



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Faculdade de Engenharia

Frederico Garcia de Lacerda

**Avaliação de defeitos e resistência à corrosão de revestimentos
metálicos aspergidos termicamente por Arco Elétrico**

Rio de Janeiro

2020

Frederico Garcia de Lacerda

**Avaliação de defeitos e resistência à corrosão de revestimentos metálicos
aspergidos termicamente por Arco Elétrico**



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 do Sólidos.

Orientadora: Prof.^a Dra. Marília Garcia Diniz

Coorientadora: Prof.^a Dra. Lilian Ferreira de Senna

Rio de Janeiro

2020

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

L131 Lacerda, Frederico Garcia de.
Avaliação de defeitos e resistência à corrosão de revestimentos metálicos aspergidos termicamente por Arco Elétrico / Frederico Garcia de Lacerda. – 2020.
94f.

Orientadora: Marília Garcia Diniz.
Coorientadora: Lilian Ferreira de Senna.
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia.

1. Engenharia mecânica - Teses. 2. Corrosão e anticorrosivos - Teses. 3. Aspersão térmica - Teses. 4. Revestimento em metal - Teses. 5. Processamento de imagens - Técnicas digitais - Teses. I. Diniz, Marília Garcia. II. Senna, Lilian Ferreira de. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia. IV. Título.

CDU 621:620.197

Bibliotecária: Júlia Vieira – CRB7/6022

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

Assinatura

Data

Frederico Garcia de Lacerda

**Avaliação de defeitos e resistência à corrosão de revestimentos metálicos
aspergidos termicamente por Arco Elétrico**

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 do Sólidos.

Aprovado em 17 de março de 2020.

Banca Examinadora:

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

Prof.^a Dra. Lilian Ferreira de Senna (Coorientadora)
Instituto de Química – UERJ

Dra. Heloisa Cunha Furtado
Centro de Pesquisas de Energia Elétrica – CEPEL

Dr. Bruno Reis Cardoso
Centro de Pesquisas de Energia Elétrica – CEPEL

Rio de Janeiro

2020

AGRADECIMENTOS

Obrigado Deus, pela paciência e paz que eu não entendo. Me sustentando até terminar mais esse ciclo.

Obrigado Cris, que se tornou minha esposa no meio do caminho, por reclamar e me apoiar ao mesmo tempo, por estar sempre comigo. Eu te ulai!

Família, obrigado por toda torcida, apoio e incentivo. Podem me chamar de Mestre Fred agora, rs'.

À minha orientadora mor, Marília Garcia Diniz, que me acompanha desde a graduação, que me incentivou primeiro a chegar até aqui, e que entre puxões de orelha e desejos de boa sorte contribuiu e ainda contribui significativamente para a minha formação.

À Lilian Senna, minha coorientadora, que entrou em campo no segundo tempo e me ajudou imensamente a conseguir essa vitória. Obrigado pela paciência com a minha ignorância nesse mundo novo para mim que é a eletroquímica.

Aqui faço uma reverência e agradeço de modo enfático àquele que considero meu segundo coorientador, o então doutorando Antonio Vitor Braga. O que seria deste trabalho se não fosse a sua gentileza? De coração, muito obrigado.

Obrigado aos agora *Mestrezumbeiros da UERJ*, sério, foi muito mais fácil ir para o Fonseca, correr o risco de ser atingido por OVNI's e passar por essa junto com vocês. “– *Vou criar hein... depois, partiu CADEG.*”

Agradeço ao Centro de Pesquisa de Energia Elétrica e em especial ao Bruno Cardoso, Heloisa Furtado, pela disposição e parceria que viabilizou a execução desta pesquisa.

À empresa VGK Engenharia e em especial ao Eng. Guilherme Bungner pela disponibilidade de suas instalações para realização dos procedimentos de aspersão.

À ArcelorMittal pelo substrato doado e utilizado neste trabalho.

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

Se a nossa esperança em Cristo é somente para esta vida, somos os mais infelizes
de todos os homens.

Paulo, Ap. – 1 Coríntios 15:19 VFL

RESUMO

LACERDA, F.G. *Avaliação de defeitos e resistência à corrosão de revestimentos metálicos aspergidos termicamente por Arco Elétrico*. 94f. 2020. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.

Revestimentos obtidos por aspersão térmica (AT) podem ser utilizados na proteção de componentes da indústria que atuam sob condições severas de abrasão, impacto de partículas e corrosão. A AT por arco elétrico ganha destaque devido a sua ótima relação custo/benefício e a possibilidade de aplicação em campo. Ao mesmo tempo, diversos estudos vêm sendo desenvolvidos afim de avaliar a aplicação de diferentes ligas e sinalizar meios de aprimorar o comportamento destas em serviço. Com o objetivo de avaliar a quantidade de defeitos e a resistência à corrosão, o presente estudo comparou dois revestimentos metálicos obtidos por aspersão térmica por arco elétrico (Ligas A e B) aplicados sobre chapas. Além disso, foram avaliadas amostras de tubos revestidos com estas mesmas ligas, que permaneceram expostas às condições reais de trabalho em uma caldeira pelo período de um ano. Foram utilizadas técnicas de microscopia óptica (MO), análise e processamento digital de imagens (PDI), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise química semi-quantitativa por *Energy Dispersive Spectroscopy* (EDS) e testes de corrosão por análise eletroquímica. Após exposição dos tubos em campo, a rugosidade de superfície característica do processo de AT, foi reduzida. Os resultados revelaram maior percentual de defeitos nos tubos em relação as chapas, porém, apesar do maior percentual de defeitos, os tubos apresentaram melhor comportamento nos ensaios de corrosão. A redução na rugosidade de superfície dos tubos pode ter contribuído para este resultado. Os dados obtidos através dos ensaios eletroquímicos mostraram que o revestimento composto pela Liga A possuiu melhor ação anticorrosiva que a Liga B. O bloqueio dos defeitos por produtos de corrosão contribuiu para elevar a resistência à corrosão de ambos revestimentos após exposição simulada.

Palavras-Chave: Aspersão térmica; Revestimento metálico; Processamento Digital de Imagens; Corrosão.

ABSTRACT

LACERDA, F.G. *Evaluation of defects and corrosion resistance of metallic coatings deposited by arc thermal spraying process*. 94f. 2020. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.

Thermal Spray (TS) coatings can be used to protect industry components that operate under severe conditions of abrasion, particle impact and corrosion. Electric arc TS stands out due to its excellent cost / benefit ratio and the possibility of application in the field. At the same time, several studies have been developed in order to evaluate the application of different alloys and show ways to improve their behavior in service. In order to assess the amount of defects and corrosion resistance, the present study compared two metallic coatings obtained by electric arc thermal spraying process (Alloys A and B) applied to plates. In addition, samples of tubes coated with these same alloys were evaluated, which remained exposed to the real working conditions in a boiler for a period of one year. Optical microscopy (OM), digital image analysis and processing (DIP), scanning electron microscopy (SEM), semi-quantitative chemical analysis by Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) and corrosion tests by electrochemical analysis were used. After exposure of the tubes in the field, the surface roughness characteristic of the TS process, was reduced. The results revealed a higher percentage of defects in the tubes compared to the plates, however, despite the higher percentage of defects, the tubes showed better behavior in the corrosion tests. The reduction in the surface roughness of the tubes may have contributed to this result. The results obtained through the electrochemical tests showed that the coating composed of alloy A had better anti-corrosion action than alloy B. The blocking of defects by corrosion products contributed to increase the corrosion resistance of both coatings after simulated exposure.

Keywords: Thermal Spray; Metallic coating; Digital Image Processing; Corrosion.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Problemas encontrados em trocadores de calor de usinas termelétricas a carvão	16
Figura 2 - Representação esquemática do processo de deposição de um revestimento pela técnica de aspersão térmica.....	20
Figura 3 - Desenho esquemático da seção transversal típica de um revestimento aspergido termicamente	21
Figura 4 - Classificação dos processos de aspersão térmica segundo as fontes de calor	23
Figura 5 - Estrutura típica de um revestimento produzido por aspersão térmica ...	30
Figura 6 - Esquema de um sistema de aspersão térmica por arco elétrico.....	33
Figura 7 - Esquema simplificado do processo de aspersão térmica por arco elétrico	35
Figura 8 - Aspecto micrográfico do revestimento e principais defeitos. MO, 500x ..	39
Figura 9 - Revestimento aspergido por processo de arco elétrico. No detalhe, exemplo de região com falta de interação na interface do substrato com o revestimento. MO, 100x	40
Figura 10 - Tipos de porosidade de um revestimento aspergido termicamente	42
Figura 11 - Curvas de polarização.....	49
Figura 12 - Gráfico típico de Bode.....	52
Figura 13 - Gráfico típico de Nyquist, correspondentes aos mesmos dados da Figura 11.....	52
Figura 14 - Circuito elétrico equivalentes usados para modelar os dados das Figuras 11 e 12.....	53
Figura 15 - Amostras após revestimento com as ligas metálicas. a) Chapa Liga A. b) Tubo Liga A. c) Tubo Liga B.....	57
Figura 16 - Exemplo de uma amostra seccionada e embutida em baquelite para obtenção de imagens	58
Figura 17 - Imagem exemplo e sequencia das etapas do PDI. Imagens obtidas por MO, 500x	59
Figura 18 - Exemplo de um dos eletrodos utilizados para os ensaios eletroquímicos	60

Figura 19 - Estrutura típica de revestimento obtido por AT a arco elétrico. Chapa Liga B. MO, 100x.....	62
Figura 20 - Esquema da área de contato real entre o revestimento e o substrato ..	63
Figura 21 - Estrutura típica de revestimento obtido por AT a arco elétrico Tubo Liga B. MO, 100x	64
Figura 22 - Defeitos típicos de revestimentos obtido por AT a arco elétrico. Chapa Liga B. MO, 500x	65
Figura 23 - Imagem do revestimento Chapa Liga B. MO, 500x. a) Conforme obtida por MO. b) Após processamento digital para extração de atributos (defeitos)	66
Figura 24 - Detritos da extremidade do cone de aspersão que são incorporados ao revestimento devido à rotação do tubo.....	68
Figura 25 - Diagrama de Nyquist para as amostras CA e CB (1h).....	69
Figura 26 - Diagrama de Nyquist para as amostras TA e TB (1h)	70
Figura 27 - Diagrama de Nyquist para as amostras CA e CB (1h, 24h e 144h).....	71
Figura 28 - Superfície das amostras CA e CB após 144h de permanência na solução	72
Figura 29 - Diagrama de Nyquist para as amostras CA, CB e substrato sem revestimento (1h)	73
Figura 30 - Diagramas de Bode: a) Módulo da impedância x Frequência e b) Ângulo de fase x Frequência, para todas as amostras (1h).....	73
Figura 31 - Circuito elétrico equivalente e diagrama de Nyquist, para amostra CB (1h), experimental e simulado	75
Figura 32 - Medidas de potencial de circuito aberto para as amostras CA e CB (1, 24 e 144h).....	78
Figura 33 - Curvas de polarização anódica para todas as amostras (1h)	79
Figura 34 - Curvas de polarização potenciodinâmica para as amostras CA, CB e substrato sem revestimento (1h)	80
Figura 35 - Morfologia de superfície das amostras CA, CB, TA e TB após 144h de imersão	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Efeitos dos parâmetros de aspersão sobre o percentual de defeitos em revestimento.....	22
Tabela 2 - Comparativo entre as propriedades de alguns processos de aspersão térmica	28
Tabela 3 - Valores do potencial de corrosão, para cobre sem revestimento e várias espessuras de depósito de ouro por imersão em 0,1mol/L de NH_4BF_4 a 295K	48
Tabela 4 - Composição química da chapa de aço utilizada.....	55
Tabela 5 - Parâmetros utilizados para a produção dos revestimentos de ligas metálicas por aspersão	56
Tabela 6 - Composição química dos consumíveis metálicos utilizados no processo de aspersão	56
Tabela 7 - Comparativo do percentual médio de defeitos totais, alongados e arredondados para todas as condições testadas	67
Tabela 8 - Dados obtidos a partir de simulações com circuitos elétricos equivalentes para os resultados de EIE	76
Tabela 9 - Dados obtidos a partir dos ensaios de polarização para as amostras CA, CB e chapa sem revestimento	80

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AT	Aspersão térmica
CA	Chapa Liga A
CB	Chapa Liga B
CEPEL	Centro de Pesquisa de Energia Elétrica
$E(\%)$	Eficiência de proteção
E_{corr}	Potencial de corrosão
EDS	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
HVOF	High Velocity Oxygen Fluid
j_{corr}	Corrente de corrosão
j_{corr}^{rev}	Corrente de corrosão do revestimento
j_{corr}^{sub}	Corrente de corrosão do substrato
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Microscopia ótica
PDI	Processamento Digital de Imagens
Ra	Rugosidade Média
R_{pol}	Resistência à polarização
TA	Tubo Liga A
TB	Tubo Liga B

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	13
1.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
1.1.	Ambiente de caldeiras	15
1.2.	Revestimentos metálicos	17
1.2.1.	<u>Requisitos</u>	18
1.3.	Aspersão Térmica	19
1.3.1.	<u>Processos e técnicas de aspersão</u>	22
1.3.1.1.	Aspersão térmica por Combustão	23
1.3.1.2.	Aspersão térmica por Energia Elétrica	26
1.3.2.	<u>Características dos revestimentos obtidos por aspersão térmica</u>	28
1.3.3.	<u>Preparação da superfície</u>	30
1.3.4.	<u>Aspersão por Arco Elétrico</u>	33
1.3.4.1.	Adesão e Coesão.....	37
1.3.4.2.	Vantagens e desvantagens da aspersão térmica por arco elétrico.....	38
1.4.	Defeitos em revestimento metálicos	38
1.4.1.	<u>Poros</u>	41
1.4.2.	<u>Oxidação</u>	45
1.4.3.	<u>Partículas não fundidas</u>	46
1.4.4.	<u>Trincas</u>	46
1.5.	Técnicas de ensaios eletroquímico	46
1.5.1.	<u>Medidas de potencial a circuito aberto</u>	47
1.5.2.	<u>Técnicas de polarização</u>	48
1.5.3.	<u>Polarização linear</u>	49
1.5.4.	<u>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)</u>	51
2.	MATERIAIS E MÉTODOS	55
2.1.	Substrato	55
2.2.	Revestimento	55
2.3.	Caracterização das amostras revestidas	57
2.3.1.	<u>Microscopia Óptica</u>	57
2.3.2.	<u>Ensaio Eletroquímico</u>	60
2.3.3.	<u>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</u>	61

3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
3.1.	Microscopia Óptica	62
3.2.	Processamento Digital de Imagens	66
3.3.	Ensaio Eletroquímico	69
3.3.1.	<u>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica</u>	69
3.3.2.	<u>Polarização</u>	78
3.4.	Microscopia Eletrônica de Varredura	81
	CONCLUSÃO	85
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	87
	REFERÊNCIAS	88

INTRODUÇÃO

Componentes mecânicos operam sob condições adversas em uma série de aplicações, e afim de elevar o tempo em serviço destes equipamentos, o reforço de superfície surge como opção para proteção contra o desgaste mecânico e a corrosão (KALSI et al., 2013). Diversas técnicas são aplicadas na indústria para modificação de superfície com o objetivo de evitar ou retardar a deterioração de sistemas. Dentre estas técnicas, a aspersão térmica (AT) vem a ser uma técnica relevante na proteção de materiais contra a corrosão e o desgaste abrasivo, que ganha destaque frente outras técnicas de revestimento, por ser um processo que possui grande variedade de ligas para deposição e possibilidade de aplicação em diversos tipos de substrato (MOSKAL et al., 2016).

A aspersão térmica realizada por arco elétrico apresenta ainda vantagens de alta taxa de deposição com baixo custo relativo, facilidade de aplicação pelo operador e equipamento de fácil transporte, permitindo que o revestimento seja aplicado em campo.

O revestimento metálico obtido através de AT por arco elétrico apresenta uma morfologia característica dada pela superposição de gotas do material aspergido, que ao atingirem o substrato se achatam formando uma estrutura lamelar. A presença de defeitos entremeados no revestimento obtido com esta técnica é inerente ao processo e deve-se buscar reduzi-los através da seleção adequada dos parâmetros de aspersão (ASM, 2013).

Porosidade, trincas, presença de óxidos e partículas não fundidas, bem como processos de corrosão devido ao entorno, podem causar efeitos deletérios no revestimento e por este motivo estudos vêm sendo desenvolvidos no intuito de minimizar tais defeitos ou melhor distribuí-los (DARABI e AZARMI, 2020; ODHIAMBO et al., 2019; NDIITHI et al., 2019).

Este trabalho teve por objetivo a avaliação e comparação de dois revestimentos metálicos (Ligas A e B) obtidos por aspersão térmica a arco elétrico, sob os mesmos parâmetros de operação. Ambos foram analisados quanto a presença de poros e defeitos, tais como redes de óxidos e trincas, e quanto a sua

resistência à corrosão em testes que simularam um ambiente rico em gás carbônico. Além disso, foram avaliadas amostras de tubos revestidos com estas mesmas ligas, que foram submetidos às condições reais de trabalho, permanecendo instalados no interior de uma caldeira que opera à carvão mineral de uma central termelétrica, pelo período de um ano. Foram utilizadas técnicas de microscopia óptica (MO), análise e processamento digital de imagens (PDI), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise química semi-quantitativa por *Energy Dispersive Spectroscopy* (EDS) e testes de corrosão por análise eletroquímica.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. Ambiente de caldeiras

Nas caldeiras que operam à carvão mineral, este é pulverizado até uma granulometria pré-determinada e, na sequência, é misturado com ar pré-aquecido e injetado na caldeira. Dentro da caldeira, queimadores inflamam o carvão e a mistura de ar para alcançar combustão completa. As superfícies externas dos tubos são expostas aos produtos de combustão e gases quentes. (EPRI, 2007; SMITH, 2013).

As causas de falha observadas em tubulações de caldeira estão associadas a diversos mecanismos, tais como: ruptura sob tensão, corrosão no interior da tubulação (*water-side*), corrosão no exterior da tubulação (*fire-side*), erosão, fadiga e falta de manutenção (VISWANATHAN, 1998).

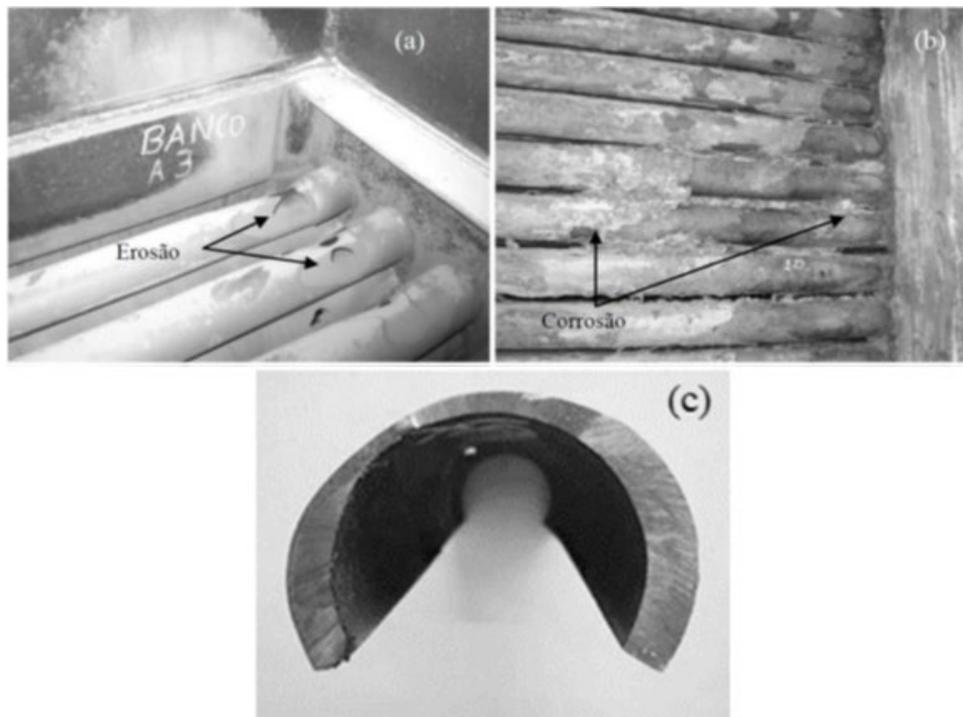
Os tubos que formam o que se denomina como "parede d'água", nos quais circula a água que se transformará em vapor e movimentará a turbina, estão sujeitos a alta temperatura, ambiente agressivo e a erosão causada pelo fluxo de gases e particulados resultantes da queima do carvão. As cinzas, resíduos do processo da queima do carvão mineral usado nas caldeiras, possuem partículas ricas em sílica, alumina e óxido de ferro, que apresentam elevada dureza e alto poder de abrasão. As partes metálicas do interior da caldeira e os tubos da parede d'água sofrem desgaste acentuado em função da composição das cinzas. Esse processo de ataque às superfícies metálicas é capaz de reduzir a espessura dos tubos e, por consequência, aumentar a frequência de ocorrência de perfurações, causando a indisponibilidade da unidade (CAMPOS, 2017).

À medida que as partículas de carvão são introduzidas na chama, a umidade e as espécies voláteis são expelidas, as partículas de carbono começam a queimar e a matéria mineral pode ser derretida ou vaporizada. Várias espécies gasosas são criadas e/ou liberadas pela combustão, esses gases podem conter corrodificadores potenciais, bem como vapores de sais de metais alcalinos e compostos de cloro. Tais produtos, provenientes da combustão, podem acelerar o processo corrosivo de 2 a 5mm de material consumido por ano, (EPRI, 2007).

Estes problemas críticos: perfuração por ação erosiva das cinzas, perfuração por ação corrosiva pelos compostos gerados na combustão do carvão mineral e perda de espessura, são exemplificados na Figura 1.

Para limitar os processos de desgaste erosivo e corrosivo, a otimização da construção da câmara da caldeira e dos elementos da instalação, porém, nos locais onde as modificações de construção não trazem bons efeitos, um método usado para proteger as áreas de desgaste intenso é a aplicação de revestimentos de proteção que assegurem a durabilidade necessária da operação (KRZYSZTOF et al., 2016).

Figura 1 – Problemas encontrados em trocadores de calor de usinas termelétricas a carvão.



Legenda: (a) Desgaste erosivo; (b) Desgaste corrosivo e incrustações; (c) Perda de espessura em resultado de condição erosiva por partículas.

Fonte: GOMES, 2018.

As condições reais de operação em caldeiras incluem: desgaste abrasivo causado pelas partículas duras presentes nas cinzas em vários ângulos, alta temperatura de operação, bem como operação corrosiva dos produtos da combustão. Isso impõe a necessidade do uso de técnicas de proteção e prevenção, como tratamento da água e/ou aplicação de materiais de revestimento com

características específicas, como alta dureza e resistência, baixa porosidade e boa aderência (KRZYSZTOF et al., 2016).

1.2. Revestimentos metálicos

Uma gama de aplicações e componentes mecânicos operam sob condições severas, com altas temperaturas, carga e velocidade em ambientes hostis. De tal modo, o reforço das superfícies destes componentes é uma opção para a proteção contra a corrosão e o desgaste mecânico. Dentre os diversos métodos de proteção, o revestimento metálico adequado de um material pode aumentar a vida útil do mesmo mantendo suas propriedades mecânicas originais, ao mesmo tempo que protege contra corrosão e desgaste (KALSI et al., 2013).

A tecnologia de revestimentos já apresenta expansão acelerada e é responsável por grande parte dos custos de proteção de elementos da indústria contra corrosão e erosão. Revestimentos metálicos representam a maior fatia dentre os mecanismos de proteção utilizados em campo e esta opção de reparo em área pode ser vantajosa (NWAHOHA et al., 2013).

A indústria, com vistas à prevenção, utiliza uma série de técnicas voltadas para a modificação de superfície à fim de evitar a degradação prematura de sistemas e a parada não programada dos mesmos. Os materiais usualmente aplicados em revestimentos para a proteção de superfícies contra processos de erosão-corrosão são capazes de fornecer resistência à corrosão, à temperatura elevada e melhoria de propriedades mecânicas, como o aumento da dureza superficial. Dentre as técnicas mais usuais de preparação de superfície para evitar a degradação prematura pode-se citar: cladeamento, difusão de alumínio, nitretação, cromagem, boretação, pré-oxidação, revestimento por soldagem, aspersão térmica e métodos de pintura com a deposição de múltiplas camadas de revestimento (MOSKAL et al., 2016; ÓWIEK, 2012).

A aspersão térmica em comparação com outros processos (como técnicas de soldagem), é caracterizada pela flexibilidade na escolha do material de revestimento,

baixa entrada térmica do substrato e praticamente nenhuma dissolução do substrato. Como exemplo, substratos com e sem revestimento obtidos pelo método de aspersão térmica foram inseridos na zona do superaquecedor de uma caldeira a carvão por 10 ciclos de 100h cada a cerca de 755°C e submetidos a um estudo comparativo. Ao final, constatou-se que as amostras revestidas apresentaram menor taxa de degradação (SIDHU et al., 2012).

Os revestimentos que apresentam razoável densidade e qualidade são usualmente aplicados através das técnicas de aspersão por arco elétrico ou chama de alta velocidade (HVOF), entretanto o custo desta última é mais elevado quando comparada à aspersão térmica a arco elétrico, por exemplo. Os revestimentos resistentes à erosão geralmente possuem quantidades significativas de cromo, e as fases contendo boretos, carbonetos e óxidos possuem maior dureza, o que proporcionam resistência à erosão (EPRI, 2007).

1.2.1. Requisitos

A qualidade e durabilidade de um revestimento dependem da preparação da superfície a ser revestida, da aplicação do revestimento, composição química e parâmetros do processo. Tais fatores podem ser significativamente melhorados otimizando os parâmetros do processo de preparação e revestimento da superfície.

Os requisitos para durabilidade dos materiais de revestimento a longo prazo incluem (EPRI, 2007):

- O coeficiente de expansão térmica do revestimento deve “coincidir” com o do material do substrato;
- A condutividade térmica do material de revestimento deve ser comparável à do material do substrato;
- O revestimento deve possuir resistência à corrosão e/ou à erosão;
- O revestimento deve ser denso e a porosidade no revestimento deve ser tão baixa quanto possível. Poros interconectados aceleram a taxa de corrosão;

- O teor de óxidos no revestimento deve ser o mais baixo possível (<5%).
- A contaminação da interface revestimento/substrato deve ser tão baixa quanto possível (<5%);
- A superfície das peças a revestir deve estar livre de graxa, óleo e redes de óxidos;
- O revestimento deve exibir boa força de ligação, (>70 MPa) e aderir ao substrato sem desprendimento.

1.3. Aspersão térmica

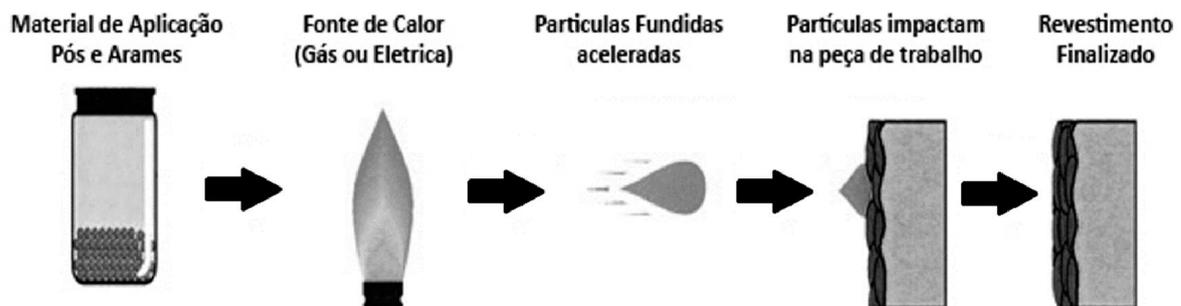
Também conhecida como metalização, a aspersão térmica é uma tecnologia que consiste em um grupo de processos utilizados na deposição de revestimentos metálicos ou não metálicos sobre uma superfície previamente preparada. As variações dos processos de aspersão térmica ocorrem basicamente nos diversos materiais utilizados, no tipo de fonte de energia utilizada para aquecer ou fundir estes materiais e no método de propulsão das partículas aspergidas para o substrato (LIMA, 2007; ASM, 2013).

Nos processos de aspersão térmica, os materiais para deposição são fundidos ou aquecidos em uma tocha de aspersão através da queima de um gás combustível ou da geração de um arco elétrico. Após fusão, o material é finamente atomizado e acelerado por gases sob pressão contra a superfície do substrato e o atinge no estado fundido ou semifundido. Ao choque com a superfície, as partículas achatam-se formando uma fina estrutura lamelar que adere ao material base, e na sequência, às partículas já aspergidas anteriormente. A Figura 2 ilustra de modo geral o processo de aspersão térmica. Como característica do processo, a estrutura formada apresenta a presença de inclusões de óxidos, vazios e porosidade (BRITO, 2010).

As partículas provenientes da pulverização são entrelaçadas mecanicamente e metalurgicamente para formar uma cobertura sólida. A adesão se dá principalmente através de um mecanismo de ancoragem mecânica, onde forças de

ligação típicas podem variar de 7 à 83 MPa, e é influenciada por diversos fatores, tais como: material do revestimento, condição do substrato, rugosidade, limpeza e temperatura da superfície a ser revestida, parâmetros do processo em específico, e técnicas utilizadas na pulverização (ASM, 2013).

Figura 2 – Representação esquemática do processo de deposição de um revestimento pela técnica de aspersão térmica.



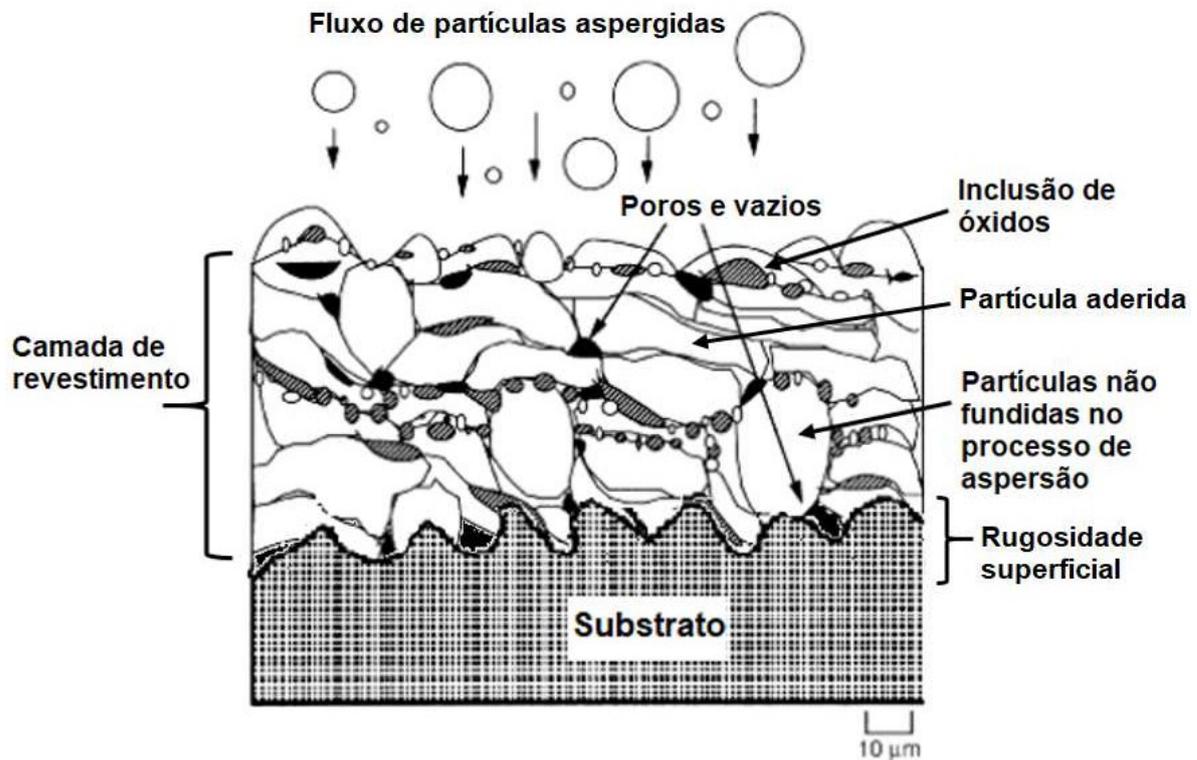
Fonte: GOMES, 2018.

O depósito aspergido tem sua química e estrutura diferentes do material em seu estado original. Tais diferenças se dão devido à natureza do revestimento, à reação com a atmosfera em contato com o material ainda fundido e com os gases utilizados no processo, formando assim, em geral, metais aspergidos com dureza aumentada em relação ao material em seu estado original. Esta característica está atrelada principalmente às inclusões de óxidos que se formam durante o processo de revestimento. Além disto as camadas depositadas contam com a presença de poros, trincas, falta de aderência, que são defeitos típicos do processo, porém estes problemas podem ser controlados a níveis aceitáveis, mediante a escolha adequada da técnica e dos parâmetros de aspersão (MENEZES, 2007; MARQUES, 2003).

Os materiais aspergidos termicamente podem estar em diversas formas, isto é, na forma de vareta, arame, cordão (tubo de polímero contínuo) ou pó. Metais, óxidos, compostos intermetálicos, *cermets*, plásticos orgânicos e alguns vidros podem ser depositados por uma ou mais variações de processos. Já os substratos sobre os quais os revestimentos termicamente aspergidos podem ser aplicados incluem metais, óxidos, cerâmicos, vidros, a maioria dos plásticos e madeira, sendo que algumas técnicas especiais podem ser necessárias (BRITO, 2010; AWS, 1997).

A Figura 3 ilustra simplificada a formação de um revestimento depositado por aspersão térmica.

Figura 3 – Desenho esquemático da seção transversal típica de um revestimento aspergido termicamente.



Fonte: GOMES, 2018.

Todos os processos de aspersão térmica são específicos e têm larga utilização tanto na fabricação quanto na manutenção. O número de componentes e variáveis envolvidos no processo é grande e quando adequadamente escolhidos e devidamente aplicados produzem um efeito muito maior do que quando considerados individualmente. Cada componente ou variável deve ser bem entendido para permitir sua escolha e operação adequada em cada processo em particular (MARQUES, 2003).

Sucharski (2012) apresenta em seu trabalho uma série de resultados da influência da variação dos parâmetros de aspersão, e da combinação destes, nas características do revestimento. Pode-se citar como exemplo o aumento da pressão do gás de arraste e da taxa de alimentação que ocasionaram uma menor formação de poros e de óxidos, e também a influência na dureza da camada aspergida que

apresentou valores mais altos conforme se diminuía a distância de aspersão e a taxa de alimentação.

Terres (2006) avaliou através do *software* Clemex o percentual de defeitos para revestimentos aspergidos obtendo valores médios de 2,6%. Ele estudou a influência dos parâmetros de aspersão em revestimentos obtidos por AT a arco elétrico através do uso do *software* SADIE, com método de Taguchi. Através deste método foram obtidos dados de influência de diversos parâmetros no processo de aspersão (Tabela 1), chegando a conclusão de que a tensão (inversamente proporcional), a espessura do revestimento (inversamente proporcional), a pressão do ar comprimido (diretamente proporcional) e a distância de aspersão (diretamente proporcional) são os parâmetros mais importantes a se trabalhar para obtenção de menos defeitos.

Tabela 1 – Efeito dos parâmetros de aspersão sobre o percentual de defeitos em revestimentos.

Variável	Influência [%]
Corrente	6,3
Tensão	19,6
Espessura do revestimento	23,0
Pressão do ar	17,6
Estado do abrasivo	7,0
Pré aquecimento	0,06
Distância de aspersão	26,5

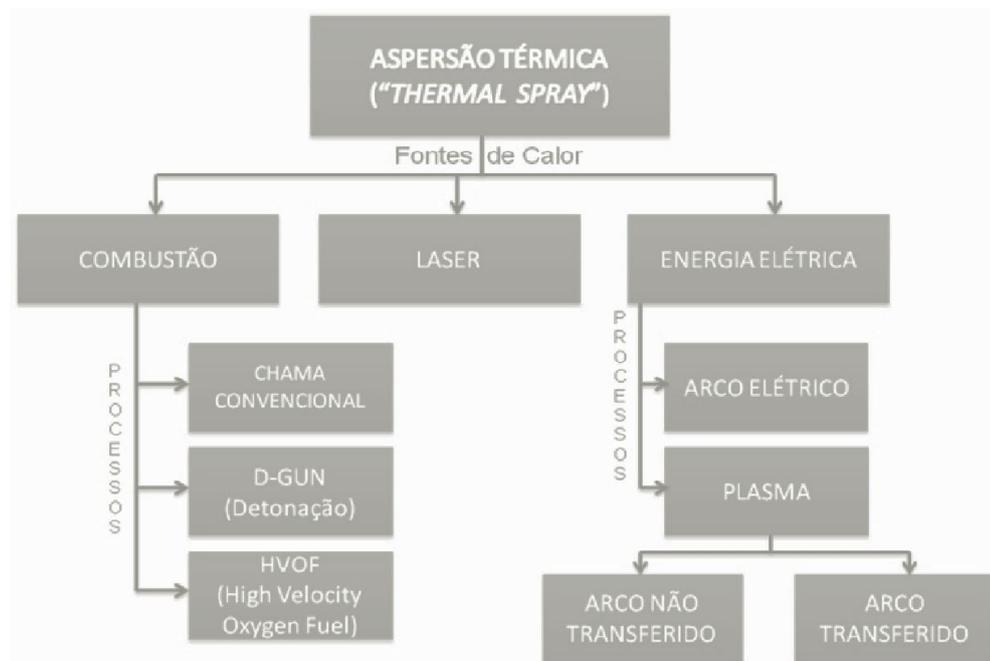
Fonte: TERRES, 2006.

1.3.1. Processos e técnicas de aspersão

As variações nos processos de aspersão térmica se dão sob diferentes critérios sob os quais podem ser classificados. Os mais usuais são estabelecidos em função do meio de aquecimento, do tipo de material de deposição empregado, do método de projeção desses materiais sobre o substrato ou do regime de operação (SCHIEFLER, 2004).

Os processos são separados em dois grupos básicos: combustão e energia elétrica. O processo à laser, embora também utilize a energia elétrica como fonte de calor, pode ser considerado como um terceiro grupo, pois compartilha um arco elétrico a um feixe de laser. A Figura 4 mostra a classificação segundo as fontes de calor.

Figura 4 – Classificação dos processos de aspersão térmica segundo as fontes de calor.



Fonte: ANTUNES, 2013.

A seguir serão apresentadas sucintamente algumas técnicas dos processos que podem ser utilizadas quando se deseja obter revestimentos aspergidos termicamente.

1.3.1.1. Aspersão térmica por Combustão

Este grupo utiliza o calor gerado pela queima de um gás combustível, onde é comumente utilizado o acetileno, devido a sua maior temperatura de chama. Qualquer substância que se funde e não sublima a temperaturas inferiores a cerca

de 2760°C pode ser pulverizada por aspersão térmica por combustão (MARQUES, 2003).

O gás combustível é usado somente para fundir o material de revestimento, sendo o ar comprimido, geralmente, o responsável pela pulverização e aceleração das partículas contra o substrato. Nesse processo as partículas se oxidam pela presença do oxigênio contido no ar, prejudicando a aderência. Um gás inerte pode ser utilizado em substituição ao ar comprimido, minimizando o efeito oxidante (DORFMAN, 2002).

Quando é utilizado material de aporte na forma de pó, este é alimentado para a pistola geralmente por gravidade, onde as partículas contêm mínima velocidade no momento do encontro com a chama que as funde, no instante, o jato de ar comprimido as projeta contra o substrato. Devido às menores velocidades e temperaturas atingidas pelas partículas, os revestimentos obtidos nesse processo têm menor aderência com o substrato, assim como entre as lamelas, e uma maior porosidade (SANTOS et al., 2007; DORFMAN, 2002).

No caso de a alimentação ser feita com arames ou varetas, o material aspergido é inserido por roletes alimentadores na parte posterior da tocha. O material é alimentado através de um bocal, onde é fundido por uma chama de gás combustível concêntrica. Para aspergir o material, o ar comprimido lança as partículas fundidas até o substrato. Nesse processo, a velocidade das partículas aspergidas é seis vezes maior do que à pulverização com pó (MARQUES, 2003).

Processos mais usuais que utilizam aspersão por combustão são:

- **Chama Convencional:**

Neste processo uma chama oxi-combustível é utilizada para fundir o material de deposição, na forma de pó ou arame. O acetileno é o gás combustível mais utilizado por este processo devido a sua alta temperatura de chama (3100 °C). O propano, hidrogênio, gás natural e metilacetileno-propadieno também podem ser utilizados.

No caso da utilização de pó, a chama é utilizada tanto para fundir quanto para acelerar o material de deposição contra o substrato. Por conta desta técnica, a

velocidade das partículas é baixa ao ponto de gerar revestimentos com qualidade inferior aos obtidos por outros processos em termos de porosidade e aderência com o substrato e entre lamelas. Quando utilizado arame, o processo difere dos sistemas a pó no fato de a chama ser utilizada apenas para fundir o material. A aceleração das partículas em direção ao substrato é feita através de ar comprimido, onde velocidades de 210 m/s são alcançadas comparadas com 30 m/s na utilização de sistemas a pó, o que melhora a qualidade do revestimento. Em casos especiais a utilização de gases inertes em detrimento do ar comprimido é aplicada visando a minimização da oxidação das partículas (MENEZES, 2007).

- **Detonação (D-gun):**

Este processo de aspersão consiste em detonações sucessivas das misturas de oxigênio, gás combustível e uma carga de pó. A tocha é formada basicamente por um tubo longo refrigerado à água com válvulas de alimentação para os gases e o material de deposição e uma vela de ignição para fornecer uma centelha que inicia a explosão. As ondas de detonação são geradas com alta temperatura e pressão, fundindo e acelerando as partículas com velocidade supersônica contra a superfície do substrato, gerando um revestimento extremamente duro, com alta densidade e bem aderente. O material de deposição em pó projetado pela tocha de aspersão não precisa estar completamente fundido, pois a energia cinética convertida em calor durante o impacto admite que pontos minúsculos de solda sejam formados entre as partículas e o substrato e entre as partículas posteriormente depositadas. (DORFMAN, 2002).

Trata-se de um processo intermitente com 1 a 15 detonações por segundo, e com purgas de nitrogênio a cada ejeção de carga de pó. A taxa de deposição de 0,3 a 0,9 kg/h é relativamente baixa e o nível de ruído ultrapassa 150 dB, requerendo que o sistema seja instalado em local com isolamento acústico e seja completamente robotizado ou mecanizado (KREPSKI, 1993).

- **Alta Velocidade (HVOF):**

Processo semelhante ao de chama convencional, porém a velocidade das partículas aspergidas é muito mais elevada, em cerca de 1200 m/s com pistolas mais modernas podendo chegar a 5000 m/s. Isso se dá pelo aumento considerável

da pressão e vazão dos gases de combustão que proporciona um jato de altíssima velocidade capaz de conduzir o material de deposição em pó contra o substrato gerando um revestimento de alta densidade, elevado nível de adesão e baixa porosidade (MONTANI, 2016).

Devido as altas velocidades que são impostas às partículas no momento do impacto contra o substrato, elas não necessitam estar totalmente fundidas para produzir um revestimento de qualidade. Isto proporciona a minimização de problemas de tensões residuais no substrato de determinados revestimentos, por não haver superaquecimento das partículas (PAREDES, 2012).

1.3.1.2. Aspersão térmica por Energia Elétrica

O arco elétrico produzido por uma diferença de potencial em um meio gasoso parcialmente ionizado é o que fornece calor ao processo de aspersão térmica por energia elétrica. O arco é mantido entre dois eletrodos de arame de revestimento, que são fundidos pelo arco e as gotículas fundidas são projetadas contra a superfície do substrato por um gás atomizante.

No processo plasma que difere pouco, o arco é obtido entre um eletrodo de tungstênio ou grafite e a base da pistola de aspersão. O revestimento aplicado na forma de pó é fundido pelo calor gerado por uma atmosfera de plasma criada por um gás, em geral, argônio ou nitrogênio, que ao passar pelo arco elétrico é aquecido, gerando o plasma (ANTUNES, 2013).

Processos mais usuais que utilizam aspersão por energia elétrica são:

- **Arco elétrico:**

Na aspersão térmica por arco elétrico, o material de deposição na forma de dois arames eletricamente carregados (um positivo e outro negativo) são postos em contato continuamente gerando um arco elétrico através de uma diferença de potencial estabelecida entre eles. Na região de contato onde o material se funde, um gás atomizante (geralmente ar comprimido) promove a formação de gotículas

fundidas que são projetadas contra o substrato. Em casos especiais se faz necessário utilização de gases inertes (argônio, hélio ou nitrogênio) para reduzir a oxidação do revestimento durante a aspensão, conforme já dito anteriormente.

A aderência desse processo é elevada, sendo até quatro vezes superior a aderência dos processos à chama, considerando a deposição de uma mesma liga sobre um mesmo substrato. As taxas de deposição também são mais altas devido a corrente, velocidade de alimentação do arame e ao fato de utilizar dois arames ao invés de apenas um, como ocorre em outros processos, tornando a aspensão por arco elétrico bastante econômica para a aplicação de revestimento em grandes superfícies e em área (MENEZES, 2007).

- **Plasma:**

Neste processo, um gás (geralmente argônio ou nitrogênio) passa por um arco elétrico que o aquece a temperaturas muito mais altas do que se conseguiria em uma combustão. A ionização do gás ocorre com este superaquecimento, gerando o plasma que é envolvido por um gás inerte para proteção (MARQUES, 2003). Assim, o material de adição em pó alimentado na tocha, é fundido pelo plasma e acelerado em direção ao substrato por um jato de alta velocidade.

Com duas técnicas distintas, a aspensão térmica por plasma pode ser por “arco não-transferido” ou “arco transferido”. No primeiro caso o arco elétrico é gerado entre um catodo de tungstênio (eletrodo) e um anodo de cobre (bocal). No segundo caso o arco se estabelece entre o eletrodo e a peça de trabalho (que deve ser condutora), promovendo uma fusão superficial do substrato, sendo considerado praticamente uma combinação de processos de soldagem e aspensão térmica. Tal técnica requer menos energia e promove uma ligação metalúrgica semelhante à soldagem, mas com uma menor diluição, oferecendo revestimentos mais densos, com melhor aderência ao substrato e menor conteúdo de óxidos (ASM, 2013).

- **Laser:**

Processo que se utiliza de um feixe laser de alta energia para remover impurezas sem aquecer o substrato de modo significativo. Imediatamente após este tratamento uma tocha de plasma acoplada junto a fonte laser realiza a cobertura do substrato com o revestimento.

A grande vantagem desse processo está na eliminação da necessidade de uma preparação prévia do substrato tornando o processo mais rápido, além de reduzir a probabilidade de contaminação e reduzir o custo geral, pois possui baixo consumo de energia. É um processo robotizado e considerado menos danoso ao meio ambiente quando comparado com outros processos de aspersão térmica (SANTOS et al., 2007).

Na Tabela 2 são apresentados dados de propriedades de alguns processos de aspersão térmica. O processo por arco elétrico, objeto deste estudo, apresenta os menores valores para gasto de energia e menor custo relativo.

Tabela 2 – Comparativo entre as propriedades de alguns processos de aspersão térmica.

Processos	Temperatura (°C)	Veloc. de impacto (m/s)	Força adesiva relativa	Teor de óxidos (%)	Custo relativo	Taxa de Aspersão (kg/h)	Energia para fusão (kW/kg)
Chama Convencional	2200 - 2800	30 - 180	3	4 - 6	3	7	11 – 22
Detonação (D-gun)	3900	910	8	0,1	10	1	220
(HVOF) Alta Velocidade	3100	610 - 1060	8	5	5	14	22 – 200
Arco Elétrico	5500	240	6	0,5 - 3	1	16	0,2 - 0,4
Plasma	5500 - 8300	240 - 1220	6 - 9	0,5 - 1	4 - 10	5 - 23	9 – 22

Fonte: adaptado de ASM International, 2004.

1.3.2. Características dos revestimentos obtidos por aspersão térmica

Revestimentos metálicos pulverizados termicamente se formam da sobreposição de partículas que são entrelaçadas mecanicamente e metalurgicamente, a fim de formar um revestimento sólido. No geral, a ligação metalúrgica não se faz muito presente na interface entre o revestimento e o substrato, sendo esta ligação dada principalmente por ancoragem mecânica nas irregularidades da superfície por meio do resfriamento rápido destas partículas ao incidirem sobre o substrato (DORFMAN, 2002).

Na prática da aspersão, um mesmo jato resulta em uma ampla faixa de distribuição de velocidade e temperatura, fazendo com que no impacto com o substrato ou com o próprio revestimento, nem todas as partículas aspergidas estejam completamente fundidas. Pode ocorrer também a oxidação das gotículas durante o transporte das mesmas, formando partículas de elevada dureza. As partículas que estiverem já solidificadas ou oxidadas irão então rebater ou ser aprisionadas, gerando regiões de ligações fracas com o restante do revestimento (LIMA e TREVISAN, 2007).

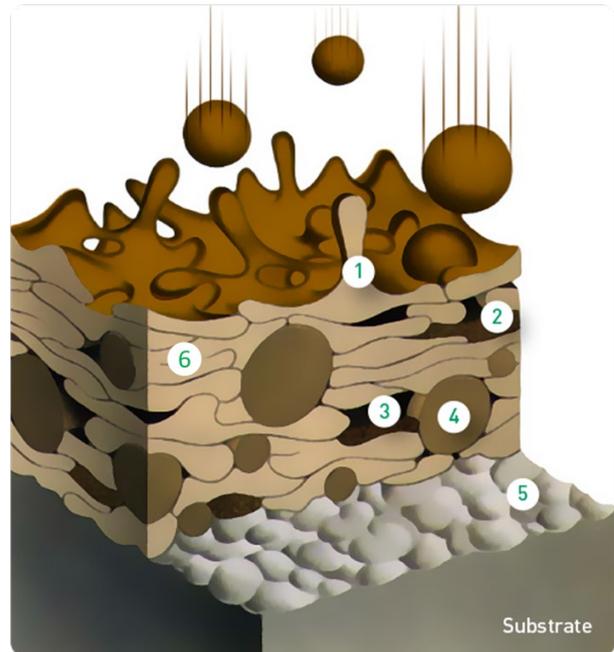
Revestimentos aspergidos possuem uma estrutura típica constituída de sucessivas lamelas entremeadas por inclusões de óxidos, partículas sólidas, trincas e porosidades. Com a presença de redes de óxidos combinada a um endurecimento e têmpera que as partículas sofrem durante o impacto, os materiais pulverizados tendem a ser mais duros e resistentes ao desgaste do que quando fundidos ou forjados do mesmo material. Em todos os revestimentos obtidos por pulverização térmica há presença de porosidade, principalmente por causa de lacunas de ar entre as partículas pulverizadas. A densidade típica dos revestimentos é de 80 a 99 % do volume do material aspergido (DORFMAN, 2002).

Diversos autores em seus estudos realizaram experimentos para estimar o percentual de porosidades em revestimentos aspergidos termicamente, valores típicos entre 1 e 20% são encontrados, quando englobados todos os processos citados (GOMES, 2018; COSTA, 2012; SANTOS, 2008; PAWLOWSKI, 2008; SCHIEFLER, 2004).

De maneira esquemática, a Figura 5 apresenta a estrutura típica de revestimentos produzidos por aspersão térmica, onde são identificados seus principais defeitos. Assim, a aderência entre as lamelas e o substrato, a resistência coesiva entre as lamelas, o tamanho e morfologia dos poros, a presença de trincas e a microestrutura das lamelas irão influenciar diretamente nas propriedades do revestimento (FAUCHAIS et al., 2013).

Figura 5 – Estrutura típica de um revestimento produzido por aspersão térmica.

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.

Um revestimento de qualidade depende de vários fatores que o compõe, desde os materiais utilizados à técnica aplicada. O material de aspersão, parâmetros de energia, ângulo e distância da pistola ao substrato, velocidade do fluxo de ar, tipo de gás, assim como material, rugosidade, limpeza e temperatura do substrato, são variáveis que estão diretamente ligadas com as propriedades dos revestimentos aspergidos e são capazes influenciar a vida útil do mesmo (FAUCHAIS et al., 2013).

1.3.3. Preparação da superfície

Para um resultado satisfatório do revestimento a ser obtido pelo processo de Aspersão Térmica, a superfície do substrato deve ser preparada, sendo imprescindível que ela esteja isenta de impurezas de qualquer natureza, tais como ferrugem, películas de óxidos, umidade, poeira, óleo, graxa, tintas, etc. Além disso, a superfície deve passar por um processo de texturização para obtenção de um perfil de rugosidade adequado, que garanta maior adesão das partículas aspergidas (DORFMAN, 2002).

A limpeza da superfície realizada por jateamento abrasivo é a mais adequada ao processo, principalmente em materiais de grande área a ser revestida, pois nela o choque das partículas em alta velocidade é capaz não só de realizar a eliminação de impurezas como também a adequação da rugosidade da superfície, facilitando o ancoramento do material posteriormente aspergido. O material recomendado para o jateamento neste processo são os que tem por base o óxido de alumínio, devendo estes se apresentarem cortantes, limpos, secos e livre de contaminantes (ALENCAR, 2009).

A forma das partículas do abrasivo também tem influência na aderência, isto é, o impacto de partículas com formas angulares e pontiagudas acarretam o arrancamento do material da superfície do substrato de forma mais eficaz do que as que possuem formato esférico ou arredondado, aumentando a superfície de contato do mesmo com reentrâncias que favorecem a aderência do material depositado, produzindo melhores resultados. O processo dito de texturização necessário à aspersão térmica, é em geral obtido juntamente com a limpeza durante o jateamento abrasivo (VARDELLE, 2012; MARQUES, 2003).

Incrustações provenientes de resíduos do jateamento podem ocorrer. Ângulos de jateamento próximos a 90° promovem valores de rugosidade média (Ra) elevados com menor tempo de ataque, porém ângulos de trabalho próximos à 45° tendem a diminuir a contaminação do substrato com resíduos apesar de tornar o processo mais lento quando se deseja obter o mesmo valor para Ra. O procedimento mais adequado deve ser avaliado de modo isolado de acordo com a disponibilidade de tempo, nível aceitável de incrustações, Ra necessária, etc (LIMA, 2003). Material abrasivo aderido à superfície, poeira ou qualquer partícula em suspensão que possa contaminar o substrato deve ser removido por jato de ar após o jateamento e antes da aspersão propriamente dita (LIMA, 2007).

Graus de preparação de superfície são especificados na norma ISO 8501-1 (2007), e dentre os citados o grau Sa (limpeza por jateamento abrasivo) é o mais comum na utilização para limpeza de superfícies antes de deposição metálica. A limpeza Sa é classificada em:

- Grau Sa1: Quando examinada com a vista desarmada, a superfície deve estar isenta de óleo, gordura, sujeiras visíveis, carepa de laminação, ferrugem, tinta e matérias estranhas de fraca aderência.
- Grau Sa2: Quando examinada, com a vista desarmada, a superfície deve estar isenta de óleo, gordura, sujeiras visíveis e de grande parte da carepa de laminação, ferrugem, tinta e matérias estranhas. Todos os contaminantes residuais devem permanecer firmemente aderentes.
- Grau Sa2½: Quando examinada com a 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 Sa3: Quando examinada com a 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 a técnica de aspensão por arco elétrico, a preparação da superfície pode fazer uso dos graus Sa3 ou Sa2½ (situação intermediária entre Sa2 e Sa3). A rugosidade média pode ser mantida dentro da faixa entre 2,5 e 13µm, que se adequa a maioria dos revestimentos, com preferência para valores entre 6 e 7µm, que promovem uma melhor fixação mecânica no caso de substratos de aço. A limpeza da superfície deve ser mantida até o fim da aspensão. Sendo assim, é necessário que a superfície seja protegida de contaminações provenientes do transporte, armazenamento e manuseio, pois poderá ocorrer recontaminação (PAREDES, 2012; MENEZES, 2007).

Pode ser realizada ainda uma etapa de pré-aquecimento do substrato com o intuito de eliminar umidade e queimar ou volatilizar resíduos que possam ter permanecido presentes na superfície. Além disto, o pré-aquecimento é capaz de promover uma melhora na aderência das partículas aspergidas, pois irá manter o calor envolvido por mais tempo no processo, fazendo com que as partículas fundidas possam penetrar na rugosidade da superfície e resfriar-se lentamente (SIEGMANN, 2013; PAREDES, 2012).

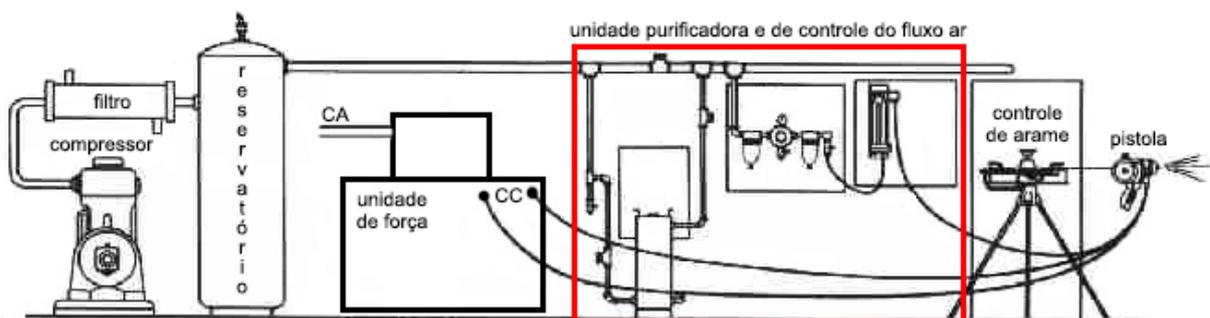
A não observância destes procedimentos pode resultar num revestimento com pouca aderência, que facilitaria o descolamento da camada aspergida e até mesmo a propagação de trincas, podendo deixar o substrato exposto à corrosão, oxidação, desgaste e altas temperaturas (PAREDES, 2012).

1.3.4. Aspersão por Arco Elétrico

Já apresentada anteriormente de maneira sucinta, a aspersão por arco elétrico será mais detalhada neste tópico por ser o processo de interesse utilizado neste estudo.

Esta técnica difere de outras técnicas de aspersão térmica nas quais não há fonte externa de calor, tais como chama de gás ou plasma induzido. O equipamento básico neste processo possibilita a sua aplicação em campo e faz uso de uma fonte de corrente contínua do tipo tensão constante, alimentadores de arame com velocidade constante, tocha de aspersão e um sistema de fornecimento de gás comprimido controlável, além de mangueiras e cabos (Figura 6). Os arames utilizados são geralmente de grande diâmetro, da ordem de 5mm. As características microestruturais do material aspergido, vão depender tanto da concepção do bocal da tocha quanto dos parâmetros impostos no processo. Normalmente, pressão de atomização de ar baixa resulta em revestimentos mais ásperos, enquanto a alta pressão produz uma textura de superfície menos áspera (SANTOS et al., 2007; DORFMAN, 2002).

Figura 6 – Esquema de um sistema de aspersão térmica por arco elétrico.



Fonte: O autor.

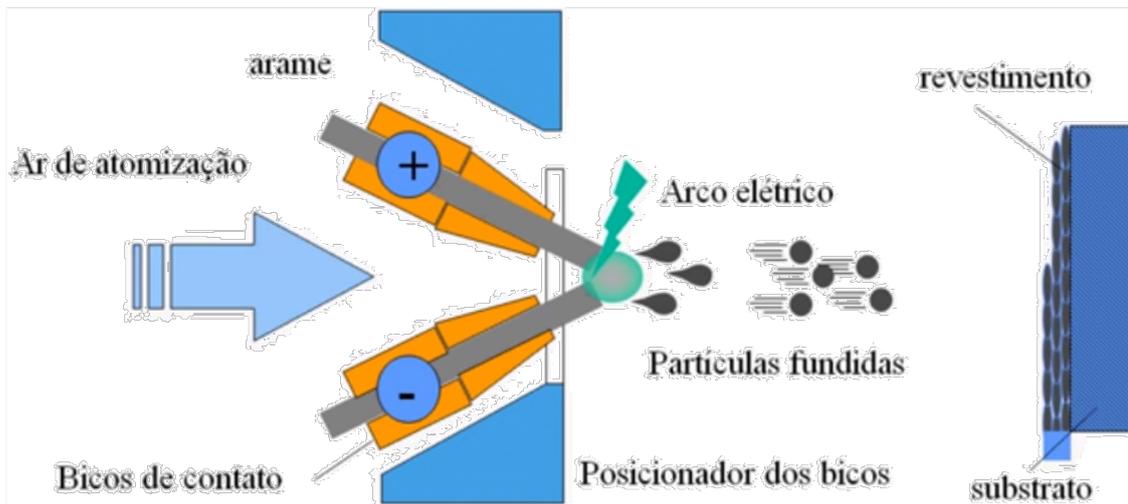
As primeiras partículas aspergidas iniciam o ancoramento do revestimento com a superfície do substrato, devido a dissipação de energia no momento dos impactos. Após o ancoramento as partículas subsequentes formam a estrutura lamelar entre os passes de metalização (ASM, 2013).

O equipamento trabalha com corrente contínua, tensão na faixa de 18 a 40V e permite operação com diversos materiais, tanto puros quanto ligados, sólidos ou tubulares (para arames). A elevação da voltagem promove o aumento da abertura do arco voltaico formado pelos arames assim como o tamanho das partículas. A taxa de alimentação controlada do arame garante uma fusão uniforme e a tensão mantida dentro dos valores mais baixos melhora a estabilidade do arco, buscando a obtenção de camadas mais densas e uniformes, reduzindo os níveis de porosidade (GOMES, 2018; ANTUNES, 2013).

A temperatura do arco pode chegar até 4000°C, consideravelmente maior que o ponto de fusão do material aspergido, provocando algum superaquecimento e volatilização. Devido a alta temperatura e grandes velocidades das partículas, após o impacto com o substrato é produzida uma interação metalúrgica e/ou zonas de difusão que se assemelham a zonas “soldadas”, elevando a resistência adesiva e coesiva do revestimento. Um efeito negativo do alto estado de energia das partículas atomizadas é a possibilidade de ocorrer a decomposição do material aspergido pela oxidação excessiva, e/ou vaporização (LIMA e TREVISAN, 2007; SCHIEFLER, 2004).

A Figura 7 apresenta um esquema simplificado com os componentes da tocha de aspersão térmica por arco elétrico.

Figura 7 – Esquema simplificado do processo de aspersão térmica por arco elétrico.



Fonte: adaptado de CASCADURA INDUSTRIAL, 2020.

A aderência do revestimento neste processo é alta, podendo atingir valores de 3 a 4 vezes à aderência dos processos à chama, considerando a deposição de uma mesma liga sobre um mesmo material de base. As taxas de deposição são também mais altas, devido à corrente, a velocidade do arame e à utilização de dois arames enquanto que a técnica à chama convencional utiliza somente um, tornando assim mais econômico a aplicação de revestimento em grandes superfícies. Contra valores de 1,8 - 9kg/h (combustão com pó) e 5,4kg/h (combustão com arame), a aspersão por arco elétrico pode alcançar valores em torno de 13,5kg/h. Os fatores que controlam a taxa de deposição são a corrente elétrica e a taxa de alimentação do arame necessária para esta corrente, podendo aumentar a velocidade de atomização das partículas, com intuito de produzir uma camada depositada mais compacta e densa, diminuindo assim a porosidade (BRITO, 2010).

O revestimento produzido pela técnica de arco elétrico é caracterizado por apresentar uma estrutura lamelar composta por “panquecas” de tamanhos variados, mais espessas e com maior quantidade de óxidos quando comparada com outras técnicas. Partículas que por ventura venham a ser ressolidificadas antes mesmo do impacto com o substrato também farão parte da microestrutura do depósito. Esta estrutura pode ser melhorada com o uso de arames de menores diâmetros e taxas de alimentação menores, o uso de gases inertes, redução da distância de aspersão e/ou redução da voltagem do arco para minimizar o superaquecimento das gotas, pode ajudar na redução da oxidação (ASM, 2013).

Uma vertente da técnica de aspersão térmica por arco elétrico conhecida como *combustion-arc*, introduz uma câmara de combustão a gás interna à pistola e anterior ao arco elétrico, com o intuito de elevar a temperatura e pressão do processo gerando partículas de menor diâmetro e maiores velocidades. Consequentemente, é obtida uma melhora na estrutura do revestimento, com níveis de porosidade e rugosidade inferiores a técnica convencional (MENEZES, 2007).

Características gerais de parâmetros operação comumente utilizados e resultados normalmente obtidos, são apresentadas a seguir (PAWLOWSKI, 2008):

- Voltagem: 18 - 40V;
- Potência elétrica: 5 a 10kW;
- Pressão do gás de atomização: 0,2 - 0,7 MPa;
- Vazão de gás atomizado: 1 – 80 m³/h;
- Distância de aspersão: 50 – 170 mm;
- Ângulo de aspersão: melhores resultados a 90°;
- Diâmetros típicos dos arames: 2 – 5 mm;
- Taxa de deposição: 3 – 18 kg/h;
- Temperatura do arco: 5800 °C a 280 A de corrente;
- Espessuras típicas depositadas: 100 - 1500µm;
- Porosidade: 2 – 10 %;
- Aderência da camada: 10 – 30 MPa (Zn e Al), 70 MPa (ligas Ni-Al).

1.3.4.1. Adesão e coesão

A resistência do revestimento ao substrato é uma propriedade importante dos revestimentos depositados que está diretamente ligado com a qualidade deste e depende em grande parte do tratamento prévio de superfície realizado e das condições de operação (ANTUNES, 2013). A resistência é medida como a força necessária para separar o revestimento do substrato e se dá através da aderência entre a camada aspergida e o substrato, bem como a coesão entre as partículas depositadas na sequência. Também pode ser influenciada pelo tamanho e morfologia dos poros, presença de trincas e da microestrutura das lamelas (PADILHA, 2007; CORTÉS, 1998).

O grau de adesão e coesão sofre influência também de fatores como o material do revestimento (onde as propriedades químicas e físicas variam conforme o tipo de material), a superfície a ser revestida, a forma do substrato, a velocidade no impacto das partículas e reações químicas e físicas que ocorrem durante a formação da camada de revestimento (MARQUES, 2003). Por diversos fatores, as lamelas não fazem um contato perfeito em toda sua superfície. Existe entre elas camadas de óxido, impurezas e vazios (poros e trincas). A forma com que o particulado aspergido atinge o substrato já interfere na presença de maior ou menor área de contato entre lamelas (MENEZES, 2007).

Trincas e descolamento do revestimento do substrato são os dois principais tipos de falhas de revestimento. Por este motivo a avaliação da integridade estrutural dos revestimentos é importante para garantir a segurança e confiabilidade de peças revestidas. Entre os testes mais usuais existe o *Pull-off-test*, que consiste na aplicação de uma força de tração crescente e perpendicular à superfície revestida até que ocorra falha; o teste de dobramento, que consiste em submeter um corpo de prova a uma deformação plástica por flexão para posterior avaliação da aparência da superfície, dentre outros (BALIC, 2009; SCHIEFLER, 2004).

1.3.4.2. Vantagens e desvantagens da aspersão térmica por arco elétrico

O processo por arco elétrico em comparação a outros processos de aspersão térmica se destaca por possuir maior taxa de deposição, operação fácil tanto manual quanto automatizada, baixo custo relativo de consumíveis para deposição e baixo custo geral, além de bons níveis de aderência com maior coesão interlamelar quando comparados com processos à combustão de baixa velocidade (GOMES, 2018). Há possibilidade de aplicação mesmo em temperaturas próximas de 0°C, apresenta boa adesão para aplicação de selantes ou sistemas de pintura subsequentes, consistindo num processo de fácil e rápida manutenção, e os equipamentos necessários são relativamente pequenos, o que permite sua aplicação em campo (ANTUNES, 2013).

Algumas desvantagens do processo a arco ficam por conta dos revestimentos que têm tipicamente altos níveis de porosidade, óxidos e partículas não fundidas, que podem influenciar diretamente na resistência mecânica e química do revestimento. Os revestimentos apresentam aspecto mais rugoso do que em outros processos de aspersão, mas que pode ser melhorado através de modificações no controle dos parâmetros. Os tipos de materiais que podem ser aplicados pelo processo a arco estão limitados a arames sólidos ou tubulares que sejam condutores (GOMES, 2018).

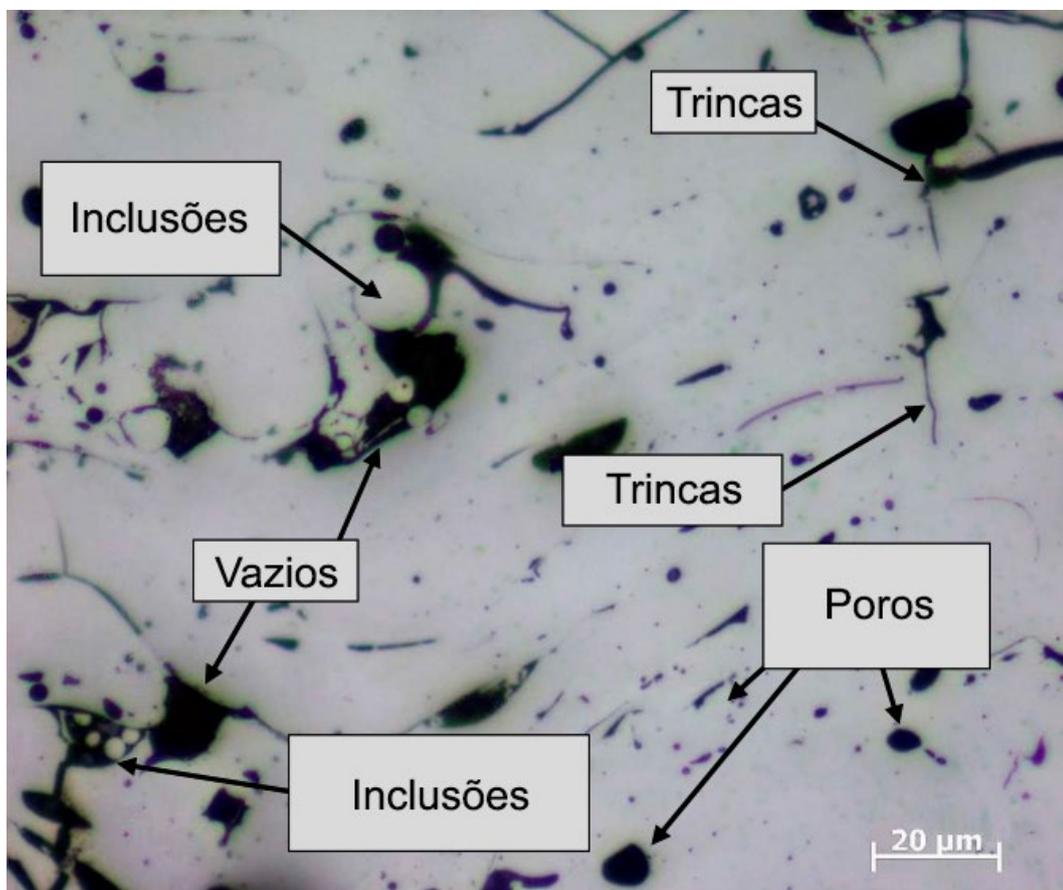
1.4. Defeitos em revestimentos metálicos

É inerente ao processo de aspersão térmica uma série de heterogeneidades. As discontinuidades na microestrutura (poros, óxidos e trincas) dos revestimentos obtidos por aspersão térmica são comuns e sua quantidade e distribuição podem limitar de maneira considerável a vida útil e o desempenho destes em serviço. A presença de poros e fissuras no revestimento podem gerar uma permeabilidade com efeitos deletérios para o substrato, como perda de aderência na interface substrato-revestimento, falha na proteção contra corrosão e diminuição na condutibilidade

térmica do revestimento (SCHIEFLER, 2004). A presença de redes de óxidos por sua vez pode reduzir a adesão entre lamelas e elevar substancialmente a dureza do revestimento, tornando-o frágil e quebradiço (ASM, 2013).

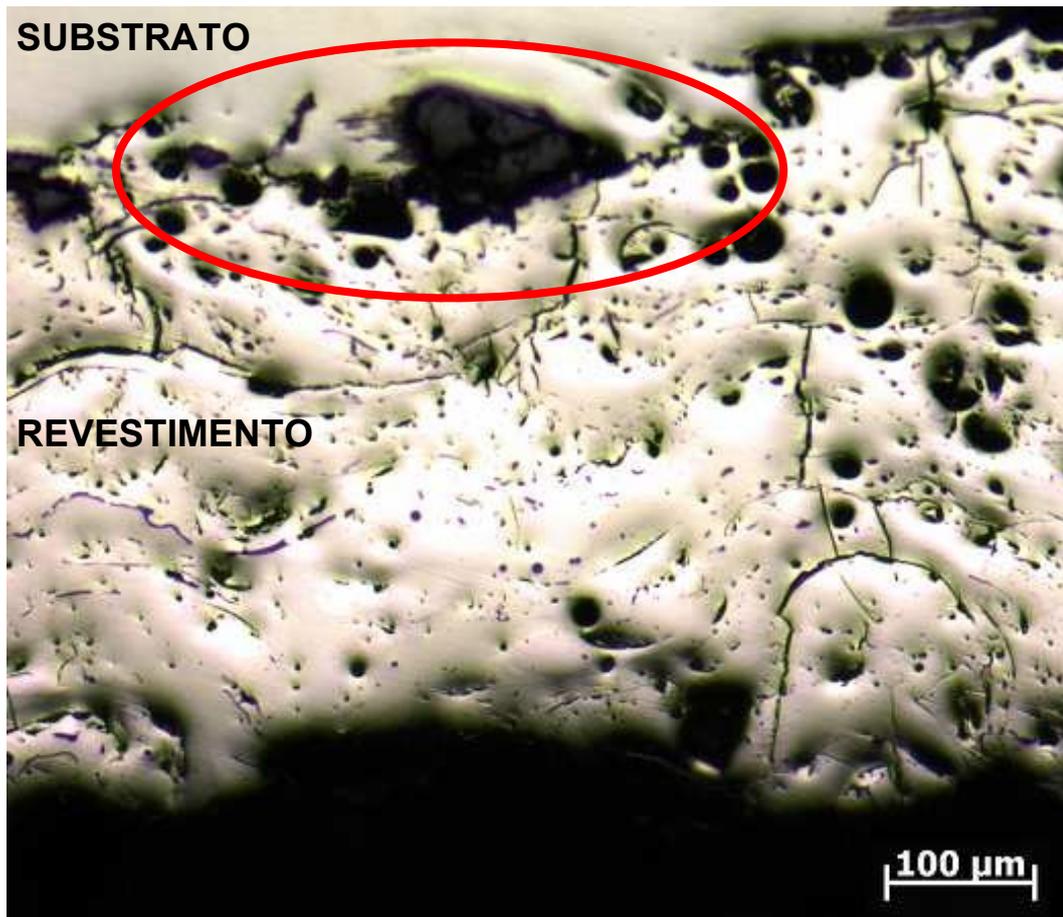
Gomes (2018) apresentou o aspecto micrográfico obtido por microscopia ótica (MO) da seção transversal de um dos revestimentos que também é objeto alvo deste trabalho. Os revestimentos metálicos obtidos por aspersão térmica por arco elétrico, possuem comumente a presença poros, trincas e inclusões de óxidos e partículas não fundidas (Figura 8). Observou-se também regiões com falta de contato entre o substrato e o revestimento, além de alguma contaminação com a alumina utilizada durante a preparação do substrato para receber o revestimento no jateamento abrasivo (Figura 9).

Figura 8 – Aspecto micrográfico do revestimento e principais defeitos. MO, 500x.



Fonte: GOMES, 2018.

Figura 9 – Revestimento aspergido por processo de arco elétrico. No detalhe, exemplo de região com falta de interação na interface do substrato com o revestimento. MO, 100x.



Fonte: GOMES, 2018.

Os controles dos parâmetros de processos de revestimento por aspersão térmica buscam mitigar e minimizar a presença destes defeitos (ASM, 2013).

Alguns percentuais de porosidade nos revestimentos metálicos são parte da característica dos materiais aspergidos pelo processo de arco elétrico, e é recomendado que esta porosidade seja tão baixa quanto possível devido ao efeito prejudicial na coesão do revestimento. Além disso, quando estas regiões vazias se formam de maneira interconectada, a presença de caminhos diretos que vão desde a atmosfera ambiente até o substrato pode se tornar sítios preferenciais para processos de corrosão (MOSKAL et al., 2016).

De maneira a minimizar os efeitos provocados por estes defeitos, a aplicação de selantes ou tintas protetoras sobre a superfície revestida ao término da aspersão térmica pode ser realizada com o intuito de impregnação ou vedação dos poros

abertos. A vedação dos poros reduz a área exposta minimizando a corrosão e penetração de fluidos e particulados (MENEZES, 2007).

A taxa de alimentação afeta estruturalmente o revestimento assim como a eficiência na deposição deste. Tendo o material não sido aquecido adequadamente por conta de uma taxa de alimentação elevada em relação ao diâmetro do arame, a eficiência na deposição fica comprometida e o revestimento conterà partículas não fundidas retidas. Já taxas de alimentação muito baixas podem causar volatilização do consumível, ocasionando deterioração do revestimento e aumento de custos. O equilíbrio entre a taxa de alimentação e o diâmetro do consumível minimiza os defeitos neste caso (MARQUES, 2003).

A pressão do ar de atomização, quando baixa, gera revestimentos mais ásperos, enquanto que a alta produz uma superfície menos rugosa e com lamelas mais finas e homogêneas. Os óxidos que se formam durante o processo podem ser reduzidos através do aumento das taxas de alimentação, redução da distância ao substrato, e da utilização de gases inertes para a atomização ao invés de ar comprimido (DORFMAN, 2002).

1.4.1. Poros

Devido a sua estrutura formada pela superposição de sucessivas partículas achatadas na forma de lamelas, os revestimentos obtidos por aspersão térmica podem apresentar alto nível de porosidade quando comparados com os obtidos por outras técnicas. Apresentam tanto cavidades isoladas quanto interconectadas, essas últimas são capazes de permitir a penetração de líquidos e gases até o substrato constituindo problemas graves que podem acarretar em processos de corrosão e aceleração da degradação do revestimento. Esta porosidade que expõe o substrato é conhecida como permeabilidade (ZHANG, 2019; SCHIEFLER, 2004).

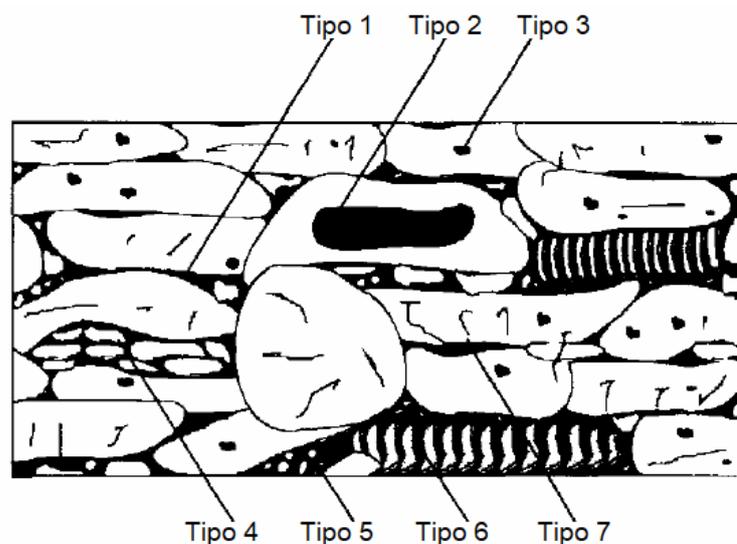
Tal defeito é função do método utilizado, porém, sempre podem ser reduzidos à partir do controle das condições de operação. Revestimentos obtidos a partir da utilização de pós metálicos normalmente apresentam mais poros devido ao grande

número de partículas sólidas que são incorporadas, e isto ocorre quando não há fusão do consumível na pistola ou quando há solidificação durante o trajeto entre o bico da pistola e a superfície do substrato (MENEZES, 2007; SCHIEFLER, 2004).

Como um dos efeitos da porosidade existe a diferenciação das propriedades entre o material como aspergido e em sua forma maciça, o que pode afetar a condutividade térmica e elétrica, assim como propriedades mecânicas, e pela redução de área sólida homogênea da seção transversal do revestimento, fica comprometido também a adesão ao substrato e a coesão do revestimento (NOVICKI, 2008).

A determinação da quantidade de poros nas camadas produzidas por aspersão térmica é um indicador da velocidade do processo de degradação do revestimento. Vreijling (1998) classificou sete tipos de porosidades dos revestimentos produzidos por aspersão térmica, de acordo com seu mecanismo de formação, conforme a Figura 10. Esta classificação é comumente adotada desde então.

Figura 10 – Tipos de porosidade em um revestimento aspergido termicamente.



Fonte: VREIJLING, 1998.

1. Poro interlamelar. Causado pelo empilhamento de partículas individuais. O número e tamanho desses poros depende diretamente do tamanho das partículas e da distribuição do material pulverizado;

2. Poros formados por bolsas de gás presas. Causados pela turbulência no fluxo de gás;
3. Poros formados por bolhas de gás. Causados pela dissolução do gás no metal fundido e subsequentemente evaporação na solidificação do metal;
4. Poros causados pela desintegração de partículas sólidas no momento do impacto;
5. Poros causados pela condensação de partículas parcialmente evaporadas. Geralmente contém resíduos em pó;
6. Poros causados pela formação de dendritos na solidificação das partículas, resultantes da contração do material;
7. Microfissuras, de origens diversas.

A porosidade é inerente a maioria dos processos ditos convencionais de aspersão térmica e mesmo não havendo consenso com relação aos mecanismos de formação de poros, há unanimidade de que a porosidade precisa ser controlada por seleção de parâmetros de aspersão apropriados. Como o ajuste da temperatura e velocidade das partículas durante o processo, que está diretamente relacionado ao mecanismo de deformação da lamela no impacto com o substrato ou com outras lamelas, e deste modo, com formação de porosidades. Porém, quando se trata das propriedades dos revestimentos, é importante salientar que os poros finos entre lamelas são característicos da estrutura dos revestimentos aspergidos e não podem ser completamente eliminados (PINHEIRO, 2018; LIMA e TREVISAN, 2007).

Dentre as mais comuns fontes de porosidade estão o ângulo de aspersão, onde a porosidade do revestimento diminui quando o ângulo se aproxima de 90° (ângulo ótimo), sendo 45° o ângulo de impacto mínimo aceitável, pois a partir deste valor propriedades como força de ligação e coesão do revestimento ficarão comprometidas. E partículas solidificadas, não fundidas ou óxidos, uma vez que as partículas no estado líquido escoam facilmente e fecham a maior parte dos vazios, por outro lado as partículas sólidas aderem superficialmente na rugosidade do depósito, dificultando o contato entre as partículas posteriores e acarretando assim em vazios no revestimento (ASM, 2013).

Conforme já dito, revestimentos aspergidos quando apresentam fissuras e poros em demasia, tendem a sofrer aceleração da degradação com o tempo principalmente pela penetração no revestimento por fluidos corrosivos, que atacam o material do substrato menos resistente à corrosão. O aumento do produto da corrosão na interface do metal induzirá tensões no revestimento que, eventualmente, levarão à falha por propagação de fissuras ou descolamento do revestimento (EPRI, 2007).

No geral, a porosidade causa efeitos deletérios nos materiais revestidos, como perda de aderência e queda na resistência à corrosão, entretanto existem aplicações onde a ocorrência de poros não é prejudicial, podendo ser até mesmo desejada. É o caso de revestimentos em barreiras térmicas, onde a porosidade na ordem de 8 a 15% aumenta sua capacidade isolante e a resistência a ciclos térmicos. Pode-se citar também a fabricação de implantes cirúrgicos, onde um grau de 4% de poros permite o crescimento do osso por entre o revestimento, melhorando o processo de cicatrização (MONTANI, 2016).

A quantificação e controle da porosidade pode ser feita através de técnicas como porosimetria por mercúrio, pictometria, voltametria anódica, análise e processamento digital de imagens, difração de raios-X, transmissão de raios gama e método de Arquimedes (MONTANI, 2016).

Os revestimentos obtidos por AT possuem uma variação média do índice de porosidade entre 5 e 15% devido aos parâmetros utilizados em cada processo. Normalmente, nos processos de AT por arco elétrico, obtêm-se valores aceitáveis de porosidade com uma taxa de deposição do fluxo de *spray* constante e elevada, podendo ser reduzida com a aplicação de selantes sobre a superfície revestida ao término da aspensão para a impregnação e vedação dos poros. Conforme já dito, a vedação dos poros reduz a área exposta minimizando a corrosão (PAREDES, 2012).

1.4.2. Oxidação

A oxidação das partículas aspergidas pode ocorrer pela interação com o ambiente e/ou ativação térmica desde a pistola de aspersão no momento da fusão do consumível, no contato com o gás de pulverização quando este é reativo, no contato com ar ambiente devido a turbulência dos gases de aspersão, até a superfície do revestimento durante o aquecimento ocasionado pela deposição, formando em todos os casos, filmes de óxidos. No impacto com o substrato ou com camadas já formadas de revestimento, as partículas se espalham e a superfície do filme de óxido rompe tornando-se parte do depósito como gotículas solidificadas entre camadas do revestimento (FREIRE, 2002).

Nos revestimentos, a presença / inclusão destes óxidos pode ser observada na seção transversal, através de técnicas de caracterização variadas, Em geral, o aspecto obtido tanto por microscopia óptica quanto por microscopia de varredura, são de regiões mais escuras / ou mais claras que o *background* da matriz, com geometrias alongadas ou aglomerados esféricos com tonalidades que diferem do restante do depósito (ASM, 2013)

Conforme mencionado, se as inclusões de óxidos estiverem com percentual elevado, irão aumentar a dureza do revestimento e isto pode torná-los quebradiços, além de dificultar a coesão entre as camadas de depósito, fazendo com que fiquem suscetíveis ao deslocamento (KROMER et al., 2016). Sendo assim, inclusões de óxidos são normalmente consideradas prejudiciais às propriedades dos revestimentos, e quanto menor seu percentual no revestimento, melhor. Porém, em algumas aplicações específicas, inclusões de óxidos são desejadas, pois podem aumentar a resistência ao desgaste e diminuir a condutividade térmica (ASM, 2013; FREIRE, 2002).

A remoção de ambiente reativo através do uso de gases inertes, redução da temperatura média das partículas pelo ajuste dos parâmetros de energia e redução da temperatura na superfície substrato / revestimento através do uso de jatos de ar ou aumentando a velocidade de aspersão, são alguns procedimentos que podem minimizar as inclusões de óxidos (ASM, 2013).

1.4.3. Partículas não fundidas

A fusão das partículas aspergidas pode não ocorrer de maneira ideal, resultando na formação de uma estrutura sólida esferoidizada que fica aprisionada ao revestimento. Isso acontece devido a variações de velocidade, temperatura, taxa de resfriamento, posição do operador, entre outros fatores. Este tipo de estrutura formada fragiliza o revestimento, pois a estrutura esferoidizada é mais propícia à propagação de trincas e reduz a área de contato entre as lamelas do depósito (PAREDES, 2012).

1.4.4. Trincas

As trincas nos revestimentos aspergidos são em sua maioria vazios ou poros com fator de forma alongados e direção de propagação preferencial nas extremidades. Se formam entre lamelas devido ao não escoamento perfeito, por contração do material após esfriamento e também em condições semelhantes à formação de poros, já citadas anteriormente. Em alguns estudos a presença destes vazios se mostrou em certo grau, benéfica, pois agiam como inibidores ao crescimento e propagação de trincas maiores (LIMA E TREVISAN, 2002).

1.5. Técnicas de ensaio eletroquímico

A determinação da resistência a corrosão de materiais condutores pode ser obtida a partir de técnicas eletroquímicas, assim como uma estimativa do percentual de porosidade em revestimentos, através do estudo e determinação do potencial a circuito aberto, curvas de polarização, e espectroscopia de impedância eletroquímica (MENEZES, 2007; WALSH et al., 2008). Estas são algumas das técnicas existentes, e que a seguir serão comentadas.

1.5.1. Medidas de potencial a circuito aberto

As medidas de potencial a circuito aberto são realizadas em função do tempo de imersão de um material sob avaliação em um meio eletrolítico. Quando um material condutor é imerso em uma dada solução eletrolítica, a dupla camada elétrica, formada pela interação entre a superfície do material e o eletrólito, comporta-se como um capacitor de placas paralelas. Em um certo momento, o sistema entra em regime estacionário e, nessa condição, o potencial de circuito aberto é mensurado. De forma geral, o aumento do potencial com o tempo indicará a tendência oxidante do meio frente ao material com o qual está em contato, havendo a possibilidade de formação de filmes protetores (óxidos do metal ou filmes de inibidores). Já quando o potencial diminui é porque o a interação do meio com o material apresenta características indicativas de dissolução ativa ou formação de filme catódico. Para melhor caracterização do estado de superfície, as medidas de potencial devem ser acompanhadas de outras técnicas eletroquímicas (MENEZES, 2007).

O potencial de corrosão em circuito aberto de recobrimentos porosos em uma superfície metálica varia entre o potencial do revestimento e o substrato. Essas medidas podem ser usadas para avaliar se o substrato está totalmente isolado (revestimento sem poros) e, portanto, com maior resistência à corrosão em um determinado eletrólito (WALSH et al., 2008).

Em seu trabalho avaliando o potencial de corrosão em painéis de cobre revestidos com ouro para diferentes espessuras (Tabela 3), Walsh et al. (2008) verificaram que o potencial de circuito aberto de cada amostra aumentou com a espessura do revestimento de ouro. O depósito mais espesso, de 190 nm, tem um valor de potencial semelhante ao da folha de ouro e mostrou o menor perfil de oxidação, sendo considerado essencialmente isento de poros, enquanto a amostra de cobre não revestida era considerada 100% porosa. Os valores dos potenciais de corrosão entre esses limites podem ser correlacionados com o grau de porosidade do revestimento.

Tabela 3 – Valores de potencial de corrosão, para cobre sem revestimento e várias espessuras de depósito de ouro por imersão em 0,1 mol/L de NH_4BF_4 a 295K.

Material	Potencial de corrosão
Folha de ouro	- 0,120
Revestimento de Ouro, 190nm	- 0,120
Revestimento de Ouro, 100nm	- 0,128
Revestimento de Ouro, 75nm	- 0,148
Cobre sem revestimento	- 0,250

Fonte: adaptado de Walsh et al., 2008.

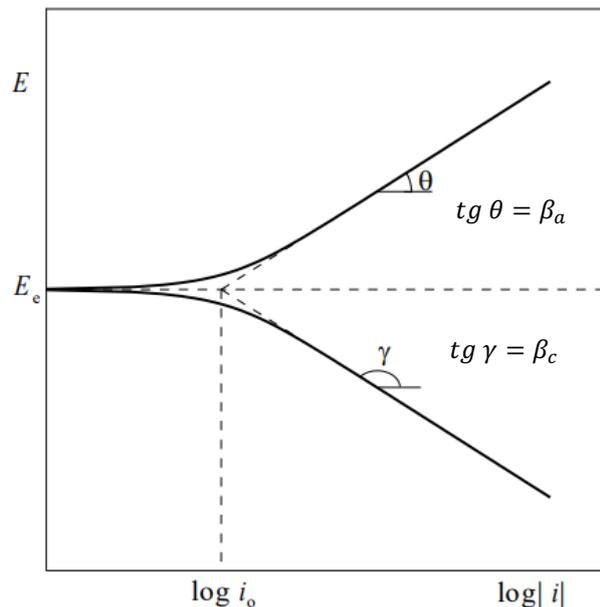
1.5.2. Técnicas de polarização

O estudo eletroquímico da interface metal/solução pode ser feito através de variações da relação corrente-potencial fora das condições de equilíbrio, empregando uma técnica denominada polarização. A polarização potencioestática ocorre quando se impõe um potencial diferente do potencial de corrosão (ou de equilíbrio) ao sistema, tendo como resposta a corrente. Por outro lado, a polarização galvanostática se dá quando a corrente aplicada difere da condição de equilíbrio ($i \neq 0$). Assim, as curvas de polarização são então geradas, como o registro da corrente (ou potencial), resultante de variações do (a) potencial (ou corrente) aplicado (a) em um dado material. O comportamento eletroquímico do metal polarizado permite simular condições semelhantes àsquelas em que o metal se encontra no ambiente, quando o distanciamento do seu potencial de corrosão leva a alterações importantes em sua superfície (SILVA, 2015; MENEZES, 2007; WOLYNEC, 2003).

A partir da variação do potencial aplicado, o valor da sobretensão descreve o comportamento do metal. Para valores de sobretensão positivos, a corrente que passa pela interface metal/eletrólito é positiva (corrente anódica) e o metal sofrerá corrosão através de uma reação de oxidação. Caso a sobretensão apresente valores negativos, será estabelecida uma corrente negativa (corrente catódica), levando a uma reação de redução na superfície do metal, que dependerá da composição do meio eletrolítico em que este for imerso (SILVA, 2015).

Esta é uma ferramenta utilizada para a análise de potenciais de proteção e estudo de películas depositadas nas superfícies de diversos tipos de metais. A Figura 11 mostra uma representação típica das curvas de polarização anódica e catódica e as respectivas retas de Tafel.

Figura 11 – Curvas de polarização.



Legenda: E - potencial de eletrodo; E_e – potencial de equilíbrio; θ - inclinação da reta anódica; γ - inclinação da reta catódica; i - densidade de corrente; β_a e β_c - constantes de Tafel anódica e catódica, respectivamente.

Fonte: adaptado de WOLYNEC, 2003.

1.5.3. Polarização linear

A técnica de resistência à polarização linear é muito utilizada para a determinação da taxa de corrosão, nela não é necessário aplicar potenciais muito afastados do potencial de corrosão, sendo utilizados valores de $|\Delta E|$ de até 50mV ou menos. Stern & Geary (1957) estabeleceram bases teóricas simples para este método através da relação:

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2,3(b_a + b_c)} * \frac{1}{\left(\frac{\partial E}{\partial i}\right)_{i=0}} \quad (1)$$

Stern (1958) propôs que a determinação da resistência à polarização poderia ser feita com uma única medida de $(\Delta E/\Delta i)$, desde que ΔE fosse suficientemente pequeno (não maior que 10 mV), visto que próximo da origem à curva $\Delta E = f(\Delta i)$ é aproximadamente linear, sendo feita a aproximação (Equação 2):

$$R_p = \left(\frac{\partial E}{\partial i} \right)_{i=0} \cong \frac{\Delta E}{\Delta i} \quad (2)$$

Deste modo, a equação de Stern-Geary pode ser reescrita como:

$$i_{corr} = \frac{\beta_a |\beta_c|}{2,303(\beta_a + |\beta_c|)} * \frac{1}{R_p} \quad (3)$$

Onde,

$$B = \frac{\beta_a |\beta_c|}{2,303(\beta_a + |\beta_c|)} \quad (4)$$

E a taxa de corrosão, i_{corr} , pode finalmente ser descrita como:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (5)$$

A taxa de corrosão determinada a partir das curvas de polarização é, normalmente, expressa em A/cm^2 ou suas subunidades. No entanto, em alguns casos ela pode ser convertida e expressa em outras unidades, como mm/ano ou mdd ($mg/dm^2 \cdot dia$). Para tal, faz-se o uso da lei de Faraday e alguns dados do metal (MENEZES, 2007; WOLYNEC, 2003).

$$\frac{\Delta W}{\Delta t} = e * i_{corr} \quad (6)$$

Sendo,

$$e = \frac{M}{nF} \quad (7)$$

Onde, ΔW (variação de massa do metal); Δt (tempo); e (equivalente eletroquímico); M (massa atômica); n (número de valência); e F (constante de Faraday).

Lins et al. (2006) em seu trabalho, aplicaram dados obtidos através de ensaios de polarização linear no uso da relação a seguir para avaliação da porosidade em um substrato de aço revestido por eletrogalvanização.

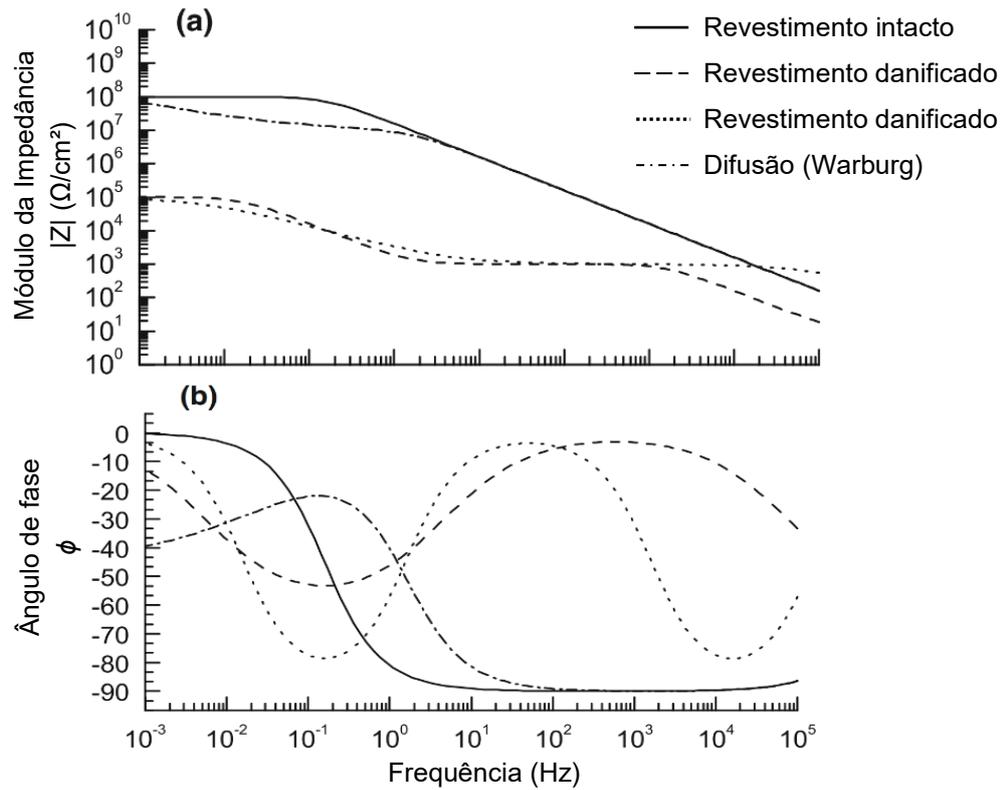
$$P = \frac{R_{ps}}{R_p} * 10^{-(\Delta E_{corr}/\beta_a)} \quad (8)$$

Onde, onde P é a porosidade do revestimento, R_{ps} a resistência à polarização do substrato, R_p a resistência à polarização do substrato revestido, ΔE_{corr} é a diferença de potencial entre o substrato e o substrato revestido e b_a é o coeficiente anódico de Tafel do substrato.

1.5.4. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

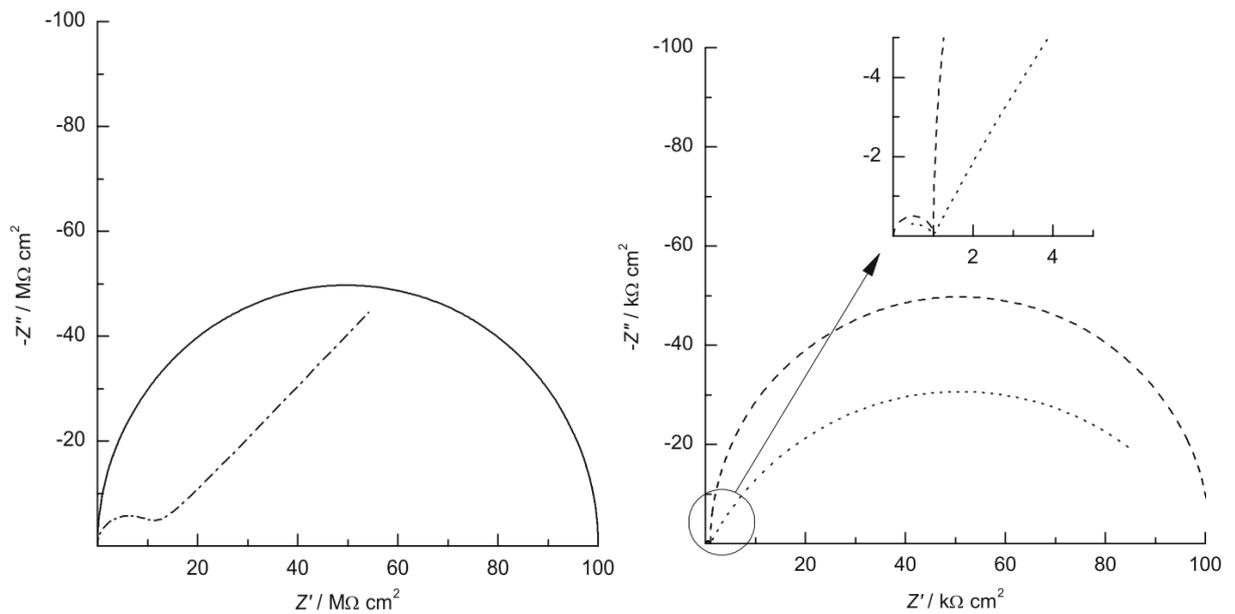
Os dados do ensaio de impedância eletroquímica de metais revestidos podem ser representados usando gráficos de Bode, que exibem o logaritmo da impedância em módulo e o ângulo de fase, versus o logaritmo da frequência (Figura 12). Esse gráfico tem a vantagem de poder representar grandes variações nos valores de Z . Também podem ser apresentados utilizando gráficos de Nyquist (Figura 13), que representam outras características, como efeitos de difusão (CANO et al., 2009).

Figura 12 – Gráfico típico de Bode.



Fonte: adaptado de CANO et al., 2009.

Figura 13 – Gráficos típicos de Nyquist correspondente aos mesmos dados da Figura 12.



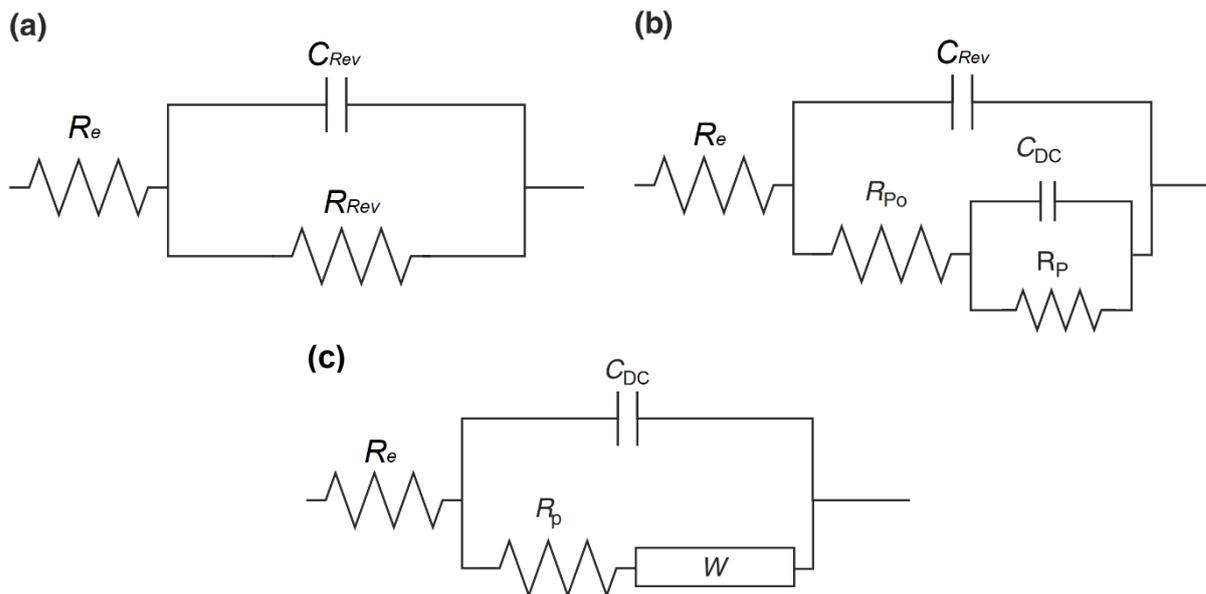
Fonte: adaptado de CANO et al., 2009.

A Figura 12 mostra resultados típicos de Bode correspondentes a um revestimento bom, liso e intacto, dois correspondentes a um revestimento

danificado, em que o eletrólito atinge a interface de metal e um gráfico correspondente a um revestimento onde os efeitos difusores desempenham um papel significativo. A Figura 13 mostra os mesmos dados, representados nos diagramas de Nyquist (CANO et al., 2009).

Para a interpretação dos resultados do ensaio, geralmente são utilizados circuitos elétricos equivalentes, como aqueles exemplificados na Figura 14. Tais circuitos são usados para reproduzir analogamente as propriedades elétricas do sistema. Os diferentes elementos do circuito elétrico equivalente são atribuídos a diferentes elementos físicos do sistema em estudo, mas não há correspondência individual entre os dados do ensaio e o circuito equivalente, e circuitos diferentes podem ser empregados para modelar os mesmos resultados. No entanto, circuitos elétricos equivalentes provaram ser úteis para estudar o comportamento dos revestimentos e a evolução de diferentes propriedades envolvidas no processo de corrosão (CANO et al., 2009).

Figura 14 – Circuitos elétricos equivalentes usados para modelar os dados das Figuras 12 e 13.



Fonte: adaptado de CANO et al., 2009.

O revestimento intacto é geralmente modelado usando o circuito equivalente mostrado na Figura 14a, que é composto por um capacitor C_{Rev} (representando a capacitância do revestimento), em paralelo com o R_{Rev} (correspondente à resistência do revestimento), e em série com R_e (correspondente à resistência do eletrólito).

Quando o revestimento é danificado ou é poroso e o eletrólito pode atingir a superfície do metal, o circuito elétrico equivalente comumente usado para modelar seu comportamento é aquele mostrado na Figura 14b, onde C_{Rev} e R_e possuem o mesmo significado, sendo que R_{Po} modela os caminhos de resistência através do revestimento (poros), C_{DC} modela a capacitância de dupla camada e R_P modela a resistência de polarização do processo de corrosão na interface metal-eletrólito.

A impedância de Warburg é um elemento que modela a impedância associada aos processos de difusão (transferência de massa) e é comumente usada quando a difusão de espécies através dos poros do revestimento ou produtos de corrosão, controlam a taxa de corrosão, produzindo uma reta de 45° na região de baixa frequência do gráfico de Nyquist (Figura 13, em destaque). Um modelo de circuito difusivo típico é mostrado na Figura 14c (CANO et al., 2009).

Os circuitos mostrados são modelos simplificados que, em muitos casos, podem ajudar a explicar os resultados experimentais. Porém, em outros casos os diagramas de impedância são mais complexos e outros circuitos elétricos equivalentes mais sofisticados devem ser propostos, mantendo o compromisso de representar fisicamente os resultados eletroquímicos (CANO et al., 2009).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Substratos

Os revestimentos foram aplicados sobre chapa de aço carbono com 8 mm de espessura, fornecida pela ArcelorMittal, e em tubo de aço carbono com composição química semelhante à da chapa, com diâmetro nominal externo de 2 polegadas e espessura de 6 mm, fornecido pelo Centro de Pesquisa de Energia Elétrica (CEPEL). A composição química da chapa é apresentada na Tabela 4.

Tabela 4 – Composição química da chapa de aço utilizada.

Elemento	C	Mn	P	S	Cr	Si	Mo	Ni	Fe
% em peso	0,173	1,1	0,015	0,007	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	Balanço

Fonte – ArcelorMittal.

Os substratos foram previamente preparados por jateamento abrasivo grau Sa2½ (ISO 8501-1, 2007), usando alumina angular G16/20 mesh (1,19/0,84 mm) para limpeza superficial e obtenção de um padrão de rugosidade que favorecesse a aderência do material aspergido.

2.2. Revestimento

A aspersão térmica dos revestimentos de ligas metálicas foi realizada pela empresa VGK Engenharia, localizada no Rio de Janeiro, através da técnica de arco elétrico, utilizando um equipamento da *Praxair Surface Technologies*, modelo TAFE 8835, operado manualmente.

Os parâmetros utilizados para produção de todas as amostras são apresentados na Tabela 5 e foram determinados pela empresa parceira. Esta empresa realizou o processo de aspersão tendo por base a experiência técnica da

mesma com o processo. A combinação de parâmetros utilizada para a obtenção dos revestimentos foi descrita pelo engenheiro responsável como sendo aquela que geraria um tamanho de partícula considerado “ótimo”, pois partículas grandes promovem a formação de poros e partículas muito finas favorecem a oxidação (KROMER et al., 2016). O gás atomizante utilizado no processo foi ar comprimido. Para revestir externamente o tubo, este foi fixado em torno e permaneceu girando com velocidade controlada, enquanto o operador manuseava a pistola de aspersão.

Tabela 5 – Parâmetros utilizados para a produção dos revestimentos de ligas metálicas por aspersão.

Tensão (V)	30
Corrente (A)	100
Pressão do ar atomizante (psi)	70
Distância de projeção (mm)	100
Ângulo de projeção	90°
Taxa de deposição (kg/h)	5

Fonte – VGK Engenharia.

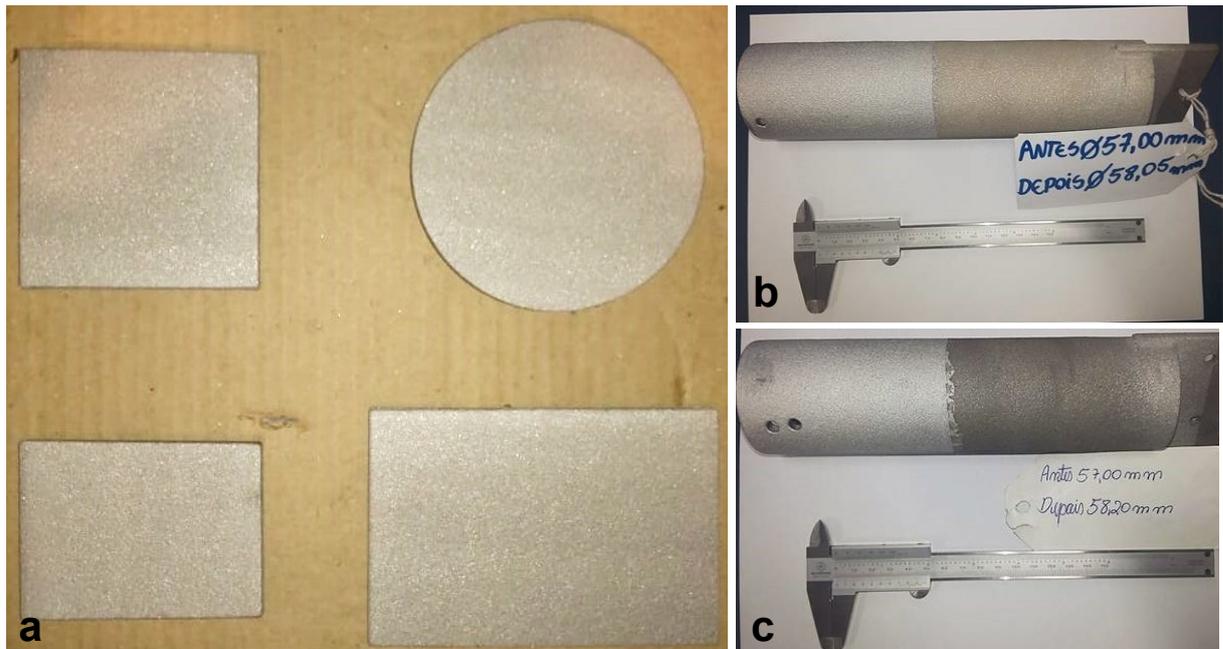
Foram utilizadas duas ligas metálicas distintas (Tabela 6) para confecção de dois diferentes revestimentos, com o objetivo de produzir uma camada de deposição com espessura média de 500 μm . Ao longo deste trabalho as amostras serão denominadas como Chapa Liga A (CA), Chapa Liga B (CB), Tubo Liga A (TA) e Tubo Liga B (TB). As chapas e os tubos revestidos podem ser observados na Figura 15.

Tabela 6 – Composição química dos consumíveis metálicos utilizados no processo de aspersão.

Elemento (% em peso)	Cr	Nb	Ni	B	Al	Mn	Si	Fe
Liga A	13,2	6,0	5,5	4,2	2,0	1,3	1,2	Balanço
Liga B	29,0	-	-	3,75	-	1,65	1,6	Balanço

Fonte – VGK Engenharia.

Figura 15 – Amostras após revestimento com as ligas metálicas.
a) Chapa Liga B. b) Tubo Liga A. c) Tubo Liga B.



Fonte – O autor.

2.3. Caracterização das amostras revestidas

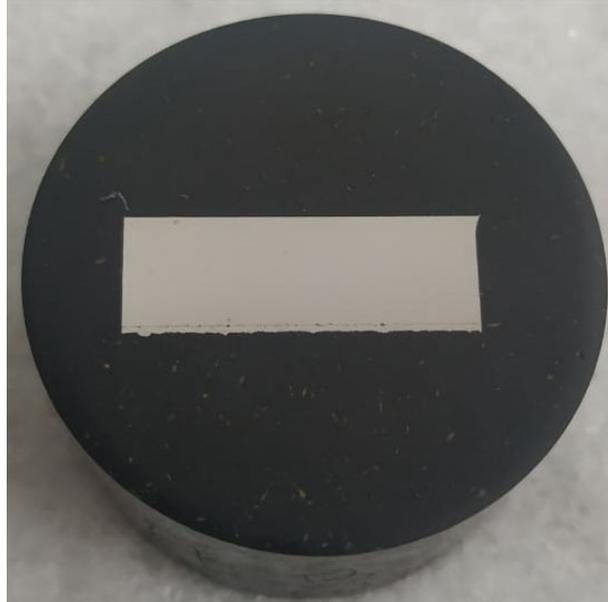
As chapas metálicas revestidas com as Ligas A e B foram submetidas a caracterização sem que fossem expostas às condições reais de trabalho. Já os tubos revestidos foram submetidos a caracterização apenas após a exposição, não sendo realizada nenhuma análise anterior ao período de um ano em que permaneceram expostos no interior da caldeira.

2.3.1. Microscopia óptica

Para obtenção de imagens de seções transversais do revestimento por microscopia óptica, as amostras revestidas foram seccionadas, com refrigeração, em cortadeira metalográfica Arotec modelo Arocor 80 e embutidos em baquelite (Figura 16). Na sequência, foram submetidas a etapas de lixamento, através do uso de lixas

com 100, 200, 400, 600, 800 e 1200 mesh, e posteriormente polidos com pasta de diamante, com granulometrias de 3, 1 e $\frac{1}{4}$ μm , nesta ordem.

Figura 16 – Exemplo de uma amostra seccionada e embutida em baquelite para obtenção de imagens.



Fonte – O autor.

As imagens das amostras submetidas à preparação metalográfica foram obtidas utilizando-se um microscópio ZEISS modelo Axio Imager M1m, com sistema de aquisição digital de imagens, controlado pelo *software* AxioVision 40V 4.8.2.0 da Carl Zeiss.

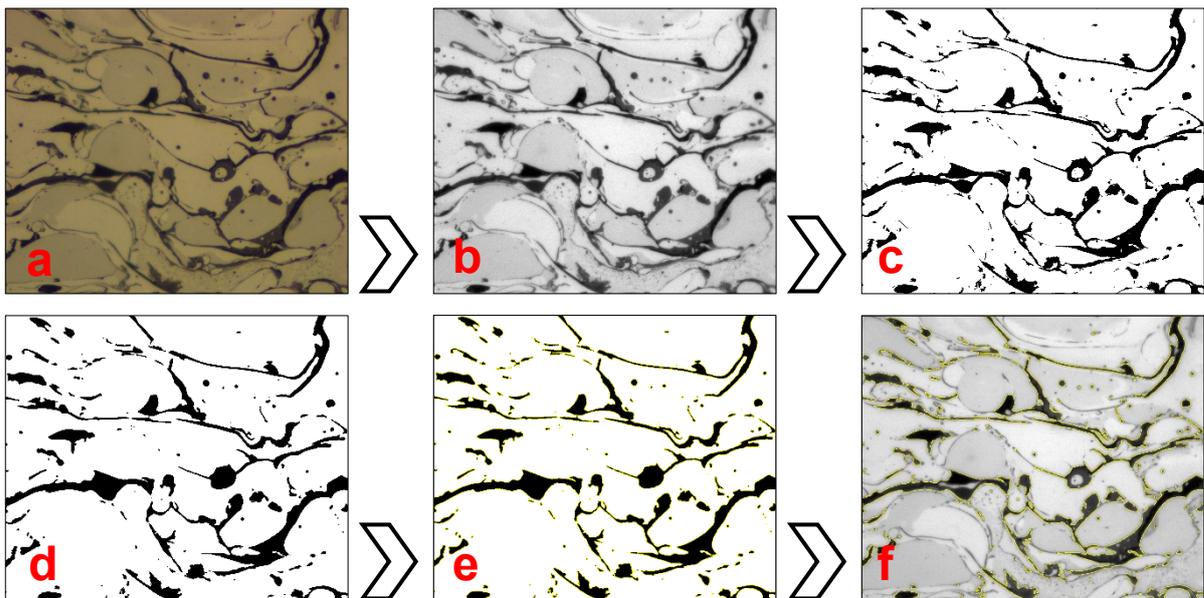
Para o processamento digital de imagens (PDI) foram utilizadas 30 imagens para cada uma das amostras CB, TA e TB, sem superposição de campos, com magnificação de 500x. O PDI foi realizado através do *software* FIJI ImageJ versão 1.52p, com etapas de pré-processamento, segmentação, pós-processamento e extração de atributos. A amostra CA foi analisada por Gomes (2018), que fez uso da mesma metodologia.

As etapas gerais usadas nas imagens obtidas para os materiais de interesse neste trabalho estão descritas a seguir (GONZALEZ e WOODS, 2018):

- 1) Pré-processamento: As imagens originais (Figura 17a) foram convertidas para uma escala de tons de cinza, utilizando estruturas de armazenamento

- de 8 bits. Em seguida, foi realizado um ajuste de contraste entre as partes mais claras e as mais escuras das imagens (Figura 17b);
- 2) Segmentação: Aplicou-se o método de limiarização pelo equilíbrio do histograma de tons da imagem, definindo-se o valor a partir do qual os pixels foram exibidos apenas como pretos ou brancos, gerando imagens binárias (Figura 17c);
 - 3) Pós-processamento: Aqui fez-se a correção de “defeitos” gerados pelas etapas anteriores, através da eliminação de ruídos, pontos isolados e preenchimento de vazios dentro das áreas de interesse (Figura 17d).
 - 4) Extração de atributos: Na extração de atributos, foram obtidos resultados quantitativos referentes à fração de área dos elementos segmentados na imagem, conforme o fator de forma aplicado, entre 0,0 e 0,7 para contagens de defeitos alongados e entre 0,7 e 1,0 para contagem de defeitos arredondados (Figura 17e). Após a análise, foi possível evidenciar os defeitos na imagem original (Figura 17f).

Figura 17 – Imagem exemplo e sequencia das etapas do PDI. Imagens obtidas por MO, 500x.



Fonte: O autor.

2.3.2. Ensaios Eletroquímicos

Para os ensaios eletroquímicos, foram utilizadas amostras seccionadas pelo mesmo método apresentado na seção 2.3.1, com dimensões em torno de 1,5 x 1,5 cm. Um fio condutor de cobre foi soldado em cada cupom metálico para proporcionar a conexão elétrica do sistema, produzindo eletrodos. Estes foram embutidos em resina epóxi, para que apenas uma de suas faces, com área média de aproximadamente 1 cm², ficasse exposta ao eletrólito (Figura 18).

Figura 18 – Exemplo de um dos eletrodos utilizados para os ensaios eletroquímicos.



Fonte – O autor.

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados no potencial de circuito aberto utilizando um potenciostato Autolab modelo PGSTAT302N, com uma célula eletroquímica contendo três eletrodos: o eletrodo de trabalho (substrato de aço carbono revestido), o eletrodo de referência de calomelano saturado, e um contra-eletrodo de platina. Nestes ensaios foi empregada uma faixa de frequência de 10^5 a 10^{-3} Hz, com uma amplitude de 10 mV. Os ensaios de EIE foram simulados através de circuitos elétricos equivalentes utilizando o *software* NOVA 1.10 Metrohm Autolab.

Para os ensaios de polarização potenciodinâmica, a faixa de potencial aplicada foi de -500 a 500 mV ao redor do potencial de circuito aberto, com velocidade de varredura de 1 mV/s. Para polarização linear foi utilizada uma faixa de

-10 a 10 mV ao redor do potencial de circuito aberto, com velocidade de varredura de 1 mV/s.

O eletrólito utilizado nos ensaios eletroquímicos foi carbonato de sódio (Na_2CO_3) com concentração 0,1 mol/L. As amostras CA e CB foram submetidas a ensaios de EIE em tempos de 1, 24 e 144 horas de imersão a fim de simular um envelhecimento das mesmas em meio agressivo. Como já haviam sido expostas a condições reais de trabalho por 1 ano, as amostras TA e TB foram submetidas apenas a ensaios após 1 hora de imersão.

2.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

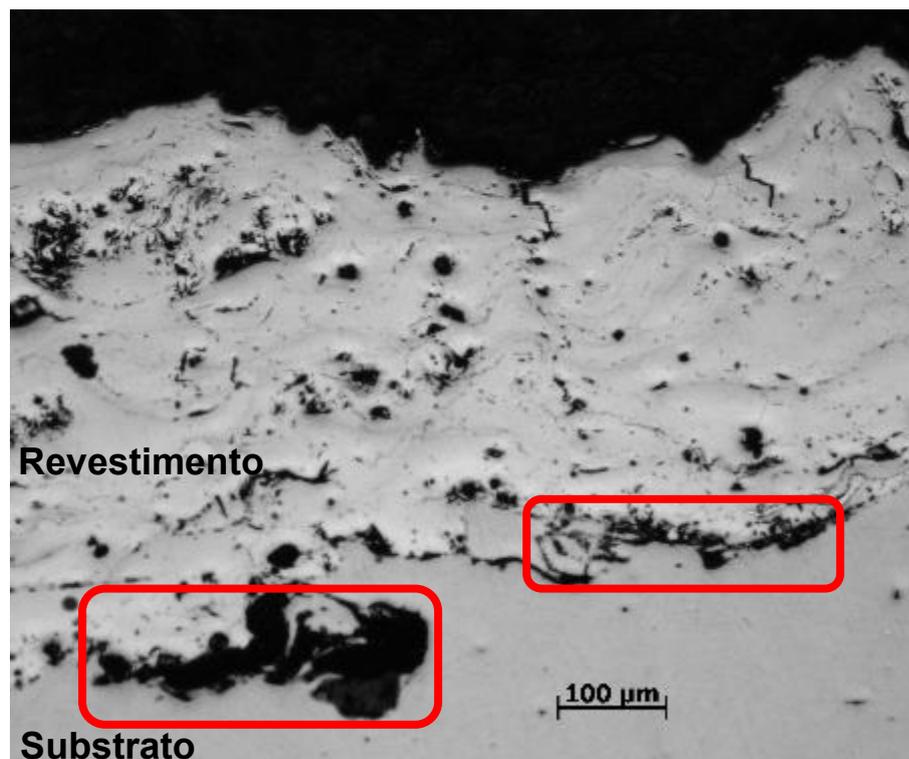
Após os ensaios eletroquímicos foram capturadas imagens para avaliação da morfologia dos produtos de corrosão no revestimento. Para tal foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV) com detector de elétrons secundários (SEI), modelo JSM-6510LV da marca JEOL, operando a 15 kV. O MEV estava equipado com sistema de microanálise do tipo EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) modelo 6742A-1UUS-SN da marca Thermo Scientific com resolução especificada de 132 eV, e que foi utilizado para análise química semi-quantitativa dos revestimentos após os ensaios eletroquímicos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Microscopia Óptica

A Figura 19 apresenta o aspecto típico obtido para o revestimento Liga B sobre chapa metálica como substrato. Este aspecto está de acordo com outros obtidos para o processo utilizado (BORONENKOV e KOROBOV, 2016). Considerações apenas qualitativas podem ser feitas, sendo possível observar regiões onde a adesão com o substrato não foi total (em destaque), isso devido à solidificação da partícula antes do perfeito escoamento da mesma e preenchimento das irregularidades superficiais. Também são observadas descontinuidades no revestimento caracterizadas pela presença de poros e trincas (regiões escuras na imagem). Além disso, nota-se uma superfície irregular do revestimento, que apresenta rugosidade característica.

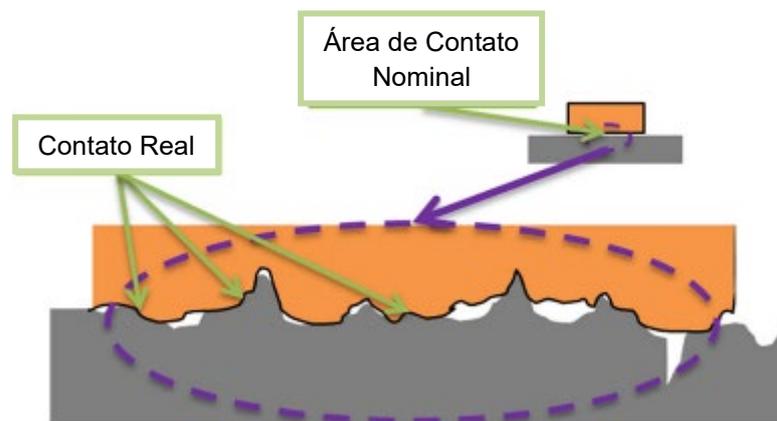
Figura 19 – Estrutura típica de revestimento obtido por AT a arco elétrico. Chapa Liga B. MO, 100x.



Fonte – O autor.

Kromer et al. (2016) apresentaram um esquema de adesão na interface substrato/revestimento (Figura 20), que ilustra as zonas de contato real. Estes autores sinalizaram que os níveis de rugosidade podem ser avaliados para otimizar a resistência da adesão por um estudo do processo de jateamento prévio do substrato. E além disso, grânulos abrasivos usados neste jateamento prévio podem ser incorporados no substrato, enfraquecendo a interface. Concluíram também que partículas aspergidas pequenas são melhores para o achatamento e ancoragem mecânica sobre o substrato, porém oxidam mais facilmente, o que pode prejudicar o revestimento como um todo.

Figura 20 – Esquema da área de contato real entre o revestimento e o substrato.



Fonte – adaptado de KROMER et al., 2016.

A falta de adesão total do revestimento com o substrato é característica do processo de deposição utilizado, isto é, a adesão mecânica se dá em pontos determinados entre substrato e revestimento. No entanto, se isso ocorrer de maneira elevada, pode promover o deslocamento do revestimento. A presença de descontinuidades também é intrínseca à técnica. Porém, quanto menor possível for, melhor para a resistência do depósito (ASM, 2013; SCHIEFLER, 2004).

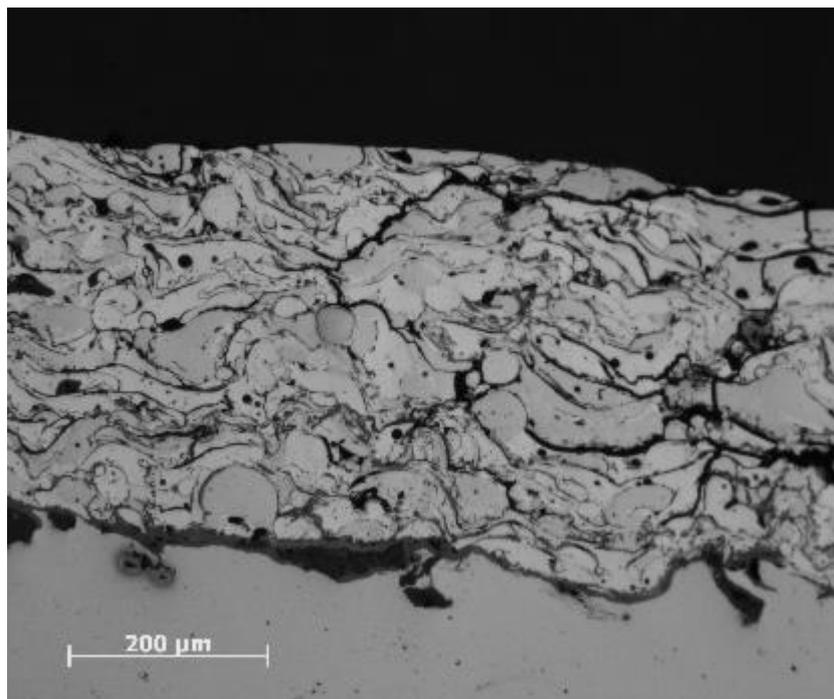
A Figura 21 apresenta o revestimento objeto de estudo depositado sobre o tubo, onde a estrutura lamelar típica deste processo ficou evidente. Além das características já citadas acima, aqui pôde-se identificar a presença de cavidades interconectadas que, segundo ZHANG et al. (2019), podem permitir o transporte de fluidos do ambiente no qual o revestimento está exposto até o substrato e este

mecanismo pode acarretar em processos de corrosão e aceleração da degradação do revestimento e/ou do substrato.

Foi observado que na região de interface substrato/revestimento existiam áreas com tonalidades de cinza que diferiam tanto da matriz metálica quanto da tonalidade dos poros e trincas (mais escuros). Estas regiões contêm incrustações de óxido de alumínio proveniente da etapa de preparação do substrato. Gomes (2018) estudou este mesmo revestimento metálico Liga A obtido por aspersão térmica, e identificou na região de interface substrato/revestimento a presença de incrustações de alumina proveniente da etapa de preparação superficial da amostra.

Os revestimentos resultantes do processo de deposição sobre os tubos, tanto da Liga A, quanto da Liga B, em uma observação qualitativa, possuem uma quantidade maior de defeitos (poros e trincas) em relação à deposição realizada sobre chapa.

Figura 21 – Estrutura típica de revestimento obtido por AT a arco elétrico Tubo Liga B. MO, 100x.



Fonte – O autor.

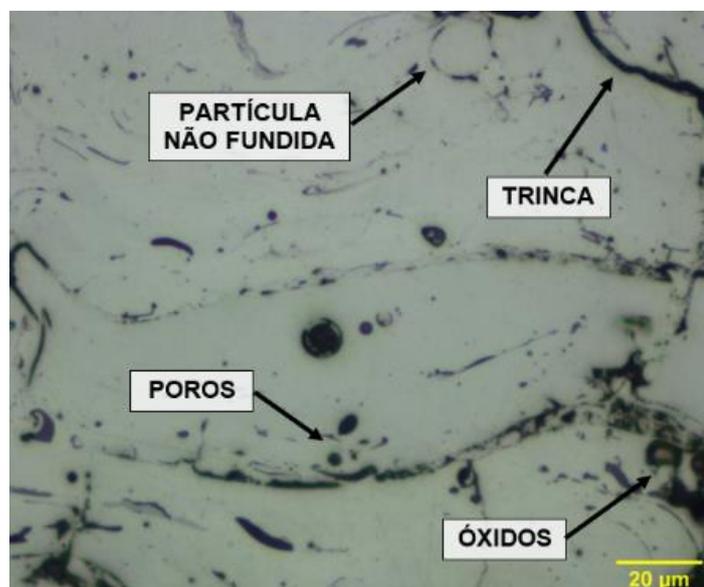
Com um ano de permanência na caldeira, os revestimentos dos tubos analisados apresentaram uma suavização da superfície do revestimento. Na Figura 21 é possível perceber, de forma qualitativa, que a rugosidade característica do

processo de AT por arco elétrico diminuiu, sem que houvesse redução da espessura do revestimento, que permaneceu em torno de 500 μm . Isto ocorreu devido ao impacto de partículas de cinzas do carvão mineral com o revestimento dentro da caldeira, que eliminaram os picos de rugosidade da superfície inicial, partículas estas provenientes de resíduos da queima do carvão mineral (THIYAGARAJAN e SENTHILKUMAR, 2016).

BALA et al. (2017), realizaram testes em revestimentos que foram expostos às condições reais de serviço em caldeiras que funcionam à carvão mineral pulverizado, durante o período de 1500 horas. Através de medidas de massa, identificaram uma ligeira perda durante as primeiras 100 horas, após o qual se manteve estável. Os autores atribuíram este comportamento ao desgaste dos picos de rugosidade presente na superfície dos revestimentos, ocasionado pelo impacto das cinzas do carvão. No entanto, uma vez removidos os picos, as superfícies das amostras se tornaram “lisas”, e daí em diante não foi detectada mais erosão.

A Figura 22 evidencia a presença dos defeitos típicos de revestimentos obtidos por AT a arco elétrico, tais como poros, trincas, partículas não fundidas e possíveis redes de óxidos. Estes defeitos se mostraram presentes em todas as amostras e ligas testadas, independentemente da geometria do substrato utilizado ou da liga aspergida. Este estudo quantificou o percentual geral de defeitos, isto é, todos os tipos mencionados foram considerados para o cálculo por PDI.

Figura 22 – Defeitos típicos de revestimentos obtido por AT a arco elétrico. Chapa Liga B. MO, 500x.



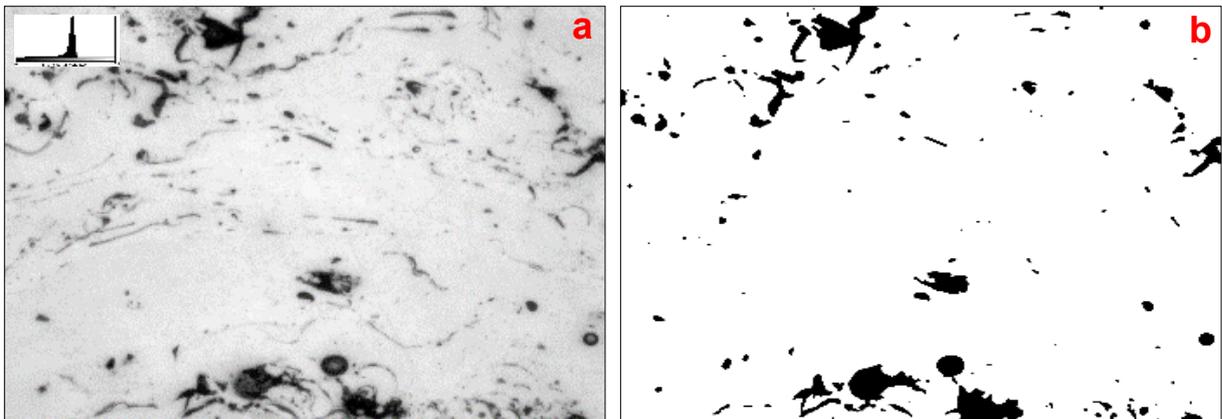
Fonte – O autor.

3.2. Processamento Digital de Imagens

O PDI é uma técnica consolidada para estudo e avaliação de porosidade e medidas de defeitos em materiais através de processamento de imagens. Diversos autores já fizeram uso desta técnica para avaliação de defeitos em revestimentos aspergidos termicamente (GRIMM, 2020; ROJAS; 2019; GOMES, 2018; BERNARD et al., 2015).

Conforme já mencionado, o processamento digital das imagens obtidas por MO se deu por meio do *software* FIJI ImageJ. Um exemplo do aspecto das imagens na etapa de pré e pós processamento digital é apresentado na Figura 23. A partir da imagem pós processada é extraído o percentual total de defeitos por área.

Figura 23 – Imagem do revestimento Chapa Liga B. MO, 500x. a) Conforme obtida por MO. b) Após processamento digital para extração de atributos (defeitos).



Fonte – O autor.

A Figura 23b, já com aspecto binarizado, apresenta dois tons, *background* branco (revestimento) e regiões pretas (defeitos). O *software* faz a identificação dos tons e realiza uma contagem percentual da área ocupada pelos tons pretos. Através do uso de contagem por fator de forma, isto é, um valor de medida geométrica, foi possível distinguir defeitos mais arredondados (poros) de defeitos alongados (trincas) (GONZALEZ e WOODS, 2018).

Gomes (2018) realizou a quantificação de defeitos no revestimento aqui denominado de Chapa Liga A. O trabalho ora em questão utilizou a mesma

metodologia de Gomes (2018), o que permitiu estudo comparativo, considerando os resultados para os defeitos apresentados nos revestimentos produzidos para Chapa Liga B, Tubo Liga A e Tubo Liga B. Estes resultados são apresentados na Tabela 7.

O percentual de defeitos obtido para todas as condições analisadas está dentro do esperado ($\leq 15\%$) para a técnica de AT por arco elétrico (PAREDES, 2012; PAWLOWSKI, 2008). Em todos os casos houve predominância de defeitos alongados, em sua maioria formados por poros interlamelares (tipo 1) (VREIJLING, 1998).

Tabela 7 – Comparativo do percentual médio de defeitos totais, alongados e arredondados para todas as condições testadas.

	Defeitos Totais	Defeitos Alongados	Defeitos Arredondados
Chapa Liga A*	5,0 ± 2,0	4,0 ± 2,0	1,0 ± 0,5
Chapa Liga B	5,6 ± 3,0	5,0 ± 2,9	0,6 ± 0,5
Tubo Liga A	7,6 ± 5,5	7,0 ± 5,2	0,6 ± 0,3
Tubo Liga B	14,9 ± 5,8	14,4 ± 5,5	0,6 ± 0,3

Fonte – O autor; *GOMES, 2018.

Darabi e Azarmi (2020), Pereira (2018) e Montani (2016), também realizaram estudos de quantificação de defeitos em revestimentos metálicos aspergidos termicamente por arco elétrico através de processamento digital de imagens. Foram encontrados valores de $7,3 \pm 0,9\%$, $2,9 \pm 1,7\%$ e $3,6 \pm 1,2\%$ respectivamente. Os percentuais também estão dentro dos valores estimados pela literatura e próximos àqueles encontrados neste trabalho. As pequenas diferenças verificadas podem ser atribuídas ao uso de diferentes ajustes nos parâmetros de processo utilizados.

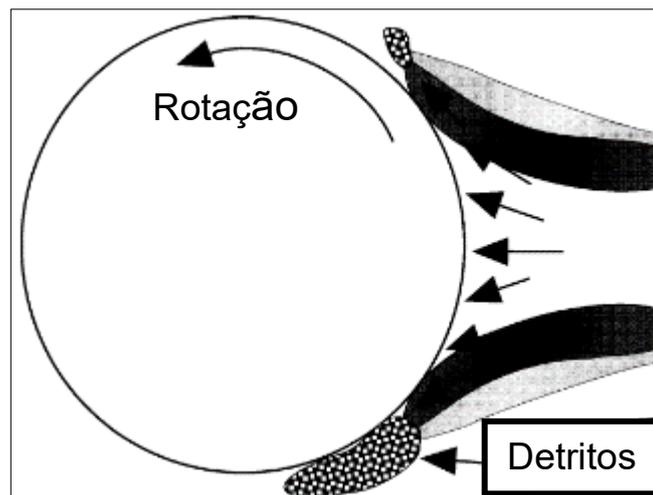
Os resultados mostraram valores bem próximos para a quantidade total de defeitos nas amostras CA e CB, o que sugere uma influência majoritária dos parâmetros de aspersão no resultado final da morfologia destes revestimentos. Por outro lado, as amostras TA e TB apresentaram valores de defeitos totais maiores em relação às chapas, o que corrobora a análise qualitativa das imagens do revestimento dos tubos (Figura 21) e uma provável influência da geometria do

substrato no aumento deste percentual, tendo em vista que foram utilizados os mesmos ajustes no processo.

Este fato provavelmente está relacionado ao ângulo em que permaneceu a pistola de aspersão durante a deposição e a direção dos passes de deposição das camadas aspergidas, em cada um dos casos, tubo ou chapa. Ângulos menores que 90° favorecem a presença de defeitos (ASM, 2013), podendo isso ser mais acentuado pela curvatura do tubo.

Outro fator a ser ressaltado é o aprisionamento de partículas (óxidos ou partículas não fundidas) provenientes da extremidade do cone de aspersão pelo efeito da rotação do tubo, que lança estas partículas para o centro do cone (Figura 24). As partículas na extremidade do cone de aspersão resfriam mais rapidamente e mantêm maior contato com o ar da atmosfera ao redor, fazendo com que muitas cheguem ao substrato já solidificadas e/ou oxidadas (EPRI, 2007).

Figura 24 – Detritos da extremidade do cone de aspersão que são incorporados ao revestimento devido à rotação do tubo.



Fonte – adaptado de ASM, 2013.

Os parâmetros utilizados para realizar a aspersão dos corpos de prova neste trabalho podem vir a ser modificados, a fim de que quantidades menores de defeitos sejam obtidas. Terres (2006) mostrou que existe um grau de influência significativa dos parâmetros de aspersão e uma correlação com a taxa de defeitos. Ele indica quais ajustes de processo de aspersão podem ser alterados para a otimização do processo e diminuição de defeitos.

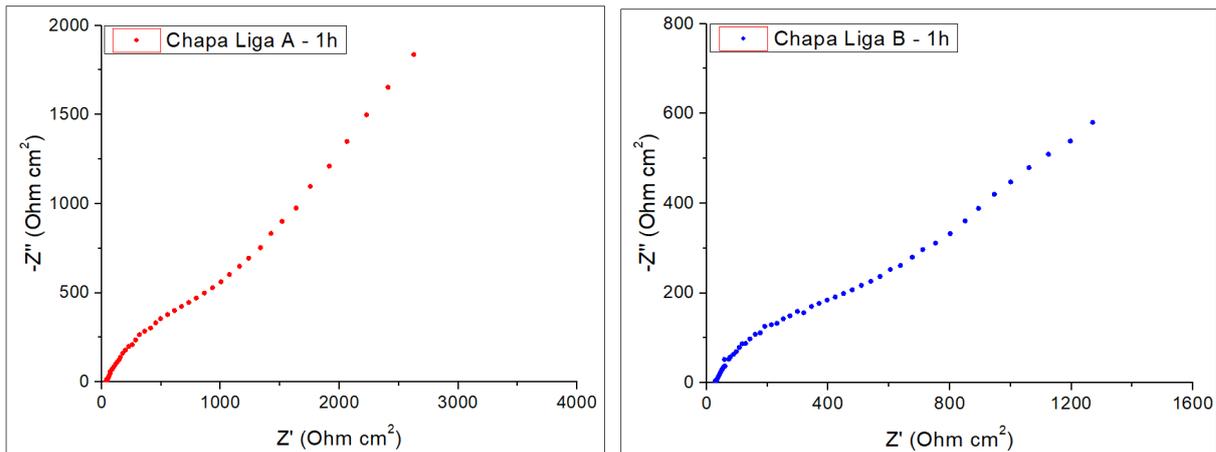
3.3. Ensaios Eletroquímicos

3.3.1. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em meio de carbonato de sódio 0,1 mol/L, com o intuito de se aproximar do meio em que as amostras dos tubos foram expostas, isto é, em uma caldeira a vapor rica em CO_2 , o qual é proveniente dos produtos da queima do carvão mineral.

A Figura 25 mostra o diagrama de Nyquist para as amostras CA e CB (1h), com a formação de um arco capacitivo incompleto seguido por uma reta ascendente característica de revestimentos porosos onde há difusão de produtos de corrosão através dos poros (CANO, 2009).

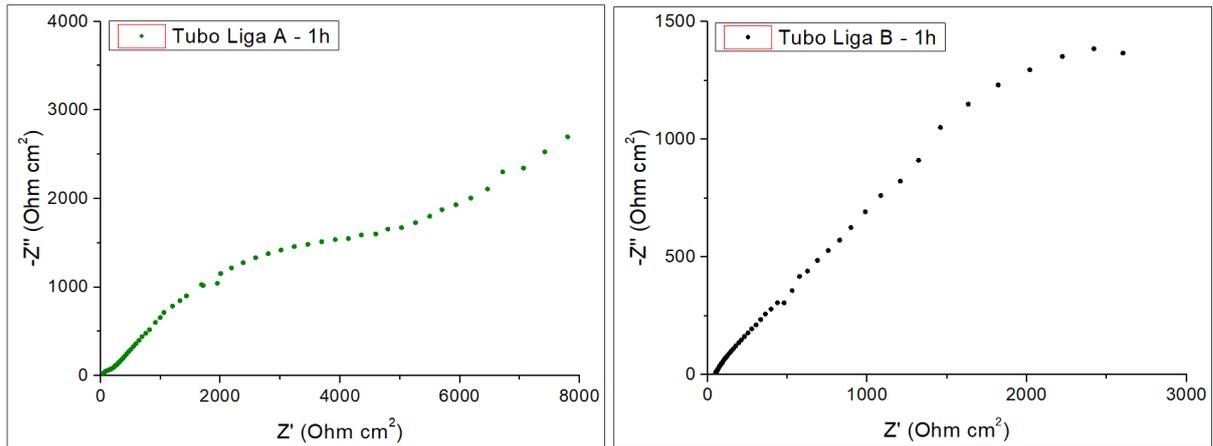
Figura 25 – Diagrama de Nyquist para as amostras CA e CB (1h).



Fonte – O autor.

A Figura 26 mostra o diagrama de Nyquist para as amostras TA e TB (1h). Nota-se que a amostra TA apresenta uma tendência de formação de dois arcos capacitivos, seguido por uma reta característica de revestimentos porosos. Por outro lado, os resultados da amostra TB mostram a formação de um arco capacitivo incompleto.

Figura 26 – Diagrama de Nyquist para as amostras TA e TB (1h).

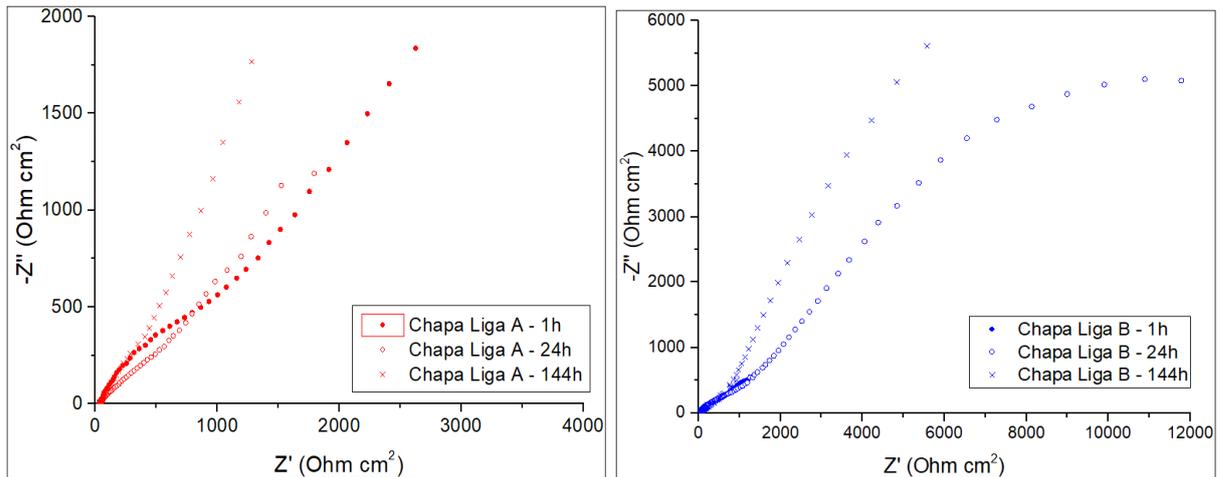


Fonte – O autor.

O resultado apresentado por todas as amostras apresenta comportamento característico de materiais porosos. O arco capacitivo representa a resistência dos poros de superfície à penetração do eletrólito no revestimento. Quando isto ocorre, há a formação do trecho ascendente que demonstra um processo corrosivo sob controle de transporte de massa por difusão. A reta ascendente indica o início de um processo de difusão do eletrólito por entre os poros até o substrato. Quanto maior for a resistência à permeabilidade do eletrólito, maiores serão os valores de impedância, o que significa também, que haverá uma maior resistência à processos de corrosão que venham a atacar o substrato (JIN et al., 2020).

A Figura 27 apresenta o diagrama de Nyquist para as amostras CA e CB (1h, 24h e 144h). Pode-se observar que os valores de impedância da Chapa Liga A diminuem com os períodos de exposição, indicando um processo de corrosão local. Já a Chapa Liga B inicia com valores mais baixos nas primeiras horas, e após isto aumenta os valores de impedância.

Figura 27 – Diagrama de Nyquist para as amostras CA e CB (1h, 24h e 144h).



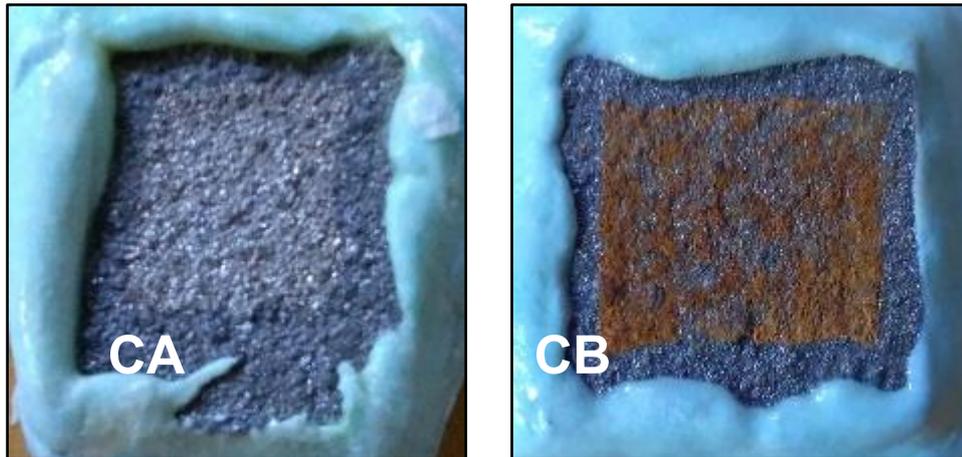
Fonte – O autor.

JIN et al. (2020) estudaram revestimentos metálicos aspergidos termicamente por Plasma e a Chama observando comportamento semelhante, nas primeiras 12h houve um decréscimo dos valores de impedância e após 120h o loop capacitivo aumenta consideravelmente. LEE et al. (2016) obtiveram resultados parecidos também ao estudarem revestimentos metálicos aspergidos termicamente por Arco Elétrico. Ambos os autores atribuíram a queda inicial dos valores de impedância a corrosão local que ocorre quando a solução penetra no interior do revestimento através dos poros na superfície. E o aumento subsequente devido ao acúmulo de produtos de corrosão que preenchem os poros da superfície e outros defeitos do revestimento, além de uma redução da superfície ativa do revestimento com formação de uma camada protetora, diminuindo a taxa de corrosão.

Para a Chapa Liga B os valores de impedância aumentam provavelmente devido ao mesmo motivo, e supõem-se que a Chapa Liga A apresente o mesmo comportamento com o passar do tempo. Na plotagem de Nyquist, quanto maior o diâmetro do circuito capacitivo, melhor é a resistência à corrosão (VERDIAN et al., 2010).

A Figura 28 mostra o aspecto da superfície das amostras CA e CB após 144h de permanência na solução e realização dos ensaios de EIE.

Figura 28 – Superfície das amostras CA e CB após 144h de permanência na solução.

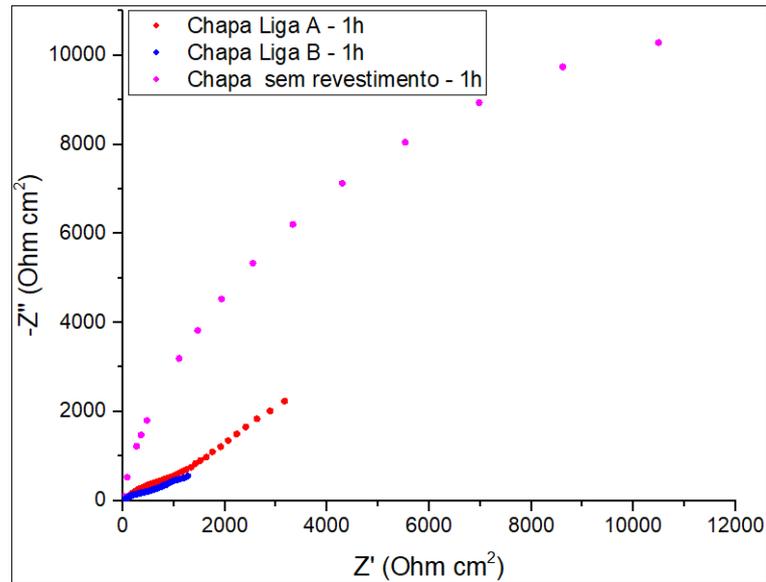


Fonte – O autor.

A Chapa Liga B aparentemente acumulou sobre a superfície produtos de corrosão, provavelmente oriundos do substrato, que emergiram para o topo do revestimento (JIN et al., 2020; LEE et al., 2017). Este produto de corrosão pode ter sido o que “fechou” os poros e conferiu a Chapa Liga B o aumento do arco capacitivo após as primeiras horas de exposição, enquanto que o substrato protegido pelo revestimento Liga A pode não ter sido atacado dentro do período de 144h de ensaio, devido dificuldade de penetração da solução ou ausência de porosidade interconectada.

A Figura 29 apresenta dados de impedância para as amostras CA, CB e substrato sem revestimento após 1h de imersão. Durante o período inicial de exposição, ambos os revestimentos pulverizados apresentaram defeitos que resultaram em valores de impedância mais baixos do que a superfície não revestida. Com o aumento do período de exposição, a tendência é que os valores de impedância do substrato não revestido decaiam (LEE et al., 2018c).

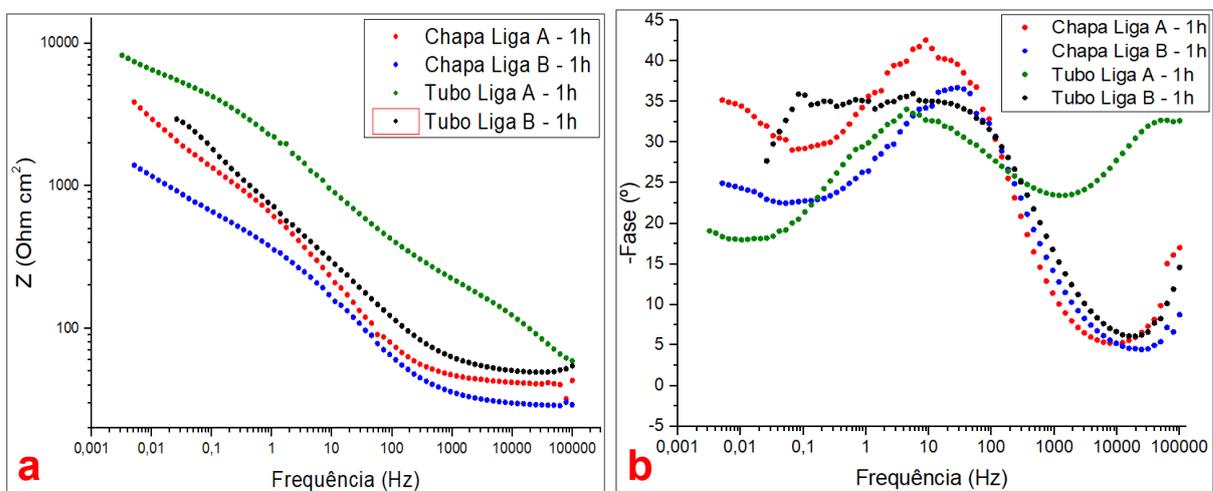
Figura 29 – Diagrama de Nyquist para as amostras CA, CB e substrato sem revestimento (1h).



Fonte – O autor.

A figura 30 apresenta os diagramas de Bode, impedância x frequência (a) e fase x frequência (b), para todos os resultados de EIE sobrepostos para todas as amostras, após 1h de imersão no meio corrosivo, evidenciando as diferenças verificadas para cada caso.

Figura 30 – Diagramas de Bode: a) Módulo da impedância x Frequência e b) Ângulo de fase x Frequência, para todas as amostras (1h).



Fonte – O autor.

A Figura 30b mostra picos no ângulo de fase típicos de um revestimento poroso (CASTELLANOS et al., 2017), onde em altas frequências percebe-se a vinda

de valores mais baixos de ângulos de fase indicando a resistência inicial do revestimento à penetração da solução, e na faixa de 10Hz nota-se valores mais altos do ângulo de fase, caracterizando aumento da resistência à corrosão.

A amostra CB apresenta menores valores de impedância em comparação com a amostra CA, provavelmente devido a maior presença de poros que estão interconectados e vão da superfície ao substrato (ZHANG et al., 2019). Esse fato torna a amostra CB mais propensa a processos de corrosão que ataquem o metal de base. Este mesmo comportamento é visto também nos tubos, onde a amostra TB apresenta menores valores de impedância, em comparação à amostra TA.

Avaliando revestimentos de Aço Inoxidável e Titânio, aspergidos termicamente por arco elétrico, Lee et al. (2018c) identificaram em gráficos de Bode (Impedância x Frequência) que os valores mais baixos de impedância na região de baixa frequência estavam atrelados à presença de mais defeitos ou menor resistência superficial do revestimento de Aço Inoxidável em relação ao de Titânio. O acabamento de superfície do revestimento de Aço Inoxidável desempenhou um papel importante na determinação das propriedades de resistência à corrosão. As partes defeituosas do revestimento funcionam como ânodo, enquanto as demais atuam como cátodo, resultando na formação de células micro galvânicas na superfície. A presença destas células aumenta a taxa de corrosão do material. Em uma superfície rugosa, nos depósitos do tipo vale, um agente corrosivo pode se depositar e causar corrosão localizada (LEE et al., 2018c).

Apesar dos resultados de PDI revelarem uma maior quantidade de defeitos para os revestimentos dos tubos, estes apresentaram (para ambas as ligas) maior resistência em relação ao revestimento em chapa (que não sofreram exposição em campo). Este fato sugere que os poros presentes nos tubos foram “selados” durante o tempo em exposição, através de produtos de corrosão do próprio substrato que se alojaram nos poros (LEE et al., 2016), ou inclusões de particulados da caldeira, além do fechamento dos poros devido à modificação da superfície causada pelo impacto de partículas no interior da caldeira, conforme comentado no tópico 3.1.

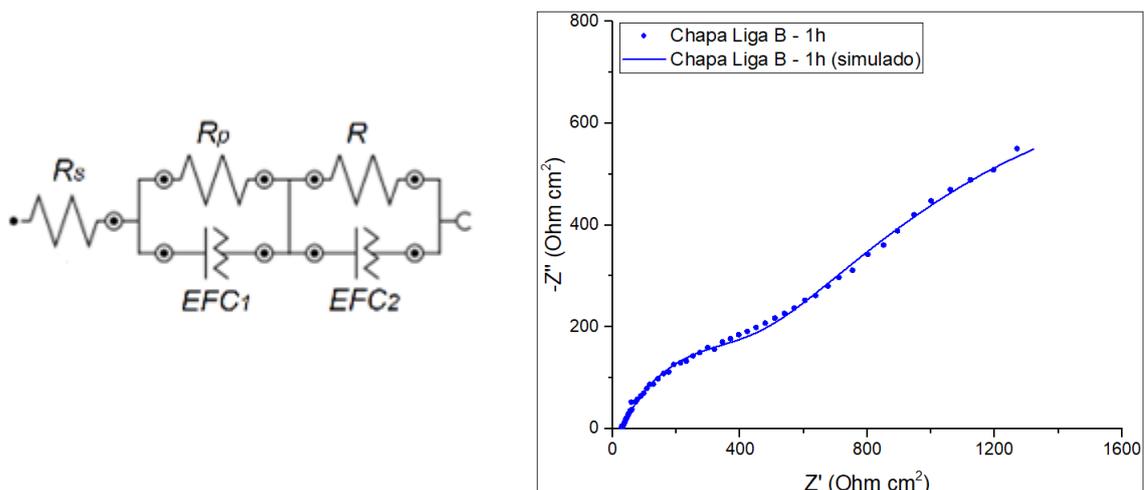
De um modo geral, a análise do diagrama de Bode corrobora a informação que já pôde ser vista nos diagramas de Nyquist. Conforme o tempo de exposição aumenta, a resistência a corrosão também aumenta, devido a formação de um filme

passivo protetor e/ou preenchimento dos defeitos do revestimento pelos produtos de corrosão. Para os tubos, este ganho na resistência se mostra ainda maior, devido também a modificação de superfície sofrida durante o tempo em que permaneceu exposto na caldeira.

A rugosidade da superfície é importante em aplicações de proteção contra a corrosão, uma vez que, em um ambiente com potencial corrosivo, a menor rugosidade da superfície resulta em menor área de contato exposta, o que leva a uma menor suscetibilidade à corrosão geral e localizada (SADEGHIMERESH et al., 2016).

Para melhor interpretação dos resultados do ensaio de EIE, dados eletroquímicos foram obtidos após simulação com circuitos elétricos equivalentes. A Figura 31 apresenta um exemplo de circuito equivalente utilizado e a simulação utilizando o circuito proposto. Nele, R_s representa a resistência da solução; R_p a resistência associada principalmente aos poros do filme metálico; EFC_1 é um elemento de fase constante da interface revestimento/solução; R representa a resistência associada a interface óxidos/solução no interior do revestimento; e EFC_2 é um elemento de fase constante atribuído a difusão de produtos de corrosão e/ou formação de filme passivo no interior do revestimento/substrato (TONG et al., 2017; CASTELLANOS et al., 2017). Nesse circuito em série, R_{tc} (resistência a transferência de carga) será o somatório de R_p e R .

Figura 31 – Circuito elétrico equivalente e diagrama de Nyquist, para amostra CB (1h), experimental e simulado.



Fonte – O autor.

A Tabela 8 apresenta os dados eletroquímicos extraídos das simulações com circuitos equivalentes, para todas as amostras.

A amostra Chapa Liga A tem um aumento de R_p no período de 1 para 24h, provavelmente devido a formação de produtos de corrosão estáveis e compactos na superfície do revestimento. Este comportamento aumenta a resposta capacitiva, que pode ser visto nos valores de EFC_1 e EFC_2 . Após esse período, com a penetração da solução no revestimento e a dissolução dos produtos de corrosão iniciais, há uma queda na capacitância EFC_1 , assim como na resistência R (LEE e SINGH, 2018a).

Tabela 8 – Dados obtidos a partir de simulações com circuitos elétricos equivalentes para os resultados de EIE.

Amostra	R_s Ω	R_p Ω	EFC_1 μMho	N -	R Ω	EFC_2 μMho	N -	R_{tc} Ω
CA (1h)	27,7	17,6	136	0,834	1280	753	0,329	1297,6
CA (24h)	45,1	161	3900	0,621	206	915	0,620	367
CA (144h)	28,1	-	0,09	1,1	4,5	-	-	4,5
CB (1h)	27,7	335	3370	0,478	3200	563	0,632	3535
CB (24h)	20,5	212	572	0,629	19100	25,3	0,618	19312
CB (144h)	58	-	49,4	0,573	218	-	-	218

Fonte – O autor.

A amostra Chapa Liga B tem uma queda de R_p no período de 1 para 24h, provavelmente devido penetração da solução no revestimento já nas primeiras horas de imersão. Com a diminuição da resposta capacitiva vista na diminuição dos valores de EFC_1 e EFC_2 , o diagrama de Nyquist para esta amostra em 24h apresenta um aumento abrupto dos valores de impedância, o que pode ser visto também no valor da resistência R neste mesmo período. Este fato provavelmente está ligado à formação de filmes passivos no interior do revestimento, assim como a deposição dos produtos de corrosão que “reduzem” os defeitos no revestimento. A redução posterior de R se deve a dispersão destes óxidos (LEE e SINGH, 2018a).

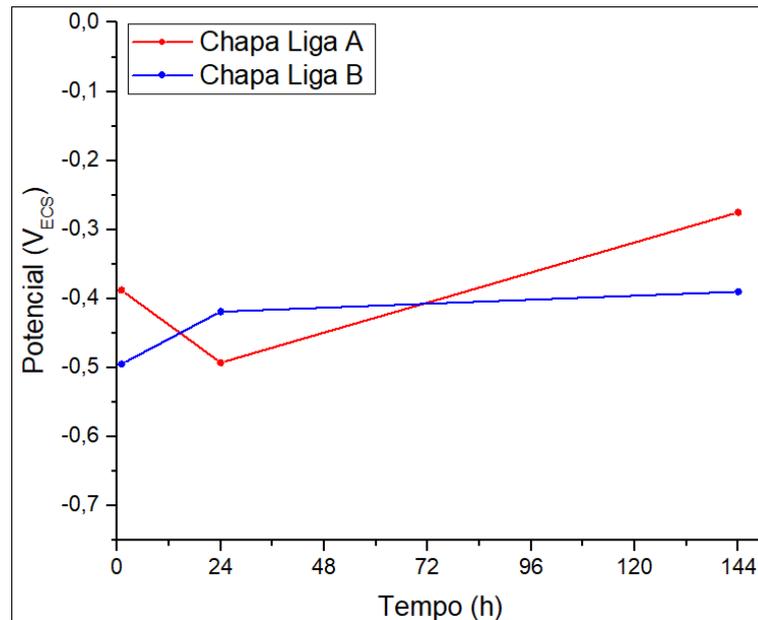
LEE e SINGH (2018a), realizaram medidas de EIE em revestimentos metálicos distintos obtidos por aspensão térmica por arco elétrico, e obtiveram

valores de R maiores que de R_p para todas as amostras testadas, assim como neste estudo. Os autores relataram que os produtos de corrosão dos revestimentos seriam mais estáveis e protetores que o próprio revestimento, e que, portanto, isso sugere que a exposição prolongada desses revestimentos em uma solução agressiva é controlada pela natureza dos produtos de corrosão.

Castellanos et al., (2017) mostraram através da análise de circuitos equivalentes que devido aos defeitos dos revestimentos, o eletrólito pôde atingir o substrato formando um par galvânico e produzindo corrosão preferencial. Em seu trabalho, os pequenos valores de R_p sugeriram que o eletrólito sofreu pouca resistência ao permear através dos poros. A resistência à corrosão do revestimento foi avaliada por meio da resistência a transferência de carga, R_{tc} . Este parâmetro indicou a facilidade com que a transferência de carga ocorreu através da interface solução/revestimento e da corrosão do substrato.

Medidas de potencial de circuito aberto são apresentadas na Figura 32. A amostra CA tem uma queda inicial de -0,388 V para -0,493 V, que pode ser atribuído à presença de defeitos, locais ativos na superfície ou a própria composição do revestimento. A posterior elevação para potenciais mais nobres é caracterizada pelo avanço nas reações químicas com o eletrólito onde o revestimento se tornou mais protetor, juntamente com uma proteção tipo barreira devido à deposição de produtos de corrosão. A amostra CB tem seu potencial elevado de -0,495 V para -0,419 V nas primeiras horas, provavelmente devido à uma camada de óxido pequena que pode atuar como uma barreira à penetração da solução durante o período inicial de exposição. Após 24 horas, o potencial parece se estabilizar no período mais longo, comportamento atribuído à formação de óxidos/filmes passivos compactos, aderentes e uniformes que tornam a superfície imune e funcionam como uma barreira contra a penetração da solução (LEE et al., 2019).

Figura 32 – Medidas de potencial de circuito aberto para as amostras CA e CB (1, 24 e 144h).



Fonte – O autor.

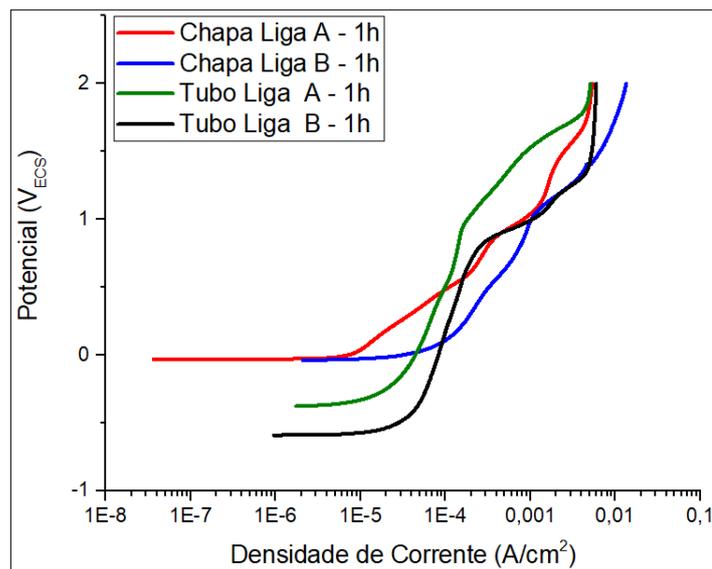
3.3.2. Polarização

As curvas de polarização indicam dados importantes em questões de avaliação de taxas de corrosão. A densidade de corrente está diretamente relacionada com a intensidade da corrosão, onde valores mais elevados caracterizam maiores taxas de corrosão (SHANAGHI et al., 2019; SÁ BRITO et al., 2012). Já o potencial está diretamente ligado a capacidade de passivação do material, em que potenciais com valores mais altos indicam materiais com melhores efeitos protetores. Em um diagrama Densidade de Corrente x Potencial, o material com melhores propriedades anticorrosivas será aquele em as curvas estiverem posicionadas mais acima e à esquerda. O acabamento irregular de superfície e a presença de defeitos no material também influenciam os valores de potencial e densidade de corrente, sendo estes responsáveis por elevar a intensidade da corrosão (LEE et al., 2017; SADEGHIMERESHT et al., 2016).

Curvas de polarização anódica são apresentadas na Figura 33, nela é possível visualizar que as amostras CA e CB possuem valores iniciais de potencial mais altos que TA e TB. As curvas quase verticais sinalizam a desaceleração de um

processo ativo com o início da formação de filme passivos ou bloqueio dos poros (LEE et al., 2018c; WALSH et al., 2008). Neste ponto nota-se que as amostras TA e TB se mantêm com valores de densidade de corrente menores enquanto atinge potenciais mais nobres, atribuídos a redução da área de contato e/ou bloqueio dos poros devido a modificação sofrida na superfície do revestimento durante o tempo em que ficaram expostos na caldeira, como já discutido anteriormente.

Figura 33 – Curvas de polarização anódica para todas as amostras (1h).



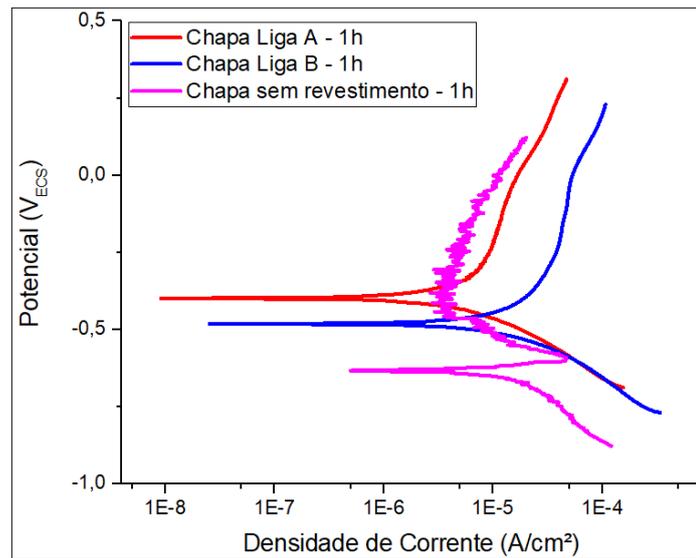
Fonte – O autor.

A Figura 34 apresenta as curvas do ensaio de polarização potenciodinâmica para as amostras CA, CB e chapa sem revestimento, aqui é possível ver que ambos revestimentos possuem potencial de corrosão mais elevado que o substrato não revestido, indicando que os revestimento são eficientes para fornecer proteção (LEE et al., 2016). A amostra CA apresenta potencial de corrosão superior a amostra CB, além de menores densidades de corrente, conferindo a Liga A, a capacidade de formação de um revestimento com características mais protetoras contra a corrosão (BRAGA, 2017). Tanto a amostra CA quanto CB apresentam potencial protetor, devido a passivação do revestimento e deposição de produtos de corrosão, que pode ser vista quando as curvas tomam uma ascendente para potenciais mais nobres ao passo que reduzem a taxa de corrosão.

A chapa sem revestimento passa por um processo de formação de filme passivo e produtos de corrosão que geram um cotovelo na curva de polarização, a

partir do qual a densidade de corrente reduz enquanto o potencial é aumentado (LEE et al., 2016). Em seguida são gerados muitos potenciais de quebra durante a varredura que geram um ruído nos níveis de densidade de corrente ao mesmo tempo em que eleva o potencial, causado pela oxidação da superfície que formam um filme passivo metaestável e posterior quebra desse filme (LEE et al., 2018c).

Figura 34 – Curvas de polarização potenciodinâmica para as amostras CA, CB e substrato sem revestimento (1h).



Fonte – O autor.

A Tabela 9 exibe os dados extraídos do ensaio de polarização potenciodinâmica através da extrapolação das retas de Tafel (E_{corr} e j_{corr}) e pela técnica de resistência à polarização linear (R_{pol}). Além disso, são apresentados os valores de porosidade obtidos através da Equação 8.

Tabela 9 – Dados obtidos a partir dos ensaios de polarização para as amostras CA, CB e chapa sem revestimento.

Amostra	E_{corr} V	j_{corr} A/m²	R_{pol} Ω	Porosidade %
CA	- 0,399	0,93 x 10 ⁻²	16251,74	1,18 x 10 ⁻⁹
CB	- 0,482	1,27 x 10 ⁻²	6357,95	1,16 x 10 ⁻⁵
Chapa sem revestimento	- 0,632	2,53 x 10 ⁻²	2438,99	-

Fonte – O autor.

Estes resultados confirmam as informações obtidas através da análise do gráfico de polarização. A amostra CA possui os maiores valores de potencial de corrosão (E_{corr}) e resistência à polarização (R_{pol}), seguido por CB e depois pela chapa sem revestimento, e o menor valor de corrente de corrosão (j_{corr}), novamente seguido pela amostra CB e pela chapa sem revestimento. Assim, fica claro que uma melhoria acentuada na resistência à corrosão pode ser esperada tanto pelo revestimento obtido com a Liga A quanto com a Liga B, entretanto, melhores resultados devem ser alcançados através da Liga A (KISHORE et al.; 2019).

O grau de porosidade encontrado aqui está de acordo com o percentual de defeitos obtido por análise de imagem, onde a Liga A apresenta menores valores de porosidade e/ou defeitos em relação a liga B. A diferença que se percebe entre os valores de porosidade obtidos pelos dados de polarização e o percentual de defeitos obtidos pela análise de imagem é justificada pelo fato da técnica de polarização detectar apenas poros abertos, aqueles por onde eletrólito pode permear, já a análise por imagem é capaz de evidenciar não só poros abertos, como também poros fechados (enclausurados) e outros defeitos.

A eficiência de proteção $E(\%)$ do revestimento pode ser calculada pela equação a seguir (SHANAGHI et al., 2019).

$$E(\%) = \left(1 - \frac{j_{corr}^{rev}}{j_{corr}^{sub}} \right) \times 100$$

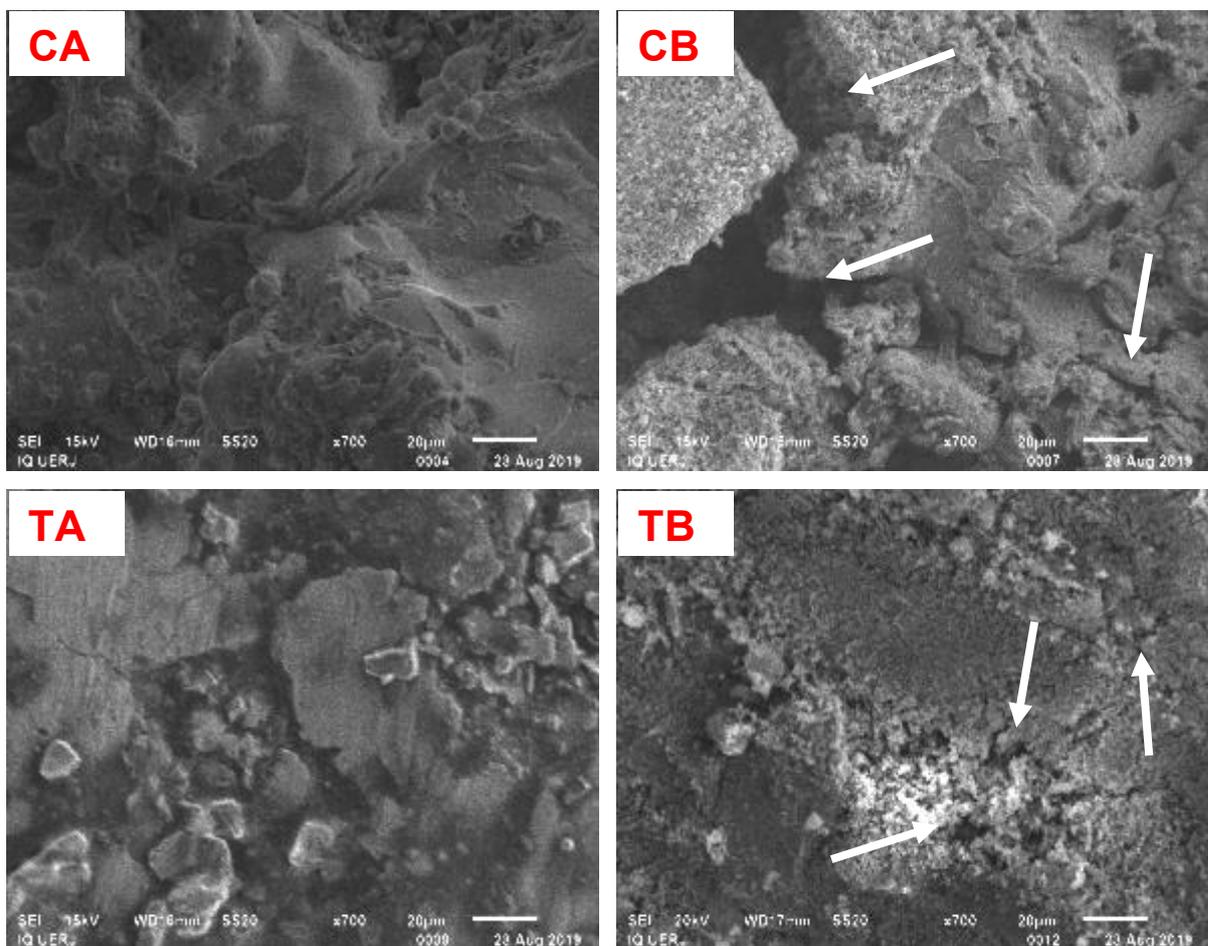
Onde j_{corr}^{rev} e j_{corr}^{sub} são as densidades de corrente de corrosão do revestimento e substrato, respectivamente. Os valores de eficiência encontrados para as amostras CA e CB foram 63,21% e 50,02% respectivamente, confirmando que a Liga A possui a capacidade de fornecer revestimentos com maior eficácia anticorrosiva que a Liga B.

3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

Após 144h de imersão, foram capturadas imagens por MEV de todas as superfícies das amostras testadas (Figura 35). As amostras CB e TB apresentaram

depósitos de produtos de corrosão na superfície, particularmente próximos às reentrâncias dos revestimentos, que foram identificados por seu aspecto esponjoso. Esta localização pode estar associada à regiões de poros e trincas (sinalizadas na Figura 35) que são locais que podem favorecer a entrada de espécies agressivas e permitir a corrosão em estágios posteriores de utilização do material (LEE et al., 2018b; WANG et al., 2011). As amostras CA e TA apresentaram superfícies mais planas e poucos locais com aglomerados, indicando um ataque menos severo (LEE et al., 2017). Estes resultados estão de acordo com os aspectos observados na Figura 28.

Figura 35 – Morfologia de superfície das amostras CA, CB, TA e TB após 144h de imersão.



Fonte – O autor.

Diversos estudos que abordaram a resistência à corrosão em revestimentos metálicos obtidos pela técnica de aspersão térmica por arco elétrico (LEE et al., 2019, 2018a, 2018b, 2018c, 2017, 2016; LI et al., 2013a; JIANG et al., 2014; SÁ

BRITO et al., 2012) discorreram sobre os efeitos que afetam a resistência a corrosão neste sistema. Uma análise destes trabalhos revela que existem três principais fatores que influenciam os níveis de corrosão, sendo eles, a composição química do próprio revestimento e sua capacidade apassivadora no meio de imersão; o acabamento de superfície do revestimento aspergido, onde maiores níveis de rugosidade promovem maiores taxas de corrosão; e a quantidade de defeitos no revestimento como um todo, em que poros abertos aumentam a área de contato com o meio e permitem a permeabilidade da solução, elevando as taxas de corrosão.

Os mesmos estudos também fazem alusão de dois mecanismos recorrentes de proteção destes revestimentos, sendo um deles, a propriedade de passivação do próprio revestimento no meio imerso, e a outra, a redução da zona de contato entre a solução e o revestimento através da formação de produtos de corrosão e deposição destes produtos nos defeitos do revestimento, diminuindo as taxas de corrosão.

Lee et al. (2018c) realizaram um estudo comparativo de resistência a corrosão de um mesmo material sob duas formas distintas, uma era uma chapa de aço inoxidável 304, e a outra, um revestimento composto pelo mesmo material, obtido por aspensão térmica por arco elétrico. Os resultados revelaram que a chapa respondeu de maneira mais satisfatória aos ensaios de corrosão do que o revestimento. Tendo em vista que ambos possuíam a mesma composição química, pôde-se concluir que o pior desempenho do revestimento estava atrelado a morfologia que este apresentava, com a presença de poros e uma superfície rugosa.

Um estudo da influência da preparação da superfície do substrato na resistência a corrosão de revestimentos aspergidos termicamente foi realizado por Castellanos et al., (2017). Foram obtidas superfícies com valores de rugosidade entre 15,308 e 19,831 μm , que determinaram o ancoramento mecânico entre o material depositado e o substrato, bem como o aumento da resistência à corrosão, que aumentou de 2 para 10 $\text{k}\Omega$. A maior resistência à corrosão foi obtida nos revestimentos que apresentaram a maior rugosidade do substrato. A partir destes resultados, os autores estabeleceram que existe uma relação entre a rugosidade de preparação do substrato e a resposta anticorrosiva dos revestimentos. A rugosidade

média do substrato chapa e do substrato tubo, tanto para liga A quanto para liga B foi a mesma. Estas rugosidades foram medidas no momento da preparação das amostras (empresa VGK) e estavam no entorno de 43 μm .

Apesar de não ter sido abordado neste estudo, faz-se necessário um comentário sobre o uso de selantes em revestimentos aspergidos. Autores já relataram os benefícios da aplicação destes na proteção anticorrosiva, com retorno de resultados de alta resistência em ambientes agressivos. Os principais mecanismos de ação de selantes, enquanto intactos, são: a não reatividade; o fechamento dos defeitos e uma cobertura sobre a superfície do revestimento, bloqueando a ação do meio agressivo e impedindo a penetração deste (LI et al., 2013b; SÁ BRITO et al., 2012).

CONCLUSÃO

Considerando as técnicas utilizadas e os resultados obtidos, algumas conclusões puderam ser obtidas:

Os revestimentos apresentaram alguns defeitos típicos, tais como: partículas parcialmente fundidas, óxidos, trincas e porosidades. A presença de poros e trincas interconectadas pode reduzir a efetividade da camada aspergida protetora e é um parâmetro a ser observado. As frações de defeitos foram $5,0 \pm 2,0\%$, $5,6 \pm 3,0\%$, $7,6 \pm 5,5\%$ e $14,9 \pm 5,8\%$ para as amostras CA, CB, TA e TB, respectivamente, estes valores encontram-se dentro do esperado para revestimentos metálicos obtidos por aspersão térmica por arco elétrico.

Os revestimentos obtidos sobre chapa, apresentaram percentual de defeitos semelhante, que pode ser atribuído exclusivamente a técnica e parâmetros utilizados, tendo em vista as diferenças na composição química das ligas. Os revestimentos obtidos sobre tubo, para ambas as ligas, apresentaram maior percentual de defeitos. Quando comparadas entre si, apesar da diferença percentual de defeitos entre as amostras TA e TB, estas possuíram também alto desvio padrão, fazendo com que exista uma zona em comum onde os valores percentuais são semelhantes.

A maior quantidade de defeitos nas amostras TA e TB em relação a CA e CB foi atribuída ao modo como foi realizada a aspersão e à geometria do substrato. A aspersão realizada sobre o tubo enquanto girava promoveu o aumento dos defeitos totais devido ao aprisionamento de detritos provenientes da extremidade do cone de aspersão. A aspersão realizada de modo manual é uma variável com baixo controle técnico que pode influenciar nos resultados.

O período em que as amostras TA e TB se mantiveram em exposição na caldeira, reduziu a rugosidade superficial destas, fator que contribuiu para um melhor desempenho nos testes de corrosão.

Os resultados obtidos pelos ensaios eletroquímicos confirmaram a característica porosa dos revestimentos testados. Com o avanço do período de

exposição, todas as amostras revelaram alguma melhoria na questão da resistência a corrosão, sendo isto conferido a passivação do revestimento e bloqueio dos poros por produtos de corrosão.

Depósitos de corrosão na superfície da amostra CB sugerem a presença de poros interconectados que permitiram a precipitação de óxidos para a superfície do revestimento.

Apesar de possuírem maior percentual de defeitos, as amostras TA e TB apresentaram melhor comportamento na resistência à corrosão, visto nos dados obtidos por EIE. Este comportamento foi atribuído a inclusões na superfície de particulado da queima do carvão, suavização da rugosidade e fechamento dos defeitos superficiais, devido ao impacto de partículas no interior da caldeira, mecanismos que, por consequência, reduzem a área de contato e bloqueiam a entrada da solução no revestimento.

Ambos revestimentos se mostraram eficientes na proteção anticorrosiva do substrato, considerando o meio testado. O revestimento obtido com a Liga A apresentou melhores resultados que o obtido com a Liga B na maioria dos ensaios, com eficiências de proteção de 63,21% contra 50,02% respectivamente.

O acabamento irregular de superfície, assim como a presença de defeitos foram fatores que influenciaram significativamente as respostas dos ensaios eletroquímicos, deste modo, a pesquisa e estudo de meios para redução destes, pode contribuir de maneira substancial na obtenção de revestimentos com melhores propriedades anticorrosivas.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base na técnica e material utilizados e nos resultados adquiridos neste trabalho, os seguintes temas são sugeridos:

- Utilização de diferentes parâmetros na AT por arco elétrico, assim como preparação de superfície e geometria do substrato, afim de verificar a influência destes na quantidade de defeitos;
- Ensaio de tomografia industrial para melhor avaliação dos defeitos do revestimento;
- Ensaio de difusividade térmica para avaliar a influência do revestimento na eficiência de trocas térmicas;
- Estudo com corpos de prova submetidos à exposição em ambiente real de trabalho por períodos superiores a um ano;
- Avaliação do efeito do acabamento superficial, bem como da aplicação de selantes e o modo como estes afetam a resistência à corrosão;
- Aplicação das mesmas técnicas de avaliação utilizadas neste estudo para o uso de outros métodos de aspersão térmica, com fins comparativos;

REFERÊNCIAS

- ALENCAR, G.T.M. *Efeitos da Adição de carbonetos na resistência aos desgastes e à corrosão de uma liga autofluxante depositada por aspensão térmica*. São Carlos, 2009.
- ANTUNES, F.J. *Avaliação da adesão e da resistência à corrosão de revestimentos de Cr e Co obtidos através da técnica de aspensão térmica*. Dissertação de Mestrado, Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca - CEFET/RJ. Rio de Janeiro, 2013.
- ASM Handbook, Volume 5A, Thermal Spray Technology. R.C. Tucker, Jr., editor. ASM International. Ohio, 2013.
- AWS - American Welding Society. *Thermal Spraying. Practice, Theory and Applications*. AWS Committee on Thermal Spraying. EUA, 1997.
- BALA, N.; SINGH, H.; PRAKASH, S. *Performance of cold sprayed Ni based coatings in actual boiler environment*. Surface and Coatings Technology, 2017.
- BALIC, E.E.; HADAD, M.; BANDYOPADHYAY, P.P.; MICHLER, J. *Fundamentals of adhesion of thermal spray coatings: Adhesion of single splats*. Acta Materialia v.57, 2009.
- BERNARD, B.; BIANCHI, L.; MALIÉ, A.; JOULIA, A.; RÉMY, B. *Columnar suspension plasma sprayed coating microstructural control for thermal barrier coating application*. Journal of the European Ceramic Society. Elsevier, 2015.
- BRAGA, A.V.C. *Produção de revestimentos de conversão para filme de alumina por dip coating em sol-gel*. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.
- BORONENKOV, V.; KOROBOV, Y. *Fundamentals of Arc Spraying. Physical and Chemical Regularities*. Springer, 2016.
- BRITO, V.R.S.S. *Caracterização de revestimentos metálicos aspergidos termicamente por arco elétrico*. Dissertação de Mestrado, Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca - CEFET/RJ. Rio de Janeiro, 2010.
- CAMPOS, P. K. *Desenvolvimento de revestimento para tubulação de caldeiras de centrais termelétricas que operam a carvão mineral*. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

CANO, E.; LAFUENTE, D.; BASTIDAS, D.M. *Use of EIS for the evaluation of the protective properties of coatings for metallic cultural heritage: a review*. Journal of Solid State Electrochemistry. Springer-Verlag, 2009.

CASCADURA INDUSTRIAL. Disponível em: [youtube.com/watch?v=sH_8aiQijol](https://www.youtube.com/watch?v=sH_8aiQijol). Acesso em: 17/03/2020.

CASTELLANOS, L.M.D.; FLÓREZ, J.J.O.; ORJUELA, J.E.A. *Resistencia a la corrosión de recubrimientos de Cr₂O₃ medida mediante EIE*. Artículo de investigación, Ingeniería y Desarrollo, Universidad Nacional de Colombia, 2017.

CORTÉS, R.S. *Estudos de Revestimentos de Alumínio Depositados por três Processos de Aspersão Térmica para a Proteção do Aço contra a Corrosão Marinha*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC, Brasil, 1998.

COSTA R.C. *Desenvolvimento de novos revestimentos por aspersão térmica à arco para proteção contra desgaste erosivo em trocadores de calor ar/gases*. Dissertação de Mestrado. Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2012.

ĆWIEK, J. *Durability evaluation of protection coatings on water-wall tubes of low-emission boilers*. Institute of Engineering Materials and Biomaterials, Silesian University of Technology, ul. Konarskiego. Gliwice, Poland, 2012.

DARABI, A.; AZARMI F. *Investigation on Relationship Between Microstructural Characteristics and Mechanical Properties of Wire-Arc-Sprayed Zn-Al Coating*. Journal of Thermal Spray Technology. v.20. 2020.

DORFMAN, M.R. *Thermal Spray - Processes*. Advanced Materials & Processes, v.160, 2002.

EPRI. *Program on Technology Innovation: State of Knowledge Review of Nanostructured Coatings for Boiler Tube Applications*. EPRI, Palo Alto, CA: 2007. 1014805.

FAUCHAIS, P.; VARDELLE, M.; VARDELLE, A. *Reliability of plasma-sprayed coatings: monitoring the plasma spray process and improving the quality of coatings*. Journal of Physics D: Applied Physics, v.46. France, 2013.

FREIRE, F. *Avaliação de revestimentos aplicados por aspersão térmica para proteção contra o desgaste de ponteiros de "risers"*. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC, 2002.

GOMES, D.L. *Caracterização de cinzas leves e de revestimento para caldeiras de central termelétrica brasileira*. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

GONZALEZ, R.C.; WOODS, R.E. *Digital Image Processing*. 4ed. Pearson, 2018.

GRIMM, M.; CONZE, S.; BERGER, L.M.; PACZKOWSKI, G.; LINDNER, T.; LAMPKE, T. *Microstructure and Sliding Wear Resistance of Plasma Sprayed Al₂O₃-Cr₂O₃-TiO₂ Ternary Coatings from Blends of Single Oxides*. Coatings, 2020.

JIANG, Q.; MIAO, Q.; TONG, F.; XU, Y.; REN, B.; LIU, Z.; YAO, Z. *Electrochemical corrosion behavior of arc sprayed Al-Zn-Si-RE coatings on mild steel in 3.5% NaCl solution*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014.

JIN, Z.; LIU, M.; ZHU, L.; WANG, H.; MA, G.; XING, Z.; CHEN, S. *Microstructure and Corrosion Behavior of Aluminum Coatings Prepared by High-Efficiency Supersonic Plasma Spraying and Oxygen-Acetylene Flame Spraying*. Journal of Thermal Spray Technology, 2020.

KALSI, S.S.; SIDHU, T.S.; SINGH, H. *Characterization of NiCrAlY coatings on Ni and Fe based superalloys by the cold spray process*. i-manager's Journal on Material Science, v.1. Índia, 2013.

KISHORE, K.; MUKHOPADHYAY, S.; MUKHOPADHYAY, G.; ADHIKARY, M.; BHATTACHARYYA, S. *Movable hood tube in LD convertor: Failure analysis and coating solution*. Engineering Failure Analysis, 2019.

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

KROMER, R.; CORMIER, J.; COSTIL, S. *Role of Powder Granulometry and Substrate Topography in Adhesion Strength of Thermal Spray Coatings*. Journal of Thermal Spray Technology, 2016.

KRZYSZTOF, S.; HERNAS, A.; MOSKAL, G.; MYALSKA, H. *Thermally sprayed coatings resistant to erosion and corrosion for power plant boilers - A review*. Elsevier. Polônia, 2016.

LEE, H.-S.; SINGH, J.K.; ISMAIL, M.A.; BHATTACHARYA, C.; SEIKH, A.H.; ALHARTHI, N.; HUSSAIN, R.R. *Corrosion mechanism and kinetics of Al-Zn coating deposited by arc thermal spraying process in saline solution at prolong exposure periods*. Scientific Reports, 2019.

LEE, H.-S.; SINGH, J.K. *Influence of calcium nitrate on morphology and corrosion characteristics of ammonium phosphate treated Aluminum coating deposited by arc thermal spraying process*. Corrosion Science, 2018a.

LEE, H.-S.; KWON, S.-J.; SINGH, J.K.; ISMAIL, M. *Influence of Zn and Mg Alloying on the Corrosion Resistance Properties of Al Coating Applied by Arc Thermal Spray Process in Simulated Weather Solution*. Acta Metallurgica Sinica, 2018b.

LEE, H.-S.; PARK, J.; SINGH, J.K.; ISMAIL, M.A. *Deposition of Coating to Protect Waste Water Reservoir in Acidic Solution by Arc Thermal Spray Process*. Advances in Materials Science and Engineering, 2018c.

LEE, H.-S.; SINGH, J.K.; & ISMAIL, M.A. *An effective and novel pore sealing agent to enhance the corrosion resistance performance of Al coating in artificial ocean water*. Scientific Reports, 2017.

LEE, H.-S.; SINGH, J.; ISMAIL, M.; BHATTACHARYA, C. *Corrosion Resistance Properties of Aluminum Coating Applied by Arc Thermal Metal Spray in SAE J2334 Solution with Exposure Periods*. Metals, 2016.

LI, H.Y.; DUAN, J.Y.; WEI, D.D. *Comparison on corrosion behaviour of arc sprayed and zinc-rich coatings*. Surface and Coatings Technology, 2013a.

LI, H.Y.; WEI, D.D.; DUAN, J.Y.; ZHOU, J.Q.; MIN, X.B. *Effect of sealing treatment on corrosion behaviours of arc sprayed zinc coatings*. Corrosion Engineering, Science and Technology, 2013b.

LIMA, C.C.; TREVISAN, R. *Aspersão Térmica - Fundamentos e Aplicações*. 2ed. Artliber, São Paulo, Brasil, 2007.

LIMA, C.R.C. *Estudo e caracterização de revestimentos para desgaste aplicados por aspersão térmica a chama oxicomustível de alta velocidade – HVOF*. Universidade Metodista de Piracicaba. Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação. Paraná, 2003.

LINS, V.F.C; REIS, G.F.A; ARAUJO, C.R; MATENCIO, T. *Electrochemical impedance spectroscopy and linear polarization applied to evaluation of porosity of phosphate conversion coatings on electrogalvanized steels*. Surface Science 253. Elsevier B.V., 2006.

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

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, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

MONTANI, U.R.S. *Quantificação de Defeitos por Processamento Digital de Imagens em Revestimentos obtidos por Aspersão Térmica*. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

MOSKAL, G.; KRZYSZTOF, S.; HERNAS, A.; MYALSKA, H. *Thermally sprayed coatings resistant to erosion and corrosion for power plant boilers - A review*. Silesian University of Technology, Institute of Materials Science. Elsevier. Polônia, 2016.

NDIITHI, N.J.; KANG, M.; ZHU, J.; LIN, J.; NYAMBURA, S.M.; LIU, Y.; HUANG, F. *Microstructural and Corrosion Behavior of High Velocity Arc Sprayed FeCrAl/Al Composite Coating on Q235 Steel Substrate*. Coatings 2019.

Norma ISO 8501-1:2007. *Preparation of steel substrates before application of paints and related products - Visual assessment of surface cleanliness*.

NOVICKI, N. *Aplicação da aspersão térmica na soldagem em operação de tubulações com pequena espessura remanescente*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Santa Catarina, 2008.

NWAOHA, C.; JAVAHERDASHTI, R.; TAN, T. *Corrosion and Materials in the Oil and Gas Industries*. 1ed. CRC Press, 2013.

ODHIAMBO, J.G.; LI, W.; ZHAO, Y.; LI, C. *Porosity and Its Significance in Plasma-Sprayed Coatings*. Coatings 2019.

PADILHA, A.F. *"Materiais de Engenharia - Microestrutura e Propriedades"*. 2ed., Editora Hemus S.A., 2007.

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

PAWLOWSKI, L. *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*, Wiley Publishing, Inglaterra, 2008.

PEREIRA, E.S. *Quantificação de defeitos através da técnica de processamento de Imagem em revestimentos metálicos aspergidos termicamente por arco Elétrico*. Dissertação de Mestrado. Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca - CEFET/RJ. Rio de Janeiro, 2018.

PINHEIRO, N.R. *Avaliação da liga Cr-Ni-Mn usada como revestimento e obtida pelo processo de aspersão térmica*. Dissertação de Mestrado. Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca - CEFET/RJ. Rio de Janeiro, 2018.

ROJAS, O.; PRUDENT, M.; LÓPEZ, M.E.; VARGAS, F.; AGEORGES, H. *Influence of Atmospheric Plasma Spraying Parameters on Porosity Formation in Coatings Manufactured from 45S5 Bioglass poder*. Journal of Thermal Spray Technology, 2019.

SÁ BRITO, V.R.S.; BASTOS, I.N.; COSTA, H.R.M. *Corrosion resistance and characterization of metallic coatings deposited by thermal spray on carbon steel*. Materials & Design, 2012.

SADEGHIMERESHT, E.; MARKOCSAN, N.; NYLÉN, P.; BJÖRKLUND, S. *Corrosion performance of bi-layer Ni/Cr₂C₃-NiCr HVOF thermal spray coating*. Applied Surface Science, 2016.

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, A.O. *Estudo da resistência a corrosão em aço e revestimentos visando aplicação em hastes de bombeio de petróleo*. Dissertação de Mestrado, UNIT, Aracaju, SE, 2008.

SANTOS, E.F., TOLEDO, L.B., CARRILHO, M.S. *Comparativo entre os processos de aspersão térmica na manutenção*. Universidade Federal do Paraná. Artigos Infosolda. Brasil, 2007.

SCHIEFLER, M.F.O.F., *Estudos Microestrutural e Eletroquímico de Revestimentos Metálicos Depositados por Aspersão Térmica*. Tese de Doutorado, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2004.

SHANAGHI, A.; SOURI, A.R.; CHU, P.K. *EIS and noise study of zirconia-alumina-benzotriazole nano-composite coating applied on Al2024 by the sol-gel method*. Journal of Alloys and Compounds, 2019.

SIDHU, B.S.; CHATHA, S.S.; SIDHU, H.S. *Characterisation and Corrosion-Erosion Behaviour of Carbide based Thermal Spray Coatings* Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering. v.11. Punjab Technical University. India, 2012.

SIDHU, B.S.; PRAKASH, S. *Nickel-chromium plasma spray coatings: A way to enhance degradation resistance of boiler tube steels in boiler environment*. Journal of Thermal Spray Technology, v.15. 2006.

SIEGMANN, S.; ABERT, C. *100 Years of Thermal Spray: About the inventor Max Ulrich Schoop*, Surface & Coatings Technology, v.220, Elsevier, 2013.

SILVA, P.S. *Avaliação de biocidas no controle da corrosão microbiologicamente induzida do aço carbono 1020 por bactérias redutoras de sulfato*. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2015.

SMITH, E.H. *Mechanical Engineer's Reference Book*. 12ed. Editora Butterworth-Heinemann. 2013.

STERN, M.; GEARY, A.L. *Electrochemical Polarization. I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves*. J. Electrochem. Soc., 104(1):56-63, Jan. 1957 apud WOLYNEC, S. *Técnicas eletroquímicas em corrosão*. Editora da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2003.

STERN, M. *A Method for Determining Corrosion Rates from Linear Polarization Data*. Corrosion, 14(9):440t-444t, Sept. 1958 apud WOLYNEC, S. *Técnicas eletroquímicas em corrosão*. Editora da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2003.

- SUCHARSKI, G.B. *Deposição de revestimentos tipo barreira térmica por aspersão térmica*. Dissertação de Mestrado. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.
- TERRES, C.J.F. *Avaliação de revestimentos de aços inoxidáveis depositados por aspersão térmica*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2006.
- THIYAGARAJAN, B.; SENTHILKUMAR, V. *Experimental studies on fly-ash erosion behavior of Ni-Cr based nanostructured thermal spray coating in boiler tubes*. Materials and Manufacturing Processes, 2016.
- TONG, H.; HAN, W.L.; XU, Z.P.; ZHANG, Y.J.; LIN, Z.; WEI, S.C. *Study on Corrosion Process of Al-Mg Coatings Based on Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Key Engineering Materials, 2017.
- VARDELLE A.M.; FAUCHAIS, P. *Thermal Sprayed Coatings Used Against Corrosion and Corrosive Wear*. SPCTS, UMR 7315, University of Limoges, France, 2012.
- VERDIAN, M.M.; RAEISSI, K.; SALEHI, M. *Corrosion Performance of HVOF and APS Thermally Sprayed NiTi Intermetallic Coatings in 3.5 wt.% NaCl Solution*. Corros. Sci., 2010.
- VISWANATHAN, R. *Mechanisms and life assessment of high temperature components*. 2 ed. ASM International. Ohio, 1993.
- VREIJLING, M.P. W. *Electrochemical Characterisation of Metallic Thermally Sprayed Coatings*. Ph.D – 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 and Coatings Technology, 2011.
- WALSH, F.C.; PONCE DE LEÓN, C.; KERR, C.; COURT, S.; BARKER, B.D. *Electrochemical characterisation of the porosity and corrosion resistance of electrochemically deposited metal coatings*. Surface & Coatings Technology v.202. Elsevier B.V., 2008.
- WOLYNEC, S. *Técnicas eletroquímicas em corrosão*. Editora da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2003.
- ZHANG, X.L.; JIANG, C.P.; ZHANG, F.Y.; XING, Y.Z. *The evaluation of microstructure characteristic and corrosion performance of laser-re-melted Fe-based amorphous coating deposited via plasma spraying*. Materials Express, 2019.