição, a válvula de admissão é aberta pouco antes da válvula de exaustão ser fechada para permitir que os gases residuais provenientes da exaustão, agora em uma pressão mais baixa, sejam expelidos pela entrada de uma nova mistura ar-combustível. A válvula de exaustão é fechada pouco antes do PMS e o pistão move para o PMI, admitindo mais ar e um novo ciclo é iniciado.

Figura 4 - Os quatro tempos de um motor de 4 tempos ICE



Fonte: Çengel; Boles, 2014.

2.2.2 Princípios termodinâmicos

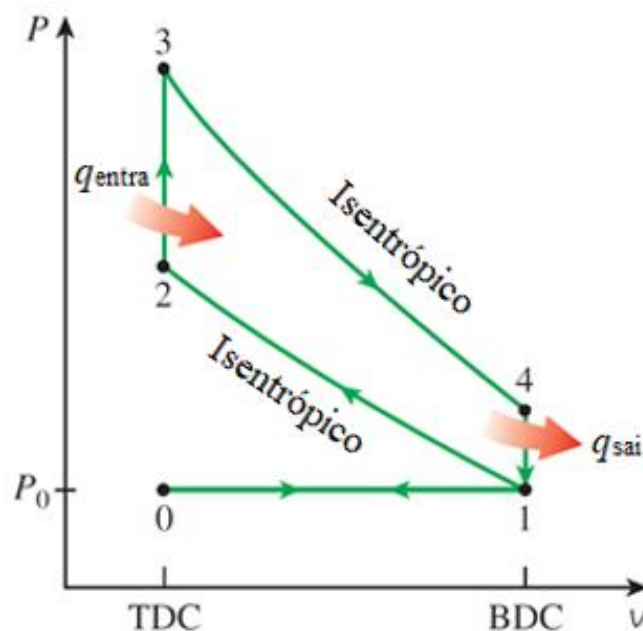
Como é possível observar, a mistura ar-combustível sofre vários processos físicos e químicos que se repetem de forma regular no interior de um motor de combustão interna recíproco, dando origem aos ciclos. Ao longo da trajetória pelo motor, o fluido ativo sofre várias transformações físicas e químicas complexas (expansão, compressão, transferência de calor através das paredes, etc.) que definem o ciclo real do motor (MARTINS, 2006). Segundo Çengel e Boles (2014) e Martins (2006), a análise desses fenômenos é complexa e são utilizadas aproximações teóricas para facilitar a análise termodinâmica real de motores de 4 tempos ICE. A investigação é facilitada ao utilizar as suposições padrão ar para descrever o ciclo teórico a volume constante ideal. Çengel e Boles (2014) e Martins (2006) afirmam que as hipóteses para ar padrão são as seguintes:

- o fluido ativo no sistema tem as propriedades do ar e sempre se comporta como um gás ideal;

- o processo de combustão é substituído pela adição de calor a partir de uma fonte externa;
- o tempo de exaustão é substituído por um processo de transferência de calor para um reservatório térmico, que regenera as propriedades iniciais do fluido ativo.
- Os tempos de compressão e expansão são isentrópicos e todos os processos são reversíveis.

Na Figura 5 é demonstrado o diagrama P-v do ciclo teórico ideal incluindo os tempos de admissão e exaustão, senão, segundo Çengel e Boles (2014), o ciclo consistiria em apenas dois cursos do pistão para uma revolução completa do virabrequim, não condizendo com a realidade de funcionamento de um motor recíproco. Ainda, neste diagrama, é possível observar que o ciclo teórico ideal possui quatro processos reversíveis, de modo que em (1) – (2) há uma compressão isentrópica pela realização de trabalho W_{1-2} e em (3) – (4) há uma expansão isentrópica devido à realização de trabalho W_{3-4} . Durante o processo (2) – (3) há adição de calor a volume constante em consequência da explosão instantânea do fluido ideal, enquanto que na etapa (4) – (1) há rejeição de calor, com o volume constante.

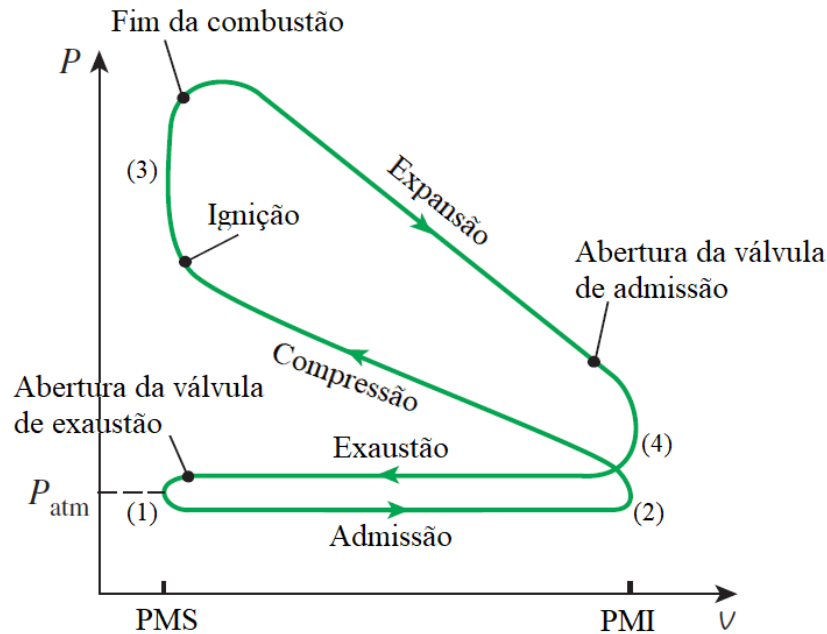
Figura 5 - Diagrama P-v do ciclo teórico ideal a volume constante, com os tempos de admissão e exaustão



Fonte: Çengel; Boles, 2014.

A Figura 6 ilustra o diagrama P-v real de um motor de 4 tempos ICE junto com os eventos termodinâmicos envolvidos durante os ciclos de funcionamento.

Figura 6 - Diagrama P-v do ciclo real de um motor de 4 tempos ICE



Fonte: adaptado de Çengel; Boles, 2014.

Acompanhando na figura 6, entre o trecho (1) – (2) ocorre a admissão, durante a qual o pistão desloca-se do PMS ao PMI, com a válvula de admissão aberta. Logo, a pressão é mantida próxima à pressão atmosférica e o volume aumenta. No estado 2, a válvula de admissão é fechada e a mistura ar-combustível sofre compressão até o estado 3, com redução do seu volume. Neste trecho (2) – (3) ocorre o tempo da compressão e é possível visualizar que a faísca é disparada pouco antes do pistão atingir o PMS, causando um aumento drástico da pressão. No processo (3) – (4), os gases resultantes da combustão da mistura aumentam ainda mais rapidamente a pressão e a temperatura no interior do cilindro e empurram o pistão para o PMI, fazendo com que a mistura sofra expansão, com consequente redução da pressão. Nesta etapa é produzido o trabalho útil pelo motor. Por fim, no trecho (4) – (1) o tempo da exaustão ocorre com a abertura da válvula de exaustão e subida do pistão ao PMS, expelindo os gases e mantendo a pressão constante próximo à pressão atmosférica.

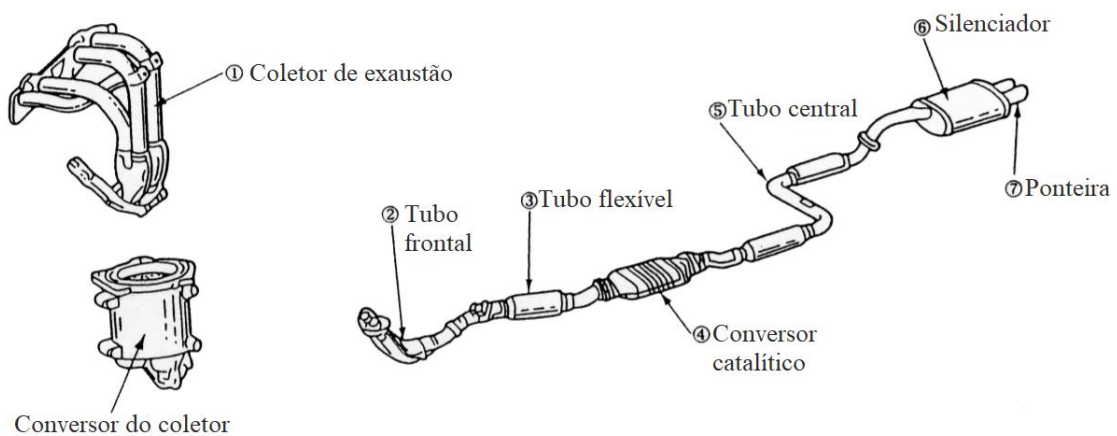
Ao observar o diagrama P-v na Figura 6 e analisar o que ocorre em cada uma das etapas é possível compreender o que foi exposto anteriormente a respeito da baixa eficiência térmica destas máquinas. Em Mahle (2019) afirma-se que apenas um dos tempos é ativo, enquanto que os demais são passivos nos motores de quatro tempos. O tempo da expansão é o ativo, uma vez que nele é produzido trabalho mecânico. Já os outros três absorvem energia em função das perdas mecânicas inerentes ao mecanismo biela-manivela, como as perdas por atrito entre o

pistão e a parede interna do cilindro, as fugas gasosas e as perdas por bombeamento, por exemplo.

2.2.3 Sistema de exaustão

Os sistemas de exaustão utilizados nos veículos são responsáveis por transportar, de forma segura, os gases provenientes da combustão da mistura ar-combustível para a atmosfera. Segundo Rocha (2011) e Tajane et al. (2014), eles são construídos para realizar este transporte dos produtos quentes e poluentes do interior da câmara de combustão para um local afastado do motor, de modo que sejam extraídos da maneira mais eficiente possível para assegurar boa performance do motor. Na Figura 7 é possível visualizar os componentes presentes nos modernos sistemas de exaustão de motores de ciclo Otto. Além dos tubos, eles são compostos essencialmente pelo coletor de exaustão, formado pelos dutos primários que canalizam os gases da saída do cilindro até o tubo frontal, conversores catalíticos e silenciadores.

Figura 7 - Sistema de exaustão automotivo



Fonte: adaptado de Inoue; Kikuchi, 2003.

Rocha (2011) e Tajane et al. (2014) também atestam que a exaustão de um veículo deve ser projetada para aumentar a eficiência do motor e para reduzir tanto a emissão de poluentes atmosféricos quanto minimizar os ruídos. Estas duas últimas temáticas ganharam importância há algumas décadas ao redor do mundo e, a cada ano, regulamentações cada vez mais rígidas são adotadas para tornar os limites aceitáveis de poluição sonora e atmosférica, por categoria de veículo, mais baixos, colaborando, assim, com o bem-estar e saúde da população. Como exemplo, no Brasil, o Programa de Controle de Emissões Veiculares (Proconve) foi desenvolvido pelo Ibama, entrando em vigor em 1986 com o objetivo de melhorar a qualidade

do ar nos centros urbanos e promover o desenvolvimento tecnológico da indústria automobilística nacional. Segundo o Ibama (2016), antes do início do programa, os veículos leves emitiam, em média, 54 g/km de monóxido de carbono, enquanto que atualmente a média reduziu para 0,4 g/km.

O ruído produzido por um motor de combustão interna deve ser reduzido pelo sistema de exaustão e, para isto são utilizados *mufflers*. Estes dispositivos acústicos, também conhecidos como silenciadores, são câmaras responsáveis pela atenuação dos ruídos por meio de materiais absorventes ou da geometria interna constituída de aletas ou tubos. Os silenciadores reativos utilizam desta configuração interna para causar o cancelamento de certas frequências sonoras, enquanto que nos silenciadores dissipativos, a lã de basalto ou de vidro absorve algumas frequências. Com a utilização de tais elementos, há uma redução bastante expressiva de ruídos no ambiente de até 50 dB, levando em consideração que um motor pode produzir em torno de 125 dB de ruído (ROCHA, 2011).

A redução da poluição gerada pela combustão da mistura ar-combustível é feita por um componente do sistema de exaustão conhecido como conversor catalítico trivalente ou, simplesmente, catalisador TWC. Estes dispositivos, que operam em elevadas temperaturas nos veículos modernos, são constituídos por uma matriz cerâmica porosa de óxido de alumínio impregnada com metais ativos – paládio, platina e ródio, por exemplo. Os mesmos têm a função de transformar gases poluentes, hidrocarbonetos, monóxido de carbono e óxidos de nitrogênio, em produtos inofensivos à saúde, como vapores de água, dióxido de carbono e nitrogênio gasoso.

2.2.3.1 Aumento da performance do motor por meio do sistema de exaustão

Por fim, a última função, porém, não menos importante, dos sistemas de exaustão é o aumento da performance do motor por meio da otimização de sua eficiência volumétrica. Apesar de ser um sistema para retirar gases do interior do cilindro, a exaustão também exerce uma influência considerável na quantidade de ar-combustível aspirada para dentro da câmara de combustão (ROCHA, 2011). Logo após o tempo de expansão, os gases estão em temperatura e pressão bastante elevadas ainda no interior do cilindro e, no momento em que a válvula de exaustão é aberta, há formação de uma onda de pressão, que percorre toda a extensão da exaustão e arrasta consigo os produtos da queima da mistura ar-combustível para fora do cilindro (PASSOS, 2015; ROCHA, 2011). A força de arraste surge durante o movimento de um fluido no interior de um corpo sólido e, segundo Passos (2015), ela é um fenômeno baseado no

princípio da inércia previsto pela 1ª Lei de Newton, sendo responsável por gerar um vácuo no momento em que os gases da combustão são expelidos do cilindro. Entre a transição do tempo de exaustão para o de admissão, existe um breve período em que as válvulas de admissão e exaustão estão abertas (cruzamento de válvulas) e permitem que este vácuo ajude na admissão de uma maior massa de mistura fresca no interior do cilindro, aumentando, assim, a eficiência volumétrica do motor.

Quanto maior a velocidade de saída dos gases, maior será o vácuo formado. Entretanto, velocidades muito elevadas causam muita turbulência ao fluxo dos gases e, então, aumentam sua resistência ao deslocamento. Segundo a equação (1), a força de arraste durante o movimento é proporcional ao quadrado da velocidade. O aumento da resistência ao fluxo dos gases causa perdas por bombeamento, fazendo com que o motor tenha que realizar mais trabalho para expulsá-los do interior do cilindro. Portanto, Passos (2015) afirma que para minimizar estas perdas e aumentar a eficiência volumétrica é preciso realizar um bom dimensionamento do diâmetro e comprimento dos dutos primários, para que o coletor de exaustão trabalhe da forma mais eficiente possível.

$$F_{arraste} = -\frac{1}{2}C_p A v^2 \quad (1)$$

Nesta equação C é o coeficiente de arraste, ρ a densidade do fluido (Kg/m³), A a área transversal às linhas fluidodinâmicas (m²) e v a velocidade do corpo (m/s).

As regulamentações e questões estruturais dos veículos impedem que o sistema de exaustão seja projetado para ser o mais eficiente possível. A utilização de catalisadores e *mufflers* é essencial para atingir os limites de poluição atmosférica e sonora, entretanto, eles corroboram para aumentar as restrições ao deslocamento dos gases e, como resultado, é criado o fenômeno conhecido como *back pressure*. Segundo Srinivas et al. (2016), a contrapressão na exaustão é definida como a pressão exercida pelo motor sobre os gases para superar a resistência hidráulica do sistema e descarregá-los na atmosfera. Cada fabricante de motores define a máxima contrapressão admissível para que os mesmos operem com a máxima eficiência possível sem comprometimento de sua durabilidade (TAJANE et al., 2014). Para Srinivas et al. (2016), o aumento da resistência à saída dos gases causa efeitos indesejáveis, como aumento do consumo de combustível, da emissão de monóxido de carbono, de hidrocarbonetos e de materiais particulados e da temperatura da exaustão. É comumente aceito pelos engenheiros

automotivos que a cada acréscimo de 25,4 mmHg de contrapressão na exaustão é perdido entre 1 a 2 HP, dependendo das características do motor (SRINIVAS et al., 2016).

Durante o desenvolvimento do sistema de exaustão, deve-se considerar um espaço livre adequado entre o mesmo e os componentes do compartimento do motor e do chassi do veículo – como tubulações de fluidos e dispositivos eletrônicos, por exemplo – para evitar que estes itens sejam danificados pelas elevadas temperatura atingidas (TAJANE et al., 2014). De acordo com Rocha (2011), a transferência de calor dos gases da combustão para o ambiente pode ocorrer de três formas: condução, convecção forçada e radiação. Durante o movimento do fluido na exaustão há convecção forçada, seguida de condução de calor, que atravessa a parede dos tubos. Finalmente, na porção exterior do sistema existe convecção e, dependendo das condições, radiação. Passos (2015) atesta que os gases também perdem calor ao sofrer expansão durante a trajetória pelo interior do sistema de exaustão e, em todas estas situações, a redução da temperatura provoca diminuição da velocidade do fluido, colaborando para perdas por bombeamento.

2.2.3.2 Desafios no sistema de exaustão de um protótipo de Formula SAE

Como dito anteriormente, o regulamento da competição Fórmula SAE prevê a utilização de uma restrição na admissão, entretanto, concede uma apreciável liberdade a modificações no *powertrain*. Esta limitação reduz consideravelmente o fluxo de ar que pode ser admitido e, por conseguinte, o desempenho do motor diminuí drasticamente. Entretanto, o sistema de exaustão exerce uma função bastante importante no reestabelecimento do desempenho deste.

O sistema de exaustão do veículo FSAE é desenvolvido, não apenas considerando a maximização do desempenho do funcionamento do motor, mas, também, os limites de ruídos. Por meio da Regra IN.10.5, o máximo nível sonoro permitido é 103 dBC para rotação de marcha lenta e 110 dBC para as demais rotações, além da aferição poder ser realizada a qualquer momento ao longo do evento (SAE INTERNATIONAL, 2018).

Outro desafio enfrentado é o acomodamento do sistema de exaustão no chassi do veículo, pois, diferente de um automóvel produzido em série, os espaços existentes para passagem das tubulações são muito apertados. Assim sendo, o dimensionamento do duto primário e dos silenciadores deve ser realizado atendendo aos requisitos de desempenho do motor e níveis de ruídos regulamentados, ao mesmo tempo em que suas geometrias garantam a ocupação mais adequada dos espaços dentro do chassi. Todavia, por mais que o posicionamento seja aperfeiçoado, muitos componentes sensíveis ao calor – chicotes elétricos, linha de

arrefecimento, bateria, sensores e demais componentes eletrônicos, por exemplo – permanecem próximos ao sistema de exaustão. Para proteger estes componentes, esse sistema é envolvido por materiais isolantes para controlar o calor perdido para o entorno. Entretanto, a Regra IC.7.2.4 institui que: “O uso de qualquer material fibroso/absorvente, (como header wrap ou manta), na parte externa do coletor de exaustão ou do sistema de exaustão é proibido” (SAE INTERNATIONAL, 2018, tradução nossa). Diante deste impedimento, uma solução é encontrada nos revestimentos cerâmicos que atuam como barreiras térmicas.

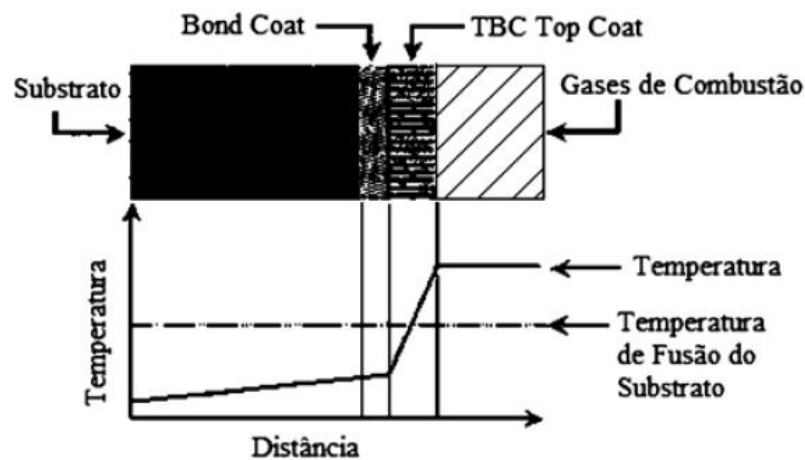
2.3 Revestimentos como Barreira Térmica

Os revestimentos cerâmicos que operam como barreiras térmicas para componentes de sistemas que funcionam em temperaturas críticas são conhecidos como TBCs, pois é a abreviação do inglês *Thermal Barrier Coating*. Segundo Oliveira e Duarte (2013), os TBCs são empregados como isolantes em elementos submetidos a elevadas temperaturas durante longos períodos de tempo, protegendo seu entorno do calor gerado em seu interior e, consequentemente, impedindo sua degradação térmica. Ao longo das décadas, a temperatura de funcionamento de uma turbina a gás do setor aeronáutico cresceu expressivamente, a fim de aumentar sua eficiência. Diante deste cenário, os materiais metálicos desenvolvidos até o momento atingiram um limite térmico suportável. Como solução, foram desenvolvidos os materiais avançados TBCs (OLIVEIRA; DUARTE, 2013).

Goward (1998) traz uma análise dos progressos tecnológicos acerca dos revestimentos protetivos em turbinas a gás e, segundo ele, no ano de 1911 surgiu a primeira descrição pública de um processo de aluminização de substratos metálicos por meio de uma patente americana. Tal fato desencadeou a utilização do alumínio para proteção contra oxidação dos metais, decorrente do desenvolvimento de uma camada de alumina.

Entretanto, os primeiros estudos com materiais cerâmicos para barreira térmica foram desenvolvidos pela NACA – *National Advisory Committee for Aeronautics* – e, na década de 60, um TBC constituído por zircônia estabilizada com óxido de cálcio foi o primeiro revestimento para este fim utilizado no bocal da exaustão de um avião para voos tripulados (OLIVEIRA; DUARTE, 2013). Porém, apenas na década de 1980 os TBCs realmente tiveram suas propriedades e vida útil consideravelmente melhoradas por meio do desenvolvimento da zircônia parcialmente estabilizada com ítria (Y_2O_3), PSZ, a qual, até dias atuais, continua sendo referência dentre os revestimentos com finalidades térmicas.

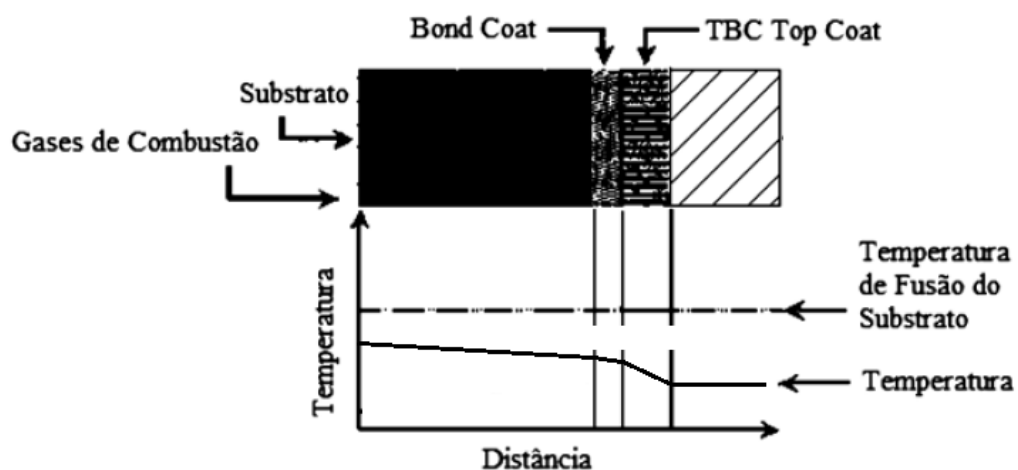
Figura 8 - Variação da temperatura ao longo da espessura de um sistema TBC aplicado em palhetas de turbinas a gás



Fonte: Oliveira e Duarte, 2013.

Desde o seu desenvolvimento, os revestimentos para barreira térmica têm como principal função a promoção de um mecanismo de baixa condutividade térmica para que ocorra redução da transferência de calor proveniente do gás da combustão para o componente metálico. As primeiras palhetas localizadas na entrada de uma turbina a gás são submetidas às temperaturas mais críticas, que podem superar 1400 °C durante a operação, e, para isto, é preciso que as mesmas tenham canais de refrigeração. A Figura 8 demonstra o gradiente térmico ao longo da espessura de um TBC teórico obtido pela combinação do revestimento com a refrigeração.

Figura 9 - Variação da temperatura ao longo da espessura de um sistema TBC aplicado em exaustão veicular



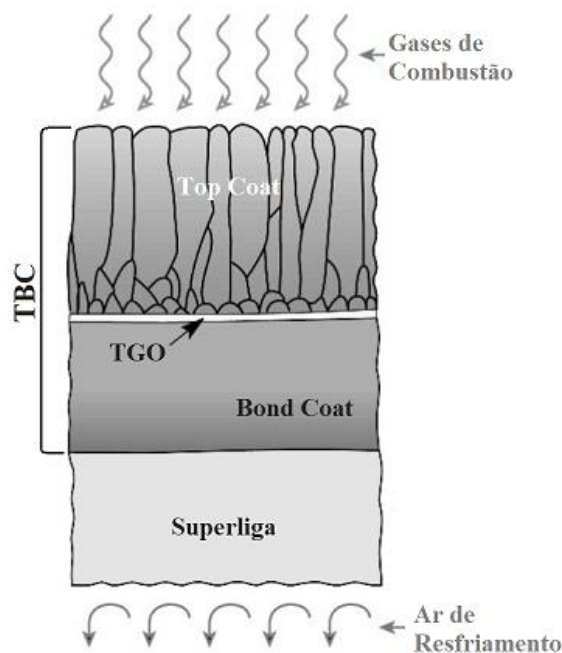
Fonte: adaptado de Oliveira e Duarte, 2013.

No presente trabalho, o substrato metálico da exaustão está em contato direto com os gases da combustão e o TBC é aplicado para minimizar perdas de calor para o ambiente. Isto posto, a Figura 9 retrata que a temperatura reduz com a distância, uma vez que a fonte de calor atua sobre o substrato e, não, sobre a superfície do revestimento, como ocorre nas palhetas.

Conforme exposto por Darolia (2013), os TBCs utilizados atualmente são capazes de reduzir em até 100 °C a temperatura do substrato durante a operação, enquanto que teoricamente a redução pode ser de até 200 °C. Clarke e Levi (2003) estimam que uma redução de 50% da condutividade térmica do sistema é capaz de gerar um decréscimo de até 55 °C na temperatura do substrato metálico. Porém, deve se considerar que a redução da temperatura não é fácil de ser prevista, pois depende de outros fatores, além da já citada condutividade térmica. Por se tratar de um sistema complexo, existem variáveis associadas às características do equipamento e dos materiais, dentre as quais podem ser citados: a geometria e disposição das peças, o fluxo térmico, o coeficiente de transferência de calor e a espessura do TBC.

Darolia (2013) afirma que os revestimentos térmicos são mais complexos do que realmente parecem, pois são sistemas multicamadas e multimateriais com várias variáveis decorrentes do processamento, composição e microestrutura. Esta característica estrutural dos TBCs confere uma grande vantagem, uma vez que com a modificação apenas da camada exterior, é possível obter propriedades completamente distintas, ou seja, alterar a maneira como o mesmo interage com o ambiente.

Figura 10 - Representação em corte de um sistema TBC



Fonte: adaptado de Darolia, 2013.

Um revestimento utilizado como barreira térmica é formado por quatro componentes primordiais: substrato metálico, Bond Coat, óxido termicamente crescido e Top Coat, como apresentado na Figura 10.

Os TBCs compõem-se de um substrato metálico, normalmente uma superliga de níquel; uma camada de ligação chamada de *Bond Coat* e que contém alumínio, localizada entre o substrato e a camada externa; uma camada de óxido termicamente crescida (TGO) contendo predominantemente α -alumina, presente entre a *Bond Coat* e a camada externa; e uma camada de revestimento cerâmico conhecida como *Top Coat*, que realmente define o TBC. O substrato atua como componente estrutural, a camada de ligação fornece proteção contra oxidação e a camada *Top Coat* é o isolante térmico propriamente dito. Estas três camadas, juntamente com o TGO, são submetidas a processos de difusão e interação entre si para sustentar o desempenho e durabilidade do sistema (ALMEIDA, 2005).

2.3.1 Substrato

O substrato consiste na peça metálica sobre a qual o revestimento para barreira térmica é depositado. Normalmente, os sistemas TBCs são utilizados em dispositivos que operam em condições bastante críticas e, portanto, os substratos mais comuns são as superligas. Estas recebem tal nome por serem desenvolvidas para atuarem como materiais estruturais de alta performance em temperaturas de serviço que ultrapassam 900 °C.

As superligas correspondem a ligas quimicamente complexas que são produzidas de modo a compreender uma combinação de propriedades que atendam às condições extremas de operação. Seu desempenho é alcançado pela conjunção de algumas de suas características, como: elevada resistência mecânica a altas temperaturas, resistência a corrosão e oxidação a quente em atmosferas agressivas, tenacidade à fratura, fluência, resistência a fadiga térmica etc. Devido aos benefícios gerados, estes materiais ainda têm sua maior aplicação concentrada na confecção de componentes de turbinas aeronáuticas e propulsores de foguetes. Entretanto, nas últimas décadas, sua aplicação está se mostrando mais abrangente, uma vez que são utilizadas na indústria automobilística (em rotores de turbocompressores e válvulas de exaustão), moldes de fundição (ferramental para trabalho à quente), indústria petroquímica (revestimentos protetivos) e demais áreas.

No caso da exaustão de automóveis não é preciso empregar as superligas, pois são sistemas que não operam em situações tão críticas quanto às turbinas a gás. Normalmente, são utilizados aços carbonos e aços inoxidáveis, porém, em situações em que a performance é

crucial, são utilizadas ligas de titânio ou mesmo superligas (PASSOS, 2015). O aço carbono é o material mais utilizado na confecção de sistemas de exaustão devido ao seu baixo custo, todavia, ele é rapidamente degradado devido ao alto nível de oxidação. A solução está na utilização de aços inoxidáveis, normalmente AISI 304L ou AISI 409, pois apresentam boa conformabilidade aliada ao baixo nível de corrosão em elevadas temperaturas. Quando é necessário maior performance e redução de massa são utilizadas ligas de titânio, majoritariamente a Ti-6242, nos veículos de competição e superesportivos (PASSOS, 2015). Por fim, em aplicações bastante extremas e restritas é utilizado o Inconel®, que é um bom exemplo de uma superliga austenítica de níquel-cromo empregada no sistema de exaustão de um veículo Fórmula 1 ou Fórmula Indy.

2.3.2 Revestimento de ligação

A camada de ligação, *Bond Coat*, corresponde ao revestimento metálico intermediário que age promovendo a aderência entre o substrato e o revestimento cerâmico. Ademais, tem grande importância na proteção do substrato contra os mecanismos de corrosão e oxidação a quente, uma vez que os materiais usados como *Top Coat* são permeáveis ao oxigênio. Usualmente, a espessura desta camada varia entre 60 a 120 μm (DAVIS, 2004).

Clarke e Levi (2003) afirmam que a escolha do material da camada de ligação envolve vários fatores, contudo, ela deve ser capaz de cumprir certas finalidades distintas. Primeiramente, a *Bond Coat* precisa proporcionar uma boa adesão do revestimento cerâmico com a superfície da superliga, uma vez que a zircônia (material mais utilizado nos TBCs atualmente) é um grande condutor de íons oxigênio, que atuam no processo de oxidação do substrato. Deste modo, a camada de ligação precisa ser capaz de formar um óxido protetor, estável e de baixo crescimento para evitar que haja ataque oxidativo na superliga. Clarke e Levi (2003) ainda reiteram que esta camada de óxido deve ter estabilidade morfológica capaz de evitar que, durante os ciclos de aquecimento e resfriamento, assim como em operação constante sob altas temperaturas, surjam distorções e incompatibilidades, pois estas são responsáveis pelos defeitos na interface. Muitos destes defeitos, relacionados à falha da camada de óxido, são considerados os principais motivos de avarias em sistemas TBCs.

Outra falha muito comum nos TBCs é o deslocamento de porções do revestimento causado pelas tensões térmicas induzidas por ciclos térmicos. Estas tensões promovem um mecanismo responsável por formar trincas no revestimento, que podem causar perda de fragmentos e, conseqüentemente, deixar de operar como barreira térmica. Para que isto seja

evitado, Clarke e Levi (2003) e Darolia (2013) propõe que a camada de ligação tenha a maior tensão de escoamento possível à alta temperatura e que sua expansão térmica seja o mais próxima da do substrato. A escolha da *Bond Coat* correta envolve a seleção de um material com coeficiente de expansão térmica intermediário ao da superliga e do revestimento cerâmico, promovendo uma transição suave para reduzir as tensões térmicas geradas nos TBCs (ALMEIDA, 2005).

Duas classes de ligas para camada de ligação foram desenvolvidas e estão em uso atualmente: o alumineto de níquel modificado com platina (PtNiAl) e a MCrAlY, onde M corresponde a presença de um ou mais dos elementos cobalto, níquel e ferro (CLARKE; LEVI, 2003; DAROLIA, 2013). A liga PtNiAl foi desenvolvida como alternativa à MCrAlY para temperaturas mais elevadas do que a segunda pode resistir. As camadas de ligação de alumineto de níquel são produzidas por eletrodeposição ou difusão da platina sobre o substrato, seguido pela deposição física de vapor em atmosfera rica em alumínio. O Al difunde para o substrato, enquanto que o Ni difunde para fora e reage com Al e Pt para formar a camada. (CLARKE; LEVI, 2003). Já as ligas MCrAlY são depositadas por meio de processos de aspersão térmica à plasma e, portanto, são de menor custo que as ligas PtNiAl.

Clarke e Levi (2003) concluíram que atualmente ainda não existe certeza de qual destes tipos de camadas é o melhor para diferentes aplicações, pois não há absoluto conhecimento de qual combinação de propriedades proporciona melhor desempenho, confiabilidade e durabilidade a elevadas temperaturas para os TBCs.

2.3.3 Óxido termicamente crescido - TGO

Diferentemente das camadas *Bond Coat* e *Top Coat*, a camada de óxido termicamente crescido, conhecida pela sigla TGO do inglês *Thermally Grown Oxide*, não é um revestimento depositado, mas, formada pelo processo de oxidação a elevada temperatura. Segundo Chen et al. (2006), a oxidação do revestimento de ligação sob altas temperaturas é responsável pelo desenvolvimento da camada de TGO entre a interface original do *Bond Coat* e o revestimento cerâmico. Sua formação normalmente ocorre durante o uso do componente revestido, entretanto, também pode ser gerada ao longo do processo de deposição da *Top Coat* ou, ainda, por meio de estratégias que promovem a oxidação do alumínio da camada de ligação, antes que a camada cerâmica seja depositada (ALMEIDA, 2005). De acordo com Jonnalagadda e Praveen (2019), as propriedades desejáveis para o TGO são a alta densidade relativa (para proteção do substrato), de crescimento lento (para evitar surgimento de tensões na interface da

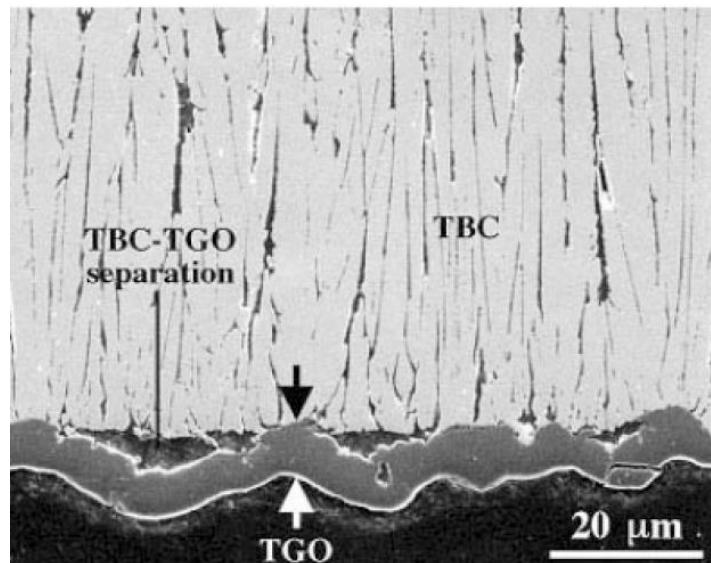
Bond Coat com a *Top Coat*), ter boa aderência ao *Bond Coat* e ser quimicamente compatível com a cerâmica do *Top Coat*.

A região de conexão entre o *Top Coat* e *Bond Coat* é a mais frágil de um sistema TBC e, conseqüentemente, a maioria das falhas de separação do revestimento cerâmico estão associadas a problemas nela, como diferenças de coeficientes de expansão térmica entre o material cerâmico e metálico, variações de volume e mudanças de fases decorrentes da oxidação ao longo de sua vida útil (LEVI et al., 2003). Assim sendo, a durabilidade e confiabilidade dos TBCs são dependentes das características da camada de TGO. Levi et al. (2003) ainda afirmam que o TGO é responsável pela proteção contra a oxidação e corrosão a elevadas temperaturas, mas também a principal fonte de incompatibilidades que produzem tensões térmicas e levam a perdas de porções de *Top Coat* durante os ciclos térmicos e que podem levar a falhas. Este estresse térmico ocorre devido à grande diferença entre o coeficiente de expansão térmica do TGO, $8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, e do *Bond Coat*, tipicamente $17 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, levando à formação de trincas à medida que sua espessura cresce (RAJENDRAN, 2012).

A camada TGO é formada essencialmente por $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e sua outra grande importância é o favorecimento de boa adesão química entre o revestimento cerâmico e a camada de ligação. A camada cerâmica é porosa e, portanto, permite, durante a operação, que o oxigênio proveniente dos gases quentes da combustão penetre por ela e seja gradativamente difundido ao longo da interface com o metal (LEVI et al., 2003). Este processo garante que ocorra uma melhor ligação entre compostos de mesma natureza química, óxidos do *Top Coat* e *Bond Coat*, fortalecendo a interação entre estas camadas. Quando o estoque de Al na camada de ligação se esgota há formação de outros óxidos, como NiO, CoO, Cr_2O_3 e espinélio, que apresentam taxas de crescimento maior que a alumina e resultam na falha do TBC (JONNALAGADDA, 2019).

A oxidação da camada de ligação leva a formação e crescimento do TGO e resultam em tensões e deslocamentos nas interfaces que o mesmo forma com o *Bond Coat* e *Top Coat* que, eventualmente, produz perda de regiões do revestimento cerâmico (DAROLIA, 2013). O aumento da espessura da camada de óxido causa uma expansão volumétrica restrita, entre o *Top Coat* e o *Bond Coat*, e, gerando tensões compressivas na interface. Estas tensões aumentam quanto maior for a incompatibilidade entre os coeficientes de expansão térmica. Darolia (2013) afirma que, durante os ciclos, as tensões compressivas são aliviadas por deslocamentos fora do plano no TGO, levando ao enrugamento da camada, como mostrado na Figura 11. No momento que as energias armazenadas nas interfaces das camadas *Top Coat*, TGO e *Bond Coat* atingem um valor limite, surgem trincas e destacamento de material cerâmico.

Figura 11 - Micrografia da seção transversal de um TBC demonstrando a ondulação da camada TGO devido a tensões compressivas



Fonte: adaptado de Darolia, 2013.

2.3.4 Revestimento isolante térmico

A camada isolante térmica, *Top Coat*, é o revestimento cerâmico superficial responsável por efetivamente definir um sistema TBC. Segundo Jonnalagadda (2019), ela garante isolamento térmico contra os gases quentes da combustão. Seu desempenho e sua integridade são decisivos para o bom desempenho de uma turbina a gás. Ao longo das últimas décadas, as turbinas estão operando em temperaturas cada vez mais elevadas e podem ultrapassar 1500 °C, como aquelas utilizadas em aviões militares (BEELE et al., 1999). Clarke e Levi (2003) reiteram que o *Top Coat* é um componente crucial destes motores, já que a temperatura dos gases ultrapassa o ponto de fusão das superligas empregadas atualmente e qualquer falha no TBC pode vir a comprometer a turbina.

A seleção dos materiais para o revestimento cerâmico deve ser realizada de maneira minuciosa, assim como é feito para as demais camadas. Para Cao et al. (2004) e Jonnalagadda (2019), o *Top Coat* deve apresentar as seguintes propriedades: condutividade térmica baixa, inércia química, coeficiente de expansão térmica compatível com o do substrato, alto ponto de fusão, inexistência de transformações de fase entre as temperaturas ambiente e de serviço, boa aderência ao substrato e baixa taxa de sinterização. Os materiais empregados nesta camada se caracterizam pela estabilidade contra transformações de fase da temperatura ambiente até a temperatura de operação do motor (BAIG et al., 2014).

Desde o início do desenvolvimento dos TBCs vários materiais para uso como *Top Coat* foram estudados e a zircônia estabilizada com ítria, conhecida por YSZ do inglês *yttria-stabilized zirconia*, foi o material padrão escolhido pela indústria nos últimos 30 anos, uma vez que consegue atender às necessidades descritas anteriormente. Porém, como abordado por Jonnalagadda (2019) e Oliveira e Duarte (2013), as propriedades relevantes exibidas pela YSZ são limitadas a uma temperatura de operação de até 1200 °C, pois transformações de fase ocorrem após períodos prolongados a elevadas temperaturas. Estas são causadas pela decomposição da fase tetragonal metaestável nas fases cúbicas e monoclinicas, com aumento de volume no resfriamento, podendo causar falhas (OLIVEIRA; DUARTE, 2013). Almeida (2005) também retrata que, sob elevadas temperaturas, a YSZ sinteriza e sofre contração volumétrica progressiva, assim como aumento da condutividade térmica.

Diante destas limitações e com o aumento da temperatura de serviço dos motores a combustão se faz necessário o desenvolvimento de novos materiais cerâmicos que possam substituir com sucesso a YSZ, sendo a menor condutividade térmica e a maior estabilidade em altas temperaturas os requisitos primordiais. Cao et al. (2004) e Oliveira e Duarte (2013) abordam em seus trabalhos alguns dos materiais mais promissores para substituir a YSZ, mostrando as vantagens e desvantagens em relação a esta última. Alguns estudos propõe a estabilização da zircônia com outros óxidos, enquanto que outros defendem novos compostos.

Atualmente, os pirocloros são considerados os materiais mais prósperos para aplicações como isolantes térmicos. Eles são assim chamados por possuírem estrutura do tipo $A_2B_2O_7$ ou $A_2B_2O_6$, na qual A e B são, normalmente, metais de transição ou terras-raras (OLIVEIRA; DUARTE, 2013). Os pirocloros mais estudados são os zirconatos compostos por terras-raras do tipo $C_2Zr_2O_7$, onde C pode ser Ln, La, Nd, Sm, Yb e Gd. Seus benefícios estão na utilização em temperaturas superiores a 1300 °C, além de apresentar condutividade térmica inferior à YSZ e elevada estabilidade térmica, uma vez que seus cátions estão em posições fixas na rede cristalina. Dentre eles o material mais promissor é o $La_2Zr_2O_7$, pois apresenta estabilidade térmica superior a 2000 °C, condutividade térmica inferior a 2 W/m*K e baixa tendência a sinterizar (OLIVEIRA; DUARTE, 2013). Por outro lado, Cao et al. (2004) afirma que este pirocloro não possui vida útil em ciclos térmicos maior que a YSZ, pois seu coeficiente de expansão é menor que o do *Bond Coat*, levando a tensões térmicas e à falha do TBC. Para solucionar este problema há estudos de sistemas formados por uma camada intermediária de YSZ entre o $La_2Zr_2O_7$ e a *Bond Coat*.

A perovskita é um composto relativamente raro e que é encontrado na forma de estruturas ortorrômbicas, com fórmula química do tipo ABO_3 . O interesse nela vem da sua boa

estabilidade em altas temperaturas. Os materiais mais estudados até o momento foram o SrZrO_3 e BaZrO_3 , que apresentam pontos de fusão bastante altos, 2800 °C e 2600 °C, respectivamente (CAO et al., 2004). Porém, o primeiro deles possui transformação de fase próximo de 730 °C, causando problemas devido à variação volumétrica; enquanto que o segundo não tem estabilidade térmica e química (OLIVEIRA; DUARTE, 2013). Estes problemas podem ser corrigidos pela dopagem destes materiais com Gd e Yb. Atualmente, o CaZrO_3 está despertando interesse para uso em TBCs por demonstrar condutividade térmica próxima de 2 W/m*K, apesar do seu ponto de fusão inferior ao da YSZ (CAO et al., 2004).

A mulita é outro grande candidato à utilização nos TBCs, pois exibe baixa condutividade térmica, elevada estabilidade térmica, alta resistência química e baixa densidade. Porém, em relação à YSZ, ela tem um coeficiente de expansão menor e condutividade térmica maior, mas mesmo assim é interessante para aplicações em motores diesel, que operam em temperaturas menores que as turbinas a gás (CAO et al., 2004).

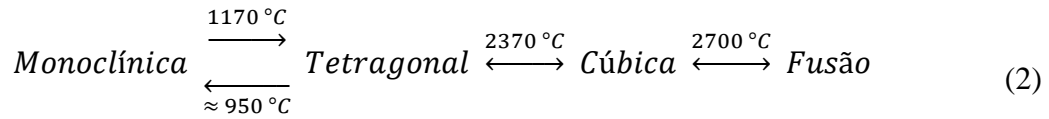
Outros materiais promissores para TBCs são os óxidos de terras-raras, visto que estão prontamente disponíveis e são baratos. Normalmente são os óxidos La_2O_3 , CeO_3 e Nb_2O_5 , os quais têm menor difusividade térmica e podem apresentar maior coeficiente de expansão térmica que a zircônia (CAO et al., 2004). Entretanto, estes óxidos são polimórficos em temperaturas elevadas, além de não apresentarem estabilidade de fases, afetando a resistência ao choque térmico (CAO et al., 2004). Apesar de prósperos, não existem muitas informações na literatura disponível tratando destes materiais como revestimentos.

Além dos compostos citados, existem vários outros em estudo. Nas próximas subseções serão abordados o material padrão atual, YSZ, e outros dois escolhidos como candidatos para o revestimento *Top Coat* de uma exaustão veicular.

2.3.5 A Zircônia

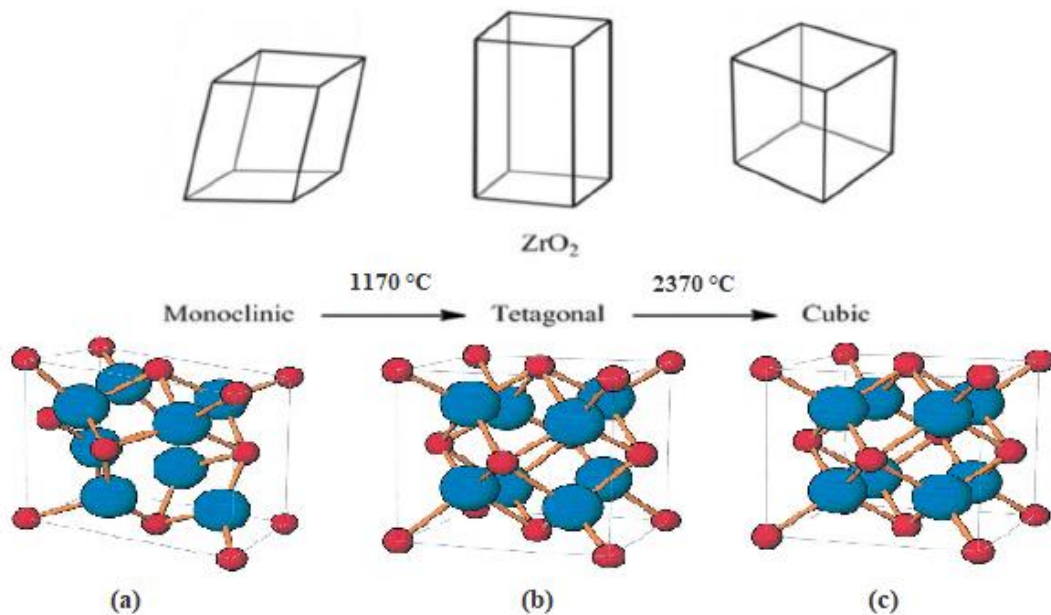
A zircônia pura, sob condições normais de pressão, é polimórfica e pode se apresentar nas formas cúbica, tetragonal e monoclinica, dependendo da temperatura do ambiente. Segundo Chen (2006) e Yoshimura (1988), a estrutura monoclinica existe na temperatura ambiente e é estável até 1170 °C, quando se transforma em uma estrutura tetragonal, que se mantém até 2370 °C, momento em que é modificada para fase cúbica, permanecendo até o ponto de fusão da ZrO_2 , próximo de 2700 °C. Essas transformações polimórficas podem ser melhor entendidas pela equação (2). Vale destacar que existem pequenas variações entre as temperaturas

apresentadas na literatura, pois podem haver diferenças de composição decorrentes da presença de impurezas no material.



A zircônia cúbica (c) possui a estrutura cristalina da fluorita (CaF_2), do tipo A_mX_p , onde $m = 1$ e $p = 2$ (CALLISTER; RETHWISCH, 2012). A razão entre os raios iônicos, r_C/r_A , é aproximadamente 0,8, estabelecendo um número de coordenação igual a 8. Isto posto, uma estrutura cúbica de face centrada, CFC, é formada por íons de oxigênio localizados nas posições $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, enquanto íons de zircônio se localizam nas posições $(0, 0, 0)$ (SIMBA, 2011). Tanto a zircônia tetragonal (t) quanto a monoclínica (m) possuem estruturas que são consideradas distorções da estrutura da fase (c). A distorção observada na estrutura da ZrO_2 monoclínica, estável à temperatura ambiente, resultando em uma célula unitária onde os parâmetros de rede, ou seja, os comprimentos a , b , c das arestas são distintos e os ângulos $\alpha = \gamma = 90^\circ$ e $\beta \geq 90^\circ$ entre os eixos.

Figura 12 - Representação esquemática da estrutura cristalina de cada polimorfo da zircônia: (a) monoclínico, (b) tetragonal e (c) cúbico



Fonte: adaptado de BROG et al., 2013.

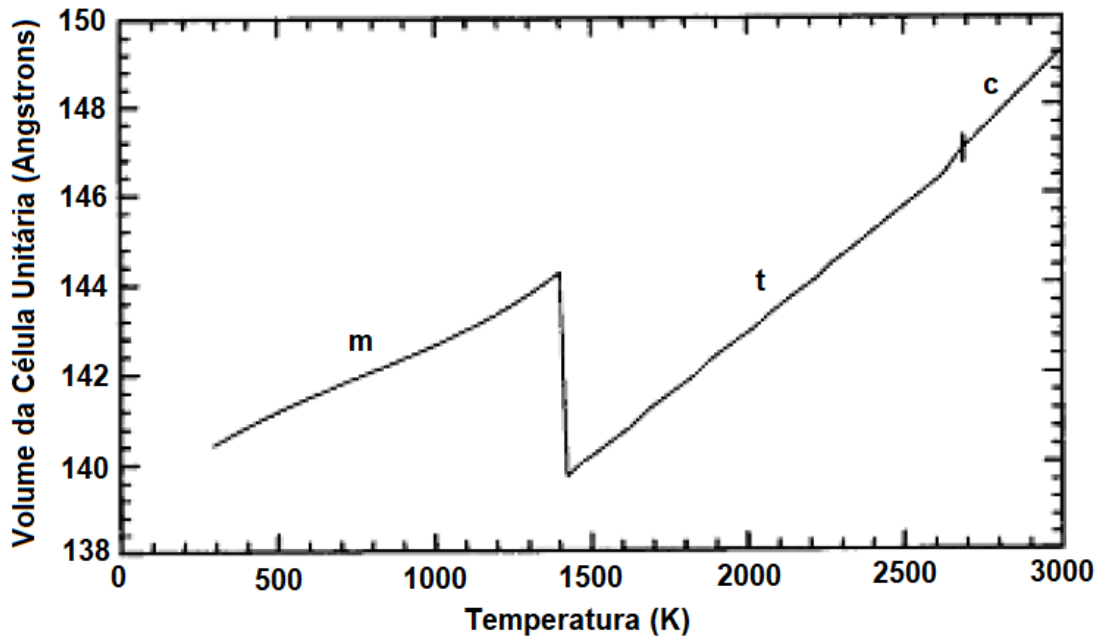
Smith e Newkirk (1965) afirmam que Teufer (1962) foi o primeiro a observar, durante estudos sobre polimorfismo e estabilização da zircônia, que a estrutura cristalina da fase tetragonal era uma distorção da encontrada na fluorita. É convencional, até os presentes dias, aproximar a estrutura tetragonal às da fluorita e monoclinica e, para facilitar essa analogia, os parâmetros de rede e as coordenadas atômicas da estrutura tetragonal da ZrO_2 são expressos como uma estrutura tetragonal de face centrada (ASSIS, 2014). As estruturas da zircônia estão representadas na Figura 12.

O polimorfismo apresentado pela zircônia é fundamental para aumentar o potencial de aplicações industriais deste material. Segundo Campos (1993), esta característica é determinante para muitas de suas propriedades, devido os mecanismos de transformação de fases e das parcelas de estabilidade das diferentes estruturas cristalinas. A ZrO_2 possui importantes propriedades físicas e químicas, como dureza, resistência ao desgaste, baixo coeficiente de atrito, inércia química, alta condutividade iônica, baixa condutividade térmica, elevado ponto de fusão e boa resistência à corrosão (HANNINK et al., 2000; SIMBA, 2011).

Até meados de 1975, a zircônia em sua forma pura era empregada essencialmente para aplicações refratárias, uma vez que seu uso como cerâmica estrutural ou de engenharia era bastante reduzido (HANNINK et al., 2000). Esta limitação é decorrente da transformação de fase de tetragonal (t) para monoclinica (m) durante o resfriamento, a qual, segundo Hannink et al. (2000), ocorre a aproximadamente 950 °C, temperatura de início da transformação martensítica (M_s), na ZrO_2 pura.

Esta transformação é considerada como uma transformação martensítica atérmica e ocorre com expansão volumétrica próxima de 4% (CHEN, 2006). O caráter martensítico faz com que este mecanismo seja um processo adifusional de rápida velocidade e caracterizado por uma histerese de modificações ao longo do ciclo térmico (STAINER et al., 2014). Por ocorrer sem difusão, a quantidade transformada não depende do tempo, mas, sim, da temperatura final de resfriamento (MORAES, 2004). A transformação é termodinamicamente reversível à 1170 °C. Esta expansão é decorrente do incremento no volume molar, como exemplificado na Figura 13. A falta de acomodação das tensões geradas pela expansão volumétrica leva à formação de microtrincas, resultando em considerável redução da resistência mecânica de cerâmicas produzidas com zircônia pura.

Figura 13 - Evolução do volume molar da ZrO_2 com a elevação da temperatura



Fonte: Simba, 2011.

Apesar deste inconveniente, a transformação $t \rightarrow m$ é muito importante mecanicamente, uma vez que pode promover o aumento da tenacidade da zircônia (CHEN, 2006). O grande crescimento do interesse industrial para este material se deu com a descoberta de que sua transformação martensítica pode ser controlada para melhorar as propriedades mecânicas, destacando-se o aumento da plasticidade e tenacidade (HANNINK et al., 2000). Segundo Chen (2006), esta modificação, conhecida como tenacificação por transformação de fase, é responsável pela grande confiabilidade mecânica de cerâmicas de zircônia.

Segundo Hannink et al. (2000) e Simba (2011), o interesse central na formação de qualquer cerâmica tenacificada por transformação de fase, do inglês *Transformation-toughened ceramics* - TTC, e especificamente nas cerâmicas à base de ZrO_2 , é a fabricação e retenção de uma fase tetragonal (t') metaestável não transformável à temperatura ambiente que se transforma em monoclínica com exposição a tensões externas. Para que cerâmicas com esta característica sejam produzidas, é preciso controlar composição, homogeneidade, impurezas, poros, tamanho de grãos, entre outros, na microestrutura. Ademais, a retenção da $t\text{-ZrO}_2$ não transformável é possível desde que a zircônia seja parcialmente estabilizada ou totalmente estabilizada com certos óxidos aditivos, comumente MgO , Y_2O_3 , CaO , CeO_2 etc (CAMPOS, 1993). Simba (2011) observa que a conservação da fase tetragonal na temperatura ambiente e sua decorrente transformação para fase monoclínica são necessárias para a tenacificação de cerâmicas a base de zircônia, para aplicações estruturais.

2.3.5.1 Estabilização da zircônia

A tenacidade à fratura dos revestimentos *Top Coat* é uma das características que conferem ao material a capacidade de resistir à propagação de uma trinca e, como resultado, é um aspecto importante a ser considerado para aumentar a durabilidade dos sistemas TBCs (CHEN et al., 2021). As barreiras térmicas são submetidas a ciclos térmicos ao longo do serviço, ou seja, aquecimentos e resfriamentos, que levam à fratura do material cerâmico devido à transformação martensítica da zircônia. Portanto, Golovin et al. (2019) afirmam que é imprescindível promover a estabilização das fases tetragonal e cúbica da zircônia na temperatura ambiente por meio de dopagem com diferentes óxidos, a fim de evitar a expansão volumétrica decorrente da transformação da fase tetragonal para a monoclinica durante o resfriamento. A Tabela 3 mostra algumas das propriedades físicas e a Tabela 4 apresenta algumas propriedades mecânicas das cerâmicas à base de ZrO_2 mais comumente utilizadas.

Tabela 3 - Propriedades físicas de cerâmicas de zircônia mais comuns

Propriedade	Mg-PSZ	Y-PSZ	Y-TZP
	7,0% p MgO	8,6% p Y_2O_3	2,4% p Y_2O_3
Massa específica (g/cm^3)	5,70	6,05	6,10
Coef. expansão térmica 0-1000 °C ($\times 10^{-6}/\text{K}$)	9,2~10,4	9,1~11,0	10,6
Condutividade térmica ($\text{W/m}\cdot\text{K}$)	1,0~2,0	1,0~2,0	1,0~2,0
Difusividade térmica (mm^2/s)	1,14	1,04	1,19

Fonte: adaptado de Almeida (2005) e Baig et al. (2014).

Tabela 4 - Propriedades mecânicas de cerâmicas de zircônia mais comuns

Propriedade	Mg-PSZ	Ca-PSZ	Y-PSZ	Y-TZP	Ce-TZP
% em peso estabilizante	2,5~3,6	3,0~4,5	5,0~10,0	2,0~3,0	2,0~3,0
Dureza (GPa)	10~14	14~17	8~12	10~12	7~10
Módulo de Young (GPa)	170~210	200~220	180~220	140~200	140~200
Tenacidade à fratura ($\text{Mpa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	6~20	6~12	6~8	6~15	6~30

Fonte: adaptado de Almeida, 2005.

A estabilização da zircônia, segundo consenso na literatura, se dá pela substituição parcial dos íons Zr^{4+} na estrutura por cátions aliovalentes com carga inferior à do Zr^{4+} , em geral, fazendo com que vacâncias de oxigênio sejam criadas para manter a neutralidade elétrica do sistema (SILVA, 2008; STAINER et al., 2014). Quando essas vacâncias se distribuem

uniformemente ao redor do Zr^{4+} há redução da força de repulsão dos pares O-O, promovendo a estabilização da estrutura cúbica em baixas temperaturas (SILVA, 2008; ZHANG et al., 2015). Simba (2011) afirma que os óxidos estabilizantes mais apropriados são os de estrutura cúbica e raio do cátion 40% do raio do Zr^{4+} . A Tabela 5 apresenta alguns dos óxidos mais utilizados e a razão percentual em relação ao cátion zircônio, cujo raio é 0,84 Å.

Tabela 5 - Raios iônicos, medidos em Å, de alguns dos estabilizantes mais utilizados em cerâmicas de zircônia e as razões percentuais em relação ao raio iônico do zircônio

Íon	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Ce ³⁺	Hf ²⁺	Mg ²⁺	Sc ³⁺	Sr ²⁺	Y ³⁺	Yb ³⁺
Raio Atômico	1,42	1,12	0,97	0,83	0,89	0,87	1,26	1,102	1,125
R (%)	69	33	15	~1	6	3,6	50	31	34

Fonte: Simba, 2011.

Moraes (2004) observou que os óxidos estabilizantes adicionados à zircônia podem formar um sistema precipitado ou um sistema de solução sólida.

Os sistemas precipitados são caracterizados pela baixa solubilidade no estado sólido da zircônia tetragonal, em temperaturas na qual a difusão dos cátions ainda é efetiva. Tais cerâmicas de ZrO_2 , produzidas a partir de óxidos como MgO e CaO, são ditas parcialmente estabilizadas e possuem duas ou mais fases. São comercialmente conhecidas como PSZ, do inglês *partially stabilized zirconia*, e normalmente consistem em uma matriz de c- ZrO_2 com precipitados de t- ZrO_2 (HANNINK et al, 2000).

Sistemas de soluções sólidas são produzidos quando a solubilidade do estabilizante, normalmente Y_2O_3 ou CeO_2 , é suficiente para interromper a mobilidade do cátion, permitindo que este permaneça retido em solução sólida em temperaturas relativamente baixas. Dependendo do teor de óxido adicionado, estas cerâmicas podem ser formadas apenas pela fase tetragonal ou pela cúbica. A TZP, do inglês *tetragonal zirconia polycrystals*, é uma cerâmica a base de zircônia formada por uma matriz de fase tetragonal estabilizada à temperatura ambiente (HANNINK et al, 2000). Já a FSZ, do inglês *fully stabilized zirconia*, é a cerâmica de ZrO_2 consistindo de uma matriz de fase cúbica estabilizada à temperatura ambiente (SILVA, 2008).

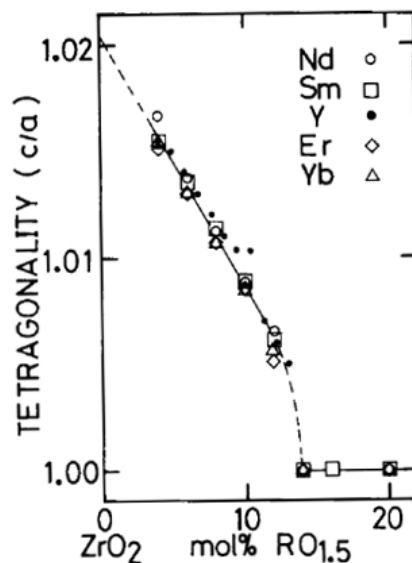
As cerâmicas de zircônia com fase cúbica são extremamente frágeis, enquanto que as cerâmicas com fase tetragonal estabilizada à temperatura ambiente são relativamente mais tenazes devido ao mecanismo de tenacificação gerado pela transformação martensítica $t \rightarrow m$ (EVANS et al, 2008). Entretanto, é imprescindível que exista controle sobre este processo, uma vez que a expansão volumétrica resultante pode ser catastrófica para os TBCs.

Levando em consideração tais determinações, é interessante produzir cerâmicas de zircônia com uma fase tetragonal metaestável (t'). A formação desta fase ocorre quando o material é submetido a uma elevada taxa de resfriamento a partir da temperatura de sinterização (ALMEIDA, 2005; OSORIO et al., 2014). O processo de resfriamento rápido, muitas vezes chamado de têmpera por alguns autores, pode ser atingido pelas diferentes técnicas de processamento empregadas para deposição do *Top Coat*. Assim sendo, Yoshimura (1988) afirma que existem dois tipos de fases tetragonais em cerâmicas de ZrO_2 estabilizadas, que se diferenciam pelo mecanismo de formação: fase (t) e fase (t').

A fase tetragonal estável (t) é aquela fase de equilíbrio existente a uma dada temperatura e que pode ser transformada para fase monoclinica quando submetida à tensão, desde que, segundo Hannink et al (2000), exista uma componente de cisalhamento apreciável. Resfriamentos lentos resultam, devido a mecanismos difusionais, na formação das fases tetragonal e cúbica e, com o prosseguimento, a fase tetragonal é transformada em monoclinica em temperaturas mais baixas (ALMEIDA, 2005).

De outra forma, a fase tetragonal metaestável (t') é formada por mecanismos adifusionais a partir da fase cúbica durante resfriamentos rápidos e não pode ser transformada para a fase monoclinica quando submetida a tensões. Esta fase, também conhecida como fase t de alto teor de ítria, é produzida impedindo-se a mudança de composição necessária para a formação das fases t de baixa ítria e c de alta ítria durante o resfriamento (ALMEIDA, 2005).

Figura 14 - Variação da tetragonalidade com o teor de R_2O_3 adicionado à ZrO_2 , onde $R = Nd$, Sm, Y, Er e Yb

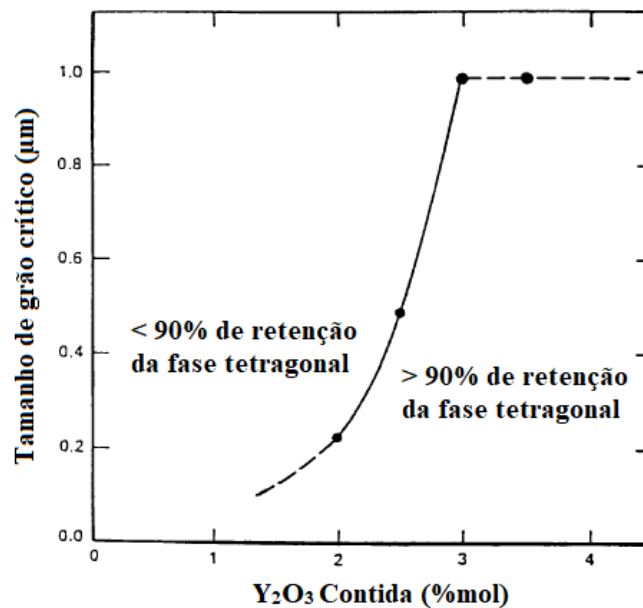


Fonte: Yoshimura, 1988.

Segundo Evans et al. (2008) e Yoshimura (1988), a estabilidade das fases tetragonais t e t' varia com a tetragonalidade, ou seja, a razão c/a da estrutura da solução sólida de zircônia, que diminui com o aumento do teor de óxido estabilizante. Os parâmetros de rede variam sistematicamente com o tamanho do raio iônico do cátion do óxido estabilizante, entretanto, como pode ser visto na Figura 14, a tetragonalidade depende do conteúdo de dopante e não da espécie do cátion (YOSHIMURA, 1988).

Santos (2008) afirma que, além do teor de óxido estabilizante, a quantidade da fase tetragonal retida à temperatura ambiente depende do tamanho de grão. Como é possível observar na Figura 15, existe um tamanho crítico de grão ligado à concentração de dopante, acima do qual a transformação $t \rightarrow m$ se dá espontaneamente; além disto, teores abaixo de 3% em mol de ítria requerem grãos mais finos para que a fase tetragonal seja retida à temperatura ambiente.

Figura 15 - Retenção da fase tetragonal em função do tamanho de grão e teor de estabilizante



Fonte: Piconi e Maccauro, 1999.

A fase t' é metaestável à temperatura ambiente e pode se transformar na fase monoclinica quando submetida a altas temperaturas. Segundo Osorio et al. (2014) e Zhang et al. (2015), durante a exposição a elevadas temperaturas e em operações cíclicas, o cátion do óxido estabilizante se difunde da zircônia tetragonal não transformável, estabilizando a fase cúbica. Assim, ela tende a retornar à configuração mais estável termodinamicamente, que consiste em uma mistura de fase tetragonal de baixa ítria e cúbica de alta ítria (ALMEIDA,

2005). Durante o resfriamento a $t\text{-ZrO}_2$ é transformada em $m\text{-ZrO}_2$, podendo levar à falha catastrófica da cerâmica. Portanto, para a produção de cerâmicas a base de zircônia para TBCs os teores adequados das fases t e t' devem ser controlados, melhorando suas propriedades mecânicas sem comprometer a integridade estrutural devido à transformação martensítica. Simba (2011) afirma que o mecanismo de proteção contra propagação de trincas ocorre com a transformação controlada da fase tetragonal metaestável.

As composições que oferecem o melhor desempenho aos TBCs estão dentro do campo tetragonal metaestável (t'), onde a temperatura de transformação martensítica $t \rightarrow m$, $T_0(t/m)$, está abaixo da temperatura ambiente e a temperatura máxima de operação é abaixo da temperatura de transformação $t \rightarrow c$, $T_0(c/t)$, de modo que a fase tetragonal seja termodinamicamente favorável em relação à cúbica (EVANS et al., 2008). Ademais, Evans et al. (2008) também afirmam que as cerâmicas mais utilizadas em sistemas TBCs são as PSZ e TZP, que são complexas por apresentarem as duas fases tetragonais.

2.3.5.2 Transformação de fase induzida por tensão

Como dito anteriormente, a zircônia estabilizada é um tipo de TTC e ganhou grande interesse industrial devido às suas propriedades mecânicas aprimoradas resultantes da transformação de fase martensítica. Almeida (2005) exemplifica que a afirmação de que a fase tetragonal metaestável não contribui para o aumento da tenacidade de cerâmicas a base de ZrO_2 por não sofrer transformação para fase monoclinica não é totalmente correto, uma vez que ao longo de ciclos térmicos a fase t' pode ser transformada para o equilíbrio $c + t$.

O mecanismo de transformação martensítica $t \rightarrow m$ da zircônia pode ser estabelecido pelo campo de tensão de uma trinca, visto que as partículas sofrem transformação e geram uma área com tensões compressivas ao redor da ponta da trinca (CANON, 1989). Estas tensões agem como barreiras energéticas ao crescimento da trinca.

Segundo Stainer et al. (2014), a teoria clássica de Griffith-Orowan descreve bem a relação entre a resistência mecânica e a tenacidade de matérias frágeis, como as cerâmicas. A equação (3) relaciona a tensão de fratura σ_f com o módulo de elasticidade E , o comprimento crítico da trinca c e à energia de fratura γ .

$$\sigma_f = \sqrt{\frac{2E\gamma}{\pi c}} \quad (3)$$

O fator de intensidade de tensão (tenacidade à fratura), K_{IC} , de um material multifásico frágil pode ser descrito pela equação (4), onde K_0 é a tenacidade da matriz e ΔK_c é a contribuição dos diferentes mecanismos de aumento da tenacidade.

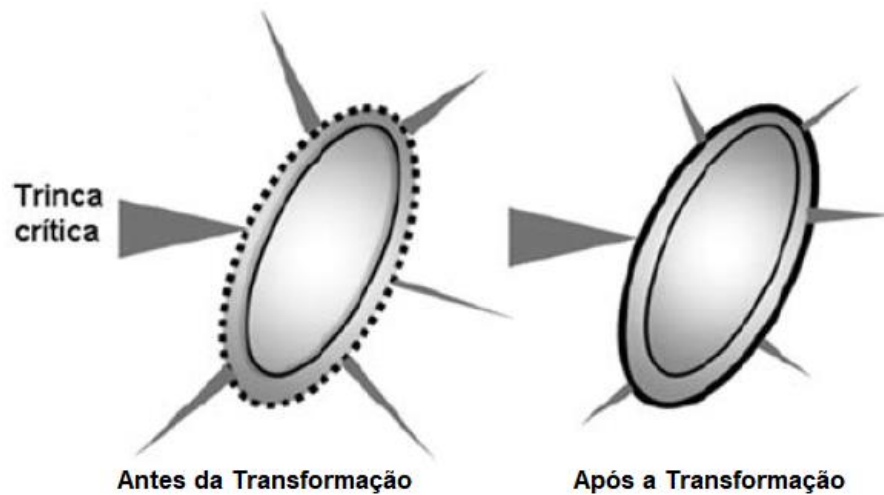
$$K_{IC} = K_0 + \Delta K_c = \sqrt{2E}\gamma_{efetivo} \quad (4)$$

Finalmente, a tensão de fratura pode ser rescrita como a equação (5):

$$\sigma_f = \frac{1}{\sqrt{\pi c}} * K_{IC} \quad (5)$$

A partir destas equações é possível entender que uma trinca de comprimento crítico pode se deslocar através do campo de tensões, entretanto, ela será defletida devido à transformação espontânea tetragonal \rightarrow monoclinica dos grãos em suas proximidades.

Figura 16 - Mecanismo de tenacificação atuando sobre uma partícula de zircônia

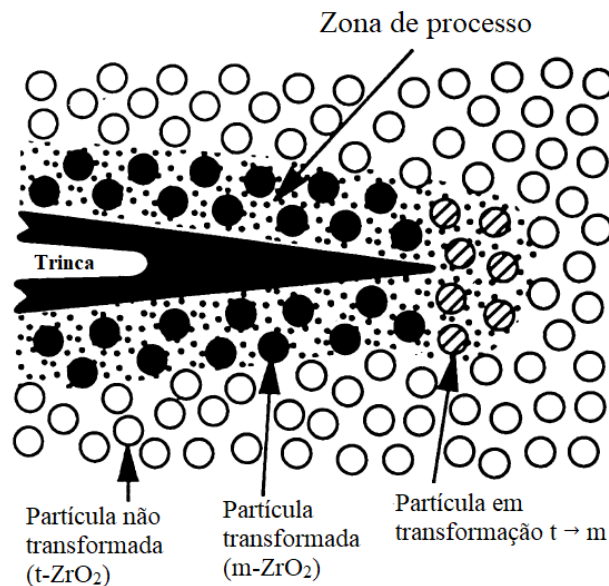


Fonte: adaptado de Stainer et al., 2014.

Este cenário é demonstrado na Figura 16, em que a propagação de uma trinca causa, inicialmente, o aparecimento de trincas subcríticas ao redor do grão de t-ZrO₂. Quando este grão tem sua estrutura cristalina modificada de tetragonal para monoclinica, há expansão volumétrica e desenvolvimento de tensões cisalhantes que tendem a fechar as trincas e assim impedir seu crescimento (STAINER et al., 2014).

Segundo Hannink et al. (2000), as cerâmicas à base de zircônia que possuem quantidade considerável de fase tetragonal experimentam aumento de tenacidade devido à acomodação de mudança de forma no campo de tensões de uma trinca potencialmente danosa ao longo da transformação $t \rightarrow m$. Portanto, a energia da trinca é absorvida com a mudança de volume devida à transformação, que cria tensões compressivas na ponta da trinca que impedem seu avanço (HANNINK et al., 2000; STAINER et al., 2014). Ademais, o aumento da tenacidade da cerâmica é proveniente de contribuições adicionais de microtrincas ao redor das partículas tetragonais metaestáveis associadas a tensões de acomodação, de mudança de forma e da deflexão da trinca proveniente das tensões compressivas (CANON, 1989; HANNINK et al., 2000).

Figura 17 - Representação esquemática do mecanismo de tenacificação em zircônias



Fonte: Piconi e Maccauro, 1999.

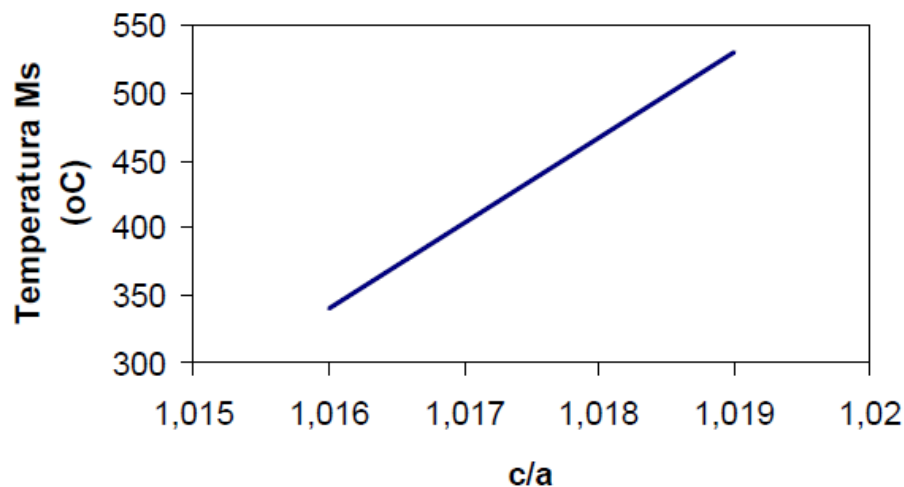
Canon, (1989), Piconi e Maccauro (1999) e Stainer et al. (2014) propuseram a representação esquemática mostrada na Figura 17 de como se dá o aumento da tenacidade à fratura de cerâmicas à base de zircônia, onde é possível observar uma trinca avançando em uma matriz de zircônia $t\text{-ZrO}_2$ com partículas monoclinicas após transformação ao seu redor. O campo de tensões trativas no entorno da trinca e principalmente em sua extremidade alivia a tensão de compressão na matriz $t\text{-ZrO}_2$ e desencadeia a transformação martensítica. As componentes cisalhantes existentes e a expansão volumétrica decorrente dessa transformação produzem tensões compressivas ao redor da ponta da trinca e suas ramificações, dificultando

sua propagação. Essas tensões atuam no sentido de fechar a trinca simultaneamente a sua propagação, demandando um trabalho adicional para seu crescimento através da microestrutura cerâmica (HANNINK et al., 2000). Segundo Stainer et al. (2014), o mecanismo de aumento da tenacidade à fratura das zircônias estabilizadas é chamado de tenacificação por transformação e é responsável por assegurar que as propriedades mecânicas dessa cerâmica sejam menos limitadas pelas falhas resultantes do processo de fabricação, visto que há certa tolerância à falha.

De acordo com Almeida (2005), os mecanismos de aumento da tenacidade por meio da transformação de fase induzida por tensão são ativados quando a cerâmica possui a fase t que possa se transformar na fase monoclinica mediante aplicação de tensão que contenham componente cisalhante significativo. As estruturas cristalinas das cerâmicas à base de zircônia TZP e PSZ são bastante complexas devido à existência das fases tetragonais t e t' . Canon (1989) e Yoshimura (1988) afirmam que as propriedades mecânicas ótimas são obtidas pela utilização de frações adequadas de óxidos estabilizantes e aplicação de tratamentos térmicos adequados.

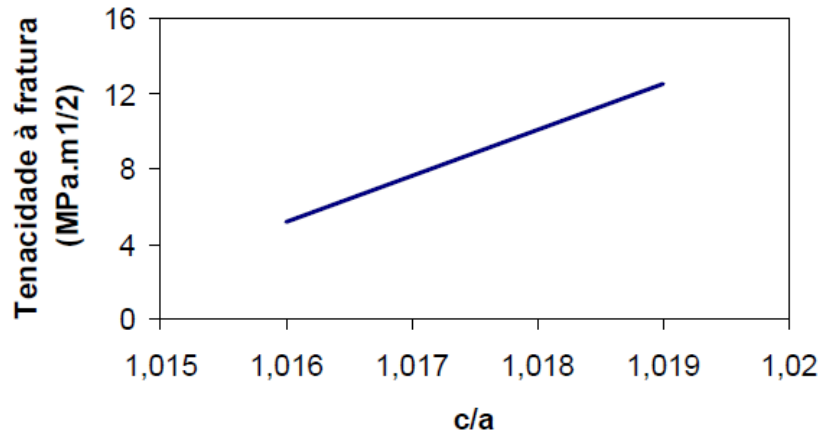
Quando o conteúdo de estabilizante é elevado, há redução da força motriz para a transformação $t \rightarrow m$, de modo que a eficiência desta em incrementar a tenacidade à fratura de zircônias é diminuída. A tetragonalidade, dependente do teor de estabilizante, está relacionada à temperatura M_s (Figura 18) de transformação martensítica e à tenacidade à fratura (Figura 19) de cerâmicas a base de zircônia. Ambas aumentam linearmente com o incremento da tetragonalidade (ALMEIDA, 2005).

Figura 18 - Evolução da temperatura de transformação martensítica, M_s , em relação à tetragonalidade da estrutura da zircônia



Fonte: Almeida, 2005.

Figura 19 - Tenacidade à fratura em função da tetragonalidade da estrutura da zircônia



Fonte: Almeida, 2005.

2.3.5.3 Zircônia estabilizada com ítria

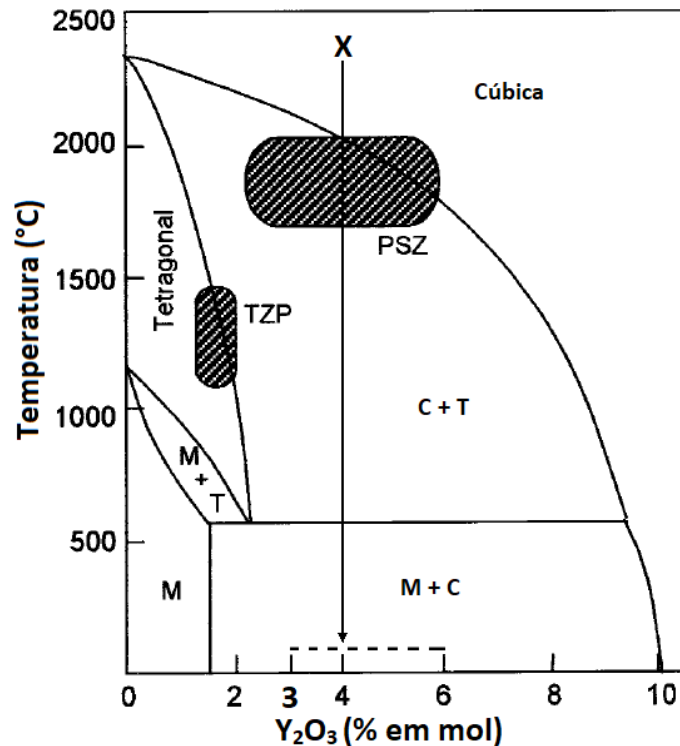
Atualmente, a ítria é o óxido mais utilizado para estabilizar a zircônia empregada nos revestimentos *Top Coat* de sistemas TBCs de turbinas à jato e componentes de motores de combustão interna de automóveis (CAO et al., 2004; GODIGANUR et al., 2020; LEVI, 2004). Doleker et al. (2018) afirmam que a YSZ atingiu o melhor estado da arte dos revestimentos do tipo barreira térmica devido às suas propriedades fundamentais para este tipo de aplicação, dentre elas: boa tenacidade à fratura, baixa condutividade térmica e elevado coeficiente de expansão térmica (próximo ao do substrato metálico).

A análise dos diagramas de equilíbrio de fases da zircônia com seus diferentes óxidos estabilizantes é essencial para a compreensão das transformações da zircônia e sua aplicação como cerâmica de engenharia. Apesar destes sistemas binários já terem sido muito estudados, ainda existem muitas inconsistências em relação à localização exata dos contornos de fase. Tal fato é, provavelmente, decorrente de diferenças entre as técnicas experimentais, a composição e a microestrutura dos materiais testados. Ademais, existe o problema relacionado à dificuldade de se alcançar o equilíbrio de fases em temperaturas relativamente elevadas, na faixa entre 1000 e 1400 °C (STEVENS, 1986).

Stevens (1986) ainda afirma que, pelos motivos descritos acima, convencionou-se utilizar o diagrama de fases proposto por Scott (1975) como o mais confiável, mas propôs algumas mudanças pontuais. A Figura 20 mostra a sessão rica em ZrO_2 do diagrama binário do sistema $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$.

A princípio é possível observar que este diagrama possui uma ampla região de estabilidade da solução sólida tetragonal ($t\text{-ZrO}_2$), que se estende até uma composição aproximada de 2,5% em mol de Y_2O_3 . Além disso, existe uma reação eutetóide ($t \rightarrow m + c$) em temperatura relativamente baixa, 520 °C. Estas duas características permitem produzir a zircônia tetragonal policristalina, Y-TZP, em temperaturas de sinterização relativamente baixas, em torno de 1400 a 1500 °C (ALMEIDA, 2005). Segundo Hannink et al. (2000), as cerâmicas Y-TZP comerciais são produzidas com uma composição que varia na faixa entre 1,75 a 2,5% em mol de ítria, ou aproximadamente 3,5 a 8,7% em peso.

Figura 20 - Diagrama de equilíbrio de fases do sistema binário $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$



Fonte: adaptado de Hannink et al., 2000.

As cerâmicas Y-TZP apresentam excelentes propriedades mecânicas, contudo, estão sujeitas a um mecanismo de degradação de sua tenacidade à fratura, que em alguns casos pode ser catastrófico. Este processo é chamado de degradação em baixas temperaturas, uma vez que ocorre entre 200 e 300 °C e consiste na formação de macro e microtrincas nas cerâmicas, com perda de resistência mecânica, quando expostas à água líquida ou vapor aquecidos (HANNINK et al., 2000; STEVENS, 1986; YOSHIMURA et al., 2007). Diferentes literaturas afirmam que este fenômeno de redução das propriedades mecânicas é atribuído a vários fatores e muitos modelos mecânicos foram propostos para esclarecê-lo (HANNINK et al., 2000; STEVENS,

1986; YOSHIMURA et al., 2007). Ainda que não exista um consenso do mecanismo de fato, Hannink et al. (2000) e Stevens (1986) sugerem que a explicação mais plausível é a ação da água e de outros líquidos polares nos contornos de grãos da zircônia, provocando lixiviação da Y_2O_3 da solução sólida de ZrO_2 e, conseqüentemente, desestabilização da fase tetragonal. Assim sendo, são introduzidas falhas incipientes devido à transformação das camadas superficiais em fase monoclinica. Como ainda não existe uma maneira de evitar este processo degradante, Hannink et al. (2000) apresenta duas possibilidades para a melhoria da estabilidade da fase tetragonal: a aplicação de um revestimento superficial fino de c- ZrO_2 ou outros óxidos estabilizantes, e a redução do tamanho dos grãos de zircônia.

Novamente, observando o diagrama de equilíbrio de fases do sistema ZrO_2 - Y_2O_3 pode-se visualizar um grande campo de estabilidade de mistura das fases cúbica e tetragonal, de forma que seja possível produzir cerâmicas do tipo Y-PSZ para uma larga faixa de composição, entre 3 e 6% em mol de ítria. As fases geradas após o processamento de materiais dentro deste intervalo de composição são dependentes das histórias térmicas, principalmente ao longo do resfriamento. Então, Almeida (2005) e Stevens (1986), afirmam que a aplicação de elevadas taxas de resfriamento a partir da temperatura de sinterização garante a obtenção, independente de mecanismos de difusão, da fase tetragonal metaestável de alto teor de ítria (t'). Porém, a utilização de resfriamentos lentos permite a difusão e transformação da fase cúbica para tetragonal e, posteriormente, que esta se transforme em monoclinica como mecanismo de tenacificação. Na Figura 20, a linha X traçada da região de líquido até a região de fase sólida corresponde à composição mais comumente utilizada na produção de zircônia estabilizada para TBCs, ou seja, aproximadamente 4% em mol de ítria ou 7,4% em peso (CAO et al., 2004; GODIGANUR et al., 2020; LEVI, 2004).

Consoante à composição descrita, Yoshimura et al. (2007) apontam que as Y-PSZs são as cerâmicas mais utilizadas como revestimentos *Top Coat* em motores e turbinas. Esta escolha, em partes, se deve ao mecanismo de degradação em baixas temperaturas que atua sobre cerâmicas Y-TZP. Estas também são utilizadas como barreiras térmicas, entretanto, apenas em situações em que não estarão sujeitas a atmosferas úmidas durante a operação; o que não ocorre durante o funcionamento de motores de combustão interna e turbinas.

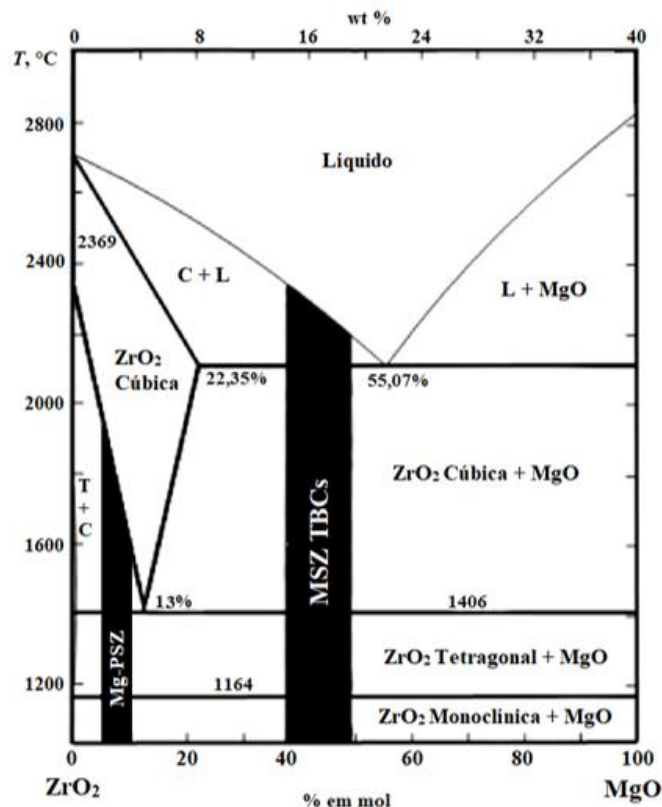
2.3.5.4 Zircônia estabilizada com magnésia (Alternativa 1)

Apesar de a zircônia estabilizada com ítria ser o material mais utilizado, nos dias atuais, em sistemas TBCs, existem outras que também são empregadas, em menor quantidade, para

esta finalidade. Dentre elas, há bastante interesse na zircônia estabilizada com magnésia, MgO, também conhecida pela abreviatura MSZ do inglês *Magnesia Stabilized Zirconia*. Segundo Baig et al. (2014) e Doleker et al. (2018), a ZrO_2 estabilizada com este óxido é bastante atrativa por apresentar um custo relativamente menor que as cerâmicas estabilizadas com ítria. Normalmente, as composições comerciais da Y-TZP são aproximadamente 25% mais caras que as da Mg-PSZ (YOSHIMURA et al., 2007).

Entretanto, a grande desvantagem das ZrO_2 estabilizadas com MgO é a sua menor estabilidade térmica. Na literatura existe divergência de valores, mas, segundo Doleker et al. (2018), Razavi et al. (2015) e Yoshimura et al. (2007), a MSZ é estável termicamente entre 800 e 950 °C, enquanto que a YSZ permanece estável até aproximadamente 1200 °C. Ademais, os coeficientes de expansão e condutividade térmica dela também são bastante próximos ao da YSZ e, dependendo da composição e do processamento, pode apresentar condutividade ligeiramente inferior. Assim sendo, as cerâmicas MSZ possuem desempenho térmico semelhante ao da YSZ e, aliado ao menor custo, são empregadas com sucesso como barreiras térmicas em componentes submetidos a temperaturas de operação mais baixas, como o bocal de exaustão de motores a jato (BAIG et al., 2014; DOLEKER et al., 2018).

Figura 21 - Diagrama de equilíbrio de fases do sistema binário ZrO_2 -MgO



Fonte: adaptado de Razavi et al., 2015.

Como descrito na seção anterior, o sistema $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ também foi amplamente estudado por diversos pesquisadores, resultando em diagramas de equilíbrio de fases que diferem consideravelmente entre si (STEVENS, 1986). Na Figura 21 é representado o diagrama de fases binário $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ mais aceito atualmente.

O limite de solubilidade de MgO na zircônia tetragonal é menor que 1% e ainda quase nula na monoclinica para baixas temperaturas. Então, o ponto eutetóide encontra-se muito próximo do extremo esquerdo do diagrama e não é possível visualizá-lo no diagrama da Figura 21. A temperatura da transformação eutetóide ($c = t + m$) é mais elevada do que a verificada para o binário $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, 1240 °C contra 550 °C, respectivamente (STEVENS, 1986). Esta particularidade dificulta a retenção da fase tetragonal à temperatura ambiente para cerâmicas MSZ (CAMPOS, 1993). Stevens (1986) faz uma análise da solubilidade da magnésia nas diferentes fases da zircônia, a partir do que se constata que a solubilidade de MgO na $m\text{-ZrO}_2$ é pequena ou quase nula até a temperatura de transformação tetragonal para monoclinica. A solubilidade aumenta vagarosamente na $t\text{-ZrO}_2$ com o aumento da temperatura, porém, ainda se mantém inferior a 1% até 1300 °C. Uma solução sólida cúbica torna-se estável acima de 1400 °C para uma composição eutetóide de 13% em mol de MgO e o campo de estabilidade desta fase aumenta consideravelmente com a temperatura.

O diagrama de equilíbrio do sistema $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ contém duas regiões destacadas. A primeira delas se estende numa faixa entre 8 a 10% em mol de MgO , aproximadamente 2,8 a 3,5% em peso, e consiste nas composições comerciais mais comuns para a Mg-PSZ . A outra região compreende as composições utilizadas para produção de MSZ para sistemas TBCs, aproximadamente entre 40 e 50% em mol de MgO .

As cerâmicas Mg-PSZ com composição entre 8 a 10% em mol de MgO são as mais comumente comercializadas para aplicações que exigem propriedades mecânicas aprimoradas (HANNINK et al., 2000; YOSHIMURA et al., 2007). Hannink et al. (2000) explicam que composições abaixo de 8% em mol de MgO necessitam de temperaturas muito elevadas para dissolução do MgO no estado sólido e o mecanismo de precipitação não é facilmente controlado. Já composições acima de 10% em mol de MgO não produzem frações volumétricas de precipitados que desenvolvam a tenacificação do material por meio da transformação induzida por tensão. Stevens (1986) também afirma que o aquecimento de cerâmicas nesta faixa de composição até o campo de solução sólida $c\text{-ZrO}_2$, seguido de um rápido resfriamento, permite que uma matriz cúbica com precipitados tetragonais seja obtida à temperatura ambiente, melhorando, assim, sua tenacidade.

MSZs para TBCs são fabricadas em geral com composições que variam entre 15 e 24% em peso de MgO (BAIG et al., 2014; KHAN et al., 2009; KHAN; QURESHI, 2009). Como pode ser observado no diagrama da Figura 21, nesta faixa de composição a microestrutura é de zircônia cúbica com uma pequena porção de MgO como fases principais, entretanto, pode haver traços de m-ZrO₂ e t-ZrO (RAZAVI et al., 2015; ŠNIEŽEK et al., 2016). Durante o processamento de TBCs, a MSZ é submetida a um rápido resfriamento e, conseqüentemente, a grande fração de fase cúbica pode ser formada de maneira metaestável (RAZAVI et al., 2015). Durante a operação, a MSZ é submetida a ciclos térmicos e a difusividade térmica é crescente a cada novo ciclo. Portanto, a fase cúbica pode ser transformada em tetragonal e, posteriormente, em monoclinica. Assim sendo, o controle da composição entre 15 a 24% em peso de MgO deve ser tal que possibilite a transformação de fases sem conseqüências deletérias devido à expansão volumétrica durante a transformação $t \rightarrow m$.

A produção de cerâmicas MSZ requer que o material seja submetido a temperaturas de sinterização consideravelmente maiores do que as utilizadas na YSZ e, como conseqüência, apresentam grãos mais grosseiros, geralmente tamanho de grão variando entre 30 e 60 μm (HANNINK et al., 2000; YOSHIMURA et al., 2007). Como conseqüência, as cerâmicas YSZ apresentam menores porosidades e são ligeiramente mais resistentes. Apesar de a maior porosidade ser responsável por reduzir as propriedades mecânicas, a MSZ destinada para sistemas TBCs se beneficia dela pelo fato de que os poros aprisionam gás oxigênio e este tem uma baixíssima condutividade térmica. A resistência mecânica é inferior que as cerâmicas YSZ, mas a MSZ possui uma maior resistência ao choque térmico e à fluência (SOYLEMEZ et al., 2020; YOSHIMURA et al., 2007). Entretanto, Hannink et al. (2000) afirma que a máxima densidade pode ser obtida em sistemas contendo 8% em mol de MgO, quando as propriedades mecânicas da Mg-PSZ se aproximam das encontradas nas cerâmicas YSZ. A Mg-PSZ apresenta alta tenacidade à fratura, entre 8 e 15 MPa m^{1/2}, e boa resistência a flexão, entre 450 e 820 MPa (SOYLEMEZ et al., 2020; STEVENS, 1986).

Segundo Cao et al. (2004), as cerâmicas MSZ possuem maior concentração de vacâncias de íons oxigênio, que atuam no mecanismo de transporte do oxigênio para o interior do TBC em elevadas temperaturas. Isto causa a oxidação da *Bond Coat* e a formação do TGO, podendo levar à falha catastrófica do sistema TBC. Porém, este problema é facilmente minimizado ao utilizar camadas de ligação à base alumina ou mulita.

2.3.6 Óxido de nióbio (Alternativa 2)

O nióbio e seus óxidos são materiais que apresentam um grande potencial de aplicações, entretanto, suas características promissoras ainda não foram profundamente estudadas até o presente momento. O interesse pelo pentóxido de nióbio, Nb_2O_5 , surgiu durante a década de 1940 quando os primeiros estudos a respeito dos seus polimorfos foram realizados (RANI et al., 2014). A extração destes materiais pode ser feita através dos minerais menos comuns columbita e tantalita, porém, uma parcela considerável do nióbio é proveniente do pirocloro $(\text{Na}_3, \text{Ca})_2(\text{Nb}, \text{Ti})(\text{O}, \text{F})_7$, que é um mineral bastante abundante e com teor máximo de 71% de óxido de nióbio (BRUZIQUESIA et al., 2019).

Na crosta terrestre há uma quantidade considerável de Nb_2O_5 , sendo que a maior jazida de pirocloro do mundo encontra-se no município de Araxá, no estado de Minas Gerais. A Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, CBMM, é a empresa que lidera a produção de nióbio no mundo, atuando na extração, beneficiamento do minério, assim como produzindo e desenvolvendo produtos de alto valor agregado.

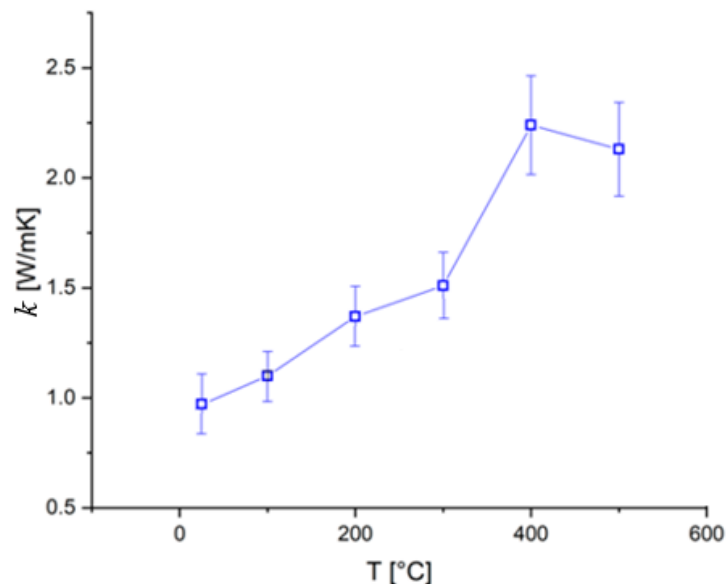
Nos últimos anos, o nióbio tem despertado o interesse de pesquisadores de empresas devido às suas propriedades de interesse para diversos fins. O Nb_2O_5 pode ser utilizado em diversas aplicações, como catalisadores, dispositivos eletrocromáticos, baterias, sensores, células solares e ligas metálicas (RANI et al., 2014). Bruziquesia et al. (2019) destacam as particularidades obtidas em cada uma destas finalidades com a utilização do óxido de nióbio, sendo que o maior uso atualmente está na produção de ligas metálicas de elevada resistência mecânica e baixa massa. Tais ligas são primordiais para atingir os requisitos de segurança e eficiência energética dos automóveis e aeronaves. O nióbio na forma de óxido é utilizado como material anódico de baterias íons de lítio por proporcionar alta densidade volumétrica de energia, além de ser empregado como supercapacitores híbridos. Entretanto, o nióbio e seus potenciais ainda foram pouco pesquisados. Como exemplo, na aplicação em painéis solares, o Nb_2O_5 recebeu menos atenção que materiais como TiO_2 e ZnO ; mas, teoricamente o pentóxido de nióbio na forma de corante pode oferecer um maior aprimoramento do desempenho destes sistemas.

CAO et al. (2004) demonstra que a nióbia, Nb_2O_5 , também possui um grande potencial de aplicação como revestimentos em barreiras térmicas, uma vez que, de acordo com o método de processamento e produção dos pós, pode apresentar difusividade e condutividade térmicas inferiores às encontradas na YSZ. Todavia, ele afirma que os artigos tratando de tais materiais de terras raras em aplicações TBCs são praticamente inexistentes na literatura, além de

possuírem polimorfismo em elevadas temperaturas e haver incertezas a respeito da estabilidade de fases, que podem afetar a resistência ao choque térmico de seus revestimentos. A dificuldade em encontrar dados a respeito das propriedades térmicas, primordiais para avaliar o desempenho como revestimento *Top Coat*, é confirmada por Mitterhuber et al., (2019). Segundo eles, existem muitos estudos acerca das propriedades ópticas e estruturais do Nb_2O_5 , contudo, as investigações das propriedades térmicas e sua dependência com a temperatura são raramente encontradas na literatura, mesmo que sejam importantes para definir a eficiência e confiabilidade em suas aplicações.

Uma das poucas investigações a respeito da condutividade térmica do pentóxido de nióbio é exposta no trabalho de Mitterhuber et al. (2019). Neste trabalho, a condutividade térmica k de filmes finos de Nb_2O_5 sobre substrato de silicone foi avaliada entre 25 e 500 °C através do método de termorreflexão no domínio do tempo (TDTR). Ao final do estudo, foi observado que os valores de k variam, para a faixa de temperatura em análise, entre 1,0 e 2,3 W/m*K, como demonstrado na Figura 22. Rani et al. (2014) afirma que o coeficiente de expansão térmica é anisotrópico e varia entre $5,3 \times 10^{-6}$, 0 e $5,9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ nas direções a, b e c, respectivamente.

Figura 22 - Condutividade térmica do Nb_2O_5 em função da temperatura



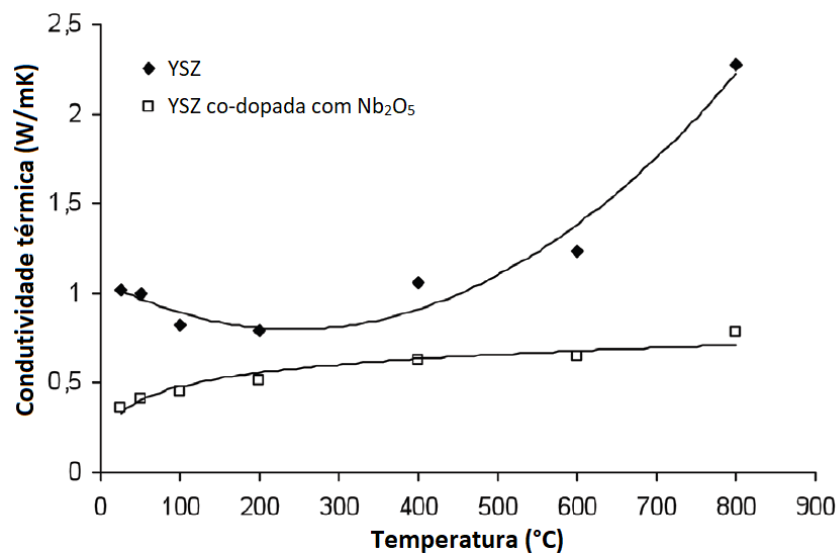
Fonte: adaptado de Mitterhuber et al., 2019.

Outra forma de utilizar a nióbia nos revestimentos *Top Coat* é por meio de zircônias co-dopadas, que se caracterizam pela adição de dois óxidos estabilizantes em concentrações

adequadas para obter um material final com condutividade térmica inferior à encontrada nas YSZ (ALMEIDA, 2005).

Como exposto em seções anteriores, a dopagem da ZrO_2 com óxidos trivalentes, como o Y_2O_3 , induz a formação de uma certa quantidade de vacâncias de oxigênio e solutos com carga efetiva negativa na rede da zircônia para que haja o balanço de cargas. A condutividade térmica da YSZ está relacionada com seus defeitos estruturais e como eles se relacionam entre si. Contudo, a adição de óxidos pentavalentes, como o Nb_2O_5 , promove modificações na estrutura original de defeitos da zircônia parcialmente estabilizada com a ítria e, como resultado, altera as propriedades da mesma (ALMEIDA et al., 2010). O acréscimo de óxido de nióbio promove diminuição da concentração e estabilidade das vacâncias de oxigênio, além de reduzir de maneira dramática a condutividade nos contornos de grãos (GUO; WANG, 1998). Consequentemente, óxidos pentavalentes podem ser adicionados, desde que em quantidades adequadas, à estrutura da YSZ para promover a redução da condutividade térmica por meio do aprimoramento do mecanismo de espalhamento de fônons.

Figura 23 - Variação da condutividade térmica em função da temperatura para YSZ e YSZ co-dopada com Nb_2O_5



Fonte: adaptado de Almeida et al., 2010.

Almeida et al., 2010, apresentam um estudo a respeito das modificações causadas nas propriedades térmicas da zircônia parcialmente estabilizada com 8,7% em mol de ítria após a dopagem com 5,6% em mol de Nb_2O_5 . Nesta análise, ele demonstra que a utilização de até 6% em peso de nióbia como co-dopante não causa alterações microestruturais da YSZ. Ademais,

como pode ser observado na Figura 23, a YSZ co-dopada com pentóxido de nióbio apresenta uma redução significativa da condutividade térmica quando comparada com as tradicionais zircônias estabilizadas com 6 a 8% em mol de ítria.

2.4 Métodos de aplicação dos revestimentos TBCs

Os revestimentos *Top Coat* e *Bond Coat* utilizados nos sistemas TBCs são aplicados sobre os substratos metálicos por meio de métodos pertencentes ao estudo multidisciplinar da engenharia de superfícies. O principal objetivo desta ciência é modificar as características da superfície de um sólido e como ela interage com o ambiente, visando melhorar a relação entre o custo efetivo (devido às perdas por degradação) e seu desempenho. Então, os revestimentos superficiais dos TBCs são empregados para reduzir a transferência de calor do ambiente interno para o substrato, além de protegê-lo contra o desgaste e corrosão.

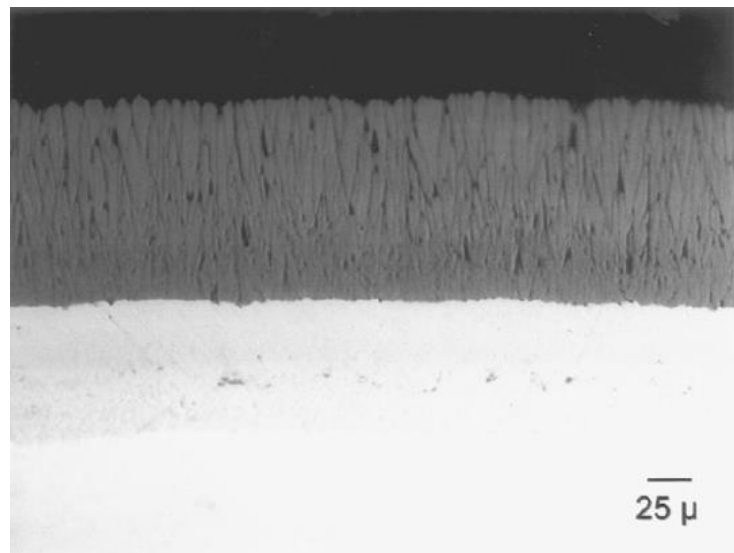
Dentre as diferentes técnicas da engenharia de superfície, o processo de aspersão térmica a plasma, PS do inglês *Plasma Spray*, e o processo de deposição física de vapor por feixe de elétrons, EB-PVD do inglês *Electron Beam Physical Vapor Deposition*, são os mais utilizados atualmente para depositar as camadas de revestimentos nos sistemas TBCs (BEELE et al., 1999; Mumm et al., 2001). Segundo Clarke e Levi (2003), a escolha destes dois métodos está associada ao fato de possibilitarem a formação de camadas com tolerância à deformação em serviço suficiente para minimizar os inconvenientes gerados pela diferença entre a condutividade térmica dela e a do substrato metálico, além de durabilidade elevada. O processo PS é utilizado normalmente para aplicação de revestimentos em peças grandes, enquanto que o método EB-PVD é empregado no revestimento de componentes de menores dimensões (CLARKE; LEVI, 2003).

As características térmicas das camadas cerâmicas são fortemente dependentes das particularidades microestruturais e, por conseguinte, da composição química. Entretanto, sua microestrutura também é resultado do tipo de processamento utilizado a deposição. Beele et al. (1999) e Mumm et al. (2001) afirmam que a principal diferença entre os processos PS e EB-PVD está na morfologia da microestrutura obtida, que por sua vez define propriedades do material resultante.

O método EB-PVD consiste em utilizar feixes de elétrons para evaporar o óxido de um tarugo e condensá-lo sobre a superfície do substrato pré-aquecida (WRIGHT; EVANS, 1999). É realizado em baixas temperaturas baixas, prevenindo distorções ou mudanças microestruturais durante o processo de revestimento. A microestrutura resultante é formada por

grãos com morfologia colunar e porosidade entre e no interior dos grãos. O controle da porosidade, pelo controle das frações intergranular e intragranular, permite ajustar o material às tolerâncias de deformação e resistência térmica, respectivamente (MUMM et al., 2001; WRIGHT; EVANS, 1999). Segundo Almeida (2005), os contornos de grãos colunares geram uma fraca ligação entre si, tornando a morfologia colunar eficiente em acomodar as tensões resultantes dos ciclos térmicos. A Figura 24 demonstra uma micrografia da microestrutura típica de um TBC produzido pelo método EB-PVD.

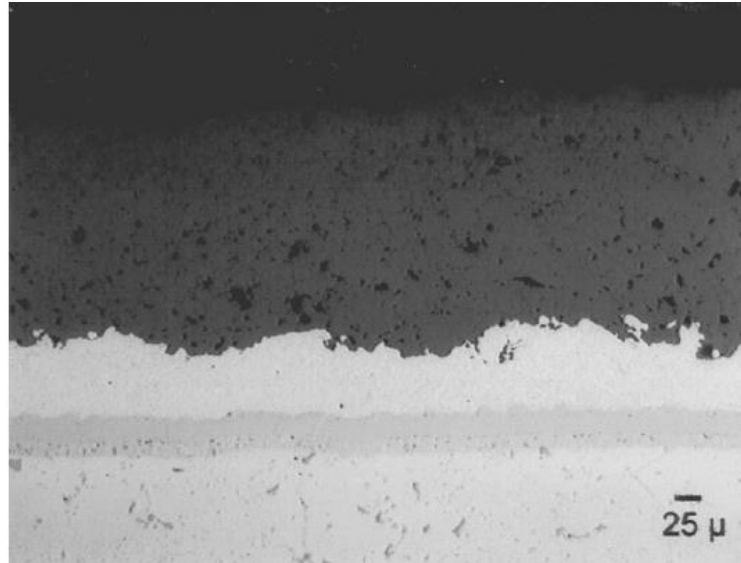
Figura 24 - Micrografia de um TBC produzido por EB-PVD, mostrando uma microestrutura colunar



Fonte: Beele; et al., 1999.

Já no método PS, o revestimento cerâmico é produzido por meio da fusão do material, seguido de sua aceleração contra a superfície do substrato para formar lamelas por deformação no estado líquido (CLARKE; LEVI, 2003). Durante o processamento, porosidade é incorporada entre as sucessivas lamelas de material depositadas, de maneira que sejam atingidos valores entre 15 e 20% de porosidade (BEELE et al., 1999). Portanto, nesta estrutura lamelar os poros confinados são responsáveis por atuar tanto no mecanismo de ajuste à tolerância da deformação quanto na redução da condutividade térmica. Na Figura 25 é possível visualizar uma micrografia de um TBC produzido por PS, na qual as pequenas regiões escuras são os microporos.

Figura 25 - Micrografia de um TBC produzido por PS, mostrando uma microestrutura lamelar



Fonte: Beele; et al., 1999.

Camadas cerâmicas de YSZ produzidas por PS apresentam condutividade térmica baixa, normalmente ligeiramente menor que $1 \text{ W/m}^{\circ}\text{K}$, enquanto que as produzidas por EB-PVD têm condutividade mais elevada, acima de $1 \text{ W/m}^{\circ}\text{K}$ (LEVI, 2004). Essa diferença é resultado da orientação dos defeitos, microporosidade e microtrincas nas microestruturas lamelar e colunar. No primeiro caso, os grãos estão dispostos perpendicularmente ao fluxo de calor e no segundo encontram-se ordenados paralelamente, ou seja, a transferência de calor pelo material cerâmico é menor em microestruturas geradas por PS (SCHULZ et al., 2003).

Devido à menor porosidade incorporada pela estrutura, o método EB-PVD permite obter revestimentos cerâmicos mais densos com a penalidade de aumento da condutividade térmica (LEVI, 2004). Tal característica é uma das responsáveis por permitir que a durabilidade de camadas cerâmicas em TBCs fabricadas por este procedimento seja maximizada, de forma que, segundo Beele et al. (1999), sejam cerca de 80% mais duráveis. Os autores também afirmam que o mecanismo de adesão entre o revestimento e substrato obtido por meio da técnica EB-PVD é essencialmente químico, enquanto que o gerado pelo método PS é mecânico. Portanto, no primeiro caso a camada cerâmica apresenta maior resistência mecânica e, consequentemente, tem maior durabilidade. Por se tratar de um mecanismo químico de adesão, a camada de ligação pode possuir uma superfície lisa, como na Figura 24, uma vez que a aderência com a camada cerâmica é obtida por ligação química através da camada de TGO. Já na deposição da camada cerâmica por PS, a *Bond Coat* deve apresentar uma superfície áspera, como na Figura 25, para garantir adesão mecânica.

Nas próximas seções será abordado apenas o processo de aspersão térmica empregado no desenvolvimento experimental do presente trabalho, detalhando-se a aspersão térmica à chama de alta velocidade, HVOF do inglês High Velocity Oxy-Fuel.

2.4.1 Aspersão térmica

A técnica de aspersão térmica constitui-se em um grupo de processos utilizados para depositar, sobre uma superfície previamente preparada, partículas metálicas ou não metálicas fundidas ou parcialmente fundidas para produzir uma camada de revestimento (DAVIS, 2004; PAREDES, 2012; PAWLOWSKI, 2008). O desenvolvimento dessa tecnologia ocorreu para suprir a necessidade de aumentar a durabilidade de sistemas e componentes, minimizando os custos de substituição e/ou manutenção de peças comprometidas pelo desgaste, corrosão e incompatibilidade química quando submetidas a ambientes agressivos. Segundo Paredes (2012), atualmente os sistemas mecânicos são submetidos a solicitações térmicas e mecânicas (pressão) cada vez mais intensas e, portanto, a aplicação dos revestimentos é importante para que os componentes resistam às mais diversas condições, sem que o substrato tenha suas propriedades afetadas.

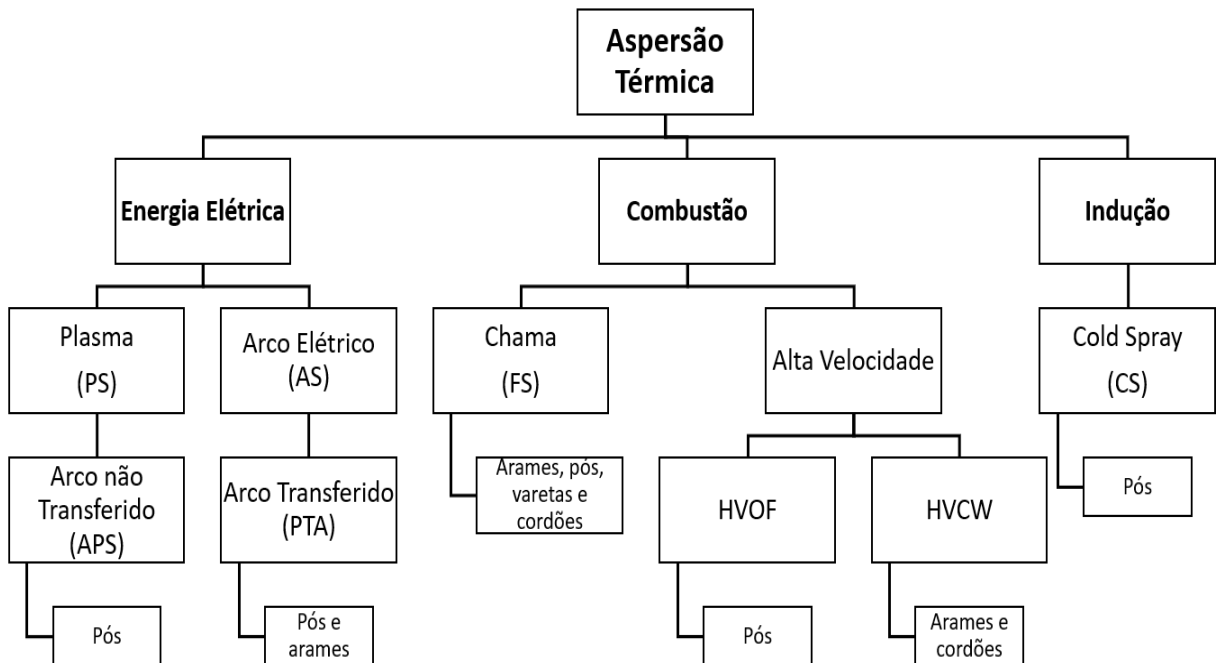
A formação das camadas de revestimento é possível, segundo Pawlowski (2008), desde que as partículas do material, que pode ser fornecido na forma de pós, arames ou cordões flexíveis, estejam ao menos parcialmente fundidas e sejam aceleradas contra o substrato com velocidades relativamente elevadas. O fornecimento de calor para o processo é feito por meio químico, no qual há combustão de combustíveis líquidos ou gasosos com o ar ou oxigênio, ou por meio da eletricidade, a qual é utilizada para aquecer os gases industriais (DAVIS, 2004). A aceleração das partículas ocorre através da injeção de ar comprimido ou pelo aumento da pressão dos gases, a qual é conseguida com a utilização de equipamentos que possuam bocais, *nozzle*, convergentes ou divergentes (DAVIS, 2004). Estes equipamentos utilizados na aspersão térmica são conhecidos como pistolas ou tochas e possuem geometria interna com câmaras e bocais, nos quais ocorrem o aquecimento e aceleração das partículas de material.

Então, durante o procedimento de aspersão térmica, os materiais a serem depositados são induzidos a um estado fundido ou de elevada plasticidade por meio do calor gerado no interior de uma pistola de aspersão apropriada. Logo após a fusão, o material é lançado e inicia o processo de solidificação e, conseqüentemente, deve ser rapidamente transportado até a superfície do substrato. A energia cinética necessária para este deslocamento é proveniente do

gás de transporte, o qual pode ser injetado sob pressão no interior da pistola ou sofrer expansão devido à combustão ou geometria do bocal. Quando as partículas são aceleradas contra a superfície, deformam-se plasticamente e aderem ao metal base ou às partículas previamente depositadas, formando camadas de revestimento. Cada camada é constituída por pequenas partículas de material deformadas na forma de lamelas, ou panquecas, dispostas paralelamente à superfície, formando a microestrutura lamelar típica de revestimentos processados através da aspersão por chama (DAVIS, 2004; PAREDES, 2012; PAWLOWSKI, 2008).

Existem diferentes maneiras relatadas na literatura para se classificar os vários processos de aspersão térmica, entretanto, o mais utilizado consiste em separá-los de acordo com a fonte de energia para aquecimento: térmica (combustão) ou eletricidade (PAREDES, 2012; PAWLOWSKI, 2008). Além destas duas, existe o aquecimento por meio da indução elétrica, a qual é utilizada no processo *Cold Spray*, onde são empregadas temperaturas mais baixas para evitar que as partículas sofram oxidação e sejam aderidas ao substrato de maneira mais eficiente (PAREDES, 2012). A Figura 26 classifica os processos de aspersão segundo a forma de fusão do material.

Figura 26 - Fluxograma da classificação das técnicas de aspersão térmica segundo a forma de energia para fusão do material consumível

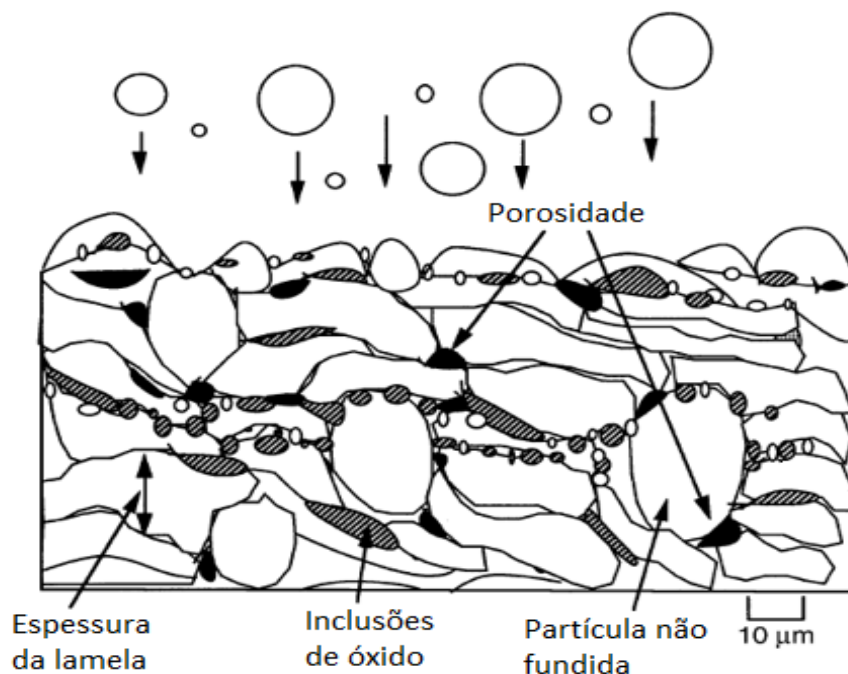


Fonte: adaptado de Paredes, 2012.

A microestrutura lamelar dos revestimentos produzidos por aspersão térmica é esquematizada na Figura 27. Lamela ou *splat* são os termos utilizados para se referir a uma única partícula ou gotícula de material propelida contra a superfície. Durante o transporte em elevadas velocidades as gotículas fundidas possuem forma esférica e no impacto contra a superfície do substrato, são deformadas plasticamente, de modo que se espalham e ocupam os vazios existentes até serem solidificadas (DAVIS, 2004). Muitas lamelas sobrepostas solidificam e aderem umas às outras para formar um revestimento contínuo; portanto, é possível afirmar que a lamela é a unidade estrutural básica das camadas produzidas por aspersão térmica (DAVIS, 2004).

Quando as pequenas partículas fundidas colidem contra a grande extensão superficial do substrato metálico há uma rápida solidificação devido às elevadas taxas de resfriamento. Tal particularidade faz com que os revestimentos produzidos por aspersão térmica tenham grãos com tamanhos consideravelmente pequenos e propriedades anisotrópicas (DAVIS, 2004). Assim sendo, as propriedades nos planos x e y paralelos à superfície são essencialmente as mesmas, enquanto que no plano z, perpendicular à superfície, variam de forma consistente.

Figura 27 - Representação da estrutura lamelar de revestimentos por aspersão térmica



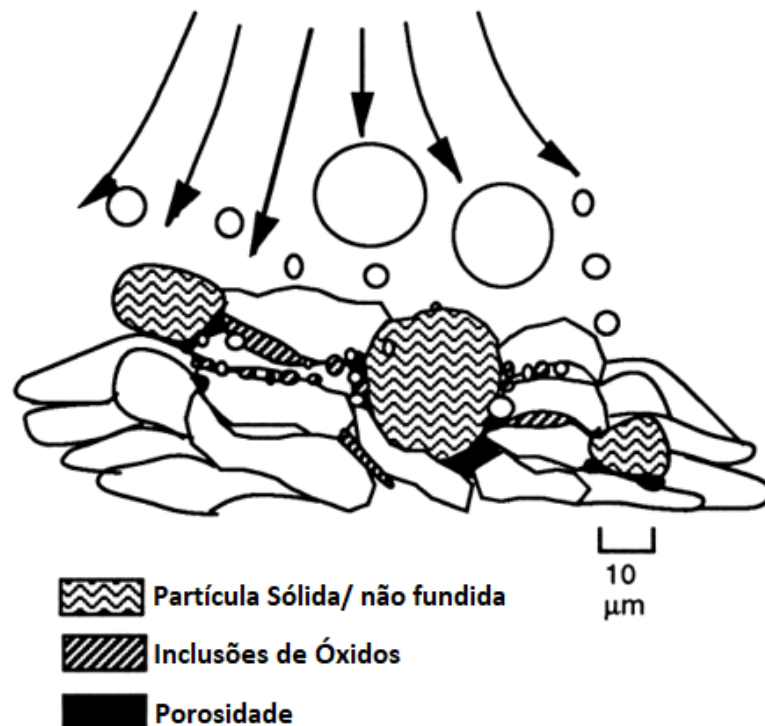
Fonte: adaptado de Davis, 2004.

A porosidade é uma característica que pode ser prejudicial ou desejável de acordo com os requisitos de operação que o revestimento estará submetido. A presença de grande

quantidade de poros gera camadas que possuem baixa coesão e elevadas taxas de corrosão e desgaste; assim os revestimentos podem falhar prematuramente por microtrincas, delaminação ou deslocamento. Por outro lado, a existência de poros é fundamental para revestimentos utilizados como barreiras térmicas. A presença de 8 a 15% de porosidade traz melhorias na resistência por fadiga decorrente de ciclos térmicos e ao choque térmico (DAVIS, 2004).

As partículas sólidas são as principais responsáveis pela produção da porosidade durante o processo de aspersão térmica, uma vez que, diferentemente das gotículas fundidas, não conseguem se deformar plasticamente ao chocarem-se contra o substrato e preencher os espaços vazios deixados pelas demais lamelas (PAWLOWSKI, 2008). Então, o prosseguimento do processo faz com que estes vazios sejam incorporados pelas sucessivas camadas de lamelas depositadas. Este processo pode ser observado na Figura 28, na qual as porções escuras são os poros. Ademais, o ângulo de impacto das partículas com a superfície também é responsável por gerar porosidade; quando o ângulo de aspersão se aproxima de 90° há redução na formação de poros e quanto mais próximo de 45° , mais poros são gerados. Entretanto, devido à elevada energia cinética do processo HVOF, revestimentos com baixa porosidade podem ser produzidos mesmo com um ângulo de aspersão de 45° (DAVIS, 2004).

Figura 28 - Defeitos estruturais comuns em revestimentos por aspersão térmica



Fonte: adaptado de Davis, 2004.

A Figura 28 permite observar que outro defeito bastante comum são as inclusões de óxidos, que são exibidas como fases alongadas e acinzentadas paralelas à superfície do revestimento. Davis (2004) afirma que os óxidos são formados pela interação entre a partícula com a atmosfera e/ou a superfície de revestimento durante o processo de deposição. A interação das partículas aquecidas com seu entorno faz com que ocorra formação de uma camada de óxido sobre sua superfície. Quando ela se choca contra o substrato, a película oxidada é rompida e incorporada pelas lamelas subsequentes solidificadas. A presença de tais óxidos se caracteriza por aumentar a dureza dos revestimentos, fazendo com que eles se tornem frágeis e fraturem com mais facilidade; porém, tal presença pode ser desejável, uma vez que auxiliam na redução da condutividade térmica dos revestimentos isolantes térmicos (DAVIS, 2004).

Portanto, as características microestruturais e, por conseguinte, as propriedades finais obtidas nos revestimentos são diretamente dependentes da interação (rugosidade) com a superfície do substrato e dos parâmetros utilizados ao longo da aspersão térmica, como as quantidades de energia térmica e cinética transferidas às partículas. Logo, o controle de tais fatores é responsável por atuar sobre as características do revestimento produzido, alterando seu desempenho.

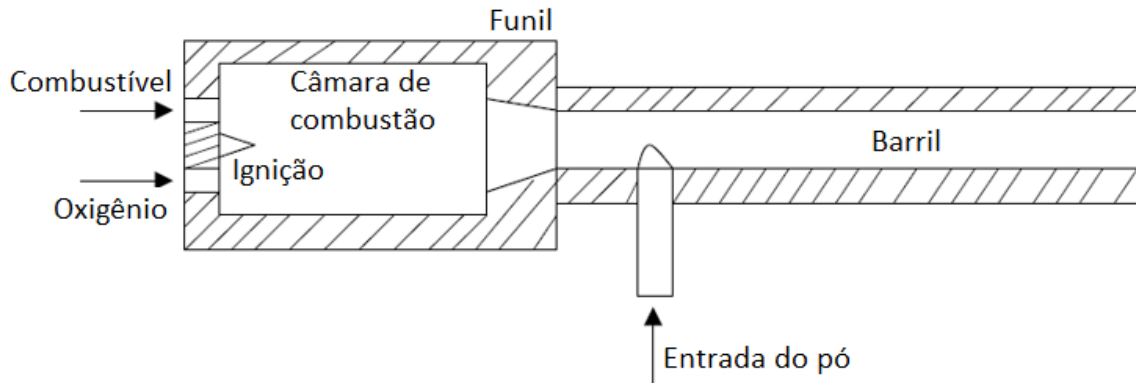
2.4.1.1 Aspersão térmica à chama de alta velocidade - HVOF

O processo HVOF foi desenvolvido no final dos anos 1970 e início dos anos 1980 como uma alternativa aos processos de aspersão à chama convencional (FS) para suprir as necessidades de aplicações que necessitam de revestimentos mais densos e com menores teores de óxidos e poros (PAREDES, 2012; PAWLOWSKI, 2008). Os melhores níveis de aderência e densidade são obtidos devido aos parâmetros inerentes ao processo, como a maior velocidade atingida pelas partículas em relação aos processos FS e PS, além do menor tempo de permanência na trajetória (DAVIS, 2004).

No processo HVOF o combustível líquido ou gasoso é introduzido no interior da câmara de combustão da pistola de aspersão conjuntamente com o oxigênio. A ignição inicia a combustão, que é bastante limpa, estável e uniforme. Os fluidos passam por uma câmara quente tipo Venturi (funil), onde são aquecidos e acelerados a elevadas velocidades, passando por um barril até atingirem a saída do bocal para a atmosfera. O material na forma de pó é introduzido, por ação da gravidade ou de ar comprimido, no barril de forma axial ou radial ao fluxo de gás

(PAWLOWSKI, 2008). A Figura 29 representa uma pistola típica para aplicação de revestimentos por HVOF.

Figura 29 - Representação esquemática de uma pistola de HVOF



Fonte: adaptado de Pawlowski, 2008.

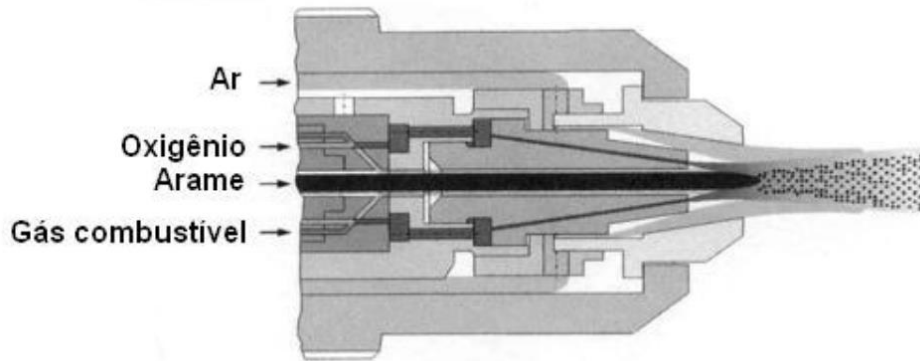
Segundo Paredes (2012), o fluxo de transporte, constituído pelos gases da combustão e pelo gás comprimido injetado conjuntamente com o pó, pode atingir velocidades de até 1200 m/s, de forma que o processo pode ser chamado de supersônico. Atualmente já existem pistolas que permitem obter velocidades de gases de transferência de partículas entre 3200 a 5000 m/s.

Em função da mistura oxigênio/combustível, a temperatura da chama pode variar de 2900 e 3170 °C (PAREDES, 2012; PAWLOWSKI, 2008). Segundo Davis (2004), a menor temperatura deste processo permite que o grau de oxidação e fusão das partículas seja consideravelmente reduzido, garantindo que maiores densidades sejam atingidas. As elevadas velocidades alcançadas pelo processo HVOF possibilita que partículas infundidas sejam fundidas no impacto com a superfície, devido à conversão da elevada energia cinética em calor, além de garantir excelente coesão com o substrato. Ademais, o pequeno tempo em que as partículas permanecem em contato com a fonte de calor e/ou com a atmosfera ao seu redor é importante para que a oxidação seja minimizada, de forma que menores quantidades de óxidos sejam incorporadas entre as camadas do revestimento (PAREDES, 2012).

Um desenvolvimento recente no processo HVOF modificou as pistolas para operarem alimentadas arames ou cordões flexíveis. O novo método foi denominado de Aspersão térmica à chama de alta velocidade de arames ou HVCW, do inglês *High velocity combustion wire*, no qual a utilização de materiais na forma de arames permite empregar maiores velocidades de processo, resultando em uma microestrutura mais refinada e com propriedades aprimoradas no

revestimento final, comparadas com as dos métodos tradicionais de aspersão térmica (PAREDES, 2012). A Figura 30 apresenta uma representação de uma pistola para HVCW.

Figura 30 - Representação esquemática de uma pistola de HVCW



Fonte: Paredes, 2012.

Os processos HVOF e HVCW são utilizados para produção de revestimentos com maior aderência e densidade, uma vez que permitem maior controle sobre a fração de defeitos, como porosidade e inclusões de óxidos. Outra característica importante é que tais processos, assim como o método PS, possuem um custo consideravelmente menor que o EB-PVD, sendo, portanto, empregados em maior escala para produção de revestimentos cerâmicos para isolamento térmico em sistemas TBCs (BEELE; MARIJNISSEN; LIESHOUT, 1999; CLARKE; LEVI, 2003).

Outras características do processo HVOF são expostas por Pawlowski (2008):

- Taxa de alimentação do pó é na faixa entre 20 a 120 g/min;
- O gás inerte é nitrogênio ou argônio;
- Resistência à adesão da camada superior a 90 MPa;
- Espessura do revestimento entre 100 a 300 μm ;
- Porosidade inferior a 1%.

2.4.2 Preparação da superfície para aspersão térmica

A preparação da superfície na qual o revestimento será depositado é uma etapa crucial do processo. Níveis adequados de limpeza e rugosidade devem ser produzidos para garantir que as partículas do material sejam aderidas com eficiência para produzir um revestimento de qualidade. (PAREDES, 2012; PAWLOWSKI, 2008).

O principal objetivo da limpeza é a retirada de quaisquer contaminantes superficiais, como graxas, óleos, tintas, ferrugem, etc., que possam interferir na aderência do revestimento. Caso, a aspersão térmica seja realizada para recuperar uma peça anteriormente revestida, o revestimento antigo também deve ser totalmente retirado.

Paredes (2012) afirma que os substratos metálicos, ao serem expostos ao ar atmosférico, sofrem oxidação e uma fina camada de óxido é formada sobre sua superfície, impedindo o contato desta com o revestimento. Portanto, este filme de óxido deve ser removido, atentando-se para que a peça seja aspergida o mais breve possível, para evitar a formação de uma nova camada de óxido devido ao ar atmosférico.

Então, a primeira etapa de limpeza consiste na retirada da oxidação superficial por meio de processo mecânico, como um jateamento abrasivo ou lixamento, seguida do processo de limpeza química de contaminantes como graxas, óleos, tintas e afins (PAREDES, 2012; PAWLOWSKI, 2008). Segundo Paredes (2012), a limpeza química é dividida nas etapas de detergência, desengraxe e decapagem ácida. A detergência é a limpeza alcalina para remoção de materiais oleosos e particulados metálicos. O desengraxe é a técnica de limpeza que utiliza vapor quente para remoção de materiais oleosos com contaminação leve. Por fim, a decapagem consiste no método para remoção de camadas de óxidos, hidróxidos e sulfetos. Ao final do processo, ainda pode ser realizada uma limpeza ultrassônica para remoção de particulados de espaços confinados (PAREDES, 2012).

Após a limpeza, é preciso que a superfície do substrato tenha rugosidade adequada para garantir a adesão do revestimento. Uma superfície rugosa possui mais pontos de ancoragem mecânica que uma superfície polida, assegurando que uma maior área de contato para fixação do revestimento no substrato (PAWLOWSKI, 2008). Segundo Paredes (2012), a escolha da rugosidade correta é importante para que não interfira na rugosidade final da camada de revestimento. Normalmente, uma rugosidade média R_a entra 2,5 a 13 μm é adequada para revestimento por aspersão térmica; entretanto, embora a força de adesão aumente com a rugosidade, para R_a acima de 10 μm há uma redução da mesma.

O jateamento abrasivo com controle de tamanho das partículas é o principal método utilizado para obtenção de rugosidade superficial, contudo para revestimentos de maior espessura, nos quais as camadas estão submetidas a maiores tensões e/ou precisam de maior resistência, são utilizados métodos mais agressivos, como usinagem grosseira (PAWLOWSKI, 2008). Porém, a usinagem grosseira seguida de jateamento abrasivo é prática comum para a produção de superfícies com rugosidade adequada para fabricação de revestimentos espessos de qualidade.

2.5 Propriedades térmicas de materiais cerâmicos

As propriedades térmicas são definidas como a reação de um material diante da aplicação de calor (CALLISTER; RETHWISCH, 2012). Quando o material absorve energia na forma de calor, ela é transportada para as regiões mais frias do corpo em resposta a um gradiente térmico e, conseqüentemente, suas temperatura e frequentemente suas dimensões aumentadas.

Analisando em escala atômica, o calor se converte de duas maneiras nos sólidos: aumentando a energia cinética dos elétrons livres e o nível de vibração dos átomos ao redor de suas posições de equilíbrio na rede. Assim, condutividade térmica, capacidade calorífica e expansão térmica são as propriedades que definem a resposta do material à absorção ou transmissão de calor.

Segundo Callister e Rethwisch (2012), dentre os três tipos de materiais mais comuns, as cerâmicas são aqueles que apresentam maior predisposição ao choque térmico devido às tensões internas geradas em sua microestrutura resultantes de mudanças drásticas de temperaturas. Este evento é, normalmente, indesejável e para minimizá-lo ou evitá-lo é imprescindível conhecer a relação entre as propriedades térmicas e os parâmetros de choque térmico.

No caso específico de materiais cerâmicos utilizados para isolamento térmico é preciso entender os mecanismos que controlam a principal propriedade térmica durante sua utilização, a condutividade térmica (VIVALDINI et al., 2014). Esta propriedade consiste no fluxo de calor através de um material aquecido em uma de suas superfícies. Como as cerâmicas em barreiras térmicas devem proporcionar a maior redução possível de temperatura entre a superfície oposta e a em contato com a fonte de calor, é imprescindível que possuam baixa condutividade térmica, de forma que o fluxo de calor através delas seja mínimo.

Vivaldini et al. (2014) também afirma que, considerando o desempenho térmico, a condutividade térmica é o único parâmetro para seleção de cerâmicas termicamente isolantes em aplicações contínuas e o principal fator em processos que operam de forma intermitente. Neste último cenário a seleção transforma-se no produto das seguintes propriedades: condutividade térmica, capacidade calorífica e densidade.

A transferência de calor ocorre por meio de três mecanismos: condução, radiação e convecção. Na condução, o calor transportado por meio de vibrações atômicas e moleculares em relação a suas posições de equilíbrio. Em todos os materiais, este processo ocorre por meio do movimento de fônons e elétrons livres (TAYLOR et al., 1999; VIVALDINI et al., 2014). A radiação é um mecanismo onde o transporte de calor se dá por meio de ondas eletromagnéticas, mediante a propagação, absorção e emissão de fótons. Assim, a energia pode ser absorvida,

transmitida ou refletida. Vivaldini et al. (2014) explica que quanto maior a fração transmitida, maior será o fluxo de calor pelo material e, como resultado, maior a condutividade térmica. Por fim, na convecção o calor é transportado pelo movimento de fluidos, gerado pela variação da densidade com a temperatura. É preciso uma permeabilidade considerável, através de poros, para que fluidos se movam em seu interior e a convecção ocorra em cerâmicas isolantes térmicas (TAYLOR et al., 1999; VIVALDINI et al., 2014).

Diferentemente dos materiais metálicos, as cerâmicas são, com algumas exceções como os semicondutores, isolantes elétricos e o mecanismo de transporte de calor por meio eletrônico é pouco eficiente, já que há poucos elétrons livres na estrutura destes materiais. Isto posto, o movimento de elétrons contribui pouco para a condutividade térmica, de modo que os fônons são os principais responsáveis. Porém, o transporte de calor por fônons não é tão eficiente quanto o dos elétrons (CALLISTER; RETHWISCH, 2012). Esta particularidade pode ser observada na Tabela 6, onde as condutividades térmicas dos materiais cerâmicos, entre 1 e 40 W/m*K, são menores que as observadas para os metais, entre 50 e 400 W/m*K, com ressalva às superligas metálicas.

Tabela 6 - Valores médios de condutividade térmica entre 0 e 1000 °C para alguns materiais

Material	k (W/m*K)
Alumínio	247
Cobre	398
Ouro	315
Ferro	80
Níquel	90
Prata	428
Aço 1025	51,9
Alumina (Al ₂ O ₃)	39
Magnésia (MgO)	37,7
Sílica fundida (SiO ₂)	1,4
Zircônia estabilizada	2

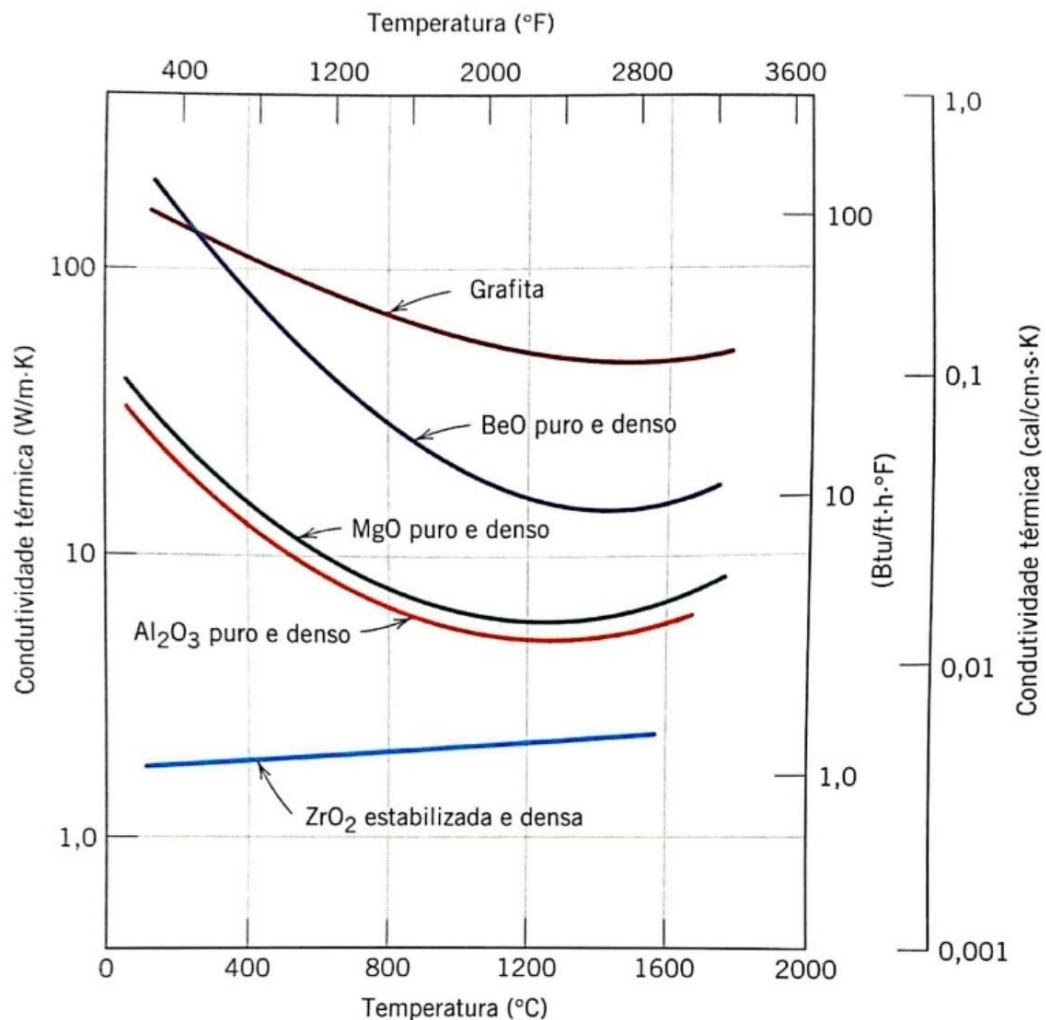
Fonte: adaptado de Callister e Rethwisch, 2012.

Na Tabela 6 também é possível observar que existem diferenças de condutividade entre os próprios materiais cerâmicos e isto se deve pela presença de defeitos e poros em sua estrutura. Cerâmicas densas, como o MgO, apresentam valores de k mais elevados que cerâmicas bastante

porosas, como é o caso da ZrO_2 estabilizada para TBC. Callister e Rethwisch (2012) e Schulz et al. (2003) afirmam que o papel da porosidade dos materiais cerâmicos, principalmente os isolantes térmicos, é fundamental sobre a condutividade térmica; a transferência de calor pelos poros é ineficiente, visto que contém, em geral, ar estagnado, o qual possui uma condutividade térmica baixa, aproximadamente $0,02 \text{ W/m}\cdot\text{K}$.

A condutividade térmica é determinada essencialmente pela condução até temperaturas próximas de 1200°C , porém, a partir deste ponto, ela começa a crescer devido aos mecanismos de transporte de calor radiação (NICHOLLS et al., 2002). Esta particularidade pode ser visualizada na Figura 31.

Figura 31 - Dependência da condutividade térmica em relação à temperatura



Fonte: Callister e Rethwisch, 2012.

2.5.1 Mecanismos de condutividade térmica

Segundo Çengel e Boles (2014), em condições estacionárias em que o fluxo de calor não varia com o tempo, o calor transportado com o tempo devido à condutividade térmica é dado pela equação (6):

$$\left(\frac{dQ}{A dt}\right) = -k \left(\frac{dT}{dx}\right) \quad (6)$$

Nesta equação Q é o calor, A é a área da superfície perpendicular ao fluxo de calor na direção x , t é o tempo, T é a temperatura e k é a condutividade térmica. O sinal negativo na expressão indica que o transporte de calor é realizado no sentido oposto ao do gradiente de temperatura, ou seja, da região quente para a fria.

Rearranjando a equação (6) é possível escrevê-la segundo a equação (7):

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right) \left(\frac{1}{A}\right) = -k \left(\frac{dT}{dx}\right) \quad (7)$$

Onde:

$\left(\frac{dQ}{dt}\right)$ é o fluxo de calor, ou seja, o calor transportado por unidade de tempo

$\left(\frac{dT}{dx}\right)$ é o gradiente de temperatura através do material

Sendo assim, a condutividade térmica é um coeficiente que relaciona o fluxo de calor por unidade de área com a variação da temperatura em função da distância; ela é uma característica intrínseca ao material, enquanto que os demais parâmetros são dependentes das características da operação e do material.

Como dito anteriormente, em cerâmicas o transporte de calor ocorre essencialmente por meio da condução e radiação. Nestes materiais a falta de elétrons livres faz com que a condução eletrônica seja desprezível, restando, assim, a condução apenas por meio das vibrações de rede ou fônons (NICHOLLS et al., 2002; VIVALDINI et al., 2014). Portanto, a condutividade térmica total pode ser descrita pela equação (8) como uma somatória da contribuição de cada mecanismo; sendo k_f a condutividade devido aos fônons e k_r a resultante da radiação.

$$k = k_f + k_r \quad (8)$$

Nicholls et al. (2002) e Vivaldini et al. (2014) abordam quantitativamente as contribuições para a condutividade térmica dos parâmetros envolvidos em cada um dos mecanismos de transporte de energia. As expressões evidenciadas por eles serão descritas na sequência.

O fluxo de calor contra em resposta a um gradiente de temperatura se dá por meio das vibrações atômicas ordenadas ao longo da estrutura do material, de modo que sua contribuição para a condutividade térmica k_f pode ser representada pela equação (9):

$$k_f = \frac{1}{3} \int C_T \rho v_f l_f \quad (9)$$

Nesta equação, C_T é a capacidade calorífica específica (J/kg*K), ρ a densidade do material (kg/m), v_f a velocidade média de propagação dos fônons (m/s) e l_f o livre caminho médio para espalhamento dos fônons.

Segundo Vivaldini et al. (2014), o livre caminho médio l_f diminui com o aumento da temperatura, já que a elevação da temperatura aumenta a interação entre fônons, o que dificulta sua propagação. Tal fato pode ser observado na Figura 31, na qual o aumento da temperatura faz com que a condutividade térmica por fônons do material diminua continuamente, visto que o livre caminho médio é reduzido.

Normalmente, como também pode ser visto na Figura 31, a condutividade térmica passa a ser crescente com a elevação da temperatura a partir de aproximadamente 1200 °C. Nicholls et al. (2002) afirma que acima desta temperatura, k passa a ser fortemente influenciado pela radiação, de modo que à 1250 °C ela contribui em 10% ao fluxo total de calor em uma cerâmica de zircônia, por exemplo. À medida que a temperatura é elevada, a intensidade de radiação emitida cresce exponencialmente, ou seja, a condutividade térmica tende a aumentar (VIVALDINI et al., 2014).

A condutividade térmica devido à radiação entre a superfície que esta incide (região quente) e a superfície oposta (região fria) é dada pela equação (10):

$$k_r = \frac{16}{3} \sigma n^2 T^3 l_r \quad (10)$$

Nesta equação, σ é a constante de Stefan-Boltzmann ($\text{W/m}^2\text{K}^4$), n o índice de refração do material, T a temperatura absoluta (K) e l_r o livre caminho médio para espalhamento dos fônons.

Além destes dois mecanismos, Vivaldini et al. (2014) afirmam que em cerâmicas isolantes há grande quantidade de porosidade aberta, ou seja, os poros estão interconectados e também apresentam conexão com a superfície. Logo, a transferência de calor também se dá pela convecção do ar no interior dos poros. Eles também justificam que a contribuição deste mecanismo é bastante influenciada pela permeabilidade do material, que quantifica a facilidade com que um fluido atravessa o material.

2.5.2 Maneiras para reduzir a condutividade térmica de cerâmicas para TBCs

A condutividade térmica dos materiais porosos para revestimentos em TBCs depende diretamente da condutividade intrínseca da cerâmica compacta, associada à sua composição química e estrutura, e da porosidade, no que se refere à fração volumétrica dos poros, sua geometria e distribuição. Assim sendo, a condutividade térmica pode ser reduzida pelo controle da microestrutura e da composição química da cerâmica para o *Top Coat* (NICHOLLS et al., 2002; SCHULZ et al., 2003).

Com base nos parâmetros das equações (9) e (10), Nicholls et al. (2002) reiteram que a condutividade intrínseca pode ser reduzida diminuindo-se a capacidade calorífica específica, a velocidade média dos fônons, o livre caminho médio para espalhamento, a densidade e o índice de refração. Entretanto, ratificam que existem duas opções mais eficazes para reduzir a condutividade térmica dos revestimentos cerâmicos: diminuir o livre caminho médio dos transportadores de calor para atenuar sua velocidade e reduzir a densidade do material.

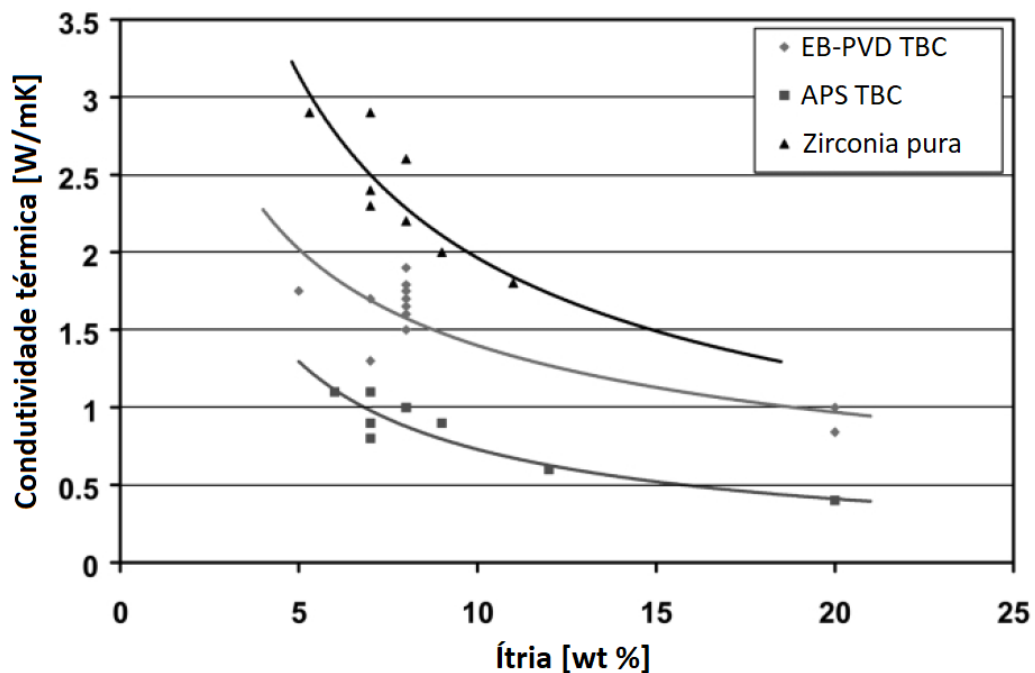
O espalhamento dos fônons em uma estrutura cristalina ocorre à medida que eles interagem com imperfeições microestruturais, como vacâncias, poros, microtrincas, distorções, contornos de grão, substituição por átomos de maior massa ou com diferente raio iônico, as quais atuam como obstáculos ao transporte de calor através da espessura do revestimento (SCHULZ et al., 2003). Entretanto, é importante destacar que este mecanismo não é duradouro, uma vez que as cerâmicas são submetidas à sinterização em temperaturas de operação dos TBCs. De acordo com Nicholls et al. (2002), as consequências destes defeitos podem ser quantificadas por meio de sua interferência sobre o livre caminho médio l_f , segundo a equação (11):

$$\frac{1}{l_f} = \frac{1}{l_i} + \frac{1}{l_{vac}} + \frac{1}{l_{gb}} + \frac{1}{l_{strain}} \quad (11)$$

Nesta equação, as contribuições para l_f devido a impurezas intersticiais, vacâncias, contornos de grãos e distorções na rede são definidas pelos termos l_i , l_{vac} , l_{gb} e l_{strain} , respectivamente.

Na Figura 31 é possível visualizar que a zircônia em sua forma densa apresenta baixa condutividade térmica, quando comprada com outros materiais cerâmicos. Porém, alterações em sua composição química e, conseqüentemente, em sua microestrutura por meio da adição de óxidos faz com que a condutividade seja ainda menor; o que torna esta cerâmica ainda mais atrativa para utilização como barreiras térmicas. Segundo Schulz et al. (2003), os óxidos estabilizantes adicionados à zircônia para evitar o efeito danoso gerado pela transformação da fase tetragonal para monoclinica também são responsáveis por introduzir várias vacâncias na microestrutura da cerâmica, as quais são responsáveis por promover o espalhamento dos fônons. Isto é confirmado na Figura 32, onde é possível observar que a condutividade térmica da YSZ diminui com o aumento do teor de ítria.

Figura 32 - Dependência da condutividade térmica da YSZ em função do teor de ítria



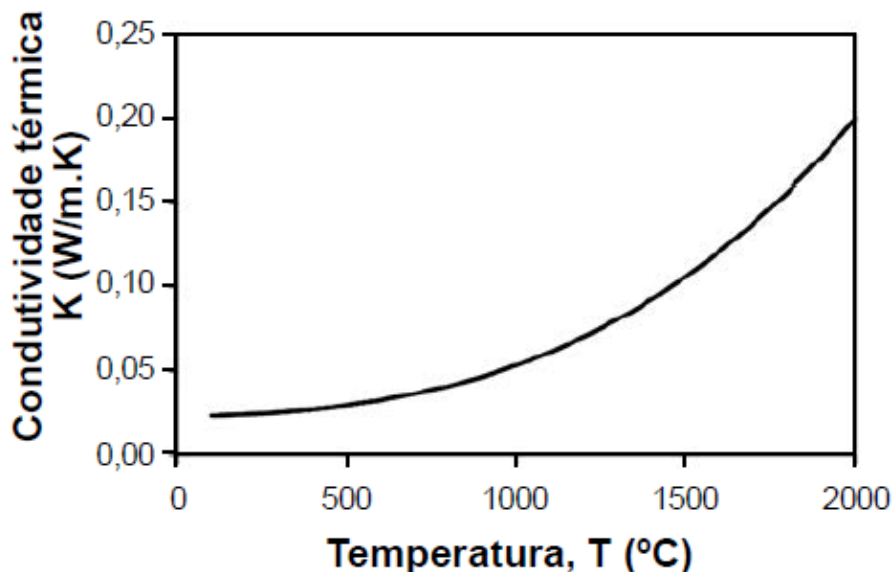
Fonte: adaptado de Nicholls et al., 2000.

Normalmente os cátions destes óxidos são de massa atômica e raio iônico distintos dos cátions Zr^{4+} da zircônia; introduzindo centros de distorção da rede na microestrutura, que provocam o espalhamento de fônons (NICHOLLS et al., 2002; SCHULZ et al., 2003).

Schulz et al. (2003) apresentam uma análise da adição de óxidos de metais de transição bivalentes no YSZ para TBCs, constatando que podem reduzir até 30 a 40% na condutividade térmica. Além disso, afirmam que estes óxidos atuam não apenas no mecanismo de transporte de calor por fônons, mas, também, pela radiação. Portanto, a escolha adequada destes óxidos bivalentes garante que os mesmos alterem a cor do revestimento *Top Coat* para uma tonalidade verde ou cinza escuro, reduzindo o transporte pela radiação no espectro visível. A seleção de tais óxidos, também conhecidos como agentes opacificadores, é feita por meio do conhecimento da capacidade de extinção da microestrutura cerâmica. A capacidade de extinção é um parâmetro utilizado para avaliar a habilidade de o material e sua estrutura interagirem com o radiação e impedir sua transmissão (VIVALDINI et al., 2014).

Dentre os defeitos encontrados na estrutura de cerâmicas para TBCs, a porosidade é o parâmetro que mais facilita a redução de sua condutividade térmica. A transferência de calor através dos poros é lenta e ineficiente, uma vez que contém ar estagnado, o qual possui uma condutividade térmica extremamente baixa (CALLISTER; RETHWISCH, 2012). Como pode ser observado na Figura 33, a contribuição para a condutividade total devido à condução pelo ar varia entre 0,05 e 0,1 $\text{W/m}\cdot\text{K}$ para uma faixa de operação típica entre 1000 e 1500 $^{\circ}\text{C}$ dos TBCs atuais.

Figura 33 - Condutividade térmica do gás em relação à temperatura



Fonte: Vivaldini et al., 2014.

Segundo Vivaldini et al. (2014), a redução desta propriedade térmica é dependente da fração volumétrica e do formato dos poros; de modo que muitos estudos foram feitos para modelar o efeito de tais defeitos microestruturais. No caso de poros esféricos, uniformemente distribuídos ao longo do material e isolados entre si, a equação (12) pode ser utilizada para estimar a condutividade térmica em função da porosidade:

$$k_{cond} = \frac{(1 - P)k_{sólido}}{1 + 0,5P} \quad (12)$$

Nesta equação $k_{sólido}$ é a condutividade do material denso (W/m*K) e P a porosidade percentual no material (%).

Porém, na maioria das cerâmicas, os poros se apresentam conectados entre si e equação (12) não leva este fator em consideração. Nesta caso, a equação (13) descreve empiricamente a condutividade de um material poroso com poros interconectados:

$$k_{cond} = k_{sólido} M(1 - P)^{\frac{2}{3}} \quad (13)$$

Nesta equação, o parâmetro adimensional M , expressa a resistência térmica devido ao contato entre as partículas que constituem o material, que varia entre zero e um e quanto melhor o contato, maior seu valor.

Segundo Vivaldini et al. (2014), o transporte de calor através do gás no interior dos poros está associado ao livre caminho médio de colisão das moléculas do gás $l_{gás}$, definido pela equação (14):

$$l_{gás} = \frac{0,2T}{A} \quad (14)$$

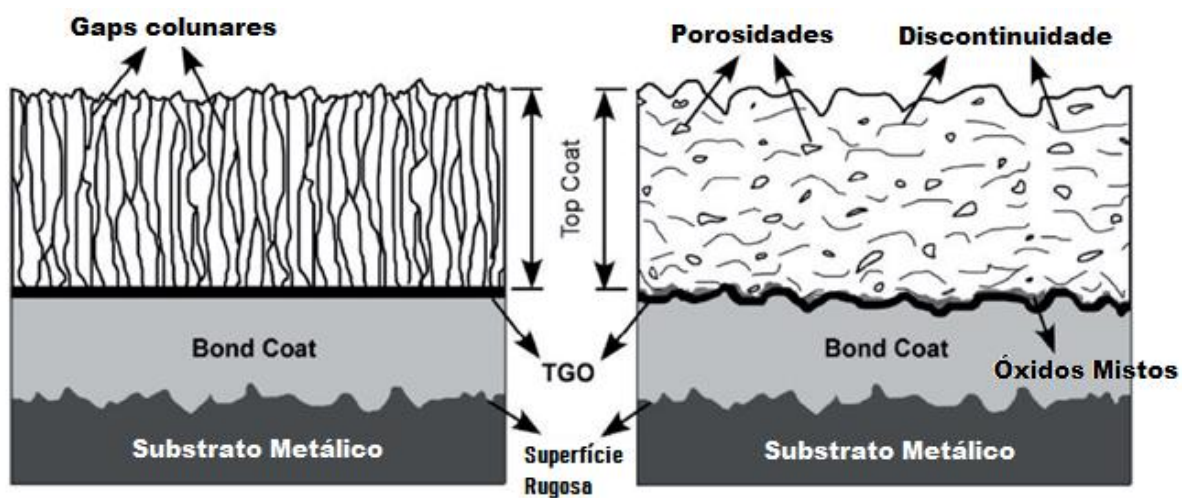
Nesta equação A é a pressão (atm) e T a temperatura absoluta (K).

Por consequência, a diminuição da condução é mais eficiente quanto maior for o volume total de poros e quando o tamanho dos mesmos for menor que o livre caminho médio das moléculas do gás na temperatura de trabalho.

Além das particularidades microestruturais, uma fração considerável da porosidade é obtida durante o processamento. Assim, a escolha do método de produção de revestimentos TBC é essencial para controlar sua condutividade térmica. As camadas *Top Coat* utilizadas em turbinas são atualmente aplicadas por meio de dois métodos principais, PS e EB-PVD, e, como pode ser observado na Figura 32, elas possuem condutividade térmica inferior à da zircônia compacta (2,0 a 2,9 W/m*K). Também é possível visualizar que a YSZ obtida pelo processo PS tem condutividade entre 0,8 e 1,1 W/m*K, inferior ao EB-PVD, que varia entre 1,5 e 1,9 W/m*K.

As cerâmicas aplicadas via PS apresentam uma estrutura lamelar, na qual existem ligações mais fracas entre as gotículas solidificadas e aderidas; tais ligações são responsáveis pela formação de uma rede de microtrincas orientadas paralelamente à superfície do revestimento (CLARKE; LEVI, 2003; SCHULZ et al., 2003). Ademais, no resfriamento após o processamento, é formada uma segunda rede de microtrincas orientadas perpendicularmente à superfície do revestimento (SCHULZ et al., 2003). Almeida (2005) afirma que o processo PS permite a incorporação de 10 a 20% de porosidade à microestrutura do material. As microtrincas orientadas paralelamente à superfície da cerâmica, ou seja, perpendiculares ao fluxo de calor, são eficientes em diminuir a condutividade térmica. A Figura 34 apresenta as diferentes microestruturas obtidas de acordo com o processo de deposição.

Figura 34 - Estrutura colunar obtida para um TBC produzido via EB-PVD (à esquerda) e estrutura lamelar de um TBC depositado por PS (à direita)



Fonte: adaptado de Clarke e Levi, 2003.

Já o processo EB-PVD resulta em cerâmicas com uma estrutura colunar, na qual microporos e microtrincas são formados entre cada coluna. Como estes defeitos estão orientados perpendicularmente à superfície do revestimento e, portanto, paralelamente ao fluxo de calor, a redução da condutividade térmica é menos efetiva do que no processo PS (CLARKE; LEVI, 2003; SCHULZ et al., 2003).

A utilização de revestimentos multicamadas em TBCs permite alterar algumas de suas propriedades. Segundo Gok e Goller (2016), a produção consiste em utilizar camadas de cerâmicas distintas, de modo que cada uma compense as deficiências das demais. Assim, Nicholls et al. (2002) ratificam que a redução da condutividade térmica neste tipo de TBC é conseguida por meio do controle do transporte de calor por fônons e fótons. Ele também afirma que para o espalhamento de fótons é preciso que a periodicidade e a espessura das camadas sejam escolhidas de forma que atuem como filtros de quarto de onda. Assim, para uma radiação com comprimentos de onda entre 0,3 e 5,0 μm deve-se escolher espessuras de camadas entre 0,2 e 2,0 μm . Já o mecanismo de espalhamento de fônons consiste em utilizar camadas com diferentes densidades, o que, pode ser obtido por alteração de parâmetros do processo ou utilização de materiais diferentes em cada camada.

Portanto, Vivaldini et al. (2014) conclui que a redução da condutividade térmica pode ser alcançada por meio do controle de três parâmetros para a otimização da microestrutura cerâmica: porosidade total, capacidade de extinção e permeabilidade. Ademais, ele também afirma que o aumento da porosidade atua fortemente na redução da condutividade, entretanto, sua fração deve ser controlada para que não traga efeitos deletérios às propriedades mecânicas do material. A diminuição da permeabilidade é conseguida em cerâmicas que possuam poros com diâmetro inferior a 50 μm , pois apresentam pequena contribuição ao processo de transferência de calor.

2.5.3 Medição da condutividade térmica de cerâmicas para TBCs

Todas as propriedades físicas são muito importantes para a seleção correta dos materiais, porém, as relacionadas diretamente aos efeitos das mudanças de temperatura são que de fato determinam sua aplicação em TBCs. Segundo Santos (2002), as propriedades térmicas são significativas para os materiais em geral, entretanto, são críticas para isolantes térmicos ou em aplicações que necessitam de resistência a tensões térmicas. Ele também reitera que o calor específico e a condutividade e difusividade térmicas são as propriedades mais importantes para a análise do desempenho térmico, as quais se relacionam segundo a equação (15):

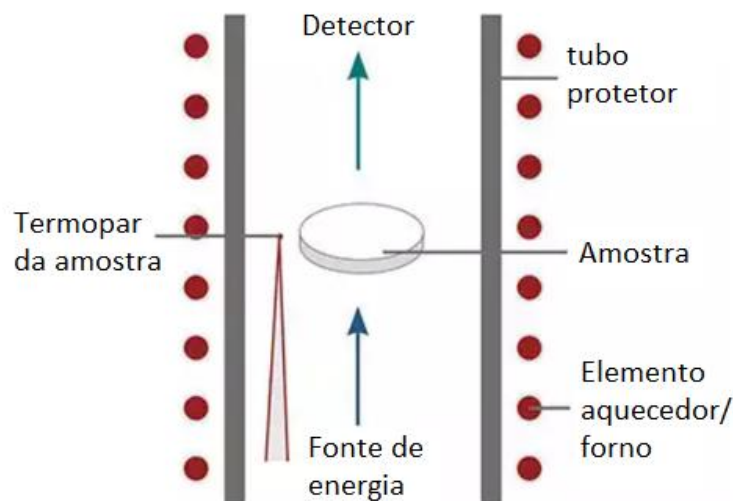
$$\alpha = \frac{k}{\rho c_T} \quad (15)$$

Nesta equação α é a difusividade térmica (m^2/s), k a condutividade térmica ($\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$), ρ a densidade (Kg/m^3) e c_T o calor específico ($\text{J}/\text{Kg K}$).

Nas últimas décadas, os revestimentos cerâmicos *Top Coat* ganharam bastante importância devido ao aumento da temperatura de trabalho das turbinas a gás e, então, a condutividade térmica assumiu um papel decisivo no desempenho destes materiais (ALTUN; BOKE; KALEMTAS, 2008; SANTOS, 2002). Dados confiáveis de condutividade e difusividade térmica destas cerâmicas são fundamentais para assegurar que elas tenham o melhor desempenho como barreiras térmicas. Segundo Altun et al. (2008) e Taylor et al. (1999), a condutividade e a difusividade podem ser medidas por diferentes métodos semiquantitativos e quantitativos, em regime estacionário ou transiente. Atualmente os métodos mais empregados são o Flash, do Fio Quente e o Fotoacústico.

Nos dias atuais, o Método Flash é o mais utilizado para medidas da condutividade de cerâmicas para TBCs, padronizado pela norma ASTM E1461 (ALTUN et al., 2008). Esta técnica é utilizada para medir a difusividade térmica de materiais e foi apresentada pela primeira vez por Parker et al. (1961). Seu funcionamento consiste em submeter uma amostra ou corpo de prova de dimensões bastante reduzidas, semelhante a uma pequena moeda, a um pulso de energia de alta intensidade e curta duração, como representado na figura 35.

Figura 35 - Representação esquemática da medição pelo Método Flash



Fonte: adaptado de Netzsch (s.d.).

A energia do pulso é absorvida na face incidente e o aumento de temperatura causado na face oposta é aferido por meio de um detector infravermelho. O aumento máximo de temperatura na face oposta varia entre 1 e 2 °C (TAYLOR et al., 1999). O valor da difusividade é calculado em função da espessura da amostra e do tempo necessário para a face oposta atingir metade do valor máximo de temperatura ($t_{1/2}$). A condutividade térmica é obtida por meio da equação (15), de forma que ela é igual à multiplicação da difusividade pela densidade e calor específicos. Estas duas últimas podem ser obtidas diretamente de dados presentes na literatura ou calculadas.

O Método Flash é interessante para a determinação da difusividade térmica de materiais homogêneos e de camada única. Entretanto, segundo Altun et al. (2008), apesar de o conceito da difusividade não ser aplicável a materiais heterogêneos, na prática a maioria dos materiais é homogênea e sua utilização vem sendo bem-sucedida há vários anos. Eles, inclusive, apresentam uma maneira de obter a difusividade e a condutividade térmica de componentes de YSZ de duas e três camadas pelo Método Flash. Segundo este método, a difusividade do substrato é inicialmente medida, e posteriormente são aferidas as das camadas YSZ e *Bond Coat*. Altun et al. (2008) ainda exemplificam como a difusividade térmica de sistemas TBCs multicamadas é calculada por meio da equação (16):

$$\alpha = \frac{1,37d^2}{\pi^2 t_{1/2}} \quad (16)$$

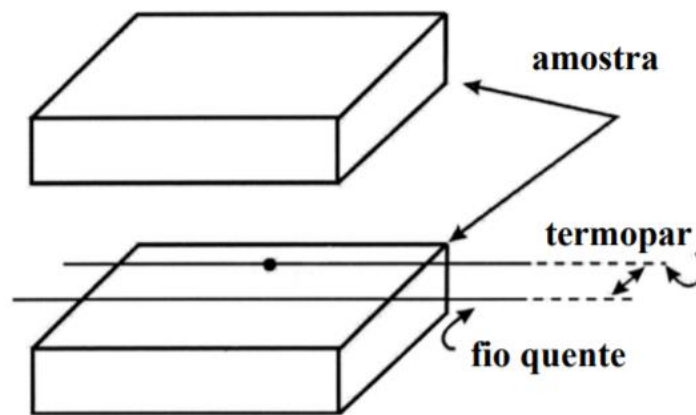
Nesta equação d é a espessura da amostra e $t_{1/2}$ o tempo necessário para a face oposta atingir metade da temperatura máxima.

Embora este método não tenha sido desenvolvido para medir diretamente o calor específico, ele pode ser obtido por meio da comparação da curva de aumento de temperatura da amostra com a curva de um material de referência (PARKER et al., 1961). Entretanto, como a medida desta propriedade depende de um material de referência, deve-se tomar cuidado para que o material em análise e de referência estejam sujeitos às mesmas condições ambientais.

O Método do Fio Quente, de forma simplificada, consiste em utilizar uma fonte de calor (fio quente) ideal, infinitamente longa e fina, envolvida pelo material que se deseja calcular a condutividade térmica (SANTOS, 2002). Quando uma corrente elétrica contínua constante é aplicada ao fio, uma quantidade de calor é fornecida ao material em dado intervalo de tempo, aquecendo-o. Como demonstrado na Figura 36, duas ranhuras paralelas e de profundidade igual

ao diâmetro do fio são feitas em uma amostra do material; em uma delas é acomodado o fio quente e na outra, distante 15 mm da primeira, é colocado o termopar para aferir a mudança de temperatura (SANTOS, 2002). Posteriormente, outra amostra de material é colocada sobre a anterior, assegurando que estejam efetivamente em contato entre si. Para isto, pode ser necessário polir da superfície do material.

Figura 36 - Representação esquemática da aferição pelo Método do Fio Quente



Fonte: Santos, 2002.

Segundo Santos (2002), o Método do Fio Quente é o mais utilizado atualmente, em centros de pesquisa e laboratórios industriais, para determinação da condutividade térmica de materiais cerâmicos, além de ser a técnica mais precisa na determinação desta propriedade. Entretanto, Taylor et al. (1999) afirmam que esta técnica apresenta duas limitações: é inadequada para filmes finos cerâmicos e as aferições são restritas a 500 °C. Portanto, ela não consegue prever a condutividade de cerâmicas em TBCs para aplicações tipicamente acima de 1000 °C.

O Método Fotoacústico caracteriza-se pelo aquecimento periódico da amostra, que se encontra em uma pequena câmara acústica, por meio de uma fonte de calor radiante (TAYLOR et al., 1999). O aquecimento da superfície gera ondas acústicas que são detectadas por microfones. O princípio de medição da difusividade térmica consiste no atraso de fase entre a fonte radiante e a onda acústica. Taylor et al. (1999) afirma que esta técnica, assim como o Método do Fio Quente, apresenta limitações de temperaturas devido à sensibilidade dos microfones.

Dentre as três técnicas apresentadas, o Método do Fio Quente é considerado na literatura o preciso para a medição da condutividade térmica de cerâmicas, de modo que é o mais utilizado

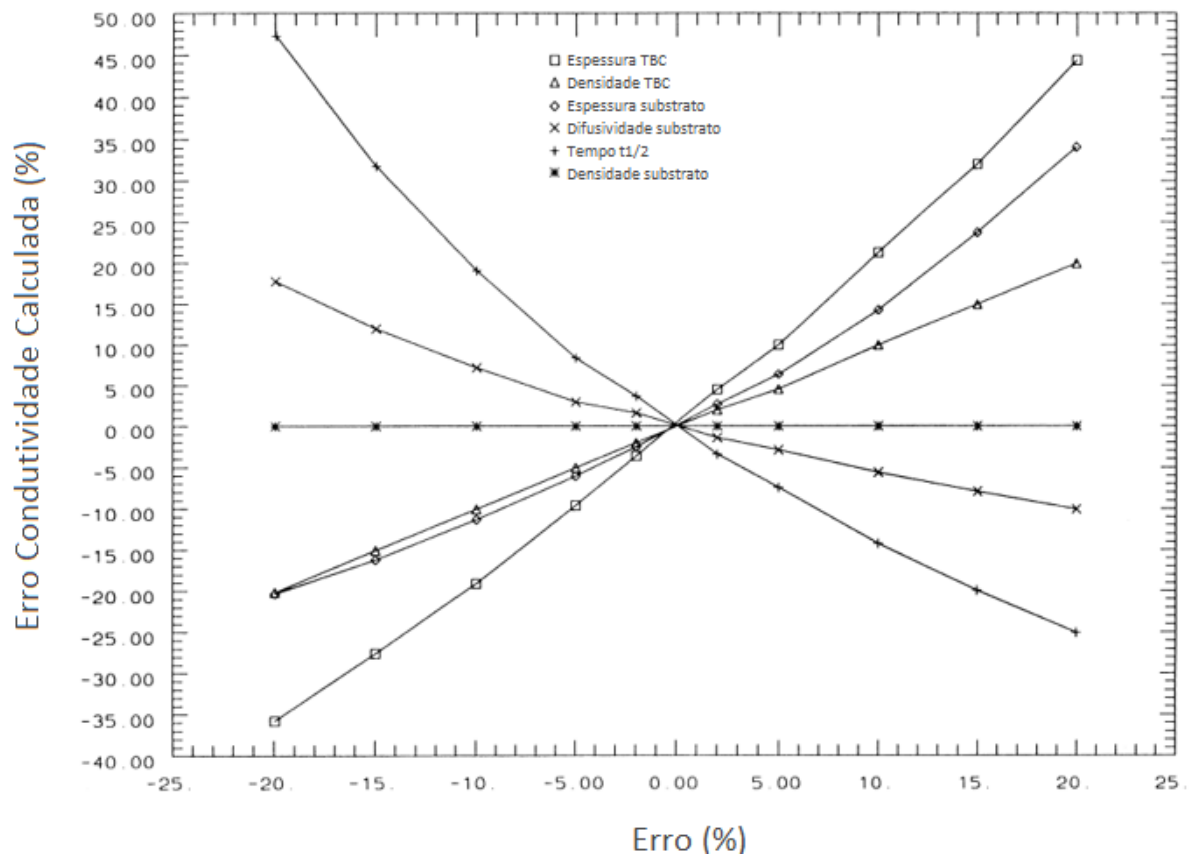
na aferição desta propriedade em tais materiais. Entretanto, este procedimento, assim como o Método Fotoacústico, é limitado a uma temperatura de ensaio consideravelmente baixa para os padrões encontrados ao longo do regime de trabalho dos TBCs. Consequentemente, o Método Flash se tornou o padrão para a determinação da condutividade de sistemas TBCs, por permitir medidas em altas temperaturas. Além disso, esta técnica tem a vantagem de utilizar corpos de prova pequenos e os resultados são obtidos rapidamente e com facilidade. A desvantagem se encontra nas possíveis inconsistências nos valores de calor específico e densidade obtidos da literatura (ALTUN et al., 2008).

Além dos três métodos citados, vários outros foram desenvolvidos para determinar a condutividade térmica de sistemas TBCs, e, ainda assim, há grande disparidade de valores de k da literatura, mesmo que sendo calculados pela mesma técnica (ALTUN et al., 2008; TAYLOR et al., 1999). Assim, a análise das propriedades térmicas utilizando tais dados pode levar a conclusões errôneas sobre a validade destas técnicas e a magnitude dos valores de condutividade.

Taylor et al. (1999) estudaram a sensibilidade das medições realizadas do Método Flash para sistemas TBCs. Como se pode observar na equação (16), os parâmetros de entrada para o cálculo da condutividade em sistemas multicamadas são: espessura, densidade e calor específico de cada camada, além da difusividade de pelo menos uma delas e do tempo $t_{1/2}$. Segundo Taylor et al. (1999), a sensibilidade desses parâmetros é dependente de seus valores relativos para cada uma das camadas de uma barreira térmica, ou seja, varia com as magnitudes relativas das espessuras da camada e com as magnitudes relativas da difusividade/condutividade térmica do revestimento e do substrato.

Para avaliar a sensibilidade de tais fatores no valor final da condutividade térmica, Taylor et al. (1999) analisaram 4100 revestimentos YSZ aplicados sobre 24000 substratos. Os dados obtidos ao final desta investigação são mostrados na Figura 37, onde a abscissa representa a porcentagem de erro no valor dos parâmetros de entrada para o cálculo de k pelo Método Flash, enquanto que a ordenada contém a variação resultante no valor da condutividade estimada. Esta figura mostra, por exemplo, que um erro de 10% no valor da espessura do revestimento causa um erro de 20% no valor de condutividade calculado. A curva de um parâmetro que se apresenta aproximadamente horizontal, como a curva de sensibilidade da densidade do substrato, é um indicativo que seu erro associado apresenta efeitos sobre k negligenciáveis. Além da espessura do TBC, observa-se que a espessura do substrato, a difusividade do substrato e os tempos $t_{1/2}$ também são parâmetros sensíveis.

Figura 37 - Erros associados ao cálculo da condutividade térmica para 4100 revestimentos YSZ aplicados em 24000 substratos distintos



Fonte: Taylor et al., 1999.

Altun et al. (2008) e Taylor et al. (1999) afirmam que a espessura do substrato e das camadas é a principal fonte de erro nos resultados de condutividade térmica obtidos pelo Método Flash. Além disso, outro parâmetro que afeta a medida desta propriedade é a rugosidade superficial do substrato metálico e do revestimento, que deve ser inferior a 1% do valor da suas espessuras (ALTUN et al., 2008). Entretanto, a espessura não é um fator preocupante quando é utilizado o Método Fotoacústico, visto que não é necessária para os cálculos; enquanto que a incerteza no valor da refletividade da superfície do material é crucial (TAYLOR et al., 1999). Apesar de o Método do Fio Quente não ser utilizado extensivamente para medição de propriedades térmicas de sistemas TBCs, as sensibilidades dos parâmetros são semelhantes às encontradas no Método Flash.

O Método Flash permite medidas que se estendem desde a temperatura ambiente até a temperatura de fusão do substrato, enquanto as demais técnicas são úteis apenas em baixas temperaturas. Entretanto, o Método Flash é substancialmente dependente das espessuras do substrato e do revestimento, ao passo que os demais procedimentos não o são. Portanto, Taylor

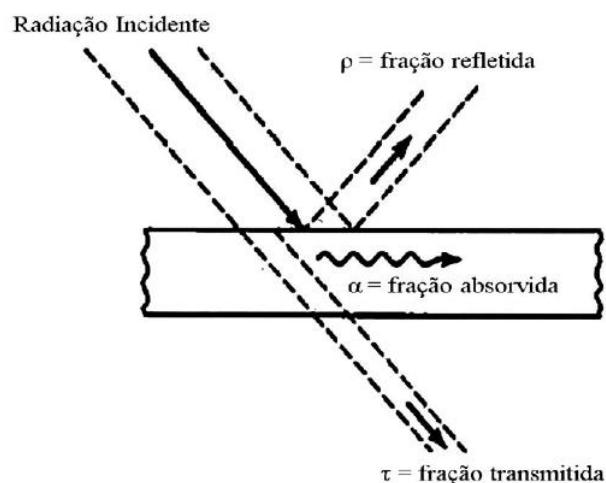
et al. (1999) concluíram que uma metodologia eficaz de ensaio consiste em utilizar os Métodos do Fio Quente e Fotoacústico para realizar medições em temperaturas inferiores e, posteriormente, empregar o Método Flash para as aferições em temperaturas elevadas. Assim, utilizando dados provenientes das medições em menores temperaturas pelas duas técnicas iniciais é possível determinar um valor confiável para as espessuras do revestimento e substrato a serem utilizadas nas medidas em temperaturas elevadas pelo Método Flash. Também, Altun et al. (2008) afirma que os valores de calor específico e densidade utilizados nas equações (15) e (16) para obtenção da condutividade térmica devem ser precisamente calculados ou obtidos da literatura.

2.5.4 Emissividade térmica

Todos os materiais acima do zero absoluto emitem radiação térmica, de modo que o calor é transmitido como radiação infravermelha. Como pode na Figura 38, quando a radiação atinge a superfície de um material, parte da energia radiante é refletida, parte é absorvida e outra fração é transmitida (MOREIRA, 2016). Segundo Moreira (2016) e Novo et al. (2014), a somatória destas porções corresponde à unidade e elas são responsáveis por definir as propriedades da superfície:

- Reflectância é a fração da energia radiante que é refletida pela superfície;
- Absorbância (α_E) é a fração de energia radiante que é absorvida pela superfície;
- Transmitância (τ) é a fração de energia radiante transmitida através da superfície.

Figura 38 - Representação da interação da energia radiante com a superfície do material

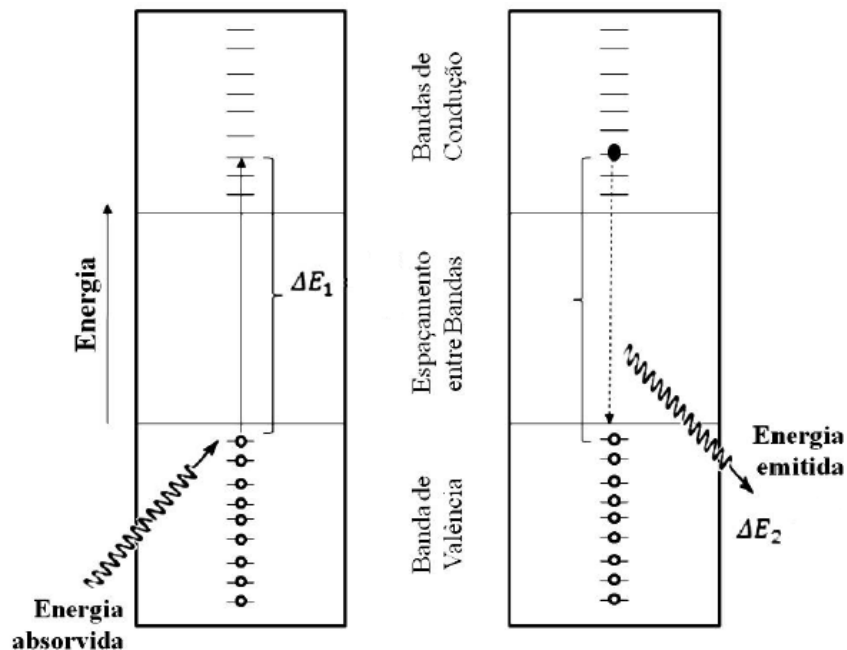


Fonte: Novo et al., 2014.

As propriedades radiativas são dependentes do comprimento de onda da radiação incidente, do ângulo que esta atinge a superfície e do estado físico do material. Considerando as características superficiais de um objeto, as frações de energia refletida, absorvida e transmitida são diretamente influenciadas pela temperatura e acabamento exterior do corpo, ou seja, sua rugosidade superficial (NOVO et al., 2014).

Como descrito anteriormente, o processo de transferência de calor por radiação em materiais cerâmicos ocorre por meio de um mecanismo análogo aos fônons na condução. Logo, a energia térmica é transmitida através dos fótons durante a radiação. Novo et al. (2014) apresenta uma explicação para este mecanismo por meio da teoria de bandas de energia, uma vez que a absorção da radiação térmica é responsável por provocar alterações nos níveis de energia dos elétrons. A organização característica das bandas eletrônicas é elucidada pela Figura 39. É possível verificar que a banda de valência, onde os diferentes estados eletrônicos são preenchidos ou parcialmente ocupados pelos elétrons, e a banda de condução, acima da de valência, separada ou não por um gap de energia, que nos materiais cerâmicos se caracteriza por ser essencialmente vazia de elétrons.

Figura 39 - Representação esquemática das bandas de energia. O elétron absorve energia (à esquerda) e é excitado para níveis de energia mais altos, na banda de condução. Com o decaimento para os níveis de energia mais baixos de equilíbrio, o elétron libera energia (à direita)



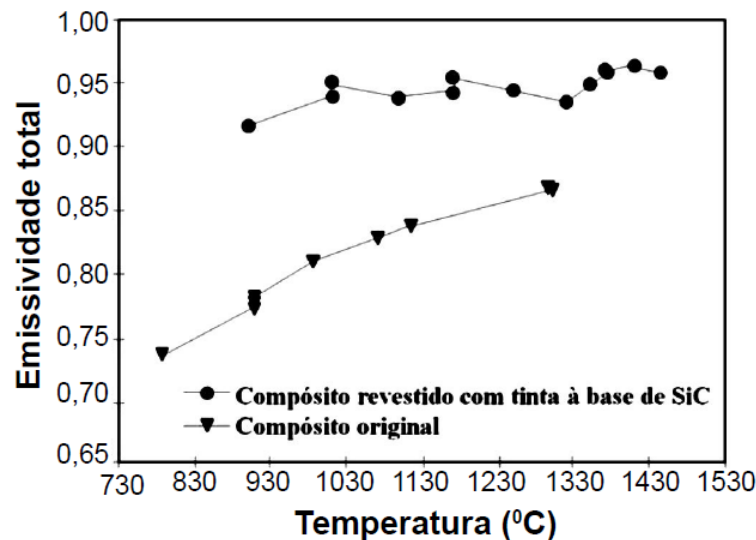
Fonte: adaptado de Novo et al., 2014.

Entre estas bandas existe um intervalo de energia proibida para os elétrons, conhecido como gap de energia. Ao receber energia, proveniente da radiação, por exemplo, um elétron pode sofrer transição eletrônica e saltar da banda de valência para a de condução. Todavia, este processo só é possível desde que a energia fornecida ΔE_1 seja maior que o valor de energia correspondente ao gap. O elétron não permanece no estado de mais alta energia por muito tempo. Após certo tempo, ele retorna para o estado de menor energia emitindo energia ΔE_2 em comprimentos de onda característicos.

A emissividade ε é definida como a eficácia da superfície de um material em emitir energia como radiação térmica para o ambiente. Segundo Moreira (2016), esta propriedade corresponde, em termos quantitativos, à razão entre o poder emissivo do corpo, E , e o poder de um corpo negro idêntico, E_n , além de ser igual em absortividade. Ou seja, a emissividade é a razão entre a energia irradiada pela superfície de um material e aquela radiada por um corpo negro. A equação (17) representa esta relação:

$$\alpha = \varepsilon = \frac{E}{E_n} \quad (17)$$

Figura 40 - Variação da emissividade em função da temperatura



Fonte: Novo et al., 2014.

Segundo Novo et al. (2014), a emissividade de um corpo negro é unitária e varia entre 0 e 1 para os demais materiais, sendo dependente do comprimento de onda da radiação incidente e da temperatura. Para que o potencial emissivo seja ótimo é preciso que a temperatura do corpo seja a mais alta possível, como pode ser observado na Figura 40. Nesta figura também é possível

observar o aumento da emissividade devido ao tratamento da superfície com uma tinta à base de SiC.

Ademais, Moreira (2016) reitera que, além da temperatura, a emissividade é uma propriedade do material e de seu acabamento. Por um exemplo, a 300 K, a emissividade do alumínio polido é 0,03, a de folhas brilhantes é 0,05, e na forma anodizada é 0,84. Portanto, quanto piro for seu acabamento superficial, maior a energia emitida por um corpo. Superfícies muito rugosas, como de materiais cerâmicos, tentem a apresentar ε elevados.

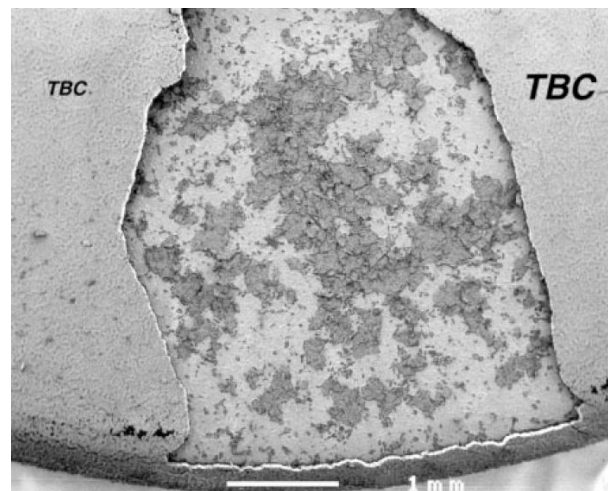
2.6 Mecanismos de falhas em TBCs

A durabilidade dos TBCs é crucial para as turbinas a gás e motores de combustão interna, uma vez que a proteção do substrato aumenta a vida útil dos componentes, além de assegurar temperaturas maiores de operação e minimizar a perda de calor, aumentando a eficiência do equipamento. As falhas em sistemas TBCs podem produzir desde uma redução da durabilidade de turbinas e motores, até, em casos mais críticos, levar a uma falha catastrófica do maquinário. Mumm et al. (2001) afirmam que a falha é um fenômeno progressivo e está associada a um mecanismo governado por uma sequência de nucleação de trincas, propagação e coalescência.

Segundo Jonnalagadda (2019), a falha de um TBC pode ocorrer de várias formas, dependendo das características particulares dos revestimentos utilizados no sistema de barreira térmica e das condições operacionais. Ele também afirma que a falha, dentro do contexto dos TBCs, está relacionada à incapacidade de os mesmos desempenharem com eficácia os seus requisitos funcionais. Estes sistemas falham principalmente em função da fadiga térmica, corrosão e erosão. Entretanto, a fadiga térmica é considerada a causadora da principal falha em TBCs: delaminação, ou *spallation* do inglês, da *Top Coat* (CLARKE; LEVI, 2003; WRIGHT; EVANS, 1999). A Figura 41 representa um exemplo de delaminação em um TBC.

De acordo com Almeida (2005), as trincas, responsáveis pelas falhas dos TBCs são causadas essencialmente pelas tensões geradas pelas diferenças do coeficiente de expansão térmica entre *Top Coat*, *Bond Coat* e substrato, desenvolvimento da TGO, sinterização do revestimento cerâmico, choque de partículas, corrosão e erosão. Ele ainda afirma que, durante a operação dos TBCs sob condições normais, as falhas ocorrem durante a etapa do resfriamento do ciclo térmico em que as diferenças entre os coeficientes de expansão térmica são bastante críticas, e na interface entre a TGO e a camada de ligação. Portanto, o controle das tensões residuais dos ciclos térmicos é o principal propósito ao longo do projeto de um sistema TBC.

Figura 41 - Superfície do substrato exposta devido à delaminação do TBC



Fonte: Clarke e Levi, 2003.

Wright e Evans (1999) apresentam uma abordagem detalhada do mecanismo de falha dos sistemas TBCs, o qual se inicia com a nucleação de pequenas trincas em defeitos microestruturais na TGO, ou nas proximidades dela. Então, ao redor destes defeitos são geradas tensões de tração, as quais estão associadas taxas de liberação de energia que governam o restante do processo de falha. Após serem nucleadas, estas pequenas trincas propagam e coalescem, entretanto, o TBC permanece intacto devido às conexões remanescentes com o substrato ou entre as camadas. A falha só ocorre quando tais ligações são enfraquecidas e, conseqüentemente, uma porção do TBC é arrancada. Normalmente este processo de delaminação ocorre com a perda de um segmento da camada *Top Coat*, de modo que o sistema TBC deixe de desempenhar sua função como barreira térmica. Além disso, expõe o local ao ambiente agressivo de operação e acúmulo de partículas, levando à redução das propriedades termomecânicas do substrato (CLARKE; LEVI, 2003).

A compreensão do mecanismo de fratura permite concluir que a falha em TBCs ocorre essencialmente associada ao desenvolvimento da camada de TGO. O revestimento cerâmico é permeável ao oxigênio e, em elevadas temperaturas, há oxidação da camada *Bond Coat* com a resultante formação do óxido termicamente crescido. Ao longo dos vários ciclos térmicos ocorre aumento volumétrico do TGO, criando tensões residuais extremamente elevadas. Segundo Almeida (2005), a magnitude destas tensões é incrementada durante o resfriamento, uma vez que há diferença entre o coeficiente de expansão térmica do TGO e substrato. Por fim ele afirma que no momento em que a espessura do óxido ultrapassa 5 a 6 μm , as tensões residuais não acomodadas são suficientes para levar o sistema TBC à falha.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

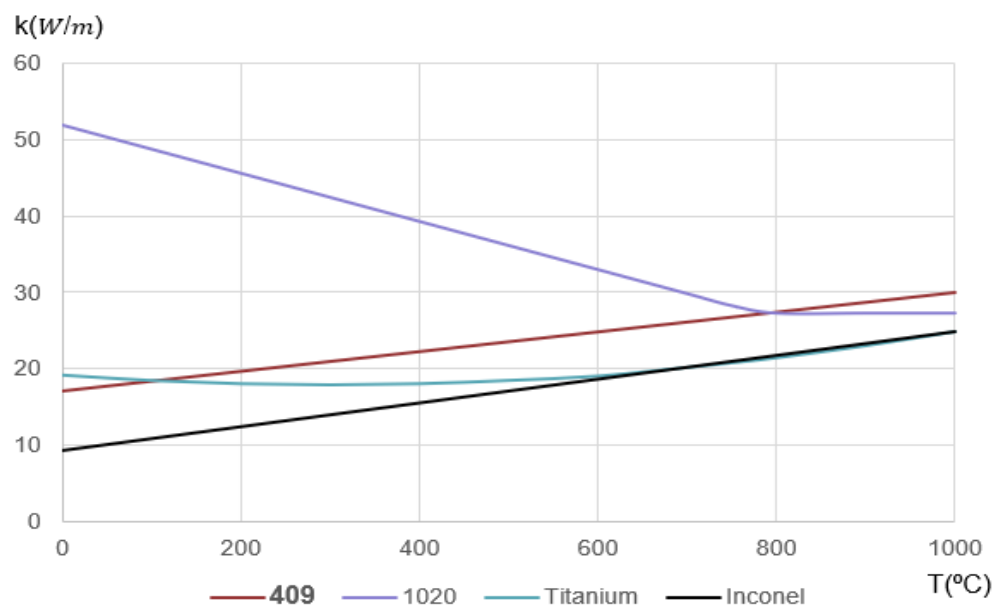
3.1 Materiais

Esta seção está dividida de acordo com cada um dos componentes de um TBC, a fim de facilitar o entendimento dos materiais empregados em suas produções.

3.1.1 Substrato

Os materiais mais utilizados na fabricação de componentes de turbinas a gás são as superligas monocristalinas à base de níquel. Como os elementos de um sistema de exaustão automotivo não são submetidos a condições críticas de operação, foram utilizados materiais mais simples, além de muito mais disponíveis que as superligas. Normalmente, a exaustão é confeccionada a partir de aço carbono, aço inoxidável, ligas de titânio e, para casos extremamente específicos, Inconel®.

Figura 42 - Condutividade térmica em função da temperatura para diferentes materiais



Fonte: adaptado de Ansys Granta Design.

Nesse trabalho, a escolha do material para produção do sistema de exaustão do protótipo veicular E17 foi realizada a partir da relação entre custo e propriedades em elevadas temperaturas. Tanto a condutividade térmica quanto as propriedades mecânicas em altas

temperaturas foram os fatores decisivos na escolha, uma vez que possibilitam a utilização de tubos e chapas metálicas com menores espessuras, reduzindo a massa do conjunto de exaustão. A Figura 42 compara a condutividade térmica de diferentes materiais utilizados nesta aplicação veicular.

O material escolhido foi o aço inoxidável AISI 409, devido à condutividade térmica relativamente baixa associada a um baixo custo de aquisição em relação aos demais materiais de menor k . Além disso, é um aço de fácil conformação e possui boa soldabilidade, uma vez que seu teor de carbono é baixo. A Tabela 7 apresenta a composição típica deste material. Logo, os corpos de prova para avaliação do desempenho térmico dos diferentes revestimentos cerâmicos foram produzidos em aço AISI 409, semelhante aos tubos e chapas empregadas na exaustão do protótipo E17.

Tabela 7 - Composição química padrão, % em massa, do aço AISI 409

C	Mn	Si	Cr	P	S	Ti
0,03	1,00	1,00	11,70	0,04	0,02	6x(C+N) mín ou 0,70 máx

Fonte: Serra et al., 2018.

3.1.2 Camada de ligação (MCrAlY)

O revestimento metálico utilizado como *Bond Coat* foi o NiCrAlY, referência 98216 0347 000, produzido pela empresa Saint Gobain. O mesmo é fornecido no formato de cordões flexíveis e possui a composição típica apresentada na Tabela 8.

Tabela 8 - Composição química do cordão flexível de NiCrAlY (%)

Ni	Cr	Al	Y
67	22	10	1

Fonte: análise obtida da ficha técnica do produto.

Segundo a fabricante, este material pode ser utilizado com todos os revestimentos cerâmicos e é ideal para proteger da oxidação o substrato, que pode ser aço carbono, aço inoxidável, ferro fundido, alumínio e superligas. Ademais é recomendada sua aplicação por aspersão térmica de arames, obtendo-se uma camada com 5% de porosidade, densidade de 7,5 g/cm³ e rugosidade Ra variando entre 10 e 12 µm.

3.1.3 Cerâmicas para o revestimento *Top Coat*

No trabalho em questão foram utilizados três materiais cerâmicos diferentes com a finalidade de avaliar seus desempenhos como barreiras térmicas para sistemas de exaustão automotivos. Dentre eles, a zircônia estabilizada com ítria, visto que é o material mais utilizado atualmente para sistemas TBCs empregados em turbinas a gás. A segunda escolha foi a zircônia estabilizada com magnésia, que apesar de possuir propriedades muito próximas à da YSZ, é indicada para aplicações TBCs sujeitas a temperaturas de operação inferiores. Por fim, foi escolhido o óxido de nióbio como uma alternativa às cerâmicas citadas na literatura para fins de barreiras térmicas.

A YSZ foi utilizada na forma de pó ZRO-182, produzido pela empresa Praxair Surface Technologies. Este material constitui-se de uma cerâmica 8YSZ, ou seja, o óxido de zircônio é estabilizado com 7,5% em massa de óxido de ítrio. Como visto na revisão da literatura neste trabalho, esta é a composição mais utilizada nos sistemas TBCs atualmente. Segundo o fabricante, ela é adequada para operações em até 1343 °C e sua composição nominal disponibilizada na ficha técnica do produto é aproximada, visto que é apresentada na forma de uma faixa de composições de cada componente, podendo apresentar outros elementos, para proteger a fórmula do produto. A composição consiste em uma quantidade de ZrO_2 superior a 75%, que é estabilizado com teores entre 5 e 25 de Y_2O_3 .

Já a MSZ foi utilizada na forma de cordão flexível, referência 98211 6147 000, da fabricante Saint Gobain. Segundo a empresa, a composição típica deste material é apresentada na Tabela 9. Como é possível observar, o teor em massa de MgO como estabilizante do ZrO_2 está dentro da faixa típica, entre 15 e 24%, das cerâmicas MSZ utilizadas como TBCs.

Tabela 9 - Composição química do cordão flexível de MSZ (%)

Zr₂O₃	MgO	Al₂O₃
75	21	4

Fonte: análise obtida da ficha técnica do produto.

O fabricante afirma que este material é ideal para aprimorar as propriedades das barreiras térmicas, pois apresenta excelente resistência a choque térmico e ciclos térmicos. Ele é indicado para ser processado por aspersão térmica de arames, de modo a obter uma camada

com as seguintes propriedades: 10 a 15% de porosidade, densidade de 4,3 g/cm³ e rugosidade Ra superior a 10 µm.

O óxido de nióbio, Nb₂O₅, foi utilizado na condição de pó fabricado pela empresa CBMM – Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração. A composição química do pentóxido de nióbio utilizado é mostrada na Tabela 10:

Tabela 10 - Composição química do pó de Nb₂O₅

Elemento	Composição (%)
Nb ₂ O ₅	99,1
Ta	0,0914
K	0,0607
Ti	0,0450
Fe	0,0318
Si	0,0278
Al	0,0192
P	0,0210
Na	0,0014
C	0,0015
S	0,0014

Fonte: análise obtida da ficha técnica do produto.

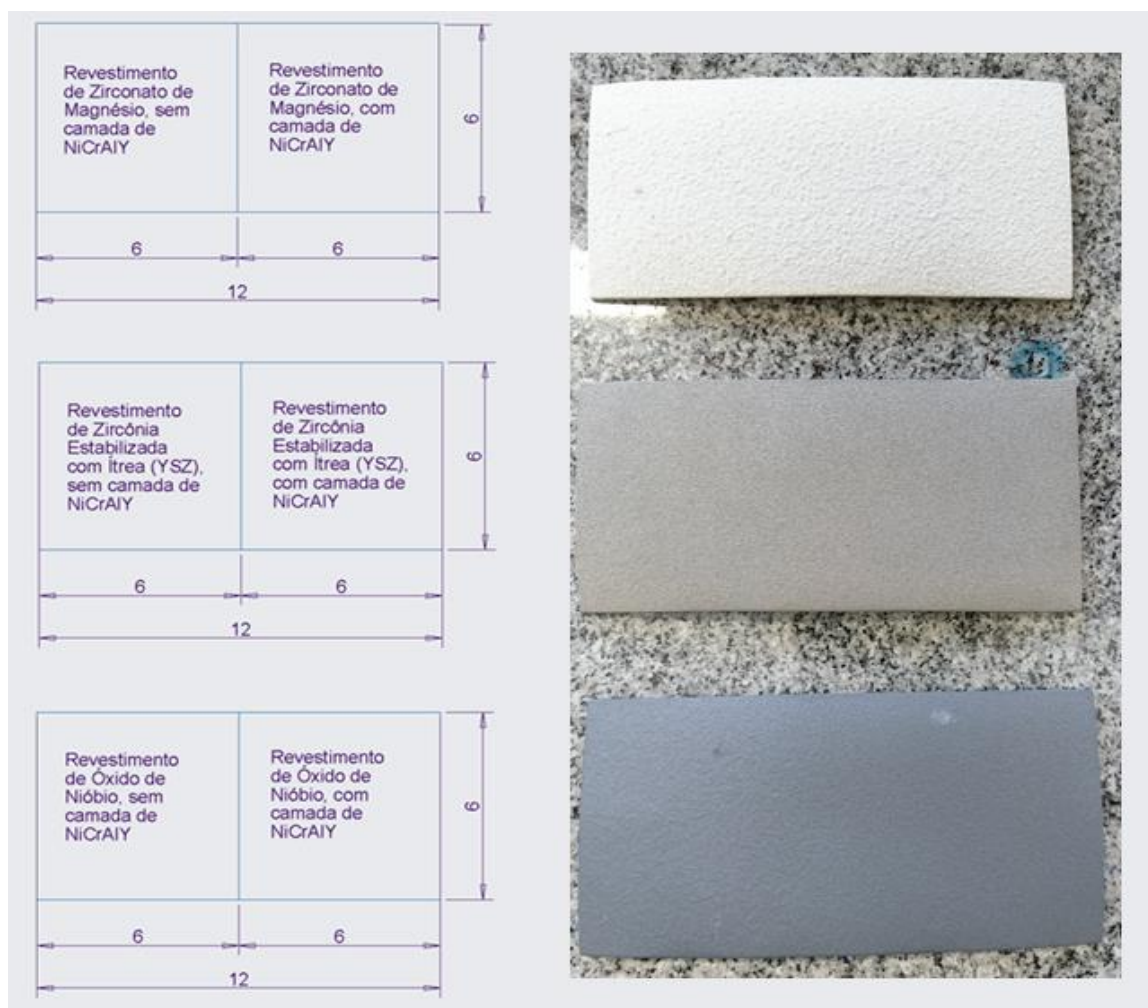
3.1.4 Corpos de prova para os ensaios

Com a finalidade de simular efetivamente o sistema TBC na exaustão do protótipo E17, os corpos de prova (CPs) foram fabricados com um substrato de chapa de aço AISI 409 com 1,5 mm de espessura e as dimensões da face de 6 e 12 cm de largura e comprimento, respectivamente. A Figura 43 apresenta a configuração dos CPs, onde é possível observar que a face de cada um deles é composta por dois quadrados de 6 centímetros de largura para avaliar a influência do NiCrAlY sobre as propriedades térmicas do TBC. Portanto, os CPs foram manufaturados nas seguintes configurações:

- Chapa de inox 6 cm x 12 cm, sendo um revestimento 6 cm x 6cm de zircônia estabilizada com ítria (YSZ) sem camada de NiCrAlY, e outro revestimento 6 cm x 6cm de zircônia estabilizada com ítria (YSZ) com camada de NiCrAlY.

- Chapa de inox 6 cm x 12 cm, sendo um revestimento 6 cm x 6cm de zircônia estabilizada com magnésia (MSZ) sem camada de NiCrAlY, e outro revestimento 6 cm x 6cm de zircônia estabilizada com magnésia (MSZ) com camada de NiCrAlY.
- Chapa de inox 6 cm x 12 cm, sendo um revestimento 6 cm x 6cm de óxido de nióbio, sem camada de NiCrAlY, e outro revestimento 6 cm x 6cm de óxido de nióbio, com camada de NiCrAlY.

Figura 43 - Dimensões e configurações dos CPs (à esquerda) e CPs já manufacturados (à direita)



Fonte: o autor.

3.2 Métodos e equipamentos

Com o objetivo de atestar experimentalmente qual material cerâmico apresenta o melhor desempenho térmico para ser aplicado sobre a superfície do sistema de exaustão do protótipo

E17, foi realizada uma análise prévia dos possíveis métodos que poderiam ser utilizados. Portanto, nesta seção serão avaliados os métodos quantitativos e as dificuldades em utilizá-los na determinação de propriedades térmicas de revestimentos *Top Coat*, até chegar na simplificação dos experimentos por meio do desenvolvimento de uma metodologia semiquantitativa passível de ser utilizada nos materiais em questão.

Como discutido anteriormente na seção 2.5.3, há grande dificuldade para realizar a aferição de propriedades térmicas de revestimentos cerâmicos. O calor específico, a condutividade e a difusividade térmica são as características mais essenciais para avaliar o desempenho térmico de um material empregado como barreira térmica. Elas podem ser relacionadas entre si por meio da equação (15), necessitando para isso ter conhecimento sobre a densidade e calor específico do revestimento em análise.

Como reforçado por Altun et al. (2008), os valores de c e ρ precisam ser cuidadosamente medidos ou retirados da literatura para o cálculo da condutividade térmica. Almeida (2005) também afirma que o calor específico é uma propriedade intrínseca do material enquanto a massa específica e a difusividade térmica dependem tanto do material quanto da microestrutura, de forma que as medidas de ρ e c de filmes finos são difíceis devido às limitações dimensionais. Além disso, a equação (15) é válida para materiais densos, ao passo que as cerâmicas TBCs apresentam uma grande porosidade, influenciando nos valores de massa específica e difusividade. Não só a quantidade, mas o formato e a orientação dos poros em relação ao fluxo de calor interferem diretamente na determinação da condutividade térmica.

O Método Flash é o mais utilizado para determinação de k para materiais cerâmicos em barreiras térmicas, entretanto, é adequado apenas para amostras de camada única. Então, ele acaba por não ser adequado para sistemas TBCs, visto que são multicamadas. Porém, Altun et al. (2008) apresentaram uma maneira de mensurar a condutividade em materiais com mais de uma camada utilizando a equação (16). Nela é possível verificar que a espessura de cada camada é necessária para o cálculo de k , mas sua determinação é relativamente imprecisa devido às camadas de um sistema TBC serem sobrepostas e muito finas, além de apresentarem uma superfície rugosa. Outro ponto a ser considerado neste método é questão da porosidade, visto que porosidades maiores que 1% geram inconsistências no valor medido. A superfície dos revestimentos *Top Coat* é afetada diretamente pelos poros, uma vez que estes interferem na rugosidade da superfície e, por conseguinte, dispersam parte da energia da fonte de laser que incide sobre a amostra durante o ensaio. Portanto, as amostras do método Flash devem apresentar a superfície bastante polida. Dependendo da cerâmica escolhida para o TBC e as

características granulométricas de suas partículas pode não ser possível atingir o nível de polimento adequado para o ensaio por esta metodologia.

Os demais métodos, do Fio Quente e Fotoacústico, não precisam dos valores de espessura para o cálculo da condutividade térmica, contudo, são adequados para temperaturas de ensaio consideravelmente baixas para os padrões encontrados ao longo do regime de trabalho dos TBCs atuais.

Almeida (2005) apresenta uma maneira simplificada em relação aos métodos tradicionais para se obter a condutividade térmica em cerâmicas através de termopares ou microscópio de infravermelho em conjunto com um aquecedor a laser infravermelho. Neste procedimento, o material a ser estudado é colocado entre dois materiais de condutividade térmica conhecida e calor é fornecido pela aplicação do laser perpendicularmente às faces do sistema. Assim, o fluxo de calor é determinado a partir das temperaturas ao longo dos três materiais, e o valor de k calculado. Entretanto, este método também necessita da massa específica e do calor específico dos materiais na forma de filmes finos, o que é difícil devido às suas dimensões limitadas. Ademais, o procedimento é adequado para avaliar a condutividade apenas do revestimento cerâmico, entretanto, quando é preciso verificar o desempenho térmico do sistema TBC como um todo, o mesmo deixa de ser eficaz.

A dificuldade em definir os valores de algumas das propriedades cruciais para o cálculo da condutividade térmica e o fato de existirem muitas discrepâncias entre os valores de k presentes na literatura, mesmo que determinadas por um mesmo método, foram os motivos que levaram à busca, no presente trabalho, por um método semiquantitativo para avaliar o desempenho térmico de diferentes materiais cerâmicos para a camada *Top Coat*.

Antes de iniciar a avaliação experimental, foi realizada uma tentativa de quantificar a condutividade térmica por meio do Método Flash utilizando uma amostra do sistema de exaustão utilizado no protótipo E16. Este espécime consiste em uma chapa de aço AISI 409 revestida com camada cerâmica de MSZ e uma camada de ligação de NiCrAlY. Ao final do experimento, foi observado que não seria possível obter resultados consistentes devido a dois fatores principais:

- O revestimento Top Coat de MSZ é bastante rugoso e poroso, espalhando parte do feixe de laser que incide perpendicularmente à superfície. Logo, uma fração do calor é perdida, não resultando em aquecimento da amostra. A solução para este problema é o polimento da camada cerâmica.

- Mesmo com o polimento não foi possível obter bons resultados devido à elevada quantidade de poros em cerâmicas para TBCs, que não são eliminados e provocam o espalhamento do feixe de laser.

3.2.1 Análise qualitativa da performance térmica de cerâmicas

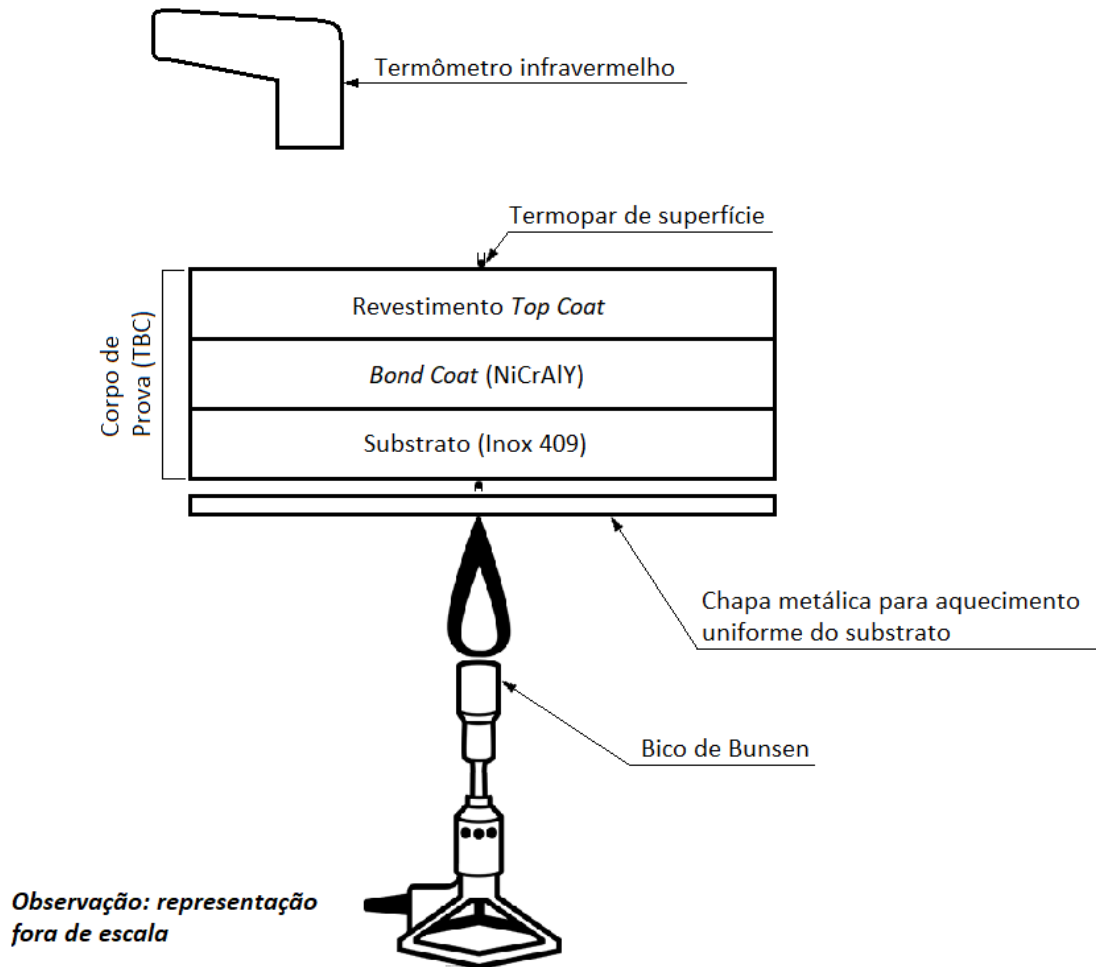
Diante de todas as inconveniências apresentadas, decidiu-se por simplificar os testes desenvolvendo-se um método semiquantitativo para avaliar o desempenho de cada material para revestimento. Vale ressaltar que toda metodologia utilizada neste trabalho foi realizada com grande cuidado para permitir que os resultados obtidos fossem uma boa estimativa da realidade.

A elaboração do método de avaliação de sistemas TBCs confeccionados com materiais cerâmicos distintos foi baseada no aquecimento dos mesmos com o calor proveniente de um bico de Bunsen. Desta maneira, foi possível estimar o desempenho térmico segundo a avaliação da condutividade e emissividade térmicas.

Na Figura 44 é mostrado o aparato empregado para os testes. A chama do bico de Bunsen não foi colocada em contato direto com o substrato do corpo de prova. Uma chapa de aço inoxidável AISI 304 com 0,5 mm de espessura foi utilizada para garantir que ocorra uma distribuição mais uniforme de calor pelo CP durante o processo de aquecimento.

Assim, o CP foi disposto ligeiramente acima da chapa de aço inoxidável e dois termopares de superfície do tipo K foram posicionados um na face inferior do substrato e outro na face superior do revestimento cerâmico. Ambos os sensores de temperatura foram conectados em um multímetro digital Minipa ET-2110 com escala de medida para temperatura. Além disso, também foi empregado um termômetro infravermelho com mira a laser Minipa MT-350 com o objetivo de aferir a emissividade térmica da camada *Top Coat*. Durante os testes também foi utilizada, como demonstrado na figura 45, uma camada de lã de rocha presa a fita alumínio ao redor dos termopares de superfície para resguardar que a temperatura mensurada fosse a do equilíbrio entre as faces do metal do revestimento e o respectivo ambiente. A escolha da lã de rocha se baseou em sua baixíssima condutividade térmica, entre 0,03 a 0,04 W/m*K. Sua natureza fibrosa, que armazena grande quantidade de ar entre cada uma de suas fibras, além de ser um excelente isolante térmico (ŠIROK et al., 2008).

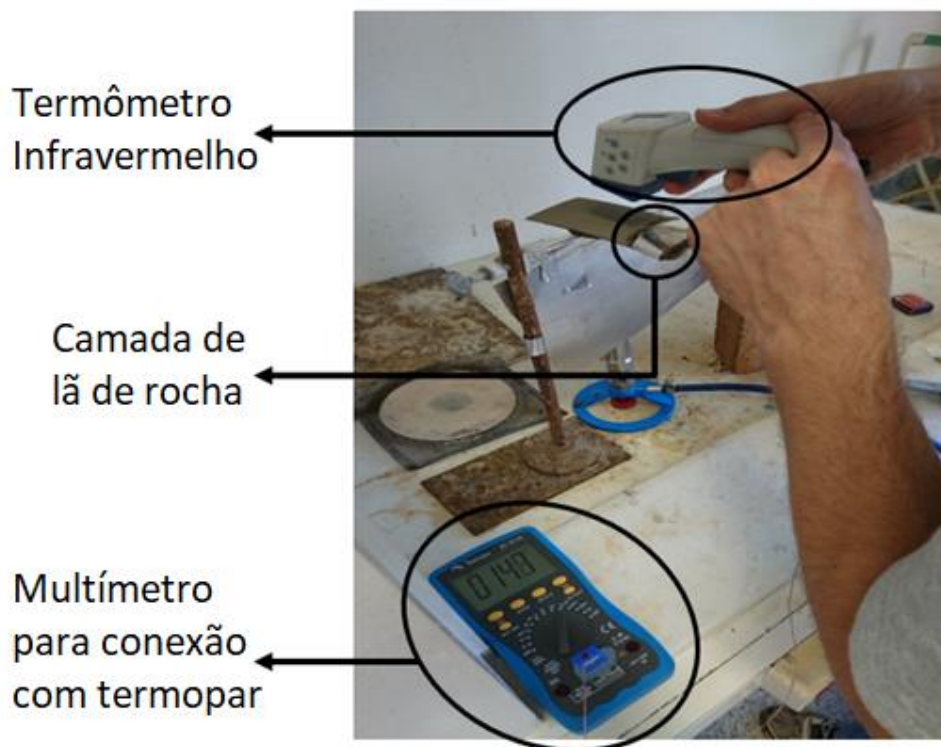
Figura 44 - Representação esquemática do aparato utilizado na avaliação do desempenho térmico de diferentes TBCs



Fonte: o autor.

Com todos os equipamentos montados, como observados na Figura 45, os testes se basearam em aquecimentos sucessivos dos CPs em temperaturas entre 100 e 600 °C. Antes dos experimentos, os CPs foram aquecidos até 600 °C e posteriormente resfriados até a temperatura ambiente por 30 vezes com o propósito de simular os ciclos térmicos aos quais as barreiras térmicas são submetidas durante uso. Este procedimento é importante, uma vez que ele é responsável pela formação de trincas provenientes de tensões térmicas, que são deletérias às propriedades térmicas dos materiais.

Figura 45 - Aparato durante os experimentos com os diferentes sistemas TBCs



Fonte: o autor.

Durante o procedimento de aquecimento, aguardava-se certo tempo para que a temperatura aferida no termopar da superfície do substrato se estabilizasse para que a medida da temperatura na superfície do revestimento cerâmico fosse realizada. O aquecimento era realizado na face do substrato, de modo a simular o calor proveniente dos gases da combustão no interior do duto do sistema de exaustão. Com os dados obtidos registrados pelos sensores térmicos nas duas faces do CP, foi possível determinar a diferença, ou decréscimo, de temperatura entre as faces devido à barreira do revestimento cerâmico, comparando a condutividade térmica efetiva dos diferentes sistemas TBCs. Para a aferição da emissividade térmica dos materiais cerâmicos, diferentes valores de emissividade foram configurados no termômetro infravermelho e o valor de ϵ determinado quando a leitura da temperatura coincidia com a determinada pelo termopar.

3.2.2 Processo de deposição das camadas nos corpos de prova

As deposições dos revestimentos, apresentadas na Figura 46, foram realizadas em parceria com a empresa OPT Brasil situada no município de Santo Antônio de Posse no interior de São Paulo e especializada em fornecer soluções na área da engenharia de superfícies.

Primeiramente, foi realizada a preparação da superfície de cada chapa de aço AISI409 para posterior deposição dos revestimentos selecionados. Para isso, os substratos metálicos foram limpos com produtos alcalinos para remoção de contaminantes oleosos, como resíduos de graxas e óleo. Esta etapa foi realizada com bastante cuidado, pois a má preparação da superfície da chapa metálica compromete a qualidade do revestimento e, por conseguinte, sua durabilidade e desempenho.

Em seguida, a rugosidade da superfície do substrato foi normalizada para promover sua adesão mecânica com o revestimento *Bond Coat*, assim como eliminar qualquer resíduo não removido na operação anterior. Para isso, as chapas de aço inoxidável foram jateadas com abrasivo de óxido de alumínio, empregando uma pistola posicionada à 100 mm da superfície e funcionando com uma pressão de 7 bar. A composição química do abrasivo utilizado é apresentada na Tabela 11:

Tabela 11 - Composição química do abrasivo utilizado para jateamento (% em peso)

Al₂O₃	Na₂O	Fe₂O₃
99,42	0,43	0,03

Fonte: análise obtida da ficha técnica do produto.

Com as superfícies dos CPs preparadas, foi depositada a camada *Bond Coat* e, posteriormente, os diferentes revestimentos *Top Coat* escolhidos. Para a deposição das camadas de NiCrAlY e zircônia estabilizada com magnésia, fornecidos na forma de cordões flexíveis, foi utilizada a pistola de aspersão térmica HVCW modelo Master Jet da marca Saint Gobain, de acordo com os parâmetros definidos pelo fabricante na ficha técnica de cada um dos materiais (Tabela 12).

Tabela 12 - Parâmetros para deposição do NiCrAlY e MSZ por HVCW

Material	Pressão Oxigênio (bar)	Pressão Acetileno (bar)	Pressão Ar comprimido (bar)	Distância (mm)	Velocidade do cordão (cm/min)
NiCrAlY	4,0	1,2	4,0 - 4,5	120 - 140	50
MSZ	4,0	1,2	4,0	120	38 - 45

Fonte: dados obtidos na ficha técnica dos produtos.

Figura 46 - Deposição por meio do processo HVOF (à esquerda) e HVCW (à direita)



Fonte: o autor.

Para a deposição da camada cerâmica de YSZ, utilizando o material na forma de pó, foi empregada a pistola para procedimento HVOF modelo Diamond Jet 2700 da fabricante Sulzer Metco. Os parâmetros aplicados neste processo consistem em uma pressão de 3,9 bar no interior da câmara de combustão da pistola, uma relação oxigênio-combustível de aproximadamente 0,4 e distância de aplicação variando de 100 a 125 mm.

Finalmente, para produção do revestimento de pentóxido de nióbio foi utilizado o mesmo dispositivo empregado no procedimento HVOF para deposição de YSZ. A relação oxigênio-combustível foi mantida a mesma, porém, a pressão no interior da câmara da pistola foi de 4,15 bar e a distância de aplicação de aproximadamente 120 mm. Durante a aplicação das camadas cerâmicas e da camada de ligação de NiCrAlY, a pistola de aspersão foi mantida sempre em um ângulo de 90° com a superfície. A Figura 46 ilustra os processos de aspersão térmica pelas técnicas HVOF e HVCW.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Antes da avaliação do desempenho térmico de cada material, foi realizada uma simulação de ciclos térmicos em cada um dos CPs, com objetivo de verificar como cada cerâmica se comportaria perante o surgimento de tensões térmicas. Estes esforços são, na maioria dos casos, resultantes de diferenças entre os coeficientes de expansão térmica do substrato metálico e do revestimento *Top Coat*, e de gradientes térmicos ao longo da peça. Os coeficientes de expansão térmica de cada material cerâmico e do substrato podem ser observados na Tabela 13. A operação caracterizada pelos aquecimentos e resfriamentos intermitentes promove o desenvolvimento e propagação de trincas críticas na camada cerâmica, as quais prejudicam seu desempenho como isolantes térmicos, principalmente forem perpendicularmente à superfície do substrato.

Tabela 13 - Condutividade e coeficiente de expansão térmica, disponíveis na literatura, de cada material avaliado

Material	Propriedade	
	Coef. expansão térmica 0-1000 °C ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	Condutividade térmica (W/m*K)
Aço AISI 409	10,5~12,5	24,0~28,0
NiCrAlY	12,0~14,0	17,0
MSZ	9,2~10,4	1,0~2,0
YSZ	9,1~11,0	1,0~2,0
Nb ₂ O ₅	5,3~5,9	1,0~2,3

Fonte: adaptado de Almeida, 2005; Baig et al., 2014 e Bäker et al., 2015.

Ao longo do processo de reprodução de ciclos térmicos, aproveitou-se para realizar a aferição da influência da camada *Bond Coat*, formada pela liga metálica do tipo MCrAlY, na redução de temperatura entre a face superior do revestimento cerâmico e a face inferior do substrato. O objetivo nesta etapa foi observar se a camada de ligação possui alguma interferência sobre a condutividade térmica dos sistemas TBCs estudados. Para isto, foi verificado, para todos os materiais cerâmicos, a diminuição de temperatura nas duas regiões dos CPs: naquela com revestimento *Bond Coat* e na outra sem. Ao final destas verificações, o resultado esperado se confirmou e foi possível concluir que a adição de uma camada de NiCrAlY não apresenta influência direta sobre o decréscimo de temperatura. O grande

responsável por este comportamento é a sua condutividade térmica, 17 W/m*K, bastante próxima à encontrada no aço AISI 409. O resultado é uma diminuição da transferência de calor desprezível quando comparada com aquela proporcionada pelos materiais cerâmicos, como observado na Tabela 13.

Então, foi possível atestar que o NiCrAlY, muito utilizado em revestimentos por aspersão térmica, funciona bem no acondicionamento da interface para adesão entre o substrato e a camada cerâmica *Top Coat*. As ligas conhecidas como NiCrAlY são muito utilizadas em processos de revestimento com a função de barreira térmica, pois apresentam elevada resistência à oxidação e à corrosão à quente, além de terem uma resistência mecânica bastante alta (JAIN et al., 2007). Outra grande importância da utilização destas ligas metálicas está no fato de possuírem alto limite de resistência em elevadas temperaturas e expansão térmica compatível com a do substrato. Tais particularidades são capazes de evitar que, durante os ciclos de aquecimento e resfriamento, surjam distorções e incompatibilidades responsáveis por defeitos na interface que levem à inutilização do TBCs.

Com a confirmação de que a camada de NiCrAlY não possui influência significativa sobre a transferência de calor e considerando os benefícios para a interface entre a cerâmica e o metal, foi definida como necessária sua utilização na manufatura da barreira térmica para exaustão. Assim, a metodologia para avaliar o desempenho térmico dos diferentes materiais cerâmicos foi aplicada apenas na região dos CPs que apresentavam a camada *Bond Coat*.

Na Tabela 14 são apresentadas as temperaturas aferidas pelos termopares posicionados na superfície da face superior do revestimento cerâmico e na face inferior do substrato, definidas como temperatura na face com revestimento (T_{CR}) e temperatura na face sem revestimento (T_{SR}), respectivamente. Nela também é possível observar que a temperatura T_{SR} registrada não é exatamente a definida como alvo para as medições, pois não foi possível controlar precisamente o aquecimento pelo bico de Bunsen. Desta forma, os CPs foram aquecidos até uma temperatura pouco acima do valor alvo e, posteriormente, era esperado que a mesma se estabilizasse próximo à meta para que finalmente fosse efetuada a medição.

Com os valores de T_{CR} e T_{SR} foi possível calcular o decréscimo percentual de temperatura ΔT produzido por cada material cerâmico, por meio da equação (18):

$$\Delta T (\%) = \frac{|T_{SR} - T_{CR}|}{T_{SR}} * 100 \quad (18)$$

Os valores dos decréscimos de temperatura calculados para cada material cerâmico estão organizados na Tabela 15.

Tabela 14 - Temperaturas na face com revestimento (T_{CR}) e na face sem revestimento (T_{SR})

Material	YSZ		MSZ		Óxido de Nióbio	
Temperatura alvo face sem revestimento (°C)	T_{SR} (°C)	T_{CR} (°C)	T_{SR} (°C)	T_{CR} (°C)	T_{SR} (°C)	T_{CR} (°C)
100	98	80	103	95	99	92
150	142	117	147	131	146	137
200	205	179	202	185	208	199
250	256	228	251	232	257	244
300	302	270	305	284	297	285
350	354	323	358	334	348	340
400	401	365	398	370	402	390
450	448	412	453	420	449	436
500	503	462	501	466	502	490
550	552	511	549	513	553	540
600	597	556	596	560	596	583

Fonte: o autor.

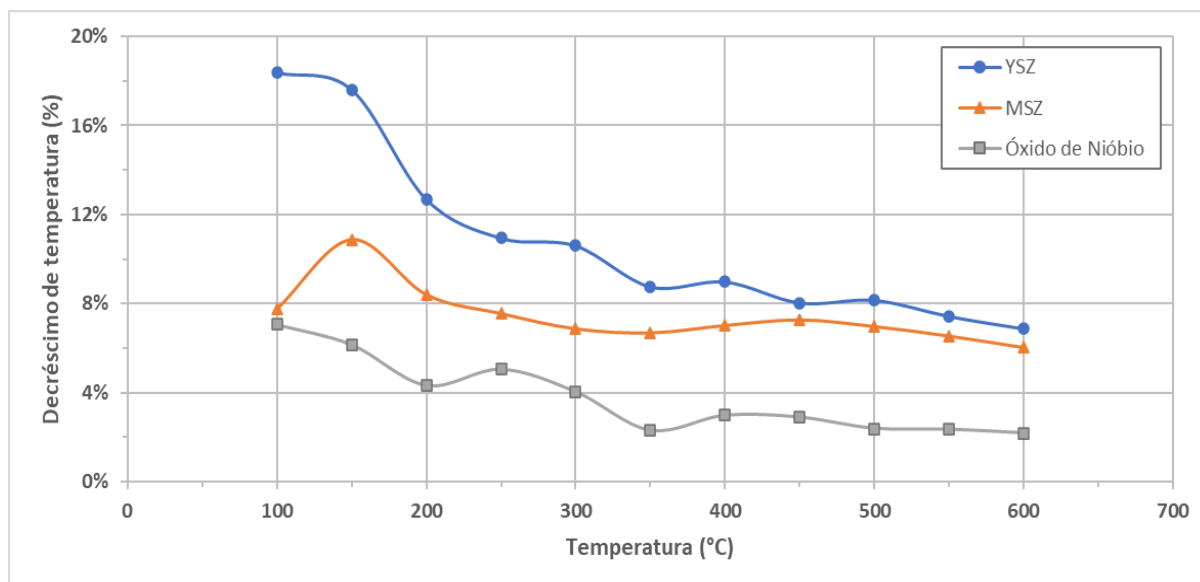
Tabela 15 - Decréscimo de temperatura ΔT promovido por cada material cerâmico

Temperatura alvo face sem revestimento (°C)	ΔT_{YSZ}	ΔT_{MSZ}	ΔT_{Nb2O5}
100	18,37%	7,77%	7,07%
150	17,61%	10,88%	6,16%
200	12,68%	8,42%	4,33%
250	10,94%	7,57%	5,06%
300	10,60%	6,89%	4,04%
350	8,76%	6,70%	2,30%
400	8,98%	7,04%	2,99%
450	8,04%	7,28%	2,90%
500	8,15%	6,99%	2,39%
550	7,43%	6,56%	2,35%
600	6,87%	6,04%	2,18%

Fonte: o autor.

Com esses dados foi traçado o gráfico da Figura 47, no qual é possível observar a redução de temperatura promovida por cada material em diferentes faixas de aquecimento.

Figura 47 - Variação de ΔT em função da temperatura para cada material cerâmico



Fonte: o autor.

Como é possível observar, a YSZ é o material que apresenta o melhor desempenho térmico até a temperatura de 350 °C, uma vez que possibilitou a maior redução de temperatura entre as faces superior do *Top Coat* e inferior do substrato. Contudo, acima de 400 °C seu desempenho diminui e se torna semelhante ao apresentado pela MSZ. Tal comportamento pode ser explicado pela similaridade entre as condutividades térmicas de ambos os materiais, entre 1,0 e 2,0 W/m*K. Dependendo do método de processamento e das características granulométricas, é possível alterar algumas das propriedades do revestimento obtido, como a porosidade, e atingir valores ainda menores de condutividade. Segundo Baig et al., (2014), é possível obter revestimentos de MSZ com condutividade entre 1,0 e 1,5 W/m*K. No presente estudo, tanto a YSZ quanto MSZ foram depositados pelo método de aspersão térmica de alta velocidade e apresentam tamanho de partículas relativamente semelhante, minimizando a possibilidade de produzir revestimentos que apresentem taxa de transferência de calor muito diferente.

Finalmente, o pior resultado foi exibido pelo óxido de nióbio, visto que foi o material que apresentou os menores decréscimos de temperatura. Quando se considera apenas a condutividade térmica, o comportamento exibido pelo Nb₂O₅ durante os testes é bastante distinto do esperado segundo os dados da literatura. Apesar de possuir condutividade térmica

ligeiramente superior dos YSZ e MSZ, entre 1,0 a 2,3 W/m*K, o óxido de nióbio é tido como um material bastante promissor para aplicações como barreiras térmicas, visto que o controle do processo de deposição permite alcançar valores de condutividade próximos a 1,0 W/m*K.

O baixo desempenho do Nb₂O₅ é explicado por seu coeficiente de expansão térmica. Na Tabela 13 é possível verificar que ele é o menor dentre as cerâmicas testadas, além de ser bastante diferente do valor apresentado pelo aço AISI 409. Esta divergência entre a expansão térmica do Nb₂O₅ e do substrato metálico fez com que, durante o processo de aquecimentos e resfriamentos aplicado no início dos testes para ciclos térmicos, surgissem esforços no revestimento e na sua interface com o substrato. Durante o aquecimento o aço se expande muito mais que o óxido de nióbio, enquanto que no resfriamento a contração do aço é muito mais intensa. Tais esforços, conhecidos como tensões térmicas, são responsáveis pela criação e propagação de trincas no revestimento cerâmico, formam microfissuras bastante danosas para o desempenho térmico do revestimento de Nb₂O₅ sobre o aço AISI 409. As microfissuras acabam por permitir que uma maior perda de calor do metal para o ambiente, principalmente quando se desenvolvem paralelamente ao fluxo de calor, ou seja, perpendicularmente à superfície do substrato.

Os valores de emissividade térmica medidos para cada um dos materiais são apresentados na Tabela 15. Esta propriedade está relacionada diretamente com o acabamento. Os revestimentos cerâmicos para barreiras térmicas são opacos e, para o caso dos materiais estudados no presente trabalho, não há possibilidade de poli-los em função da alta porosidade dos mesmos. A porosidade também é responsável pela maior rugosidade superficial, aumentando, conseqüentemente, suas emissividades. Na tabela 16 é possível confirmar estas afirmações, uma vez que a YSZ tem $\varepsilon = 0,95$, enquanto MSZ e Nb₂O₅ têm $\varepsilon = 1,00$.

Tabela 16 - Emissividade térmica aferidos em cada material cerâmico

Material	YSZ	MSZ	Nb₂O₅
Emissividade (ε)	0,95	1,00	1,00

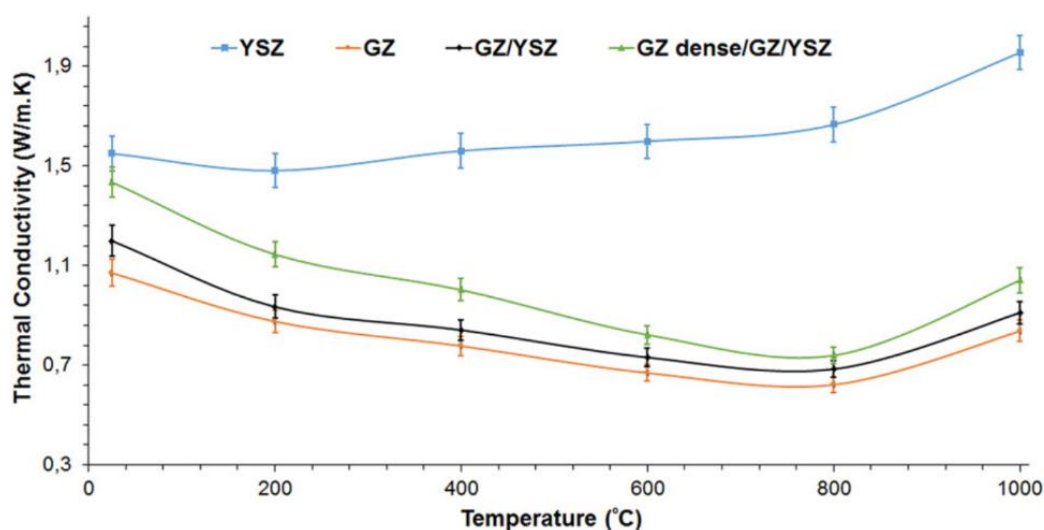
Fonte: o autor.

A YSZ tem melhor acabamento superficial dentre os três materiais, resultando em menor emissividade. Apesar de o óxido de nióbio também ter um bom acabamento, é mais rugoso que a YSZ. Por fim, o MSZ foi o que apresentou o pior acabamento, visto que sua superfície é bastante rugosa em relação à dos demais materiais e, logo, é o que possui maior emissividade térmica.

Com estes resultados e as informações disponíveis na literatura, YSZ e MSZ foram escolhidos para o desenvolvimento do sistema TBC do sistema de exaustão do protótipo E17. O óxido de nióbio não foi selecionado para deposição por apresentar o pior desempenho térmico causado pelas tensões térmicas devidas ao seu baixo coeficiente de expansão térmica em relação ao do aço AISI 409. Os testes resultaram em desempenhos similares entre as zircônias avaliadas, entretanto, o principal motivo de as duas terem sido escolhidas se deve às informações a respeito do desenvolvimento de TBCs constituídos por camadas de diferentes materiais. Ademais, o MSZ tem um custo muito menor que o da YSZ e pode ser utilizado com êxito em aplicações que não exijam temperaturas tão elevadas como às encontradas durante a operação das turbinas a gás.

A produção de sistemas TBCs com camadas *Top Coat* de diferentes cerâmicas é uma saída promissora para obter condutividades térmicas ainda menores e demais propriedades otimizadas, uma vez que cada material supre as deficiências do outro. Existem revestimentos multicamadas, constituídos por duas ou mais camadas de diferentes materiais, e os revestimentos com gradientes funcionais, constituídos por dois materiais cujas composições variam gradualmente ao longo da espessura de cada camada do TBC. Gok e Goller (2019) e Mahade et al. (2015) estudaram TBCs contendo camadas de YSZ e zirconato de gadolínio, GZ. Na Figura 48 é possível verificar que a utilização de um sistema multicamadas de YSZ e GZ permite obter uma condutividade térmica menor que a apresentada por cada um destes materiais separadamente.

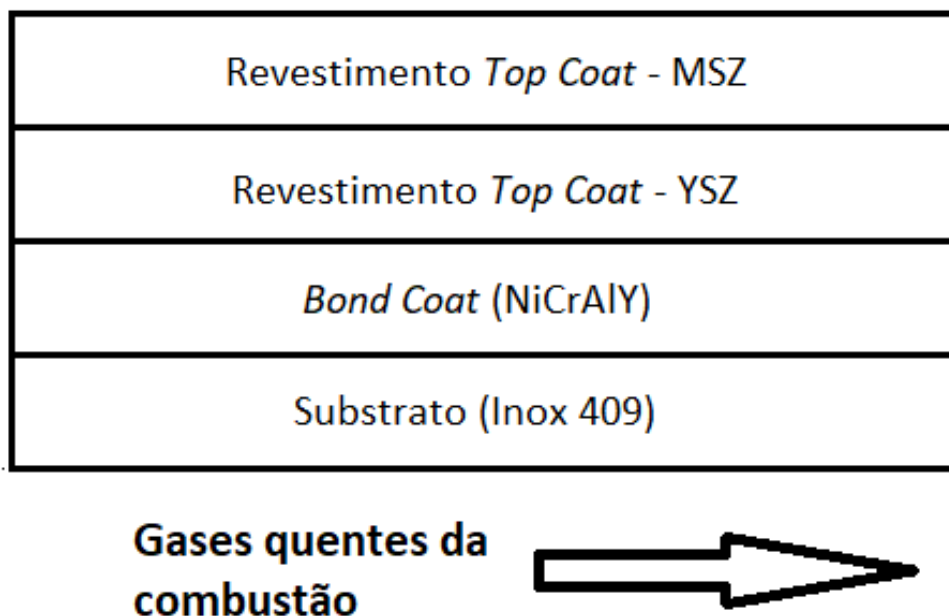
Figura 48 - Condutividade térmica em função da temperatura para diferentes composições de YSZ e GZ



Fonte: adaptado de Mahade et al., 2015.

Assim sendo, o sistema TBC elaborado para utilização no sistema de exaustão do protótipo E17 é mostrado de forma esquemática na Figura 49.

Figura 49 - Representação esquemática das camadas do TBC utilizado no sistema de exaustão do protótipo E17



Fonte: o autor.

Na Figura 49 é possível visualizar que se trata de um TBC multicamadas, no qual foi utilizado uma primeira camada de NiCrAlY para garantir boa adesão entre o substrato de aço AISI 409 e as camadas *Top Coat*. Finalmente, o revestimento cerâmico de YSZ foi o primeiro a ser depositado, seguido do revestimento de MSZ. A escolha por esta sequência se deve ao fato de que o MSZ possui um coeficiente de expansão térmica menor que o da YSZ e ainda menor que o do substrato. Portanto, a configuração adotada permite que haja uma transição mais suave da expansão térmica entre as diferentes camadas, minimizando a formação de tensões resultantes de ciclos térmicos durante o funcionamento do veículo.

Além do mais, a camada de YSZ depositada apresenta variação de sua espessura de acordo com a região do sistema de exaustão. As superfícies do raio externo de um tubo dobrado são as regiões mais críticas, pois o fluido quente da combustão é obrigado a mudar de direção ao atingir estas curvas, e as superfícies do raio externo são mais aquecidas que as do raio interno. Portanto, tais regiões receberam uma camada mais espessa de YSZ, como demonstrado na Figura 50.

Figura 50 - Primeiro revestimento cerâmico de YSZ, onde as regiões destacadas em vermelho são os locais críticos que receberam camada de maior espessura



Fonte: o autor.

Outro local delicado é a face interna da exaustão, que fica posicionada bastante próxima à tampa lateral do motor. Durante o funcionamento, o calor rejeitado pelo sistema de exaustão é responsável por aquecer o óleo do motor, diminuindo o desempenho do mesmo. Ademais, existem sistemas eletrônicos e pneumáticos próximos que podem ser danificados se expostos a temperaturas muito elevadas. Logo, a face interna também recebeu uma camada mais espessa de YSZ. O resultado final do sistema TBC elaborado sobre a superfície do sistema de exaustão é mostrada na Figura 51.

Figura 51 - Segundo revestimento cerâmico de MSZ depositado e sistema TBC finalizado sobre o sistema de exaustão



Fonte: o autor.

5 CONCLUSÃO

Foi realizado um trabalho abrangente sobre revestimentos para barreiras térmicas, uma vez que os assuntos correlatos ao tema não são reunidos na literatura em uma única publicação em português. Também há pouca informação sobre o emprego de tais materiais em aplicações veiculares, como em MCI de ciclo de Otto.

Foi realizada uma extensa revisão da literatura abordando desde o funcionamento dos motores de combustão interna e os desafios que cercam o sistema de exaustão, até a tecnologia dos revestimentos isolantes térmicos. Informações foram organizadas sobre o início do desenvolvimento de TBCs e sua evolução até os dias atuais, características e requisitos de seus constituintes, razões da zircônia parcialmente estabilizada com ítria ser a cerâmica mais utilizada para esta finalidade e materiais com potencial de substituí-la, os diversos métodos de deposição, mecanismos de condutividade térmica em TBCs e métodos experimentais para medi-la e, finalmente, os mecanismos de falhas que devem ser evitados a fim de garantir seu sucesso operacional.

Foi possível verificar o quanto as questões ambientais se tornaram mais preocupantes, impactando diversos setores de geração de energia. Dentre eles, os setores aeroespacial e automotivo se viram obrigados a aumentar a eficiência energética e reduzir as emissões de poluentes de turbinas a gás e motores de combustão interna, respectivamente. Este objetivo é atingido por meio da elevação da temperatura de operação destes sistemas e utilização de sistemas catalíticos. A YSZ é o material cerâmico unânime para as atuais aplicações TBCs, contudo, seu desenvolvimento já atingiu um nível de maturidade considerável e suas propriedades não são suficientes para atender às necessidades dos motores de nova geração. Atualmente, a busca por novos materiais para substituir a YSZ ocorre com foco em diminuir condutividade térmica e aumentar a estabilidade térmica.

Este trabalho também relata um método experimental simples para permitir realizar uma avaliação semiquantitativa do desempenho térmico, e o utiliza para comparar revestimentos TBC à base de YSZ e dois materiais alternativos, MSZ e Nb_2O_5 , com o objetivo de selecionar um revestimento isolante térmico para o sistema de exaustão do protótipo Fórmula SAE E17. Os resultados foram consistentes com os existentes nas literaturas.

Ao final dos experimentos, constatou-se que o óxido de nióbio apresenta capacidade isolante distinto do que era esperado com base em dados da literatura, uma vez que sua condutividade térmica é baixa e comparável com a da YSZ. Esta variação pode ser explicada

pelo pequeno coeficiente de expansão térmica do Nb_2O_5 comparado ao do aço AISI 409, o que resulta no desenvolvimento de pequenas fissuras decorrentes de tensões geradas durante a exposição dos CPs a ciclos térmicos. Apesar de promissor, o Nb_2O_5 foi considerado pouco eficiente para recobrimento sobre a exaustão do protótipo E17.

Por outro lado, as características térmicas da YSZ e MSZ presentes na literatura foram confirmadas. A zircônia estabilizada com magnésia possui uma condutividade térmica muito semelhante à da zircônia estabilizada com ítria. O decréscimo de temperatura da superfície externa do isolante, comparada à temperatura do substrato, foi semelhante para ambos os materiais acima de 400 °C. A YSZ exibiu uma atenuação térmica apenas ligeiramente maior que a MSZ, não justificando desconsiderar o último. Ambas têm boa estabilidade térmica, porém, a expansão térmica da YSZ, mais próxima do aço AISI 409, e o custo mais baixo da MSZ são as principais diferenças entre elas.

A partir destes resultados e de dados da literatura, foi desenvolvido um sistema TBC multicamadas para utilização na exaustão do protótipo E17, com uma camada de YSZ seguida de uma camada de MSZ, a fim de maximizar seu desempenho térmico associando as vantagens de cada um dos materiais.

As informações reunidas neste trabalho servirão de referência para futuras pesquisas em língua portuguesa e como suporte para as futuras gerações da equipe EESC USP Formula SAE, para aprimoramento do projeto de isolamento térmico do sistema de exaustão do protótipo veicular.

5.1 Propostas para trabalhos futuros

Conforme os projetos ganham maturidade, observa-se que as equipes de Fórmula SAE tendem a desenvolver protótipos cada vez mais empacotados, visando reduzir a massa do protótipo e aumentar o desempenho de sua dinâmica veicular. O espaço destinado para armazenar o motor e seus periféricos acaba se tornando crítico. Dentro dele encontra-se a exaustão, que deve cumprir, além dos desafios apresentados neste trabalho, a proteção de componentes sensíveis ao calor, como sensores, atuadores e chicotes elétricos. Assim, sugere-se a continuidade da busca por novos materiais com desempenho térmico tão bom ou melhor que a YSZ, mas com custo reduzido, visto que a questão orçamentária é um problema para as equipes brasileiras. A literatura explorada neste trabalho sugere que óxidos de terras raras são promissores para TBCs, o que deve ser considerado em trabalhos futuros. O óxido de nióbio

pode ser interessante, visto que é um material abundante no Brasil e disponível a um custo mais baixo que o da YSZ.

Outra recomendação é realizar novos experimentos sobre o comportamento do Nb_2O_5 em conjunto com a YSZ ou MSZ no desenvolvimento de melhores TBCs para exaustão veicular. Duas possibilidades são inicialmente propostas para estudo:

- Utilizar sistemas de revestimento multicamadas, de modo que seja empregada uma primeira camada de YSZ ou MSZ e posteriormente a camada de Nb_2O_5 .
- Produzir um sistema de revestimento com gradiente funcional, com camadas sucessivas variando-se gradualmente a proporção de misturas de Nb_2O_5 e YSZ ou MSZ.

Dentre estas opções, a segunda parece ser a mais promissora por permitir uma transição paulatina entre o coeficiente de expansão térmica do aço AISI 409 e o do óxido de nióbio, minimizando o microtrincamento do TBC.

Finalmente, um tema que merece atenção é a validação do método proposto para a comparação do desempenho de recobrimentos isolantes térmicos. Este é um tópico muito importante, que se confirmando auxiliará muito o desenvolvimento de futuros projetos, além de muito valorizado nas demonstrações técnicas dos projetos durante as competições de Formula SAE. Sugere-se ainda utilizar uma câmera térmica para comparar a temperatura na exaustão antes e após a deposição dos sistemas TBCs, a fim de ratificar a seleção dos materiais cerâmicos para essa finalidade.

6 REFERÊNCIAS

ALMEIDA, D. S. **Estudo de revestimentos cerâmicos sobre substrato metálico, obtidos por deposição físico de vapores por feixe elétrons para aplicação como barreira térmica**. Tese de doutorado, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2005.

ALMEIDA, D. S. et al. Thermal barrier coating by electron beam-physical vapor deposition of zirconia co-doped with yttria and niobia. **Journal of Aerospace Technology and Management**, v. 2, n. 2, p. 195–202, 2010.

ALTUN, O.; BOKE, Y. E.; KALEMTAS, A. Problems for determining the thermal conductivity of TBCs by laser-flash method. v. 30, n. 2, p. 115–120, 2008.

ASSIS, J. M. K. DE. **Estudo da estabilização de fases cristalinas de cerâmicas do sistema nióbia-ítria-zircônia**. Tese de doutorado, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2014.

BAIG, M. N. et al. Properties and residual stress distribution of plasma sprayed magnesia stabilized zirconia thermal barrier coatings. **Ceramics International**, v. 40, n. 3, p. 4853–4868, 2014.

BÄKER, M.; FIEDLER, T.; RÖSLER, J. Stress evolution in thermal barrier coatings for rocket engine applications. **Mechanics of Advanced Materials and Modern Processes**, v. 1, n. 5, p. 1–10, 2015.

BEELE, W.; MARIJNISSEN, G.; LIESHOUT, A. VAN. The evolution of thermal barrier coatings — status and upcoming solutions for today ' s key issues. **Surface and Coatings Technology**, v. 121, p. 61–67, 1999.

BROG, J.-P. et al. Polymorphism, what it is and how to identify it: a systematic review. **RSC Advances**, v. 3, n. 38, p. 16905–16931, 2013.

BRUNETTI, F. **Motores de combustão interna - Volume 1**. 1. ed. São Paulo: Editora Edgard Blusher Ltda., 2012.

BRUZIQUESIA, C. G. O. et al. Nióbio: um elemento químico estratégico para o Brasil. **Química Nova**, v. 42, n. 10, p. 1184–1188, 2019.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução**. 8. ed. São Paulo: LTC, 2012.

CAMPOS, M. **Obtenção da zircônia (ZrO₂) estabilizada com ítria (Y₂O₃) via precipitação simultânea**. Tese de mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.

CANON, W. R. Transformation toughened ceramics for structural applications. In:

Treatise on Materials Science and Technology. 1. ed. Nova Jersey: Academic Press Inc., 1989. v. 29.

CAO, X. Q.; VASSEN, R.; STOEVEER, D. Ceramic materials for thermal barrier coatings. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 1, p. 1–10, 2004.

CASE, D. E. **Formula SAE - Competition History 1981 - 1996**. Disponível em: <<https://www.sae.org/content/962509/>>. Acesso em: 25 jun. 2021.

CATON, J. A. The Thermodynamics of Internal Combustion Engines : Examples of Insights. **Inventions**, v. 3, n. 2, 2018.

ÇENGEL, Y. A.; BOLES, M. A. **Thermodynamics: An Engineering Approach**. 8. ed. Nova Iorque: McGraw-Hill Education, 2014.

CHEN, L. B. Yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings - A review. **Surface Review and Letters**, v. 13, n. 5, p. 535–544, 2006.

CHEN, W. R. et al. The growth and influence of thermally grown oxide in a thermal barrier coating. v. 201, p. 1074–1079, 2006.

CHEN, Y. et al. Toughening Mechanism of Thermal Barrier Coatings. **International Journal of Thermophysics**, v. 42, n. 5, p. 69, 2021.

CLARKE, D. R.; LEVI, C. G. Materials Design for the Next Generation Thermal Barrier Coatings. **Annual Review of Materials Research**, v. 33, n. 1, p. 383–417, 2003.

DAROLIA, R. Thermal barrier coatings technology: critical review, progress update, remaining challenges and prospects. **International Materials Reviews**, v. 58, n. 6, p. 315–348, 2013.

DAVIS, J. R. **Handbook of Thermal Spray Technology**. Ohio: ASM International, 2004.

DOLEKER, K. M. et al. Comparison of microstructures and oxidation behaviors of Ytria And magnesia stabilized zirconia thermal barrier coatings (TBC). **Materiali in Tehnologije**, v. 52, n. 350, p. 2–10, 2018.

EESC-USP Formula SAE. **Equipe EESC-USP Formula SAE**, c2021. Equipe. Disponível em: <<https://formula.eesc.usp.br>>. Acesso em: 30 de jun. de 2021.

EVANS, A. G.; CLARKE, D. R.; LEVI, C. G. The influence of oxides on the performance of advanced gas turbines. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 7, p. 1405–1419, 2008.

GODIGANUR, V. S.; NAYAKA, S.; KUMAR, G. N. Thermal barrier coating for diesel engine application - A review. **Materials Today: Proceedings**, v. 45, p. 133–137, 2020.

GOK, M. G.; GOLLER, G. Journal of the European Ceramic Society Production and

characterisation of GZ/CYSZ alternative thermal barrier coatings with multilayered and functionally graded designs. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, n. 7, p. 1755–1764, 2016.

GOK, M. G.; GOLLER, G. State of the Art of Gadolinium Zirconate Based Thermal Barrier Coatings: Design, Processing and Characterization. **Methods for Film Synthesis and Coating Procedures**, p. 1–23, 2019.

GOLOVIN, Y. I. et al. Microstructure and Phase Composition of Yttria Stabilized Zirconia Nanofibers Prepared by High Temperature Calcination of Electrospun Zirconium Acetylacetonate/Yttrium Nitrate/Polyacrylonitrile Fibers. **Fibers**, v. 7, n. 82, p. 8, 2019.

GOWARD, G. W. Progress in coatings for gas turbine airfoils. **Surface and Coatings Technology**, v. 108–109, p. 73–79, out. 1998.

GUO, X.; WANG, Z. Effect of Niobia on the Defect Structure of Yttria-stabilized Zirconia. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, p. 237–240, 1998.

HANNINK, R. H. J.; KELLY, P. M.; MUDDLE, B. C. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, n. 3, p. 461–487, 2000.

IBAMA. **Programa de controle de emissões veiculares (Proconve)**. Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/emissoes/veiculos-automotores/programa-de-controle-de-emissoes-veiculares-proconve>>. Acesso em: 9 jul. 2021.

INOUE, Y.; KIKUCHI, M. Present and future trends of stainless steel for automotive exhaust system. **Nippon Steel Technical Report**, n. 88, p. 62–69, 2003.

SAE INTERNATIONAL. **2019 Formula SAE® Rules v2.1**.

JAIN, P.; RAJ, S. V.; HEMKER, K. . Characterization of NiCrAlY coatings for a high strength, high conductivity GRCop-84 copper alloy. **Acta Materialia**, v. 55, n. 15, p. 5103–5113, 2007.

JONNALAGADDA, K. P. **Thermal Barrier Coatings Failure Mechanisms and Life Prediction**. [s.l.] Linköping University, 2019.

KHAN, A. N. et al. Evaluation of ZrO₂–24MgO ceramic coating by eddy current method. **Computational Materials Science**, v. 44, n. 3, p. 1007–1012, 2009.

KHAN, A. N.; QURESHI, I. N. Microstructural evaluation of ZrO₂ – MgO coatings. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 209, p. 488–496, 2009.

LEVI, C. G. et al. Alumina grown during deposition of thermal barrier coatings on NiCrAlY. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 86, n. 4, p. 676–85, 2003.

LEVI, C. G. Emerging materials and processes for thermal barrier systems. **Current**

Opinion in Solid State and Materials Science, v. 8, n. 1, p. 77–91, 2004.

MA, T. et al. Influence of thermal barrier coating on partially premixed combustion in internal combustion engine. **Fuel**, v. 303, n. June, p. 121259, 2021.

MAHADE, S. et al. Surface & Coatings Technology Thermal conductivity and thermal cyclic fatigue of multilayered $Gd_2Zr_2O_7/YSZ$ thermal barrier coatings processed by suspension plasma spray. **Surface & Coatings Technology**, v. 283, p. 329–336, 2015.

MAHLE. **Curso Mahle Metal Leve de motores de combustão interna**. Mahle Aftermarket, 2019. (Apostila).

MARTINS, J. **Motores de Combustão Interna**. 2. ed. Porto: Pubblindústria, Produção de Comunicação Ltda., 2006.

MITTERHUBER, L.; KRAKER, E.; DEFREGGER, S. Structure Function Analysis of Temperature-Dependent Thermal Properties of Nm-Thin Nb_2O_5 . **Energies**, v. 12, n. 610, p. 1–14, 2019.

MORAES, M. C. C. D. S. E. B. **Microestrutura e propriedades mecânicas de compósitos alumina-zircônia para próteses dentárias**. Tese de doutorado, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2004.

MORAN, M. J.; SHAPIRO, H. N. **Fundamentals of Engineering Thermodynamics**. 5. ed. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2006.

MOREIRA, J. R. S. **Aula 22 - propriedades da radiação térmica**. 22 mar. PME 3361 – Processos De Transferência De Calor E Massa. Notas de Aula, 2016.

MUMM, D. R. et al. Mechanisms controlling the performance and durability of thermal barrier coatings. **Key Engineering Materials**, v. 197, p. 199–230, 2001.

NETZSCH. **Princípio do método LFA**. Disponível em: <<https://www.netzsch-thermal-analysis.com/br/landing-pages/principio-do-metodo-lfa/>>. Acesso em: 4 set. 2021.

NICHOLLS, J. R. et al. Methods to reduce the thermal conductivity of EB-PVD TBCs. **Surface and Coatings Technology**, v. 151–152, p. 383–391, 2002.

NOVO, M. M. M. et al. Fundamentos básicos de emissividade e sua correlação com os materiais refratários, conservação de energia e sustentabilidade. **Cerâmica**, v. 60, n. 353, p. 22–33, 2014.

OLIVEIRA, J. P.; DUARTE, J. F. Revestimentos cerâmicos utilizados como barreira térmica. **Cerâmica**, v. 59, n. 349, p. 186–191, mar. 2013.

OSORIO, J. D. et al. Phase transformations in air plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings. **DYNA**, v. 81, n. 185, p. 13–18, 2014.

PAREDES, R. S. C., Aspersão Térmica. **Texto Guia**. (Curso de Especialização em Engenharia de Materiais Metálicos) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

PARKER, W. J. et al. Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity. **Journal of Applied Physics**, v. 32, p. 1679–1684, 1961.

PASSOS, R. **Sistemas de escape: coletores, dutos e emissões – Parte 1**. Disponível em: <<https://flatout.com.br/sistemas-de-escape-coletores-dutos-e-emissoes-parte-1/>>. Acesso em: 9 jul. 2021.

PAWLOWSKI, L. **The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings**. 2. ed. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2008.

PICONI, C.; MACCAURO, G. Zirconia as a ceramic biomaterial. **Biomaterials**, v. 20, p. 1–25, 1999.

RAJENDRAN, R. Gas turbine coatings - An overview. **Engineering Failure Analysis**, v. 26, p. 355–369, 2012.

RANI, R. A.; AUSTIN, M. W.; KALANTAR-ZADEH, K. Thin Films and Nanostructures of Niobium Pentoxide: Fundamental methods and applications. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. October, p. 15683–15703, 2014.

RAZAVI, R. S.; HAJIZADEH-OGHAZ, M.; KHAJELAKZAY, M. Optimizing sol–gel synthesis of magnesia-stabilized zirconia (MSZ) nanoparticles using Taguchi robust design for thermal barrier coatings (TBCs) applications. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 73, n. 1, p. 227–241, 2015.

ROCHA, R. G. **Estudo de um método para projectar sistemas de escape de um motor de combustão interna a 4 tempos**. Tese de mestrado, Universidade do Porto, Porto, 2011.

SAE. **History of Formula SAE...** Disponível em: <<https://www.fsaeonline.com/page.aspx?pageid=c4c5195a-60c0-46aa-acbf-2958ef545b72>>. Acesso em: 29 jun. 2021.

SANTOS, É. M. B. DOS. **Desenvolvimento e caracterização de cerâmicas biocompatíveis a base de zircônia e ítria visando aplicações em próteses**. Tese de mestrado, Universidade de São Paulo, Lorena, 2008.

SANTOS, W. N. DOS. O método de fio quente: técnica em paralelo e técnica de superfície (The hot wire method: the hot wire parallel technique). **Cerâmica**, v. 48, n. 306, p. 86–91, 2002.

SCHULZ, U. et al. Some recent trends in research and technology of advanced thermal barrier coatings. **Aerospace Science and Technology**, v. 7, n. 1, p. 73–80, 2003.

SCOTT, H. G. Phase relationships in the zirconia-yttria system. **Journal of Materials Science**, v. 10, p. 1527–1535, 1975.

SERRA, E. C. et al. Oxidação do aço inoxidável abnt 5601 - grau 409 em altas temperaturas em atmosfera de argônio. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, v. 15, n. 1, p. 2–7, 2018.

SILVA, C. A. **Técnicas de produção e caracterização de cerâmicas de zircônia estabilizada com ítria para aplicação como eletrólito em células a combustível de óxido sólido**. Tese de mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

SIMBA, B. G. **Recuperação da fase tetragonal em cerâmicas dentárias à base de $ZrO_2(Y_2O_3)$ submetidas à transformação martensítica precoce**. Tese de mestrado Universidade de São Paulo, Lorena, 2011.

ŠIROK, B.; BLAGOJEVIĆ, B.; BULLEN, P. **Mineral wool: Production and Properties**. 1. ed. Sawston: Woodhead Publishing, 2008.

SMITH, D. K.; NEWKIRK, W. The crystal structure of baddeleyite (monoclinic ZrO_2) and its relation to the polymorphism of ZrO_2 . **Acta Crystallographica**, v. 18, n. 6, p. 983–991, 1965.

ŚNIEŹEK, E. et al. Structural properties of $MgO-ZrO_2$ ceramics obtained by conventional sintering , arc melting and field assisted sintering technique. **Materials and Design**, v. 99, p. 412–420, 2016.

SOYLEMEZ, B. et al. Advanced Materials and Devices Fracture toughness enhancement of yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystalline ceramics through magnesia-partially stabilized zirconia addition. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v. 5, n. 4, p. 527–534, 2020.

SRINIVAS, P. et al. Design and Analysis of an Automobile Exhaust Muffler. **Industrial and Systems Engineering**, v. 1, n. 1, p. 11–15, 2016.

STAINER, D.; HOTZA, D.; SANTA, U. F. DE. Blindagens cerâmicas para aplicações balísticas : uma revisão (Ceramic armors for ballistic applications: a review). **Cerâmica**, v. 60, p. 323–331, 2014.

STEVENS, R. **Zirconia and zirconia ceramics**. 113 de Mag ed. Twickenham: Magnesium Elektron Ltd., 1986.

TAJANE, A. et al. Design and Testing of Automobile Exhaust System. **International Journal of Research in Engineering and Technology**, v. 03, n. 11, p. 164–168, 2014.

TAYLOR, R. E.; WANG, X.; XU, X. Thermophysical properties of thermal barrier

coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 120–121, p. 89–95, 1999.

TEUFER, G. The crystal structure of tetragonal ZrO_2 . **Acta Crystallographica**, v. 15, n. 11, p. 1187–1187, 1962.

VIVALDINI, D. O. et al. Revisão: Fundamentos e materiais para o projeto da microestrutura de isolantes térmicos refratários de alto desempenho. **Cerâmica**, v. 60, n. 354, p. 297–309, 2014.

WRIGHT, P. K.; EVANS, A. G. Mechanisms governing the performance of thermal barrier coatings. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 4, n. 3, p. 255–265, 1999.

YOSHIMURA, H. N. et al. Zircônia parcialmente estabilizada de baixo custo produzida por meio de mistura de pós com aditivos do sistema $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3\text{-CaO}$. **Cerâmica**, v. 53, n. 326, p. 116–132, 2007.

YOSHIMURA, M. Phase stability of zirconia. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 67, n. 12, p. 1950–1955, 1988.

ZHANG, Y. et al. Materials Science & Engineering A Toughening effect of Yb_2O_3 stabilized ZrO_2 doped in $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramic for thermal barrier coatings. **Materials Science & Engineering A**, v. 648, p. 385–391, 2015.