

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**  
**MESTRADO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**KAREN JULIANA VANAT**

**INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE PRÉ-AQUECIMENTO SOBRE A  
MORFOLOGIA E CICLOS TÉRMICOS DE REVESTIMENTOS YSZ**

**DISSERTAÇÃO**

**PONTA GROSSA**

**2015**

**KAREN JULIANA VANAT**

**INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE PRÉ-AQUECIMENTO SOBRE A  
MORFOLOGIA E CICLOS TÉRMICOS DE REVESTIMENTOS YSZ**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Área de Concentração: Fabricação Mecânica e Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Anderson Geraldo Marena Pukasiewicz

**PONTA GROSSA**

**2015**

Ficha catalográfica elaborada pelo Departamento de Biblioteca  
da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Ponta Grossa  
n.44/15

V217 Vanat, Karen Juliana

Influência da temperatura de pré-aquecimento sobre a morfologia e ciclos  
térmicos de revestimentos YSZ / Karen Juliana Vanat. -- Ponta Grossa, 2015.  
109 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Anderson Geraldo Marena Pukasiewicz

Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Programa de Pós-  
Graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Tecnológica Federal do  
Paraná. Ponta Grossa, 2015.

1. Revestimentos - processos. 2. Aspersão térmica. 3. Oxidação. I.  
Pukasiewicz, Anderson Geraldo Marena. II. Universidade Tecnológica Federal  
do Paraná. III. Título.

CDD 620.1



**Universidade Tecnológica Federal do Paraná**  
**Campus Ponta Grossa**  
Diretoria de Pesquisa e Pós-Graduação  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM**  
**ENGENHARIA MECÂNICA**



**FOLHA DE APROVAÇÃO**

Título de Dissertação Nº 01/2015

**INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE PRÉ-AQUECIMENTO SOBRE A MORFOLOGIA E CICLOS TÉRMICOS DE REVESTIMENTOS YSZ**

por

**KAREN JULIANA VANAT**

Esta dissertação foi apresentada às **14:00 horas** do dia **03 de setembro de 2015** como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica/Câmpus Ponta Grossa, área de concentração Fabricação Mecânica e Materiais, linha de pesquisa Processos de Fabricação e Materiais. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora, composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

**Prof. Dr. Anderson Geraldo Marena**  
**Pukasiewicz**  
UTFPR/Orientador

**Prof. Dr. Luciano Augusto Lourenço**  
UTFPR/Membro Titular

**Prof. Dr. Ramón Sigifredo Cortés Paredes**  
UFPR/Membro Titular

Visto do Coordenador:

**Prof. Dr. Jhon Jairo Ramirez Behainne**  
(UTFPR)  
Coordenador do PPGEM

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus, por guiar meus passos e dar forças para conseguir alcançar meus objetivos.

Aos meus pais, Antonio e Nájlá, pelo apoio, carinho e compreensão durante toda minha vida, e às minhas irmãs pelo incentivo, estando sempre ao meu lado.

Ao meu Professor, orientador e amigo, Anderson Pukasiewicz, pelos ensinamentos, paciência e orientação no desenvolvimento do mestrado.

Ao amigo André Capra e ao Instituto Lactec, pela oportunidade de trabalho, suporte financeiro e disponibilização de equipamentos para os ensaios e, aos demais amigos do Lactec e em especial ao Gustavo Sucharski e à Irene de Araújo, pelo auxílio com as amostras.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Câmpus Ponta Grossa, pelo auxílio com os equipamentos para ensaios e análises, e aos amigos do Laboratório de Materiais Henrique, Murilo Lamana, Dara, Kauan, Matheus, Luciana, Wellington, Célio e João Paulo, que me ajudaram, apoiaram e participaram de alguma forma desse trabalho, ao Técnico do Laboratório Eriel Sabino pela ajuda com as análises e ao "Teacher" Gabriel pela ajuda com o inglês.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – PPGEM, pela oportunidade de realização desse curso, e ao Coordenador do programa Professor Jhon Jairo Ramirez Behainne, pelo apoio e orientação.

Aos amigos e Professores que contribuíram ou participaram de alguma forma durante essa importante etapa da minha vida. Muito obrigada.

*“A mente que se abre a uma nova ideia  
jamais voltará ao seu tamanho original”.*

*(Albert Einstein)*

## RESUMO

VANAT, Karen J. **Influência da Temperatura de Pré-aquecimento sobre a Morfologia e Ciclos Térmicos de Revestimentos YSZ**. 2015. 110 p. Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2015.

Revestimentos resistentes à elevadas temperaturas, como os revestimentos do tipo barreira térmica (TBC), são compostos por uma camada cerâmica superior (*Top Coat*) sobre um revestimento de ligação metálico (*Bond Coat*), e são normalmente aplicados por aspersão térmica para a proteção de componentes de turbinas. Para que o revestimento aplicado a estes componentes seja eficiente, é preciso analisar os fatores influentes sobre o desempenho dos revestimentos, como por exemplo, a temperatura de pré-aquecimento do substrato. O objetivo geral deste trabalho foi estudar a influência da temperatura de pré-aquecimento do substrato sobre a morfologia e comportamento de revestimentos cerâmicos de zircônia estabilizada com ítria (YSZ), submetidos a ciclos térmicos de aquecimento seguido de resfriamento forçado. A aplicação do revestimento cerâmico foi realizada pelo processo de aspersão térmica a plasma ao ar (APS), sobre substrato de uma liga de Ni previamente revestido, por um *Bond Coat* constituído de uma superliga de níquel aspergida termicamente pelo processo de chama de alta velocidade (HVOF). Analisou-se a influência da temperatura de pré-aquecimento do substrato (*Bond Coat*) sobre a porosidade, morfologia, microdureza, bem como a aderência e tenacidade à fratura da interface do revestimento *Top Coat* antes e após os ensaios de ciclos térmicos de oxidação. Observou-se que o aumento da temperatura de pré-aquecimento promoveu uma diminuição da porosidade do revestimento, bem como um aumento da aderência e uma maior microdureza do revestimento. A maior temperatura de pré-aquecimento promoveu também um aumento da tenacidade à fratura na interface metal/cerâmica. Observou-se que a oxidação cíclica promoveu a sinterização do revestimento *Top Coat* e alterações na microestrutura do revestimento *Bond Coat*, resultando na diminuição da porosidade e conseqüente aumento da tenacidade à fratura da interface *Top Coat/Bond Coat*. Este efeito foi mais pronunciado para as amostras de menor temperatura de pré-aquecimento do substrato.

**Palavras-chave:** Revestimentos de Barreira Térmica. Temperatura de Pré-aquecimento. Oxidação Cíclica.

## ABSTRACT

VANAT, Karen J. **Influence of Pre-heating Temperature on the Morphology and Thermal Cycles of YSZ coatings.** 2015. 110 p. Master's Dissertation of the Post-Graduate Program in Mechanical Engineering - Federal Technological University of Paraná. Ponta Grossa, 2015.

High temperature resistant coatings, such as thermal barrier coatings (TBC), are composed of a ceramic layer (*Top Coat*) deposited on a metallic layer *Bond Coat*, these coatings are normally applied by thermal spray techniques to protect these components. In order to improve the coating properties, it is necessary to analyze the influence of the different processing parameters on the performance of the coatings, for example, the preheating temperature of the substrate. The general objective of this research was to study the influence of preheating temperature of the substrate on the morphology and behavior of yttria stabilized zirconia (YSZ) ceramic coatings, submitted to thermal cycles. The ceramic coating deposition was carried out by air plasma thermal spraying process (APS) on a Ni substrate.alloy pre-coated with a *Bond Coat* constituted of a Ni superalloy thermally sprayed by high velocity oxy-fuel process (HVOF). Preheating temperature influence was analyzed on the YSZ porosity, as well as the coating morphology, microhardness, tensile adhesion resistance and interface fracture toughness of the *Top Coat*, before and after thermal cycling oxidation tests. It was observed that increasing the preheating temperature decreases the YSZ porosity, improving the coating adhesion and microhardness increase. This pre heating temperature increase promoted a greater fracture toughness on the YSZ/Bond Coat interface. The cyclic oxidation reduced the porosity of the *Top Coat* and promoted some metallurgical changes on the *Bond Coat*, resulting in the fracture toughness increase in the *Top Coat/Bond Coat* interface. This effect was more pronounced on samples with minor substrate preheating temperature.

**Keywords:** Thermal Barrier Coating. Pre-heating Temperature. Cyclic Oxidation.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Imagem em corte de uma turbina a gás com seus principais componentes. ....	17
Figura 2 – Exemplo de palhetas de turbinas, a) Estatoras ( <i>nozzles</i> ) e b) Rotoras ( <i>blades</i> ). ....	18
Figura 3 – Esquema das camadas que constituem o revestimento TBC. ....	19
Figura 4 – Microestrutura do TBC, (a) depositado por APS, (b) depositado por EBPVD. ....	23
Figura 5 – Representação da estrutura cristalina das três fases da zircônia. ....	25
Figura 6 – Modelo sugerido na literatura para a formação de um revestimento aspergido. ....	27
Figura 7 – Vista em corte da pistola de aspersão térmica HVOF. ....	28
Figura 8 – Vista em corte da pistola de aspersão térmica APS. ....	29
Figura 9 – Resumo dos parâmetros mais influentes sobre o processo de deposição e as respectivas propriedades influenciadas do revestimento cerâmico. ....	31
Figura 10 – Formação das lamelas, a) sem pré-aquecimento e b) com pré-aquecimento do substrato a 300°C, c) com pré-aquecimento do substrato a 450°C. ....	32
Figura 11 – Forno utilizado em oxidação cíclica pela Praxair Surface Technology. .	33
Figura 12 – Etapas da metodologia realizadas para atingir o objetivo do trabalho. ...	35
Figura 13 – Exemplo da deposição do revestimento <i>Bond Coat</i> . ....	38
Figura 14 – Pré-aquecimento do revestimento <i>Bond Coat</i> com uso de maçarico. ....	38
Figura 15 – Exemplo da deposição do revestimento <i>Top Coat</i> . ....	39
Figura 16 – Estabelecimento do limiar de fases cerâmica e de poros na microestrutura do revestimento cerâmico, com ampliação de 500x. ....	40
Figura 17 – Equipamento de ensaio de tração a ser utilizado nos ensaios de aderência. ....	41
Figura 18 – Técnica de microdureza Vickers (HV). ....	42
Figura 19 – Exemplo da indentação com formação de trincas. ....	43
Figura 20 – Forno de oxidação cíclica. ....	44
Figura 21 – Exemplo das amostras depositadas por HVOF (à esquerda) e APS (à direita). ....	45
Figura 22 – Identificação de poros e óxidos, a) análise visual e b) com limiar de fases. ....	46
Figura 23 – Micrografias do revestimento cerâmico com as respectivas temperaturas de pré-aquecimento: a,b) 25°C; c,d) 100°C; e,f) 200°C; g,h) 320°C; i,j) 400°C. ....	48
Figura 24 – Análise da formação de trincas de imagens obtidas por MEV; a) 25°C; b) 320°C. ....	49
Figura 25 – Exemplo das amostras rompidas após ensaio de aderência. ....	50
Figura 26 – Amostras durante a etapa de resfriamento entre um ciclo e outro de oxidação. ....	55

Figura 27 – Morfologia do revestimento <i>Top Coat</i> com temperatura de pré-aquecimento de 25°C e ciclos térmicos correspondentes. ....	56
Figura 28 – Morfologia do revestimento <i>Bond Coat</i> com temperatura de pré-aquecimento de 25°C e ciclos térmicos correspondentes: a) 0 ciclos; b) 30 ciclos. .	56
Figura 29 – Morfologia do revestimento <i>Top Coat</i> com temperatura de pré-aquecimento de 100°C e ciclos térmicos correspondentes. ....	57
Figura 30 – Morfologia do revestimento <i>Top Coat</i> com temperatura de pré-aquecimento de 320°C e ciclos térmicos correspondentes. ....	58
Figura 31 – Visualização de trincas no revestimento <i>Top Coat</i> , com temperatura de pré-aquecimento de 25°C e ciclos térmicos correspondentes: a,b) 0 ciclos; c,d) 30 ciclos. ....	59
Figura 32 – Visualização de trincas no revestimento <i>Top Coat</i> , com temperatura de pré-aquecimento de 320°C e ciclos térmicos correspondentes: a,b) 0 ciclos; c,d) 30 ciclos. ....	60
Figura 33 – Microestrutura com o revestimento <i>Top Coat</i> deslocado. ....	61
Figura 34 – Exemplo da medição da espessura da camada de óxido, TGO. ....	64
Figura 35 – Análise da composição química na interface e formação de óxidos na TGO. ....	65
Figura 36 – Micrografia da análise da TGO e seus respectivos ciclos. ....	66
Figura 37 – Exemplo de medição da trinca (30 ciclos de ensaio – 320°C). ....	69
Figura 38 – Indentações na interface do revestimento com temperatura de pré-aquecimento de 25°C, com os respectivos ciclos térmicos. ....	70
Figura 39 – Indentações na interface do revestimento com temperatura de pré-aquecimento de 100°C, com os respectivos ciclos térmicos. ....	71
Figura 40 – Indentações na interface do revestimento com temperatura de pré-aquecimento de 320°C, com os respectivos ciclos térmicos. ....	72

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Evolução dos revestimentos aplicados a componentes de turbinas. ....	19
Gráfico 2 – Espessura da camada TGO em função do tempo e temperatura. ....	22
Gráfico 3 – Diagrama de fases da zircônia com adição de ítria (AYGUN, 2008). ....	26
Gráfico 4 – Relação entre as temperaturas de pré-aquecimento e a porosidade do <i>Top Coat</i> . ....	49
Gráfico 5 – Aderência do revestimento em relação a temperatura de pré-aquecimento. ....	51
Gráfico 6 – Microdureza do revestimento em relação a temperatura de pré-aquecimento. ....	53
Gráfico 7 – Resultados da tenacidade à fratura em relação a temperatura de pré-aquecimento. ....	54
Gráfico 8 – Variação da porosidade com número de ciclos de oxidação. ....	62
Gráfico 9 – Relação do crescimento da TGO em relação ao número de ciclos. ....	63
Gráfico 10 – Relação da Tenacidade à fratura com o número de ciclos de oxidação. ....	67

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais ligas utilizadas como <i>Bond Coat</i> e suas composições em peso (%). .....	21
Tabela 2 – Principais processos de aspersão térmica. ....	27
Tabela 3 – Ligas para <i>Bond Coat</i> , <i>Top Coat</i> e substrato, utilizadas para formar o TBC. ....	35
Tabela 4 – Parâmetros de deposição do revestimento <i>Bond Coat</i> da liga MCrAlY por HVOF. ....	36
Tabela 5 – Parâmetros de deposição do revestimento <i>Top Coat</i> YSZ depositado por APS. ....	36
Tabela 6 – Temperaturas de pré-aquecimento para a deposição do revestimento <i>Top Coat</i> . ....	37
Tabela 7 – Módulos de elasticidade utilizados (HILLERY <i>et al.</i> , 1988). ....	44
Tabela 8 – Porcentagem de poros e óxidos medidos no revestimento <i>Bond Coat</i> . ..	45
Tabela 9 – Tempo de ensaio até ocorrer o deslocamento do <i>Top Coat</i> . ....	61

## LISTA DE SIGLAS

APS	<i>Air Plasma Spray</i> (Aspersão de Plasma a Ar)
BSE	<i>Backscattering Electron</i> (Elétrons Retroespalhados)
C	Estrutura/Fase Cúbica
CFC	Cúbica de Face Centrada
CMC	<i>Ceramic Matrix Composites</i> (Compósitos de matriz cerâmica)
EBPVD	<i>Electron Beam Physical Vapor Deposition</i> (Deposição Física de Vapor por Feixe de Elétrons)
EDS	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Energia Dispersiva)
HVOF	<i>High Velocity Oxi-Fuel</i> (Alta Velocidade de Oxigênio e Combustível)
HV	<i>Vickers Hardness</i> (Dureza Vickers)
LASER	<i>Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation</i> (Amplificação de Luz por Emissão Estimulada de Radiação)
LPPS	<i>Low Pressure Plasma Spray</i> (Aspersão a Plasma de Baixa Pressão)
M	Estrutura/Fase Monoclínica
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MO	Microscópio Ótico
NASA	<i>National Aeronautics and Space Administration</i> (Administração Nacional da Aeronáutica e do Espaço)
PVD	<i>Physical Vapor Deposition</i> (Deposição Física de Vapor)
R <sub>a</sub>	Rugosidade Aritmética ou Rugosidade Média
R <sub>y</sub>	Rugosidade Máxima
T	Estrutura/Fase Tetragonal Transformável
T'	Estrutura/Fase Tetragonal Metaestável Não-Transformável
TBC	<i>Thermal Barrier Coatings</i> (Revestimentos de Barreira Térmica)
TGO	<i>Thermally Grown Oxide</i> (Camada de Óxido Crescida Termicamente)
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
VPS	<i>Vacuum Plasma Spray</i> (Aspersão a Plasma em Vácuo)
YSZ	<i>Yttria Stabilized Zirconia</i> (Zircônia Estabilizada com Ítria)

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>14</b>
1.1 PROBLEMA .....	15
1.2 JUSTIFICATIVA .....	15
1.3 OBJETIVOS .....	15
1.3.1 Objetivo Geral.....	15
1.3.2 Objetivos Específicos.....	15
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>17</b>
2.1 TURBINAS A GÁS.....	17
2.2 REVESTIMENTOS DE BARREIRA TÉRMICA .....	18
2.2.1 Substrato de Componentes Submetidos à Elevadas Temperaturas.....	20
2.2.2 Revestimento <i>Bond Coat</i> .....	20
2.2.3 Revestimento <i>Top Coat</i> .....	23
2.3 REVESTIMENTO CERÂMICO YSZ.....	24
2.4 ASPERSÃO TÉRMICA.....	27
2.4.1 Aspersão Térmica por HVOF ( <i>High Velocity Oxy-Fuel</i> ).....	28
2.4.2 Aspersão Térmica por APS ( <i>Air Plasma Spray</i> ) .....	29
2.5 INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO NAS PROPRIEDADES DE REVESTIMENTOS ASPERGIDOS .....	30
2.6 ENSAIO DE OXIDAÇÃO CÍCLICA DE REVESTIMENTOS TBC EM FORNO ..	32
<b>3 METODOLOGIA</b> .....	<b>35</b>
3.1 DEPOSIÇÃO POR HVOF E APS COM PRÉ-AQUECIMENTO.....	36
3.1.1 Seleção dos Parâmetros de Deposição .....	36
3.1.2 Preparação da Superfície do Substrato .....	37
3.1.3 Deposição dos Revestimentos .....	37
3.2 ANÁLISE DA MORFOLOGIA E POROSIDADE DO REVESTIMENTO .....	39
3.2.1 Preparação Metalográfica .....	39
3.2.2 Análise da Morfologia e Medição da Porosidade.....	40
3.3 ENSAIO DE ADERÊNCIA .....	41
3.4 ENSAIO DE MICRODUREZA VICKERS .....	42
3.5 ANÁLISE DA TENACIDADE À FRATURA.....	42
3.6 ENSAIO DE OXIDAÇÃO CÍCLICA EM FORNO .....	44
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>45</b>
4.1 ANÁLISE DA MICROESTRUTURA E POROSIDADE DO <i>BOND COAT</i> .....	45
4.2 ANÁLISE DA MORFOLOGIA E POROSIDADE DO <i>TOP COAT</i> .....	46
4.3 ANÁLISE DA ADERÊNCIA .....	50
4.4 ANÁLISE DA MICRODUREZA VICKERS .....	53
4.5 ANÁLISE DA TENACIDADE À FRATURA.....	54
4.6 ANÁLISE DA OXIDAÇÃO CÍCLICA.....	55
4.6.1 Análise da Morfologia do Revestimento com a Oxidação Cíclica .....	55

4.6.2 Análise da Formação de Trincas com a Oxidação Cíclica .....	58
4.6.3 Análise da Porosidade após a Oxidação Cíclica .....	61
4.6.4 Análise da Camada TGO.....	63
4.6.5 Análise da Tenacidade à Fratura com Ensaios de Oxidação Cíclica .....	67
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>74</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>75</b>
<b>ANEXO A .....</b>	<b>93</b>
<b>ANEXO B .....</b>	<b>103</b>

## 1 INTRODUÇÃO

As turbinas a gás produzem uma elevada quantidade de energia. Entre os diferentes componentes mecânicos existentes nessas turbinas, as palhetas rotoras (*blades*) e estatoras (*nozzles/vanes*) são de extrema importância para a operação destes equipamentos. Estes componentes sofrem desgaste devido ao ambiente oxidante, corrosivo e também devido à elevada temperatura de combustão do gás utilizado como fluido motriz. Este desgaste causa uma diminuição da vida útil destes componentes, sendo necessário realizar sua recuperação ou substituição em manutenções regulares (GIAMPAOLO, 2006; BOYCE, 2006).

Uma das formas de minimizar os efeitos das elevadas temperaturas é aplicar revestimentos com a função de proteção destes componentes. Estes revestimentos são chamados revestimentos de barreira térmica, onde contém uma camada cerâmica, chamada de *Top Coat* e outra camada de revestimento metálico chamado de *Bond Coat*. A cerâmica deve possuir propriedades como baixa condutividade térmica, elevado ponto de fusão e menor diferença de coeficiente de dilatação térmica com o substrato. Atualmente, a cerâmica Zircônia Estabilizada com Ítria (*Yttria Stabilized Zirconia - YSZ*) é utilizada como revestimento cerâmico para componentes submetidos a elevadas temperaturas, por possuir baixa condutividade térmica, comparada a outros revestimentos cerâmicos, boa estabilidade de fase e menor diferença de dilatação térmica em relação aos metais (HASS, 2001; ZHU, MILLER, 1999; ZHU *et al.*, 2000).

Os revestimentos resistentes à elevadas temperaturas, podem ser aplicados utilizando diferentes técnicas de deposição, como por exemplo Deposição Física de Vapor por Feixe de Elétrons (*Physical Vapor Deposition by Electron Beam – EBPVD*), Aspersão Térmica por Chama de Alta Velocidade (*High Velocity Oxi-Fuel – HVOF*) e Aspersão Térmica por Plasma ao Ar (*Air Plasma Spray – APS*) (PINT *et al.*, 1998; WANG, EVANS, 1999).

Para que o revestimento aplicado aos componentes da turbina seja eficiente, é importante estudar as variáveis do processo de deposição que influenciam principalmente a morfologia do revestimento e a sua resistência aos gradientes térmicos, como por exemplo a temperatura de pré-aquecimento (SAMPATH *et al.*, 2004; FUKUMOTO, HUANG, 1999).



## 1.1 PROBLEMA

Como a temperatura de pré-aquecimento do substrato afeta a morfologia e o comportamento sob ciclos térmicos de revestimentos YSZ, aspergidos termicamente por Plasma ao Ar?

## 1.2 JUSTIFICATIVA

Um dos fatores mais influentes sobre a morfologia e o comportamento desses revestimentos YSZ é a temperatura de pré-aquecimento do substrato durante a deposição de revestimentos por aspersão térmica. Para verificar a relevância desta influência, os revestimentos devem ser depositados com diferentes temperaturas de pré-aquecimento e submetidos a diferentes condições de ciclagem térmica, a fim de simular o efeito desta variação de temperatura sobre a morfologia e propriedades do revestimento cerâmico.

## 1.3 OBJETIVOS

### 1.3.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é estudar a influência da temperatura de pré-aquecimento do substrato sobre a morfologia e comportamento sob ciclos térmicos de revestimentos cerâmicos YSZ depositados por aspersão APS.

### 1.3.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a influência da temperatura de pré-aquecimento do substrato sobre a morfologia e porosidade dos revestimentos, antes e após os ensaios de oxidação cíclica;
- Analisar a influência do pré-aquecimento do substrato sobre a aderência na interface substrato/cerâmica do revestimento;

- Verificar a influência do pré-aquecimento do substrato sobre a tenacidade à fratura da interface dos revestimentos *Top Coat/Bond Coat* obtidos, antes e após os ensaios de ciclagem térmica.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 TURBINAS A GÁS

As turbinas a gás têm como função gerar energia elétrica a partir do escoamento de um grande volume de gases de elevada energia. Esses gases escoam internamente através da turbina, que transforma a energia cinética dos gases quentes, resultantes da combustão, em potência no eixo através de sua rotação (GIAMPAOLO, 2006; BOYCE, 2006). Um exemplo de turbina a gás é apresentado na Figura 1.

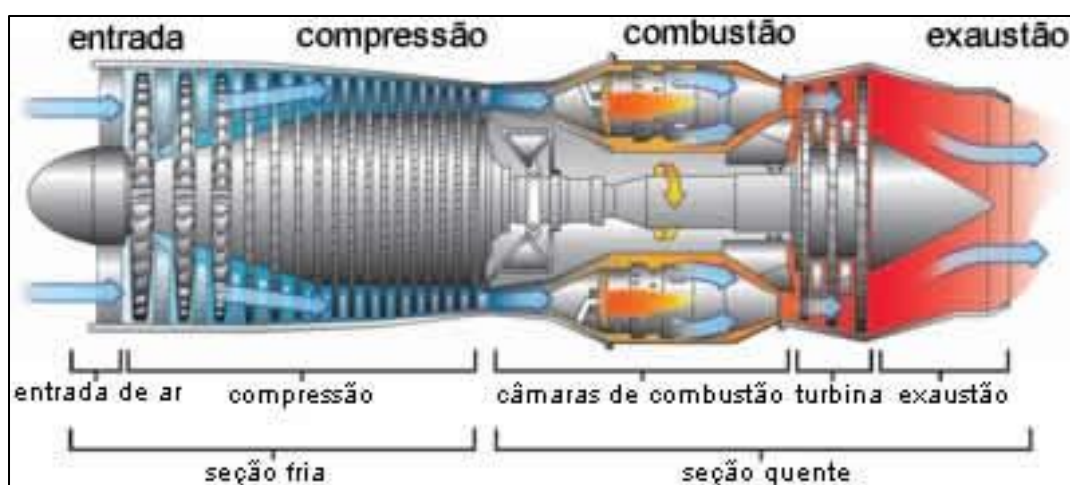
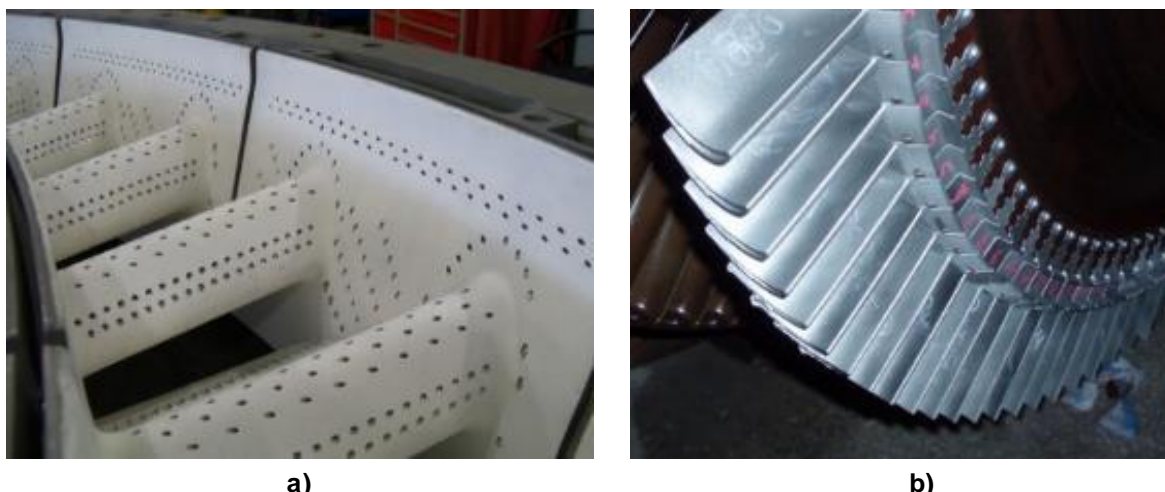


Figura 1 – Imagem em corte de uma turbina a gás com seus principais componentes.  
Fonte: Adaptado de *AirPlane Flying Handbook* (2004).

O primeiro estágio dos estatores da turbina está localizado na descarga da câmara de combustão, como indicado na Figura 1. Os estatores fazem com que os gases, da seção quente da turbina, sejam acelerados e direcionados no ângulo correto para o rotor da turbina (SIMS *et al.*, 1987).

As palhetas estatoras da turbina (Figura 2 - a) têm formato aerodinâmico, fazendo com que a passagem do ar entre elas forme um duto convergente. Elas estão posicionadas na estrutura da turbina de modo a possibilitar a expansão térmica (ROLLS-ROYCE, 1986). As palhetas do rotor da turbina (Figura 2 - b) convertem a energia cinética dos gases quentes gerados na combustão, que saem das palhetas estatoras, em energia de rotação do eixo, que será utilizada para girar o compressor e os dispositivos ligados à turbina (SIMS *et al.*, 1987).



a) b)  
**Figura 2 – Exemplo de palhetas de turbinas, a) Estatoras (*nozzles*) e b) Rotoras (*blades*).**  
 Fonte: a) Gas turbine journal (2015) e b) Xenergy (2015).

As palhetas das turbinas estão sujeitas à elevadas temperaturas e força centrífuga dos gases quentes gerados na combustão, os quais contêm fuligem, hidrocarbonetos não-queimados, monóxido de carbono, entre outros, gerando uma atmosfera corrosiva e oxidante (GIAMPAOLO, 2006), desgastando os componentes mecânicos da turbina e diminuindo sua eficiência. Os gases quentes e materiais particulados gerados na combustão provocam danos nos componentes.

Uma forma de retardar processo de desgaste à elevadas temperaturas, é a aplicação de revestimentos de barreira térmica, que são mais resistentes à elevadas temperaturas e apresentam baixa condutividade térmica, reduzindo a temperatura do componente, prolongando sua vida útil e aumentando a eficiência da turbina.

## 2.2 REVESTIMENTOS DE BARREIRA TÉRMICA

O uso de revestimentos de barreira térmica (TBC - *Thermal Barrier Coatings*) em determinadas partes de uma turbina a gás se deve à necessidade de protegê-las das condições agressivas de trabalho citadas anteriormente, que comprometem sua integridade estrutural podendo torna-las incapaz de desempenhar suas funções adequadamente pelo tempo inicialmente projetado (BOYCE, 2006; MILLER, 1997; EVANS *et al.*, 2001; PADTURE *et al.*, 2002; FAN *et al.*, 2012).

O Gráfico 1 exibe a evolução da temperatura de trabalho de turbinas, onde o desenvolvimento dos revestimentos permitiu a proteção dos componentes contra temperaturas mais elevadas, com sistemas de resfriamento e novos materiais como os TBC's utilizados atualmente e futuras aplicações com compósitos de matriz cerâmica (*Ceramic Matrix Composites – CMC*).

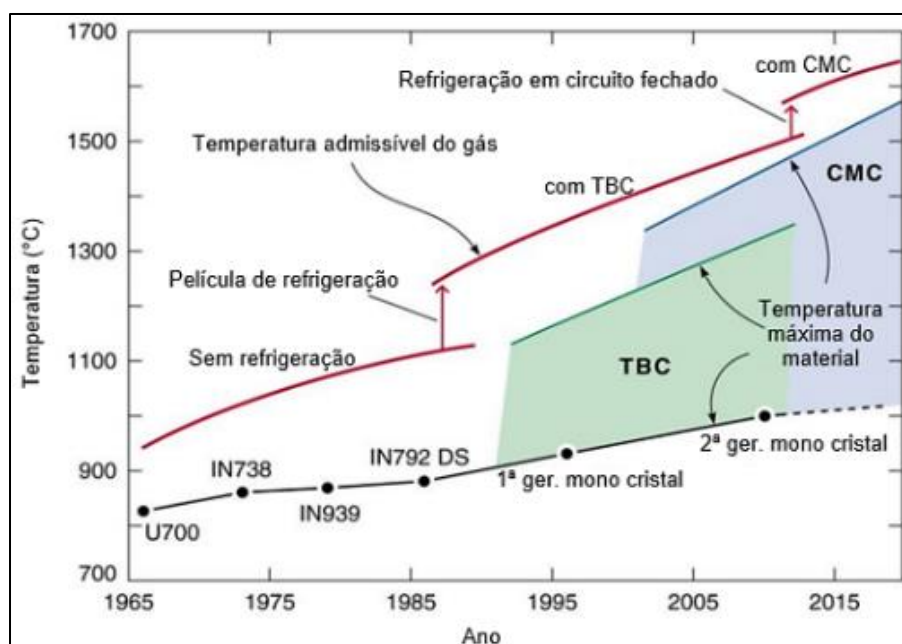


Gráfico 1 – Evolução dos revestimentos aplicados a componentes de turbinas.  
Fonte: Adaptado de Wadley Research Group (2014).

Os revestimentos TBC, são constituídos por uma camada superior (*Top Coat*) de cerâmica, uma camada metálica de ligação (*Bond Coat*) e um substrato de superliga à base de níquel (CLARKE, 2003; PADTURE *et al.*, 2002). A Figura 3 representa essas camadas e suas respectivas funções.

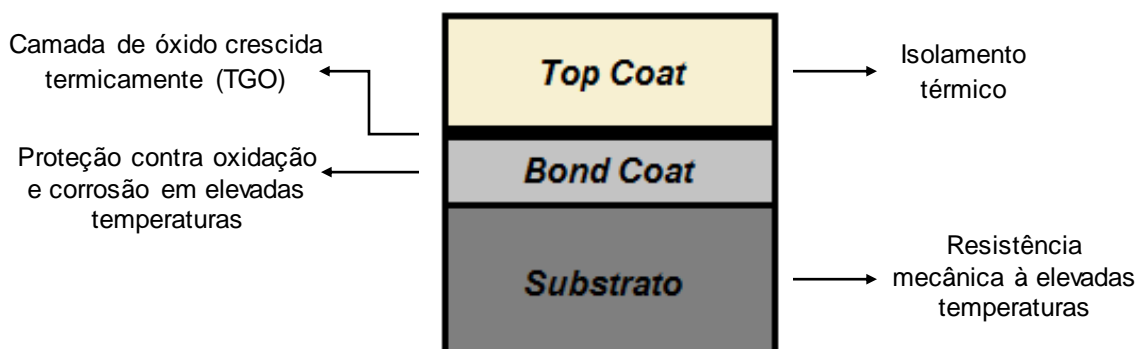


Figura 3 – Esquema das camadas que constituem o revestimento TBC.  
Fonte: Adaptado de Schulz *et al.* (2003).

### 2.2.1 Substrato de Componentes Submetidos à Elevadas Temperaturas

O substrato de componentes submetidos à elevadas temperaturas, onde são depositados os revestimentos TBC é composto basicamente de superligas de níquel. As superligas à base de níquel são utilizadas para aplicações em materiais sujeitos à elevadas temperaturas (BETTERIDGE, SHAW, 1987; SIMS *et al.*, 1987; HILLERY, 1996). Alguns exemplos de superligas disponíveis comercialmente são: Inconel, Hastelloy, Waspaloy, Incoloy, René, Haynes, entre outras.

A microestrutura típica de uma superliga de níquel é cúbica de face centrada (CFC) e consiste de fases de austenita (gama –  $\gamma$ ), precipitados ricos em alumínio (Al), titânio (Ti) e tântalo (Ta). Concentrações de elementos como cobalto (Co), cromo (Cr) e molibdênio (Mo) também podem formar-se, e carbonetos ou boretos quando houver concentrações de carbono (C) e boro (B) (SIMS, STOLOFF, HAGEL, 1987).

### 2.2.2 Revestimento *Bond Coat*

Os revestimentos cerâmicos são incapazes de impedir a entrada de oxigênio, devido ao rápido transporte de íons de óxido, ocorrendo assim a possibilidade de oxidação do substrato subjacente e a fragmentação da cerâmica durante a operação, devido à perda da aderência com o substrato. Para atenuar esta possibilidade, é utilizado o revestimento *Bond Coat*, depositado sobre o substrato da superliga de Ni ou Co, antes da deposição de cerâmica (PINT *et al.*, 1998; WANG, EVANS, 1999).

Em turbinas a gás industriais, são utilizados revestimentos de ligas do tipo MCrAlY (cromo, alumínio e ítrio, onde M pode ser um balanço níquel (Ni), ferro (Fe), cobalto (Co) ou sua combinação) como *Bond Coat* em revestimentos TBC (RICKERBY, MATTHEWS, 1991).

Segundo Scrivani *et al.* (2003) as ligas MCrAlY são utilizadas como revestimentos com a finalidade de aumentar a resistência à oxidação. Diferentes tecnologias de deposição como, aspersão térmica por HVOF, plasma em vácuo (*Vacuum Plasma Spray – VPS*) e aspersão a plasma de baixa pressão (*Low Pressure Plasma Spray – LPPS*) são utilizadas para a deposição das ligas MCrAlY.

O *Bond Coat*, além de elevar a resistência contra corrosão e oxidação, tem como objetivo assegurar a aderência do revestimento cerâmico e aliviar as tensões provenientes da incompatibilidade do coeficiente de dilatação na interface metal/cerâmica (ESKNER, 2004; HASS, 2001; ZHU, MILLER, 1999; ZHU *et al.*, 2000). A Tabela 1 apresenta algumas das ligas mais utilizadas como *Bond Coat*, e suas respectivas composições químicas.

**Tabela 1 – Principais ligas utilizadas como *Bond Coat* e suas composições em peso (%).**

	Ni	Co	Cr	Al	Y	Ti	Si	Hf	Outros
<b>NiCrAlY</b>	Bal		25	6	0,4				
<b>NiCrAlY</b>	Bal		22	10	1,0				
<b>NiCrAlY</b>	Bal		31	11	0,6				
<b>NiCrAlY</b>	Bal		35	6	0,5				
<b>CoNiCrAlY</b>	32	Bal	21	8	0,5				
<b>CoCrAlY</b>	-	Bal	25	14	0,5				
<b>NiCoCrAlTaY</b>	Bal	23	20	8.5	0,6				4 Ta
<b>NiCoCrAlYSi</b>	Bal	0-40	12.5-20	2-8	0-0,25	0-10	2-10		0-4 Nb 0-4 Mo 0-20 Fe 0-5 Mn
<b>NiCrAlTi</b>	Bal		30-40	1-10		1-5			
<b>NiCoCrAlHf</b>	Bal	0-40	10-45	6-25				0-10	

Fonte: REED (2006).

Durante a operação, o oxigênio proveniente dos gases quentes da turbina penetra na camada cerâmica e entra em contato com o revestimento *Bond Coat*. O alumínio presente no revestimento vai gradativamente difundindo para a interface metal/cerâmica e oxidando-a, gerando uma fina camada de óxido ( $Al_2O_3$ ), a TGO (*Thermally Grown Oxide* - Camada de Óxido Crescida Termicamente). Este mecanismo possibilita a interação entre o revestimento cerâmico e o metal da interface (MCrAlY), uma vez que ocorre uma ligação entre compostos químicos de mesma natureza química, que são o óxido de zircônio e o óxido de alumínio (LEVI *et al.*, 2003; RUUD *et al.*, 2001; MUMM, 2001).

A influência do teor de ítrio (Y) na liga MCrAlY já foi muito estudada, pois este elemento age diretamente sobre a adesão da TGO ao *Bond Coat*. O Y é adicionado em baixas concentrações para promover esta adesão da camada TGO (STÖVER, FUNKE, 1999). O crescimento da TGO ocorre na interface metal/cerâmica, é heterogêneo e depende das fases presentes na liga MCrAlY (STÖVER, FUNKE, 1999).

A TGO também pode ser produzida por outras técnicas, como por exemplo a oxidação do alumínio da superfície da camada *Bond Coat* em câmara de vácuo, antes da deposição da camada cerâmica (MOVCHAN, MARINSKI, 1998), porém esta técnica tem maior relevância para o processo EBPVD, pois este processo necessita da formação da TGO para a deposição da cerâmica (TRACTON, 2007; PAWLOWSKI, 2008). No processo APS, a TGO se forma após exposição do revestimento ao calor durante a operação.

Indiferente às técnicas de obtenção da TGO, a falha do TBC pode ocorrer quando a TGO atinge espessuras da ordem de 5 a 6  $\mu\text{m}$  (LAU *et al.*, 2003; TOSCANO *et al.*, 2006), pois durante o crescimento da TGO, há geração de tensões residuais compressivas muito elevadas, e quando a espessura ultrapassa estes valores, as tensões não acomodadas provocam a falha do sistema (EVANS *et al.*, 2001; SINGHEISER *et al.*, 2001). O Gráfico 2 apresenta o crescimento da TGO, através da espessura em função do tempo e da temperatura.

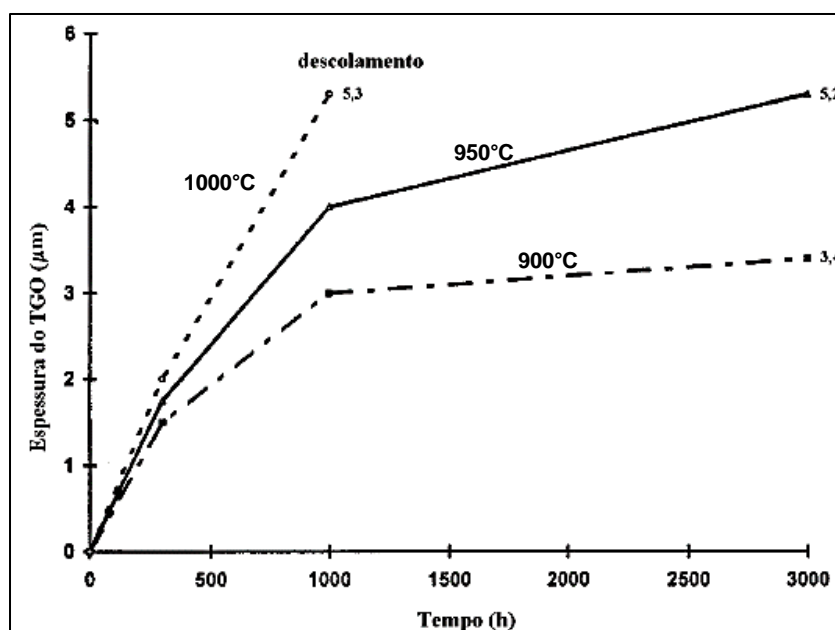


Gráfico 2 – Espessura da camada TGO em função do tempo e temperatura.  
Fonte: Adaptado de Czech *et al.* (1999).

No Gráfico 2, para temperaturas de trabalho na média de 1000°C, a espessura da TGO o limite de descolamento três vezes mais rápido do que com temperaturas de 950 e 900°C, indicando que temperaturas mais elevadas aceleram o crescimento da TGO.



### 2.2.3 Revestimento *Top Coat*

O principal objetivo do revestimento *Top Coat* é fornecer o isolamento térmico do componente revestido. Este revestimento deve apresentar baixa condutividade térmica, elevado ponto de fusão e alto coeficiente de dilatação térmica, devendo ser semelhante ao valor de dilatação do *Bond Coat* e do substrato (PINT *et al.*, 1998; WANG, EVANS, 1999).

A baixa condutividade térmica da camada *Top Coat* lhe permite proteger o substrato do gás à elevada temperatura de combustão na turbina, aumentando a durabilidade dos componentes mecânicos e prolongando a sua vida útil (CLARKE *et al.* 2012; LIMARGA, *et al.* 2010; SAMPATH *et al.*, 2012).

Existem diferentes processos de deposição do *Top Coat*, onde cada processo produz uma microestrutura para o revestimento TBC. O processo APS produz uma microestrutura de formato lamelar, enquanto que o processo por EBPVD gera uma microestrutura de formato colunar. A Figura 4 apresenta uma comparação da microestrutura do revestimento TBC depositado por APS (a) (HERMAN *et al.*, 2000) e EBPVD (b) (SCHULZ *et al.*, 2003).

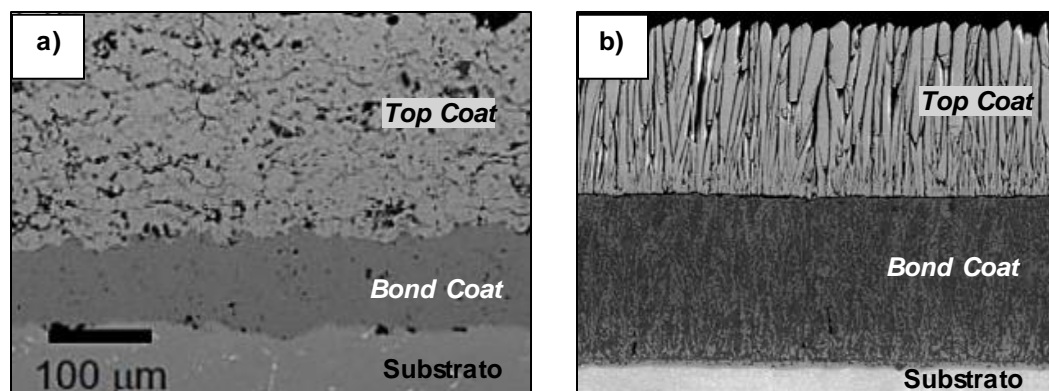


Figura 4 – Microestrutura do TBC, (a) depositado por APS, (b) depositado por EBPVD. Fonte: Adaptado de a) Wadley Research Group (2014) e b) Mercer *et al.* (2007).

A microestrutura do revestimento produzido por APS, em comparação ao obtido por EBPVD, possui menor condutividade térmica e maior resistência ao desgaste por abrasão, devido ao tipo de formação do revestimento em lamelas e menor densidade (TUCKER, 2010).

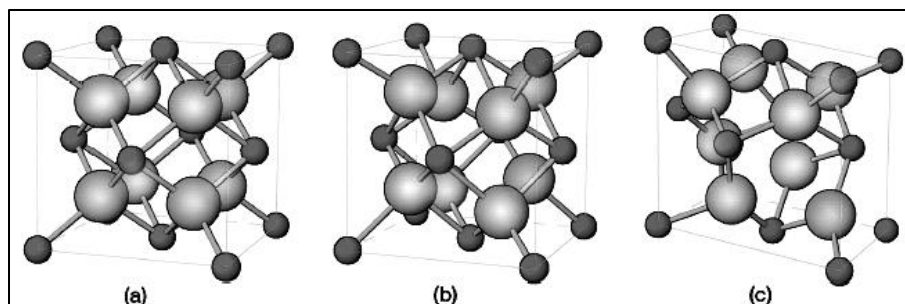
As diferenças nas microestruturas dos revestimentos produzidos utilizando os dois métodos, promovem diferentes efeitos na condutividade térmica e aderência, entre outros, quando os materiais são submetidos a elevadas temperaturas (SAMPATH *et al.*, 2012).

Nos revestimentos TBC modernos, o material cerâmico utilizado como *Top Coat* não é fabricado a partir de dióxido de zircônio puro ( $ZrO_2$  – zircônia). Em vez disso, eles contêm ítria (Y) na faixa de 6 a 11% em peso, sendo uma composição de 7% a 8%, em peso, a mais utilizada (CLARKE, LEVI, 2003; PINT *et al.*, 1998; WANG, EVANS, 1999). Os materiais YSZ têm sido amplamente utilizados como revestimento cerâmico em sistemas TBC (CLARKE *et al.*, 2012; SCHLICHTING *et al.*, 2003). Conforme Goward (1998) cita em seu trabalho, a aplicação de revestimentos cerâmicos de zircônia estabilizada com 8% (em peso) de ítria, por aspersão térmica APS sobre uma camada de ligação de MCrAlY, produziu resultados com elevada durabilidade do revestimento.

### 2.3 REVESTIMENTO CERÂMICO YSZ

O revestimento YSZ é uma boa opção de material para a camada *Top Coat*, devido ao seu elevado coeficiente de expansão térmica, mais próximo ao do revestimento metálico (em comparação à outras cerâmicas) ao qual será aderido, além de possuir baixa condutividade térmica, proporcionando o isolamento térmico do material protegido (SAREMI *et al.*, 2008; EVANS *et al.*, 2001; PADTURE *et al.*, 2001).

A zircônia pura,  $ZrO_2$ , na pressão ambiente é polimórfica, apresentando uma estrutura cúbica em temperaturas altas ( $>2370^\circ C$ ), uma estrutura tetragonal nas temperaturas intermediárias (1200 –  $2370^\circ C$ ) e monoclinica em temperaturas baixas ( $<950^\circ C$ ). A Figura 5 ilustra as três fases polimórficas da zircônia cristalina pura.



**Figura 5 – Representação da estrutura cristalina das três fases da zircônia. (a) Cúbica, (b) Tetragonal e (c) Monoclínica. Fonte: Hannink (2000).**

A zircônia pura possui uma estrutura monoclinica quando está à temperatura ambiente, e ao elevar a temperatura, a zircônia transforma-se para a fase tetragonal (T) e em seguida para fase cúbica (C). As fases tetragonal e cúbica se transformam em fase monoclinica novamente quando a zircônia é resfriada até a temperatura ambiente. Durante este processo de resfriamento, a mudança de fase tetragonal para monoclinica causa trincas e fraturas na zircônia, devido a alteração de volume, inviabilizando seu uso na forma pura (STEVENS, 1986).

Uma forma de evitar esta transformação, é adicionar dopantes (agentes estabilizantes) que permitem que as fases polimórficas obtidas à elevadas temperaturas possam ser estabilizadas, parcialmente ou totalmente, e assim mantidas, mesmo quando em temperatura ambiente (HEUER, HOBBS, 1981). Os dopantes mais comuns são cálcia, magnésia, céria e ítria (HANNINK, 2000).

A ítria,  $Y_2O_3$ , é um eficiente estabilizante, com uma larga faixa de aplicação em cerâmicas à base de zircônia, por apresentar muitas características interessantes para aplicações industriais, especialmente em relação às propriedades como resistência mecânica, tenacidade à fratura e condutividade térmica (CAHN *et al.*, 1994). Segundo Aygun (2008) a ítria também é mais utilizada devido a sua maior resistência a corrosão, além de reduzir a condutividade térmica, porém deve-se respeitar um limite máximo de 10% em peso para não aumentar o risco de deslocamento do revestimento, devido a transformação para fase cúbica.

No Gráfico 3 é possível visualizar o diagrama de fases da zircônia ( $ZrO_2$ ) com ítria ( $Y_2O_3$ ), onde observa-se que a ítria estabiliza a fase tetragonal transformável (T) da zircônia e no resfriamento forma-se a fase tetragonal metaestável não-transformável (T') (LELAIT *et al.*, 1993).

A fase não-transformável (T') não sofre transformação martensítica e é mais desejável em relação à fase transformável (T) (LELAIT *et al.*, 1993), pois o revestimento resistirá mais às variações bruscas de temperatura.

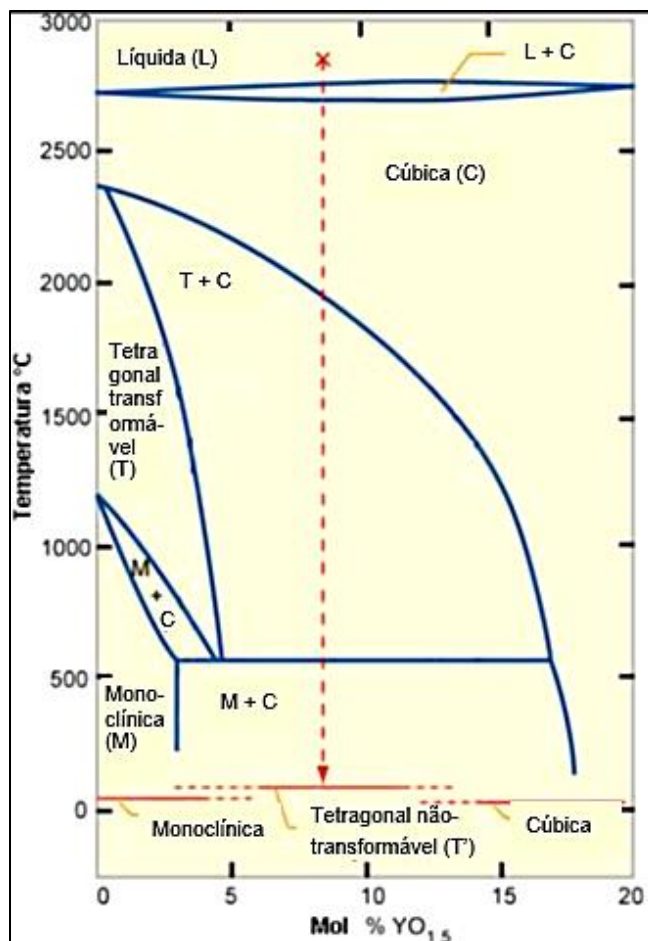


Gráfico 3 – Diagrama de fases da zircônia com adição de ítria (AYGUN, 2008).  
Fonte: Adaptado de Aygun (2008).

A fase tetragonal transformável (T) da zircônia geralmente pode ser estabilizada contra a distorção para a fase monoclínica por dopantes que induzem a criação de vacâncias de oxigênio e são geralmente trivalentes, exemplos  $Gd^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  e  $Y^{3+}$ ; ou tetravalentes como  $Ti^{4+}$ ,  $Ge^{4+}$  e  $Ce^{4+}$ ; ou resultam em combinações que equilibram as cargas eletrônicas, como o  $YNbO_4$  e o  $YTaO_4$  (HANNINK *et al.*, 2000; BRANDON, TAYLOR, 1989; LI, CHEN, 1994).

## 2.4 ASPERSÃO TÉRMICA

A aspersão é um grupo de processos de deposição de revestimentos em que os materiais são depositados sobre uma variedade de componentes, em estado fundido ou semifundido, para formar um revestimento (DAVIS, 2004). A Figura 6 apresenta um esquema característico de revestimentos aspergidos termicamente.

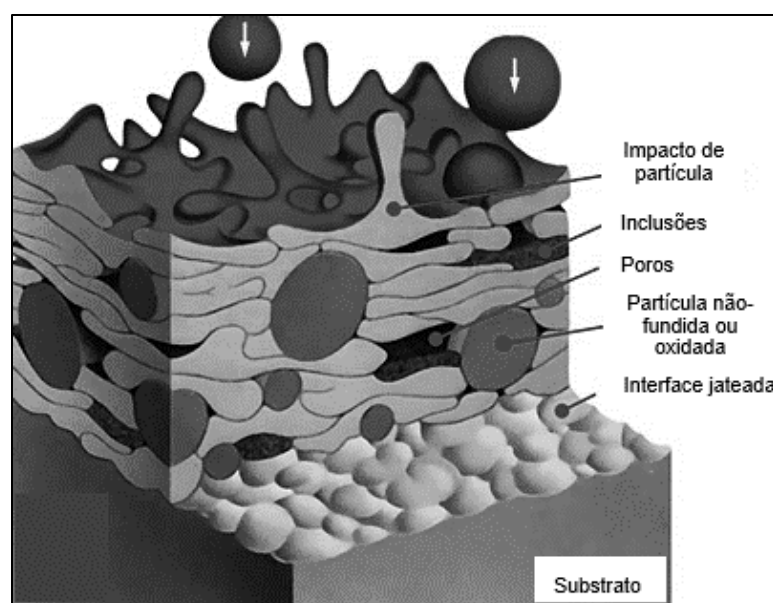


Figura 6 – Modelo sugerido na literatura para a formação de um revestimento aspergido.  
Fonte: Adaptado de FST (2014).

Os revestimentos aspergidos necessitam de um substrato rugoso, Figura 6, para que ocorra aderência das partículas, e apresentam características como inclusões, poros e partículas não-fundidas ou oxidadas.

Os principais processos de aspersão térmica estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2 – Principais processos de aspersão térmica.

Aquecimento	Sigla	Nome em Inglês	Nome usual em Português
Energia elétrica	ASP	<i>Arc Spray Process</i>	Arco Elétrico
	APS	<i>Air Plasma Spraying</i>	Plasma a ar (Atmosférico)
	PTA	<i>Plasma Transferred Arc</i>	Plasma de Arco Transferido
Combustão	FS	<i>Flame Spray</i>	Chama Convencional
	HVOF	<i>High Velocity Oxy-Fuel</i>	Chama de Alta Velocidade
	HVCW	<i>High Velocity Combustion Wire</i>	Chama de Alta Velocidade com Arame
	D-Gun™ / DS	<i>Detonation Thermal Spraying Process</i>	Detonação
Indução Elétrica	CS	<i>Cold Spray ou Cold-Gas Spraying Method</i>	Gás Frio / Spray Dinâmico de Gás

Os materiais de revestimento utilizados incluem uma vasta gama de metais, cerâmicas, polímeros, diferentes ligas ou compósitos (HANNEFORTH, 2006).

Existem diferentes critérios segundo os quais os processos de aspersão térmica podem ser classificados. Essa classificação pode ser feita: pelo tipo de aquecimento, por combustão ou eletricidade (AWS, 1985); em função da forma da matéria-prima, pó ou arame; e da forma de aceleração das partículas, pela própria chama ou por ar comprimido. Para um mesmo processo podem haver algumas alterações, como por exemplo, alimentação axial ou radial de pó e deposição em atmosfera normal ou em câmara de vácuo (LIMA, 2001; SCHIEFLER, 2004).

#### 2.4.1 Aspersão Térmica por HVOF (*High Velocity Oxy-Fuel*)

No processo de aspersão térmica HVOF o gás combustível e o oxigênio se misturam antes de passar através dos orifícios para a câmara de combustão, resultando em uma combustão estável, limpa e uniforme. O material de deposição na forma de pó é introduzido no bocal utilizando gás nitrogênio; o pó é aquecido ao passar por uma câmara quente, e acelerado à elevadas velocidades para fora do bocal da pistola (MENEZES, 2007; CORTES, 1998).

A saída convergente/divergente no interior da câmara de combustão é projetada para conduzir uma configuração de fluxo que auxilia na distribuição do pó e produz um perfil quase único de velocidade de partícula quando deixa a pistola. Isso resulta em um revestimento mais consistente (CORTES, 1998). Um exemplo da tocha utilizada para deposição neste processo é apresentado na Figura 7.

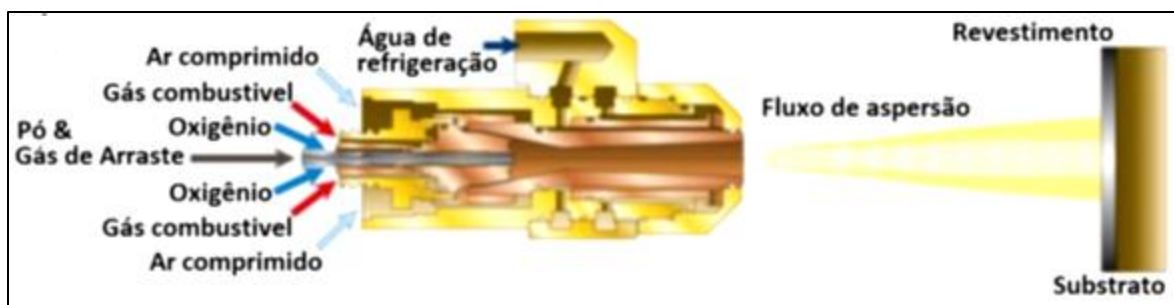


Figura 7 – Vista em corte da pistola de aspersão térmica HVOF.  
Fonte: Adaptado de Sulzer Metco (2015).

Uma característica de uma chama HVOF é que a velocidade do som atingida na saída da tocha e a expansão do fluxo resulta em um padrão de ondas de expansão e compressão, visualmente observadas na forma de "diamante" (OBERKAMPF, TALPALLIKAR, 1996).

A alta pressão de combustão resulta em um aumento na velocidade das partículas aspergidas. Este aumento pode ser atribuído a uma viscosidade maior da chama (BROWNING *et al.*, 1995). A adesão do revestimento promovida pelo processo HVOF pode ser tão elevada quanto 90 MPa (KREYE, 1991), e a porosidade dos revestimentos HVOF é inferior a 1%. As espessuras típicas produzidas estão na faixa de 100 a 300  $\mu\text{m}$ .

#### 2.4.2 Aspersão Térmica por APS (*Air Plasma Spray*)

Quando a deposição por plasma é realizada em atmosfera normal, o processo é chamado de APS (LIMA, 2001). Um arco elétrico "não transferido" é constringido entre um eletrodo de tungstênio coaxialmente alinhado em um bocal de constrição. O propósito da constrição é controlar e aumentar a densidade de energia do fluxo do arco (MENEZES, 2007). A zona central do plasma é constituída pelo gás inerte ionizado (em geral argônio ou nitrogênio) envolvido por um ou mais gases inertes de proteção (argônio, hélio, hidrogênio, nitrogênio ou mistura) (LIMA, 2001).

No processo de aspersão térmica APS são injetadas partículas de pó no jato de plasma que se fundem e atingem o substrato em alta velocidade, conforme a Figura 8, produzindo uma superfície com alto grau de aderência (MENEZES, 2007).

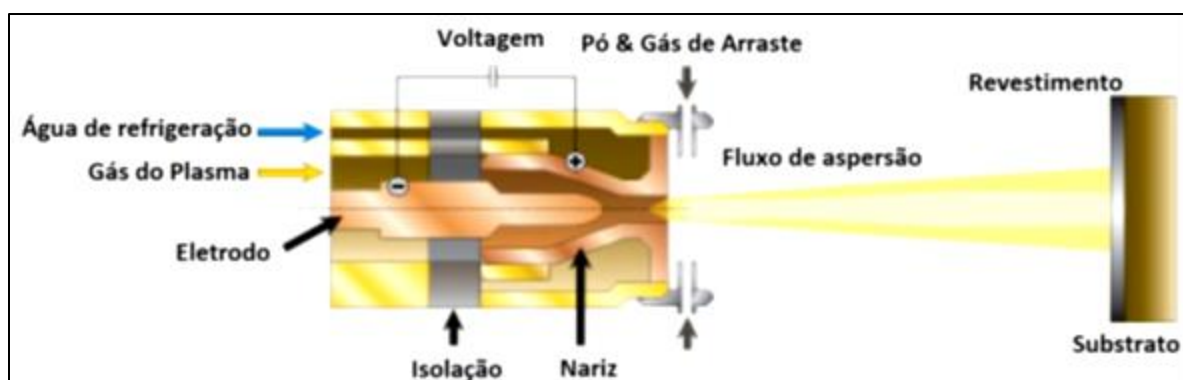


Figura 8 – Vista em corte da pistola de aspersão térmica APS.  
Fonte: Adaptado de Sulzer Metco (2015).

Entre os fatores que podem afetar o processo de deposição por aspersão térmica APS, tem-se o tipo da pistola de aspersão, tipo de alimentador de pó; qualidade do pó a ser depositado, parâmetros de deposição como o fluxo do gás de arraste, corrente, tensão e temperatura de pré-aquecimento do substrato.

## 2.5 INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO NAS PROPRIEDADES DE REVESTIMENTOS ASPERGIDOS

A cadeia funcional de processos, dentro da aspersão térmica, inicia-se com o ajuste e controle dos parâmetros de entrada do processo, tais como fluxo de gás, corrente e taxa de alimentação do pó, e termina com a análise das propriedades relevantes para o revestimento, tais como dureza, tenacidade, oxidação, adesão e porosidade. Estas propriedades estão ligadas às características de trabalho dos gases e de voo das partículas (PAWLOWSKI, 1981; STEFFENS *et al.*, 1991).

Os parâmetros como a potência, distância de aspersão e taxa de fluxo do ar influenciam diretamente sobre a microestrutura do revestimento *Top Coat* (YUGESWARAN *et al.*, 2013; AZARMI *et al.*, 2007). A corrente utilizada também é um parâmetro influente do processo, alterando as condições de voo das partículas e afetando, por exemplo, a porosidade do revestimento (AZARMI *et al.*, 2007).

Entre os fatores influentes, sobre a deposição e propriedades de um revestimento produzido por aspersão térmica, estão a velocidade e temperatura das partículas, além da temperatura de pré-aquecimento do substrato. Alguns exemplos destes fatores estão descritos nos estudos a seguir:

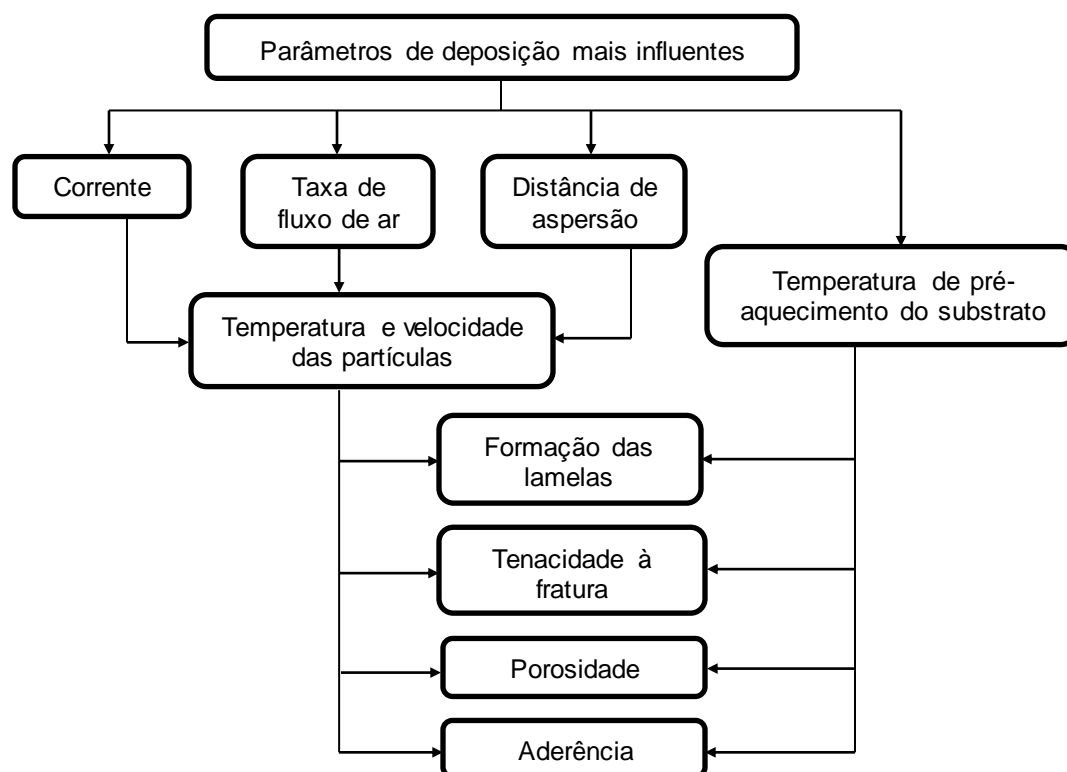
- No trabalho de Chaves (2012) e Carpio *et al.* (2014), foram estudadas as propriedades das partículas em voo, como velocidade e temperatura, e observaram que a temperatura das partículas é influenciada pelo fluxo do gás de plasma.

- A temperatura e velocidade das partículas em voo, segundo Sampath *et al.* (2004) influenciam também a formação das lamelas, afetando a oxidação, o achatamento, os processos de solidificação e a microestrutura final do revestimento.



- A temperatura de pré-aquecimento do substrato, nas pesquisas de Mrdak *et al.* (2013), Pawlowski (1981), Steffens *et al.* (1991) e de Fukumoto e Huang (1999), foi muito influente sobre a qualidade do revestimento, formação de lamelas, aderência das partículas na interface *Bond Coat/Top Coat*, bem como na porosidade do revestimento cerâmico, agindo sobre o contato das partículas e o substrato, aumentando a zona de contato entre eles e o espalhamento das partículas fundidas.

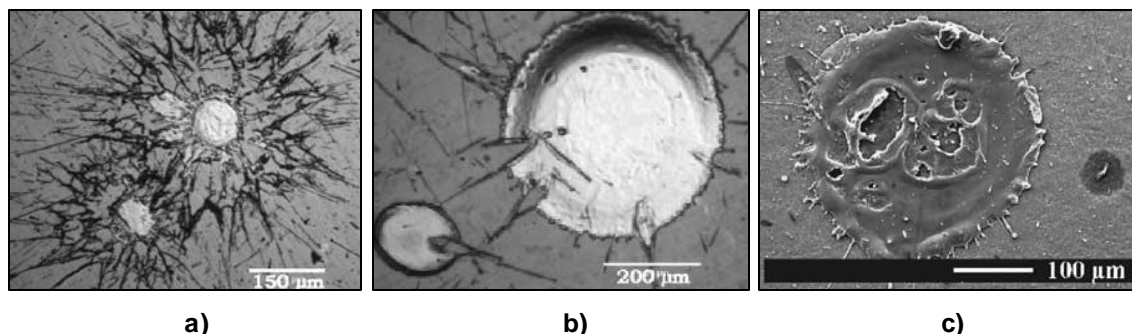
A Figura 9 apresenta um resumo, dos principais parâmetros influentes, baseado na revisão da literatura (CHAVES, 2012; CARPIO *et al.*, 2014; SAMPATH *et al.*, 2004; MRDAK *et al.*, 2013; PAWLOWSKI, 1981; FUKUMOTO, HUANG, 1999).



**Figura 9 – Resumo dos parâmetros mais influentes sobre o processo de deposição e as respectivas propriedades influenciadas do revestimento cerâmico.**

**Fonte: Adaptado de Chaves (2012), Carpio *et al.* (2014), Sampath *et al.* (2004), Mrdak *et al.* (2013), Pawlowski (1981), Fukumoto e Huang (1999).**

Segundo o fluxograma na Figura 9, a temperatura de pré-aquecimento do substrato influencia diretamente sobre o revestimento final, ou seja, não influencia sobre as propriedades das partículas em voo. Os demais parâmetros influenciam nas propriedades das partículas em voo, e em consequência, o revestimento. A Figura 10 apresenta um exemplo da interferência do pré-aquecimento do substrato sobre o espalhamento das partículas fundidas ao formar as lamelas.



**Figura 10 – Formação das lamelas, a) sem pré-aquecimento e b) com pré-aquecimento do substrato a 300°C, c) com pré-aquecimento do substrato a 450°C.**  
 Fonte: Adaptado de Syed *et al.* (2005).

A ausência do pré-aquecimento do substrato (Figura 10-a) promove a formação de salpicos, devido ao resfriamento mais rápido da lamela, impedindo o escoamento uniforme da partícula líquida. Com o substrato aquecido (Figura 10-b), a formação da lamela é obtida em forma mais regular e arredondada, pois o resfriamento é mais uniforme devido a menor diferença de temperatura de contato partícula/substrato. Por outro lado, este aquecimento não deve ser muito elevado (Figura 10-c), pois o resfriamento da partícula líquida é mais lento, permitindo um maior escoamento e conseqüentemente a formação de espaços vazios no centro da lamela formada. A forma arredondada, mais regular, é mais desejada principalmente por proporcionar maior aderência entre as lamelas do revestimento (BIANCHI *et al.*, 1994).

No trabalho de Song *et al.* (2014), os autores estudaram o efeito do pré-aquecimento do *Bond Coat* nas propriedades do revestimento, e concluíram que as tensões residuais geradas, durante a deposição, diminuem com o aumento da temperatura de pré-aquecimento, sendo o pré-aquecimento uma forma eficaz de aumentar a integridade do revestimento.

## 2.6 ENSAIO DE OXIDAÇÃO CÍCLICA DE REVESTIMENTOS TBC EM FORNO

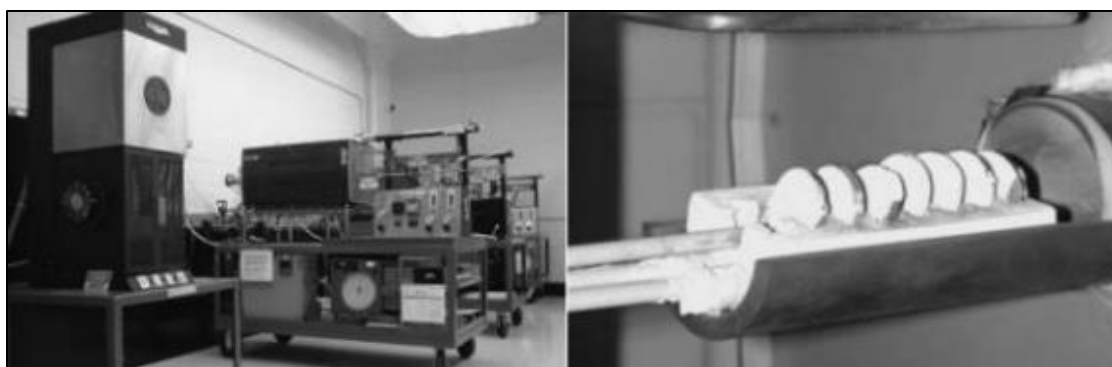
O ensaio de oxidação cíclica tem como característica submeter as amostras à elevadas temperaturas, intercalando tempos entre aquecimento e resfriamento, repetindo o ciclo diversas vezes, para analisar posteriormente sua influência sobre a morfologia do revestimento, porosidade e o crescimento da TGO.

Os ensaios cíclicos apresentam o resfriamento como um grande fator de dano, que pode causar destacamento de camadas, porém, outras variáveis também influenciam na resistência à oxidação das ligas submetidas a ciclos térmicos, como temperatura de aquecimento e resfriamento, tempo de ensaio e quantidade dos ciclos, entre outros.

Em consequência do gradiente de temperatura promovido pelo ensaio nos revestimentos cerâmicos, microtrincas se formam devido a tensões induzidas por diferentes variações de volume entre o substrato e o revestimento (MOON *et al.*, 2002). As microtrincas tendem a formar-se e aumentar com o número de ciclos térmicos, provocando o deslocamento do revestimento (GUO *et al.*, 2011).

Atualmente não existem normas de padronização do ensaio, dificultando a comparação entre os diferentes resultados da literatura. Mesmo que os testes de oxidação cíclica sejam métodos importantes no auxílio da seleção de materiais e assim prever o tempo de vida do revestimento (OSGERBY, PETERSON, 2006).

No trabalho conduzido por Nicholls e Bennett (1999), foram estudadas diretrizes para normatização do ensaio, bem como dados e parâmetros relativos às práticas de oxidação cíclica (OSGERBY, PETERSON, 2006). Um exemplo do ensaio realizado é apresentado na Figura 11.



**Figura 11 – Forno utilizado em oxidação cíclica pela Praxair Surface Technology.  
Fonte: Bolcavage *et al.* (2004).**

Existe uma grande variação de ciclos, temperaturas de aquecimento e resfriamento na literatura, bem como quais os parâmetros analisados por cada autor. Entre as temperaturas de aquecimento utilizadas estão 1080°C (LI *et al.*, 2014) até 1150°C (DONG *et al.*, 2015), variando-se o tempo de resfriamento e a temperatura (LI *et al.*, 2014; SCHULZ *et al.*, 2008) (KEYVANI, 2015); (KOOLLOOS, HOUBEN, 2000) (DONG *et al.*, 2015).

Os ciclos foram variados entre 170 segundos (DONG *et al.*, 2015), 50 minutos (LI *et al.*, 2014), 1 hora (SCHULZ *et al.*, 2008; KOOLLOOS, HOUBEN, 2000) e 4 horas (KEYVANI, 2015).

O foco dos autores nas análises também muda bastante, como a variação e oxidação do *Bond Coat* (SCHULZ *et al.*, 2008; LI *et al.*, 2014; KOOLLOOS, HOUBEN, 2000), variação e deslocamento do revestimento cerâmico (KEYVANI, 2015; LI *et al.*, 2014) e, o crescimento de trincas e tempo de vida do revestimento (DONG *et al.*, 2015). Entre os fatores influentes analisados após os ensaios de oxidação cíclica, verificou-se que em elevada temperatura de aquecimento o crescimento de trincas acelera após 85% do tempo de ensaio ocorrido, influenciando de forma significativa o tempo de vida do revestimento (DONG *et al.*, 2015).

O revestimento *Bond Coat* utilizado influencia significativamente sobre o deslocamento do *Top Coat* (LI *et al.*, 2014), principalmente em relação à resistência oxidação (SCHULZ *et al.*, 2008) que foi avaliada como uma das principais causas de falha do TBC (KOOLLOOS, HOUBEN, 2000). A microestrutura do revestimento *Top Coat* também foi influente no processo, onde foi observado que o compósito nanoestruturado foi mais resistente à oxidação (KEYVANI, 2015).

### 3 METODOLOGIA

Esta pesquisa é de natureza aplicada, qualitativa-quantitativa e de caráter exploratório. Seus procedimentos técnicos foram realizados de forma experimental. Neste trabalho foram utilizadas as técnicas de deposição por HVOF e APS, sendo HVOF para o *Bond Coat* e APS para o *Top Coat*, respectivamente. Ambos os processos foram realizados utilizando material de adição na forma de pó.

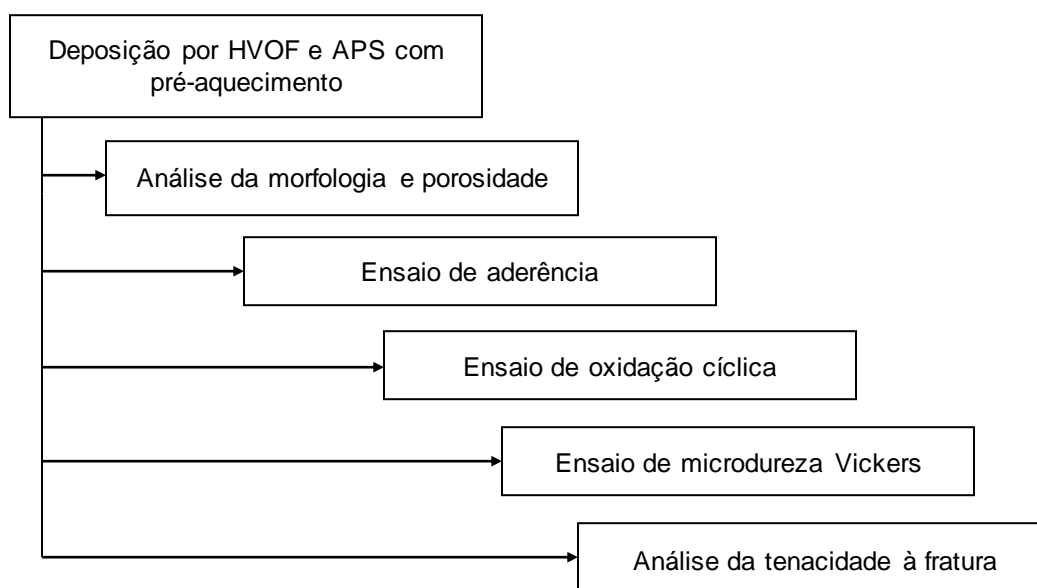
Foram selecionadas como revestimento TBC as ligas descritas na Tabela 3, com composição química dos elementos predominantes e o processo de deposição.

**Tabela 3 – Ligas para *Bond Coat*, *Top Coat* e substrato, utilizadas para formar o TBC.**

Camada	Substrato – Inconel 718	<i>Bond Coat</i> – Ni343	<i>Top Coat</i> – ZRO 236-1
Material	Barra laminada	Pó atomizado em atmosfera de Ar	Pó aglomerado e sinterizado
Composição (% em peso)	50-55%Ni, 17-21%Cr, 4,8-5,5%Nb, 2,8-3,3%Mo	Ni, 22%Cr, 10% Al, 1,0% Y	ZrO <sub>2</sub> , 7% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1,7% HfO <sub>2</sub>
Processo	-----	HVOF	APS

**Fonte: Substrato - Special Metals (2015), *Bond Coat* e *Top Coat* - Praxair (2015).**

Para alcançar os objetivos do trabalho, foi aplicada a metodologia apresentada na Figura 12.



**Figura 12 – Etapas da metodologia realizadas para atingir o objetivo do trabalho.**

### 3.1 DEPOSIÇÃO POR HVOF E APS COM PRÉ-AQUECIMENTO

#### 3.1.1 Seleção dos Parâmetros de Deposição

A seleção dos parâmetros de deposição foi baseada nos resultados obtidos no trabalho, a ser publicado, de Vanat *et al.* (2015), localizado no Anexo A, onde os autores utilizaram planejamento fatorial  $2^k$  (BUTTON, 2005) para definição da variação dos parâmetros, e realizaram as deposições utilizando o monitoramento das partículas em voo com equipamentos de leitura a laser (DPV eVolution e Spray View), para verificar a influência dos parâmetros sobre as partículas e, consequentemente, sobre os revestimentos.

Optou-se neste momento por um revestimento de menor porosidade e maior aderência. Os parâmetros utilizados são apresentados nas Tabelas 4 e 5, para o *Bond Coat* e *Top Coat*, respectivamente.

**Tabela 4 – Parâmetros de deposição do revestimento *Bond Coat* da liga MCrAlY por HVOF.**

Item	Parâmetros
Tipo de Pistola	DJ 2700
Pressão de Oxigênio (MPa)	1,034
Fluxo de Oxigênio (m <sup>3</sup> /h)	1,02
Pressão de Propileno (MPa)	0,6205
Fluxo de Propileno (m <sup>3</sup> /h)	1,02
Vazão de ar (m <sup>3</sup> /h)	23,04
Pressão Gás de Arraste N <sub>2</sub> (MPa)	15
Distância de aspersão (mm)	200
Taxa de Alimentação (g/min)	40
Distância entre passes (mm)	2,5

**Tabela 5 – Parâmetros de deposição do revestimento *Top Coat* YSZ depositado por APS.**

Item	Parâmetros
Gás de Plasma	Ar/H <sub>2</sub>
Tipo de Pistola	9MB
Bico da Pistola	GH/732A
Pressão de Gás Primário (MPa)	0,69
Pressão de Gás Secundário (MPa)	0,55
Fluxo Primário (m <sup>3</sup> /h)	1,98
Fluxo Secundário (m <sup>3</sup> /h)	1,02
Potência (kW)*	56
Corrente (A)	700
Tensão (V)	80
Distância de aspersão (mm)	120
Taxa de Alimentação (g/min)	40
Velocidade de deposição (mm/s)	300
Fluxo de Gás de Arraste (l/min)	20

\*A potência não está variando (multiplicação entre corrente e tensão).

A deposição dos revestimentos foi realizada na empresa Revesteel Metalização, situada em Pinhais - PR. As amostras preparadas para a deposição são de formato cilíndrico, com 10 mm de comprimento e 1" de diâmetro (25,4 mm).

As temperaturas de pré-aquecimento do revestimento *Bond Coat*, pré-deposição do *Top Coat*, estão definidas na Tabela 6.

**Tabela 6 – Temperaturas de pré-aquecimento para a deposição do revestimento *Top Coat*.**

Temperaturas de Pré-aquecimento	25°C	100°C	200°C	320°C	400°C
---------------------------------	------	-------	-------	-------	-------

### 3.1.2 Preparação da Superfície do Substrato

As amostras produzidas nesta etapa foram preparadas superficialmente através de jateamento abrasivo com óxido de alumínio branco. Para o jateamento das amostras, foi utilizada uma pressão de aproximadamente 0,55 MPa, distância de jateamento de aproximadamente 150 mm e ângulo de incidência de 90°, como indica a Norma Petrobras 2568. Foi utilizada granulometria de 20 mesh, com  $R_a$  (rugosidade aritmética ou média) de 9  $\mu\text{m}$  e  $R_y$  (rugosidade máxima) de 50  $\mu\text{m}$ .

### 3.1.3 Deposição dos Revestimentos

As amostras foram fixadas a um porta-amostras (Figura 12), encaixado em um eixo de rotação, onde ficaram rotacionando durante a deposição, obtendo assim um revestimento uniforme e plano para todas as amostras.

O porta-amostras foi projetado com raio de 75 mm, do centro do cilindro estrutural à base da amostra, a partir do estudo da redução do ângulo de incidência do jato de aspersão inerente ao movimento de rotação. A deposição foi realizada com velocidade de 1 m/s e distância entre passes de 5 mm. A rotação necessária para atingir a velocidade de deposição de 1 m/s no porta-amostras é de 127 RPM. A velocidade de deslocamento da pistola foi igual a 0,01 m/s para obter uma distância entre passes de 5 mm.

Um exemplo da deposição do revestimento *Bond Coat*, utilizando este porta-amostras pode ser visualizada na Figura 13. Foram realizados passes suficientes para obter uma camada com espessura de aproximadamente 150  $\mu\text{m}$ .

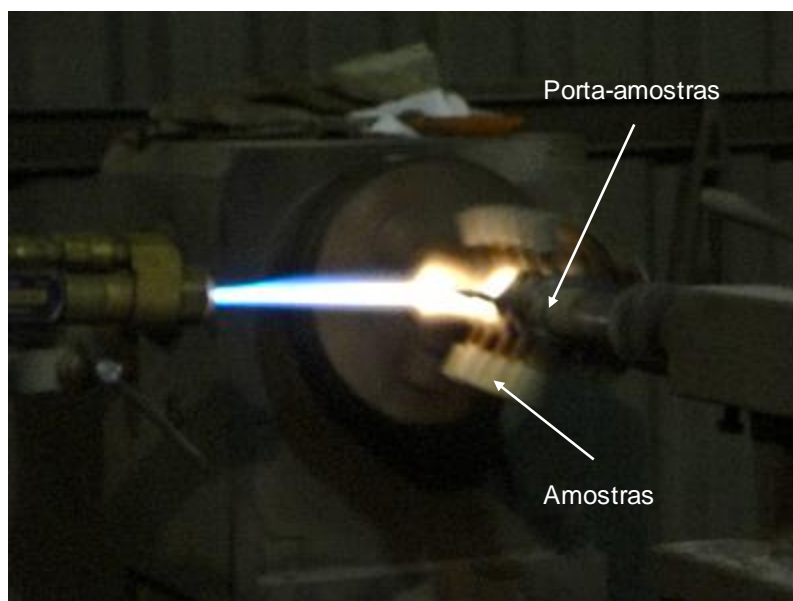


Figura 13 – Exemplo da deposição do revestimento *Bond Coat*.

O pré-aquecimento foi realizado após a deposição do *Bond Coat*, com o auxílio de um maçarico e um termopar para medir a temperatura do revestimento até a temperatura desejada, antes da deposição do revestimento *Top Coat*. A Figura 14 ilustra este processo.



Figura 14 – Pré-aquecimento do revestimento *Bond Coat* com uso de maçarico.

Para a deposição APS foi utilizado o equipamento Sulzer Metco modelo 9MB Plasma Spray Gun, localizado na empresa Revesteel Metalização – Pinhais/Paraná. Foram realizados passes suficientes para obter uma camada com espessura média de 300  $\mu\text{m}$  de *Top Coat*. A deposição pode ser visualizada na Figura 15.





Figura 15 – Exemplo da deposição do revestimento *Top Coat*.

## 3.2 ANÁLISE DA MORFOLOGIA E POROSIDADE DO REVESTIMENTO

### 3.2.1 Preparação Metalográfica

A preparação metalográfica foi realizada a partir do corte transversal das amostras, utilizando uma cortadeira de precisão da marca Buehler ISOMET 4000 com disco abrasivo específico para revestimentos aspergidos termicamente. Após o corte, as amostras foram embutidas em resina epóxi de cura a frio para garantir uma melhor estabilidade dimensional e não danificar o revestimento cerâmico.

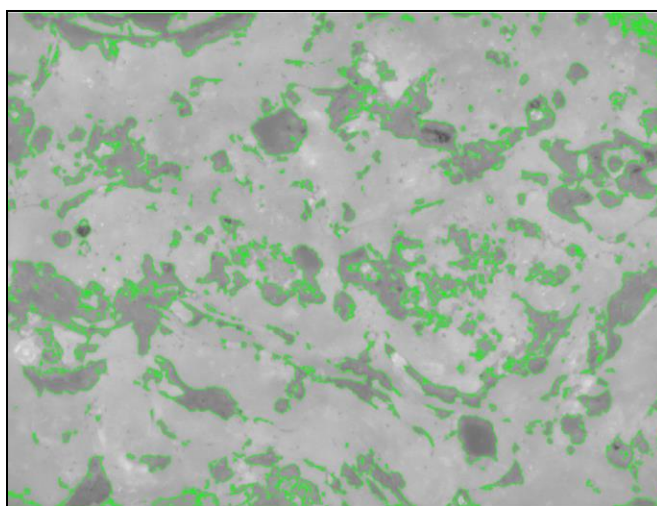
Posteriormente ao embutimento, as amostras passaram por lixamento com disco diamantado de 50  $\mu\text{m}$  (Buehler, Apex DGD Purple) e disco diamantado de 8  $\mu\text{m}$  (Buehler, Apex DGD Blue), respectivamente, ambos com aplicação de carga de 30 N. Após o lixamento, foi realizado o polimento com suspensões de diamante 3 e 0,25  $\mu\text{m}$ , sendo ambos os processos realizados em Politriz automática Buehler Vector com carga de 15 N, finalizando o processo de polimento com sílica coloidal 0,04  $\mu\text{m}$  em politriz vibratória Vibromet durante o tempo de 1 hora.

Os equipamentos utilizados pertencem ao Laboratório de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus de Ponta Grossa.

### 3.2.2 Análise da Morfologia e Medição da Porosidade

A análise da morfologia foi realizada com o auxílio de microscopia ótica e eletrônica de varredura, utilizando o Microscópio Ótico (MO) Zeiss A1.m e o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) TESCAN VEGA 3, respectivamente, para análises diferenciadas dentro da capacidade de cada equipamento, localizados no Laboratório de Materiais da UTFPR – Campus de Ponta Grossa. Adicionalmente realizou-se uma pesquisa comparando-se a medição de porosidade por diferentes técnicas de caracterização, apresentada no Congresso Internacional ITSC – 2015, em Long Beach – CA, disponível no Anexo B.

Neste trabalho optou-se pela medição de porosidade em imagens obtidas por microscopia ótica com ampliações de 500x, em 5 pontos diferentes do revestimento. Para as medições de porosidade foi utilizado o *software* de análise de imagens AxioVision SE 64, a partir do tratamento das imagens obtidas no microscópio, com alteração para tons de cinza e ajuste de contraste. Em seguida foi estabelecido o limiar das fases cerâmica e de poros, com a ferramenta de análise de áreas por porcentagem, conforme apresenta a Figura 16, com os poros contornados em verde, e a área clara, a cerâmica.



**Figura 16 – Estabelecimento do limiar de fases cerâmica e de poros na microestrutura do revestimento cerâmico, com ampliação de 500x.**

Com a definição das áreas de poros e cerâmica, foi possível calcular a porcentagem medida, com a ferramenta de análise de fases, a qual fornece uma relação percentual entre as áreas medidas de poros e cerâmica.

### 3.3 ENSAIO DE ADERÊNCIA

Para analisar a aderência dos revestimentos, foi utilizada a norma ASTM C633 - *Standard Test Method for Adhesion or Cohesion Strength of Thermal Spray Coatings*, a qual descreve um método de ensaio destrutivo para revestimentos de aspersão térmica, onde um corpo de prova revestido é colado a outro de mesma dimensão, não revestido, e tracionado em uma máquina de tração. A avaliação da aderência é feita a partir da tensão necessária para o rompimento das amostras coladas e do local onde ocorreu a separação das mesmas.

Para a realização dos ensaios de aderência, foi utilizado o equipamento de tração da marca Instron, modelo 1467, dotada de dois dispositivos auto-alinhantes, especificados na norma ASTM C633, de forma a garantir que as amostras sofressem tração pura. A Figura 17 ilustra o dispositivo completo de ensaio. Este equipamento está localizado no Instituto Lactec, em Curitiba, Paraná.

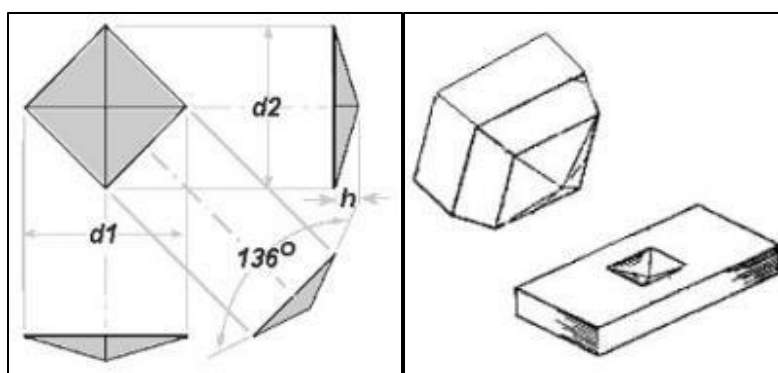


**Figura 17 – Equipamento de ensaio de tração a ser utilizado nos ensaios de aderência.**

Para a colagem das amostras, foi utilizada uma cola comercial, chamada Brascola Araldite Profissional 24h. O tempo de cura da cola é de 24 horas, em temperatura ambiente.

### 3.4 ENSAIO DE MICRODUREZA VICKERS

Foram realizadas medições de microdureza Vickers, em um Microdurômetro Shimadzu HMV-G, com aplicação de carga de 300 gf (gramas-força) ou 2,94 N (Newtons), durante um período de 15 segundos. A técnica se dá a partir do indentador, onde a pirâmide de diamante Vickers possui ângulo de  $136^\circ$  entre faces opostas, conforme apresenta a Figura 18. O equipamento utilizado está localizado na UTFPR – Campus de Ponta Grossa, no Laboratório de Materiais.



**Figura 18 – Técnica de microdureza Vickers (HV).**  
Fonte: Gordon (2014).

As medições foram realizadas transversalmente ao revestimento, sendo indicado o valor médio e o desvio padrão de 10 indentações. Os ensaios foram realizados segundo norma ASTM E384 - *Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials*.

### 3.5 ANÁLISE DA TENACIDADE À FRATURA

A tenacidade à fratura é uma propriedade mecânica dos materiais muito estudada na literatura (OKAJIMA *et al.*, 2013; SADEGUI-FADAKI *et al.*, 2010; WANG *et al.*, 2012; MAROT *et al.*, 2006), sendo definida como a energia necessária para provocar a propagação de uma trinca no material até ocasionar sua ruptura.

Foram realizadas 5 indentações com indentador Vickers em um Microdurômetro Shimadzu HMV-G, com aplicação 2000 gf (gramas-força) de carga, durante 15 segundos. A partir das indentações, foi analisado em microscópio eletrônico de varredura a formação de trincas na interface metal/cerâmica.

A partir desta análise, foi realizado o cálculo da tenacidade à fratura, conforme apresenta a Equação (1) (CHICOT *et al.*, 1996).

$$K_{IC} = \delta \left( \frac{E}{H} \right)_i^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}} \quad (1)$$

onde  $\delta$  é o fator geométrico de 0,015 para indentador do tipo Vickers, “P” é a carga aplicada, “c” é o comprimento da trinca e,  $(E/H)^{1/2}$  é a razão entre módulo de Young (E) e dureza (H) de dois materiais diferentes. Considerando a deformação plástica, a expressão pode ser calculada pela Equação (2) (CHICOT *et al.*, 1996).

$$\left( \frac{E}{H} \right)_i^{1/2} = \frac{z_1}{(z_1+z_2)} (E/H)_c^{1/2} + \frac{z_2}{(z_1+z_2)} (E/H)_s^{1/2} \quad (2)$$

os subscritos “s”, “c” e “i” são substrato, revestimento (*coating*) e interface, respectivamente, “z1” e “z2” são os comprimentos da indentação, na Figura 19.



Figura 19 – Exemplo da indentação com formação de trincas.  
Fonte: Adaptado de Mao *et al.* (2012).

Como o módulo de Young não foi medido neste trabalho para ambas as ligas, foram utilizados módulos de elasticidade selecionados a partir da literatura. Na pesquisa de Rad *et al.* (2014) utilizou-se como revestimento TBC, o *Bond Coat* de NiCrAlY e o *Top Coat* de YSZ (ZrO<sub>2</sub>-8%Y), ambas depositadas por APS. Os autores utilizaram os módulos de elasticidade calculados por Hillery *et al.* (1988) pelo método ultrassônico (GRAFF, 1975). Esses valores de módulo de elasticidade foram utilizados por diferentes autores (BEDNARZ, 2007; ZHOU, HASHIDA, 2001; SLÁMEČKA *et al.*, 2015), sendo estes valores descritos na Tabela 7.

**Tabela 7 – Módulos de elasticidade utilizados (HILLERY *et al.*, 1988).**

<b>Revestimento</b>	<b>Top Coat</b>	<b>Bond Coat</b>
Módulo de elasticidade (E)	17,5 GPa	200 GPa

A análise da tenacidade foi realizada antes e após ciclos térmicos, a fim de comparar a influência dos ciclos, além do efeito do pré-aquecimento, sobre a tenacidade à fratura na interface metal/cerâmica.

### 3.6 ENSAIO DE OXIDAÇÃO CÍCLICA EM FORNO

Com o objetivo de avaliar a influência do pré-aquecimento do substrato, sobre o comportamento do revestimento cerâmico sob ciclos térmicos, foi realizado o ensaio de oxidação cíclica com ciclos de 30 minutos de aquecimento a 1200°C com 5 minutos de resfriamento à temperatura ambiente sob convecção forçada (resfriamento acelerado por uma fonte externa). Junto ao forno tubular fabricado pela empresa Maitec - Fornos INTI modelo FT-1200, localizado no Instituto Lactec, em Curitiba – PR, acoplou-se um sistema de posicionamento das amostras e uma ventoinha. A Figura 20 apresenta o forno utilizado no ensaio.



**Figura 20 – Forno de oxidação cíclica.**

A caracterização foi realizada após 6, 12 e 30 ciclos de ensaio, com o intuito de analisar o desempenho do revestimento conforme aumenta o tempo de exposição à elevadas temperaturas.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 ANÁLISE DA MICROESTRUTURA E POROSIDADE DO *BOND COAT*

Um exemplo das amostras, após a deposição dos revestimentos *Bond Coat* e *Top Coat*, pode ser visualizado na Figura 21, apresentando um revestimento uniforme tanto para a camada metálica quanto para a camada cerâmica.



Figura 21 – Exemplo das amostras depositadas por HVOF (à esquerda) e APS (à direita).

Os valores obtidos para a porosidade do *Bond Coat*, após a preparação metalográfica, estão descritos na Tabela 8, apresentando também a fração de óxidos medida com auxílio do *software* de análise das imagens obtidas do revestimento.

Tabela 8 – Porcentagem de poros e óxidos medidos no revestimento *Bond Coat*.

Revestimento <i>Bond Coat</i>	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
Porosidade (%)	0,14±0,07	0,13±0,06	0,13±0,03
Fração de óxidos (%)	3,20±0,76	2,64±0,93	2,39±0,70

A porosidade do revestimento *Bond Coat* composto pela liga Ni343, foi obtida com valores médios entre 0,13% e 0,14. Segundo KREYE (1991), para revestimentos aspergidos por HVOF a porosidade deve ser inferior a 1%. O processo HVOF geralmente produz revestimentos *Bond Coat* com menor porosidade, menor quantidade de óxidos e baixas tensões residuais, quando comparados ao processo APS, por exemplo (PAWLOSKI, 2008).

Na Figura 22 são identificados os óxidos e poros presentes no revestimento *Bond Coat*, seguindo a mesma analogia utilizada por Rajasekaran *et al.* (2010), em que a área preta nas micrografias foi considerada como a porosidade e as regiões cinzentas escuras foram considerados como óxidos.

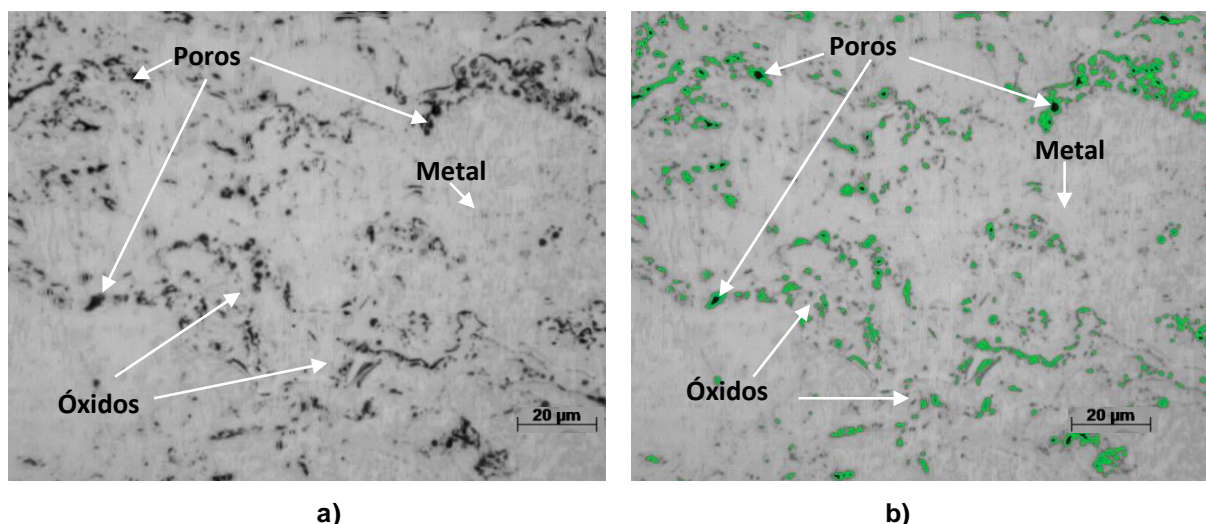


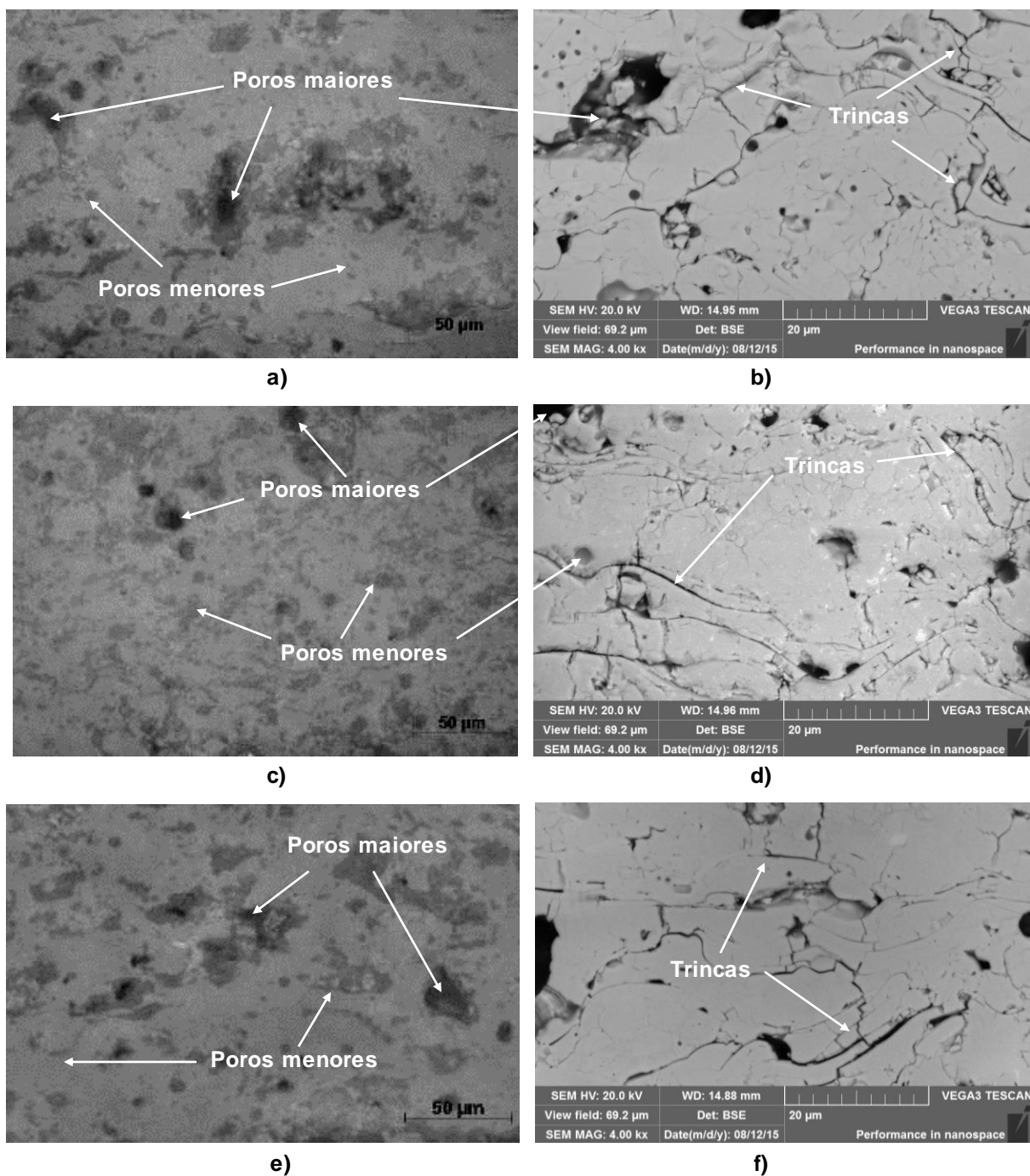
Figura 22 – Identificação de poros e óxidos, a) análise visual e b) com limiar de fases.

As porcentagens de poros e fração de óxidos para o revestimento *Bond Coat*, depositado por HVOF, foram semelhantes aos encontrados por Chen *et al.* (2008), Mori *et al.* (2013) e Gao *et al.* (2015). A velocidade supersônica gerada no processo promove a formação de revestimentos densos, com elevada adesão, resultado da baixa porosidade (PAWLOSKI, 2008). A presença de óxidos nestes revestimentos ocorre devido à oxidação das partículas em voo durante a deposição, promovida pelo contato do alumínio, na composição da superliga, com o oxigênio da atmosfera. Os autores Dent *et al.* (2001) e Sidhu *et al.* (2006) também observaram a oxidação das partículas em voo durante a aspersão térmica por HVOF.

#### 4.2 ANÁLISE DA MORFOLOGIA E POROSIDADE DO TOP COAT

A Figura 23 ilustra a morfologia dos revestimentos *Top Coat*, analisada com MO e MEV, respectivamente, apresentando as amostras com as respectivas temperaturas de pré-aquecimento adotadas, e exemplificando os poros e trincas.





**Figura 23 – Micrografias do revestimento cerâmico com as respectivas temperaturas de pré-aquecimento: a,b) 25°C; c,d) 100°C; e,f) 200°C; g,h) 320°C; i,j) 400°C - Continua na página seguinte.**

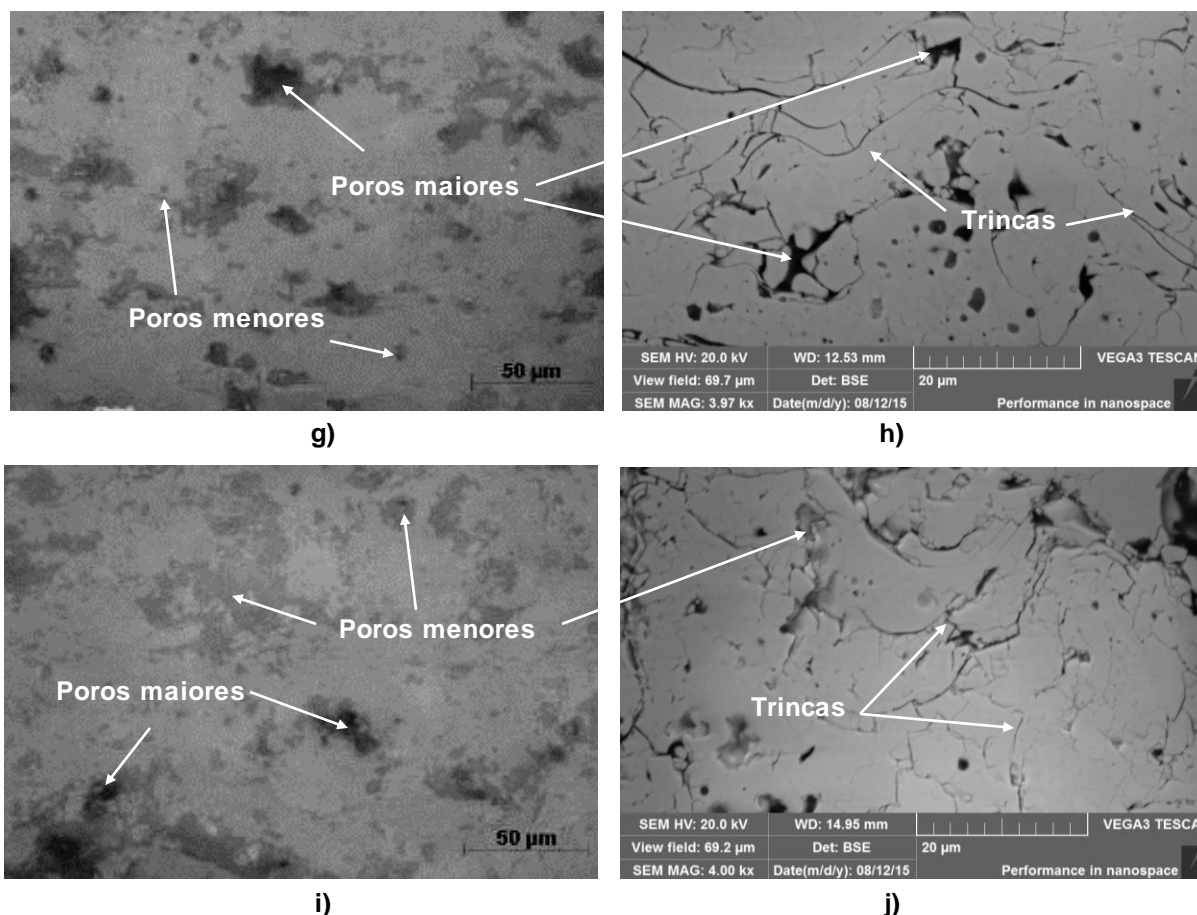


Figura 23 – Micrografias do revestimento cerâmico com as respectivas temperaturas de pré-aquecimento: a,b) 25°C; c,d) 100°C; e,f) 200°C; g,h) 320°C; i,j) 400°C.

Analisando os aspectos visuais nas imagens da Figura 23, observa-se que a quantidade de poros maiores diminuiu com o aumento da temperatura de pré-aquecimento, de forma mais pronunciada entre as temperaturas de 200 e 400°C. Já os poros menores, diminuíram gradualmente com o pré-aquecimento, principalmente entre as temperaturas de 100 e 320°C. Os autores Rad *et al.* (2014), também avaliaram a porosidade a partir da variação dos poros, e verificaram que os poros maiores têm efeito maior sobre o *Top Coat* do que os poros menores. A diminuição de poros maiores com a temperatura de pré-aquecimento também foi estudada anteriormente por outros autores (TAN *et al.*, 2012; MAUER *et al.*, 2009; LI *et al.*, 2005).

No trabalho de Rad *et al.* (2014) observou-se que os poros do *Top Coat* afetam de forma significativa as tensões residuais dos revestimentos TBC. A alteração nas tensões residuais pode ter afetado a formação de trincas, pois esta foi menos concentrada para a temperatura de pré-aquecimento de 320°C, com trincas de menor espessura, como pode ser observado na Figura 24.

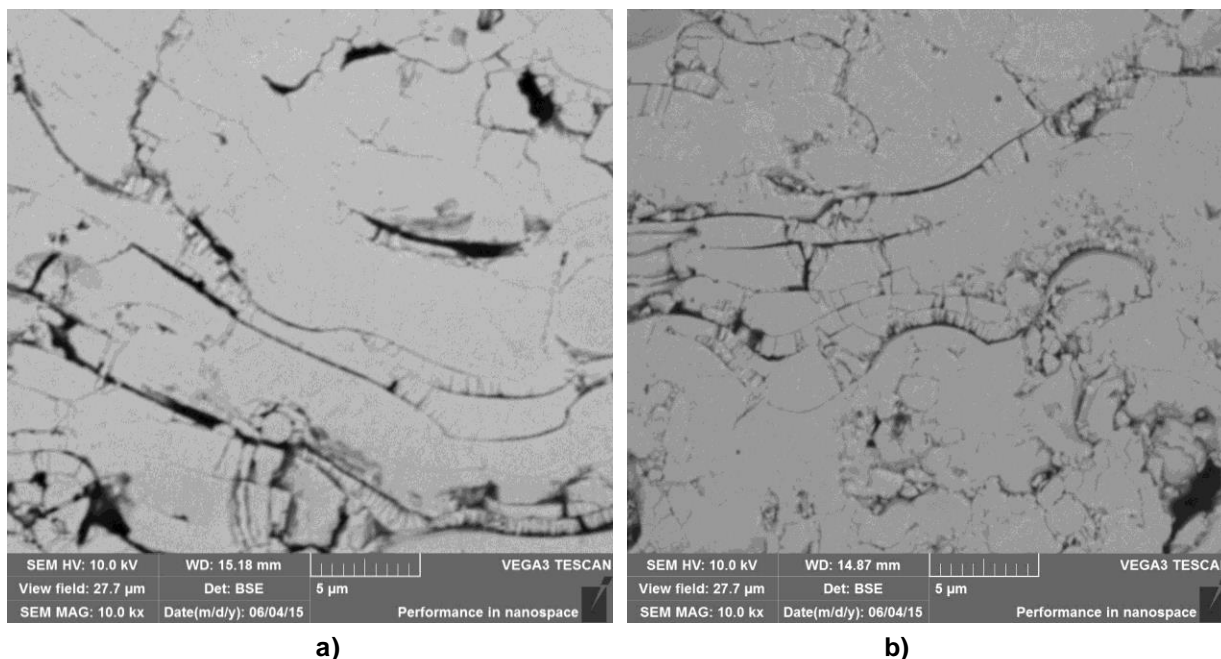


Figura 24 – Análise da formação de trincas de imagens obtidas por MEV; a) 25°C; b) 320°C.

Os resultados da temperatura de pré-aquecimento em relação à porosidade podem ser observados no Gráfico 4.

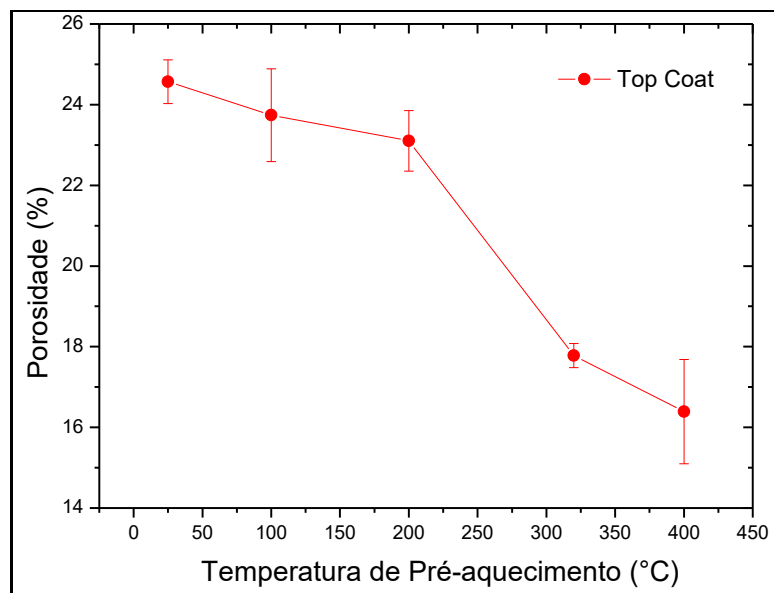


Gráfico 4 – Relação entre as temperaturas de pré-aquecimento e a porosidade do *Top Coat*.

A maior diferença na porcentagem total de poros foi observada entre as temperaturas de pré-aquecimento de 200°C e 320°C, onde foi observado uma redução média de 6% nos poros totais, portanto, mais acentuada ao se comparar com as demais variações que ficaram entre 0,6% e 1,4%, para 100-200°C e 320-400°C, respectivamente.

Analisando os resultados da porosidade, verificou-se que a elevação da temperatura de pré-aquecimento do substrato proporcionou uma diminuição da porosidade, sendo similar aos resultados obtidos por Sampath *et al.* (1999), para revestimentos cerâmicos YSZ.

De acordo com a pesquisa de Song *et al.* (2014), a temperatura de pré-aquecimento que promoveu os melhores resultados para a formação das lamelas foi a de 300°C, produzindo um revestimento mais denso, com menor porosidade, devido a formação de lamelas mais regular promovida pela diminuição da taxa de resfriamento entre o substrato e partícula.

A maior molhabilidade das lamelas, proporcionada pela menor diferença de temperatura entre as partículas e o substrato, é resultante da utilização do pré-aquecimento (SONG *et al.*, 2014; BIANCHI *et al.*, 1994). O aumento da temperatura de pré-aquecimento acima de 300°C foi correlacionada na literatura com a formação de lamelas mais irregulares, gerando microporosidade no centro da lamela formada (BIANCHI *et al.*, 1994).

A diminuição da porosidade com o aumento da temperatura de pré-aquecimento também foi estudada anteriormente (TAN *et al.*, 2012; MAUER *et al.*, 2009; LI *et al.*, 2005), e o efeito da temperatura de pré-aquecimento sobre a porosidade também foi avaliado por Sadeghi-Fadaki *et al.* (2010) onde observou-se que as amostras com menor porosidade também apresentaram maior aderência.

#### 4.3 ANÁLISE DA ADERÊNCIA

A Figura 25 apresenta um exemplo de como ocorreu a falha durante os ensaios de aderência.

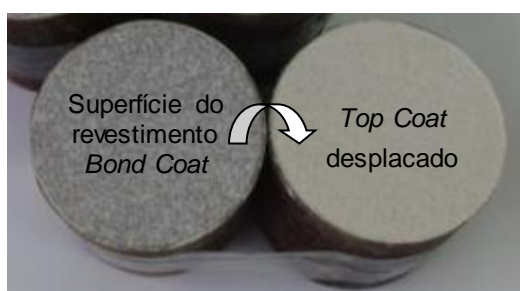
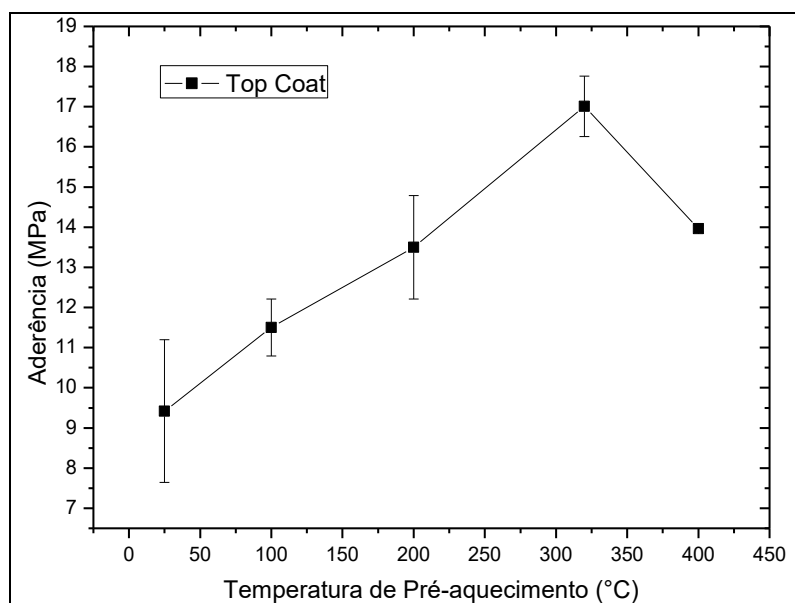


Figura 25 – Exemplo das amostras rompidas após ensaio de aderência.

Na Figura 25 foi possível identificar que o tipo de falha foi adesiva, do revestimento, pois o rompimento ocorreu entre os revestimentos *Top Coat* e *Bond Coat*, deslocando o revestimento *Top Coat* como um todo, restando apenas a presença de partículas do revestimento cerâmico impregnadas ao revestimento metálico.

Para resultados de ensaios de aderência, o local do rompimento do revestimento indica se houve falha adesiva, quando ocorre na interface revestimento/substrato ou entre as duas camadas depositadas; ou se a falha foi coesiva, isto é, quando o rompimento se dá entre as lamelas de alguma das camadas de revestimento. Se a falha for no adesivo, na interface com o corpo de prova sem revestimento, indica que a adesão e coesão ficaram acima do limite do adesivo (LIMA, 2001; PADILHA, 2011).

Os resultados de aderência do revestimento cerâmico aderido ao *Bond Coat*, com diferentes temperaturas de pré-aquecimento, estão apresentados no Gráfico 5.



**Gráfico 5 – Aderência do revestimento em relação a temperatura de pré-aquecimento.**

Os resultados apresentados no Gráfico 5 possibilitam a observação de que existe um benefício do aumento da temperatura de pré-aquecimento para o revestimento cerâmico *Top Coat*, pois conforme é elevada a temperatura, há o aumento da aderência do revestimento *Top Coat* ao *Bond Coat* (SADEGHI-FADAKI *et al.*, 2010), sendo o maior valor obtido com a temperatura de pré-aquecimento de 320°C.

Verificou-se que a formação das lamelas nesta temperatura proporcionou a formação de um revestimento com maior aderência, provavelmente devido a formação mais regular das lamelas (SONG *et al.*, 2014, NUSSAIR KHAN *et al.*, 2003).

Os autores, Reza *et al.* (2013), observaram um comportamento semelhante dos revestimentos em seu trabalho, utilizando o mesmo método de ensaio de aderência, onde o rompimento dos revestimentos ocorreu na interface metal/cerâmica, resultando no deslocamento total do revestimento cerâmico. O mecanismo de aderência mais importante em revestimentos aspergidos é a interação mecânica entre as lamelas e o substrato (PAWLOSKI, 2008; LIMA, GUILMANY, 2007; BOSE, 2007).

Segundo o trabalho conduzido por Moreau *et al.* (1995) a aderência do revestimento aumentou de duas a quatro vezes com o substrato aquecido. Porém, para a temperatura de 400°C, ocorreu uma redução na aderência, devido a diferença de temperatura na interface substrato/revestimento ser maior. Esta maior diferença de temperatura na interface promoveu a formação irregular da lamela (BIANCHI *et al.*, 1994), gerando espaços vazios no interior da lamela, explicando a diminuição da força de adesão na interface (YANG, CHANG, 2001).

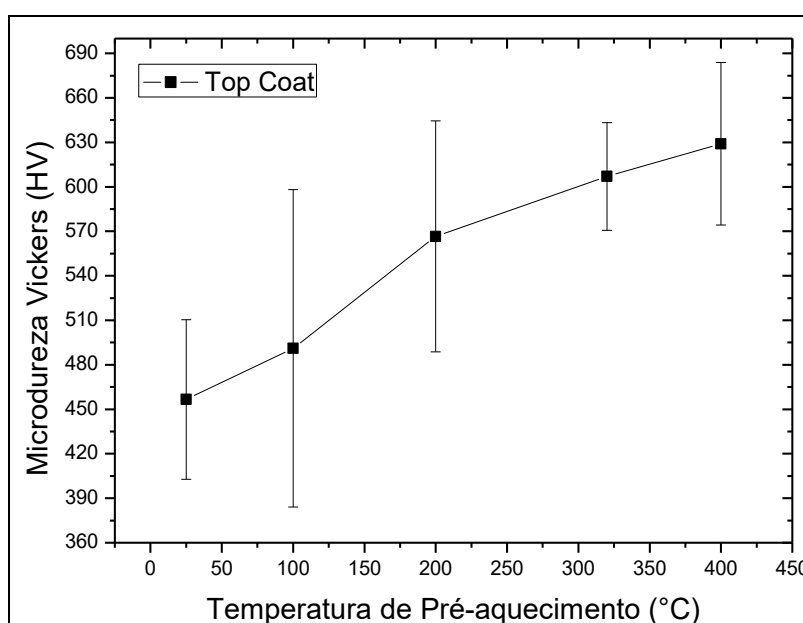
O pré-aquecimento do substrato permite que o resfriamento das partículas de cerâmica seja mais lento, resultando em uma redução das tensões de compressão geradas, tornando a aderência do revestimento mais elevada e, portanto, mais resistente ao deslocamento (Song *et al.*, 2014).

O coeficiente de expansão térmica do substrato metálico é geralmente mais elevado que o da cerâmica, portanto, tensões de compressão seriam desenvolvidas após o resfriamento do substrato e do revestimento (MENCİK, 1995).

Segundo Nussair Khan *et al.* (2003) a tensão residual é um fator importante na eficácia da adesão de revestimentos YSZ, e como a tensão residual sofre um aumento da tensão de compressão com o aumento da temperatura de pré-aquecimento (YANG, CHANG, 2005), o aumento excessivo da temperatura de pré-aquecimento poderia elevar estas tensões e reduzir a aderência do revestimento. Esta característica pode ser confirmada pelo fato das tensões residuais ocorrerem perto da interface metal/cerâmica (BROWN *et al.*, 1994), devido a diferença dos coeficientes de expansão térmica do revestimento e o substrato (PAOLOM *et al.*, 1996).

#### 4.4 ANÁLISE DA MICRODUREZA VICKERS

A microdureza dos revestimentos foi analisada nas amostras com as diferentes temperaturas de pré-aquecimento, utilizando indentações Vickers, para comparar o efeito do pré-aquecimento sobre o revestimento *Top Coat*. Os resultados obtidos estão apresentados no Gráfico 6.



**Gráfico 6 – Microdureza do revestimento em relação a temperatura de pré-aquecimento.**

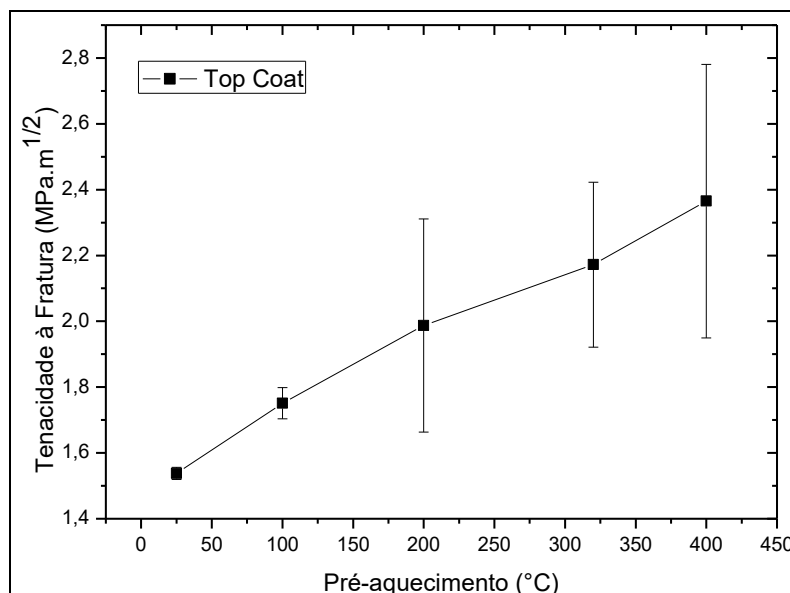
O valor medido da microdureza do revestimento cerâmico elevou-se conforme aumentou-se a temperatura de pré-aquecimento do substrato. Os autores Xing *et al.* (2011) observaram o mesmo comportamento de microdureza em seu trabalho, onde, de acordo com seus resultados, a microdureza do revestimento aumenta com a elevação da temperatura de pré-aquecimento do substrato, devido a maior área de contato interlamelar.

O elevado desvio padrão observado deve-se à característica do revestimento cerâmico, poroso, onde a dureza do material varia conforme a porosidade da região atingida pela indentação.

Para a temperatura de pré-aquecimento de 400°C não foi observado uma diminuição da microdureza, indicando que o efeito da redução de porosidade foi mais significativo (TAN *et al.*, 2012; MAUER *et al.*, 2009; LI *et al.*, 2005).

#### 4.5 ANÁLISE DA TENACIDADE À FRATURA

Os resultados obtidos para a tenacidade, em relação ao pré-aquecimento, estão apresentados no Gráfico 7.



**Gráfico 7 – Resultados da tenacidade à fratura em relação a temperatura de pré-aquecimento.**

Os valores de tenacidade à fratura encontrados neste trabalho, de aproximadamente 1, 2 a 2,5 MPa.m<sup>1/2</sup>, são similares ao trabalho de Zhang *et al.* (2013). No trabalho de Zhang *et al.* (2013) com valores de tenacidade entre 0,2 e 2,2 MPa.m<sup>1/2</sup>, onde observaram que o valor da tenacidade à fratura aumenta com a elevação da temperatura de pré-aquecimento do substrato. Como a temperatura de pré-aquecimento promove uma melhor molhabilidade das lamelas e, com isso, menor porosidade do revestimento, a tenacidade à fratura e a aderência do revestimento aumentam, pois com o revestimento mais denso, é preciso aplicar uma força maior para ocorrer a formação e propagação de trincas (CHICOT *et al.*, 1996).

A temperatura de pré-aquecimento de 400°C, promoveu a menor porosidade total e uma maior tenacidade, entretanto, esta amostra apresentou uma menor aderência (comparado com a amostra pré-aquecida a 320°C). O contínuo aumento da tenacidade à fratura deve-se, provavelmente, à diminuição da porosidade, porém a redução da aderência do revestimento com a temperatura de 400°C deve ser melhor estudada.



## 4.6 ANÁLISE DA OXIDAÇÃO CÍCLICA

Os ensaios de oxidação cíclica foram realizados apenas nas amostras com temperaturas de pré-aquecimento de 25°C, 100°C e 320°C, a fim de diminuir a quantidade de ensaios. Não foi realizado ensaio de oxidação cíclica na amostra depositada com 400°C em virtude de sua menor aderência. Um exemplo das amostras ensaiadas é exibido na Figura 26.



Figura 26 – Amostras durante a etapa de resfriamento entre um ciclo e outro de oxidação.

A influência da temperatura de pré-aquecimento durante a oxidação cíclica foi avaliada em relação a microestrutura, porosidade, formação da TGO e tenacidade à fratura.

### 4.6.1 Análise da Morfologia do Revestimento com a Oxidação Cíclica

Em relação à morfologia, as etapas de oxidação proporcionaram uma densificação do revestimento *Top Coat* e uma sensível alteração na morfologia dos óxidos e da microestrutura do revestimento *Bond Coat*. A densificação do revestimento já foi estudada anteriormente (PADTURE *et al.*, 2002), onde o revestimento cerâmico quando exposto à elevada temperatura sofre sinterização (SHINOZAKI, CLYNE, 2013), coalescendo as partículas não fundidas e sinterizando as lamelas. As Figuras 27 a 30 apresentam a morfologia do revestimento das amostras ensaiadas, para cada temperatura de pré-aquecimento selecionada, 25°C, 100°C e 320°C, e os respectivos ciclos térmicos de oxidação de 0, 6, 12 e 30 ciclos, lembrando que não foi possível analisar as amostras com 42 ciclos devido ao deslocamento do revestimento.

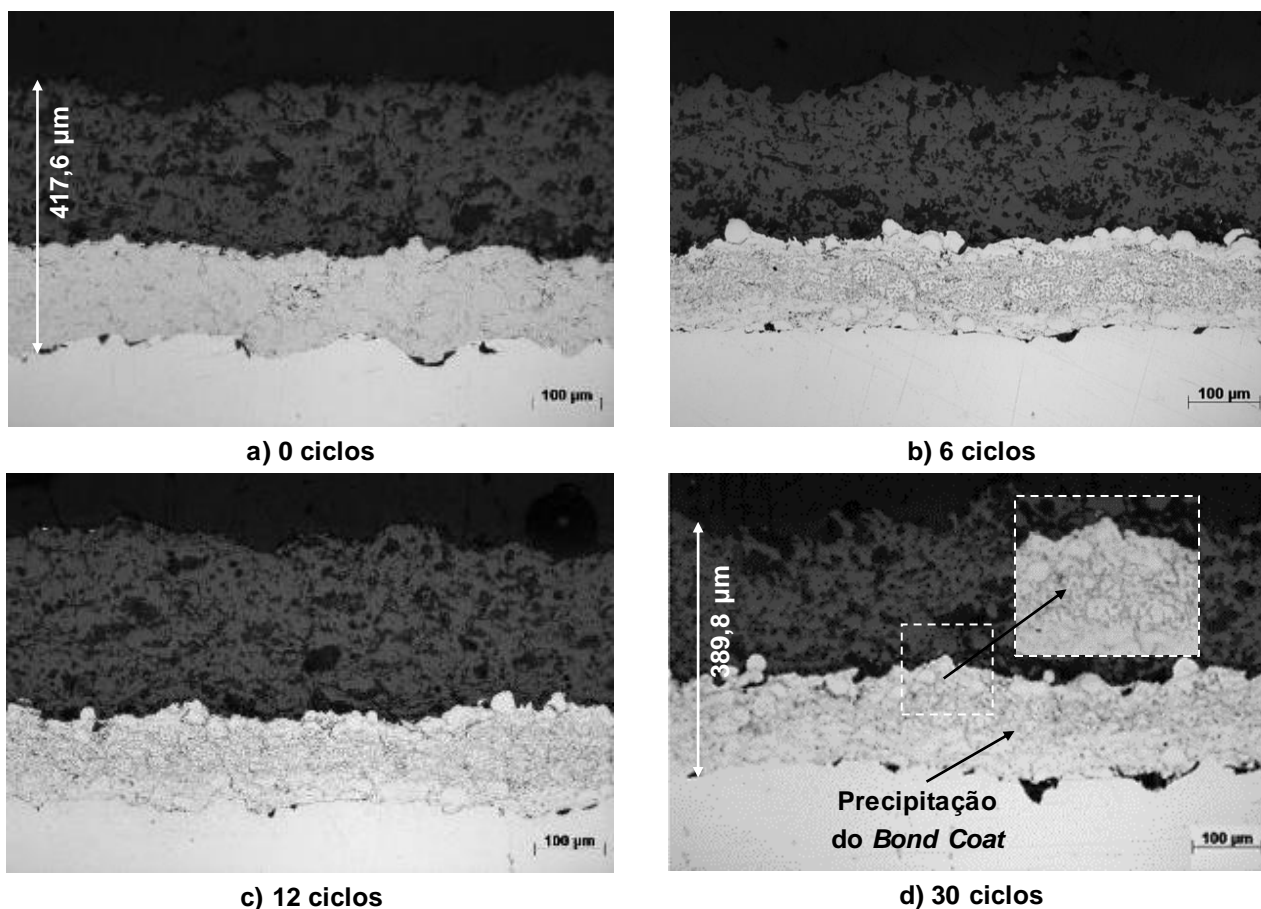


Figura 27 – Morfologia do revestimento *Top Coat* com temperatura de pré-aquecimento de 25°C e ciclos térmicos correspondentes.

Observa-se uma sinterização mais significativa do revestimento *Top Coat* quando o ensaio atinge a média de 12 ciclos (Figura 27 - b), com menor área de poros quando se compara com a micrografia de 0 ciclos, na Figura 27 - a). Para o revestimento *Bond Coat*, ocorreu uma alteração de microestrutura desde os ciclos iniciais de ensaio (detalhe na Figura 27 - d), e Figura 28).

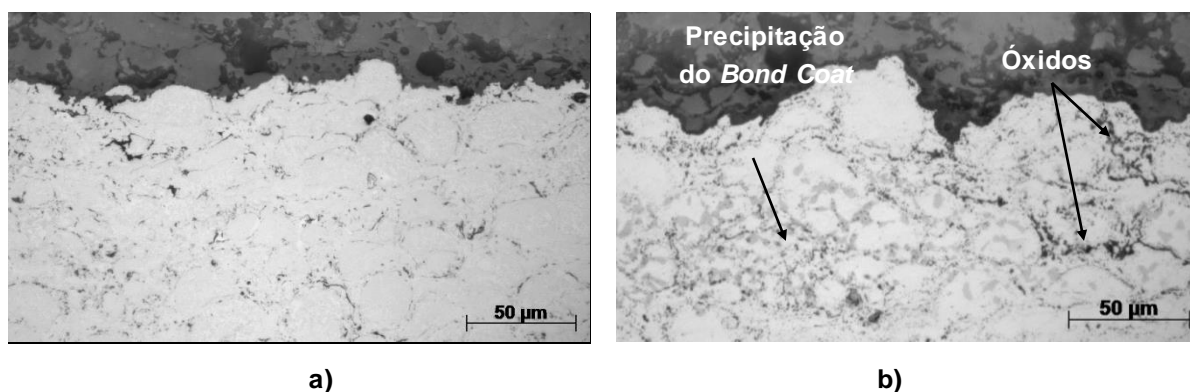
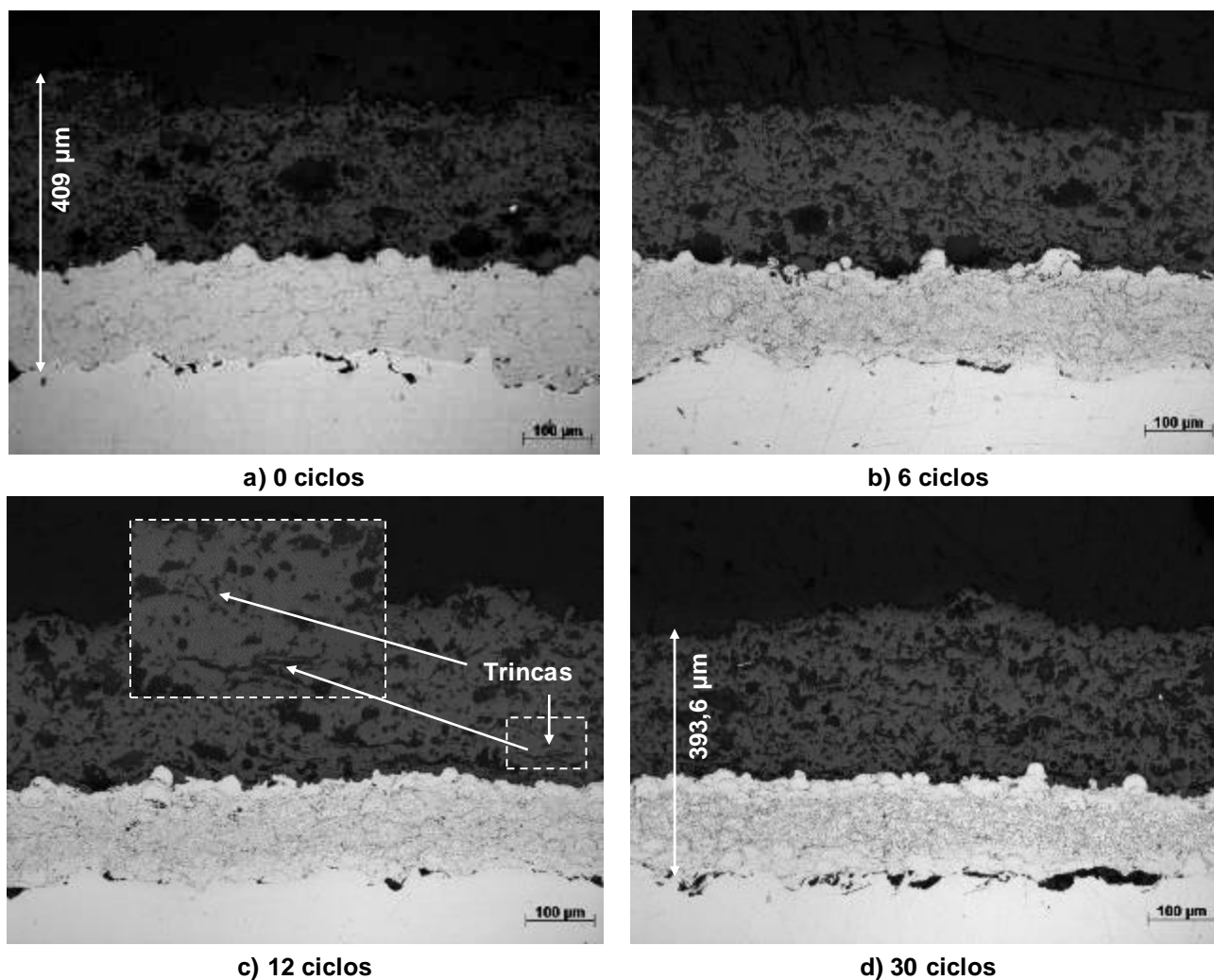


Figura 28 – Morfologia do revestimento *Bond Coat* com temperatura de pré-aquecimento de 25°C e ciclos térmicos correspondentes: a) 0 ciclos; b) 30 ciclos.



**Figura 29 – Morfologia do revestimento *Top Coat* com temperatura de pré-aquecimento de 100°C e ciclos térmicos correspondentes.**

A sinterização (densificação) dos revestimentos ocorreu para todas as amostras, iniciando entre 6 e 12 ciclos, e independente da temperatura de pré-aquecimento utilizada.

Esta sinterização tornou o revestimento *Top Coat* mais denso com o decorrer dos ciclos de oxidação. Conforme aumenta a densidade do revestimento, há um aumento das tensões geradas na interface, agravada pelas transformações de fase ocorridas no revestimento YSZ (MOON *et al.*, 2002), provocando assim o deslocamento do revestimento após 30 ciclos.

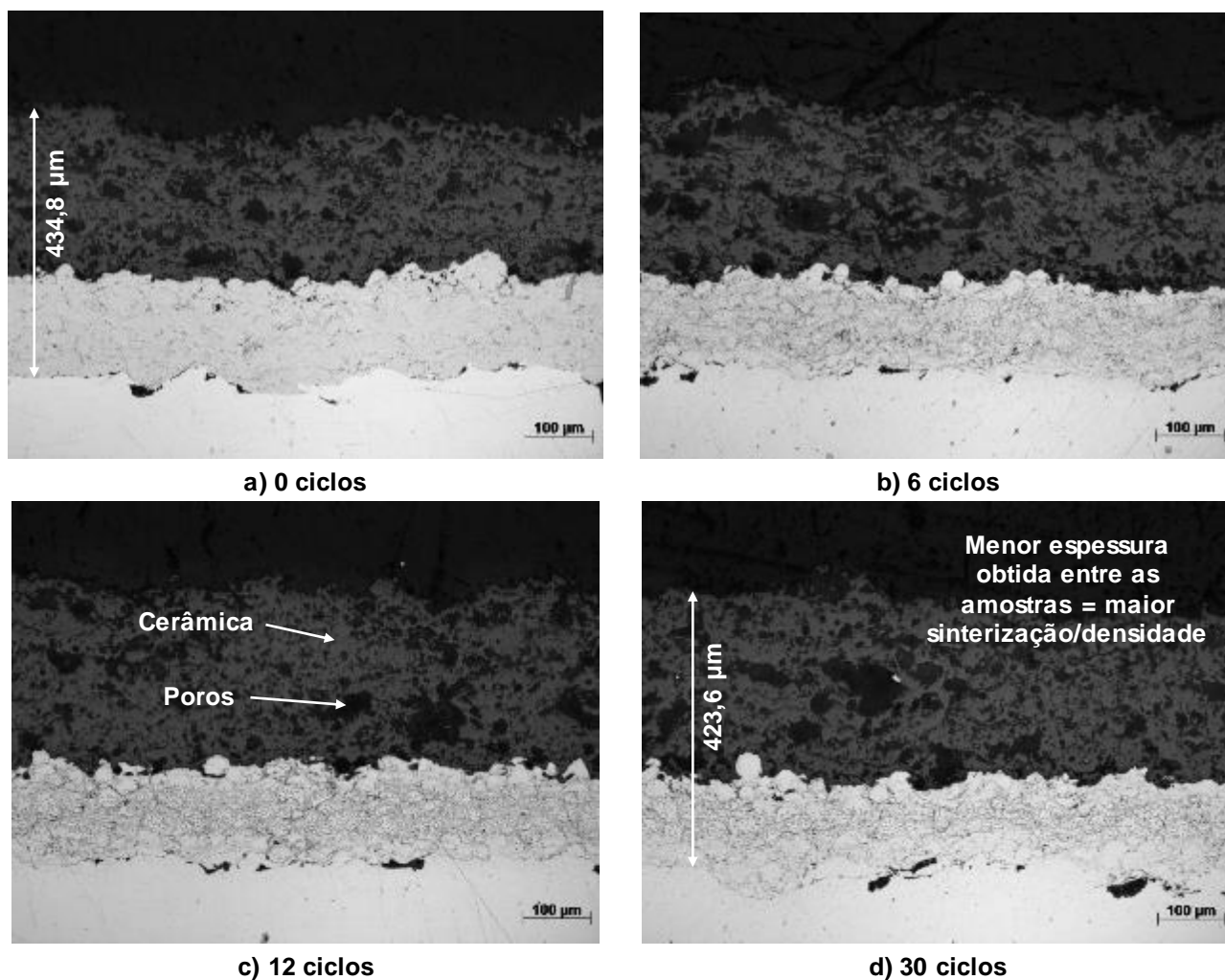
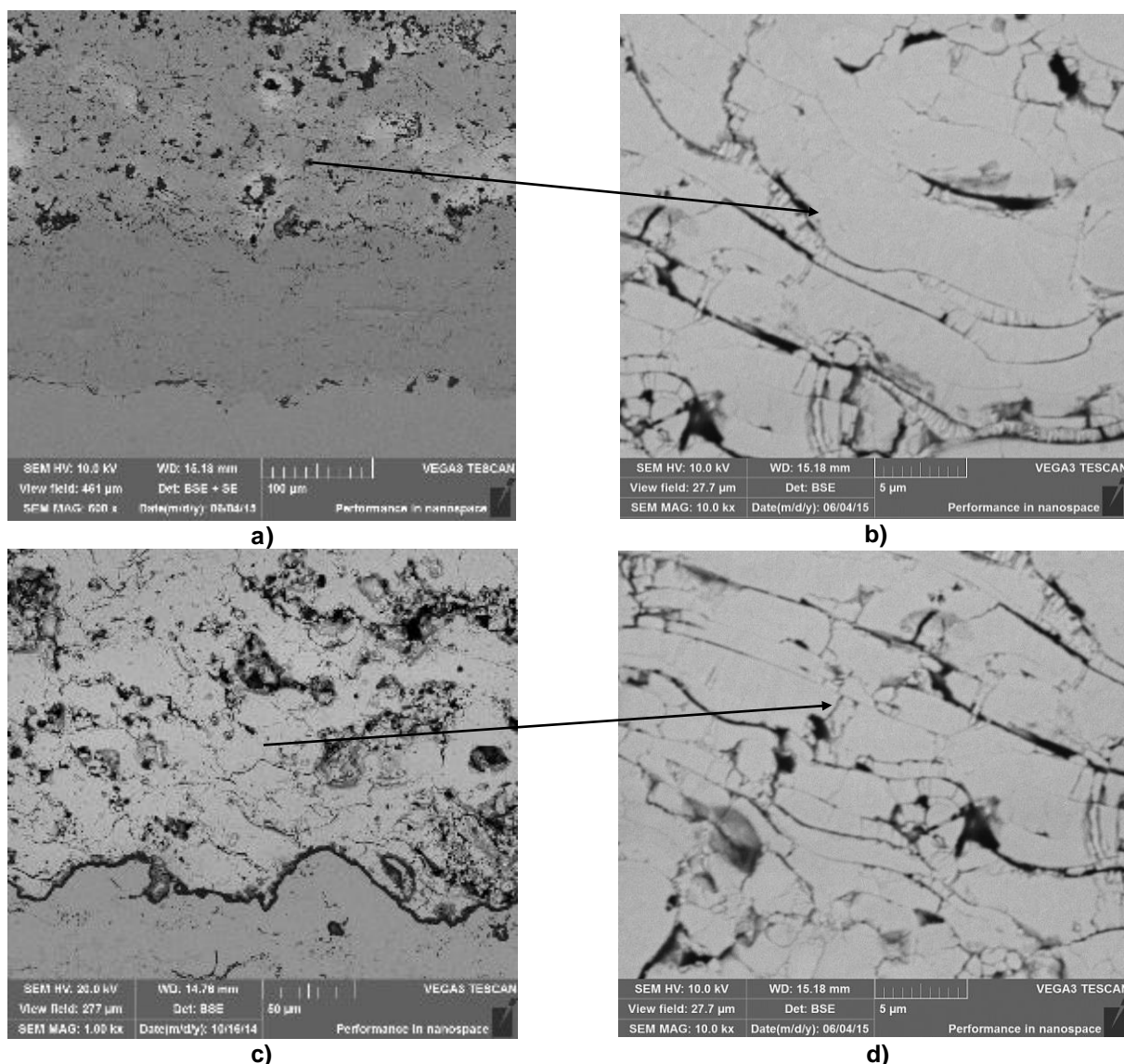


Figura 30 – Morfologia do revestimento *Top Coat* com temperatura de pré-aquecimento de 320°C e ciclos térmicos correspondentes.

#### 4.6.2 Análise da Formação de Trincas com a Oxidação Cíclica

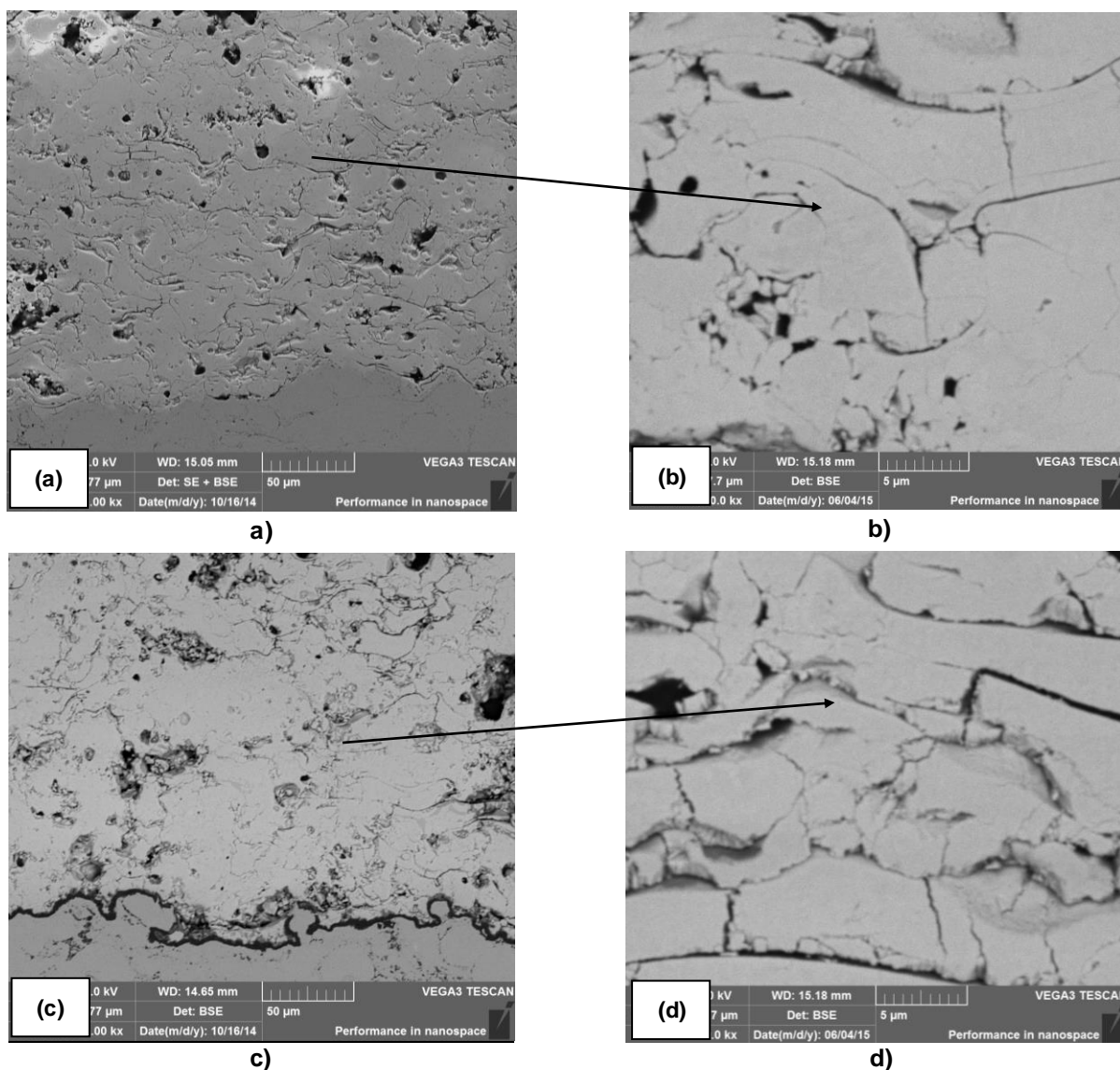
Um aspecto importante observado com o decorrer dos ensaios de oxidação cíclica foi o aumento da formação de trincas (exemplo de trincas formadas na Figura 28-c). Como pode-se observar na Figura 31, há uma intensa formação de trincas interlamelares e um aumento na separação interlamelar com o decorrer dos ciclos de oxidação. A Figura 32 ilustra as trincas dos extremos do ensaio de oxidação cíclica para a temperatura de pré-aquecimento de 320°C, com as respectivas ampliações.



**Figura 31 – Visualização de trincas no revestimento *Top Coat*, com temperatura de pré-aquecimento de 25°C e ciclos térmicos correspondentes: a,b) 0 ciclos; c,d) 30 ciclos.**

A quantidade de trincas interlamelares aumenta durante os ciclos térmicos, para as três temperaturas de pré-aquecimento, principalmente na região de interface do revestimento, em decorrência da estrutura lamelar característica do revestimento APS (LI *et al.*, 2013) e onde as tensões internas são mais elevadas devido a diferença de expansão térmica entre metal/cerâmico (ERIKSON *et al.*, 2014).

Diferentes autores relataram que a propagação das trincas é afetada principalmente pela incompatibilidade da expansão térmica (PADTURE *et al.*, 2002; EVANS *et al.*, 2001). Além disso, como visto anteriormente, a sinterização (SHINOZAKI, CLYNE, 2013), transformação de fase (MILLER, 1987) e outros fatores como cargas térmicas (LOGHMAN-ESTARKI *et al.*, 2014; EVANS *et al.*, 1997) também podem afetar a formação das trincas.



**Figura 32 – Visualização de trincas no revestimento *Top Coat*, com temperatura de pré-aquecimento de 320°C e ciclos térmicos correspondentes: a,b) 0 ciclos; c,d) 30 ciclos.**

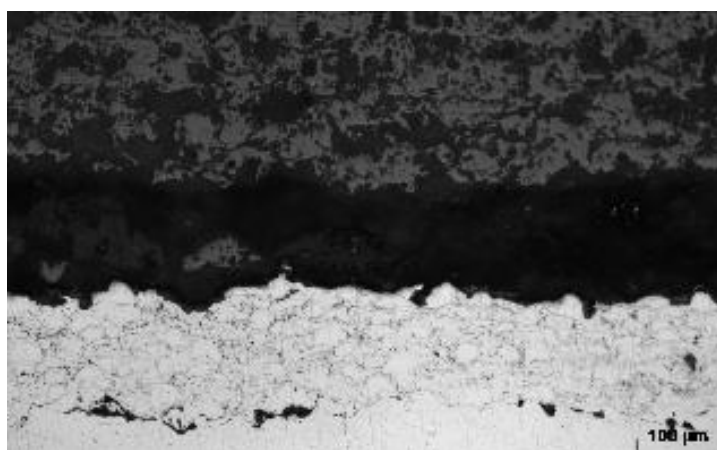
Com uma menor temperatura de pré-aquecimento, a força de adesão e contato entre as lamelas é menor, levando a uma maior densidade de trincas no revestimento (ZHANG *et al.*, 2013). No trabalho de Zhang *et al.* (2013) foi verificado que o revestimento YSZ depositado com menor temperatura de deposição, contém trincas interlamelares mais longas e incorporadas.

Esse resultado pode ser associado à maior resistência à ensaios cíclicos dos revestimentos depositados com maior temperatura de deposição, pois o aumento das trincas provoca o deslocamento do revestimento (PADTURE *et al.*, 2002), e quanto maior foi a temperatura de pré-aquecimento, maior foi a resistência aos ciclos térmicos retardando o deslocamento, como apresenta a Tabela 9.

**Tabela 9 – Tempo de ensaio até ocorrer o deslocamento do *Top Coat*.**

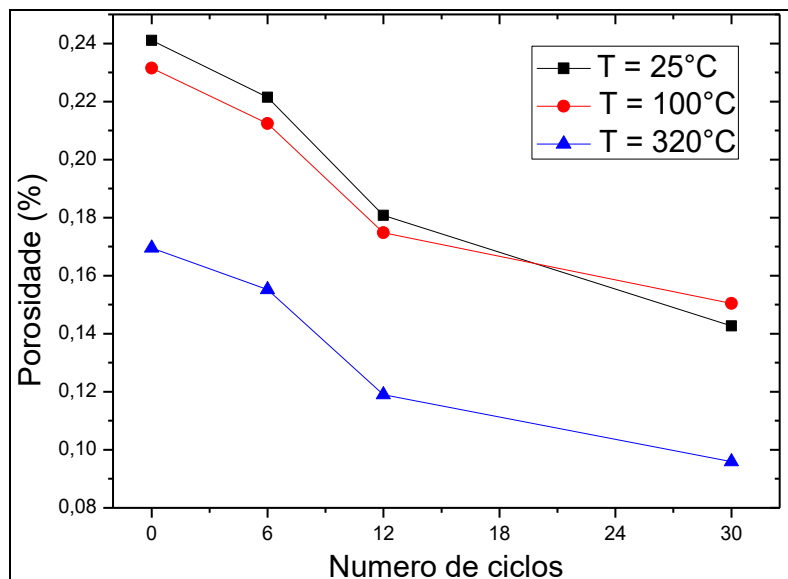
Número de ciclos	T = 25°C	T = 100°C	T = 320°C
0	X	X	X
6	X	X	X
12	X	X	X
30	X	X	X
42	-	-	X

Com a temperatura de pré-aquecimento do substrato de 320°C, o revestimento cerâmico resistiu mais aos ciclos térmicos. Nesta amostra deslocamento ocorreu após o resfriamento total da amostra (impedindo a sua análise), pelo aumento e propagação das trincas durante o resfriamento do revestimento, como observado de forma similar no trabalho de Guo *et al.* (2011). Um exemplo da microestrutura com o revestimento deslocado pode ser visualizado na Figura 33, onde foi observado que o deslocamento ocorreu em todo o revestimento.

**Figura 33 – Microestrutura com o revestimento *Top Coat* deslocado.**

#### 4.6.3 Análise da Porosidade após a Oxidação Cíclica

Para a amostra com 320°C que resistiu 42 ciclos de ensaio, não foi possível medir a porosidade, pois durante o resfriamento da amostra ocorreu o deslocamento total do revestimento cerâmico, e a medição da porosidade poderia estar comprometida em função das tensões resultantes do deslocamento e devido a dificuldade de efetuar a preparação metalográfica do revestimento deslocado. No Gráfico 8 é observada a análise da variação da porosidade com o número de ciclos de oxidação.



**Gráfico 8 – Variação da porosidade com número de ciclos de oxidação.**

A variação da porosidade com os ciclos térmicos é muito importante para a vida útil do revestimento, pois influencia a condutividade térmica e a resistência ao deslocamento. Existem diferentes estudos sobre como o fenômeno da sinterização, ou seja, a diminuição da porosidade, e como esta afeta a condutividade térmica do revestimento (CERNUSCHI *et al.*, 2005) e as propriedades mecânicas (CHOI *et al.*, 2005; RICO *et al.*, 2009).

Observou-se, a partir do Gráfico 8, um comportamento muito semelhante das amostras na diminuição da porosidade com o decorrer dos ciclos térmicos. No trabalho de Mrdak *et al.* (2015) os autores relataram que a maior porosidade afeta significativamente o nível de estresse térmico nos revestimentos cerâmicos, acelerando a fadiga do revestimento submetido a tensões térmicas, e assim, seu deslocamento. Este resultado também justifica o menor tempo de ensaio suportado (Tabela 12) até ocorrer o deslocamento, para os revestimentos obtidos com as temperaturas de pré-aquecimento menores, de 25°C e 100°C.

O pré-aquecimento (SONG *et al.*, 2014) e a oxidação cíclica promoveram a densificação do revestimento, (PADTURE *et al.*, 2002), e em consequência dessa densificação gerou-se uma menor porosidade do revestimento. Segundo Steffens (1991), com a diminuição da porosidade do revestimento há a redução da tensão residual e consequente melhoria da resistência aos ciclos térmicos, o que justifica a maior resistência aos ciclos térmicos do revestimento obtido com a temperatura de pré-aquecimento de 320°C.



Assim como a porosidade afeta o deslocamento do revestimento, ela também poderá influenciar na difusão do oxigênio para obter a formação da TGO, como observaram Huang *et al.* (2013). A formação da TGO, segundo os autores, afetará a resistência do revestimento à ciclos térmicos.

#### 4.6.4 Análise da Camada TGO

O crescimento da TGO ocorreu de forma proporcional ao aumento da oxidação cíclica, ou seja, quanto maior foi o número de ciclos, mais espessa se tornou a camada de óxido. Este resultado é apresentado através da medição de espessura da TGO, como exemplificado na Figura 34, de acordo com as médias de espessura da camada, descritas no Gráfico 9.

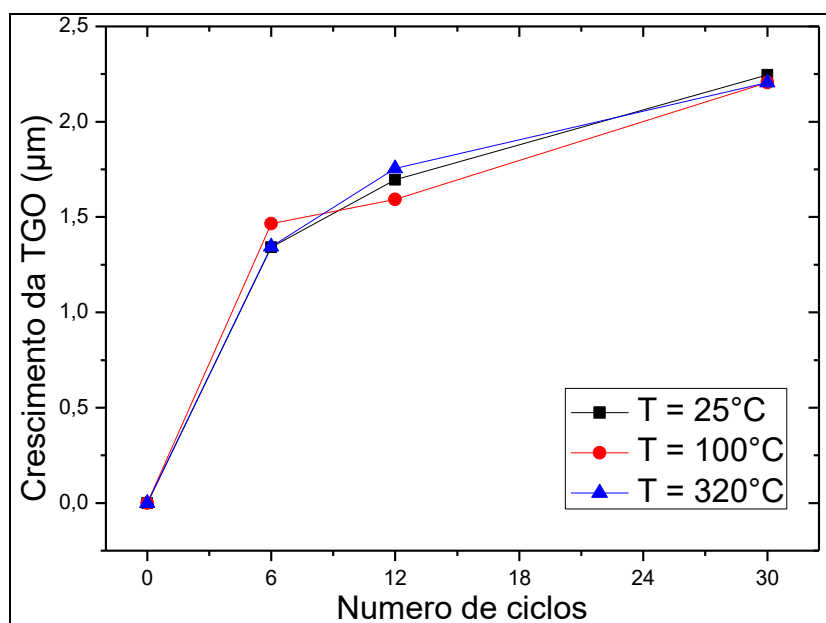
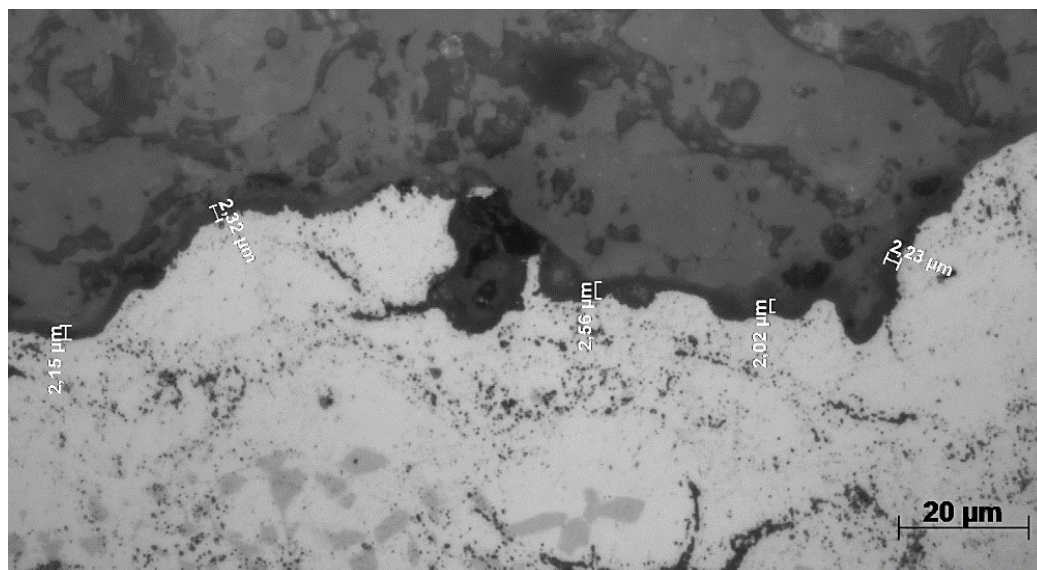


Gráfico 9 – Relação do crescimento da TGO em relação ao número de ciclos.



**Figura 34 – Exemplo da medição da espessura da camada de óxido, TGO.**

Observou-se, no Gráfico 9, que a espessura da TGO foi aumentando de forma uniforme com o aumento dos ciclos térmicos, em toda a interface do revestimento, ocorrendo de forma semelhante para todas as amostras, independente das variações de temperatura de pré-aquecimento, pois a formação da TGO depende basicamente da composição química e microestrutura do *Bond Coat* (STÖVER, FUNKE, 1999). O crescimento da TGO elevou-se com o aumento da quantidade de ciclos térmicos devido a difusão do oxigênio através da camada *Top Coat*, pelas trincas e vazios interligados, característicos do revestimento cerâmico (KEYVANI *et al.*, 2012; ZHU *et al.*, 2012).

Verificou-se, ainda no Gráfico 9, que o crescimento da TGO foi semelhante para todas as temperaturas de pré-aquecimento, não ocorrendo variações significativas de espessura de camada, e com a proximidade dos pontos, sugere-se uma tendência de um crescimento parabólico da camada de óxido.

As amostras foram submetidas a uma análise de composição química por EDS - Espectroscopia de Energia Dispersiva no MEV, Figura 35, com ciclos térmicos de 0, 6, 12 e 30 ciclos. Esta análise foi realizada para a determinação da formação de óxido de níquel e cromo, a qual indica o esgotamento de alumínio da interface do *Top Coat/Bond Coat*.

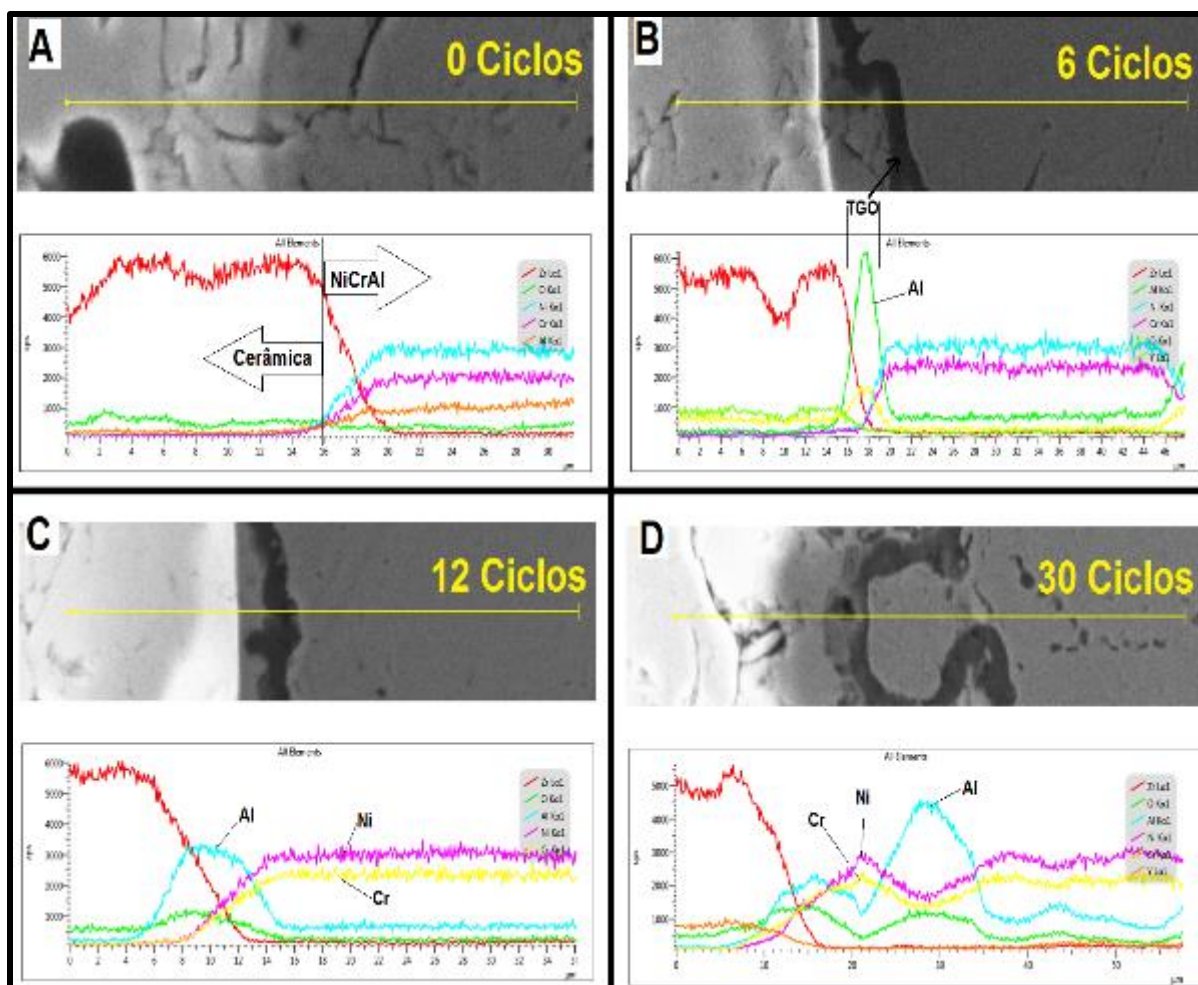
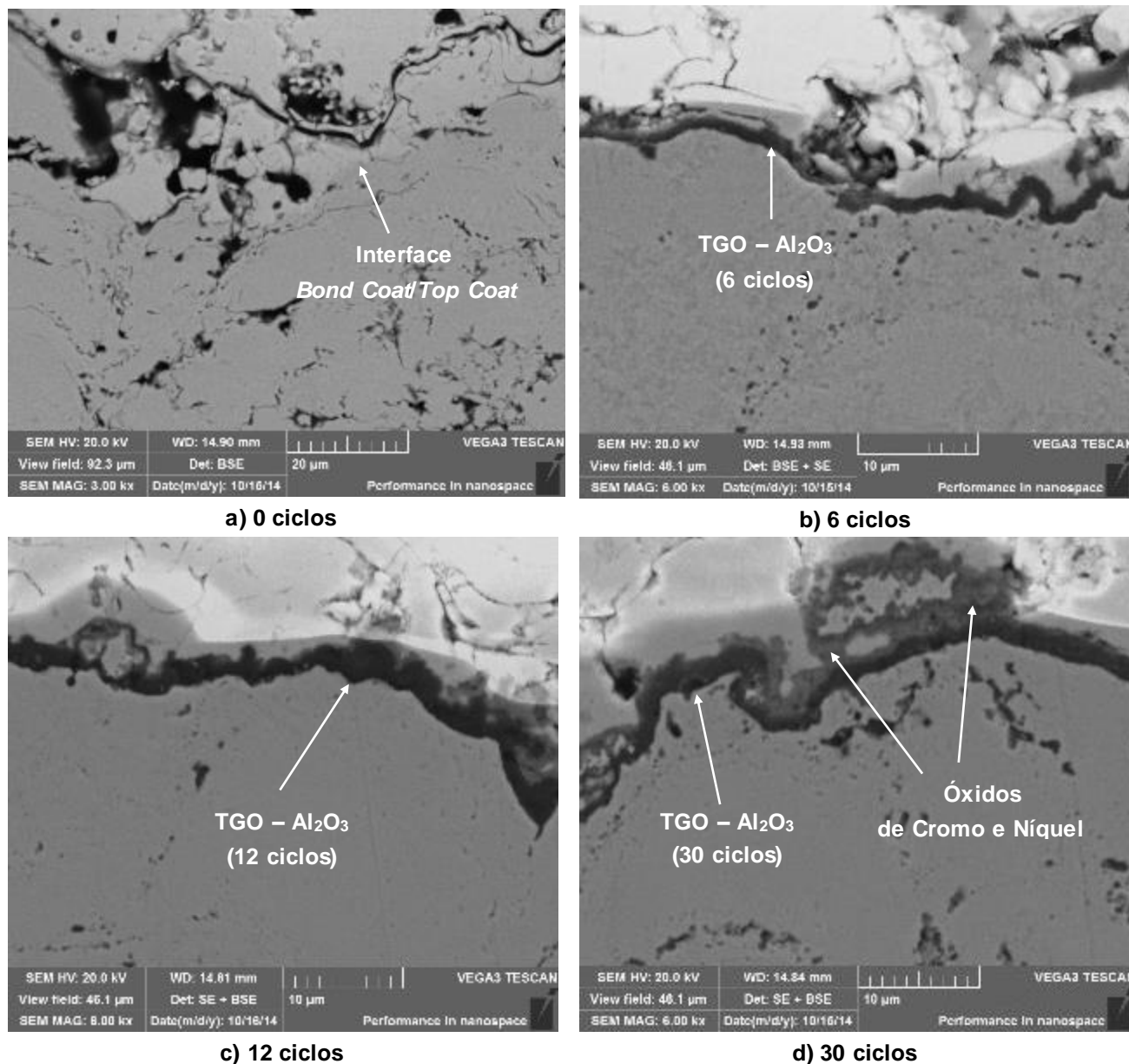


Figura 35 – Análise da composição química na interface e formação de óxidos na TGO.

Na Figura 36 são apresentadas as micrografias da interface *Top Coat/Bond Coat* do revestimento e a evolução das fases de óxido formadas na TGO, conforme aumentou-se o número de ciclos de oxidação.



**Figura 36 – Micrografia da análise da TGO e seus respectivos ciclos.**

A análise indicou que com 6 ciclos o óxido predominante é do tipo  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , como ilustrado na Figura 36 - b). Com 12 ciclos, Figura 36 - c), a camada de óxido  $\text{Al}_2\text{O}_3$  apresenta uma maior espessura (CHEN *et al.*, 2008).

Com 30 ciclos de ensaio, ocorre a formação de óxidos de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) e níquel ( $\text{NiO}$ ), respectivamente, em virtude do esgotamento do alumínio na interface, como apresenta a Figura 36 - d), o qual cresce mais lentamente devido a baixa porcentagem do alumínio na interface.

A formação da TGO é composta primeiramente de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (LEVI *et al.*, 2003; RUUD *et al.*, 2001; MUMM, 2001) devido o contato do oxigênio, difundido através da cerâmica até a superfície do *Bond Coat*, onde a menor energia livre de formação é a do óxido de alumínio (LIANG *et al.*, 2011). Após o esgotamento do alumínio, começam a se formar óxidos de cromo e níquel, como apresenta a Figura 36 - d).

A formação de óxidos de cromo e níquel é indesejável, pois estes óxidos crescem de forma mais acelerada, aumentando em espessura mais rapidamente que o óxido de alumínio, gerando maiores tensões residuais na interface, e conseqüentemente a formação de trincas que se propagam e provocam o deslocamento do revestimento, como observado por Dong *et al.* (2014), Rabiei e Evans (2000). Na literatura são reportados resultados semelhantes nos trabalhos de Chen *et al.* (2008), Nussair Khan *et al.* (2009) e Rico *et al.* (2009).

#### 4.6.5 Análise da Tenacidade à Fratura com Ensaio de Oxidação Cíclica

O Gráfico 10 apresenta a relação da tenacidade à fratura com os ciclos térmicos de oxidação, e com as temperaturas de pré-aquecimento do substrato (*Bond Coat*) correspondentes.

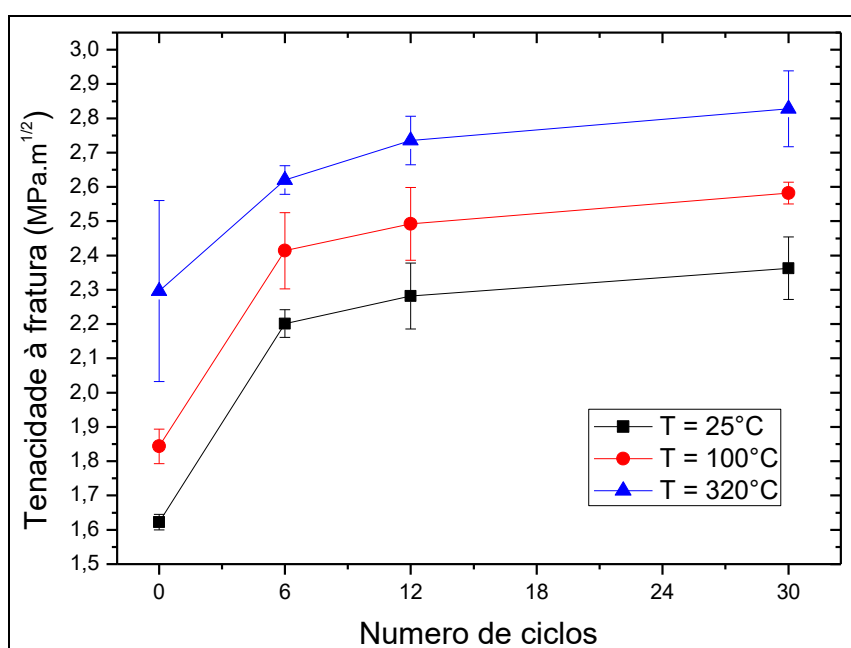


Gráfico 10 – Relação da Tenacidade à fratura com o número de ciclos de oxidação.

Observa-se no Gráfico 10 que o aumento da temperatura de pré-aquecimento promoveu um aumento da tenacidade à fratura, bem como o aumento da quantidade de ciclos térmicos de oxidação, que também promoveu o aumento da tenacidade, como observado nos resultados da seção 4.5 deste trabalho, com valores obtidos entre 1,3 a 2,4 MPa.m<sup>1/2</sup>.

Segundo Guo e Kagawa (2006), o aumento da tenacidade à fratura é resultante do aumento dos ciclos térmicos de oxidação, devido a sinterização associada à densificação do revestimento e diminuição da porosidade. O que se observou é que o aumento da tenacidade é mais acentuado entre 0–6 ciclos, continuando até 12 ciclos, e a partir de 12 até 30 ciclos ocorreu uma tendência à estabilização da tenacidade. Este comportamento é semelhante ao descrito por Guo e Kagawa (2006).

Acima de 30 ciclos, como dito anteriormente, as amostras sofreram deslocamento, portanto não foi possível calcular a tenacidade na interface desses revestimentos. Espera-se uma diminuição da tenacidade dos revestimentos após os 30 ciclos, porém, com o deslocamento ocorrido nesta quantidade de ciclos não foi possível comprovar esta hipótese.

A Figura 37 apresenta um exemplo de como foram identificadas e medidas das trincas originadas das indentações nas interfaces. Para o cálculo da tenacidade à fratura, após a oxidação cíclica, foram analisadas as indentações realizadas na interface dos revestimentos.

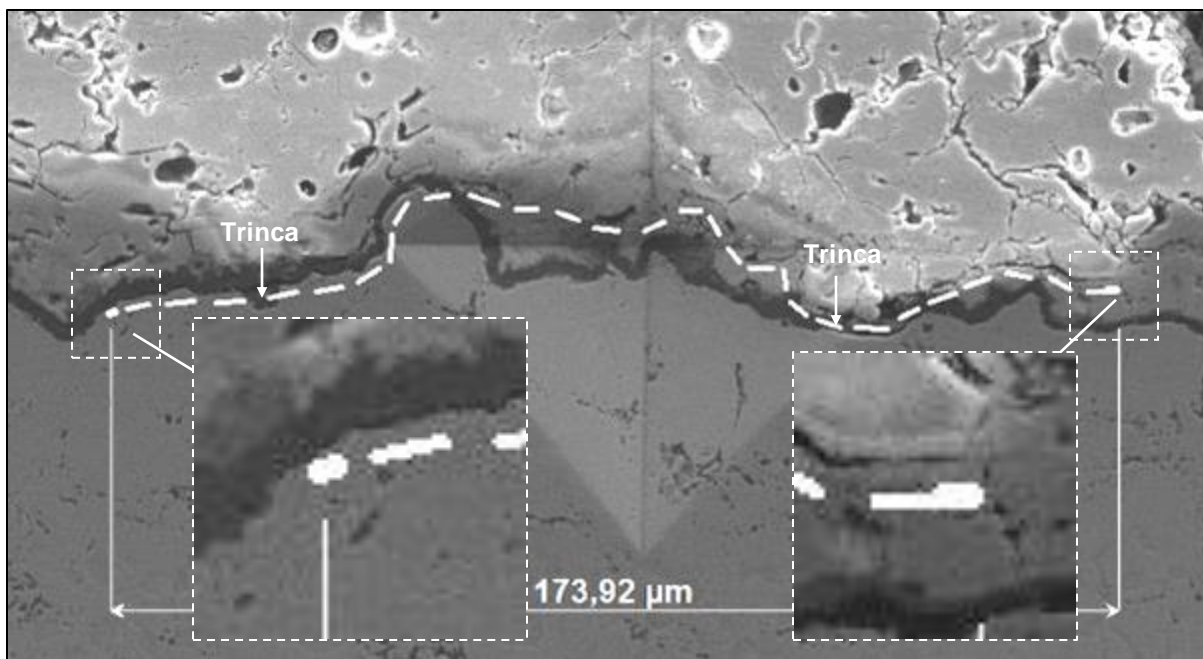
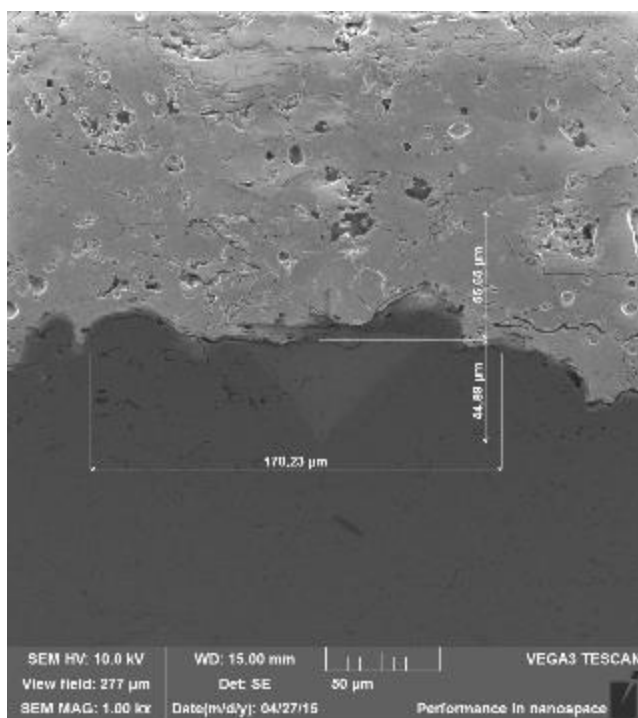
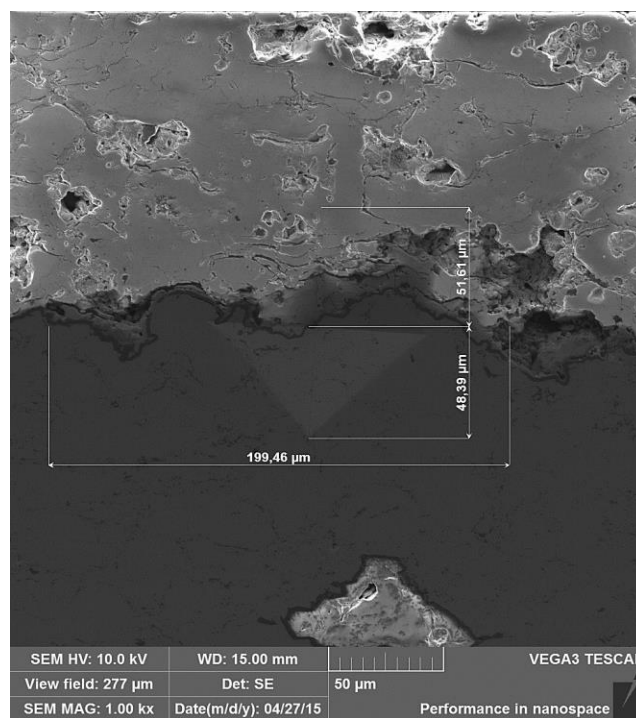


Figura 37 – Exemplo de medição da trinca (30 ciclos de ensaio – 320°C).

As Figuras 38 a 40 apresentam exemplos das indentações realizadas na interface dos revestimentos, para cada amostra, com a respectiva temperatura de pré-aquecimento e ciclos térmicos de oxidação correspondentes.

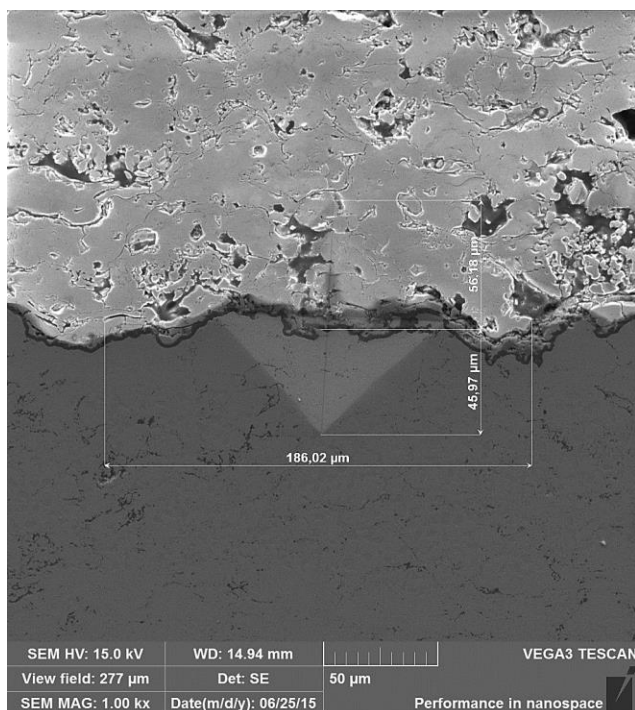


a) 0 ciclos

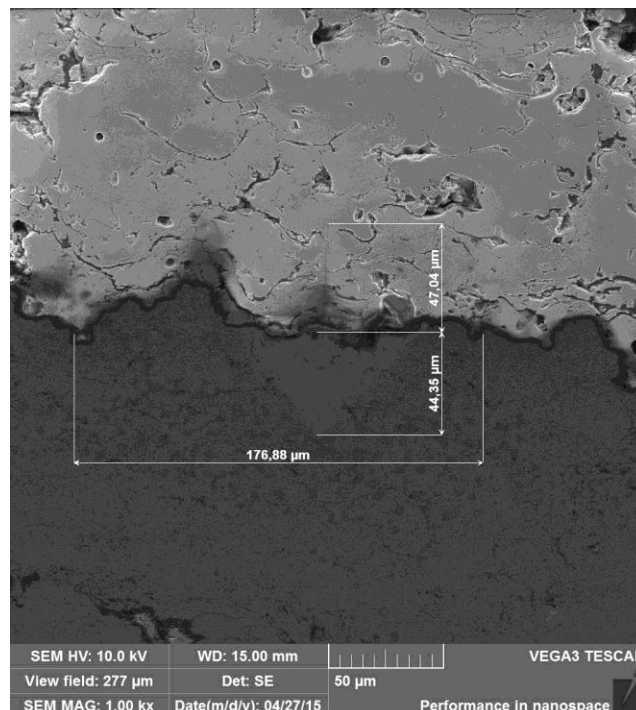


b) 6 ciclos

Figura 38 – Indentações na interface do revestimento com temperatura de pré-aquecimento de 25°C, com os respectivos ciclos térmicos – continua na página seguinte.

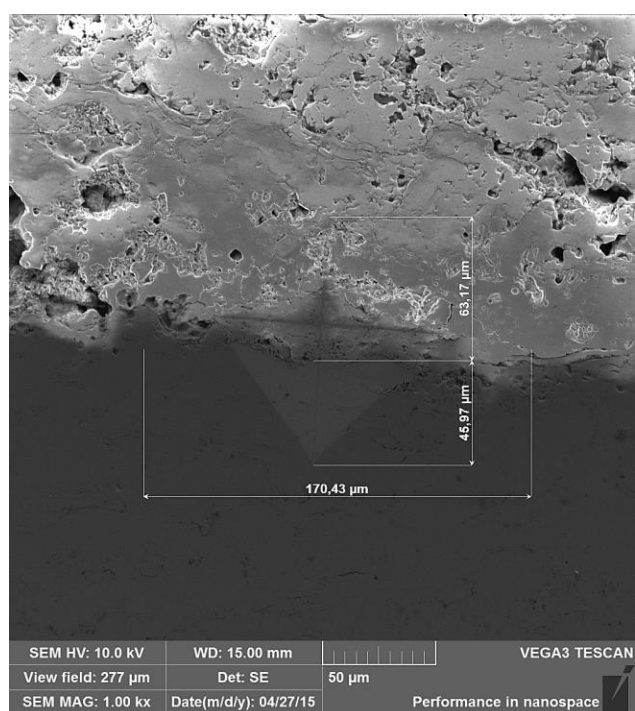


c) 12 ciclos

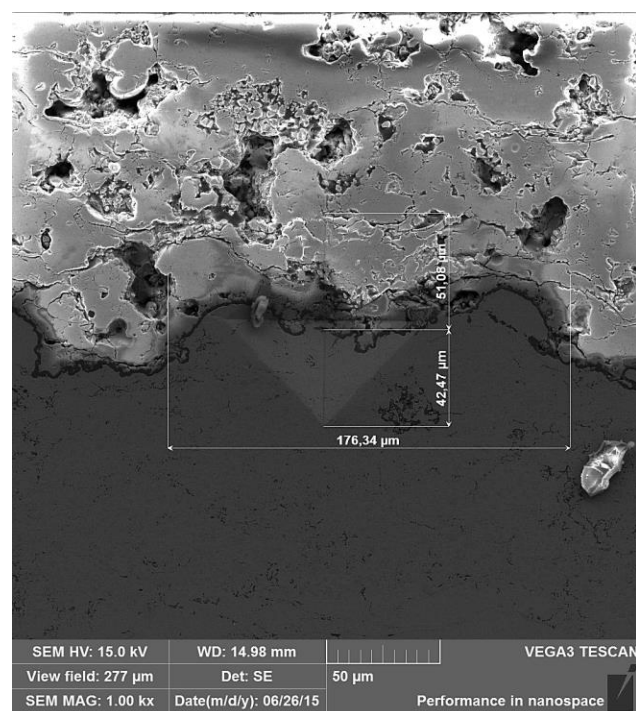


d) 30 ciclos

**Figura 38 – Indentações na interface do revestimento com temperatura de pré-aquecimento de 25°C, com os respectivos ciclos térmicos.**



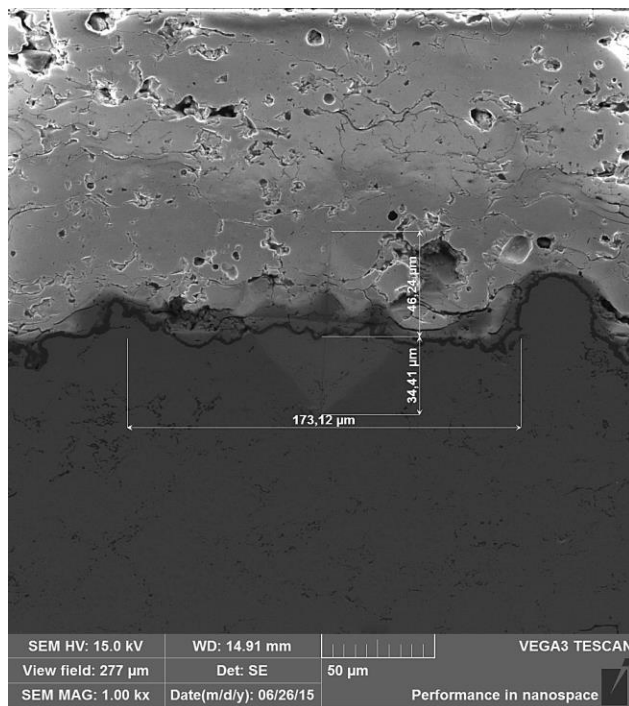
a) 0 ciclos



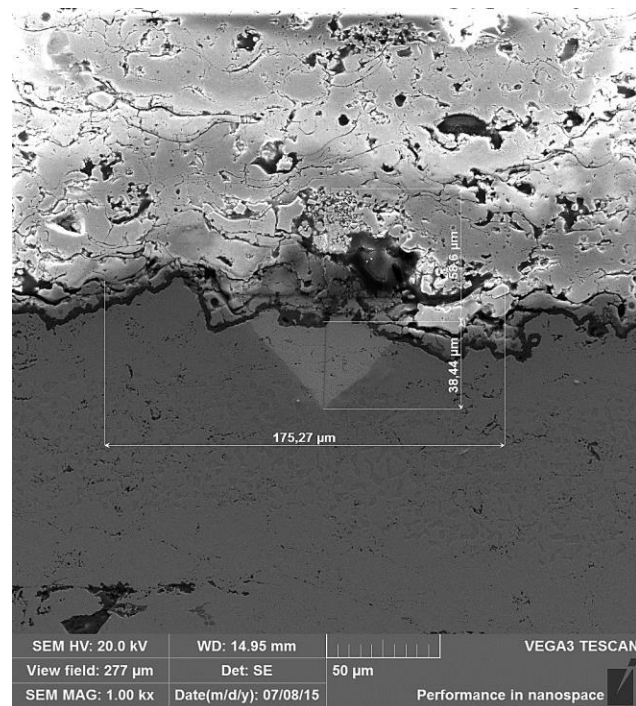
b) 6 ciclos

**Figura 39 – Indentações na interface do revestimento com temperatura de pré-aquecimento de 100°C, com os respectivos ciclos térmicos - continua na página seguinte.**



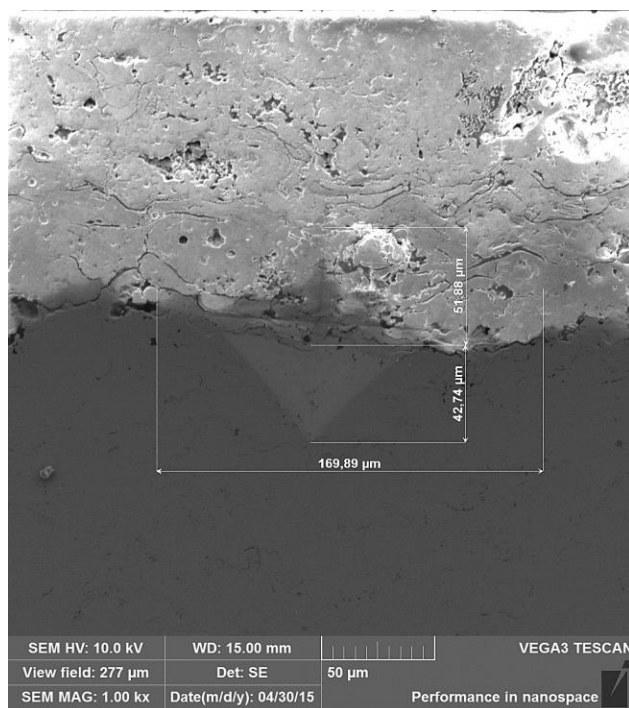


c) 12 ciclos

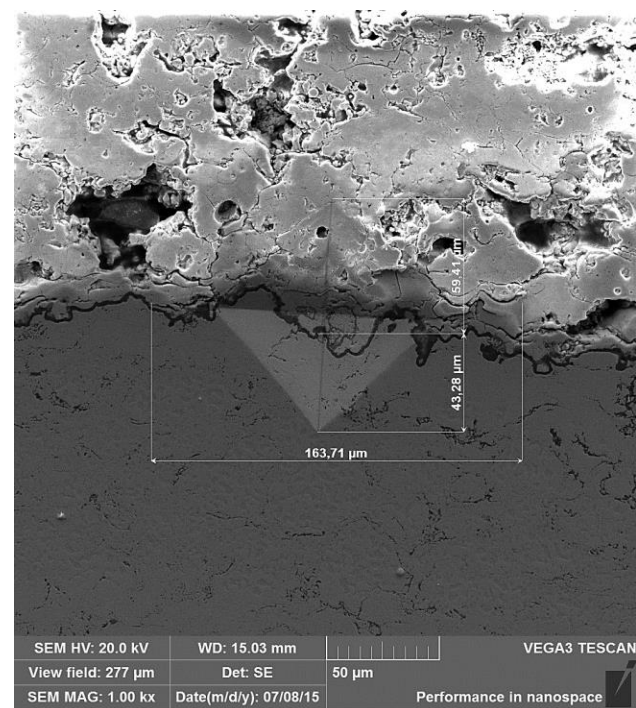


d) 30 ciclos

**Figura 39 – Indentações na interface do revestimento com temperatura de pré-aquecimento de 100°C, com os respectivos ciclos térmicos.**

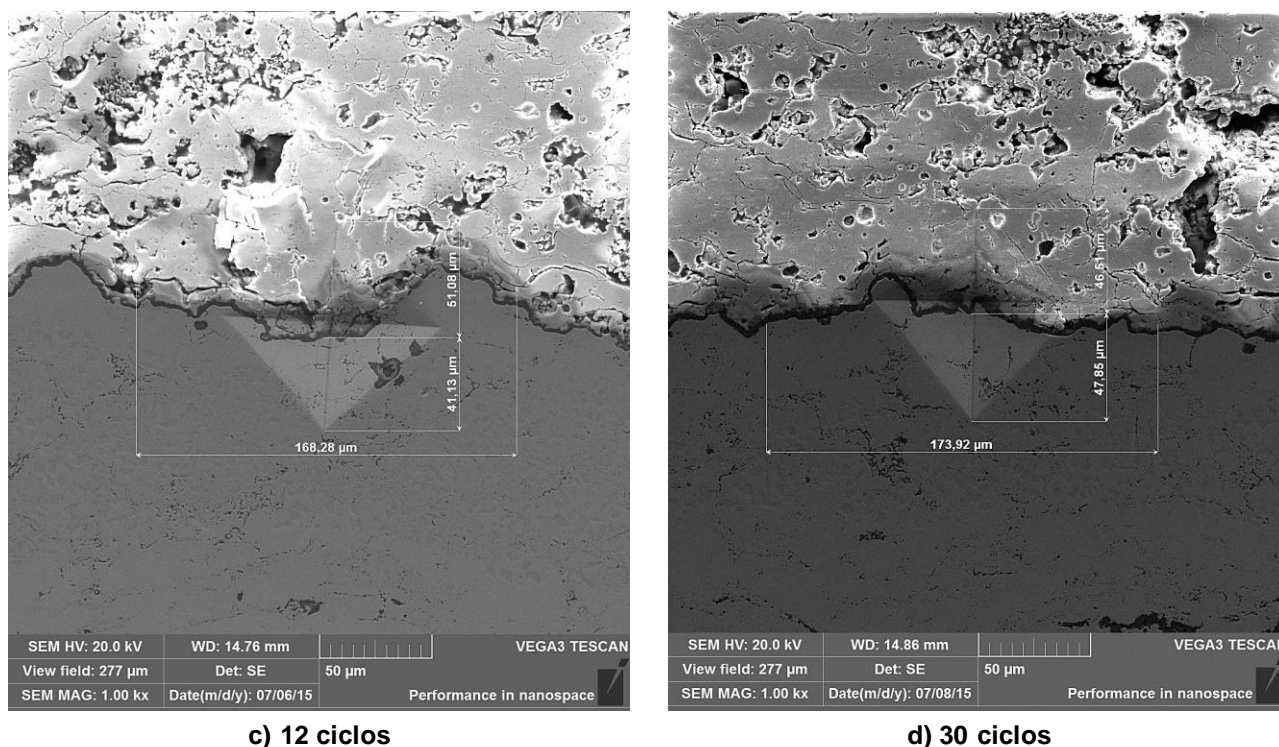


a) 0 ciclos



b) 6 ciclos

**Figura 40 – Indentações na interface do revestimento com temperatura de pré-aquecimento de 320°C, com os respectivos ciclos térmicos - continua na página seguinte.**



**Figura 40 – Indentações na interface do revestimento com temperatura de pré-aquecimento de 320°C, com os respectivos ciclos térmicos.**

Da mesma forma que os autores Guo e Kagawa (2006) identificaram o aumento de tenacidade e posterior diminuição, os autores Mao *et al.* (2012) também reportaram esse comportamento em seu trabalho.

De acordo com Mao *et al.* (2012), o valor da tenacidade à fratura aumentou gradativamente na superfície do revestimento, de 0,64 para 3,67 MPa.m<sup>1/2</sup> antes de completar 180 ciclos, e após 180 ciclos, a tenacidade foi diminuindo lentamente, até atingir 0,91 MPa.m<sup>1/2</sup>.

A diferença dos valores, de tenacidade, confirma o fato de que a ruptura do revestimento inicia na interface (YAN *et al.*, 2009), onde a tenacidade foi menor, devido a formação de microtrincas induzidas pela diferença de expansão térmica na interface (ERIKSON *et al.*, 2014).

Os autores Wan *et al.* (2013) também relataram o aumento da tenacidade à fratura de acordo com o aumento dos ciclos térmicos, atribuindo esse efeito à sinterização do revestimento 8YSZ aspergido por APS. Os dados obtidos de tenacidade também foram baseados no método de indentação Vickers.

Foram utilizados mais dois métodos diferentes no trabalho de Wan *et al.* (2013), onde o comportamento dos resultados foi similar ao método Vickers, aumentando inicialmente a tenacidade à fratura gradativamente com o aumento de ciclos térmicos, devido ao efeito da sinterização e da transformação de fase (WAN *et al.*, 2013), e posteriormente foi diminuindo devido ao aumento da nucleação de trincas, provocando a diminuição da resistência do revestimento. Os autores ainda compararam seus resultados com o trabalho de Choi *et al.* (2005), onde tanto a tenacidade quanto a microdureza aumentaram, inicialmente, com os ciclos térmicos.

A tenacidade à fratura foi associada com o crescimento da TGO no estudo de Kim *et al.* (2007), onde os autores verificaram que a tenacidade à fratura aumentava gradativamente até que a TGO atingisse uma espessura de 2  $\mu\text{m}$ , e a partir do aumento dessa espessura, acima de 100 horas de exposição térmica, a tenacidade começava a diminuir gradativamente, chegando a uma diminuição média de 80% da tenacidade à fratura para uma espessura de TGO de 4,5  $\mu\text{m}$ .

## 5 CONCLUSÕES

A influência da temperatura de pré-aquecimento do substrato, sobre a porosidade, aderência e tenacidade à fratura do revestimento cerâmico *Top Coat*, foi estudada neste trabalho.

Observou-se que o aumento da temperatura de pré-aquecimento promoveu uma diminuição da porosidade e um aumento da microdureza do revestimento *Top Coat*. Adicionalmente observou-se um aumento da tenacidade à fratura na interface metal/cerâmica e uma melhora na aderência do revestimento entre 25 e 320°C de temperatura interpasse.

Em relação à influência da temperatura de pré-aquecimento na oxidação cíclica, observou-se que uma maior tenacidade à fratura das amostras com maior temperatura de pré-aquecimento. Por outro lado, a temperatura de pré-aquecimento não influenciou a formação da TGO, que ocorreu de forma similar em todas as amostras, independentemente da quantidade de ciclos térmicos de oxidação.

A oxidação cíclica promoveu a densificação do revestimento *Top Coat*, promovendo a diminuição da porosidade, assim como a formação de trincas interlamelares e na interface metal/cerâmica do revestimento.

A utilização do pré-aquecimento do substrato promove a melhoria das propriedades microestruturais do revestimento cerâmico, sendo indicada quando é preciso aumentar a vida útil do revestimento utilizado como proteção dos componentes sujeitos às condições agressivas de trabalho nas turbinas.

## REFERÊNCIAS

American Welding Society - AWS. **Thermal spraying: practice, theory and application**. Miami: American Welding Society, 184 p., 1985.

ARAI, M.; KAJIMA, Y.; KISHIMOTO, K. Mixed-mode Interfacial Fracture Toughness of Thermal Barrier Coating, **Engineering Fracture Mechanics**, vol. 74, p. 2055-2069, 2007.

ASTM International, C633-13, **Standard Test Method for Adhesion or Cohesion Strength of Thermal Spray Coatings**, West Conshohocken, PA, 2013.

ASTM International, E384-11, **Standard Test Method for Knoop and Vickers Hardness of Materials**, West Conshohocken, PA, 2011.

AYGUN, A. **Novel Thermal Barrier Coatings (TBCs) that are Resistant to High Temperature Attack by CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (CMAS) Glassy Deposits**. Tese (Doutorado), The Ohio State University, 2008.

AZARMI, F.; COYLE, T. W., MOSTAGHIMI, J. Optimization of Atmospheric Plasma Spray Process Parameters using a Design of Experiment for Alloy 625 coatings. **Journal of Thermal Spray Technology**, vol. 16, p. 144–155, 2007.

BATISTA, C.; PORTINHA, A.; RIBEIRO, R. M.; TEIXEIRA, V.; COSTA, M. F.; OLIVEIRA, C. R. Morphological and microstructural characterization of laser-glazed plasma-sprayed thermal barrier coatings, **Surface and Coatings Technology**, vol. 200, p. 2929-2937, 2006.

BEDNARZ, P. **Finite element simulation of stress evolution in thermal barrier coating systems**. Tese (Doutorado), University of Aachen, RWTH Aachen, 2007.

BETTERIDGE, W.; SHAW, S. W. S. Development of superalloys, **Materials Science and Technology**, vol. 3, p. 682–694, 1987.

BIANCHI, L.; GRIMAUD, A.; BLEIN, F.; LUCCHESI, P.; FAUCHAIS, P. Comparison of plasma sprayed alumina and zirconia coatings by r.f. and d.c. plasma spraying, in C.C. Berndt and S. Sampath (eds.), **Thermal Spray: Industrial Applications**, ASM International, p. 575–579, 1994.

BOLCAVAGE, A.; FEUERSTEIN, A.; FOSTER, J.; MOORE, P. Thermal Shock Testing of Thermal Barrier Coating/Bondcoat Systems, **Journal of Materials Engineering and Performance**, vol. 13, p. 389-397, 2004.

BOSE, S. **High Temperature Coatings**. Elsevier Science & Technology Books, Connecticut, USA, 2007.

BOYCE, M. P. **Gas Turbine Engineering Handbook**, 3rd Edition. Gulf Professional Publishing, Burlington, MA, USA, 2006.

BRANDON, J. R.; TAYLOR, R. Thermal Properties of ceria and yttria partially stabilized zirconia thermal barrier coatings. **Surface and Coatings Technology**, vol. 39-40, p. 143-151, 1989.

BROWN, S. R.; TURNER, I. G.; REITER, H. Residual stress measurement in thermal sprayed hydroxyapatite coatings, **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, vol. 5, p. 756-759, 1994.

BROWNING, J. A., MATUS, R. J.; RICHTER, H. J. A new HVOF thermal spray concept, in **Thermal Spraying Current Status and Future Trends**. A. Ohmori (Ed.), High Tempere. Soc. Japan, Osaka, Japan, p. 7–10, 1995.

BUTTON, S. T. **Metodologia para planejamento experimental e análise de resultados**, Apostila da Disciplina de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade de Campinas, 2005.

CAHN, R. W.; HAASEN, P.; KRAMER, E. Materials Science and Technology – a comprehensive treatment. **Structure and properties of ceramics**, vol. 11, 1994.

CARPIO, P.; BANNIER, E.; BORRELL, A.; SALVADOR, M. D.; SANCHEZ, E. Influence of atmospheric plasma spray parameters on YSZ coatings obtained from micro and nanostructured feed stocks. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, vol. 53, p. 162-170, 2014.

CERNUSCHI, F.; LORENZONI, L.; AHMANIEMI, S.; VUORISTO, P.; MÄNTYLÄ, T. Studies of the sintering kinetics of thick thermal barrier coatings by thermal diffusivity measurements, **Journal of the European Ceramic Society**, vol. 25, p. 393-400, 2005.

CHAVES H.; HERBST, S.; SKUPSCH, C. Measurement of the Particle Velocity in a HVOF Spray with PIV Under Industrial Conditions, **Journal of Thermal Spray Technology**, vol. 21, n. 5, p. 882-886, 2012.

CHEN, P-W.; WANG, S-M.; W, F-H. Fracture analysis of Thermal Barrier Coating Delamination under Thermal Shock, **Procedia Engineering**, vol. 99, p. 344-348, 2015.

CHEN, W. R.; WU, X.; MARPLE, B. R.; NAGY, D. R.; PATNAIK, P. C. TGO growth behavior in TBCs with APS and HVOF top s, **Surface and Coatings Technology**, vol. 202, p. 2677-2683, 2008.

CHICOT, D.; DEMARECAUX, P.; LESAGE, J. Apparent interface toughness of substrate and coating couples from indentation tests, **Thin Solid Films**, vol. 283, p. 151-157, 1996.

CHOI, S. R.; ZHU, D.; MILLER, R. A. Effect of Sintering on Mechanical Properties of Plasma-Sprayed Zirconia-Based Thermal Barrier Coatings, **Journal of the American Ceramic Society**, vol. 88, p. 2859-2867, 2005.

CLARKE, D. R. Materials selection guidelines for low thermal conductivity thermal barrier coatings, **Surface and Coatings Technology**, v. 163–164, p. 67–74, 2003.

CLARKE, D. R.; LEVI, C. G. Materials design for the next generation of thermal barrier coatings, **Annual Review of Materials Research**, vol. 33, p. 383-417, 2003.

CLARKE D. R.; OECHSNER, M.; PADTURE, N. P. Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines, **MRS Bulletin**, vol. 37, p. 891–898, 2012.

Comersul – Soluções em aspersão térmica. **Processos de Aspersão Térmica**. Acesso em Julho de 2014. Disponível em: <<http://www.comersul.com.br/secao.php?nome=aspersao-termica>>.

CORTES, R. S. P. **Estudos de Revestimentos de Alumínio Depositados por três Processos de Aspersão Térmica para a Proteção do Aço contra a Corrosão Marinha**. Tese (Doutorado). UFSC, Florianópolis, SC, Brasil, 1998.

CZECH, N.; FIETZEK, H.; JUEZ-LORENZO, M.; KOLARIK, V.; STAMM, W. Studies of the bond-coat oxidation and phase structure of TBCs, **Surface and Coatings Technology**, vol. 113, p. 157-164, 1999.

DAVIS, J. R. **Handbook of Thermal Spray Technology**, Ed., ASM International, Materials Park, OH, 2004.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura - Aplicações e Preparação de Amostras**, 1ª Edição. EDIPUCRS, Porto Alegre, RS, Brasil, 2007.

DENT, A. H.; HORLOCK, A. J.; MCCARTNEY, D. G.; HARRIS, S. J. Microstructural characterization of a Ni-Cr-B-C based alloy coating produced by high velocity oxy-fuel thermal spraying, **Surface and Coatings Technology**, vol. 139, p. 244-250, 2001.

Department of Materials Science & Engineering. Wadley Research Group. **High Temperature Coatings: Thermal Barrier Coatings Systems**. University of Virginia. Acesso em Julho, 2014. Disponível em < <http://www.virginia.edu/ms/research/wadley/high-temp.html>>.

Department of Transportation Federal Aviation Administration. **Airplane Flying Handbook**, Flight Standards Service, 2004.

DPV EVOLUTION. **Reference Manual**. Acesso em Fevereiro de 2014. Disponível em: <<http://www.tecnar.com/index.php/dpv-evolution>>.

DONG, H.; YANG, G-J.; CAI, H-N.; LI, C-X.; LI, C-J. Propagation feature of cracks in plasma-sprayed YSZ coatings under gradient thermal cycling, **Ceramics International**, vol. 41, p. 3481-3489, 2015.

DU, H.; SHIN, J. H.; LEE, S. W. Study on Porosity of Plasma-Sprayed Coatings by Digital Image Analysis Method. **Journal of Thermal Spray Technology**, vol. 14, p. 453 – 461, 2005.

ERIKSSON, R.; BRODIN, H.; JOHANSSON, S.; ÖSTERGREN, L.; LI, X-H. Fractographic and microstructural study of isothermally and cyclically heat treated thermal barrier coatings, **Surface and Coatings Technology**, vol. 243, p. 82-90, 2014.

ESKNER, M. **Mechanical Behaviour of Gas Turbine Coatings**. Tese (Doutorado), Royal Institute of Technology, Stockholm, 64 p., 2004.



EVANS, A. G.; HE, M. Y.; HUTCHINSON, J. W. Effect of interface undulations on the thermal fatigue of thin films and scales on metal substrates, **Acta Materialia**, vol. 45, p. 3545-3554, 1997.

EVANS, A. G.; MUMM, D. R.; HUTCHINSON, J.W.; MEIER, G. H.; PETTIT, F. S. Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings, **Progress in Materials Science**, vol. 46, p. 505–553, 2001.

FAN, X.; XU, R.; ZHANG, W.; WANG, T. Effect of periodic surface cracks on the interfacial fracture of thermal barrier coating system, **Applied Surface Science**, vol. 258, p. 9816-9823, 2012.

FERREIRA, J. P. G.; VANAT, K. J.; LOURENÇATO, L. A.; PUKASIEWICZ, A. G. M.; CAPRA, A. R.; HACKBART, F.; MOURA, N. R.; SÉRGIO, P. Porosity Measurement of YSZ Ceramic Coating Deposited with Different Parameters Deposition by Different Methods of Characterization. In: **International Thermal Spray Conference - ITSC 2015**, Long Beach - CA. ITSC 2015 Proceedings of the International Thermal Spray Conference, p. 1128-1133, 2015.

FST – Flame Spray Technologies. **What is thermal spray?** Company. Acesso em Novembro de 2014. Disponível em: <<http://www.fst.nl/about-thermal-spray-process/>>.

FUKUMOTO, M.; HUANG, Y. Flattening Mechanism in Thermal Sprayed Ni Particles Impinging on Flat Substrate Surface, **Journal of Thermal Spray Technology**, vol. 8, n. 3, p. 427-432, 1999.

GAO, J-G.; TANG, Z-H.; WANG, C-L.; GUO, M-Q.; CUI, Y-J. Microstructure, mechanical and oxidation characteristics of detonation gun and HVOF sprayed MCrAlYX coatings, **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, vol. 25, p. 817-823, 2015.

Gas Turbine Journal. **Coupon Replacement Technology for Turbine Nozzle Repairs**. Acesso em Abril de 2015. Disponível em: < <https://www.gasturbinejournal.com/coupon-replacement-technology/>>.

GIAMPAOLO, A. **Gas Turbine Handbook: Principles and Practices**, 3<sup>rd</sup> Edition. Fairmont Press, Inc., 437 p., 2006.

REZA, G.; REZA, S-R.; REZA, M.; HOSSEIN, J. Comparison of microstructure and mechanical properties of plasma-sprayed nanostructured and conventional yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings, **Ceramics International**, vol. 39, p. 8805-8813, 2013.

GORDON ENGLAND. **Microhardness Test**. Acesso em Novembro de 2014. Disponível em: <<http://www.gordonengland.co.uk/hardness/microhardness.htm>>.

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

GRAFF, K. F. **Wave Motion in Elastic Solids**. Ohio State University Press, USA, 1975.

GUESSASMA, S.; MONTAVON, G.; CODDET, C. Velocity and temperature distributions of alumina–titania in-flight particles in the atmospheric plasma spray process, **Surface and Coatings Technology**, vol. 192 , p. 70-76 , 2004.

GUO, S.; KAGAWA, Y. Effect of thermal exposure on hardness and Young's modulus of EB-PVD yttria-partially-stabilized zirconia thermal barrier coatings, **Ceramics International**, vol. 32, p. 263-270, 2006.

GUO, H.; YAO, R.; ZHOU, L. **Plasma-sprayed thermal barrier coatings with segmentation cracks**. H. Xu, H. Guo (Eds.), **Thermal barrier coatings**, Woodhead Publishing, Cambridge, p. 161-174, 2011.

GUO, X.; PLANCHE, M-P.; CHEN, J.; LIAO, H. Relationships between in-flight particle characteristics and properties of HVOF sprayed WC-CoCr coatings, **Journal of Materials Processing Technology**, vol. 214, p. 456-461, 2014.

HAN, S. J.; CHEN, Y.; SAMPATH, S. Role of process conditions on the microstructure, stoichiometry and functional performance of atmospheric plasma sprayed La(Sr)MnO<sub>3</sub> coatings, **Journal of Power Sources**, vol. 259, p. 245-254, 2014.

HANNEFORTH, P. **The Global Thermal Spray Industry - 100 Years of Success; So What's Next? Advanced Materials & Processes**, ASM International, Materials Park, OH, p. 68-70, 2006.

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

HASS, D.D. **Thermal barrier coatings via directed vapor deposition**. 2001. 281p. Thesis (Doctor Degree) – University of Virginia, Charlottesville, 2001.

HEUER, A. H., HOBBS, L. W. Science and Technology of Zirconia, Advances in ceramics, vol. 3, **The American Ceramic Society**, Columbus, Ohio, 1981.

HERMAN, H.; SAMPATH, S.; MCCUNE, R. Thermal spray: current status and future trends. **MRS Bulletin**, vol. 25, p. 17-25, 2000.

HILLERY, R. V. **Coatings for high-temperature structural materials** - trends and opportunities. Washington - D. C.: National Academy Press, 85 p., 1996.

HILLERY, R. V.; PILSNER, B. H.; MCKNIGHT, R. L.; COOK, T. S.; HARTLE, M. S. **NASA Contract Report**, 180807, 1988.

HUANG, W.; ZHU, C.; LIU, X. Y.; JAVED, A.; LI, P.; LIANG, G. Y.; XIAO, P. A comparative study of the microstructure and oxidation behavior in supersonic and conventional air plasma sprayed thermal barrier coatings, **Surface and Coatings Technology**, vol. 235, p. 853-859, 2013.

KEYVANI, A. Microstructural stability oxidation and hot corrosion resistance of nanostructured Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/YSZ composite compared to conventional YSZ TBC coatings, **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 623, p. 229-237, 2015.

KEYVANI, A.; SAREMI, M.; HEYDARZADEH SOHI, M.; VALEFI, Z. A comparison on thermomechanical properties of plasma-sprayed conventional and nanostructured YSZ TBC coatings in thermal cycling, **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 541, p. 488-494, 2012.

KIM, S-S.; LIU, Y-F.; KAGAWA, Y. Evaluation of interfacial mechanical properties under shear loading in EB-PVD TBCs by the pushout method, **Acta Materialia**, vol. 55, p. 3771-3781, 2007.

KOOLLOOS, M. F. J.; HOUBEN, J. M. Behavior of Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings during Thermal Cycling and the Effect of a Preoxidized NiCrAlY Bond Coat. **Journal of Thermal Spray Technology**, vol. 9, p. 49-58. 2000.

KRAUSS, M.; BERGMANN, D.; FRITSCHING U., BAUCKHAGE, K. IN-SITU particle temperature, velocity and size measurements in the spray forming process. **Materials Science and Engineering**, vol. A326, p. 154–164, 2002.

KREYE, H. High velocity flame spraying – process and coating characteristics, in 2nd Plasma Technik Symposium, Blum-Sandmaier, S., Eschnauer, H., and Nicoll, A.R. (Eds), Vol. 1, **Plasma Technik**, Wohlen, Switzerland, p. 39–47, 1991.

LAU, H.; LEYENS, C.; SCHULZ, U.; FRIEDRICH, C. Influence of bond coat pre-treatment and surface topology on the lifetime of EB-PVD TBCs. **Surface and Coatings Technology**, vol. 165, p. 217, 2003.

LELAIT, L.; ALPÉRINE, S.; DIOT, C. Microstructural investigations of EB-PVD thermal barrier coatings. **Journal de Physique III**, vol. 3, p. 645-654, 1993.

LEVI, C. G.; SOMMER, E.; TERRY, S. G.; CATANOIU, A.; R"UHLE, M. Alumina Grown during deposition of TBCs on MCrAlY. **Journal of the American Ceramic Society**, vol. 86, n. 4, p. 676-685, 2003.

LI, P.; CHEN, I. W. Effect of dopants on zirconia stabilization – an X-ray absorption study: II, tetravalent dopants. **Journal of American Ceramic Society**, vol. 5, n. 77, p. 1281-1288, 1994.

LI, X.; HUANG, X.; YANG, Q.; TANG, Z. Effects of substrate material and TBC structure on the cyclic oxidation resistance of TBC systems, **Surface and Coatings Technology**, vol. 258, p. 49-61, 2014.

LI, J. F.; LIAO, H. L.; DING, C. X.; CODDET, C. Optimizing the plasma spray process parameters of yttria stabilized zirconia coatings using a uniform design of experiments, **Journal of Materials Processing Technology**, vol. 160, p. 34-42, 2005.

LI, C. J.; YANG, G. J.; LI, C. X. Development of the particle interface bonding in thermal spray coatings: a review, **Journal of Thermal Spray Technology**, vol. 22, p. 192-206, 2013.

LIANG, G. Y.; ZHU, X. Y.; WU, Y. The formation model of Ni–Cr oxides on NiCoCrAlY-sprayed coating, **Applied Surface Science**, vol. 257, p. 6468-6473, 2011.

LIMA, C. R. P. **Caracterização de coberturas obtidas por aspersão térmica a plasma**. Tese (Doutorado). Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 143 p., 2001.

LIMA, C. R. P.; GUILMANY, J. M. Adhesion improvements of thermal barrier coatings with HVOF thermally sprayed bond coats, **Surface and Coatings Technology**, vol. 201, p. 4694-4701, 2007.

LIMARGA, A. M.; VAßEN, R.; CLARKE, D. R. Stress distributions in plasma-sprayed thermal barrier coatings under thermal cycling in a temperature gradient, **Journal of Applied Mechanics**, vol. 78, p. 1-9, 2010.

LOGHMAN-ESTARKI, M. R.; RAZAVI, R. S.; EDRIS, H.; POURBAFRANY, M.; JAMALI, H.; GHASEMI, R. Life time of new SYSZ thermal barrier coatings produced by plasma spraying method under thermal shock test and high temperature treatment, **Ceramics International**, vol. 40, p. 1405-1414, 2014.

MAO, W. G.; WAN, J.; DAI, C. Y.; DING, J.; ZHANG, Y.; ZHOU, Y. C.; LU, C. Evaluation of microhardness, fracture toughness and residual stress in a thermal barrier coating system: A modified Vickers indentation technique, **Surface and Coatings Technology**, vol. 206, p. 4455-4461, 2012.

MAROT, G.; LESAGE, J.; DÉMARÉCAUX, PH.; HADAD, M.; SIEGMANN, ST.; STAIA, M.H. Interfacial indentation and shear tests to determine the adhesion of thermal spray coatings, **Surface and Coatings Technology**, vol. 201, p. 2080-2085, 2006.

MAUER, G.; VAßEN, R.; STÖVER, D. Atmospheric plasma spraying of yttria-stabilized zirconia coatings with specific porosity, **Surface and Coatings Technology**, vol. 204, p. 172-179, 2009.

MAUER, G.; VAßEN, R.; STÖVER, D. Plasma and Particle Temperature Measurements in Thermal Spray: Approaches and Applications. Institut für Energie- und Klima forschung (IEK-1), Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, Germany. **Journal of Thermal Spray Technology**, vol. 20, March 2011, p. 391-406, 2010.

MAUER, G.; VAßEN, R.; STÖVER, D. Detection of Melting Temperatures and Sources of Errors Using Two-Color Pyrometry During In-flight Measurements of Atmospheric Plasma-Sprayed Particles, **International Journal of Thermophysics**, vol. 29, p. 764-786, 2008.

MENCIK, J. **Mechanics of components with treated or coated surfaces**. London: Kluwer Academic Publishers, p. 202-205, 1995.

MENEZES, D. D. **Avaliação da resistência à corrosão de revestimentos de alumínio aplicados pelas técnicas de arco elétrico e chama convencional, em meio cloreto**. Tese (Doutorado) COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2007.

MERCER, B. C.; WILLIAMS, J. R.; CLARKE, D. R.; EVANS, A. G. On a ferroelastic mechanism governing the toughness of metastable tetragonal-prime (t') yttria stabilized zirconia, **The Royal Society**, vol. 463, p. 1393–1408, 2007.

MILLER, R. A. Thermal barrier coatings for aircraft engines: history and directions, **Journal of Thermal Spray Technology**, vol. 6, p. 35-42, 1997.

MILLER, R. A. Current status of thermal barrier coatings – an overview, **Surface and Coatings Technology**, vol. 30, p. 1-11, 1987.

MILLER, R. A.; SMIALEK J. L.; GARLIK, R. G. Phase stability in plasma-sprayed partially stabilized zirconia-yttria, in A. H. Heuer and L.W. Hobbs, eds, Science and Technology of Zirconia, **Advances in Ceramics**, vol. 3, p. 241-253, Columbus, OH: American Ceramic Society, 1981.

MOON, J.; CHOI, H.; KIM, H.; LEE, C. The effects of heat treatment on the phase transformation behavior of plasma-sprayed stabilized ZrO<sub>2</sub>, **Surface and Coatings Technology**, vol. 155, p. 1-10, 2002.

MOREAU, C., GOUGEON, P., LAMONTAGNE, M. Influence of the substrate preparation on the flattening and cooling of plasma-sprayed particles, **Journal of Thermal Spray Technology**, vol. 4, p. 25-33, 1995.

MORI, T.; KURODA, S.; MURAKAMI, H.; KATANODA, H.; SAKAMOTO, Y.; NEWMAN, S. Effects of initial oxidation on  $\beta$  phase depletion and oxidation of CoNiCrAlY bond coating fabricated by warm spray and HVOF processes, **Surface and Coatings Technology**, vol. 221, p. 59-69, 2013.

MOVCHAN, B. A.; MARINSKI, G. S. Gradient protective coatings of different application produced by EB-PVD. **Surface and Coatings Technology**, vol. 100-101, p. 309-315, 1998.

MUMM, D. R.; EVANS, A. G.; SPITSBERG, I. T. Characterization of a cyclic displacement instability for a TGO in a TBC. **Acta Materialia**, v. 49, n.12, p. 2329-2340, 2001.

MRDAK, M. R.; VENCL, A.; NEDELJKOVIC, B. D.; STANKOVIĆ. Influence of plasma spraying parameters on properties of thermal barrier coatings, **Materials Science and Technology**, vol. 29, n. 5, p; 559-567, 2013.

NICHOLLS; J.R.; BENNETT, M.J. Cyclic oxidation - guidelines for test standardization, aimed at the assessment of service behavior. In: SCHUTZE, M.; QUADAKKERS, W.J. **Cyclic oxidation of high temperature materials: mechanisms, testing methods, characterization and life time estimation**. European Federation of Corrosion Publications, 27, p. 437-470, 1999.

Norma Petrobras 2568. Soldagem - **Revestimentos Metálicos por Aspersão Térmica**. Rev. B, Brasil. 48 p. 05/2011.

NUSAIR KHAN, A.; KHAN, S. H.; ALI, F.; IQBAL, M. A. Evaluation of ZrO<sub>2</sub>-24MgO ceramic coating by eddy current method, **Computational Materials Science**, vol. 44, p. 1007-1012, 2009.

NUSAIR KHAN, A.; LU, J.; LIAO, H. Effect of residual stresses on air plasma sprayed thermal barrier coatings. **Surface and Coatings Technology**, vol. 168, p. 291-299, 2003.

OKAJIMA, Y.; NAKAMURA, T.; SAMPATH, S. Effect of Powder Injection on the Interfacial Fracture Toughness of Plasma-Sprayed Zirconia, **Journal of Thermal Spray Technology**, vol. 22, p. 166-174, 2013.

OBERKAMPF, W. L.; TALPALLIKAR, M. Analysis of a HVOF thermal spray torch. Part 2: computational results, **Journal of Thermal Spray Technology**, vol. 5, p. 62-68, 1996.

OSGERBY, S.; PETERSON, R. Variation in cyclic oxidation testing practice and data: the European situation before COTEST, **Materials and Corrosion**, vol. 57, p.14-21, 2006.

PADILHA, H. **Desenvolvimento “in situ” de intermetálicos Ni-Al em superfícies de aço inoxidável AISI 304 através da aplicação por aspersão térmica de misturas de pós de níquel e alumínio**. Tese (Doutorado). Curitiba, Universidade Federal do Paraná - UFPR, 2011.

PADTURE, N. P.; GELL, M.; JORDAN, E. H. Thermal barrier coatings for gas-turbine applications, **Science**, v. 296, p. 280–284, 2002.

PADTURE, N. P.; SCHLICHTING, K. W.; BHATIA, T.; OZTURK, A.; CETEGEN, B.; JORDAN, E. H.; GELL, M.; JIANG, S.; XIAO, T. D.; STRUTT, P. R.; GARCIA, E.; MIRANZO, P.; OSENDI, M. I. Towards Durable Thermal Barrier Coatings With Novel Microstructures Deposited By Solution-Precursor Plasma Spray, **Acta Materialia**, vol. 49, p. 2251-2257, 2001.

PAOLOM, S.; MATTEO, L.; LUCA, B. Residual stresses in plasma sprayed partially stabilized zirconia TBCs: influence of the deposition temperature, **Thin Solid Films**, vol. 278, p. 96-103, 1996.

PAWLOWSKI, L. **The science and engineering of thermal spray coatings**. 2<sup>nd</sup> Edition. England: John Wiley & Sons, 2008.

PAWLOWSKI L. Temperature Distribution in Plasma-Sprayed Coatings, **Thin Solid Films**, vol. 81, p. 79-88, 1981.

PINT, B. A.; WRIGHT, I. G.; LEE, W.Y.; ZHANG, Y.; PRUSSNER, K.; ALEXANDER, K.B. Substrate and bond coat compositions: factors affecting alumina scale adhesion, **Materials Science and Engineering**, v. A245, p. 201–211, 1998.

Praxair Surface Technologies. **Catálogo**. Acesso em Abril de 2015. Disponível em: <http://www.praxairsurfacetechologies.com/na/us/pst/pst.nsf/0/1C2C4D0B75A5A5DB852576A50059A04B?OpenDocument>>.

PRYSTAY, M., GOUGEON, P., MOREAU, C. Correlation between Particle Temperature and Velocity of Plasma Sprayed Zirconia Coatings, 9th NTSC, **ASM International**, Materials Park, OH, USA, p. 517–523, 1994.

RABIEI, A.; EVANS, A. G. Failure mechanisms associated with the thermally grown oxide in plasma-sprayed thermal barrier coatings, **Acta Materialia**, vol. 48, p. 3963-3976, 2000.

RAD, M. R.; FARRAHI, G. H.; AZADI, M.; GHODRATI, M. Effects of preheating temperature and cooling rate on two-step residual stress in thermal barrier coatings considering real roughness and porosity effect, **Ceramics International**, vol. 40, p. 15925–15940, 2014.



RAJASEKARAN, B.; MAUER, G.; VASSEN, R.; RÖTTGER, A.; WEBER, S.; THEISEN, W. Thick tool steel coatings using HVOF spraying for wear resistance applications, **Surface and Coatings Technology**, vol. 205, p. 2449-2454, 2010.

REED, R. C. **The Superalloys: Fundamentals and Applications**. Cambridge University Press, Cambridge, 372 p., 2006.

RICKERBY, D. S.; MATTHEWS, A. **Advanced Surface Coatings: a Handbook of Surface Engineering**, Blackie & Son Ltd., London, 1991.

RICO, A.; GÓMEZ-GARCIA, J.; MÚÑEZ, C. J.; POZA, P.; UTRILLA, V. Mechanical properties of thermal barrier coatings after isothermal oxidation. Depth sensing indentation analysis, **Surface and Coatings Technology**, vol. 203, p. 2307-2314, 2009.

ROLLS-ROYCE. **The Jet Engine**. The Technical Publications Department, Rolls-Royce plc, England, 5th Edition, 292 p., 1986.

RUUD, J. A.; BARTZ, A.; BOROM, M. P.; JOHNSON, C. A. Strength degradation and failure mechanisms of EB-PVD TBC. **Journal of the American Ceramic Society**, vol. 7, n. 84, p. 1545-1552, 2001.

SADEGHI-FADAKI, S. A.; ZANGENEH-MADAR, K.; VALEFI, Z. The adhesion strength and indentation toughness of plasma-sprayed yttria stabilized zirconia coatings, **Surface and Coatings Technology**, vol. 204, p. 2136–2141, 2010.

SAMPATH, S.; JIANG, X.Y.; MATEJICEK, J.; LEGER, A. C.; VARDELLE, A. Substrate temperature effects on splat formation, microstructure development and properties of plasma sprayed coatings Part 1: Case study for partially stabilized zirconia, **Materials Science and Engineering**, vol. A272, p. 181-188, 1999.

SAMPATH, S.; JIANG, X.Y.; MATEJICEK, J.; PRCHLIK, L.; KULKARNI, A.; VAIDYA A. Role of Thermal Spray Processing Method on the Microstructure, Residual Stress and Properties of Coatings: An Integrated Study for Ni-5 wt.%Al Bond Coats, **Materials Science and Engineering**, vol. A364, p. 216-231, 2004.

SAMPATH, S.; SCHULZ, U.; JARLIGO, M. O.; KURODA, S. Processing science of advanced thermal-barrier systems, **MRS Bulletin**, vol. 37, p. 903–910, 2012.

SAREMI, M.; AFRASIABI, A.; KOBAYASHI, A. Microstructural analysis of YSZ and YSZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> plasma sprayed thermal barrier coatings after high temperature oxidation, **Surface and Coatings Technology**, vol. 202, p. 3233-3238, 2008.

SCHIEFLER, M. F. O. **Estudo microestrutural e eletroquímico de revestimentos metálicos depositados por aspersão térmica**. Tese (Doutorado). Florianópolis, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, 313 p., 2004.

SCHLICHTING, K. W.; PADTURE, N. P.; JORDAN, E. H.; GELL, M. Failure modes in plasma-sprayed thermal barrier coatings, **Materials Science and Engineering**, vol. A342, p.120-130, 2003.

SCHULZ, U. Phase transformation in EB-PVD yttria partially stabilized zirconia TBCs during annealing. **Journal of American Ceramic Society**, v. 4, n. 83, p. 904-910, 2000.

SCHULZ, U.; BERNARDI, O.; EBACH-STAHN, A.; VASSEN, R.; SEBOLD, D. Improvement of EB-PVD thermal barrier coatings by treatments of a vacuum plasma-sprayed bond coat, **Surface & Coatings Technology**, vol. 203, p.160–170, 2008.

SCHULZ, U.; LEYENS, C.; FRITSCHER, K.; PETERS, M.; SARUHAN-BRINGS, B.; LAVIGNE, O.; DORVAUX, J. M.; POULAIN, M.; MEVREL, R.; CALIEZ, M. L. Some recent trends in research and technology of advanced thermal barrier coatings **Aerospace Science and Technology**, vol. 7, p. 73-80, 2003.

SCRIVANI, A.; BARDI, U.; CARAFIELLO, L.; LAVACCHI, A.; NICCOLAI, F.; RIZZI, G. A comparative study of high velocity oxygen fuel, vacuum plasma spray, and axial plasma spray for the deposition of CoNiCrAlY bond coat alloy, **Journal of Thermal Spray Technology**, vol. 12, p. 504-507, 2003.

SHINOZAKI, M.; CLYNE, T. W. A methodology, based on sintering-induced stiffening, for prediction of the spallation lifetime of plasma-sprayed coatings, **Acta Materialia**, Vol. 61, p. 579–588, 2013.

SIDHU, T. S.; PRAKASH, S.; AGRAWAL, R. D. Studies of the metallurgical and mechanical properties of high velocity oxy-fuel sprayed stellite-6 coatings on Ni- and Fe-based superalloys, **Surface and Coatings Technology**, vol. 201, p. 273-281, 2006.

SIMS, C.T.; STOLOFF, N.S.; HAGEL, W.C. **Superalloys II: High-Temperature Materials for Aerospace and Industrial Power**. New York: John Wiley & Sons, 1987.

SINGHEISER, L.; STEINBRECH, R.; QUADAKKERS, W. J.; HERZOG, R. Failure aspects of TBCs, **Materials at High Temperatures**, vol. 4, p. 249-259, 2001.

SLÁMEČKA, K.; ČELKO, L.; SKALKA, P.; POKLUDA, J.; NEMEC, K.; JULIS, M.; KLAKURKOVÁ, L.; SVEJCAR, J. Bending fatigue failure of atmospheric-plasma-sprayed CoNiCrAlY + YSZ thermal barrier coatings, **International Journal of Fatigue**, vol. 70, p. 186-195, 2015.

SONG, Y.; ZHUAN, X.; WANG, T. J.; CHEN X. Evolution of thermal stress in a coating/substrate system during the cooling process of fabrication, **Mechanics of Materials**, vol. 74, p. 26-40, 2014.

Special Metals. **Special Metals Nickel Alloy Handbook**. Acesso em Abril de 2015. Disponível em: <[http://www.specialmetals.com/files/PCC-8064-SM-AlloyHandbook\\_v04.pdf](http://www.specialmetals.com/files/PCC-8064-SM-AlloyHandbook_v04.pdf)>.

SPRAY VIEW. **Reference Manual**. Acesso em Fevereiro de 2014. Disponível em: <<http://www.tecnar.com/index.php/sprayview>>.

STEFFENS, H. D.; WIELAGE, B.; DROZAK, J. Interface Phenomena and Bonding Mechanism of Thermally-Sprayed Metal and Ceramic Composites, **Surface and Coatings Technology**, vol. 45, n. 1-3, p. 299-308, 1991.

STEVENS, R. **Zirconia and zirconia ceramics**. London UK: Magnesium Elektron Ltd., 1986.

STÖVER, D.; FUNKE, C. Directions of the development of TBCs in energy applications, **Journal of Materials Processing Technology**, vol. 92-93, p. 195-202, 1999.

STREIBL, T.; VAIDYA, A.; FRIIS, M.; SRINIVASAN, V.; SAMPATH, S. A Critical Assessment of Particle Temperature Distributions During Plasma Spraying: Experimental Results for YSZ, **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, vol. 26, p. 73-102, 2006.

SULZER METCO. Revestimentos e Superfícies. **Processos de Aspersão Térmica: HVOF e APS**. Acesso em Abril de 2015. Disponível em: <<http://www.sulzermetco.com>>.

SYED, A. A.; DENOIRJEANA, A.; HANNOYERB, B.; FAUCHAISA, P.; DENOIRJEANA, P.; KHANC, A. A.; LABBEA, J. C. Influence of substrate surface conditions on the plasma sprayed ceramic and metallic particles flattening, **Journal of Thermal Spray Technology**, vol. 200, p. 2317-2331, 2005.

TAN, Y.; SRINIVASAN, V.; NAKAMURA, T.; SAMPATH, S.; BERTRAND, P.; BERTRAND, G. Optimizing Compliance and Thermal Conductivity of Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings via Controlled Powders and Processing Strategies, **Journal of Thermal Spray Technology**, vol. 21, p. 950-962, 2012.

TOSCANO, J.; VABEN, R.; GIL, A.; SUBANOVIC, M.; NAUMENKO, D.; SINGHEISER, L.; QUADAKKERS, W.J. Parameters affecting TGO growth and adherence on MCrAlY-bond coats for TBC's. **Surface and Coatings Technology**, vol. 201, p. 3906, 2006.

TRACTON, A. A. **Coatings Technology: Fundamentals, Testing, and Processing Techniques**. New York: CRC Press, 2007.

TUCKER, R. C. JR. Thermal Spray and other Coatings for gas turbines. Glasgow - Scotland: **ASM Thermal Spray Society**, 2010.

WAN, J.; ZHOU, M.; YANG, X. S.; DAI, C. Y.; ZHANG, Y.; MAO, W. G.; LU, C. Fracture characteristics of freestanding 8 wt% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> coatings by single edge notched beam and Vickers indentation tests, **Materials Science and Engineering: A**, vol. 581, p. 140-144, 2013.

WANG, J. S.; EVANS, A. G. Effects of strain cycling on buckling, cracking and spalling of a thermally grown alumina on a nickel-based bond coat, **Acta Materialia**, vol. 47, p. 699-710, 1999.

WANG, X.; WANG, C.; ATKINSON, A. Interface fracture toughness in thermal barrier coatings by cross-sectional indentation, **Acta Materialia**, vol. 60, p. 6152-6163, 2012.

WANG, L.; WANG, Y.; SUN, X. G.; ELE, J. Q.; PAN, Z. Y.; ZHOU, Y. WU, P. L. Influence of pores on the thermal insulation behavior of thermal barrier coatings prepared by atmospheric plasma spray, **Materials and Design**, vol. 32, p. 36-47, 2011.

Xenergy Services. **Gas Turbines**. Acesso em Abril de 2015. Disponível em: <<http://xenergy-services.com/services/166/6/engasturbines>>.

XING, Y.; JIANG, C.; CHEN, H.; HAO, J. Microstructure and Mechanical Properties of Alumina Coatings Plasma-Sprayed at Different Substrate Temperatures, **Acta Mechanica Sinica**, vol. 24, p. 461-466, 2011.

YAN, J.; KARLSSON, A. M.; BARTSCH, M.; CHEN, X. On stresses induced in a thermal barrier coating due to indentation testing, **Computational Materials Science**, vol. 44, p. 1178-1191, 2009.

YANG, Y. C.; CHANG, E. Influence of residual stress on bonding strength and fracture of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings on Ti-6Al-4V substrate, **Biomaterials**, vol. 22, p. 1827-1836, 2001.

YANG, Y. C.; CHANG, E. Measurements of residual stresses in plasma-sprayed hydroxyapatite coatings on titanium alloy, **Surface and Coatings Technology**, vol. 190, p. 122-131, 2005.

YUGESWARAN, S.; KOBAYASHI, A.; SELVAN, B.; ANANTHAPADMANABHAN, P. V. In-flight behavior of lanthanum zirconate (La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) particles in gas tunnel type plasma jet and its coating properties a Joining & Welding Research Institute, **Vacuum**, vol. 88, p. 139-143, 2013.

ZHANG, X.; WATANABE, M.; KURODA, S. Effects of residual stress on the mechanical properties of plasma-sprayed thermal barrier coatings, **Engineering Fracture Mechanics**, vol. 110, p. 314-327, 2013.

ZHOU, Y. C., HASHIDA, T. Couple defects of temperature gradient and oxidation on thermal stress in thermal barrier coating system, **International Journal of Solids and Structures**, vol. 38 p. 4235-4264, 2001.

ZHU, C.; LI, P.; JAVED, A.; LIANG, G. Y.; XIAO, P. An investigation on the microstructure and oxidation behavior of laser remelted air plasma sprayed thermal barrier coatings, **Surface and Coatings Technology**, vol. 206, p. 3739-3746, 2012.

ZHU, D.; MILLER, R.A., **Thermal barrier coating for advanced gas turbine and diesel engines**. 12 p. Ohio: NASA, 1999.

ZHU, D; MILLER, R. A.; NAGARAJ, B. A.; BRUCE, R. W. **Thermal conductivity of EBPVD thermal barrier coatings evaluated by a steady-state laser heat flux technique**, 18 p. Ohio: NASA, 2000.

**ANEXO A** – Importância do controle dos parâmetros de deposição de revestimentos  
TBC em relação às características das partículas em voo

# Importância do Controle dos Parâmetros de Deposição de Revestimentos TBC em Relação às Características das Partículas em Voo

Karen Juliana Vanat, Anderson Geraldo Marena Pukasiewicz, André Ricardo Capra, Paulo Sérgio Brito de Souza, Newton Reis de Moura e Frederico Salomão Hackbart

**Resumo** – Os revestimentos aspergidos termicamente estão sendo utilizados cada vez mais em aplicações industriais, portanto, devem-se considerar fatores influentes como os parâmetros de deposição e as características das partículas em voo, monitoradas para garantir qualidade e confiabilidade constantes. A importância de controlar os parâmetros de deposição deve-se ao controle obtido sobre as partículas aspergidas em voo, influenciando diretamente as propriedades do revestimento. Como objetivo deste trabalho, foram analisados os dados das partículas em voo obtidos com equipamentos de monitoramento em tempo real, a fim de verificar qual a correlação das partículas aspergidas com os parâmetros de deposição e a influência desta correlação sobre o revestimento de barreira térmica em relação à porosidade. Verificou-se que o parâmetro mais influente foi a corrente utilizada, influenciando diretamente sobre a velocidade e temperatura das partículas e em consequência sobre a porosidade do revestimento.

**Palavras-chave** – Monitoramento de partículas, Parâmetros de Deposição, Porosidade.

## I. INTRODUÇÃO

Os revestimentos de barreira térmica (*Thermal Barrier Coatings* - TBC) resistentes a elevadas temperaturas, são depositados por técnicas de aspersão térmica, tais como aspersão térmica a alta velocidade de oxigênio e combustível (*High Velocity Oxi-Fuel* - HVOF) e Plasma a Ar (*Air Plasma Spray* - APS). Estes revestimentos são utilizados a fim de proteger os componentes das seções quentes de turbinas a gás das condições agressivas de trabalho, tais como corrosão, oxidação, degradação química e mecânica, que comprometem a sua integridade estrutural, tornando-as incapazes de desempenhar suas funções adequadamente pelo tempo inicialmente projetado [1].

---

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do Programa de Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico do Setor de Energia Elétrica regulado pela ANEEL e consta dos Anais do VIII Congresso de Inovação Tecnológica em Energia Elétrica (VIII CITENEL), realizado na cidade de Costa do Sauipe/Ba, no período de 17 a 19 de agosto de 2015.

Este trabalho foi apoiado pela empresa Petróleo Brasileiro S/A - Petrobras.

K. J. Vanat e A. G. M. Pukasiewicz trabalham na Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Campus Ponta Grossa (e-mails: k\_a\_juli@yahoo.com.br; anderson@utfpr.edu.br).

A. R. Capra trabalha no Instituto Lactec (e-mail: andre.capra@lactec.org.br).

P. S. B. Souza trabalha na Petrobras (e-mail: pds@petrobras.com.br).

O revestimento TBC é composto basicamente de 3 camadas: substrato, camada metálica intermediária (*bond coat*) resistente à oxidação e composta principalmente de uma superliga de Ni, conhecida por MCrAlY (sendo M o elemento Níquel, Cobalto ou eventualmente ambos), e uma camada superior de cerâmica (*top coat*) composta principalmente de óxido de zircônio parcialmente estabilizado por ítria, conhecida por YSZ (*yttria-stabilized zirconia*) [1].

Os revestimentos aspergidos termicamente estão sendo cada vez mais utilizados em aplicações industriais, sendo de alta relevância a seleção de parâmetros adequados para a deposição com o intuito de obter propriedades específicas no revestimento. Neste sentido, o monitoramento do processo de deposição é importante para garantir a qualidade e a confiabilidade dos mesmos.

A cadeia funcional de processos, dentro da aspersão térmica, inicia-se com o ajuste e controle dos parâmetros como fluxos de gás de arraste, de combustível, oxigênio, corrente e taxa de alimentação do pó, influenciando as propriedades físicas e mecânicas do revestimento, como, por exemplo, a porosidade e a dureza. Estas variáveis influenciam as propriedades das partículas, como a sua velocidade, a sua temperatura, a sua forma e o seu diâmetro durante a deposição [2],[3].

O acompanhamento em tempo real do processo, com equipamentos específicos, permite analisar a trajetória das partículas durante a sua transferência, desde o equipamento de aspersão até o substrato, e obter dados de voo das partículas instantaneamente.

Um dos aspectos mais importantes para os revestimentos TBC é a variação da porosidade, sendo que esta pode ser correlacionada com as propriedades das partículas, atualmente muito bem descrita na literatura. Observa-se que revestimentos YSZ apresentam uma diminuição da macroporosidade com o aumento da temperatura e da velocidade das partículas [2],[4],[5]. Mauer *et al* [2] observaram que a menor temperatura e velocidade das partículas levaram a um aumento da frequência de trincas interlamelares e delaminações. Estes aspectos afetam de forma significativa as características dos revestimentos e, conseqüentemente, a sua eficiência e durabilidade.

O aumento da corrente e da energia da deposição melhora a molhabilidade das lamelas, levando a um melhor empilhamento das lamelas e a uma melhor adesão do revestimento. O aumento da temperatura de deposição do *top coat* também



afeta a microestrutura e as propriedades dos revestimentos. Conforme observado por [6], as amostras com melhor aderência foram aquelas que apresentaram menor porosidade.

O objetivo deste trabalho é coletar os dados das partículas em movimento através do monitoramento de dados em tempo real e correlacionar estes dados aos parâmetros de deposição utilizados, buscando identificar aqueles mais influentes sobre as características das partículas. Com este resultado, selecionar parâmetros de deposição que proporcionarão um maior controle do processo de aspersão e verificar, assim, se é possível prever as características microestruturais do revestimento sem a necessidade de realizar procedimento metalográfico mais elaborado.

Este trabalho faz parte das atividades do projeto intitulado "Desenvolvimento de processos de alta tecnologia e de metodologia para reparos de componentes de seções quentes de turbinas a gás aeroderivativas e industriais com aplicação no mercado nacional" de código ANEEL PD-0553-0012/2013, ainda em execução pelos Institutos Lactec, Universidades Federal do Paraná e Tecnológica Federal do Paraná, e financiado pela empresa Petróleo Brasileiro S/A - Petrobras.

## II. METODOLOGIA

As amostras preparadas para as deposições possuem dimensões de 25,4 mm de diâmetro e aproximadamente 10 mm de espessura. As suas superfícies foram preparadas através de jateamento abrasivo com Óxido de Alumínio Branco. Foi utilizado planejamento fatorial  $2^2$  para redução do número de amostras e melhor correlação entre os parâmetros de deposição.

O substrato selecionado foi uma liga de níquel Inconel 718. Para a deposição do *bond coat*, foi selecionada uma liga comercial MCrAlY a base de níquel depositada por aspersão térmica HVOF e, para a camada *top coat*, uma liga cerâmica comercial YSZ depositada por aspersão térmica APS.

Os equipamentos utilizados foram: (i) Sulzer Metco modelo Diamond Jet 2700 para a deposição HVOF e (ii) Sulzer Metco modelo 9MB Plasma Spray Gun para a deposição Plasma APS.

A metodologia adotada foi desenvolvida da seguinte forma: (i) seleção dos parâmetros de deposição; (ii) utilização dos equipamentos de monitoramento a laser DPV eVolution e Spray View, ambos fabricados pela empresa Tecnar - Canadá, para a coleta dos dados das partículas em voo; (iii) deposição dos revestimentos com as técnicas de aspersão térmica HVOF e Plasma APS com o monitoramento simultâneo das partículas em voo; (iv) análise gráfica dos dados das partículas e (v) medição de porosidade do revestimento em microscópio ótico, para verificar a influência dos parâmetros de deposição e das características das partículas aspergidas sobre o revestimento.

### A. Seleção dos parâmetros de deposição

A seleção dos parâmetros de deposição foi definida a partir de projetos anteriores e do catálogo do fabricante das ligas, mantendo alguns parâmetros fixos e variando outros conforme o planejamento fatorial, para as duas técnicas de

aspersão térmica, HVOF e APS, cujos parâmetros estão apresentados na tabela I e na tabela II, respectivamente.

Tabela I. Parâmetros de deposição HVOF.

Item/Parâmetro	1	2	3	4	5 <sub>pc</sub>
Tipo de Pistola	Constante				
Pressão de Oxigênio (kPa)	Constante				
Fluxo de Oxigênio (m <sup>3</sup> /h)	Constante				
Pressão de Propileno (kPa)	Constante				
Fluxo de Propileno (m <sup>3</sup> /h)	-	-	+	+	0
Razão de combustível	-	-	+	+	0
Pressão de ar (kPa)	Constante				
Vazão de ar (m <sup>3</sup> /min)	Constante				
Pressão Gás de Arraste (N <sub>2</sub> )	Constante				
Distância de Spray (mm)	Constante				
Taxa de Alimentação (g/min)	-	+	-	+	0
Distância entre passes (mm)	Constante				

Tabela II. Parâmetros de deposição APS.

Item/Parâmetro	1	2	3	4	5	6	7	8	9 <sub>pc</sub>
Gás Plasma	Ar/H <sub>2</sub>								
Pistola	9MB								
Bico	GH/732A								
Porta de Pó	Constante								
Pressão Gás1°(kPa)	Constante								
Pressão Gás2°(kPa)	Constante								
Fluxo primário (m <sup>3</sup> /h)	-	-	-	-	+	+	+	+	0
Fluxo secundário (m <sup>3</sup> /h)	-	-	+	+	-	-	+	+	0
Potência (kW)	Tensão x Corrente								
Corrente (A)	-	+	-	+	-	+	-	+	0
Tensão (V)	-	-	+	+	-	-	+	+	0
Distância de Spray (mm)	120								
Taxa de Alimentação (g/min)	-	-	-	-	+	+	+	+	0
Velocidade da Pistola (mm/s)	Constante								
Distância entre passes (mm)	Constante								
Fluxo de Gás de Arraste (l/min)	Constante								

Para a deposição dos revestimentos cerâmicos por plasma APS, foram inicialmente ensaiadas três diferentes condições de fluxo de gás de arraste, para diferentes parâmetros de processo. Após a definição do fluxo de gás de arraste adequado, foi iniciada a sequência de análise com o DPV eVolution. Os ensaios foram realizados com os parâmetros apresentados na tabelas II.

Para auxiliar na seleção dos parâmetros de deposição do revestimento *bond coat* com HVOF e do revestimento *top coat* por APS, foram realizados ensaios onde foram monitoradas as propriedades de temperatura e velocidade das partículas aspergidas em voo com os equipamentos de monitoramento Spray View e DPV eVolution. Os dados obtidos foram analisados e então selecionados alguns parâmetros para as deposições sobre o substrato.

### B. Deposição dos Revestimentos

Neste trabalho, a obtenção dos dados das partículas foi realizada a partir de dois equipamentos: Spray View e DPV eVolution. Os equipamentos fornecem dados de voo das partículas em tempo real, via *laser*, como velocidade, temperatura e diâmetro de cada partícula individualmente. Segue abaixo uma descrição das funções de cada um dos equipa-

mentos:

- **Spray View:** Este equipamento é um sistema de imagem, projetado para observar objetos em ambientes extremamente brilhantes como descargas elétricas, plasmas ou chamas de alta intensidade. Uma das suas principais aplicações é a caracterização em tempo real de partículas de aspersão térmica. A figura 1 apresenta um exemplo deste equipamento, composto por um *laser* para iluminar as partículas, uma câmera e uma interface de *software*.

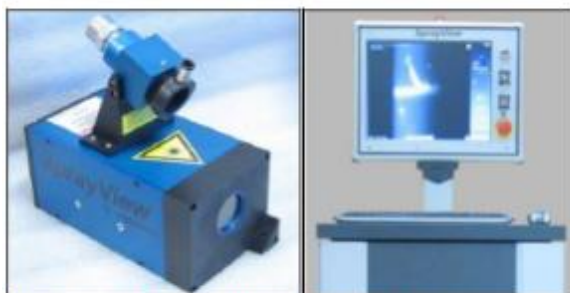


Figura 1. Equipamento Spray View da empresa Tecnar.

- **DPV eVolution:** Este sistema fornece a velocidade, temperatura e diâmetro das partículas aspergidas. Os valores destes dados são continuamente registrados e exibidos por um período ajustável de medição. A figura 2 apresenta um desenho ilustrativo do equipamento DPV eVolution.

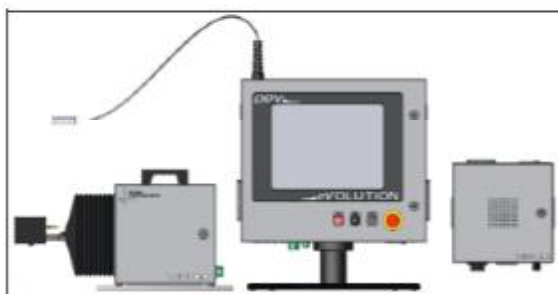


Figura 2. Equipamento DPV eVolution da empresa Tecnar.

As deposições com HVOF foram monitoradas somente com o DPV eVolution, para obtenção de dados de velocidade e temperatura das partículas, e as deposições com APS foram monitoradas com os dois equipamentos, Spray View e DPV eVolution, para seleção do fluxo do gás de plasma e obtenção dos dados de temperatura e velocidade das partículas, respectivamente. As figuras 3 e 4 apresentam um exemplo da utilização dos dois equipamentos e suas respectivas interfaces durante os processos de deposição.



Figura 3. Exemplo dos ensaios para a seleção do fluxo de gás de arraste, monitorados com Spray View.



Figura 4. Exemplo dos ensaios para o monitoramento da temperatura e velocidade das partículas com o equipamento DPV eVolution.

### C. Medição da Porosidade em Microscópio Óptico e Eletrônico de Varredura

A preparação metalográfica foi realizada a partir da retirada de uma seção transversal das amostras, utilizando uma cortadeira de precisão Buehler ISOMET 4000 com disco abrasivo. Após o corte, as amostras foram então embutidas em resina epóxi de cura a frio para garantir uma melhor estabilidade dimensional e não promover a ruptura do revestimento cerâmico, para posterior lixamento com disco de diamante de 50  $\mu\text{m}$  (Buehler, Apex DGD Purple 8") e disco de diamante de 8  $\mu\text{m}$  (Buehler, Apex DGD Blue 8"). Posteriormente à etapa de lixamento, realizou-se polimento com suspensões de diamante com 3 e 0,25  $\mu\text{m}$ , e sílica coloidal 0,04  $\mu\text{m}$ , sendo que, ambos os processos de lixamento e polimento, utilizaram uma Politriz automática Buehler Vector.

A porosidade dos revestimentos *bond coat* e *top coat* foi medida a partir de imagens obtidas com microscópio óptico Olympus BX60 e eletrônico de varredura Tescan Vega 3 e, com o auxílio do *software* de análise de imagens AnalySIS 5.0, definindo e calculando a área respectiva à porcentagem de poros, a partir da aplicação de contrastes e limiares de cores. A figura 5 representa um exemplo da seleção das áreas constituídas de poros, óxidos e fase metálica no caso da deposição por HVOF, e de poros e fase cerâmica no caso da deposição por plasma APS.

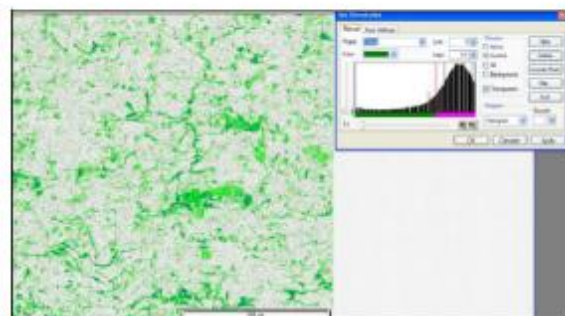


Figura 5. Limiar de cores diferenciando os poros (verde) do revestimento.

## III. RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÕES

#### A. Análise dos dados obtidos na deposição do bond coat por HVOF

Foram testados os 5 diferentes parâmetros de deposição para o *bond coat*, com avaliação da velocidade e temperatura das partículas com DPV eVolution. A figura 6 apresenta um exemplo da deposição por aspersão térmica HVOF.



Figura 6. Exemplo da deposição do revestimento bond coat por HVOF.

Os dados médios de velocidade e temperatura obtidos com o equipamento DPV eVolution, para os parâmetros testados da deposição do revestimento *bond coat* com HVOF são apresentados na tabela III, com seus respectivos desvios-padrão.

Tabela III. Dados de temperatura e velocidade médias das partículas de bond coat aspergidas com HVOF.

Parâmetro	Velocidade média (m/s)	Temperatura média (°C)
1	457±45,40	2304±271,79
2	457±43,31	2299±258,13
3	457±44,37	2304±256,35
4	457±43,63	2299±258,61
5	457±43,38	2300±258,24

Para as condições ensaiadas, não foi observada uma grande variação na velocidade e nas temperaturas das partículas em decorrência da variação dos parâmetros. Durante os testes, o Parâmetro 4 foi o escolhido para efetuar as deposições em razão da maior razão de combustível e taxa de alimentação, conforme a tabela I.

A contagem do número de partículas em função da temperatura e velocidade medidas é apresentada na figura 7.

Observou-se que a maioria das partículas possui temperatura entre 2300 e 2500°C e velocidade média entre 450 e 500 m/s. As temperaturas e velocidades mais baixas ocorrem devido ao afastamento das partículas do centro da chama de aspersão HVOF e os valores máximos correspondem às partículas lançadas exatamente no centro da chama.

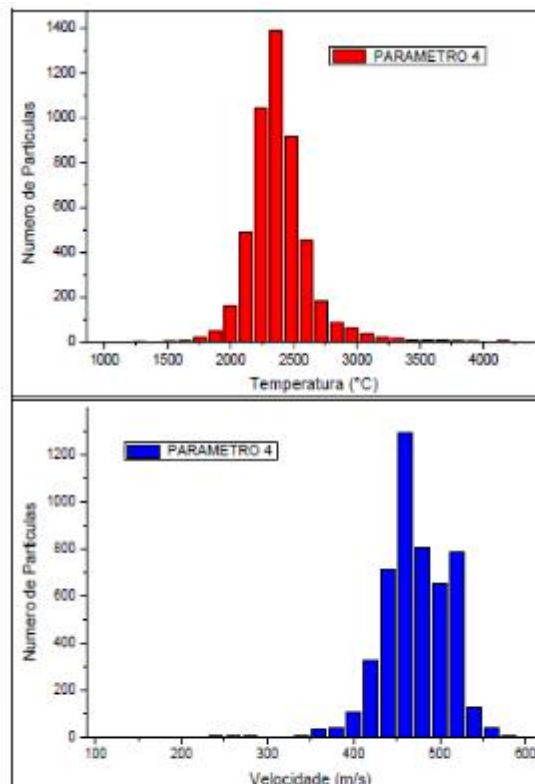


Figura 7. Temperatura e velocidade versus número de partículas, medidos com o Parâmetro 4, bond coat por HVOF.

#### B. Análise dos dados obtidos na deposição do top coat por APS

Conforme descrito na Metodologia, inicialmente foram testados três diferentes valores de vazão do fluxo de gás de arraste com o equipamento Spray View. Com esta análise, foi selecionado o fluxo que proporcionou a melhor condição de localização do pó no arco. Um exemplo da deposição de *top coat* por APS pode ser visualizado na figura 8 e do posicionamento do pó no arco voltaico na figura 9.



Figura 8. Exemplo da deposição do revestimento top coat por APS.



Figura 9. Monitoramento da aspersão térmica APS com Spray View.

Analisando os vídeos obtidos, a maior estabilidade ocorreu com a utilização da corrente maior, taxa de alimentação do pó menor e menor fluxo do gás de arraste, sendo que, mesmo não chegando ao centro do arco, foram os parâmetros que proporcionaram a melhor condição de deposição.

Após a decisão sobre o valor do fluxo do gás de arraste, foram avaliadas a temperatura e a velocidade de partícula de nove diferentes parâmetros de deposição do *top coat*, através do equipamento DPV eVolution.

Estes ensaios de medição de velocidade e temperatura de partículas têm a função de verificar os parâmetros que promoveram a projeção de partículas com maior velocidade e temperatura e os parâmetros com a menor temperatura e menor velocidade de partículas, respectivamente, para assim depositar os revestimentos com diferentes propriedades e verificar a influência das propriedades das partículas nas propriedades dos revestimentos.

Os valores médios de temperatura e velocidade, avaliados pelo equipamento DPV eVolution, são descritos na tabela IV.

Tabela IV. Dados de temperatura e velocidade médias das partículas de bond coat aspergidas com HVOF.

Parâmetro	Velocidade média (m/s)	Temperatura média (°C)
1	164±31,39	2577±140,1
2	180±39,16	2637±161,5
3	170±33,19	2619±138,2
4	191±36,99	2703±159,9
5	150±34,37	2567±148,8
6	170±38,13	2614±167,0
7	150±34,56	2578±140,8
8	170±36,06	2650±158,9
9	164±31,21	2596±141,5

Observou-se que os Parâmetros 2, 4 e 8 foram os que produziram as maiores temperaturas e velocidades de partícula, enquanto que os parâmetros 1 e 5 foram os que produziram os valores mais baixos de temperatura e velocidade. Os gráficos de velocidade e temperatura das partículas são apresentados nas figuras 10 a 14.

A corrente mais baixa do Parâmetro 1, combinada com um menor fluxo de gás primário e secundário e, consequen-

temente, baixa tensão em relação aos demais parâmetros, produziu uma velocidade média e temperatura média significativamente mais baixa que os demais parâmetros de deposição, figura 10.

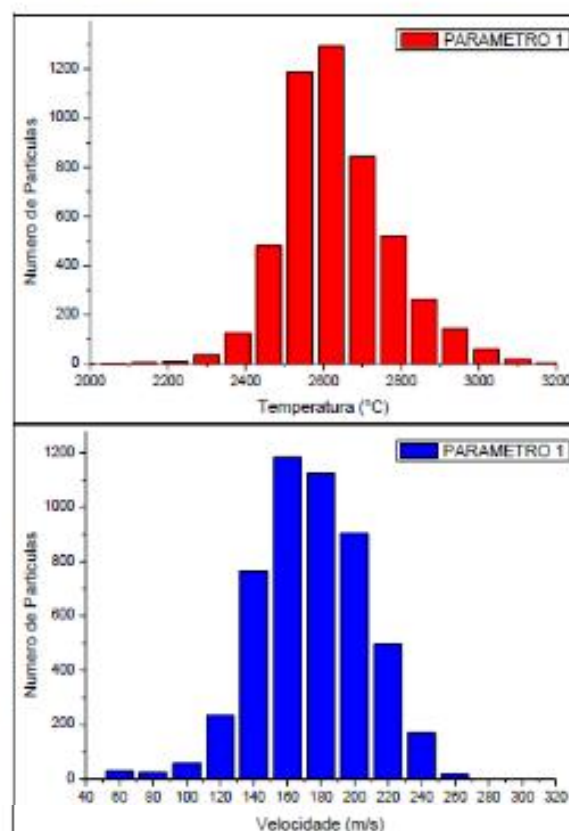


Figura 10. Temperatura e velocidade versus número de partículas, medidos com o Parâmetro 1, top coat por APS.

Para o Parâmetro 2, aumentou-se a corrente e manteve-se os demais parâmetros descritos no Parâmetro 1 constantes, produziu-se um aumento considerável da velocidade e da temperatura das partículas, observando-se, portanto, uma grande influência da corrente sobre estas características, figura 11.

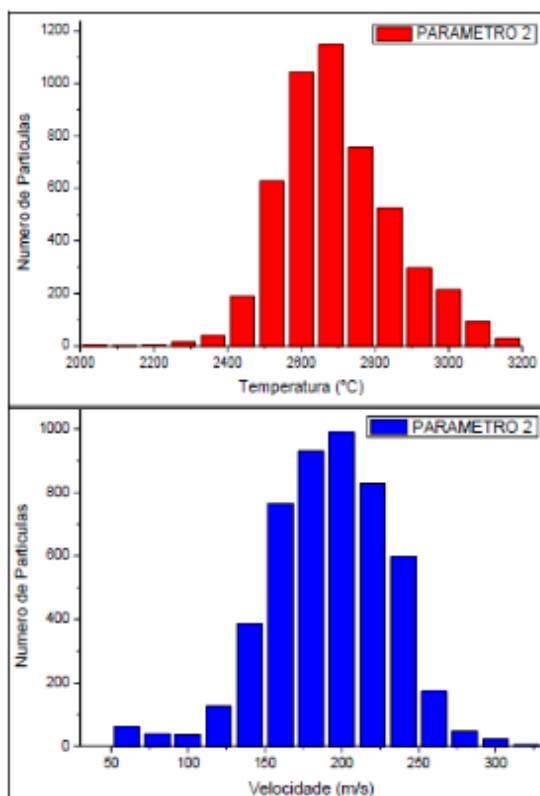


Figura 11. Temperatura e velocidade versus número de partículas, medidos com o Parâmetro 2, top coat por APS.

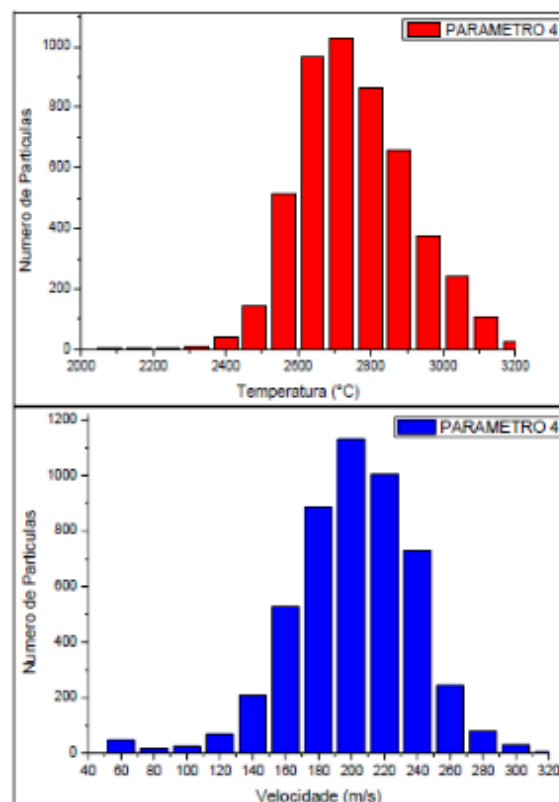


Figura 12. Temperatura e velocidade versus número de partículas, medidos com o Parâmetro 4, top coat por APS.

O Parâmetro 4, mostrado na figura 12, apresentou os valores mais elevados de velocidade e temperatura das partículas em relação aos demais parâmetros, combinando maior fluxo de gás secundário, e corrente e tensão mais elevados.

Observou-se, a partir dos dados da figura 13 relativos ao Parâmetro 5, que o aumento no fluxo do gás primário não influenciou de forma significativa a temperatura e a velocidade das partículas pois produziram uma menor média de temperatura e de velocidade, mesmo comparando-se ao Parâmetro 1.

Comparando-se o Parâmetro 8 com o Parâmetro 6 (tabelas II e IV), verifica-se que o fluxo secundário mais elevado, combinado com tensão maior, produz um aumento na temperatura, enquanto que a média de velocidade se manteve constante. Na figura 14 são observadas as medições de temperatura e velocidade de partículas do Parâmetro 8.

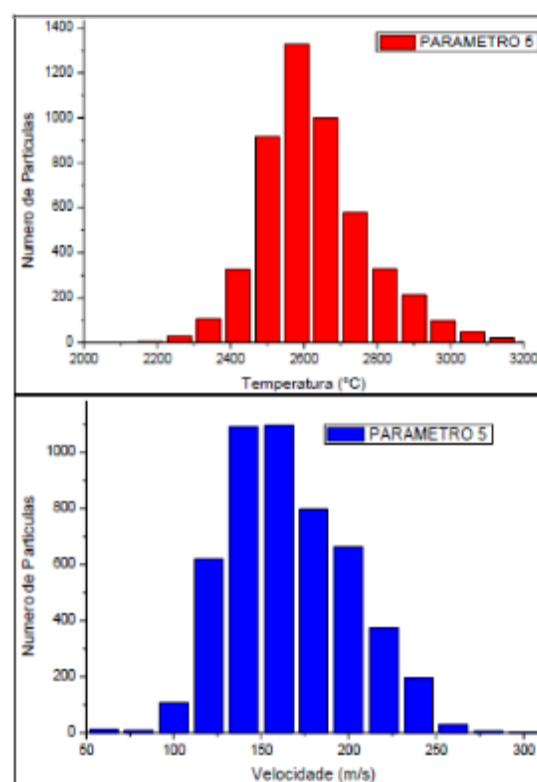


Figura 13. Temperatura e velocidade versus número de partículas, medidos com o Parâmetro 5, top coat por APS.

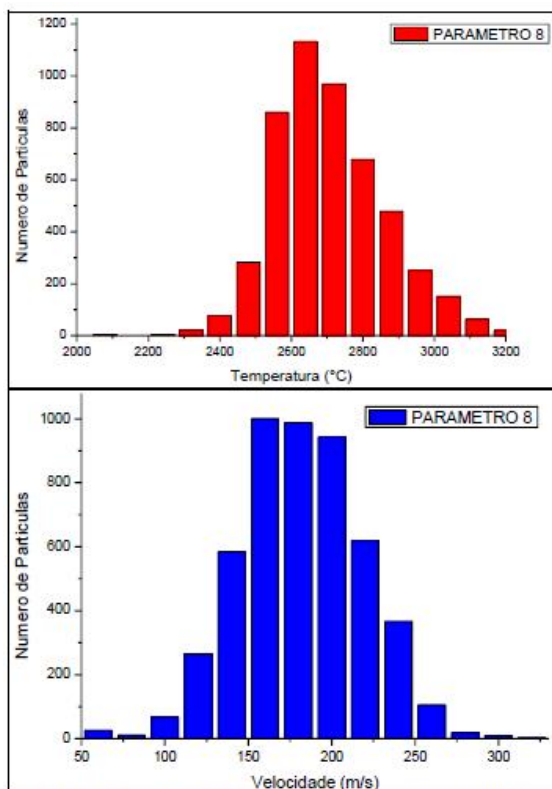


Figura 14. Temperatura e velocidade versus número de partículas, medidos com o Parâmetro 8, top coat por APS.

Baseando-se nos resultados encontrados com a variação dos parâmetros, verifica-se que o fator mais influente sobre as propriedades das partículas é a corrente utilizada no processo, onde a velocidade e a temperatura são diretamente proporcionais à variação da corrente.

Ao aumentar a corrente utilizada, aumenta-se a temperatura e a velocidade das partículas em voo [2], [7]-[9]. Este aumento de velocidade e temperatura, deve-se principalmente à maior temperatura do gás provocado pela maior intensidade do arco. A maior temperatura do arco gera uma maior expansão do gás e, portanto, uma maior aceleração das partículas e maior temperatura das mesmas.

Os parâmetros tensão e taxa de alimentação apresentaram uma menor influência nas propriedades das partículas, entretanto não pode-se diminuir a importância do controle dos mesmos na definição dos parâmetros de processo.

### C. Análise da Porosidade e Fração de Óxidos do Revestimento Bond Coat

Na figura 15, é possível visualizar a porosidade e fração de óxidos avaliados para o revestimento *bond coat*. A micrografia observada foi retirada de um ponto aleatório do revestimento, com ampliação de 1000x, sendo os poros representados por pontos pretos, e os óxidos em verde.

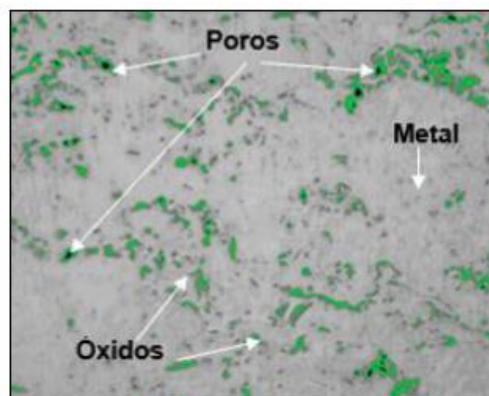


Figura 15. Medição de porosidade e fração de óxidos para o *bond coat*.

Os valores obtidos da porosidade observados em microscópio óptico estão descritos na tabela V, apresentando também a fração de óxidos medida em microscópio óptico. Foram analisadas 3 amostras depositadas com o parâmetro 4. Os valores informados na tabela não são os valores exatos e sim uma escala arbitrária com a função de se comparar os resultados obtidos entre as amostras.

Tabela V. Resultados de porosidade e fração de óxidos do revestimento metálico *bond coat*.

Bond Coat	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
Poros (%)	Valores muito próximos, abaixo de 1%.		
Óxidos (%)	8%	6,6%	6%

A porosidade medida do revestimento *bond coat* foi obtida com valores muito próximos entre si, e considerados baixos, mesmo para revestimentos aspergidos por HVOF [7]-[9]. O processo de deposição por HVOF geralmente produz revestimentos *bond coat* com menor porosidade e menor quantidade de óxidos. A porcentagem de fração de óxidos, conforme a tabela V, foi considerada baixa, dentro do esperado para o processo de deposição HVOF. Também os valores foram próximos entre si, dentro da margem de erro da análise.

Valores baixos de porosidade e fração de óxidos são considerados ideais para uma melhor vida útil do revestimento, pois permitem uma melhor resistência à oxidação e melhor aderência ao substrato [1]. Este resultado indica uma boa correlação entre os dados de velocidade e temperatura de partículas com as propriedades do revestimento, facilitando assim o controle de qualidade dos mesmos, mesmo durante o processo de fabricação.

### D. Análise da Porosidade do Revestimento Top Coat

A figura 16 apresenta os extremos de porosidade medidos para os revestimentos *top coat* analisados por MEV. Estas imagens correspondem a mínima porosidade medida com o Parâmetro 2 e a máxima porosidade com o Parâmetro 5. As áreas claras representam a matriz cerâmica, e as áreas e pontos escuros representam os poros.

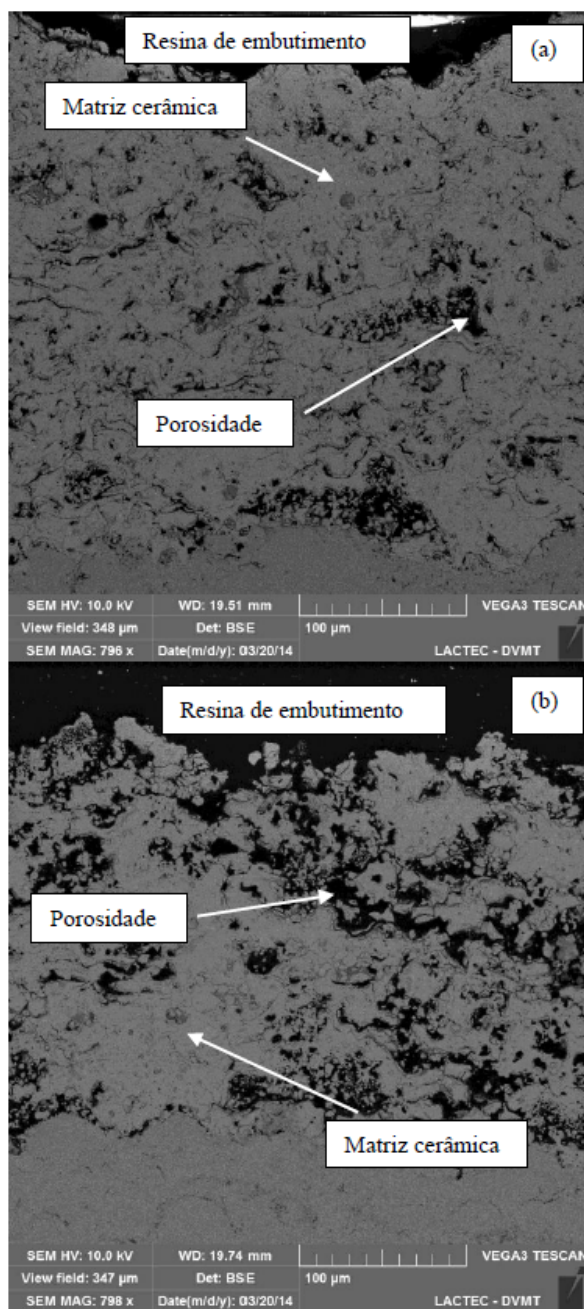


Figura 16. Análise visual da porosidade do *top coat*, a) menor porosidade e b) maior porosidade.

A porosidade medida com o microscópio óptico e eletrônico de varredura foi realizada com uma média de 10 imagens para cada amostra, sendo apresentado a média dos valores obtidos. Esses resultados são apresentados na tabela VI.

Tabela VI. Média da porosidade do revestimento cerâmico *top coat*.

Poros (%)	Par 1	Par 2	Par 4	Par 5	Par 8
	5,7	3,3	4,4	8,0	5,0

Os parâmetros 2 e 4 produziram os menores valores de porosidade entre os demais, e em conformidade com os da-

dos obtidos no DPV eVolution, que foram os dois parâmetros com maiores velocidade e temperatura de partículas. Deve-se salientar também que a diferença de porosidade entre eles está dentro da margem de erro da medição, e que esta é uma escala arbitrária comparativa.

Este resultado está diretamente relacionado com a seleção de parâmetros, onde o valor mais elevado da corrente produziu maiores temperaturas e velocidades das partículas, permitindo assim que as partículas, ao impactarem no substrato, espalham-se de maneira mais uniforme, aderindo-se melhor umas às outras de modo a diminuir os vazios entre elas, resultando em uma porosidade menor [2],[5], [9]-[12]. Estes resultados foram apresentados no artigo "Parameters Influence on Morphology and Porosity of High Temperature Resistance Ceramic Coating" [13].

A análise da porosidade dos revestimentos cerâmicos é importante, pois esta característica afeta a aderência, tenacidade e condutividade do revestimento. Uma diminuição no valor da porosidade tende a um aumento na aderência e tenacidade, aumentando a vida útil do revestimento. Entretanto, leva a um aumento da condutividade térmica da camada cerâmica diminuindo, assim, sua eficiência como barreira térmica [14].

Atualmente, estão sendo realizados ensaios com os revestimentos, verificando-se a influência dos parâmetros de deposição na oxidação cíclica, tenacidade à fratura, entre outros.

Pode-se verificar uma estreita correlação entre as propriedades das partículas, em relação às propriedades do revestimento *top coat*. Os revestimentos depositados com maiores valores de temperatura e velocidade de partículas propiciaram uma maior densidade do revestimento. Com isso, fica claro que o monitoramento do processo com o equipamento DV eVolution permite um melhor controle das propriedades do revestimento possibilitando, assim, uma melhor qualidade do processo de fabricação.

Adicionalmente, observou-se durante os ensaios de medição de porosidade por microscopia ótica, realizadas com maiores ampliações, que a análise da porosidade dos revestimentos sofreram interferência do maior brilho no centro da imagem. Apresentando extremidades mais escuras. Para solucionar esta interferência deve-se realizar uma operação de ajuste de correção, reduzindo assim a diferença de brilho na imagem entre o centro e a periferia.

Pode-se observar que a medição de porosidade através de microscopia ótica pode apresentar muitas fontes de erro, sendo uma delas a translucidez dos revestimentos. Esta característica é especialmente complexa, pois muitas vezes não fica claro se a região escura é uma porosidade aberta ou se está localizada logo abaixo da superfície, podendo interferir no resultado numérico da análise. Esta interferência, porém, é semelhante entre as amostras, não alterando assim a classificação entre elas.

A observação da porosidade através de MEV por meio do detector BSE (*back scattered electron*) mostrou-se mais fácil e com menores fontes de erro. Esta avaliação, em conjunto com a medição de porosidade por ultrassom foi apresentado no congresso ITSC 2015 [15].

Ficou também evidente que a preparação metalográfica é importante para uma adequada medição de porosidade [16], sendo a redução da rugosidade final da amostra imprescindível para uma melhor acuidade das medidas.

#### IV. CONCLUSÕES

Para os parâmetros avaliados, a análise da deposição do *bond coat* não indicou uma variação significativa na temperatura e na velocidade das partículas aspergidas com a alteração dos parâmetros, pois os resultados obtidos foram com valores muito próximos entre si.

Referente aos parâmetros de deposição das ligas cerâmicas, um dos fatores mais importantes refere-se a manter o pó cerâmico no centro do arco plasma. Foi possível verificar que fluxos maiores de gás de arraste promoveram a inserção do pó no centro do arco de plasma. Entretanto, não promoveram a estabilidade da alimentação.

Dos diferentes ensaios realizados e parâmetros selecionados para a deposição dos revestimentos cerâmicos, verificou-se que a corrente é o parâmetro mais influente, onde a elevação da corrente gera um aumento na temperatura e velocidade das partículas. A velocidade e a temperatura das partículas influenciam diretamente a porosidade, pois quanto maior forem seus valores, menor será a porosidade.

O desenvolvimento da técnica para aplicação nas manutenções e reparos de componentes, caso venham a ser realizadas por empresas no Brasil proporciona economia ao evitar a importação do serviço e maior disponibilidade de tempo reduzido pela eliminação de processos alfandegários.

Como sugestão para trabalhos futuros, pode-se estudar de forma mais aprofundada a correlação entre os parâmetros de deposição e as partículas em voo, aliado a demais fatores de processo, tais como diferentes alimentadores de pó, diferentes tochas/pistolas de aspersão, assim como a sua influência nas propriedades dos revestimentos.

#### V. AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Instituto Lactec pela realização das atividades e ensaios, à ANEEL e à Petrobras pelo financiamento do projeto.

#### VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M. P. BOYCE, *Gas Turbine Engineering Handbook*, 3rd Edition. Gulf Professional Publishing, Burlington, MA, USA, 2006.
- [2] G. Mauer, V. R. Robert, D. Stöver, "Plasma and Particle Temperature Measurements in Thermal Spray: Approaches and Applications," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 20, pp. 391-406, Mar. 2011.
- [3] H. Chaves, S. Herbst, C. Skupsch, "Measurement of the Particle Velocity in a HVOF Spray with PIV Under Industrial Conditions," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 21, pp. 882-886, 2012.
- [4] Tan, Y., et al., "Optimizing Compliance and Thermal Conductivity of Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings via Controlled Powders and Processing Strategies," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 21, pp. 950-962, 2012.
- [5] J. F., Li., et al., "Optimizing the plasma spray process parameters of yttria stabilized zirconia coatings using a uniform design of experiments," *Journal of Materials Processing Technology*, vol 160, pp. 34-42.
- [6] S. A., Sadeghi-Fadaki, K. Zangeneh-Madar, Z. Valefi, "The adhesion strength and indentation toughness of plasma-sprayed yttria stabilized zirconia coatings," *Surface and Coatings Technology*, 204, pp. 2136-2141, 2010
- [7] *ASM Coating Processing Handbook*, Thermal Spray Technology, J. R. Davis, editor, pp. 108-119, 2004.
- [8] H. Kreye, "High velocity flame spraying – process and coating characteristics," *Plasma Technik*, vol. 1, Wohlen, Switzerland, pp. 39-47, 1991.
- [9] L. Pawlowski, *The science and engineering of thermal spray coatings*. England: John Wiley & Sons, pp. 85, 2008.
- [10] M. Prystay, P. Gougeon, C. Moreau, "Correlation between Particle Temperature and Velocity of Plasma Sprayed Zirconia Coatings," 9th NTSC, *ASM International*, pp. 517-523, 1994.
- [11] S. Guessasma, G. Montavon, C. Coddet, "Velocity and temperature distributions of alumina-titania in-flight particles in the atmospheric plasma spray process," *Surface and Coatings Technology*, vol. 192, pp. 70-76, Mar. 2004.
- [12] P. Carpio, E. Bannier, A. Borrell, M. D. Salvador, E. Sanchez, "Influence of atmospheric plasma spray parameters on YSZ coatings obtained from micro and nanostructured feed stocks," *Boletín de la Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio*, vol. 53, pp. 162-170, 2014.
- [13] A.G.M. Pukasiewicz, A. Chicoski, A.R. Capra, F.S. Hackbart, "Parameters Influence on Morphology and Porosity of High Temperature Resistance Ceramic Coating", in *Proc Materials Science & Technology 2013 Conference and Exhibition*, 27-31 de Outubro de 2013, Montreal, Canadá.
- [14] D. Zhu, R. A. Miller, *Thermal barrier coating for advanced gas turbine and diesel engines*, Ohio: NASA, pp.12, 1999.
- [15] J.P. G. Ferreira, K. J. Vanat, L.A. Lourençato, A.G.M. Pukasiewicz, A.R. Capra, F.S. Hackbart, N.R. de Moura, P.S.B. de Souza "Porosity measurement of YSZ ceramic coating deposited with different parameters deposition by different methods of characterization", in *Proc. ITSC 2015 International Thermal Spray Conference*, Long Beach Califórnia, Estados Unidos, pp. 1143-1148.
- [16] H. Du, J. H. Shin, S. W. Lee, "Study on Porosity of Plasma-Sprayed Coatings by Digital Image Analysis Method," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 14, pp. 452-461, Dec. 2005.



**ANEXO B** – Porosity measurement of YSZ ceramic coating deposited with different parameters deposition by different methods of characterization

## Porosity Measurement of YSZ Ceramic Coating Deposited with Different Parameters Deposition by Different Methods of Characterization

*João Paulo Gabre Ferreira, Karen Juliana Vanat, Luciano Augusto Lourenço, Anderson Geraldo Marenha Pukasiewicz*

*UTFPR-PG Federal University of Technology - Paraná, Ponta Grossa, Paraná, Brazil  
joao\_gabre@hotmail.com, k\_a\_juli@yahoo.com.br, lalouren@utfpr.edu.br, anderson@utfpr.edu.br, 55-42-32357082, Av. Monteiro Lobato, km04, s/n, 84016-210*

**André Ricardo Capra**

*Lactec Institute of Technology for Development, Curitiba, Paraná, Brazil  
andre.capra@lactec.org.br, 55-41-33616258, Av. Lothario Meissner, 01, 81531-980 CP 19067*

**Frederico Hackbart, Newton Reis de Moura, Paulo Sérgio**

*PETROBRAS, Petróleo Brasileiro S.A., Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brazil  
f.hackbart@petrobras.com.br, newton.moura@petrobras.com.br, pds@petrobras.com.br, 55-21-21660432, Av. Henrique Valadares, 28 - 15<sup>o</sup> floor - Tower A, 20231-030*

### Abstract

Ceramic coatings are applied in mechanical components subject to high temperature conditions, normally are deposited by plasma thermal spraying process. In this work, the porosity of YSZ ceramic coatings, deposited with different parameters conditions were analyzed by optical microscopy, scanning electron microscopy using back-scatter electron (SEM-BSE) detector and ultrasonic technique. It was verified that porosity measurement by optical and scanning electron microscopy is very sensitive with respect to metallographic preparation, mainly cutting process, and gray level adjustment. SEM-BSE technique showed less scatter results with easier porosity visualization, compared with optical microscopy. The porosity of the coatings was also measured by ultrasonic technique. It was observed that the ultrasonic velocity increase with porosity reduction. Ultrasound technique showed a good correlation with OM and SEM porosity measurement.

### Introduction

Yttria Stabilized Zirconia (YSZ) Ceramic coatings are typically applied by APS Air Plasma Spraying process, as the top layer of thermal barrier coatings (TBC) for high temperature protection of mechanical components. The function of these coatings is to act as a thermal barrier because of its low thermal conductivity [1, 2].

The porosity is one of the most important properties of the ceramic coating, directly influencing the thermal conductivity of the coating [3, 4]. In earlier studies [5] it was observed the importance of the particles temperature and velocity on the porosity of ceramic coatings. In this study, it was also observed that the increase on the particles temperature and

velocities, rise the deformation of the splats and consequently, increase the contact between the splats and reduce the porosity of the coating. This contact increase reduce the porosity of the coating, affecting the mechanical properties of the coatings.

The analysis of the ceramic coating porosity is important, since the decrease of the porosity tends to increase the thermal conductivity of the ceramic layer, and consequently reduce the effectiveness of this coating as a thermal barrier. Otherwise the porosity reduction increase the splats and coating adherence and the mechanical properties of the ceramic coating [6].

Previous studies evaluated the viability of Ultrasonic and Eddy-Current use for characterization of different properties of APS coatings, including porosity, presence of microcracks and delamination [7-9].

In this work, the measuring of YSZ ceramic porosity with different characterization techniques were studied. The techniques used were Ultra-Sound and Gray Level Threshold measurement using optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy using back-scatter electron detector (SEM-BSE) micrographs. Different deposition parameters were used to obtain different particles velocity and temperature, in order to obtain coatings with different levels of porosity.

### Experimental Methods

#### Thermal Spray Deposition and Particle Diagnostics

The substrate used in this work was a Nickel Superalloy, Inconel 718, all substrates were grit-blasted prior to

deposition with 36mesh white aluminum oxide and then ultrasonic cleaned in acetone prior deposition [10]. The MCrAlY bond coat was deposited with a single parameter with a High Velocity Oxy-Fuel Sulzer Metco Diamond Jet HVOF 2700 equipment. For the deposition of the top coat, YSZ with Hafnium, an APS Sulzer Metco 9MB equipment was used. The alloys used are described in Table 1.

Table 1: Chemical Composition of the coatings.

Bond Coat	Top Coat
NiCrAlY commercial alloy	YSZ-Hf commercial atomized ceramic

The deposition of the top coat coatings were executed with different current, voltage and feed rate values in order to obtain the deposition of coatings with different temperatures and velocities particles. The particles properties monitoring were executed with Tecnar DPV Evolution equipment, 5000 particles were collected for each parameter. The arc current, arc voltage and feed rate, used in this work, varied from two levels. Table 2 shows the levels of parameters used in order to obtain coatings with different porosities.

Table 2: APS YSZ thermally spraying parameters.

Item	Par 1	Par 2	Par 3	Par 4
Plasma Gas	Ar/H <sub>2</sub>			
Primary Gas pressure (kPa)	690			
Secondary Gas pressure (kPa)	552			
Arc Current (A)	-	+	+	-
Arc Tension (V)	-	-	+	-
Deposition distance (mm)	120			
Feed rate (g/min)	-	-	-	+
Carrier gas (l/min)	20			

\* (+) and (-) denotes the higher level and lower level used in this work.

#### Metallographic Preparation and Analysis

Metallographic preparation is very important because it can affect the reliability of metallographic analysis and input some errors like splats pulling-off during cutting, grinding or polishing. In this work the samples were performed in a precision saw-disc equipment using diamond saw discs. The samples were cold mounted with epoxy resin, to ensure better dimensional stability and preserve the ceramic coating.

The grinding process used diamond grinding disks of 50 microns and 8 microns, respectively. After grinding, the polishing was performed with 3 and 0.25  $\mu\text{m}$  diamond suspensions and 0.04  $\mu\text{m}$  silica colloidal finishing. Grinding and polishing were performed on an automatic polishing equipment with 15 N of load.

The measurement of porosity technique was performed using an image analysis software, calculating the percentage of

phases from the adjustment of the grayscale and contrast. The definition of the threshold grayscale for the ceramic phase and porosity was defined manually. The measured porosity contents are not fixed values, but cover the range. Where the maximum porosity is fixed in 80% and other values are adjusted to maintain the correlation.

The porosity measurement use OM and SEM micrographs and was performed using the average of 10 images for each sample and technique.

#### Ultra-Sound Non Destructive Testing

As noted on the literature [7], the sound's velocity in YSZ ceramic coatings decrease linearly with increasing of porosity. For this reason, velocity measurements were performed using the ultrasound pulse echo technique with a single crystal transducer.

A frequency of 10 MHz was selected since higher frequencies cause a higher attenuation of the signal. In this work was used the contact technique and an appropriate gel was applied as a couplant in the interface between the transducer and the samples in order to improve the transmission of ultrasonic signal. The pulse-receiver used during the tests was the Olympus 5077PR and the oscilloscope was an Agilent DSO-X 2022<sup>a</sup> to visualize the signals.

Due to the small thickness of the coatings the time of flight (TOF) corresponding to the thickness of the TBC could not be visualized on the oscilloscope. Therefore, this parameter was determined indirectly reducing the total TOF of the samples of the TOF corresponding only to the substrate, which can be calculated once we know the propagation velocity of sound for Inconel 718 which is about 5881m / s. A similar analysis was also developed by [7]. Figure 1 illustrates the procedure of the TOF measurement, to measure the velocity of sound in the coating.



Figure 1: Typical pulse-echo experimental waveforms. Pulse-echo waveform from the top coat. (a) Initial pulse echo transducer, (b) First pulse-echo from the end of IN 718 substrate, (c) Second pulse-echo from the end of sample

The TBC thickness analysis was performed using an eddy current equipment Nortec 500 Olympus with a probe Nortec

SN480KHz. The thickness indicated by equipment corresponds the YSZ coating plus the bond Coat, confirmed by micrographs after metallographic preparation.

## Results and Discussion

### Particle Velocity and Temperature Measurements

It can be observed by the temperature and velocity of particles results obtained from the parameters variation, Table 3, that the main influential factors on the properties of the particles is the Plasma Current and Feed Rate. Where the speed and temperature of particles are directly proportional to the plasma current variation.

It is also possible to observe, the temperature and velocity of the particles increase with powder feed rate reduction. Similar results are observed on the literature [6,11-13].

Table 3: Particle Velocity and Temperature obtained from DPV eVolution Equipment Analysis.

Parameter	Average Speed (m/s)	Average temperature (°C)
1	164 ± 31	2577 ± 140
2	180 ± 39	2637 ± 161
3	191 ± 37	2703 ± 160
4	150 ± 34	2567 ± 150

### Optical and Electronic Microscopy Porosity Measurements

The OM and SEM micrographs of the deposited coatings, are shown in Fig. 2 to 5. The images obtained by SEM were performed using BSE (back-scatter electron) detector reducing the electric charging effect, compared with SE (secondary electron) detector images.

It can be observed that SEM-BSE micrographs showed a better contrast between the porosity and the ceramic phase, facilitating the porous visualization. This improved contrast makes the images sharper, facilitating the analysis of variation gray tones and minimizing the ceramic phases and pores identification.

YSZ ceramic coatings deposited with Parameters 1 and 4 (Fig. 2 and 5), showed higher porosity than the coatings deposited with Parameters 2 and 3. The coatings with higher porosity were deposited with lower Plasma Current and Higher Feed Rate than the denser coatings. This behavior is in agreement with particles velocity and temperature monitoring.

It can be seen that the coatings with more porosity were obtained with parameters of deposition rate with lower particles velocity and lower temperature. These results are consistent with the literature [6,13]. This comparison can be confirmed with the measurement of porosity obtained by the

"threshold grayscale" technique measured with OM and SEM micrographs, Table 4.

It can be seen smaller porosity values obtained by the SEM technique, as well as increased measurement uncertainty. Although different porosity values obtained by OM and SEM showed the same trend, without changing the "rank" of the samples.

Table 4: Porosity levels of YSZ thermally sprayed coatings.

	Par 1	Par 2	Par 3	Par 4
OM	62,5±1,5	38,0±0,8	41,5±0,81	80,0±1,6
SEM-BSE	34,5±3,5	23,3±1,5	24,4±2,2	58,47±2,4

It can be observed on Table 4 that the Parameters 2 and 3 showed lower porosity, in accordance with the higher velocity and temperature of the particles, measured by DPV Evolution system.

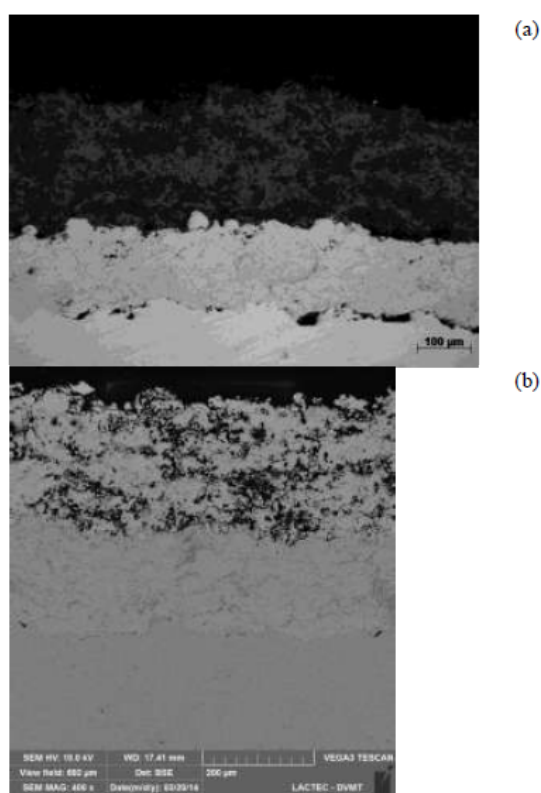


Figure 2: Parameter 1 coating micrographs. (a) OM, (b) SEM-BSE.

The porosity measurement was executed with OM and SEM micrographs must be done with attention, because the analysis can have many sources of error. One of these, in

optical microscopy analysis, is the translucency of the coatings. This can be especially complex because in some situations it is not clear when the porosity is on the surface or, just below the surface, interfering with the outcome of the analysis. This characteristic probably influenced the higher porosity measurement with OM micrographs, compared with the porosity measured with SEM images.

It can be seen that the porosity measurements made with OM micrographs have greater measure value than made with SEM images, probably due to the translucency of the coating as already mentioned. However in both cases the tendency was the same. This behavior suggests that the information provided by manufacturers often cannot be compared directly. Beside the measured values of porosity, the measurement technique adopted must also be informed.

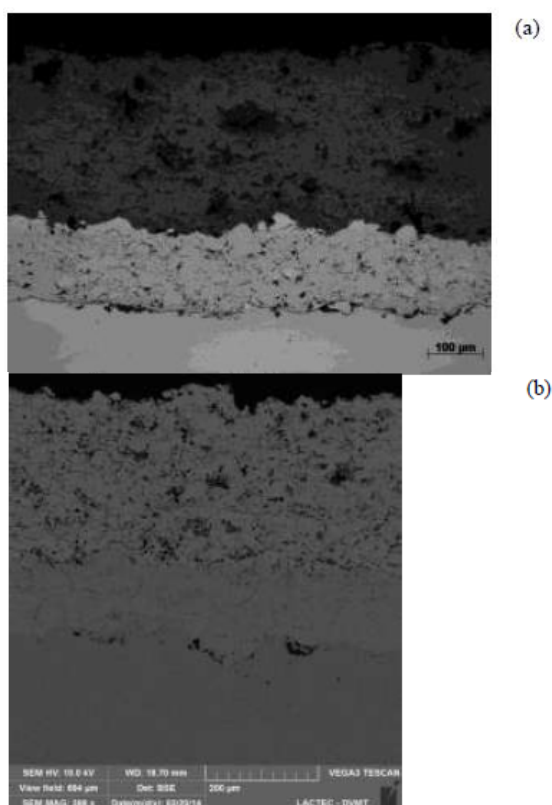


Figure 3: Parameter 2 coating micrographs. (a) OM, (b) SEM-BSE.

#### Ultrasonic Porosity Measurement

During ultrasonic testing, it was observed a greater difficulty in reading the background echoes in more porous coatings due to higher signal attenuation. It was necessary to increase the signal gain in the Pulse-receiver to provide a better signal reading condition.

The fact of using the thickness of the bond coat + top coat instead of only the YSZ coating resulted in a systematic error because the YSZ coating has a different speed of sound of the bond-coat therefore the values obtained cannot be analyzed quantitatively. However, because of the good uniformity of deposition of the bond coat, such error does not influence on a qualitative analysis of porosity once the velocity variation is caused only by the variation of pores percentage of the ceramic coating.

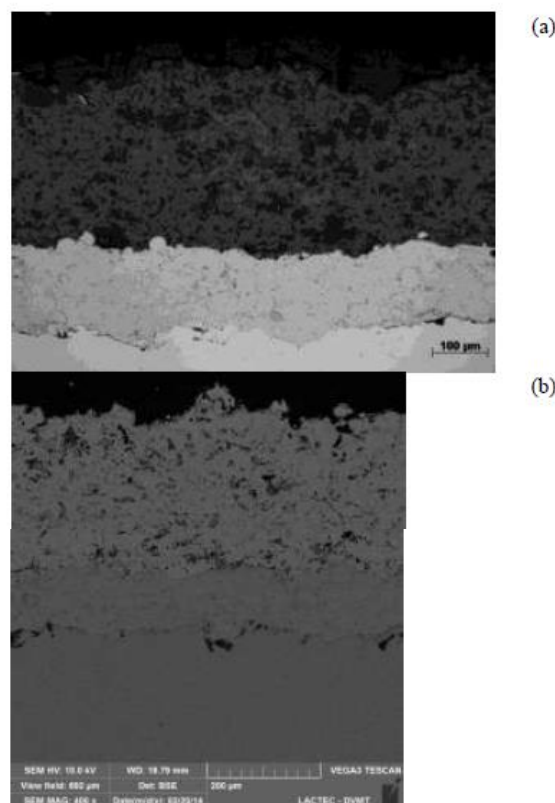


Figure 4: Parameter 3 coating micrographs. (a) OM, (b) SEM-BSE.

Comparing the porosity measurements with optical microscopy and scanning electron microscope - BSE, showed in Table 4, with the velocity of sound data in all samples, Fig. 6, for porosity measured with OM micrographs and Fig. 7, for porosity obtained by SEM images.

It can be seen that the velocity of sound shown a decrease with porosity increasing measured by OM and SEM image analysis. This fact is due to the reduction of mechanical properties of the YSZ ceramic coating with the presence of pores, more specifically the elastic modulus which influences directly the velocity of sound. The decrease of the elastic

modulus of YSZ with the increase of pores and microcracks is observed on the literature [14-16].

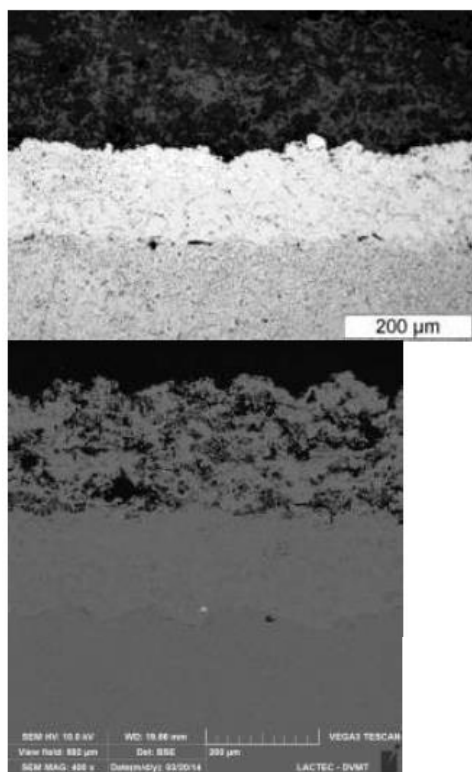


Figure 5: Parameter 4 coating micrographs. (a) OM, (b) SEM-BSE.

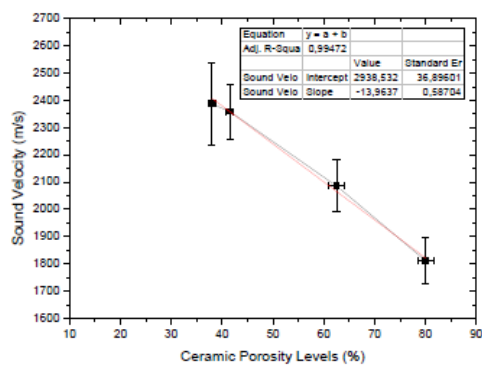


Figure 6: Ultrasonic velocity of TBC measured with a contact probe versus porosity values measured using optical micrographs.

(a)

(b)

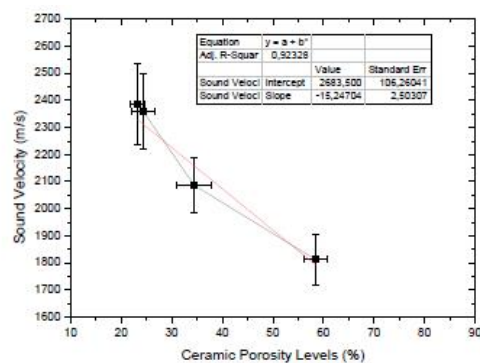


Figure 7: Ultrasonic velocity of TBC measured with a contact probe versus porosity values measured using SEM micrographs.

There is a better correlation with the sound velocity with porosity measured by optical microscopy with an  $R^2$  correlation of 0.99, while the porosity measured with SEM images showed a correlation  $R^2$  equal to 0.92. These results indicate the feasibility of the technique of porosity measurement by ultrasonic method of YSZ APS thermally sprayed ceramic coatings as observed by [7].

### Conclusions

The porosity analyzes with OM and SEM-BSE micrographs showed similar results the same tendency. The metallographic gray scale analysis process is an important step for the feasibility of the results. And this must be associated with an excellent samples preparation with a carefully image capture control. SEM-BSE images show a better porosity contrast than OM images, facilitating the pores visualization.

The ultrasonic test was able to describe the behavior of the YSZ thermally sprayed coatings with different porosity levels. The porosity measurement by ultrasonic technique showed a good correlation with porosity measured in OM and SEM micrographs.

### Acknowledgments

The authors thank the financial support of the PETROBRAS and LACTEC and REVESTEEL for deposition of the coatings.

## References

- [1] Pint, B. A. *et al.*, "Substrate and Bond Coat Compositions: Factors Affecting Alumina Scale Adhesion", *Materials Science and Engineering*, Vol. A245, (1998), pp. 201–211.
- [2] Wang, J. S. and Evans, A. G., "Effects of Strain Cycling on Buckling, Cracking and Spalling of a Thermally Grown Alumina on a Nickel-Based Bond Coat", *Acta Materialia*, Vol. 47, (1999), pp. 699–710.
- [3] Pawlowski L., "Temperature Distribution in Plasma-Sprayed Coatings", *Thin Solid Films*, Vol. 81, (1981), pp. 79–88.
- [4] Steffens, H. D. *et al.*, "Interface Phenomena and Bonding Mechanism of Thermally-Sprayed Metal and Ceramic Composites", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 45, No. 1-3 (1991), pp. 299–308.
- [5] Dobler, K.H. *et al.*, "Oxidation of Stainless Steel in the High Velocity Oxy-Fuel Process", *Journal Thermal Spray Technology*, Vol. 9, No. 3 (2000), pp. 407–13.
- [6] Tan, Y., *et al.*, "Optimizing Compliance and Thermal Conductivity of Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings via Controlled Powders and Processing Strategies", *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 21 (2012), pp. 950–962.
- [7] Rogé, B. *et al.*, "Nondestructive Measurement of Porosity in Thermal Barrier Coatings", *Journal of Thermal Spray Technology*, vol12, No. 4 (2003), pp. 530–535.
- [8] D. Lescriva, A. Vincent, "Ultrasonic Characterization of Plasma-Sprayed Coatings", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 81 (1997), pp.297-306.
- [9] Hung-Liang Roger Chen, Binwei Zhang, Mary Anne Alvin, and Yun Lin, "Ultrasonic Detection of Delamination and Material Characterization of Thermal Barrier Coatings", *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 21, No. 6 (2012), pp.1184-1194.
- [10] Norma PETROBRAS N-2568, "Revestimentos anticorrosivos aplicados por aspersão térmica", Janeiro 2004.
- [11] Prystay, M. *et al.*, "Correlation between Particle Temperature and Velocity of Plasma Sprayed Zirconia Coatings", *9<sup>th</sup> NTSC, ASM International*, OH, USA, 1994, pp. 517–523.
- [12] Guessasma, S. *et al.*, "Velocity and Temperature Distributions of Alumina–Titania In-Flight Particles in the Atmospheric Plasma Spray Process", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 192, No. 1 (2005), pp. 70–76.
- [13] Mauer, G. *et al.*, "Plasma and Particle Temperature Measurements in Thermal Spray: Approaches and Applications", *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 20, No. 3 (2011), pp. 391–406.
- [14] Deshpande, S. "High Temperature Sintering and Oxidation Behavior in Plasma Sprayed TBCs [Single Splat Studies] Paper 2—Relevance of Variation in Materials Systems of TBC Components", *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, Vol. 3, (2013), pp. 116–132.
- [15] Du, H. *et al.*, "Study on Porosity of Plasma-Sprayed Coatings by Digital Image Analysis Method", *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 14, No. 4 (2005), pp. 453–461.
- [16] Siebert, B. *et al.* "Changes in Porosity and Young's Modulus Due to Sintering of Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings", *Journal of Materials Processing Technology* (1999), pp. 217–223.