



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Ciência e Tecnologia

Faculdade de Engenharia

Bianca Barroso Marques

**Avaliação do desempenho de um revestimento metálico
obtido por aspensão térmica a arco elétrico
nas condições com e sem selante**

Rio de Janeiro

2020

Bianca Barroso Marques

**Avaliação do desempenho de um revestimento metálico obtido por aspersão
térmica a arco elétrico nas condições com e sem selante**



Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, como requisito para obtenção do título de Mestre. Área de Concentração: Mecânica dos Sólidos.

Orientadora: Prof.^a Dra. Marília Garcia Diniz
Coorientador: Prof. Dr. André Rocha Pimenta

Rio de Janeiro
2020

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/B

M357 Marques, Bianca Barroso.
Avaliação do desempenho de um revestimento metálico obtido por aspersão térmica a arco elétrico nas condições com e sem selante / George Leandro dos Santos Pinto. – 2020. 75f.

Orientadora: Marília Garcia Diniz.
Coorientador: André Rocha Pimenta.
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia.

1. Engenharia mecânica - Teses. 2. Corrosão e anticorrosivos - Teses. 3. Caldeiras - Teses. 4. Revestimento em metal - Teses. 5. Aspersão térmica - Teses. I. Diniz, Marília Garcia. II. Pimenta, André Rocha. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia. IV. Título.

CDU 621.184.76:620.193

Bibliotecária: Júlia Vieira – CRB7/6022

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese, desde que citada a fonte.

Bianca Barroso Marques

Assinatura

11/12/2020

Data

Bianca Barroso Marques

**Avaliação do desempenho de um revestimento metálico obtido por aspersão
térmica a arco elétrico nas condições com e sem selante**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, como requisito para obtenção do título de Mestre. Área de Concentração: Mecânica dos Sólidos.

Aprovado em:

Banca Examinadora:



Prof.^a Dra. Marília Garcia Diniz (Orientadora)
Faculdade de Engenharia - UERJ



Prof. Dr. André Rocha Pimenta (Coorientador)
Instituto Federal do Rio de Janeiro - IFRJ



Prof. Dr. Luciano Rodrigues Ornelas de Lima
Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ



Prof. Dr. Ricardo Alexandre Amar Aguiar
Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca -
CEFET/RJ

Rio de Janeiro

2020

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus, que me conduziu até esta vitória, abrindo caminhos quando parecia não ter saída.

Agradeço também a minha família, por serem meu alicerce, por terem me ensinado atributos como força, coragem e persistência, que foram fundamentais neste ciclo que se encerra.

Minha sincera gratidão ao meu namorado, Rodrigo Pinheiro, que teve paciência nos momentos em que eu desanimei e nos momentos que tive que abdicar da sua companhia em função do estudo, e sempre me incentivou a seguir.

Agradeço imensamente a minha orientadora, Prof. Marília Diniz, por compartilhar com afincos o seu conhecimento, por ser tão dedicada a educação e ser um exemplo a ser seguido.

Ao meu coorientador, Prof. André Pimenta, agradeço especialmente pelo compartilhamento da sua experiência em extração e análise de imagens e a todo o tempo dedicado.

Agradeço ao Prof. Manuel Augusto, pela disponibilidade e proatividade na ajuda com a fabricação do dispositivo de fixação das amostras.

Agradeço a Marinha do Brasil, que na figura do Sr. Diretor do Laboratório Farmacêutico da Marinha e dos meus superiores diretos, em forma de incentivo e valorização da pesquisa científica e da formação de pessoal, permitiram a utilização do equipamento do parque industrial desta Organização Militar para a observação *in loco* do material estudado.

Finalmente, agradeço a empresa parceira VGK, em especial ao Engenheiro Guilherme Bungner, que nos ajudou com a preparação das amostras, aliando seus recursos de fabricação com seu conhecimento técnico sobre o assunto estudado.

Os agradecimentos são extensivos a CAPES. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Tomou, então, Samuel uma pedra, e a pôs entre Mispa e Sem, e lhe chamou Ebenézer, e disse: Até aqui nos ajudou o SENHOR.

1 Samuel 7:12 RA

RESUMO

MARQUES, B.B. *Avaliação do desempenho de um revestimento metálico obtido por aspersão térmica a arco elétrico nas condições com e sem selante*. 2020. 75f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.

Um método moderno e bastante eficaz para prevenção da corrosão tem sido a aplicação de revestimentos, geralmente metálicos, pelo processo de Aspersão Térmica. A Aspersão Térmica por Arco Elétrico (ASP) é uma técnica de baixo custo e alta produtividade, no entanto produz revestimentos com valores de rugosidade superficial altos e algum nível de defeitos internos, itens estes que podem causar alguma diminuição na desejada resistência à corrosão e no desgaste abrasivo. Considerando isto, os chamados selantes, são tintas especiais usadas para penetrarem nos defeitos superficiais existentes nos revestimentos que diminuem a porosidade aberta e aumentam a ação dos mesmos na proteção do material base. O objetivo deste trabalho foi avaliar um revestimento metálico à base de Fe-Cr-Nb-Ni obtido por Aspersão Térmica a Arco Elétrico, nas condições sem selante e com um selante à base de resina de silicone com pigmentação de alumínio, na proteção de tubos de aço carbono quanto à corrosão e desgaste no ambiente de uma caldeira. As situações testadas expunham o sistema revestimento / substrato das amostras com e sem selante, que permaneceram no ambiente da caldeira durante sete e doze meses. Foram utilizadas técnicas de preparação metalográfica, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), análise química semi-quantitativa por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e Análise e Processamento Digital de Imagens (PDI). Foram encontrados no revestimento aspersado os mesmos elementos químicos e nas mesmas quantidades relativas dos arames utilizados no processo de aspersão, o que mostrou que o processo de aspersão não provocou alterações químicas em relação aos arames originalmente usados. A espessura média inicial do selante aplicado conforme técnica recomendada pelo fabricante, foi 60% menor que o esperado. Embora o selante tenha sido removido do revestimento pelo fluxo de partículas presentes na água em operação na caldeira, para todas as amostras com selante testadas, o revestimento metálico manteve-se íntegro (mesmo aspecto morfológico e espessura), sendo considerado uma solução eficiente para regiões mais críticas da caldeira e sujeitas à corrosão e atrito. Óxidos de Ferro formaram-se na interface revestimento / substrato após sete meses no ambiente caldeira, o que sugere que falhas no revestimento proposto poderão vir a causar seu desprendimento do substrato por oxidação na interface do sistema.

Palavras-Chave: Aspersão térmica; Revestimento metálico; Selante; Corrosão; Caldeira.

ABSTRACT

MARQUES, B.B. *Evaluation of the performance of a metallic coating obtained by thermal arc spray process in conditions with and without sealant.* 2020. 75f.
Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia,
Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.

A modern and very effective method for corrosion prevention has been the coating application, usually metallic, by Thermal Spray Process. The Thermal Arc Spray Process (ASP) is a low cost and high productivity technique, however it produces coatings with high surface roughness values and some inside defects. The surface finish and the defects presence (pores, cracks and oxide clusters) may cause some decrease in the desired corrosion resistance and abrasive wear. Considering this, the sealants are special paints used to penetrate the surface defects in the coatings decreasing the porosity and increase their action in protecting the base material. The objective of this work was to evaluate a metallic coating based on Fe-Cr-Nb-Ni obtained by Thermal Arc Spray Process, in conditions without sealant and with a silicone resin sealant with alumina pigmentation, in the protection of carbon steel tubes against corrosion and wear in a boiler environment. The tested situations expose the coating / substrate system of the samples with and without sealant, which remained in the boiler environment for seven and twelve months. Metallographic preparation techniques, Scanning Electron Microscopy (SEM), semi-quantitative chemical analysis by Dispersive Energy Spectroscopy (EDS) and Digital Image Analysis and Processing (PDI) were used. The same chemical elements in the same relative quantities were found in the sprayed coating as the wires used in the spraying process, which showed that the spraying process did not cause chemical changes in relation to the wires originally used. The average thickness of the sealant applied according to the technique recommended by the manufacturer, was 60% less than expected. Although the sealant was removed from the coating by the flow of particles present in the boiler operation water, for all samples with tested sealant, the metallic coating remained integral (same morphological aspect and thickness), being considered an efficient solution for regions most critical of the boiler and subject to corrosion and friction. Iron oxides were formed at the coating / substrate interface after seven months in the boiler environment, which suggests that failures in the proposed coating may cause its detachment from the substrate by oxidation at the system interface.

Keywords: Thermal Spray; Metallic coating; Sealant; Corrosion; Boiler.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura típica do revestimento depositado por aspensão.....	16
Figura 2 – Fontes de energia e processos utilizados em AT.....	18
Figura 3 – Esquema de um sistema de AT a arco elétrico.....	20
Figura 4 – Tipos de porosidade em um revestimento aspergido termicamente.....	26
Figura 5 – Seção transversal do revestimento de liga NiCr (a) não selada e (b) selada com fosfato de alumínio (FA).....	32
Figura 6 – MEV da superfície do revestimento (a) sem selante e (b) com selante....	33
Figura 7 – MEV da seção transversal do revestimento selado.....	34
Figura 8 – MEV da superfície da amostra (a) sem selante e (b) com selante e seção transversal da amostra (c) sem selante e (d) com selante aplicado.....	35
Figura 9 – Formas de corrosão.....	38
Figura 10 – Exame interno e amostra de material retirada.....	42
Figura 11 – Formas de corrosão em tubos de caldeiras. (a) Corrosão localizada, (b) corrosão por pite, (c) corrosão uniforme.....	43
Figura 12 – Processo de aspensão do substrato.....	46
Figura 13 - Chapa de aço revestida com o selante aplicado.....	47
Figura 14 – Projeto do dispositivo para fixação das amostras. Cotas em mm.....	48
Figura 15 – (a) Desenho dimensional da caldeira. Cotas em mm. (b) Bocal onde o dispositivo para fixação das amostras foi inserido.....	52
Figura 16 – Espectro de energia características obtido por EDS dos elementos presentes no revestimento.....	54
Figura 17 – Espectro característico de energia da superfície do revestimento com selante.....	55
Figura 18 – Mapeamento químico por MEV-EDS da seção transversal do revestimento com selante antes da exposição em ambiente da caldeira.....	55
Figura 19 – Mapeamento químico por MEV-EDS do revestimento com selante antes da exposição em ambiente da caldeira – imagens com maior resolução.....	56
Figura 20 – Medições da espessura do selante usando <i>software</i> FIJI.....	57

Figura 21 – Primeira retirada das amostras, 7 meses de exposição. (a) suporte onde estavam as amostras. (b) amostras (sistemas de revestimento / substrato) que estavam recobertas por resíduo de cor cobre-esverdeado.....	58
Figura 22 – Técnica de EDS utilizada para mapeamento de elementos químicos para investigar a existência de selante - amostra após 7 meses de exposição, inicialmente com selante.....	60
Figura 23 – Seção transversal das amostras na interface revestimento / substrato após 7 meses de exposição: (a) antes da exposição, (b) após exposição com selante e (c) após exposição sem selante.....	61
Figura 24 – Amostras retiradas da caldeira após 12 meses. (a) Sem selante, (b) com selante.....	62
Figura 25 – Técnica de EDS utilizada para mapeamento de elementos químicos para investigar a existência de selante - amostra após 12 meses de exposição, inicialmente com selante.....	63
Figura 26 – Seção transversal das amostras na interface revestimento / substrato após 12 meses de exposição: (a) com selante e (b) sem selante.....	64
Figura 27 – Aspectos do revestimento ao MO: (a) sem uso, após 7 meses de exposição (b) com selante e (c) sem selante, e após 1 ano de exposição (d) com selante e (e) sem selante. selante e após 1 ano de exposição (d) com selante e (e) sem selante.....	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Materiais aplicáveis para variadas condições de operação.....	15
Tabela 2 – Propriedades de alguns processos de Aspersão Térmica.....	19
Tabela 3 – Falhas mais comuns nos componentes da caldeira.....	40
Tabela 4 – Composição química do substrato utilizado.....	45
Tabela 5 – Parâmetros utilizados no processo de aspersão térmica.....	46
Tabela 6 – Composição química do consumível utilizado antes do processo de aspersão térmica.....	47
Tabela 7 – Dimensões das amostras inseridas na caldeira.....	49
Tabela 8 – Dados operacionais da caldeira.....	50
Tabela 9 – Limites recomendados dos parâmetros da água para caldeiras que operam com baixa pressão.....	51
Tabela 10 – Composição química semi-quantitativa do revestimento encontrado pela técnica de EDS.....	53
Tabela 11 – Elementos identificados na superfície das amostras após 7 meses de exposição.....	59
Tabela 12 – Elementos identificados na superfície das amostras após 1 ano de exposição.....	63

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASP *Arc Spray Process*

MEV Microscopia Eletrônica de Varredura

SEM *Scanning Electron Microscopy*

EDS *Energy Dispersive Spectroscopy*

PDI Processamento Digital de Imagens

AT Aspersão Térmica

THSP *Thermal Spraying*

D-Gun Aspersão Térmica por Detonação

HVOF Aspersão Térmica por Chama de Alta Velocidade

FS Aspersão Térmica a Chama Oxiacetilênica

Ra Rugosidade média absoluta

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	12
1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
1.1	Aspersão Térmica	14
1.1.1	<u>Aspersão Térmica por Arco Elétrico – ASP (<i>Arc Spray Process</i>)</u>	19
1.2	Preparação da superfície para deposição do revestimento	22
1.3	Propriedades dos revestimentos depositados por Aspersão Térmica	24
1.3.1	<u>Porosidade</u>	24
1.3.2	<u>Óxidos</u>	27
1.4	Selantes	27
1.5	Corrosão eletroquímica	36
1.6	Corrosão galvânica	39
1.7	Corrosão em caldeiras flamotubulares	39
2.	MATERIAIS E MÉTODOS	45
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
	CONCLUSÕES	66
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	68
	REFERÊNCIAS	69

INTRODUÇÃO

Uma grande variedade de componentes mecânicos operam em condições severas de temperatura, fluidos agressivos e em ambientes considerados altamente hostis. Os tubos em uma caldeira são exemplos de aplicações mecânicas onde os materiais sofrem grande desgaste por operarem em temperaturas relativamente altas e ambiente abrasivo devido ao particulado presente no fluido em movimento. Assim, o reforço da superfície de tubulações de caldeiras, pela aplicação de um revestimento, tem sido uma opção bastante interessante para a proteção contra a deterioração por corrosão e o desgaste mecânico (SALIBA et al, 2018).

Entre os vários métodos de proteção por uso de revestimento, a Aspersão Térmica (AT) de um material adequado sobre uma superfície pode prolongar a vida útil da peça ou material, mantendo suas propriedades mecânicas originais, enquanto os protege contra o desgaste e a corrosão (BERNDT e BERNECKI, 2004).

Em termos econômicos, o processo de aspersão térmica por arco elétrico é uma solução relativamente barata, rápida e simples de ser executada, podendo ser realizada em campo. Seus benefícios refletem nos custos do processo, de forma que será necessária a compra de um material para substituição em um intervalo de tempo maior, e ainda, para uma aplicação que necessita apenas que suas superfícies resistam ao atrito gerado por outras superfícies ou partículas, será possível a utilização de um material mais barato com a aplicação de um revestimento altamente resistente a abrasão (BERNDT e BERNECKI, 2004).

Devido ao processo de fabricação, esses revestimentos têm superfície irregular, com inúmeros defeitos em sua estrutura. A utilização de revestimentos orgânicos ou inorgânicos (selantes e/ou esquemas de pintura) logo após a deposição metálica a fim de vedar os poros da superfície, isto é, poros abertos, pode impedir ou retardar a ação de agentes oxidantes, pois estes podem atacar o próprio revestimento, ou até mesmo o metal de base. Entende-se então que a utilização do selante aumenta a resistência a corrosão do metal de base, resistência essa que já é otimizada pela aplicação do revestimento puro (MENEZES, 2007).

O objetivo deste trabalho foi avaliar o uso de um revestimento metálico à base de Fe-Cr-Nb-Ni obtido por Aspersão Térmica a Arco Elétrico (ASP), nas condições sem selante e com um selante à base de resina de silicone com pigmentação de alumínio, na proteção de tubos de aço carbono quanto à corrosão e desgaste,

causados pelo ambiente agressivo de caldeiras para produção de vapor e que operam com água sem tratamento (água “dura”) com a presença de íons agressivos às suas tubulações, tais como cloro, sódio, potássio, etc.

Serão utilizadas as técnicas de preparação metalográfica, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), análise química semi-quantitativa por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e Análise e Processamento Digital de Imagens (PDI), para análise das amostras que serão expostas ao ambiente de uma caldeira por períodos determinados.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Aspersão Térmica

As principais tecnologias de revestimentos possuem os princípios de fabricação de revestimentos bimetálicos, revestimento por difusão de alumínio, nitretação, cromagem, boretação, pré-oxidação da superfície, processo de revestimento por soldagem, aspersão térmica ou métodos de pintura.

A Aspersão Térmica (AT), também conhecida como *spray* térmico (***Thermal Spraying***, THSP), ou ainda, como metalização (para o caso de revestimentos metálicos), é uma tecnologia que consiste em um grupo de processos utilizados na deposição de revestimentos metálicos ou não metálicos sobre uma superfície previamente preparada. Existe uma ampla diversidade de aplicações para os revestimentos obtidos por AT, com a finalidade de melhorar a resistência ao desgaste de dispositivos ou equipamentos, promover isolamento térmico, fornecer proteção quanto à corrosão, restauração dimensional, etc. É possível recuperar até 5 milímetros da espessura de uma peça desgastada com aplicação de uma camada de revestimento (BERNDT e BERNECKI, 2004).

As variações básicas dos processos de AT ocorrem nos diversos materiais utilizados, no tipo de fonte de energia utilizada para aquecer ou fundir os materiais utilizados para revestir, e no método de propulsão das partículas a serem aspergidas para o substrato. Em sua maioria, materiais ideais para uso no processo de AT são estáveis em temperaturas elevadas. Pode-se dizer que metais, intermetálicos, ligas metálicas, materiais cerâmicos, óxidos, alguns polímeros e alguns vidros podem ser utilizados como matéria prima em pelo menos um dos processos de AT (BERNDT e BERNECKI, 2004 e LIMA e TREVISAN, 2007). Já os substratos sobre os quais os revestimentos termicamente aspergidos podem ser aplicados incluem metais, cerâmicos, vidros, a maioria dos plásticos e madeiras. Os processos de AT podem necessitar técnicas especiais de aplicação dependendo do material a ser aspergido e do substrato, e têm larga utilização tanto na fabricação quanto na manutenção (MARQUES, 2003).

Os principais processos de aspersão térmica são Aspersão Térmica à Chama Convencional ou Oxiacetilênica, Aspersão Térmica por Detonação (D-Gun),

Aspersão Térmica por Chama de Alta Velocidade (HVOF), Aspersão Térmica por Arco Elétrico e Aspersão Térmica por Arco Plasma (SZYMANSKI et al, 2015).

A Tabela 1 apresenta algumas ligas comumente utilizadas como revestimentos em condições específicas e os processos de AT indicados para estas condições.

Tabela 1 – Materiais aplicáveis para variadas condições de operação

Proteção contra	Aspersão Térmica	Grupo de material
Corrosão atmosférica	Arco Elétrico	Aços inoxidáveis
Corrosão em alta temperatura	Arco Elétrico	Ligas de Al e alto Cr
Desgaste abrasivo	Arco Elétrico e HVOF	Ligas de Ni, Cr e WC
Desgaste em altas temperaturas	Arco Elétrico e HVOF	Ligas de Ni, Cr e WC

Fonte: SZYMANSKI et al, 2015.

Nos processos de AT, os materiais depositados são fundidos ou aquecidos em uma fonte de calor gerada no bico de uma pistola (tocha de aspersão), que pode vir da queima de um gás combustível ou da geração de um arco elétrico. Imediatamente após a fusão, o material aquecido transformado em gotículas é acelerado por gases sob pressão, essas gotículas confinadas em um feixe irão ser projetadas contra a superfície a ser revestida (substrato), atingindo-a no estado fundido, semifundido, ou já solidificadas (SAMPSON, 1997). Ao se chocarem contra a superfície, as partículas fundidas e semifundidas achatam-se formando lamelas que aderem ao material base, e na sequência, sobre as partículas já existentes, originando uma camada (revestimento) de estrutura típica e diferente de qualquer outra forma metalúrgica. Essas camadas são então constituídas de pequenas partículas achatadas em direção paralela ao substrato, com estrutura típica lamelar sempre contendo inclusões de óxidos, vazios e porosidade (AWS, 1985; CORTÉS, 1998; DORFMAN, 2002 e THORPE, 1993).

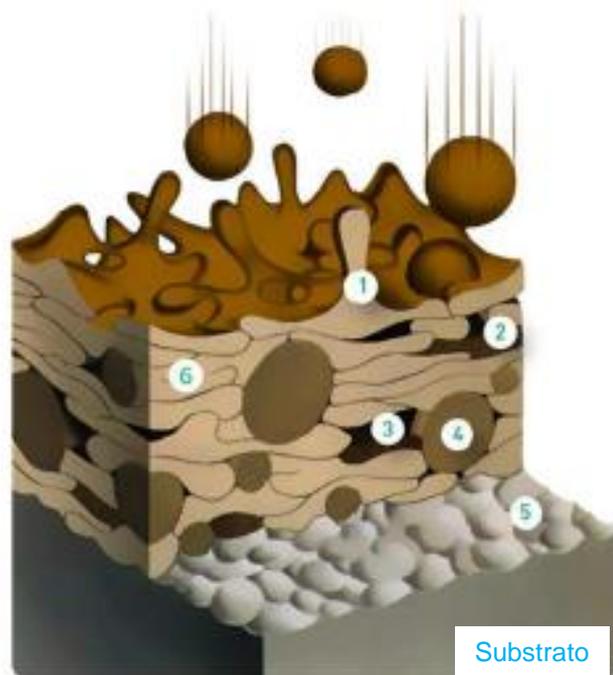
A união entre o material que vai compor o revestimento e o material do substrato equaliza a energia da superfície do substrato, gerando uma força de interação entre as partículas que vão formar as ligações mecânicas superficiais (MODENESI e MARQUES, 2012). As forças de ligação podem variar de 7 a 90 MPa,

de acordo com o processo, material e os parâmetros de aspersão. Outros tipos de ligações como a difusão e a adesiva também podem ocorrer, porém com menos frequência, formando zonas de interação metalúrgica entre os materiais do revestimento e substrato. A difusão acontece devido à alta temperatura das partículas, e a adesiva é uma ligação considerada fraca quando em materiais metálicos (PAREDES, 2012).

A Figura 1 ilustra simplificada a estrutura resultante de um revestimento depositado por AT.

Figura 1 – Estrutura típico revestimento depositado por aspersão.

1. Impacto de partícula;
2. Partícula oxidada;
3. Porosidade;
4. Partícula não fundida;
5. Perfil rugoso do substrato;
6. Estrutura lamelar.



Fonte: adaptado de SANTACRUZ et al., 2018.

A estrutura e a composição química do depósito metálico aspergido podem ser diferentes do material no seu estado original. Essas diferenças são devidas à natureza do revestimento, à reação com gases durante o processo e à atmosfera em contato com o material enquanto líquido, formando assim metais aspergidos termicamente, em geral mais duros que os materiais que os originaram. Isto ocorre devido, principalmente, às inclusões de óxidos (quando ar ou oxigênio são usados na aceleração das partículas) formadas durante o processo de aspersão e por causa da porosidade e velocidade de resfriamento associada ao processo (BERNDT e

BERNECKI, 2004 e MARQUES, 2003). Devido a morfologia e propriedades mecânicas e químicas dos revestimentos metálicos serem bem diferentes da encontrada no substrato, esse revestimento confere à superfície melhores propriedades de acordo com cada aplicação. Cabe considerar algumas vantagens e desvantagens do processo de AT (CORTÉS et al, 2000 e DAVIS, 2004):

- Vantagens:

- 1- não é necessário tempo de cura;
- 2- boa adesão para aplicação de selantes ou sistemas de pintura subsequentes sobre o revestimento aspergido;
- 3- baixíssimo teor de compostos orgânicos voláteis da camada base emitidos para a atmosfera;
- 4- possibilidade de aplicação mesmo em temperaturas próximas de 0°C;
- 5- resistência bastante elevada a trabalhos com soldagem próximos às áreas já metalizadas;
- 6- os equipamentos para processos de combustão de baixa velocidade ou arco elétrico são pequenos, portáteis e permitem sua utilização fora da fábrica;
- 7- com um controle adequado, o risco de degradação do substrato diminui;
- 8- a aplicação do revestimento pode ser realizada com baixo aporte de calor no substrato, não alterando significativamente suas propriedades mecânicas;
- 9- é possível remover o revestimento desgastado ou danificado sem alterar as propriedades mecânicas, químicas e dimensionais do substrato.

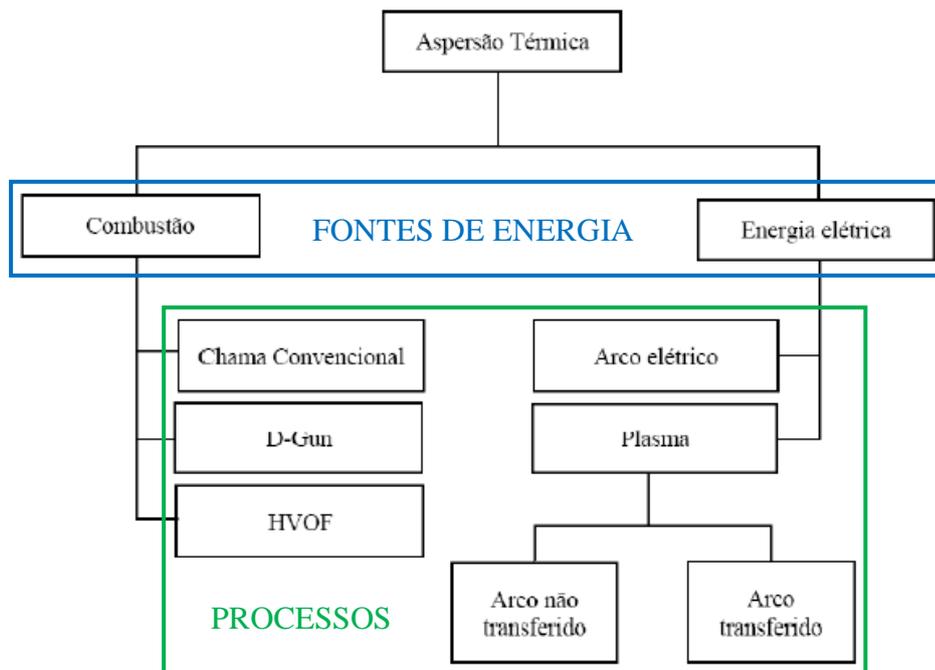
- Desvantagens:

- 1- exigência de mão-de-obra qualificada e de um preparo de superfície de melhor qualidade que os sistemas de pintura (melhor perfil de ancoragem no substrato), o que pode resultar em um custo de aplicação inicial mais alto;
- 2- a aplicação manual desse tipo de revestimento por longos períodos é relativamente cansativa quando comparados aos sistemas convencionais de pintura, o que também tende a aumentar o custo inicial;

3- os resíduos da aplicação de alguns materiais são tóxicos e podem se tornar explosivos caso não sejam tomados os cuidados necessários.

As fontes de energia e os processos utilizados em AT são esquematizados na Figura 2.

Figura 2 – Fontes de energia e processos utilizados em AT.



Fonte: adaptado de BERNDT e BERNECKI, 2004.

Qualquer substância que se funde e não sublima a uma temperatura inferior a 2760°C pode ser aspergida pelos processos de Aspersão Térmica por Combustão. No processo de Aspersão Térmica à Chama Convencional ou Oxiacetilênica é utilizada uma chama oxi-combustível, na qual é utilizado o calor gerado pela combinação da mistura dos gases para fundir o material de deposição. Na aspersão térmica pelo processo de detonação (D-Gun), os revestimentos são depositados de maneira discreta, isto é, para cada disparo (ou cada explosão), as partículas fundidas já aspergidas tanto quanto o respingo que golpeia a superfície dão forma ao revestimento. No processo a chama de alta velocidade (HVOF) o combustível é queimado com oxigênio a alta pressão dentro de uma câmara de combustão, gerando um jato de exaustão de alta velocidade. O termo "arco plasma" é utilizado para descrever uma família de processos que usam um arco elétrico constringido

para fornecer energia térmica de alta densidade (MARQUES, 2003; MENEZES, 2007 e KREPSKI, 1993).

A Tabela 2 compara algumas das propriedades de processos de AT. Onde se pode notar que o processo por arco elétrico apresenta como vantagens, menor custo relativo, maior taxa de deposição e menor energia, quando comparados aos demais processos.

Tabela 2 – Propriedades de alguns processos de Aspersão Térmica.

Processos	Temp. da chama (°C)	Velocidade da partícula (m/s)	Teor de Óxidos (%)	Custo relativo	Taxa de deposição (kg/h)	Energia (kW/kg)
Chama	2200 - 2800	30 - 180	4 - 6	3	7	25 – 100
Arco Elétrico	5600	240	0,5 - 3	1	16	4 – 6
HVOF	3100	610 - 1080	0,2	5	14	100 – 270
D-gun	3900	910	0,1	10	1	100 – 270
Plasma	5600	240	0,5 - 1	5	5	30 – 80

Fonte: BERNDT e BERNECKI, 2004.

1.1.1 Aspersão Térmica por Arco Elétrico – ASP (*Arc Spray Process*)

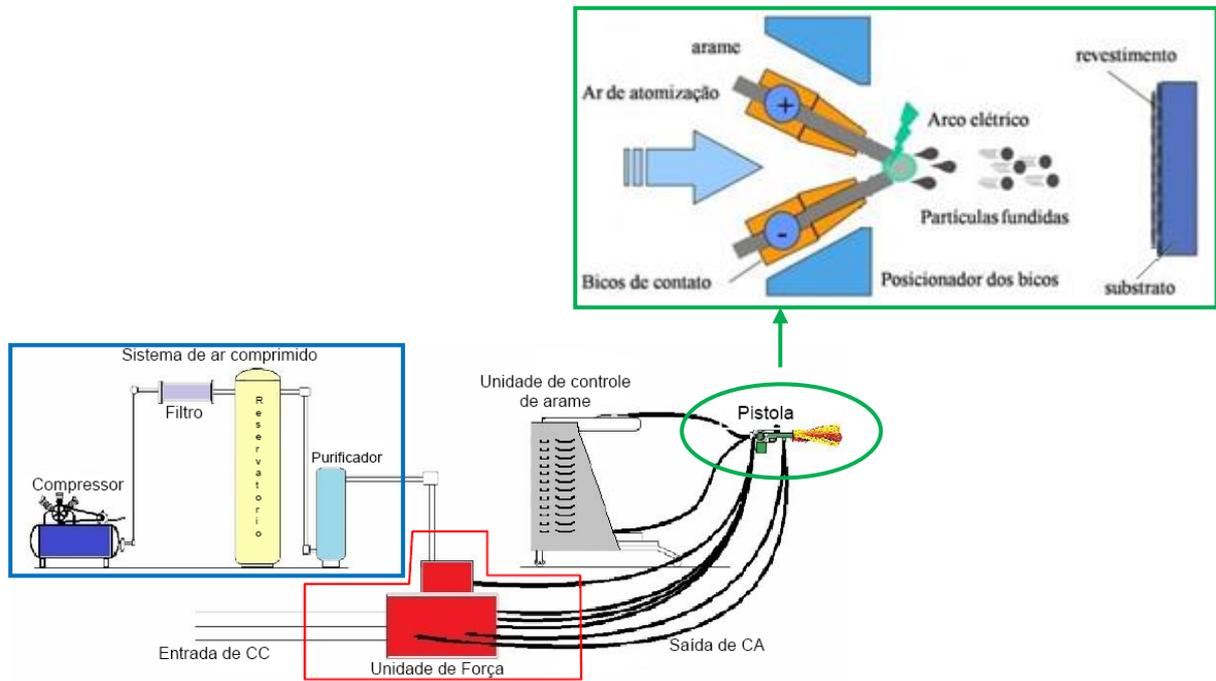
O método utilizado para a confecção do material testado neste trabalho, também conhecido como arco arame, é um processo avançado de deposição de ligas metálicas onde a fonte de calor utilizada é um arco elétrico obtido por diferença de potencial (entre 18 e 40 V) no bico de uma pistola, local em que chegam conjuntamente dois arames, carregados eletricamente com cargas opostas, que serão fundidos e depositados. Um jato de gás atomizante (em geral ar comprimido) em alta velocidade é dirigido ao arco elétrico, na região onde se funde o material, atomizando-o em forma de gotículas fundidas e projetando-o contra o substrato. Gás inerte em alta velocidade, como argônio, hélio e até nitrogênio pode ser utilizado, com a finalidade de reduzir a oxidação dos revestimentos, para aplicação de materiais extremamente reativos como o zircônio e o titânio (SANTOS et al, 2003).

Na unidade de controle são ajustadas a alimentação dos arames, o suprimento de ar comprimido e a energia elétrica, fornecida por uma fonte de

corrente contínua do tipo tensão constante, o que permite operação com vários materiais, puros ou ligados (SANTOS et al, 2003).

A Figura 3 esquematiza um sistema de Aspersão Térmica a Arco Elétrico.

Figura 3 – Esquema de um sistema de AT a arco elétrico.



Fonte: SANTOS et al, 2003.

As pistolas utilizadas para aspersão são de bico fechado e tem a proteção de ar comprimido secundário, cuja aerodinâmica impede que as partículas aglomerem-se em seu trajeto até o substrato (SANTOS et al, 2003).

São características do processo de AT arco elétrico (PAWLOWSKI, 1995):

- potência elétrica: 5 a 10 kW;
- temperatura do arco: 5800 °C a 280 A de corrente;
- voltagem: 18-40 V;
- distância de aspersão: 50-170 mm;
- pressão do gás de atomização: 0,2-0,7 MPa;
- vazão de gás atomizado: 1-80 m³/h;
- porosidade: 2-15%;
- espessuras típicas depositadas: 100-1500 μm;
- ângulo de aspersão: melhores resultados a 90°;

- taxa de deposição: 3-18 kg/h;
- diâmetros típicos dos arames: 2-5 mm;
- velocidade de projeção de partículas: atinge até 250 m/s (BRITTON, 1988);
- diâmetro do arame: da ordem de 5mm.

Os depósitos produzidos pela técnica do arco elétrico são caracterizados por estrutura com camadas metálicas como “panquecas espessas” e de tamanhos variados, e com redes de óxidos entremeados.

Quando comparado ao processo de AT por chama convencional, pode-se destacar como vantagens e desvantagens do processo por arco elétrico:

- Vantagens:

- 1- baixo aquecimento do substrato;
- 2- alta aderência;
- 3- alta coesão entre as partículas (menor porosidade);
- 4- alta velocidade de deposição;
- 5- preparo não crítico da superfície;
- 6- microestrutura homogênea;
- 7- baixo custo;
- 8- é possível a aplicação do revestimento no local, sem a retirada da estrutura ou componente.

- Desvantagens:

- 1- os materiais aplicados devem ser condutores elétricos;
- 2- pode ocorrer a oxidação das partículas quando transportadas pelo ar comprimido.

RODRIGUEZ (2003) estudou os revestimentos de Alumínio depositados pelos processos de Aspersão Térmica a Chama Oxiacetilênica (FS) e ASP. Foi avaliado o comportamento destes revestimentos em meio salino e meio de bicarbonato de

sódio e em ambos os casos, o processo a arco elétrico foi indicado com maior efeito protetor que no processo a chama.

Os materiais utilizados para produzir revestimentos pelo processo de AT a arco elétrico podem ser alumínio, bronze, cobre, molibdênio, níquel, zircônio, titânio, carbetos, aços inoxidáveis, etc.

1.2 Preparação da superfície para deposição do revestimento

A preparação da superfície é a etapa mais crítica da operação de aspensão térmica. A aplicação rigorosa de procedimentos padronizados de preparação da superfície é necessária para garantir o sucesso na aplicação de revestimentos por AT (MARQUES, 2003).

O primeiro passo na preparação de um substrato para AT é a retirada dos contaminantes superficiais, tais como ferrugem, películas de óxidos, umidade, poeira, óleo, graxa, tintas e pintura. O calor do processo de aspensão não remove a contaminação, e esta inibe a adesão do revestimento (BERNDT e BERNECKI, 2004 e LIMA e TREVISAN, 2007).

A Norma ISO 8501-1 especifica graus de preparação de superfície e entre os citados, o grau Sa (limpeza por jateamento abrasivo) é o mais comumente utilizado na limpeza de superfícies antes da deposição metálica. A limpeza Sa é classificada em:

- grau Sa 1 (limpeza por jato abrasivo ligeiro): Quando a superfície a ser revestida é examinada com vista desarmada, deve estar isenta de óleo, gordura, sujeiras visíveis, carepa de laminação, ferrugem, tinta e matérias estranhas de fraca aderência;
- grau Sa 2 (limpeza por jato abrasivo intenso): Quando examinada com vista desarmada, a superfície deve estar isenta de óleo, gordura, sujeiras visíveis e de grande parte de carepa de laminação, ferrugem, tinta e matérias estranhas. Todos os contaminantes residuais devem permanecer firmemente aderentes;
- grau Sa 2.5 (limpeza por jato abrasivo a fundo): Quando examinada com vista desarmada, a superfície deve estar isenta de óleo, gordura, sujeiras visíveis e também da carepa de laminação, ferrugem, tinta e matérias estranhas.

Quaisquer resíduos remanescentes de contaminação devem aparecer somente como ligeiras marcas sob a forma de manchas ou riscas;

- grau Sa 3 (limpeza por jato até que o aço fique visivelmente limpo): Quando examinada com vista desarmada, a superfície deve estar isenta de óleo, gordura, sujeiras visíveis e também da carepa de laminação, ferrugem, tinta e matérias estranhas. A superfície deve apresentar uma cor metálica uniforme.

Para se obter uma boa aderência do revestimento ao substrato, o processo de AT a arco elétrico admite um grau de limpeza da superfície a ser metalizada de grau Sa 2.5.

O jateamento abrasivo consiste no choque de partículas abrasivas na direção do substrato a velocidades relativamente altas (BERNDT e BERNECKI, 2004). Superior aderência é atingida com abrasivos que proporcionam rugosidade adequada. Aqueles que melhor se enquadram são os abrasivos à base de Al_2O_3 (óxido de alumínio) (PANOSSIAN, 2001). Algumas características do processo de jateamento abrasivo são descritas a seguir (BERNDT e BERNECKI, 2004):

- ângulo do jato abrasivo: 75°-90°;
- distância do bocal ao substrato: 100-300 mm;
- tempo de jateamento: 3-4 s (PETROBRAS N-2568, 2004).

Para selecionar de maneira correta o abrasivo mais adequado para determinado jateamento, deve-se considerar além do tipo de substrato, sua dureza e espessura, tamanho da peça, tipo de revestimento, a condição da superfície antes da limpeza, a técnica de jateamento abrasivo utilizada, os graus de limpeza e de rugosidade desejados com o jateamento, a reutilização ou não do abrasivo, tamanho da partícula abrasiva, condições de serviço, taxa de produção necessária, pressão de ar, tamanho do bocal de jateamento e ciclo de vida. Além disso, os abrasivos devem estar secos, limpos, pontudos e cortantes, livres de óleo, graxas, umidade e outros contaminantes (NACE No1 / SSPC-SP 5, 2006).

Normalmente, utiliza-se a rugosidade média absoluta (R_a) na faixa de 2,5 a 13 μm para a maioria dos revestimentos. Um aumento excessivo da rugosidade, acima dessa faixa, acaba diminuindo a adesão, por isso, pode-se dizer que uma melhor relação entre adesão e rugosidade é obtida com a utilização de partículas

abrasivas da ordem de 20 milímetros de diâmetro (MARQUES, 2003 e PAREDES, 2012).

A superfície rugosa é usada para aumentar a aderência e a coesão entre as partículas do revestimento devido a geração de tensões superficiais de contração, intertravamento de camadas, aumento da área de interação e descontaminação da superfície. Uma rugosidade adequada é tão importante quanto a limpeza. Durante a aspersão, as partículas fundidas ou semifundidas formam “bolachas” quando se chocam com a superfície do substrato. Estas, à medida que se resfriam e se contraem, precisam aderir a uma superfície que favoreça o ancoramento mecânico (PAREDES, 2012).

Devido a maior parte das ligações formadas entre o revestimento e o substrato serem mecânicas de ancoramento, caso esse sistema de ligação não seja eficiente, o revestimento fica sujeito a desprendimento causado por choques mecânicos (PAREDES, 2012).

Poeira e material abrasivo aderidos à superfície do substrato devem ser removidos por jato de ar após o jateamento e antes da aspersão propriamente dita. O grau de limpeza da superfície deve ser mantido até o final da aspersão (LIMA e TREVISAN, 2007 e MARQUES, 2003).

1.3 Propriedades dos revestimentos depositados por Aspersão Térmica

Para a aplicação em tubulações de caldeiras, deve-se considerar revestimentos que possuam elevada resistência ao desgaste por impacto de partículas provenientes da água sem tratamento, boa resistência à corrosão em altas temperaturas, boa difusividade na transmissão de calor e boa adesão à parede da tubulação.

Conforme já mencionado, os revestimentos aspergidos têm como característica uma estrutura típica com alguns defeitos, tais como óxidos, poros, partículas aderidas e partículas não fundidas (Figura 1). Uma maior ou menor quantidade desses defeitos influenciará nas propriedades do revestimento, por exemplo, no impacto, as partículas não fundidas irão rebater ou serem aprisionadas, formando ligações fracas com o resto do revestimento. Uma vez alcançadas as condições ideais do processo de aspersão, revestimentos com melhores

propriedades serão obtidos. Grau de porosidade e teor de óxidos são os principais fatores analisados para garantir a qualidade do revestimento, e por isso este assunto será mais aprofundado nesse estudo (LIMA e TREVISAN, 2007).

1.3.1 Porosidade

Como os revestimentos obtidos por aspersão térmica são formados por superposição de partículas, eles podem apresentar um alto grau de porosidade. Estima-se que a área real de contato da lamela com o substrato e posteriormente com as outras camadas de revestimento é de 30% da área disponível em suas redondezas e medidas diretas mostraram que as porosidades possuem tamanhos de 10 a 100 μm (MCPHERSON, 1981 e MCPHERSON, 1984).

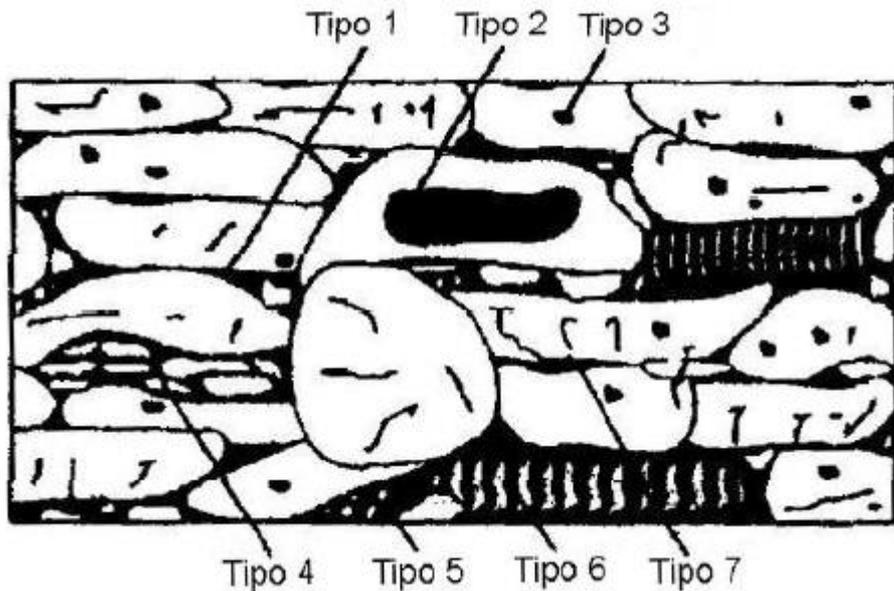
Esta porosidade consiste tanto em cavidades isoladas, como em cavidades interconectadas capazes de permitir que líquidos e até gases, possivelmente agressivos, penetrem até o substrato, diminuindo a eficiência do revestimento na proteção do metal base (MENEZES, 2007 e SCHIEFLER, 2004). A porosidade que expõe o substrato é conhecida como permeabilidade e tem como fontes mais comuns o impacto de partículas sólidas na superfície aspergida e o ângulo de aspersão, tendo melhores resultados quando o ângulo aproxima-se de 90° e sendo aceitável um ângulo de até 45° (MENEZES, 2007 e PANOSSIAN, 2001).

Pode-se classificar em sete os tipos de porosidades encontradas nos revestimentos produzidos por aspersão térmica, de acordo com o mecanismo de formação, conforme mostra a Figura 4 (VREIJLIN, 1998):

- tipo1: porosidade formada entre as lamelas e causada pelo empilhamento de partículas separadas. Esse tipo de porosidade pode estar relacionado ao tamanho da partícula aspergida e a característica do material de alimentação;
- tipo 2: porosidade formada por bolsas de gás presas, causadas pela turbulência do fluxo de gás durante o processo de aspersão;
- tipo 3: porosidade manifestada na forma de bolhas de gás causadas pela dissolução do gás no metal fundido que se desenvolveram com o resfriamento do metal;

- tipo 4: porosidade causada pela desintegração de partículas sólidas após o impacto, durante o processo de deposição;
- tipo 5: porosidade ocasionada pela condensação de partículas parcialmente evaporadas e que foram identificadas como partículas contendo resíduos de pó;
- tipo 6: porosidade resultante de contração de solidificação;
- tipo 7: porosidade que resulta em microtrincas, independente de sua origem de formação.

Figura 4 – Tipos de porosidade em um revestimento aspergido termicamente.



Fonte: VREIJLIN, 1998.

Do ponto de vista de propriedades dos revestimentos, é importante notar que os poros finos entre as lamelas são característicos da estrutura dos revestimentos aspergidos e não podem ser completamente eliminados por variações nas condições de processo, pode-se em alguns casos, reduzir esse efeito, porém não eliminá-lo completamente (LIMA e TREVISAN, 2007 e MENEZES, 2007).

Apesar de na maioria das vezes, as porosidades causarem diminuição da aderência entre o revestimento e o substrato e a diminuição da resistência à corrosão, em alguns casos, a existência de poros em um revestimento pode não ser prejudicial. Por exemplo, em revestimentos usados como barreira térmica, valores de

8 a 15% de porosidade aumentam ainda mais suas capacidades isolantes. A porosidade também aumenta a resistência a choques térmicos e ciclos de temperatura (MENEZES, 2007).

A quantificação da porosidade pode ser obtida através da observação de corpos-de-prova em microscópio ótico, ou outro equipamento para aquisição de imagem, auxiliado por um software analisador de imagens. Este processo é chamado de Processamento Digital de Imagens (PDI), e permite quantificar com confiabilidade e velocidade os seguintes parâmetros: área da camada examinada, fração de área de poros, área média dos poros e número de poros (MENEZES, 2007).

1.3.2 Óxidos

Entre o aquecimento das partículas na pistola e sua deposição no substrato, dependendo do seu grau de fusão e da velocidade de resfriamento, podem ocorrer diferentes intensidades de oxidação e ativação térmica. A oxidação é geralmente considerada prejudicial para a maioria dos materiais aspergidos, pois prejudica a coesão entre as lamelas e a aderência ao substrato, e fragiliza o revestimento (BERNDT e BERNECKI, 2004).

Os óxidos encontrados nos revestimentos metálicos geralmente se apresentam como fases escuras e alongadas aparentes na seção transversal do revestimento, paralelos ao substrato. Essas estruturas são produzidas pela interação partícula aspergida / atmosfera e/ou pelo aquecimento da superfície do revestimento durante a deposição. Quando as partículas se espalham no impacto com o substrato ou com camadas já formadas de revestimento, a superfície do filme óxido rompe-se e eles tornam-se parte do depósito como gotículas solidificadas entre camadas do revestimento (BERNDT e BERNECKI, 2004).

A remoção do ambiente reativo, redução da temperatura média das partículas na superfície revestimento / substrato, o uso de partículas de pó para a alimentação com tamanho adequado e o controle da distância entre a pistola e o substrato, são alguns parâmetros que podem minimizar as inclusões de óxidos (BERNDT e BERNECKI, 2004 e MENEZES, 2007).

Em algumas aplicações, inclusões de óxidos são desejadas, pois podem aumentar a resistência ao desgaste e diminuir a condutividade térmica (BERNDT e BERNECKI, 2004).

1.4 Selantes

Como a porosidade é inerente aos processos de aspersão térmica, é comum a utilização de revestimentos orgânicos ou inorgânicos (selantes e/ou esquemas de pintura) logo após a deposição metálica a fim de vedar os poros da superfície, isto é, poros abertos. Este procedimento é de grande importância quando o revestimento metálico for utilizado em ambientes corrosivos, pois a vedação dos poros reduz a área exposta minimizando a corrosão e inclusão de fluidos e particulados (MENEZES, 2007).

A combinação de revestimentos metálicos produzidos por aspersão térmica com esquemas de pintura é denominada de "sistemas duplex". Este sistema protetor pode fornecer uma vida útil longa, mas alguns casos de rápidas degradações vêm limitando sua utilização (KNUDSEN, 2004).

Em sistemas duplex, um processo de corrosão galvânica do metal aspergido termicamente pode ser iniciado, com a reação catódica de redução de oxigênio ocorrendo na superfície do substrato, enquanto que a reação anódica de oxidação do revestimento metálico ocorre sob o revestimento orgânico (KNUDSEN, 2004).

Algumas vantagens na utilização de selantes como pós-tratamento dos revestimentos produzidos por aspersão térmica são (STERN et al, 1957):

- a penetração do selante nos poros reduz a área total exposta e com isso há redução também da taxa de dissolução do revestimento;
- a superfície fica com uma textura menos rugosa, prevenindo a retenção de sujeiras e outros contaminantes;
- há uma melhor manutenção do revestimento, que permanece mais limpo por efeito de alisamento da superfície;
- o selante pode conter pigmentos e com isso obter coloração;
- o revestimento selado é um sistema protetor completo, não havendo necessidade de pinturas adicionais sobre a superfície.

Os selantes podem ser a base de resina (epóxi, poliéster ou poliuretano) ou cera, podem ter pigmentos metálicos ou não. No entanto, para que seja garantido o bom desempenho dos selantes eles devem ter baixa viscosidade, 3 poise (0,3 Pa·s) ou menor, baixa razão de sólidos por volume, no caso do selante ser pigmentado, os pigmentos sólidos devem ser pequenos e compatíveis com o metal de aspersão, o selante deve absorver pouca água, ser compatível com ambiente de trabalho e possuir baixa espessura, geralmente 75 µm ou menor (STERN et al, 1957).

KOIPRASERT E NIRANATLUMPONG (2007) analisaram o comportamento de resistência à corrosão de um revestimento de aço inoxidável 316 aspergido por arco elétrico e com Ni usado como selante. A solução utilizada como meio foi de NaOH 2M a 25°C. Verificou-se significativa eficácia do selante de Ni para melhorar a resistência à corrosão do revestimento no meio salino.

SUMNY et al (2010) avaliaram o efeito do selante inorgânico defosfato de Alumínio (AlPO_4) em revestimento de alumina aplicado por *Plasma Spray* contra o desgaste erosivo por partículas sólidas e em meio corrosivo. Amostras com e sem selante foram caracterizadas em termos de porosidade total, microdureza Vickers, composição de fases presentes e análise microestrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As amostras foram submetidas à testes de corrosão e resistência ao desgaste erosivo. O comportamento eletroquímico foi avaliado em solução 2,5% NaCl (pH6), e o teste de erosão foi realizado em um equipamento de erosão para altas temperaturas, desenvolvido de acordo com a norma ASTM G76. Os ensaios de erosão foram realizados nas temperaturas de 25°C, 200°C e 400°C. Os resultados mostraram que o selante inorgânico foi eficaz no fechamento dos poros abertos e trincas superficiais dos revestimentos aspergidos, diminuindo em 60% a porosidade e aumentando em 25% a dureza dos revestimentos. Também foram melhoradas a resistência à corrosão do revestimento no meio avaliado e reduziu-se a taxa de erosão tanto em baixas quanto em altas temperaturas.

WANG et al (2011) testaram três tipos de selantes diferentes aplicados sobre o mesmo tipo de revestimento. A microestrutura dos revestimentos selados com ortossilicato de sódio (Na_3SiO_4), fosfato de alumínio e selante de sal de cério foram analisadas. O comportamento da corrosão foi examinado usando métodos eletroquímicos de Polarização Potenciodinâmica, Polarização Cíclica,

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e testes de Mott-Schottky. Os resultados indicaram que a resistência à corrosão uniforme (Figura 9) dos três revestimentos selados foi bastante aprimorada e as densidades de corrente passivas foram diminuídas em uma ordem de magnitude após os tratamentos de vedação. O selante AlPO_4 pôde penetrar nos revestimentos em não menos de 50 μm e melhorar sua dureza.

OSKA et al (2013) investigaram revestimentos metálicos aspergidos termicamente e selados com diferentes agentes selantes comerciais, simulando as condições ambientes de um superaquecedor de uma caldeira de leite fluidizado. Amostras foram examinadas por Microscopia Óptica, MEV e Difração de Raios X (DRX). Alguns dos selantes testados protegeram os revestimentos adequadamente em um teste de exposição a curto prazo de cloreto alcalino - sulfato alcalino. O selante com melhor desempenho continha óxido de alumínio e fosfato de alumínio.

No estudo de SHAO et al (2015), o fosfato de alumínio com pequena fração de nanopartículas de alumina (Al_2O_3) foi aplicado como selante para atuar em alta temperatura e para melhorar o desempenho anticorrosivo de revestimentos cerâmicos aspergidos por Plasma. Ensaio de Polarização Potenciodinâmica, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e testes de aspensão de sal foram utilizados para avaliar as características anticorrosivas do sistema. O selante reduziu significativamente os poros abertos do revestimento, resultando no aumento da resistência a corrosão e indicando a eficiência da utilização do selante e sua aplicabilidade em alta temperatura.

JIAO et al (2017) demonstraram que a vedação por fosfato de alumínio é um método eficaz para preencher as microfissuras e melhorar a resistência à corrosão de revestimentos. Revestimentos amorfos à base de ferro obtidos pelo processo de Aspensão a Chama de Alta Velocidade (HVOF), em substratos de aço inoxidável 304, foram selados com AlPO_4 . A morfologia e a microestrutura do revestimento como aspergido e revestimento selado foram caracterizadas por DRX e MEV. O comportamento de corrosão dos revestimentos foi examinado em solução de Ácido Clorídrico (HCl) usando polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Os resultados mostraram que o selante de fosfato de Alumínio pôde penetrar no revestimento e encher as microfissuras, aprimorando consideravelmente a resistência à corrosão dos revestimentos, e ainda, que a

resistência à corrosão dos revestimentos selados diminuiu com o aumento da concentração da solução de HCl.

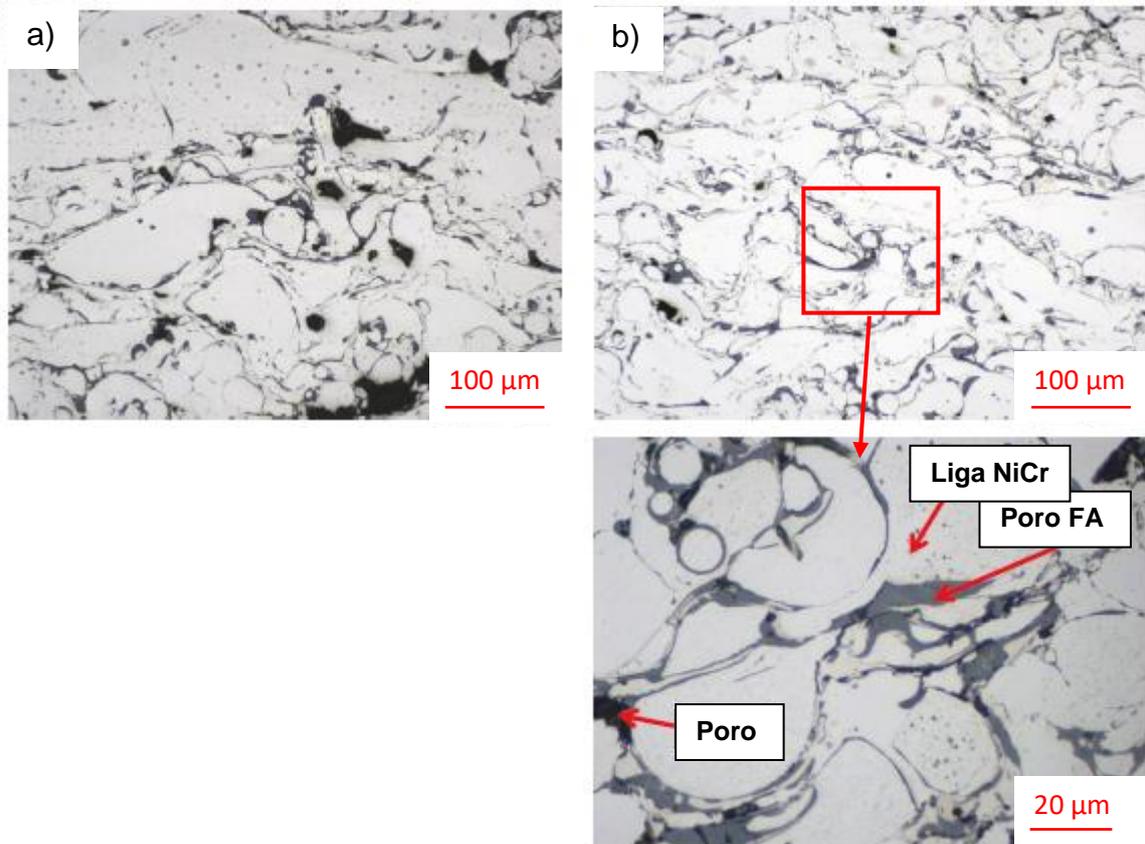
SINGH et al (2019) examinaram a influência da aplicação de selante no desempenho de corrosão a quente a alta temperatura do revestimento 80Ni-20Cr depositado por HVOF no aço austenítico T347H. O desempenho de corrosão em alta temperatura do revestimento com e sem selante foi investigado em atmosfera de Na₂SO₄ a 750 °C por 50 ciclos. A cinética de corrosão foi medida por cálculos de mudança de peso após cada ciclo. A amostra sem selante sofreu severa fragmentação da casca de óxido, indicando fraca resistência à corrosão a quente a alta temperatura.

Três tipos de pós de vidro foram empregados para selar o revestimento de Al aspergido a arco elétrico em aço P355NL1 no trabalho de WANG e ZHOU (2019). As resistências à corrosão dos revestimentos de Al após selagem foram investigadas por testes de imersão e medições eletroquímicas em solução de NaCl a 3,5% (com um valor de pH de 6,5). As morfologias, composições de fases e estrutura química das camadas de vidro seladas foram avaliadas por MEV, DRX e Espectro Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). Os resultados mostraram que os poros abertos na superfície dos revestimentos foram inteiramente cobertos pelas camadas de vedação com uma espessura de cerca de 10 microns, e os pós de vidro permearam os poros abertos na superfície do revestimento de Al. Comparado com o revestimento de Al sem selante, três camadas de vedação de vidro têm potencial de corrosão mais positivo e menor densidade de corrente de corrosão no ânodo, de acordo com os resultados de corrosão eletroquímica, e a resistência à corrosão do revestimento de Al pôde ser aumentada significativamente pelas camadas de vedação. Em comparação, a vedação com pó de vidro de 680 °C apresentou melhor resistência à corrosão e estabilidade da estrutura.

NGUYEN et al (2019) apresentaram que após à exposição a altas temperaturas aconteceu a interação entre o revestimento e o selante, conforme resultados por DRX. Além de confirmar que a presença do selante de fosfato de alumínio nos revestimentos de NiCr₂O por aspersão térmica aumentou sua resistência à corrosão, segundo resultados obtidos por testes em solução de H₂SO₄.

A Figura 5 mostra as imagens do MEV da seção transversal do revestimento, com e sem selante.

Figura 5 - Seção transversal do revestimento de liga NiCr (a) não selada e (b) selada com fosfato de alumínio (FA).

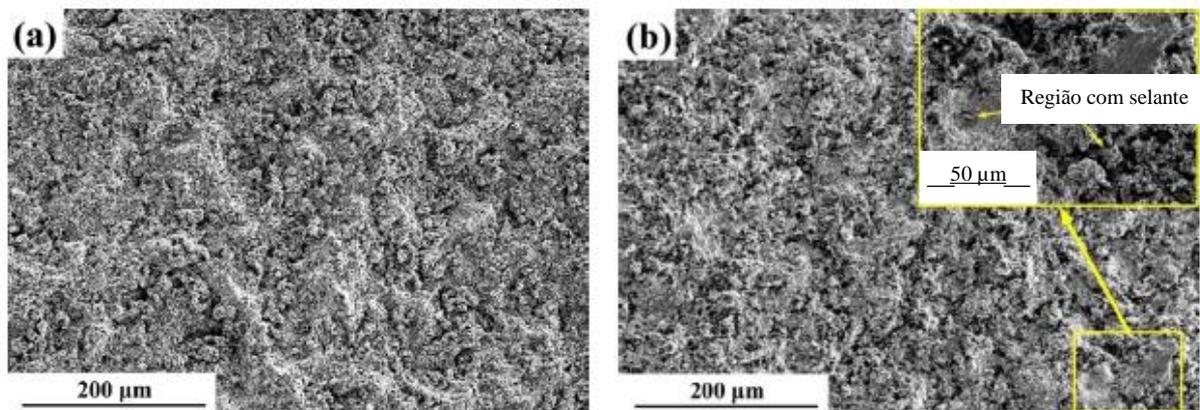


Fonte: adaptado de NGUYEN et al, 2019.

Usando MEV, Potencial de Circuito Aberto, Polarização Potenciodinâmica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, foi investigado por ZHANG et al (2019) o comportamento de corrosão de um revestimento nanoestruturado de WC-CoCr obtido por HVOF, nas condições com e sem selante, sob diferentes ambientes corrosivos. O selante de fosfato de alumínio foi aplicado por excitação ultrassônica com frequência de 40 kHz em pressão e temperatura ambiente. As micrografias em MEV revelaram que a área exposta do revestimento, no que se refere a porosidade, foi efetivamente reduzida pela cobertura do selante. Medições eletroquímicas demonstraram que o selante aplicado pela energia ultrassônica, diminuiu o potencial de corrosão do revestimento, reduziu a densidade da corrente de corrosão, aumentou a resistência à transferência de carga, e efetivamente melhorou a resistência à corrosão do revestimento em ambas as soluções de NaCl usadas como meio de teste: a 3,5% em peso e 1 mol/L de HCl.

A Figura 6 mostra a morfologia das superfícies do revestimento de WC-CoCr nanoestruturado, obtido por HVOF, antes e depois da aplicação do selante de fosfato de alumínio. Pode ser visto na Figura 6a que existem poros abertos ou semi-fechados na superfície áspera do revestimento sem selante. Já na Figura 6b é ilustrado que a área exposta do revestimento é efetivamente reduzida pela cobertura do selante.

Figura 6 – MEV da superfície do revestimento (a) sem selante e (b) com selante.

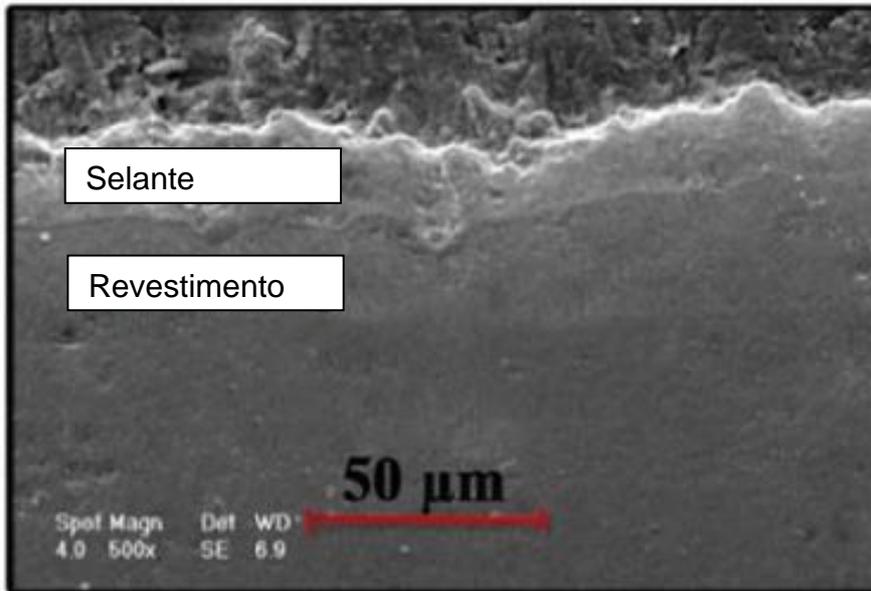


Fonte: traduzido de ZHANG et al, 2019.

AMOUSOLTANI et al (2019) verificaram o efeito do processo de selagem com alumina em revestimentos WC-12Co obtidos por HVOF, em termos de corrosão e desgaste por atrito em alta temperatura. DRX e MEV foram utilizados para caracterizar a morfologia e propriedades dos revestimentos antes e após o processo de vedação com alumina. A seção transversal dos revestimentos selados mostrou a espessura da camada selada com cerca de 14 μm , e que os poros abertos foram preenchidos após a aplicação da alumina, levando a uma maior resistência à corrosão ($2,9 \pm 0,7 \mu\text{A cm}^{-2}$) em comparação ao revestimento como pulverizado ($8,90 \pm 0,5 \mu\text{A cm}^{-2}$). Os resultados indicaram que o processo de vedação aumentou ligeiramente a microdureza do revestimento, de 1160 ± 160 para 1250 ± 150 HV, e comparando os resultados da polarização na solução de NaCl a 3,5% em peso e no teste de desgaste, obteve-se que a densidade da corrente de corrosão diminuiu e a resistência ao desgaste aumentou com o selante. Também foi registrado perda de peso muito menor para o revestimento selado (5mg) do que para o revestimento sem a aplicação do selante (13 mg).

A Figura 7 mostra a micrografia obtida no MEV da seção transversal do revestimento WC-12Co aspergido por HVOF com a aplicação do selante de alumina.

Figura 7 – MEV da seção transversal do revestimento selado.



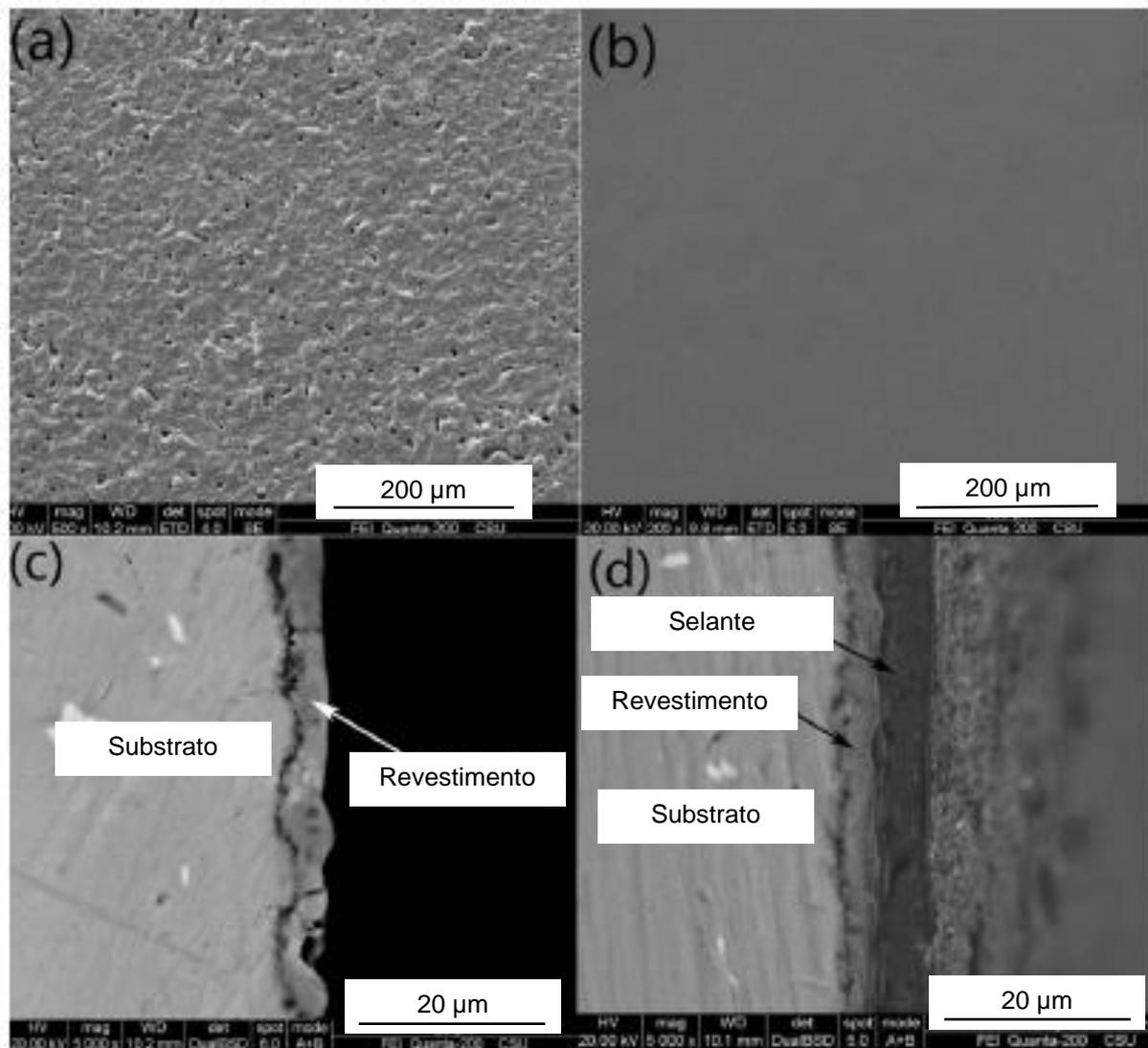
Fonte: traduzida de AMOUSOLTANI et al, 2019.

ZENG et al (2019) demonstraram que a vedação de siloxano pode aumentar significativamente a resistência à corrosão do revestimento a base de Al em meios ácidos, ambientes neutros e alcalinos. Foi preparado um revestimento em substrato de liga de Al e para selar os micro defeitos uma camada de siloxano foi aplicada. A morfologia e microestruturado revestimento e selante foram investigadas por MEV. Os resultados mostraram que o siloxano formava uma camada contínua na superfície e selava efetivamente os micro defeitos. O comportamento de corrosão do sistema de revestimento em três diferentes soluções de corrosão (NaCl, HCl e NaOH) foram examinados por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e pelo método de Polarização Potenciostática. A resistência à corrosão dos revestimentos selados foi superior à do revestimento sem a aplicação de selante porque impediu a penetração de soluções corrosivas e a resistência à corrosão dos revestimentos com selante aplicado diminuiu com o aumento da concentração de eletrólitos.

A Figura 8a mostra a imagem de MEV da superfície do revestimento conforme aspergido, onde muitos microporos podem ser observados. Na Figura 8b,

pode-se visualizar que os defeitos foram completamente preenchidos pela camada de selante. Na morfologia da seção transversal apresentada na Figura 8c, havia uma região porosa na interface revestimento / substrato, assim os meios corrosivos poderiam facilmente penetrar nesta interface. Já na morfologia da seção transversal mostrada na Figura 8d, o selante estava firmemente ligado ao revestimento, fechando os poros que poderiam permitir a entrada de elementos agressores ao substrato.

Figura 8 – MEV da superfície da amostra (a) sem selante e (b) com selante e seção transversal da amostra (c) sem selante e (d) com selante aplicado.



Fonte: traduzido e adaptado de ZENG et al, 2019.

1.5 Corrosão eletroquímica

Processos de corrosão são reações químicas e eletroquímicas que acontecem na superfície do metal de forma espontânea, e, se não fosse o emprego de mecanismos protetores, causariam a destruição completa dos materiais metálicos (GENTIL, 2003).

A corrosão eletroquímica constitui o processo de corrosão que se realiza na presença de água líquida e devido à formação de pilhas em temperaturas abaixo do ponto de orvalho (NUNES, 2007). A corrosão é afetada pelas propriedades do metal ou liga e do meio que está inserido. As variáveis do meio que implicam na degradação de metais e ligas em sistemas aquosos são (ASM Handbook, 2006):

- PH (acidez);
- poder oxidante (potencial eletroquímico);
- temperatura e transferência de calor;
- velocidade (movimento do fluido);
- componentes da solução e sua concentração.

Na cinética eletroquímica os processos de transporte de massa e o transporte de cargas elétricas e iônicas ocorrem na superfície do metal, fazendo com que alguns dos elementos do metal ou da liga passem do estado metálico para um estado não metálico, concretizando a degradação desse material. Os produtos de corrosão podem ser sólidos ou espécies dissolvidas (ASM Handbook, 2006).

A corrosão pode se manifestar de várias formas diferentes, definidas principalmente pela morfologia da superfície corroída, sendo as principais (NUNES, 2007):

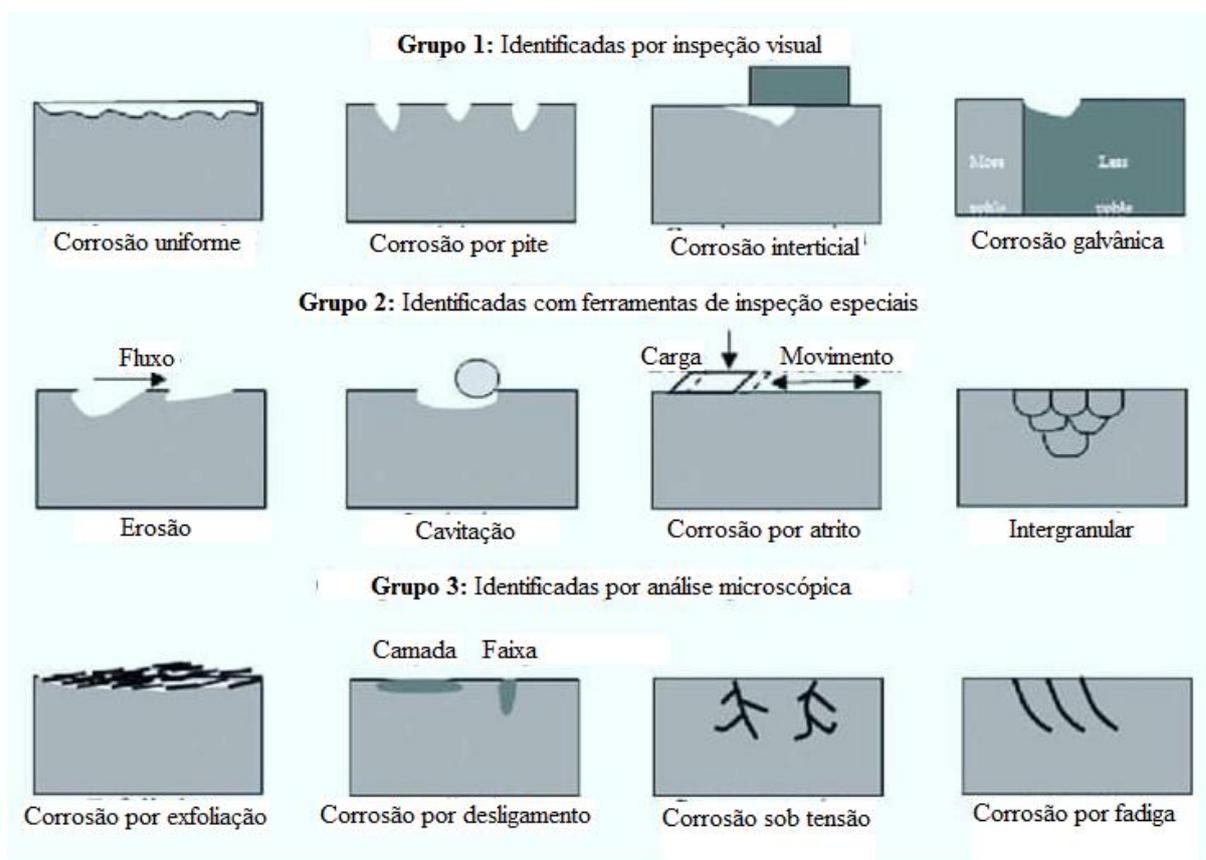
- corrosão uniforme: quando a corrosão se processa de modo aproximadamente uniforme em toda a superfície atacada. Esta forma é comum em metais que não formam película protetora, como resultados do ataque em toda a extensão do material;
- corrosão por placas: quando os produtos de corrosão se formam em placas que se desprendem progressivamente. É comum em metais que formam

películas inicialmente protetoras, mas que, ao se tornarem espessas, fraturam e perdem aderência, expondo o metal a novo ataque;

- corrosão alveolar: quando o desgaste provocado pela corrosão se dá sob forma localizada, com aspecto de crateras. É frequente em metais formadores de películas semiprotetoras ou quando se tem corrosão sob depósito, como no caso da corrosão por aeração diferencial;
- corrosão por pite: quando o desgaste se dá de forma muito localizada e de alta intensidade, geralmente com profundidade maior que o diâmetro e bordas angulosas. A corrosão por pite é frequente em metais formadores de películas protetoras e em geral passivadas, que, sob ação de certos agentes agressivos, são destruídas em pontos localizados, os quais tornam-se ativos, possibilitando corrosão muito intensa. Exemplo comum é representado pelos aços inoxidáveis austeníticos em meios que contenham cloretos;
- corrosão intergranular ou intercrystalina: quando o ataque se manifesta no contorno dos grãos, como no caso dos aços inoxidáveis austeníticos sensibilizados, expostos a meios corrosivos;
- corrosão transgranular ou transcristalina: quando o fenômeno se manifesta sob a forma de trincas que se propagam pelo interior dos grãos do metal, como no caso da corrosão sob tensão de aços inoxidáveis austeníticos.

A Figura 9 mostra de forma esquemática formas comuns de corrosão.

Figura 9 – Formas de corrosão.



Fonte: traduzido de ASM Handbook, 2006.

As taxas de corrosão expressam a velocidade do desgaste verificado na superfície metálica. A avaliação correta das taxas de corrosão é, de modo geral, de grande importância para a determinação da vida útil provável de equipamentos e instalações industriais. Os valores das taxas de corrosão podem ser expressos por meio de redução de espessura do material por unidades de tempo, usualmente em mm/ano. Pode ser expressa ainda em milésimos de polegada por ano (mpy). O cálculo das taxas de corrosão em mm/ano, quando se conhece a perda de massa, pode ser efetuado pela Equação 1 (NUNES, 2007):

$$\text{mm / ano} = \frac{3,65 \cdot \Delta m}{S \cdot t \cdot \rho}$$

Onde:

mm/ano: perda de espessura, em mm por ano;

Δm : perda de massa, em mg;

S: área exposta, em cm²;

t: tempo de exposição, em dias;

μ : massa específica do material, em g/cm³.

1.6 Corrosão galvânica

A corrosão galvânica ocorre quando um metal ou liga é eletricamente acoplado a outro metal ou condutor não metal. A diferença de potencial entre os materiais dissimilares causa fluxo de elétrons entre eles, levando ao aumento da corrosão do metal menos resistente à corrosão e diminuição da corrosão do metal mais resistente (ASM Handbook, 2006).

A combinação de metais diferentes no projeto de engenharia por meios mecânicos ou outros é bastante comum, por exemplo, em serpentinas de aquecimento ou resfriamento, vasos, trocadores de calor e máquinas (ASM Handbook, 2006).

A corrosão do membro anódico de um par galvânico pode assumir a forma de corrosão geral ou localizada, dependendo da configuração do sistema, da natureza do filme de corrosão produzido e da natureza dos metais ou ligas envolvidos (ASM Handbook, 2006).

No caso de revestimento metálicos, é necessário cuidado na seleção do material do revestimento de forma que se minimize a diferença de potencial entre o revestimento e o substrato. Caso não seja selecionado o material correto para o revestimento, este poderá ser consumido rapidamente por corrosão galvânica.

1.7 Corrosão em caldeiras flamotubulares

As caldeiras flamotubulares ou fogo tubulares são aquelas em que os gases provenientes da combustão (gases quentes) circulam no interior dos tubos, ficando por fora a água a ser aquecida ou vaporizada. Os íons presentes na água permanecem na fase líquida, dissolvidos quando ionizados ou dispersos quando no estado sólido, ficando o meio cada vez mais concentrado na medida em que a água evapora. Este fenômeno de aumento da concentração de sais no meio aquoso

promove corrosão e, também, incrustações. Evidentemente que a velocidade da corrosão e deposição de incrustações dependem de outros fatores como temperatura, potencial hidrogeniônico (pH), tipos de sais presentes, oxigenação do meio, tipo de metal a ser atacado etc. O aumento na temperatura da caldeira propicia a cinética dos processos de deterioração dos materiais, formando locais com aeração diferenciada, acelerando o processo de corrosão. Ao final, aumenta-se o risco de explosão das caldeiras pelos problemas em função das características da água (GOUVÊA et al, 2012).

Conforme CAMPOS (2006), as falhas que ocorrem nas caldeiras estão ligadas ao superaquecimento, fadiga térmica (corrosão/trincas) e ocultamento (falta da concentração de sais minerais na água). A Tabela 3 indica as falhas mais comuns nos componentes de uma caldeira.

Tabela 3 – Falhas mais comuns nos componentes da caldeira.

Mecanismos de danos	Corrosão	Fadiga	Erosão	Oxidação a altas temperaturas	Fluência	Degradação microestrutural
Fornalha	x	x	x	-	-	-
Tubulão	x	x	-	-	-	-
Economizador	x	x	x	-	-	-
Superaquecedor	x	x	x	x	x	x
Partes não refrigeradas expostas ao fluxo de gás	x	x	x	x	-	x
Linha principal de vapor	-	x	-	-	x	x
Estruturas	x	x	-	-	-	-
Tanque de dissolução	x	x	x	-	-	-

Fonte: Adaptado de PAOLIELLO, 2004.

A corrosão pode ocorrer em diversas superfícies das caldeiras (PUSTELNIK, 2019):

- corrosão externa a alta temperatura - Ocorre nas paredes de água e nos superaquecedores (ou reauecedores). Nas paredes de água, o agente corrosivo é o H₂S, formado a partir da composição do combustível que contém enxofre e favorecido pela ausência de oxigênio na queima. O ácido ataca a

superfície que contém Fe dos tubos de água e o faz desprender, continuando o processo de corrosão. Nos superaquecedores, o agente corrosivo é o V_2O_5 e começa a ocorrer a partir de $610\text{ }^\circ\text{C}$ e perto dos $800\text{ }^\circ\text{C}$ alcança o ponto máximo de corrosão. Para evitar esse problema, pode-se empregar MnO ou trabalhar em temperaturas menores que $600\text{ }^\circ\text{C}$;

- corrosão a baixa temperatura - Ocorre nos pré-aquecedores de ar, devido ao excesso de oxigênio e tempo limitado de permanência em altas temperaturas. Quando os gases ficam abaixo de $500\text{ }^\circ\text{C}$, começa a formação de H_2SO_4 e ocorre a condensação no ponto de orvalho. Isso pode ser evitado com recobrimento cerâmico ou através de um aquecimento dos gases antes dos pré-aquecedores;
- corrosão interna - Ocorre nos tubos e contribuem para formações de incrustações. As principais causas desse processo são presença de O_2 e CO_2 , alta pressão e temperatura do fluido de trabalho (maiores que $500\text{ }^\circ\text{C}$), alta carga térmica na superfície e impurezas na água. Para evitar a corrosão interna, alguns tratamentos químicos da água de alimentação são indicados, como a adição de Hidrazina (N_2H_4), que elimina gases diluídos na água como O_2 e CO_2 e ainda evita a formação de FeO e CuO, e fosfatos, que evita a formação de sais de cálcio e magnésio e garante uma faixa adequada de pH.

Os tubos das caldeiras são propensos, ainda, à corrosão por água residual da operação ou pelo oxigênio atmosférico quando estão fora de serviço. Por isso a preservação da caldeira é necessária para proteger as superfícies internas da corrosão. Os métodos de preservações existentes são a preservação pelo método úmido e a preservação pelo método seco (CHATTOPADHYAY, 2001).

Caldeiras que são mantidas em regime de *stand-by* e podem ser requisitadas para súbitas demandas de operação são preservadas pelo método úmido, isto possibilita que esteja disponível e pronta para o serviço rapidamente, além disso, é um método mais prático (CHATTOPADHYAY, 2001).

No método úmido a caldeira deve ser preenchida com água aquecida (água de alimentação desaerada ou condensado). Empregam-se inibidores de corrosão, ou seja, sequestrantes de oxigênio (sulfito ou hidrazina). O pH da água deve ser mantido alcalino, na faixa de 10,5 a 11, com o uso de soda cáustica e a água deve ser circulada regularmente.

Ainda de acordo com CHATTOPADHYAY (2001) o método seco é indicado para caldeiras que estão programadas para serem mantidas fora de serviço por um período longo, pois a disponibilidade de tempo permite que a caldeira seja preparada antes de colocá-la em serviço. No método seco elimina-se a água e reduz-se a umidade relativa do ar a um valor conveniente.

A Figura 10 apresenta imagens obtidas de um exame interno realizado nos tubos de uma caldeira flamotubular e o aspecto de amostra de material de corrosão retirada.

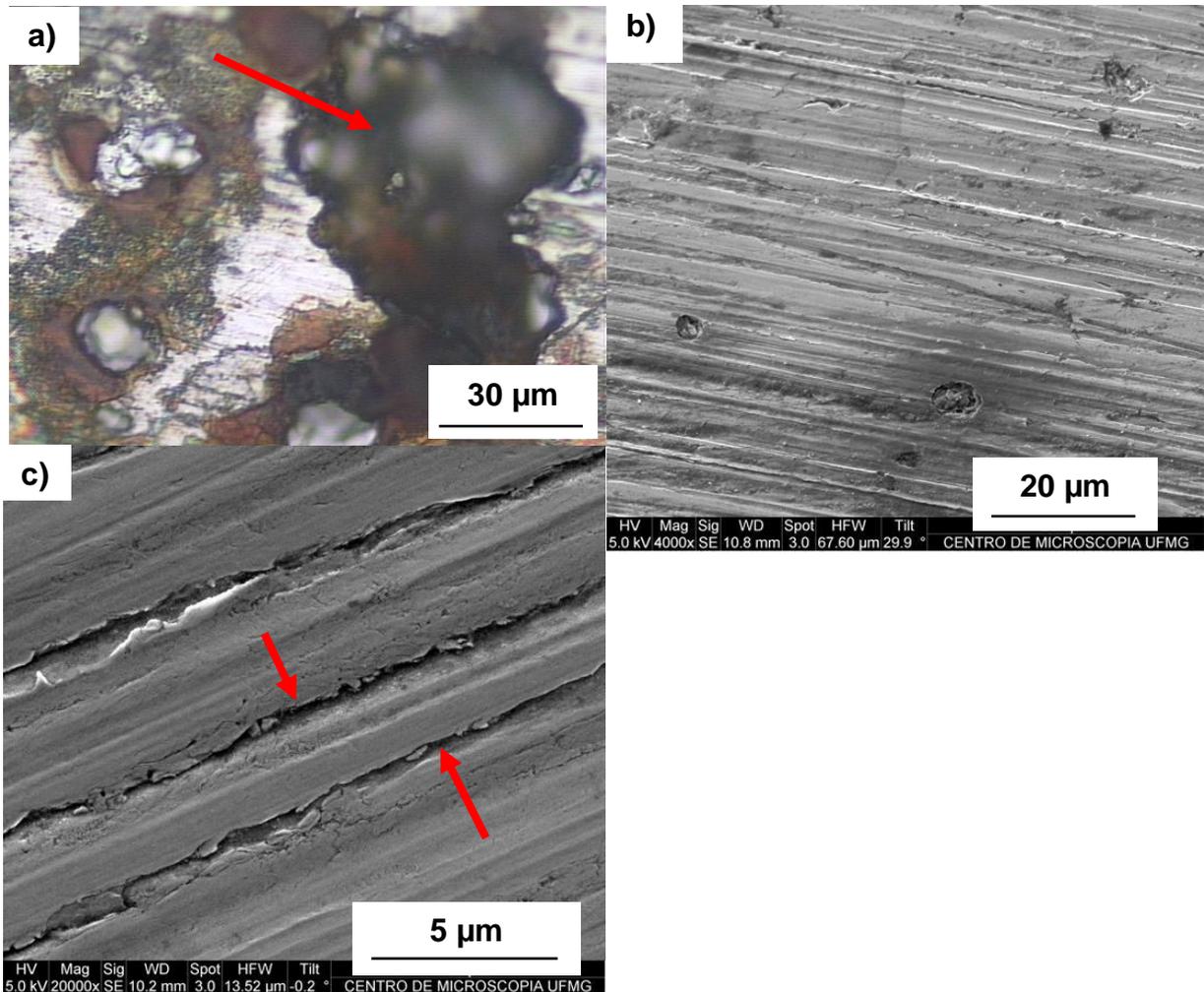
Figura 10 – Exame interno e amostra de material retirada.



Fonte: ARAUJO et al, 2019.

A Figura 11 mostra algumas formas de corrosão em tubos de caldeiras a partir da verificação no Microscópio Óptico (MO) e no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

Figura 11 – Formas de corrosão em tubos de caldeiras. (a) Corrosão localizada, (b) corrosão por pite, (c) corrosão uniforme.



Fonte: SALIBA et al, 2018.

GOUVÊA et al (2012) estudaram o emprego da técnica de Osmose Reversa para o tratamento da água utilizada em caldeiras de geração de vapor. A qualidade da água pôde ser observada pela redução em 90% no teor de sílica e 100% na “dureza” (teor de sais e outros), levando à diminuição da incrustação e da corrosão do sistema.

Na caldeira flamotubular, após determinado número de anos de trabalho, além do problema da inutilização de tubos, por corrosão ou incrustações, é comum ocorrerem problemas como deformação das fornalhas, corrosão ou desgaste, reduzindo as dimensões úteis de partes metálicas, fissuras, fendas e outras descontinuidades, desnivelamentos e dilatações ou contrações térmicas reversíveis

ou irreversíveis (NOGUEIRA, 2005). A vida útil de uma caldeira depende, fundamentalmente, do método de trabalho que tenha sido realizado (regime permanente ou intermitente), do sistema de vaporização (regime constante ou variável), da qualidade da água de alimentação, da frequência das limpezas externas e internas, etc., motivo pelo qual não é possível determinar sem cometer erros consideráveis o tempo médio de vida para cada caldeira e seus componentes (NOGUEIRA, 2005).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Corpos de prova de aço carbono com revestimento metálico à base de Fe-Cr-Nb-Ni obtido por Aspersão Térmica a Arco Elétrico, nas condições sem selante e com um selante à base de resina de silicone com pigmentação de alumínio, expostas ao ambiente de uma caldeira, foram analisados com a utilização das técnicas de preparação metalográfica, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), análise química semi-quantitativa por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e Análise e Processamento Digital de Imagens (PDI).

O substrato usado para ser revestido foi obtido a partir de uma chapa de aço 1 x 1 m com 8 mm de espessura doada pela ArcelorMittal [<http://brasil.arcelormittal.com.br/>]. A Tabela 4 apresenta a composição química da chapa utilizada.

Tabela 4 – Composição química do substrato utilizado.

Corpo de prova Aço	Composição química (% em peso)							
	C	Mn	P	S	Cr	Si	Mo	Ni
	0,173	1,1	0,015	0,007	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05

Fonte: ArcelorMittal, [<http://brasil.arcelormittal.com.br/>].

A deposição do revestimento na chapa substrato foi realizada utilizando-se um equipamento para Aspersão Térmica Arco Elétrico modelo TAFA 8835, operado de forma manual conforme trabalho típico de uso em campo.

Imediatamente antes da aspersão térmica, o substrato recebeu uma preparação superficial por jateamento com particulado de óxido de alumínio abrasivo G16/20 (mistura do padrão grão 16 e grão 20 angular) para limpeza superficial e obtenção de um padrão de rugosidade para aderência mecânica do revestimento.

Os parâmetros para o processo de aspersão térmica foram selecionados de acordo com a *expertise* técnica e histórico fornecido pela empresa parceira que realizou a deposição metálica (Tabela 5). O gás atomizante utilizado foi ar comprimido.

Tabela 5 – Parâmetros utilizados no processo de aspersão térmica

Parâmetros de metalização utilizados	
Tensão (V)	30
Corrente (A)	100
Pressão do ar atomizante (psi)	70
Distância de projeção (mm)	100
Espessura do revestimento (μm)	500
Taxa de deposição (kg/h)	5

Fonte: GOMES, 2018.

A Figura 12 mostra o processo de aspersão do revestimento sobre o substrato.

Figura 12 – Processo de aspersão no substrato.



Fonte: GOMES, 2018.

A escolha do consumível consistiu em análise de arames que apresentavam como característica técnica, boa resistência ao desgaste erosivo por partículas sólidas, resistência ao trabalho em temperaturas elevadas e resistência à corrosão para ambientes relativamente agressivos, aliado à experiência da empresa parceira. A Tabela 6 mostra a composição química do

consumível utilizado.

Tabela 6 – Composição química do consumível utilizado antes do processo de aspersão térmica.

Arame consumível	Composição química (% em peso)							
	Cr	Nb	Ni	B	Al	Mn	Si	Fe
	13,2	6,0	5,5	4,2	2,0	1,3	1,2	bal.

Fonte: Dados fornecidos pela empresa VGK, 2017.

Após o processo de revestimento, sobre uma parte da chapa de aço revestida foi aplicado um selante a base de resina de silicone com pigmentação de alumínio. Segundo o fabricante do selante e conforme dados fornecidos pela empresa VGK, o produto aplicado supostamente deveria ter capilaridade no entorno de 50 μm . A Figura 13 apresenta a chapa de aço revestida com o selante aplicado em parte dela.

Figura 13 - Chapa de aço revestida com o selante aplicado.

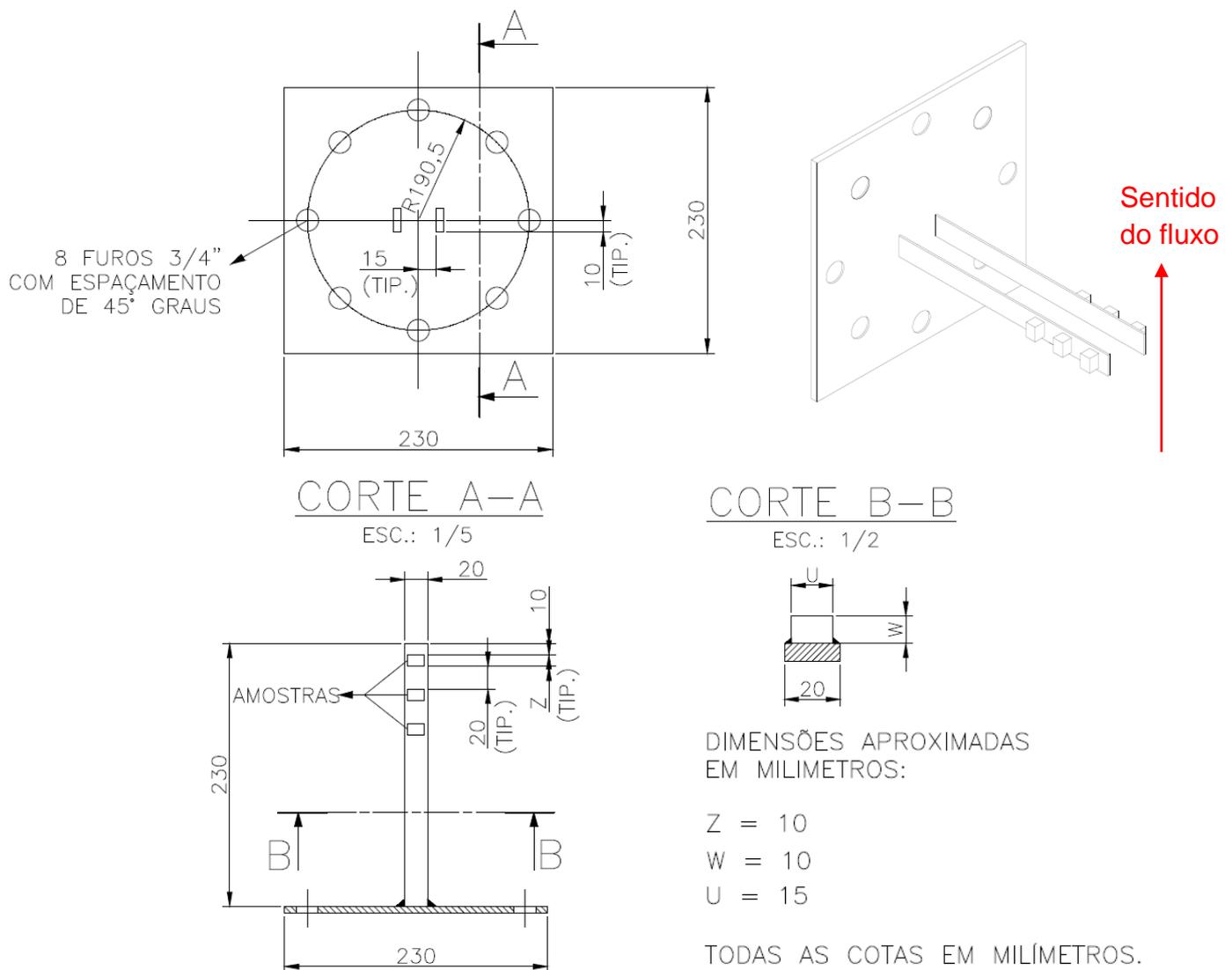


Amostras do aço apenas revestido e de aço revestido e selado foram cortadas com cortadeira metalográfica Arotec modelo Arocor 80 do Laboratório de Caracterização de Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (LaCaM/FEN/UERJ). Foram cortadas 3 amostras de lado aproximadamente 15 mm x 10 mm do aço revestido e 4

amostras de aço revestido e selado com as mesmas dimensões aproximadas.

Três amostras de aço revestido e três amostras de aço revestido com aplicação de selante foram soldadas por técnica de pontiamento em um dispositivo projetado para ser fixado entre os flanges da porta de visita da caldeira de produção de vapor de uma indústria farmacêutica do Estado do Rio de Janeiro, com o objetivo de avaliar o desempenho do material *in loco*. A Figura 14 apresenta o projeto do dispositivo de fixação das amostras inseridas na caldeira e a Tabela 7 apresenta as dimensões das mesmas.

Figura 14 – Projeto do dispositivo para fixação das amostras. Cotas em mm.



Fonte: O autor, 2019.

Tabela 7 – Dimensões das amostras inseridas na caldeira.

Dimensões das amostras (mm)	
Amostras com selante	Amostras sem selante
12,45 x 9,15	14,85 x 9,20
12,10 x 9,05	14,60 x 9,05
13,45 x 9,00	12,75 x 9,45

Fonte: O autor, 2019.

Após sete meses de exposição ao ambiente operacional da caldeira, duas amostras, uma com selante e outra sem selante, foram retiradas para análise. Mais duas amostras (com e sem selante) foram retiradas após um ano de permanência na caldeira. Todas as amostras, tanto a que não foi colocada na caldeira, quanto as que permaneceram lá, sofreram um processo de preparação metalográfica para serem observadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e análise química semi quantitativa por técnica de *Energy Dispersive Spectroscopy* (EDS). As amostras foram embutidas em baquelite e/ou em resina de cura a frio, com a seção transversal exposta. Foram lixadas manualmente com lixas metalográficas na sequência granulométrica 600, 800 e 1200 mesh. Posteriormente, foram polidas com pastas de diamante de 3 e 1 μm de granulometria.

Para as análises iniciais do selante, foi utilizado o MEV Jeol modelo JSM-6510/LV, do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura da PUC-Rio, operando a 20 kV e com sistema Oxford para microanálise química por EDS. As imagens por ele obtidas da seção transversal da amostra com selante, foram processadas no *software* de processamento digital de imagens FIJI (Image J), com o objetivo de mensurar a espessura da camada de selante aplicada (FIJI IMAGEJ, 2012).

Após exposição das amostras com e sem selante ao ambiente da caldeira, elas foram observadas por MEV Hitachi modelo TM3000, operando a 15 kV. O equipamento pertence ao IFRJ – Unidade Paracambi. O MEV é equipado com um sistema de detecção de Espectroscopia de Energia Dispersiva (Bruker - detector X Flash MIN SVE).

Também no IFRJ – Unidade Paracambi foi utilizado o microscópio Zeiss modelo Axiolmager M2M para obter imagens de Microscopia Óptica (MO) das seções transversais das amostras com selante e sem selante afim de analisar a espessura e integridade do revestimento.

A caldeira utilizada neste estudo foi do tipo fogotubular vertical a gás natural. A Tabela 8 apresenta os dados operacionais do equipamento e a Figura 15 mostra o seu dimensional.

Tabela 8 – Dados operacionais da caldeira.

Dados operacionais da caldeira	
Capacidade de produção (kgv/h, com água à 20°C)	500
Superfície de aquecimento (m ²)	22
Nº de passes (un.)	1
Nº de câmaras de combustão (un.)	1
Nº de tubos (un.)	90
Volume de água em operação (m ³)	0,9
Pressão de operação (kgf/cm ²)	8
Temperatura de operação (°C)	250

Fonte: O autor, 2020.

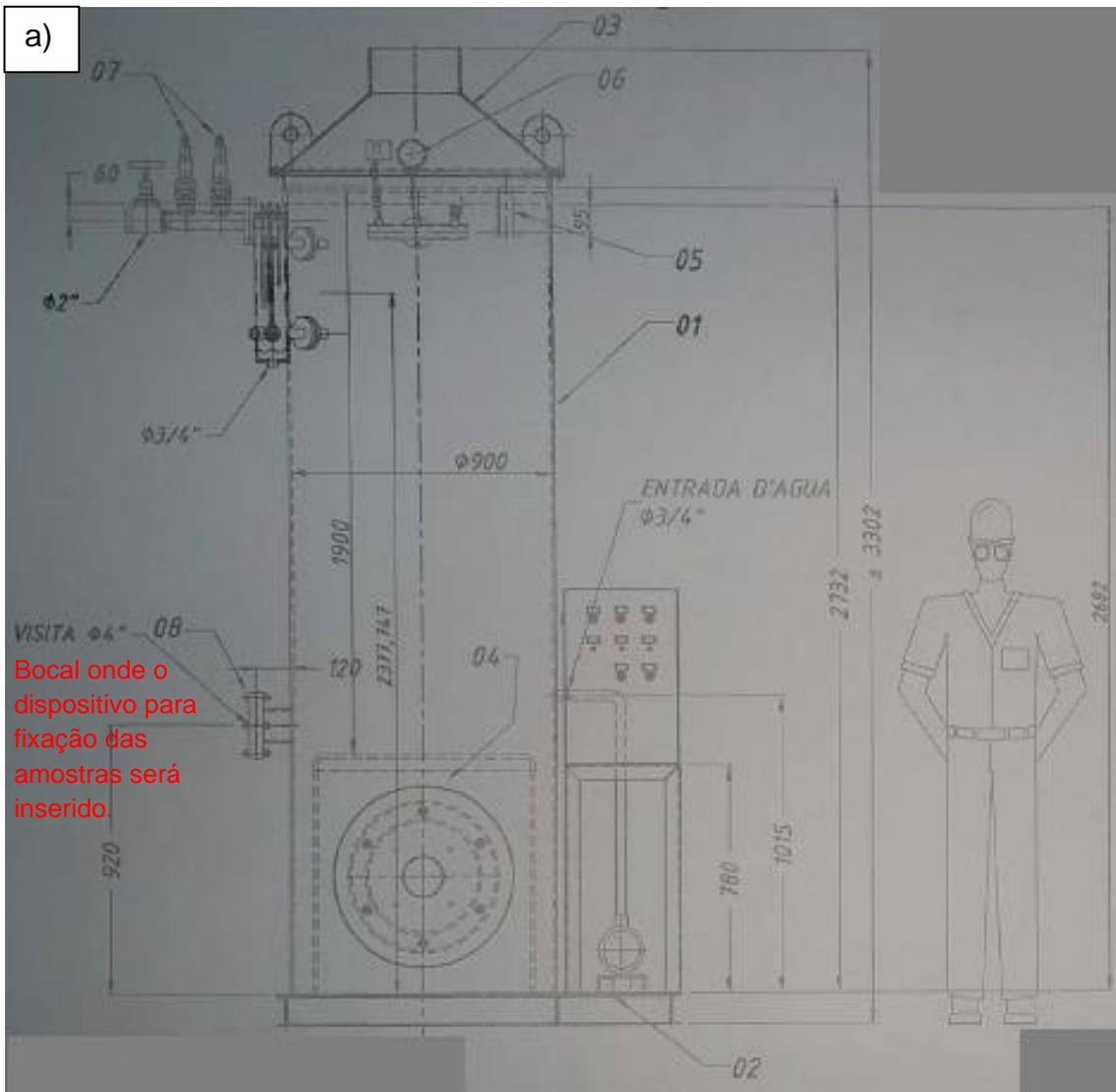
A caldeira é preservada pelo método úmido, e sempre antes de iniciar a operação são feitos testes que permitem verificar o estado da água existente dentro do equipamento. Os testes de dureza, sulfito, alcalinidade parcial e total e teste de cloretos são feitos pelo operador que analisa seus resultados conforme valores de referência e adiciona produtos conforme a necessidade de acertar esses valores, seguindo a orientação da empresa responsável pelo tratamento da água. São usados alcalinizantes, fosfatos, sulfito, amida volátil, hidrazina e dispersante de lama para minimizar a agressão que a água colocada sem tratamento na caldeira possa vir a causar. A Tabela 9 apresenta os limites recomendados dos parâmetros da água para caldeiras que operam com pressão de até 300 psi.

Tabela 9 – Limites recomendados dos parâmetros da água para caldeiras que operam com baixa pressão.

Parâmetro	Limite máximo permitido
Alc. Hidróxida (ppm CaCO ₃)	400
Alc. parcial e fenolftaleína (ppm CaCO ₃)	250 a 500
Alc. Total do metilorange (ppm CaCO ₃)	700
Condutividade (µS/cm)	5000
Cloretos (ppm Cl ⁻)	200
Dureza total (ppm CaCO ₃)	0
Fosfato (ppm PO ₄)	10 a 40
pH	10,7 a 11,3
Sílica (ppm SiO ₂)	150
Sólidos totais dissolvidos (NaCl)	2500
Sulfitos (ppm SO ₃)	5 a 20

Fonte: O autor, 2020.

Figura 15 – (a) Desenho dimensional da caldeira. Cotas em mm. (b) Bocal onde o dispositivo para fixação das amostras foi inserido.



Fonte: O Fabricante, 2006.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram encontrados resultados satisfatórios quanto às técnicas utilizadas para aspersão e análises. O selante aplicado foi completamente removido das amostras devido às condições de operação na caldeira, já o revestimento metálico manteve-se íntegro, apresentando-se como uma solução eficiente para nosso estudo. Óxidos de Ferro formaram-se na interface revestimento / substrato após sete meses no ambiente caldeira, o que enuncia a necessidade de um estudo sobre a propagação dessa estrutura, que pode vir a causar o descolamento do revestimento com o passar do tempo, sucumbindo o sistema de proteção.

A Tabela 10 apresenta os resultados obtidos por EDS para a composição química do revestimento conforme aspergido. Os elementos encontrados e seus percentuais estão compatíveis com a composição química dos consumíveis usados no processo de aspersão térmica (Tabela 6).

Tabela 10 - Composição química semi-quantitativa do revestimento encontrada pela técnica de EDS.

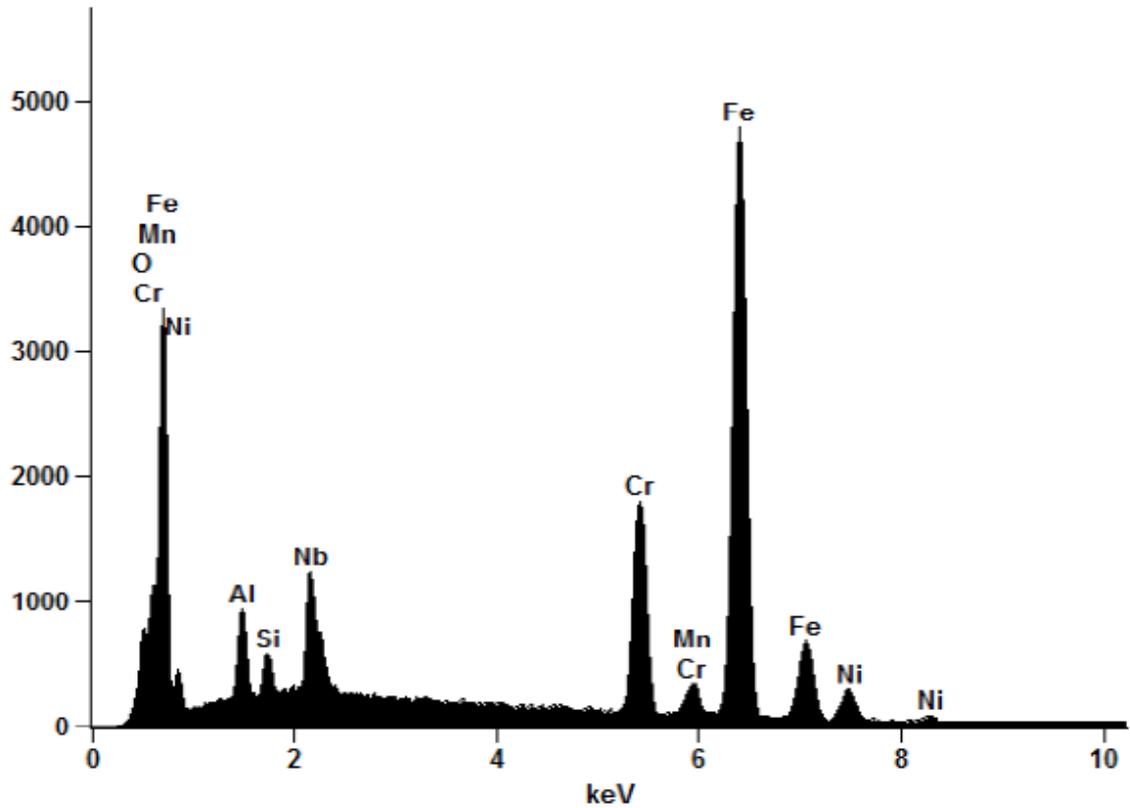
Composição química (% peso)								
Revestimento	Cr	Nb	Ni	B	Al	Mn	Si	Fe
aspergido	14,53	8,72	5,28	-	1,88	0,72	1,67	balanço

Fonte: O autor.

O EDS foi utilizado como uma técnica de microanálise semi-quantitativa, isto é, ele permitiu a obtenção dos elementos químicos presentes e de um “ranqueamento” decrescente de suas presenças. Os valores obtidos por EDS estão próximos aos reais quantitativos relacionados aos arames usados, com exceção do boro que, por ser um elemento de baixo peso atômico, dificilmente pode ser detectado pela técnica de EDS, tal como outros elementos leves (carbono, nitrogênio, hidrogênio, etc.) (RUSS, 2013).

A Figura 16 exemplifica um dos muitos espectros de energias características obtidos para a camada aspergida do revestimento, onde são observados os picos de energias dos elementos da Tabela 10, exceto o boro.

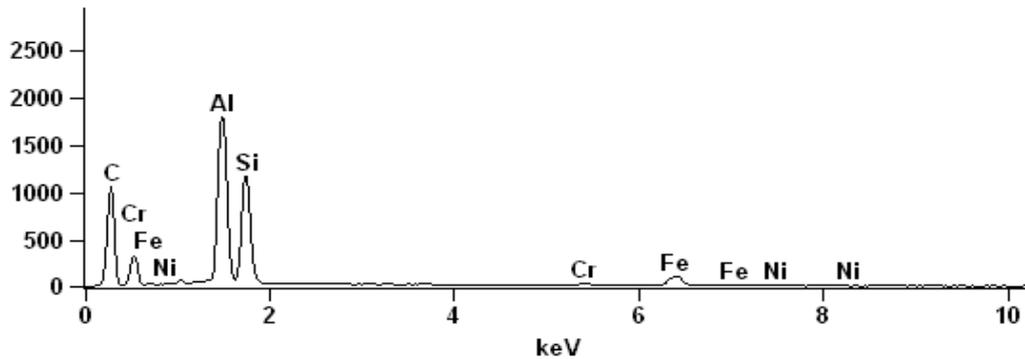
Figura 16 – Espectro de energias características obtido por EDS dos elementos presentes no revestimento.



Fonte: GOMES, 2018.

A Figura 17 exemplifica um dos espectros obtidos por EDS da área da camada aspergida para amostra com selante e de onde foram verificados os altos índices de alumínio e silício que confirmaram sua presença.

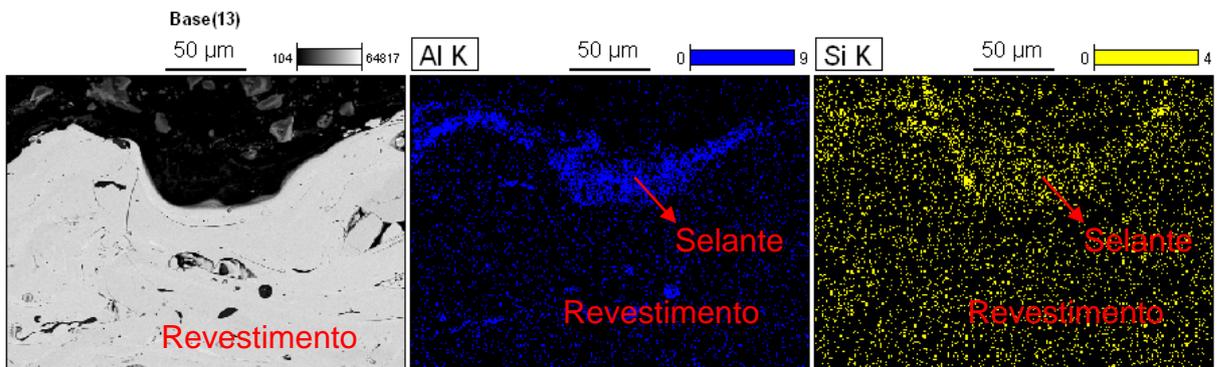
Figura 17 - Espectro característico de energia da superfície do revestimento com selante.



Fonte: O autor.

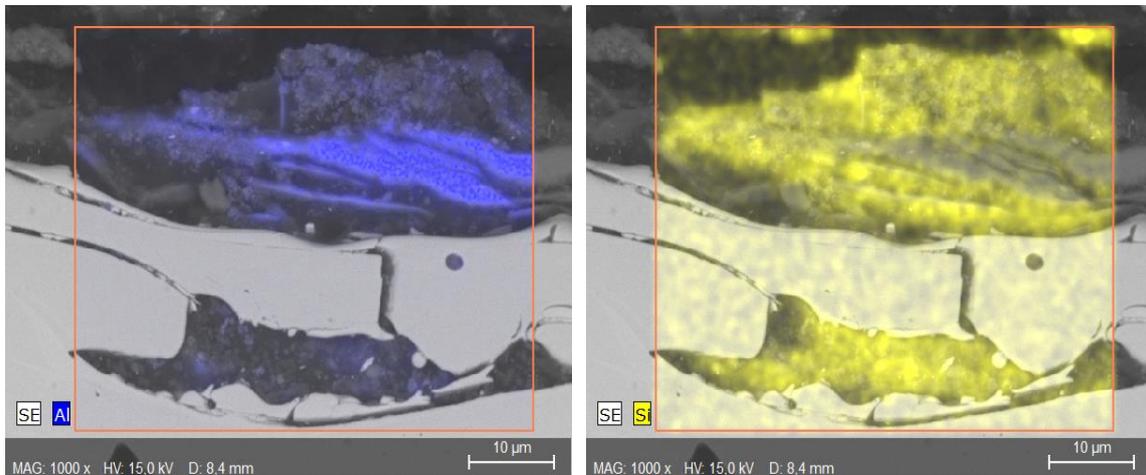
As amostras revestidas e com selante foram analisadas quimicamente através de mapas de cores por dois equipamentos diferentes (Figuras 18 e 19), onde cores são atribuídas aos elementos químicos identificados. Os resultados em ambos os equipamentos mostraram a maior concentração de alumínio (azul escuro) e silício (amarelo) na região do selante que recobria o revestimento. O selante aplicado era, seguindo o fabricante, uma resina de silicone com pigmentação de alumínio e que supostamente deveria ter capilaridade no entorno de 50 μm . Os resultados confirmaram sua composição química. Na Figura 19, a penetração do selante em trinca pôde ser observada.

Figura 18 – Mapeamento químico por MEV-EDS da seção transversal do revestimento com selante antes da exposição em ambiente da caldeira.



Fonte: O autor.

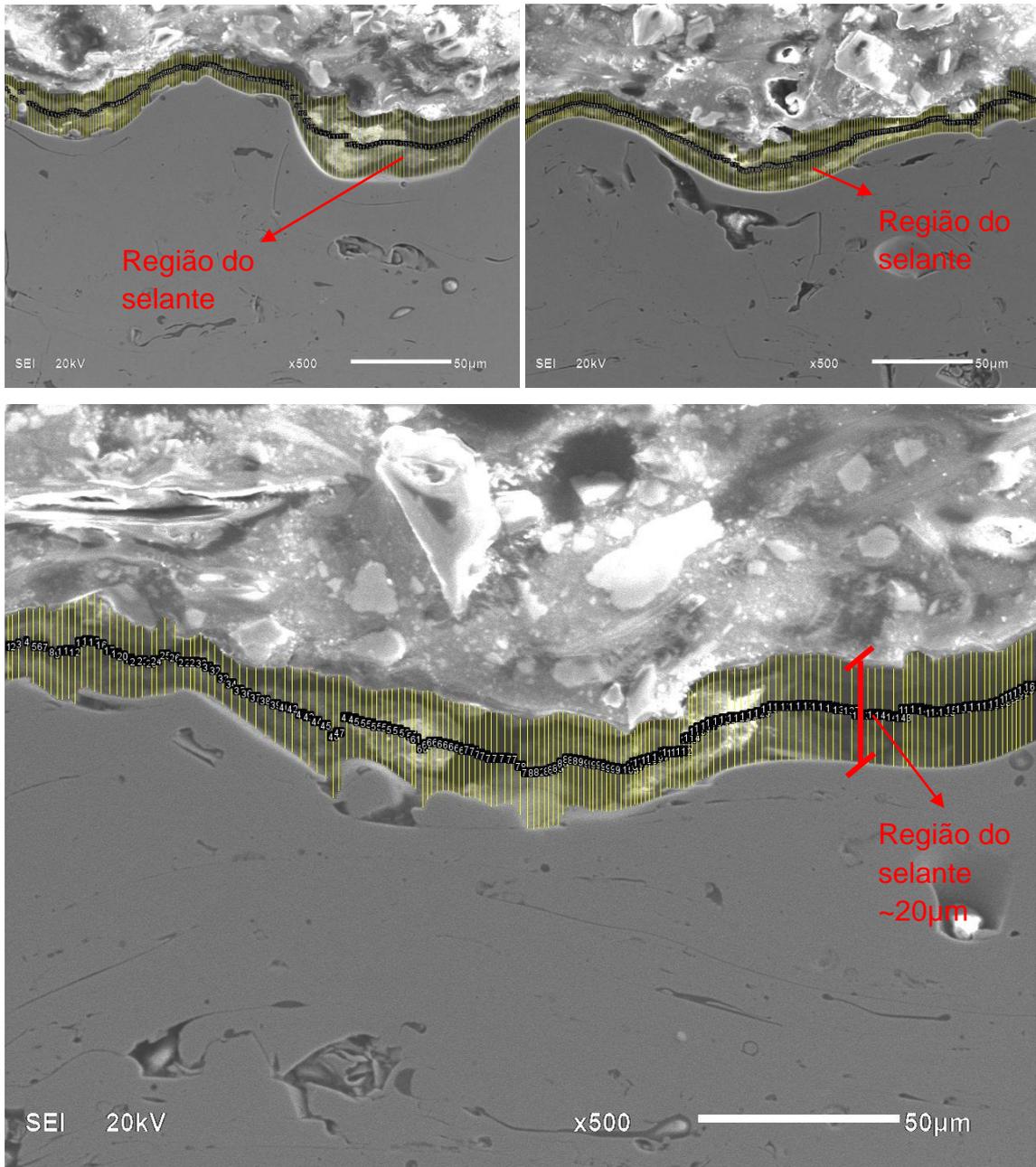
Figura 19 - Mapeamento químico por MEV-EDS do revestimento com selante antes da exposição em ambiente da caldeira – imagens com maior resolução.



Fonte: O autor.

A espessura média do selante obtida para todas as regiões analisadas foi de 20µm, 40% menor do que o especificado pelo fabricante. A Figura 20 exemplifica as medições das espessuras do selante realizadas através do software FIJI (FIJI IMAGEJ, 2012). Cabe ressaltar que a identificação da presença do selante foi bastante trabalhosa e criteriosa, uma vez que os elementos químicos alumínio e silício também estão presentes no revestimento e, portanto, a leitura das energias características de EDS que emergem da amostra revestida poderia interferir nos resultados.

Figura 20 - Medições da espessura do selante usando o *software* FIJI.



Fonte: O autor.

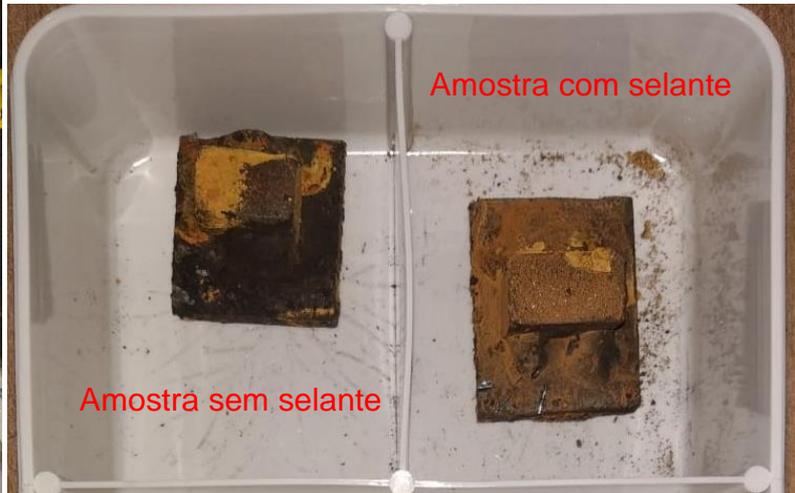
Após 7 meses de inserção em ambiente da caldeira (tempo de permanência das primeiras amostras a serem retiradas), uma análise qualitativa e visual das amostras mostrou grande acúmulo de resíduo na superfície das mesmas. Este resíduo pode ser proveniente dos produtos químicos utilizados para tratamento da água dentro da caldeira. Nesta avaliação não foram identificadas diferenças entre as amostras com e sem selante. A Figura 21 mostra imagens destas primeiras amostras retiradas.

Figura 21 – Primeira retirada das amostras, 7 meses de exposição. (a) suporte onde estavam as amostras. (b) amostras (sistemas de revestimento / substrato) que estavam recobertas por resíduo de cor cobre-esverdeado.

(a)



(b)



Fonte: O autor.

A avaliação por EDS na superfície das amostras com e sem selante após a primeira retirada (sem qualquer limpeza) identificou todos os elementos presentes no revestimento, com exceção do boro que é um elemento difícil de ser identificado por EDS, conforme mencionado anteriormente. Foram também identificadas nas superfícies de ambas as amostras, impurezas compatíveis com os produtos químicos utilizados no tratamento da água na caldeira, o que confirmou a observação visual e apenas qualitativa feita anteriormente. A Tabela 11 apresenta os elementos químicos e seus valores semi-quantitativos encontrados por EDS na superfície das amostras após a primeira retirada.

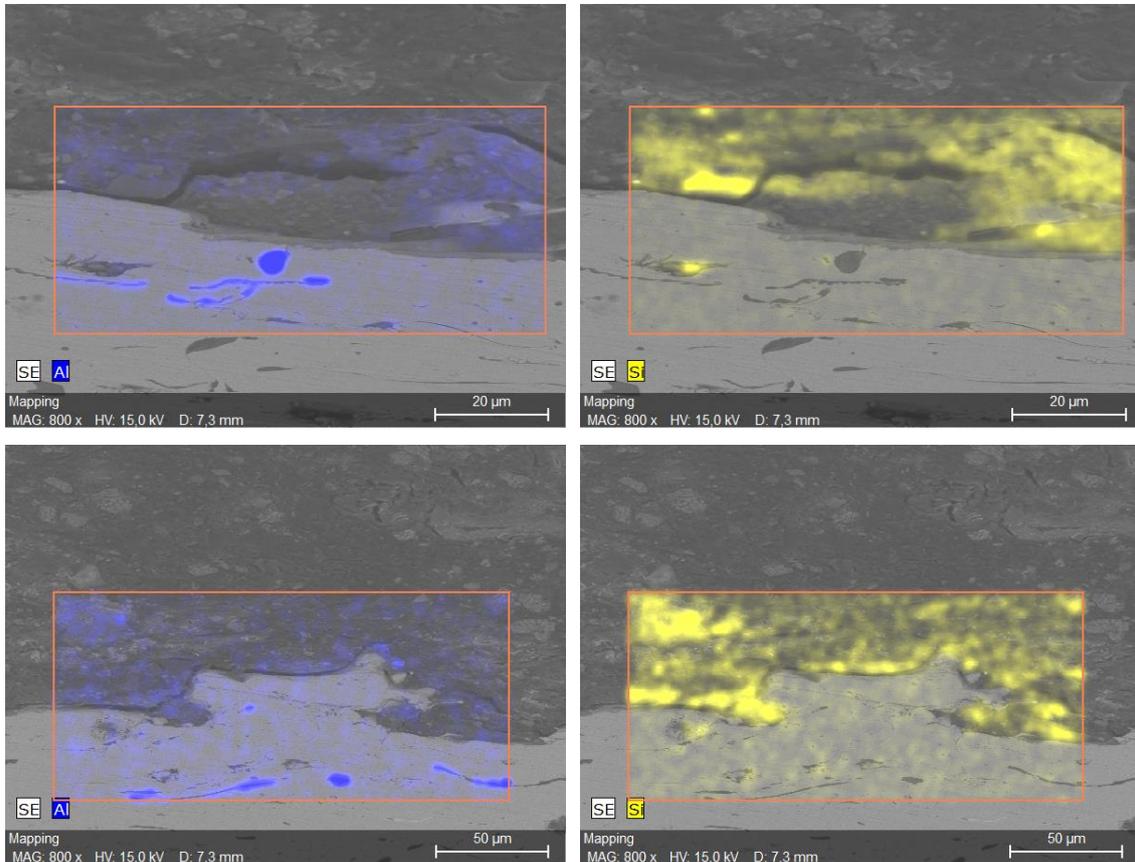
Tabela 11 - Elementos identificados na superfície das amostras após 7 meses de exposição.

Composição química (% em peso)												
	Elementos do revestimento							Impurezas				
Amostra	Cr	Nb	Ni	Al	Mn	Si	Fe	O	C	Ca	Mg	P
com selante	4,57	1,03	0,33	0,92	1,16	3,78	41,53	36,04	-	4,95	4,30	1,38
Amostra	Cr	Nb	Ni	Al	Mn	Si	Fe	O	C	Ca	Mg	P
sem selante	4,01	1,65	0,91	0,76	0,64	2,31	48,49	29,74	3,68	3,18	1,93	1,74

Fonte: O autor.

Observando a seção transversal submetida à preparação metalográfica da primeira amostra retirada da caldeira após 7 meses de permanência, não foi possível identificar a presença do selante naquela que, inicialmente, ele tinha sido aplicado. A tinta (selante à base de alumínio-silício) muito provavelmente foi arrancada pelo impacto e pelo atrito das partículas presentes na água da caldeira. Como este selante é resistente a temperaturas elevadas (segundo informações da empresa parceira, maiores que 250°C) não é suposto que temperatura elevada do meio tenha provocado tal degradação. Um fato relevante é que a espessura de selante obtida inicialmente foi 40% menor do que o especificado pelo fabricante, o que pode ter facilitado o arrancamento total desse produto. A Figura 22 mostra imagens obtidas no MEV da seção transversal dessas amostras onde já não se observa sinal intenso do alumínio (azul). O silício registrado na imagem pertence à baquelite na qual a amostra foi incrustada (amarelo).

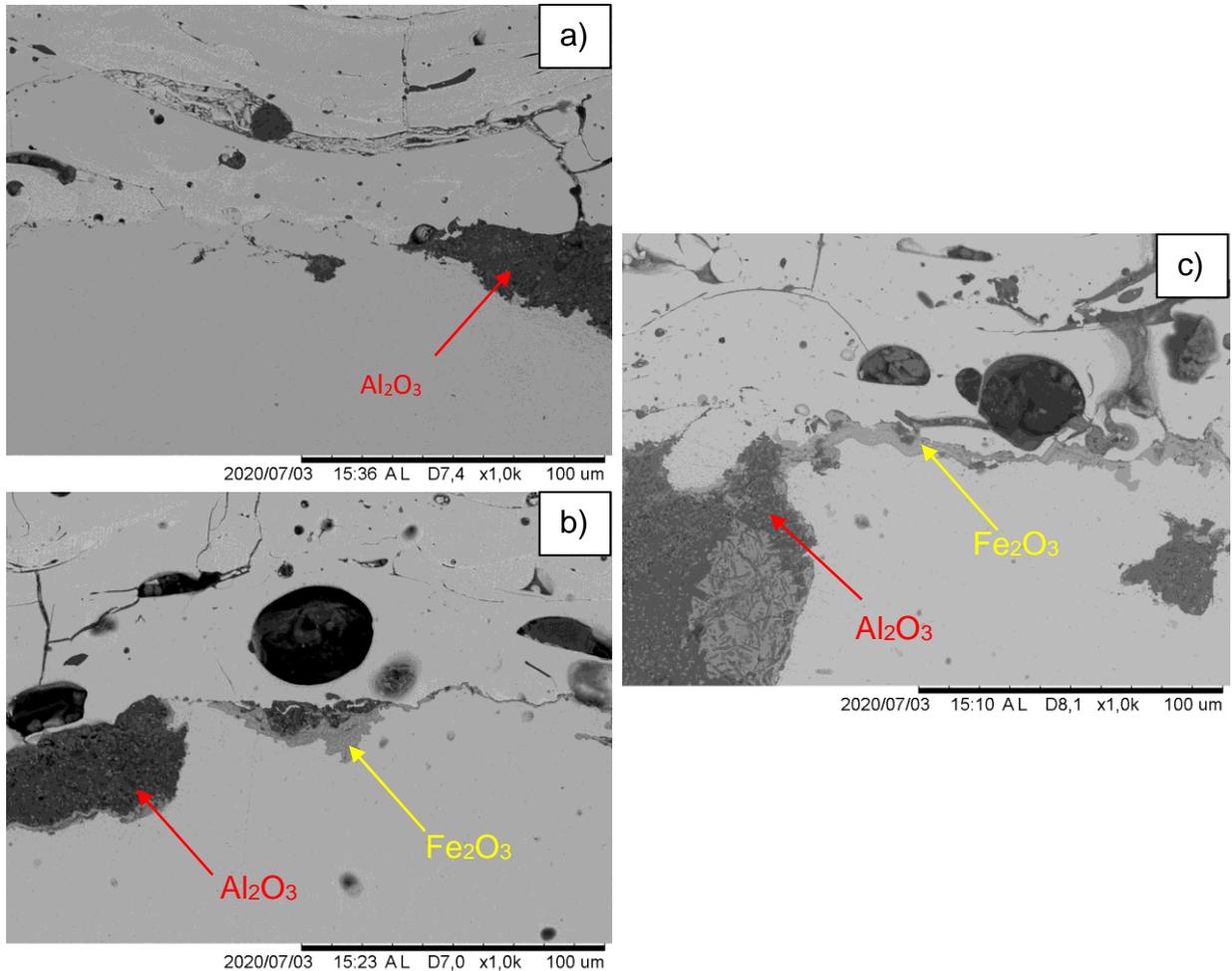
Figura 22 - Técnica de EDS utilizada para mapeamento de elementos químicos para investigar a existência de selante - amostra após 7 meses de exposição, inicialmente com selante.



Fonte: O autor.

Ainda nas primeiras amostras retiradas da caldeira foi observado na interface substrato / revestimento a formação de óxido de ferro, além de uma região contendo óxido de alumínio. Este último já era esperado, pois foi proveniente da etapa de preparação do substrato por jateamento feito com alumina antes da aspensão térmica. Uma propagação desta região de óxido de ferro pode causar futuramente o descolamento do revestimento e sucumbir o sistema de proteção ao substrato, uma vez que os óxidos possuem propriedades distintas das ligas metálicas e comportam-se como verdadeiras trincas entre o revestimento e o substrato (BERNDT e BERNECKI, 2004). A Figura 23 mostra a região de interface entre o substrato e o revestimento.

Figura 23 - Seção transversal das amostras na interface revestimento / substrato após 7 meses de exposição: (a) antes da exposição, (b) após exposição com selante e (c) após exposição sem selante.



Fonte: O autor.

A formação de óxido de ferro na interface substrato / revestimento tanto na amostra com selante quanto na amostra sem selante, pode ser explicada pela não proteção das bordas do sistema em ambos os casos, isto é, as laterais do sistema estavam expostas ao fluido e ao escoamento da caldeira, simulando a situação que se teria no caso de um tubo revestido ser danificado.

Uma análise visual e qualitativa das amostras retiradas após 1 ano de exposição ao ambiente da caldeira não apresentou quaisquer diferenças em relação às primeiras amostras retiradas após 7 meses. A presença dos resíduos e

tonalidades das amostras foram idênticas. A Figura 24 apresenta imagens da segunda retirada.

Figura 24 – Amostras retiradas da caldeira após 12 meses. (a) Sem selante, (b) com selante.



Fonte: O autor, 2019.

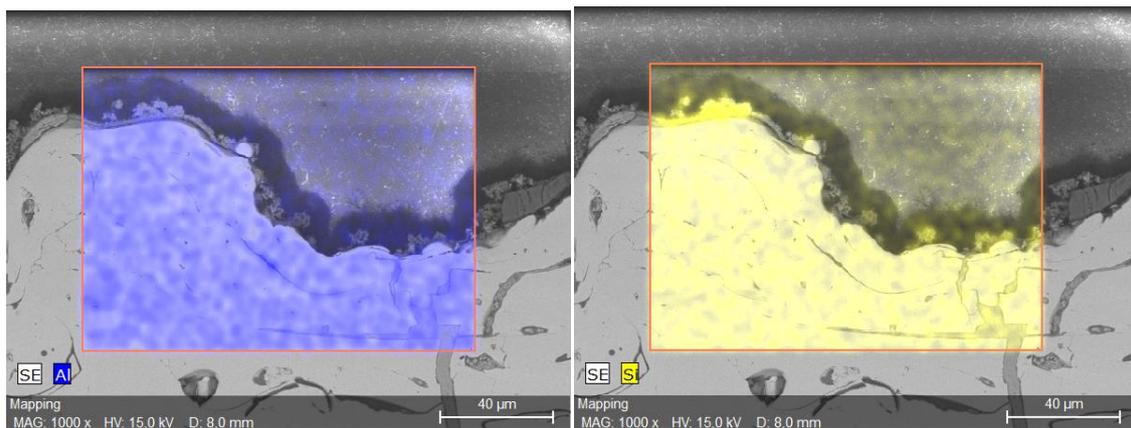
Na avaliação por EDS dos elementos químicos encontrados nas superfícies das amostras com e sem selante expostas durante 12 meses na caldeira, também foram confirmados os resíduos da lama proveniente do tratamento químico da água da caldeira. Na seção transversal não foram encontradas se quer trechos com a presença do selante e também foram identificados diversos locais com a formação de óxido de ferro na interface revestimento / substrato. Devido ao custo da utilização do MEV e seu sistema acoplado de EDS, infelizmente não foi possível a quantificação de óxido de ferro na interface revestimento / substrato para análise de possíveis diferenças quantitativas entre as amostras que permaneceram 7 meses *versus* as que permaneceram 12 meses. A Tabela 12 e as Figuras 25 e 26 apresentam esses resultados.

Tabela 12 - Elementos identificados na superfície das amostras após 1 ano de exposição.

Composição química (% em peso)												
	Elementos do revestimento							Impurezas				
Amostra	Cr	Nb	Ni	Al	Mn	Si	Fe	O	C	Ca	Mg	P
com selante	1,54	0,46	0,81	0,47	0,72	3,05	48,69	33,60	3,04	3,92	1,93	1,76
Amostra	Cr	Nb	Ni	Al	Mn	Si	Fe	O	C	Ca	Mg	P
sem selante	2,12	0,74	0,79	0,33	0,95	2,03	50,45	32,53	-	5,84	1,41	2,82

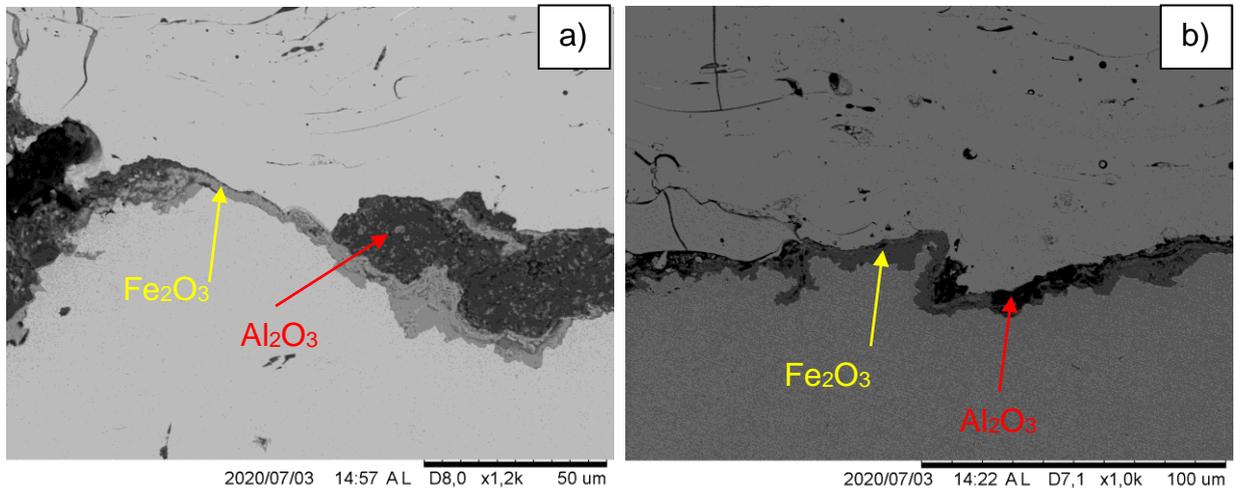
Fonte: O autor.

Figura 25 - Técnica de EDS utilizada para mapeamento de elementos químicos para investigar a existência de selante - amostra após 12 meses de exposição, inicialmente com selante.



Fonte: O autor.

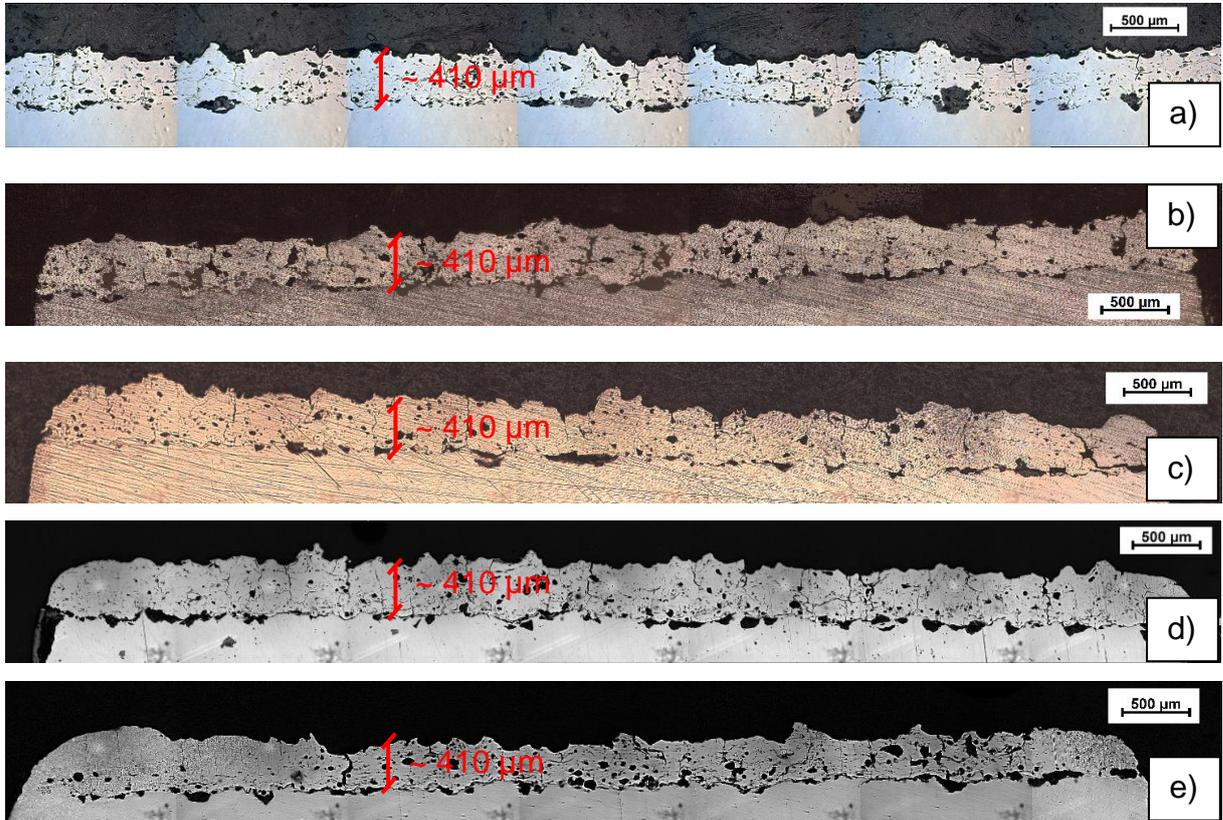
Figura 26 - Seção transversal das amostras na interface revestimento / substrato após 12 meses de exposição: (a) com selante e (b) sem selante.



Fonte: O autor.

A análise por MO do revestimento nas situações com e sem selante após os dois tempos de exposição ao meio agressivo, pôde-se observar a integridade do revestimento estruturalmente, em termos de sua espessura e sua topografia. Tanto a espessura que inicialmente era de $410 \pm 36 \mu\text{m}$ (GOMES, 2018) quanto a morfologia da superfície estavam preservadas e iguais à situação de antes da exposição. A Figura 27 mostra imagens dos aspectos dos revestimentos antes e depois da exposição ao ambiente da caldeira. Apesar da presença dos pontos contendo óxido de ferro entre o revestimento e o substrato, este último manteve-se íntegro frente ao ataque abrasivo das partículas presentes no fluido e que retiraram apenas o selante após os tempos analisados.

Figura 27 – Aspectos do revestimento ao MO: (a) sem uso, (b) após 7 meses de exposição, com selante, (c) após 7 meses de exposição, sem selante, (d) após 1 ano de exposição, com selante e (e) após 1 ano de exposição, sem selante.



Fonte: O autor.

Os resultados obtidos foram satisfatórios, conforme o esperado, apesar de o selante testado não ter se apresentado como uma solução eficiente para esta situação, o revestimento apresentou ótimo desempenho, garantindo a proteção ao metal de base, e se fixando como uma solução para aumento da vida útil de elementos mecânicos sujeitos a ambientes com exposição a temperaturas elevadas e elementos abrasivos.

CONCLUSÕES

Com base no estudo teórico e na análise das amostras testadas e expostas a um ambiente real de caldeira, foram obtidas as seguintes conclusões:

A microanálise semi-quantitativa por EDS do revestimento conforme aspergido forneceu percentuais dos elementos químicos compatíveis com os valores reais quantitativos dos arames utilizados, com exceção dos elementos de baixo peso atômico que a técnica de EDS não garante precisão, o que mostrou confiabilidade desta técnica na garantia da mesma composição química dos arames utilizados.

A análise química por EDS foi eficaz em revelar a fina camada do selante inorgânico utilizado, confirmando sua presença. A medição da espessura desta camada por PDI forneceu um valor de 20 μm de espessura média. Pôde-se concluir que a capilaridade desta tinta é menor do que a informada pelo fabricante, pois sua espessura sobre a superfície pintada foi na verdade 40% do valor informado pelo fabricante do produto.

A análise das amostras após 7 meses de exposição mostrou que há acúmulo de produto químico utilizado para o tratamento da água dentro na caldeira sobre os elementos internos do equipamento. As partículas presentes na água em operação promoveram a remoção do selante inorgânico utilizado em todas as amostras que o continham, tendo em vista que este não foi mais encontrado nesta etapa. Como o mesmo é especificado para operação em altas temperaturas, não foi suposto ter sido degradado devido a esse fator.

Ainda após o primeiro período de exposição (7 meses) foi observada na interface revestimento / substrato a formação de óxido de alumínio, que já era esperado devido ao jateamento abrasivo na etapa de preparação da superfície do substrato ter sido feito com alumina. Tendo sido formada por esse motivo, essa rede de óxido não tende a se propagar e não oferece risco a aderência do revestimento ao substrato. No entanto, nessa região também foi observada a formação de óxido de Ferro devido a não proteção das bordas do sistema revestimento / substrato. Sendo este um problema para a vida útil deste sistema de proteção, a propagação desta rede de óxidos em função do tempo de exposição irá levar ao descolamento do revestimento metálico.

O selante estudado não teve o comportamento esperado e não é indicado

para essa aplicação. Já o revestimento metálico manteve-se íntegro, aparentemente bem aderido, com a mesma espessura antes e depois da exposição, de aproximadamente 410 μm , e mesmos aspectos morfológicos, sendo considerado uma solução eficiente para a proteção do substrato em regiões críticas do meio estudado.

Os períodos de tempo testados entre as retiradas de amostras não gerou mudanças significativas no revestimento, sendo necessário um período de exposição maior para estimar seu tempo de vida útil como sistema de proteção.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nas conclusões obtidas neste trabalho, sugere-se o estudo dos seguintes temas complementares:

- retirar o conjunto de amostras que ainda estão expostas ao meio agressivo após maior período de tempo com o objetivo de estimar com base nos resultados obtidos o tempo de vida do sistema de proteção estudado neste trabalho;
- analisar a perda de troca térmica e de eficiência da caldeira causada pelo revestimento metálico aplicado no sistema.

REFERÊNCIAS

AMOUSOLTANI, N.; SALIMIJAZI, H.; GOLOZAR, M. *Study of alumina sealing of HVOF thermally sprayed WC-Co coatings by sol-gel method*. Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade de Tecnologia de Isfahan, Irã, 2019.

ARAUJO, W.; TEODÓSIO, F.L.; CAMPOS, P.S. *Study of the Inspection of a Flamotubular Boiler Through the Codes ASME and NR-13*. Journal of Engineering and Technology for Industrial Applications, Edition. 19, vol. 05, 2019.

ASM Handbook, Vol. 13A, ASM Internacional P 210 - 213, 2006.

AWS - American Welding Society. *Thermal Spraying Practice, Theory and Applications*. 1985.

BERNDT, C.C.; BERNECKI, T. *Handbook of Thermal Spray Tecnology*. ASM International, 2004.

BRITTON, C.R. *Flame Spraying with Aluminium and Aluminium Alloys*. *AluminiumIndustry*, Vol. 7/10, 1988.

CAMPOS, A.; LIMA, V.; TAVARES, J.C. *Prevenção e Controle de Riscos em Máquinas, Equipamentos e Instalações*. São Paulo – SP, 4ª Edição, Editora SENAC, 2006.

CHATTOPADHYAY, P. *Boiler operation engineering: questions and answers*. 2ª ed., Haldia, Mcgraw Hill, 2001.

CORTÉS, R.S. *Estudo de Revestimentos de Alumínio Depositados por Três Processos de Aspersão Térmica para Proteção do Aço Contra a Corrosão Marinha*. Tese de Doutorado. UFSC, Florianópolis, SC, Brasil, 1998.

CORTÉS, R.S.; PIZA, M.T.; BUSCHINELLI, A.J.A. *Sistemas Dúplex de Revestimentos para Meios Offshore (Aspersão Térmica do Alumínio + Selante Orgânico) – Proteção Anticorrosiva Superior a 20 anos com Manutenção Mínima*. X EBRATS, São Paulo, SP, 2000.

DAVIS, J.R. *Handbook of Thermal Spray Technology*. ASTM International, Materials Park, Ohio, 2004.

DORFMAN, M.R. *Thermal Spray*. *Advanced Materials & Processes*, Vol. 160, No 10, 2002.

FIJI IMAGEJ. *Software*. Schindelin, J.; Arganda-Carreras, I. & Frise, E. et al. (2012), "*Fiji: an open-source platform for biological-image analysis*", *Nature methods* 9(7): 676-682, PMID 22743772, doi:10.1038/nmeth.2019. Disponível em: <https://fiji.sc>

GENTIL, V. *Corrosão*. LTC Editora, Rio de Janeiro, Brasil, 2003.

GOMES, L.D. *Caracterização de Cinzas Leves e de Revestimento para Caldeiras de Central Termelétrica Brasileira*. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2018.

GOUVÊA, C.A.K.; HURTADO, A.L.B.; BORZIO, R.F.; FOLLETO, M.A. *Uso de Água Tratada por Osmose Reversa para a Geração de Vapor em Indústria de Tabaco*. *Revista Produção Online*, Florianópolis, SC, v.12, n. 2, p. 522-536, 2012.

ISO 8501-1. *Preparation of Steel Substrates Before Application of Paints and Related Products – Visual Assessment of Surface Cleanliness*. 1988.

JIAO, J.; LUO, Q.; WEI, X.; WANG, Y.; SHEN, J. *Influence of sealing treatment on the corrosion resistance of Fe-based amorphous coatings in HCl solution*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017.

KNUDSEN, O.O. *Coatings Systems for Long Lifetime: Thermally Sprayed Duplex Systems*. SINTEF Materials Technology, Noruega, 2004.

KOIPRASERT, H.; NIRANATLUMPONG, P. *Sealing of thermally-sprayed stainless steel coatings against corrosion using nickel electroplating technique*. Songklanakarin Journal of Science and Technology (SJST), 2007.

KREPSKI, R.P., *Thermal Spray Coatings Applications in the Chemical Process Industries*. NACE International, Texas, USA, 1993.

LIMA, C.C.; TREVISAN, R. *Aspersão Térmica Fundamentos e Aplicações*. Artliber Editora, São Paulo, Brasil, 2007.

MARQUES, P.V. *Aspersão Térmica*. Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, Brasil, 2003.

MCPHERSON, R. *A Model for the Thermal Conductivity of Plasma-Sprayed Ceramic Coatings*. Thin Solids Films, Vol. 112, No 1, 1984.

MCPHERSON, R. *The Relationship Between the Mechanism of Formation, Microstructure and Properties of Plasma-Sprayed Coatings*. Thin Solids Films, Vol. 83, No 3, 1981.

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 de Doutorado. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2007.

MODENESI, P.J.; MARQUES, P.V. *Soldagem I - Introdução ao Processo de Soldagem*. Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, Brasil, 2012.

NACE No1 / SSPC-SP 5. *White Metal Blast Cleaning*. 2006.

NGUYEN, V.T.; THU, Q.L.; NGUYEN, T.A.; LY, Q.C.; THI, L.P.; THI, H.P.; MAI, T.D.T. *Arc Thermal Spray NiCr20 Alloy Coating Fabrication, Sealant, Heat Treatment, Wear, and Corrosion Resistances*. Instituto de Tecnologia Tropical, Academia de Ciências e Tecnologia do Vietnã, Laboratório Chave Nacional de Tecnologias de Soldagem e Tratamento de Superfícies e Instituto Nacional de Pesquisa de Engenharia Mecânica, Vietnã, 2019.

NOGUEIRA, L.A.H. *Eficiência energética no uso de vapor*. Rio de Janeiro, Eletrobrás, Procel, 2005. Disponível em:
<<http://www.eletrobras.com/pci/main.asp?Team={28E0A622-909E-4AF1-BF96-B90EA35B5D3E}>>. Acesso em: 20 abr. 2020.

NUNES, L.P. *Fundamentos de Resistência à Corrosão*. Editora Interciência Ltda, Rio de Janeiro, Brasil, 2007.

OSKA, M.; TURUNEN, E.; VARIS, T. *Sealing of Thermally Sprayed Coatings*. 2013.

PANOSSIAN, Z. *Revestimentos Metálicos para Proteção Contra Corrosão*. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais. Congresso Latino Americano de Corrosão, Florianópolis, SC, 2001.

PAOLIELLO, F.A. *Guidelines for Integrity Evaluation and Remaining Life Assessment of Recovery Boilers*. CENIBRA's experience, O Papel, 2004.

PAREDES, R.S.C. *Aspersão Térmica*. Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2012.

PAWLOWSKI, L. *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*. Wiley Publishing, Inglaterra, 1995.

PETROBRAS N-2568. *Revestimentos Anticorrosivos Aplicados por Aspersão Térmica*. 2004.

PUSTELNIK, M. *Geradores de vapor de água*. Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Paraná – UFPR, 2019.

RODRIGUEZ, R. *Formação de Óxidos nos Revestimentos de Alumínio Depositados por Aspersão Térmica*. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, Brasil, 2003.

RUSS, J.C. *Fundamentals of Energy Dispersive X-Ray Analysis*. Butterworths Monographs in Materials, Butterworth-Heinemann, 2013.

SALIBA, P.A.; SOARES, R.B.; PENA, C.P.; LINS, V.F.C. *Avaliação da Corrosão em Tubos da Fornalha Baixa de Caldeiras de Recuperação Química*. INTERCORR, 2018.

SAMPSON, E.R. *Thermal Spray Coatings for Corrosion Protection: An Overview*. Coatings & Linings, Vol. 36, No 12, 1997.

SANTACRUZ, G.; BERGMANN, C.; TAKIMI, A. *Estudo Comparativo do Desgaste Erosivo do Tipo Lama, do Aço Inox Martensítico AISI 410 com os Revestimentos Carbetos de Tungstênio 86WC-10Co4Cr, obtido por HVOF e o Elastômero PUR Comercial*. Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2018.

SANTOS, E.J.F.; TOLEDO, L.B.; CARRILHO, M.S. *Comparativo entre os Processos de Aspersão Térmica na Manutenção*. Infosolda. Disponível em: <<http://www.infosolda.com.br>>. Acesso em: 25/09/19.

SCHIEFLER, M.F. *Estudos Microestrutural e Eletroquímico de Revestimentos Metálicos Depositados por Aspersão Térmica*. Tese de D.Sc. UFSC, Florianópolis, SC, Brasil, 2004.

SHAO, F.; YANG, K.; ZHAO, H.; LIU, C.; WANG, L.; TAO, S. *Effects of inorganic sealant and brief heat treatments on corrosion behavior of plasma sprayed*

Cr.sub.2O.sub.3-Al.sub.2O.sub.3 composite ceramic coatings. Surface & Coatings Technology, 2015.

SINGH, H.; CHATHA, S.; SIDHU, H. *Influence of Heat Treatment and Sealing on Hot Corrosion Behavior of 80Ni-20Cr Coatings*. Journal of Thermal Spray Technology, 2019.

STERN, M.; GEARY, A.L. *Eletrochemical Polarization – A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves*. Journal of the Electrochemical Society, Vol. 104, No 1,1957.

SUMNY, M.; VICENZI, J.; LOCATELLI, A.; TAKIMI, A.; MALFATTI, C.; BERGMANN, C. *Influência do Selante Inorgânico na Resistência à Corrosão e Erosão, a Frio e a Quente, em Revestimentos de Alumina Aspergidos a Plasma Spray*. Escola de Engenharia, Departamento de Materiais, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil, 2010.

SZYMANSKI, K.; HERNAS, A.; MOSKAL, G.; MYALSKA, H. *Thermally sprayed coatings resistant to erosion and corrosion for powerplant boilers – A review*. Surface & Coatings Technology. Katowice, Poland, v.268, p.153-164, 2015.

THORPE, M.L. *Thermal Spray – Industry in transition*. Advanced Materials & Processes, Vol. 5, 1993.

VREIJLING, M.P.W. *Electrochemical Characterization of Metallic Thermally Sprayed Coatings*. Ph.D.-Thesis, TNO Institute of Industrial Technology, Netherlands, 1998.

WANG, Y.; JIANG, S.L.; ZHENG, Y.G.; KE, W.; SUN, W.H.; WANG, J.Q. *Effect of porosity sealing treatments on the corrosion resistance of high-velocity oxy-fuel (HVOF)-sprayed Fe-based amorphous metallic coatings*. Surface & Coatings Technology, 2011.

WANG, R.; ZHOU, J. *Effect of glass powder sealings on the corrosion resistance of arc sprayed Al coating*. Materials Research Express, 2019.

ZENG, D.; LIU, Z.; BAI, S.; WANG, J. *Influence of Sealing Treatment on the Corrosion Resistance of PEO Coated Al-Zn-Mg-Cu Alloy in Various Environments*. Laboratório Nacional Chave de Ciência e Tecnologia de Materiais Estruturais de Alta Resistência para Defesa Nacional da Universidade Central do Sul, Departamento de Engenharia Mecânica e Energia da Universidade de Shaoyang, China, 2019.

ZHANG, Y.; HONG, S.; LIN, J.; ZHENG, Y. *Influence of Ultrasonic Excitation Sealing on the Corrosion Resistance of HVOF-Sprayed Nanostructured WC-CoCr Coatings under Different Corrosive Environments*. Faculdade de Energia e Engenharia Elétrica da Universidade Hohai, Faculdade de Mecânica e Materiais da Universidade Hohai, Faculdade de Engenharia da Universidade Agrícola de Nanjing e Jiangsu Jinxiang Transmission Equipment Co., Ltd., China, 2019.