



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**  
Centro de Ciência e Tecnologia  
Faculdade de Engenharia

Pamella Kessler de Campos

**Determinação das propriedades de revestimento metálico obtido  
por aspersão térmica e análise de sua influência na eficiência da  
transferência de calor em tubos de caldeiras de usinas  
termelétricas**

Rio de Janeiro  
2022

Pamella Kessler de Campos

**Determinação das propriedades do revestimento metálico obtido por aspersão térmica e análise de sua influência na eficiência da transferência de calor em tubos de caldeiras de usinas termelétricas**



Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Mecânica dos sólidos.

Orientadores: Prof. Dr. Marília Garcia Diniz

Rio de Janeiro

2022

## CATALOGAÇÃO NA FONTE

UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/B

C198 Campos, Pamella Kessler.

Determinação das propriedades do revestimento metálico obtido por aspersão térmica e análise de sua influência na eficiência da transferência de calor em tubos de caldeiras de usinas termelétricas / Pamella Kessler Campos. – 2022.

106f.

Orientadora: Marília Garcia Diniz.

Tese (Doutorado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia.

1. Engenharia mecânica - Teses. 2. Revestimento em metal - Teses. 3. Aspersão térmica - Teses. 4. Caldeiras - Teses. 5. Calor - Transmissão - Teses. 6. Usinas elétricas - Teses. I. Diniz, Marília Garcia. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia. III. Título.

CDU 621.184.76:536.24

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

Pamella Kessler de Campos

**Determinação das propriedades do revestimento metálico obtido por aspersão térmica e análise de sua influência na eficiência da transferência de calor em tubos de caldeiras de usinas termelétricas**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Mecânica dos sólidos.

Aprovado em 25 de março de 2022.

Banca Examinadora:

---

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

---

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

---

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

---

Dr. Hector Reynaldo Meneses Costa  
Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da  
Fonseca - CEFET / RJ

---

Dr. Luis César Rodríguez Aliaga  
Instituto Politécnico - Universidade do Estado do Rio de Janeiro  
IPRJ / UERJ

Rio de Janeiro

2022

## **AGRADECIMENTOS**

Sou grata acima de tudo à DEUS, que em toda a sua sabedoria confiou-me essa missão e acompanhou-me durante a jornada.

Sou grata ao meu esposo, aos meus pais e à minha irmã, por estarem ao meu lado e compreenderem minhas ausências e momentos difíceis, sempre torcendo por mim e me ajudando quando possível.

Sou grata a todos os amigos que caminharam comigo ao longo desses anos e me incentivaram sempre a continuar pois acreditavam em mim e no meu potencial. Em especial aos amigos pesquisadores da UERJ aos quais agradeço pela companhia e horas de estudos compartilhadas pelos laboratórios da UERJ que resultaram neste momento.

Sou grata a todas as pessoas que diretamente ou mesmo que indiretamente contribuíram para a minha formação profissional.

À minha orientadora Marília Garcia Diniz a quem possuo grande admiração e tenho como referência de profissionalismo. Agradeço ao acompanhamento recebido, às horas de dedicação e ao comprometimento com a pesquisa realizada.

Ao apoio recebido pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, que viabilizou a elaboração do presente estudo, ao CEPEL - Centro de Pesquisas de Energia Elétrica, ao IMA – UFRJ - Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro e ao Instituto Federal do Rio de Janeiro, que disponibilizaram seus laboratórios e equipes para realização dos ensaios. À VGK Engenharia e ao Sr. Guilherme Bungner pelo apoio na realização da pesquisa.

## RESUMO

CAMPOS, Pamella Kessler de. *Determinação das propriedades do revestimento metálico obtido por aspersão térmica e análise de sua influência na eficiência da transferência de calor em tubos de caldeiras de usinas termelétricas*. 2022. 106 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

O carvão mineral é um dos combustíveis que pode ser utilizado por termelétricas para geração de energia elétrica, porém, os resíduos sólidos de sua combustão, as chamadas cinzas, ocasionam erosão e corrosão nos componentes internos de caldeiras que operam em temperaturas elevadas, ocasionando falhas no sistema. Este estudo propõe um revestimento metálico à base de Fe-Cr-Si, obtido pela técnica de aspersão térmica a arco elétrico como alternativa para proteção das partes mais afetadas dos tubos da caldeira pelo impacto das cinzas. Foram utilizadas técnicas de microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise química semiquantitativa por Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS), difração de raios X (DRX), medidas de rugosidade, testes de adesão pull-off. Medidas de difusividade térmica e modelagem matemática foram elaboradas para avaliar o impacto da eficiência de troca térmica do revestimento em tubos de caldeiras de usinas termelétricas. Os resultados das análises mostraram que os componentes químicos do arame pulverizado foram bem incorporados em um revestimento com dureza de  $730,54 \pm 164,28$  HV, aproximadamente três vezes maior que a dureza dos tubos da caldeira e apenas 11% menor que a dureza das cinzas. A DRX identificou a presença de fases cristalinas no revestimento e os testes de adesão mostraram que as falhas apresentaram natureza coesiva sem exposição do substrato. A presença do revestimento reduziu a troca de calor em aproximadamente 0,64% / comprimento do tubo. Esses resultados mostraram que o revestimento proposto, que possui um custo menor em relação aos demais, é uma solução promissora para evitar paradas não programadas em caldeiras de centrais termoeletricas.

Palavras-chave: Revestimento metálico. Aspersão térmica. Caldeiras. Transmissão de calor. Usina termelétrica. Caldeira a carvão mineral.

## ABSTRACT

CAMPOS, Pamella Kessler de. *Determination of the metallic coating properties obtained by thermal spraying and analysis of its influence on the heat transfer efficiency in the thermoelectric power plant boiler tubes*. 2022. 106 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

Mineral coal is a fuel that can be used by thermoelectric plants to generate electricity, however, the solid residues of its combustion, so-called ash, cause erosion and corrosion in the internal components of boilers that operate at high temperatures, causing failures in the system. This study proposes a metallic coating based on Fe-Cr-Si, obtained using the electric arc thermal spray technique as an alternative for protecting the most affected parts of boiler tubes by the ash impact. Optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), semi-quantitative chemical analysis by Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD), roughness measurements, pull-off adhesion tests were used. Thermal diffusivity measurements and mathematical modelling were elaborated to evaluate the thermal exchange efficiency impact of the coating in thermoelectric plant boiler tubes. The results showed that the chemical components of the sprayed wire were well incorporated into a coating with a hardness of  $730.54 \pm 164.28$  HV, approximately three times greater than the hardness of boiler pipes and only 11% less than the hardness of ash. XRD identified the presence of crystalline phases in the coating and adhesion tests showed that the failures were cohesive without substrate exposure. The presence of the coating reduced heat exchange of approximately 0.64% / tube length. These results showed that the proposed coating, which has a lower cost compared to others, be a promising solution to avoid unscheduled shutdowns in thermoelectric boilers.

Keywords: metallic coating, thermal spray, heat transfer, thermoelectric power plant, coal fired boiler plant.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|   |    |
|---|----|
| Figura 1: Representação do processo de produção de energia elétrica a partir do carvão mineral (ANEEL, 2008).....   | 19 |
| Figura 2: Falha devido ao desgaste erosivo-corrosivo de tubulação de parede d'água de caldeira que opera a carvão. Fonte: ANEEL, 2007. ....                                   | 23 |
| Figura 3: Microestrutura típica de revestimento aspergido pela tecnologia da aspensão térmica (Adaptado de Verdian, 2017).....  | 25 |
| Figura 4: O processo de aspensão térmica e suas subcategorias (Singh <i>et al.</i> , 2018).<br>.....  | 28 |
| Figura 5: Processo de aspensão térmica de revestimento por arco elétrico. Adptado de Rodijnen (2016).....   | 31 |
| Figura 6: Processo de aspensão térmica manual por arco elétrico. Extraído de Rodjnm, 2016. ....   | 32 |
| Figura 7: Padrões de XRD dos revestimentos à base de Fe: (a) Revestimento FeB, (b) revestimento FeBSi e (c) revestimento FeNiCrBSiNbW. Extraído de Lin (2013). ....           | 48 |
| Figura 8: Padrão de Raio-x para o revestimento a base de ferro (FB) e a base de aço inoxidável (SS). ....   | 50 |
| Figura 9: Padrão de difração de Raio-x para arame de liga a base de ferro e após aspensão térmica. ....   | 51 |
| Figura 10: Aspecto da chapa após aplicação do revestimento. As chapas revestidas possuíam 150 por 150 mm.....   | 54 |
| Figura 11: Aspecto de amostra contendo a seção transversal do sistema substrato / revestimento após preparação metalográfica.....   | 55 |
| Figura 12: Dimensional das amostras preparadas para o ensaio de difusividade térmica. Detalhe para composição das amostras: Substrato + revestimento (desenho da autora)..... | 57 |
| Figura 13: Esquemático do ensaio de difusividade térmica (desenho da autora). ....  | 58 |
| Figura 14: Sentido da análise térmica para a modelagem matemática do fluxo de calor (desenho da autora). ....   | 75 |
| Figura 15: a) Representação das regiões analisadas; b) Gride de medidas (desenho da autora).....  | 59 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 16: a) Esquema do ensaio de adesão. b) Dimensões do carretel utilizado (desenho da autora).....   | 60 |
| Figura 17: Aspecto microestrutural do revestimento metálico com presença de defeitos tipicamente associados ao método de aspersão.....   | 63 |
| Figura 18: Aspecto micrográfico do sistema revestimento / substrato. ....  | 64 |
| Figura 19: Mosaico Liga B. Detalhe para aspecto do revestimento. ....  | 65 |
| Figura 20: Medida de espessura do revestimento obtida sobre micrografia obtida por MEV do sistema revestimento / substrato MEV. ....   | 67 |
| Figura 21: a) Região da análise química obtida por EDS para o revestimento. b) Espectro de energia dos elementos presentes. De acordo com o resultado acima, verifica-se que o silício, cromo e ferro foram detectados pela análise de EDS. ....   | 68 |
| Figura 22: Resultados da análise da presença do manganês, a) sem manganês e b) com manganês.....   | 69 |
| Figura 23: Análise química da interface do sistema revestimento / substrato. As presenças significativas de Cromo (revestimento) e Ferro (revestimento e substrato) estão destacadas pelas cores marrom e verde, respectivamente.....  | 71 |
| Figura 24: Esquema da seção transversal do tubo da caldeira para análise da transferência térmica - a) sem revestimento e b) com revestimento. ....  | 75 |
| Figura 25: Grade de medidas de microdureza no revestimento.....  | 79 |
| Figura 26: Irregularidade superficial do revestimento estudado. Rugosidade média gerada de $247,84 \pm 63,46 \mu\text{m}$ . ....   | 81 |
| Figura 27: a) Superfície do arrancamento na região de tonalidade mais escura do carretel da amostra 5 com a identificação da presença significativa dos elementos do revestimento (Ferro e Cromo); b) Espectro de energias características associadas ao mapeamento da região de (a). .... | 86 |
| Figura 28: Gráfico força de adesão <i>versus</i> porcentagem de área exposta.....  | 86 |
| Figura 29: Difractogramas do Substrato e do revestimento Liga B. ....  | 87 |
| Figura 30: Difractogramas sobrepostos das amostras do substrato e do revestimento Liga B. As setas indicam picos pertencentes a fases cristalinas no revestimento. ...   | 88 |
| Figura 31: Análise qualitativa da amostra do substrato em concordância com a ficha COD PDF 96-900-6602 do elemento Ferro.....  | 88 |
| Figura 32: Análise qualitativa da amostra do revestimento liga B. ....   | 89 |

Figura 33: Resultado do refinamento de Rietveld da amostra da Liga B com a posição exata de cada fase cristalina presente no revestimento separada por cores. ....90

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1: Materiais para revestimentos de proteção de superfície recomendados para aplicações em caldeiras, Rodijnen (2016).....                              | 44 |
| Tabela 2: Composição química do substrato, percentagens em peso de elementos químicos.....  | 52 |
| Tabela 3: Comparação composição x custos das ligas.....   | 53 |
| Tabela 4: Composição química do arame usado no processo de AT, percentagens em peso de elementos químicos.....  | 53 |
| Tabela 5: Parâmetros de aspersão .....  | 54 |
| Tabela 6: Composição química do arame (percentagens em peso de elementos químicos) e valores obtidos por EDS e analisadas pelo programa Quantax e PYMCA. .... | 70 |
| Tabela 7: Valores típicos dos coeficientes de transferência de calor por convecção natural e forçada e na condensação / vaporização (Incropera, 2011).....    | 76 |
| Tabela 8: Valores médios de microdureza. ....   | 79 |
| Tabela 9: Resultados dos ensaios de adesão.....   | 82 |
| Tabela 10: Resultados dos ensaios de adesão.....  | 83 |
| Tabela 11: Resultado das posições dos planos cristalográficos da liga B. ....   | 89 |
| Tabela 12: Posições cristalográficas. ....  | 91 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|                               |   |
|-------------------------------|---|
| $(\text{Fe,Ni,Co})_3\text{C}$ | Coenita   |
| A                             | Área  |
| Ag/AgCl                       | Prata/Cloreto de prata                              |
| AISI                          | American Iron and Steel Institute                   |
| Al                            | Alumínio  |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$       | Óxido de alumínio                                   |
| $\text{Al}_3\text{O}_3$       | Óxido de alumínio                                   |
| Aneel                         | Agência Nacional de Energia Elétrica                |
| ASP                           | Arc Spray Process                                   |
| ASTM                          | American Society for Testing and Materials          |
| AT                            | Aspersão térmica                                    |
| B                             | Boro  |
| C                             | Carbono   |
| Co                            | Cobalto   |
| $\text{CO}_2$                 | Dióxido de carbono                                  |
| Cp                            | Capacidade calorífica volumétrica                   |
| Cr                            | Cromo   |
| $\text{Cr}_3\text{C}_2$       | Carbeto de cromo                                    |
| DR-X                          | Difração de Raios-X                                 |
| EDS                           | Espectroscopia Dispersiva de Energia                |
| EPE                           | Empresa de Pesquisa Energética                      |
| ETM                           | Early Transition Metal                              |
| $\text{Fe}_3\text{C}$         | Cementita   |
| FGMs                          | Functionally gradient materials                     |
| h                             | Coeficiente de transferência de calor por convecção |
| $\text{H}_2\text{S}$          | Sulfeto de hidrogênio                               |
| $\text{H}_2\text{SO}_4$       | Ácido sulfúrico                                     |
| HCl                           | Ácido clorídrico                                    |
| HV                            | Microdureza Vickers                                 |
| HVOF                          | High Velocity Oxygen Fuel                           |

|                                 |  |
|---------------------------------|--|
| K                               | Kelvin   |
| k                               | Condutividade térmica                                  |
| KCl                             | Cloreto de potássio                                    |
| KOH                             | Hidróxido de Potássio                                  |
| L                               | Comprimento longitudinal transversal ao fluxo de calor |
| LMU                             | LowVac Mode UniVac                                     |
| LTM                             | <i>Late Transition Metal</i>                           |
| M                               | <i>Metalloid</i>                                       |
| MEV                             | Microscopia Eletrônica de Varredura                    |
| MEV-FEG                         | Field Emission Scanning Electron Microscope            |
| Mn                              | Manganês   |
| MO                              | Microscopia óptica                                     |
| Mo                              | Molibidênio  |
| MoSi <sub>2</sub>               | Dissiliceto de molibidênio                             |
| MPa                             | Mega Pascal  |
| $\eta$                          | Eficiência da taxa de transferência de calor           |
| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | Carbonato de sódio                                     |
| NaCl                            | Cloreto de sódio                                       |
| NaOH                            | Hidróxido de sódio                                     |
| Nb                              | Nióbio   |
| Ni                              | Níquel   |
| NiAl                            | Alumineto de níquel                                    |
| NiCr                            | Níquel-Cromo   |
| O <sub>2</sub>                  | Oxigênio   |
| °C                              | Graus Celsius  |
| PA                              | Poliamida  |
| PDI                             | Processamento Digital de Imagens                       |
| qr                              | Taxa de transferência de calor por condução            |
| r                               | Raio   |
| R                               | Resistência térmica                                    |
| Ra                              | Rugosidade média                                       |
| SE                              | Secondary electrons                                    |
| Si                              | Silício  |

|                  |  |
|------------------|--|
| SiC              | Carbeto de silício                           |
| SO <sub>2</sub>  | Dióxido de enxofre                           |
| T                | Temperatura                                  |
| TBCs             | Thermal barrier coatings                     |
| TiAl             | Alumineto de titânio                         |
| U                | Coeficiente global de transferência de calor |
| UERJ             | Universidade do Estado do Rio de Janeiro     |
| V                | Vanádio                                      |
| W                | Tungstênio                                   |
| WC               | Carbeto de tungstênio                        |
| WCI              | World Coal Institute                         |
| ZrO <sub>2</sub> | Dióxido de zircônio estabilizado             |
| ZTA              | Zona Termicamente Afetada                    |
| $\rho$           | Densidade                                    |
| $\alpha$         | Difusividade térmica                         |

## SUMÁRIO

|   |    |
|---|----|
| <b>INTRODUÇÃO</b> .....   | 15 |
| <b>1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....   | 18 |
| 1.1. Processo de produção de energia elétrica a partir de carvão mineral .....                                    | 18 |
| 1.2. Impactos técnicos da utilização do carvão mineral no processo de produção de energia .....                   | 21 |
| 1.3. Utilização de revestimentos como tecnologia de proteção .....  | 24 |
| 1.4. Aspersão térmica por arco elétrico .....   | 30 |
| 1.5. Caracterização de revestimentos obtidos por aspersão térmica quanto a propriedades .....                     | 32 |
| 1.5.1. <i>Microdureza</i> .....   | 33 |
| 1.5.2. <i>Eficiência térmica do revestimento</i> .....  | 34 |
| 1.5.3. <i>Adesão do revestimento ao substrato</i> .....   | 36 |
| 1.5.4. <i>Rugosidade do revestimento e resistência a abrasão</i> .....  | 39 |
| 1.5.5. <i>Resistência a corrosão do revestimento</i> .....  | 40 |
| 1.6. Principais revestimentos aspergidos por arco elétrico para utilização em caldeiras .....                     | 43 |
| 1.6.1. <i>Revestimentos metálicos</i> .....   | 43 |
| 1.6.2. <i>Revestimentos metálicos amorfos</i> .....   | 45 |
| <b>2. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....   | 52 |
| 2.1. Materiais .....  | 52 |
| 2.1.1. Substrato .....  | 52 |
| 2.1.2. Revestimento .....   | 52 |
| 2.2. Métodos .....  | 55 |
| 2.2.1. <i>Preparação metalográfica</i> .....  | 55 |
| 2.2.2. <i>Microscopia óptica, medidas de espessura e macrografia do revestimento</i> ..                           | 56 |
| 2.2.3. <i>Microscopia eletrônica de varredura e análise química semiquantitativa dos elementos químicos</i> ..... | 56 |
| 2.2.4. <i>Difusividade térmica</i> .....  | 57 |
| 2.2.5. <i>Microdureza Vickers</i> .....   | 59 |
| 2.2.6. <i>Rugosidade</i> .....  | 59 |
| 2.2.7. <i>Adesão</i> .....  | 60 |

|  |     |
|--|-----|
| 2.2.8. <i>Difração de Raio X</i> .....                         | 62  |
| <b>3. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....                         | 63  |
| 3.1. Aspectos microestruturais.....                            | 63  |
| 3.2. Análise química .....                                     | 67  |
| 3.3. Modelagem matemática do rendimento de troca térmica ..... | 72  |
| 3.4. Microdureza .....   | 78  |
| 3.5. Rugosidade superficial.....                               | 80  |
| 3.6. Força de adesão e Processamento Digital de Imagens .....  | 81  |
| 3.7. Difração de Raios-X – DRX .....                           | 87  |
| <b>4. CONCLUSÃO</b> .....                                      | 93  |
| <b>5. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....                | 95  |
| <b>REFERÊNCIAS</b> .....                                       | 96  |
| <b>APÊNDICE</b> .....  | 106 |

## INTRODUÇÃO

O carvão mineral é amplamente utilizado como fonte combustível na indústria de geração de energia elétrica em diversos países, particularmente naqueles em que este recurso é naturalmente abundante, devido a sua alta capacidade de gerar energia. Formado há muitos anos a partir da decomposição de plantas mortas que passaram pelo processo de coalificação, atualmente, estima-se que a reserva natural mundial de carvão é suficiente para abastecer o mercado de energia pelos próximos 130 anos e, de acordo com dados da World Coal Institute (WCI), atualmente, as usinas movidas a carvão mineral são responsáveis por 38% da geração de eletricidade global (WCI, 2020).

O carvão é, então, utilizado como combustível para gerar o calor necessário para produzir vapor em caldeiras, equipamento no qual a água que circula em tubos forma uma parede d'água a ser vaporizada. Este vapor superaquecido possui alta pressão e é utilizado para girar uma turbina, que por sua vez, aciona um gerador elétrico, produzindo assim a energia elétrica (Baig e Yousaf, 2017).

Quando o carvão é queimado para obter energia, produtos da combustão, as chamadas cinzas, são gerados. A composição química e as propriedades destas cinzas variam com base nas características geoquímicas do carvão, nos métodos de mineração e preparação do mesmo para a queima, e no método de queima propriamente dito. Quanto as características geoquímicas, o carvão pode ser dividido em três categorias: antracito, betuminoso e linhito. As cinzas destes carvões são compostas predominantemente de silício, alumínio, cálcio, ferro e pode conter metais pesados, como arsênio e chumbo (Veselov *et al.*, 2019; Zierold e Odoh, 2020).

As cinzas, duras ou fundidas, são responsáveis por causar erosão e corrosão nos componentes internos das caldeiras que utilizam carvão mineral como fonte combustível, e possui dureza em torno de 825 HV, dependendo de sua composição (Gomes, 2020; Alekhovich e Artem'eva, 2017). A gravidade do impacto que estas partículas podem causar sobre os componentes internos da caldeira varia de componentes para componente, sendo as tubulações da parede d'água um dos elementos do sistema mais afetados. Estas partículas são projetadas sobre a parede d'água e, eventualmente com o passar do tempo, ocasionam a deterioração da superfície, fazendo com que pelo processo de erosão associado ou não à corrosão, a

espessura da tubulação diminua, provocando o rompimento da mesma (Srinivasan e Kushwaha, 2018).

Nesse sentido, a tecnologia de revestimentos apresenta-se como alternativa para prover a longevidade desses tubos e evitar paradas não programadas pela termelétrica, que ocasionam prejuízos para a operadora. Há uma grande variedade de métodos e materiais que podem ser utilizados como revestimento e com o propósito comum de proteger uma peça ou estrutura exposta a mecanismos mecânicos de deterioração ou danos químicos (Prashar e Vasudev, 2021).

Atualmente, os materiais para revestimentos incluem metais, ligas metálicas, cerâmicas, bio-vidros, polímeros e materiais plásticos de engenharia, que oferecem ao mercado uma grande variedade e liberdade de escolha para proteção durável em função do problema específico. Estudos realizados nos últimos anos identificam que revestimentos a base de Ni, WC, Al ou Cr são mais comumente usados para a revestir tubulação de sistemas de caldeiras. Os métodos de aplicação de materiais para a formação de revestimentos também estão disponíveis em uma ampla variedade devido à enorme diversidade de aplicações e necessidades em diferentes campos, apresentando resultados diferentes da microestrutura final do material, eficácia, adequação e durabilidade (Dhand *et al.*, 2021).

Dentre os métodos disponíveis, destaca-se a aspersão térmica (AT) por arco elétrico (ASP – Arc Spray Process) em função do seu baixo custo de aplicação, alta taxa de deposição, facilidade de reprodução em campo, variedade de materiais que podem ser fabricados a partir da técnica, boa espessura de revestimento e eficiência na performance revestimento formado. No processo de aspersão térmica por arco elétrico, o material metálico a ser depositado na superfície de um substrato previamente preparado para ser revestido é fundido por uma fonte de calor gerada no bico de uma tocha de pulverização. Depois de fundido, o material atomizado é aspergido a alta velocidade por um gás comprimido contra a superfície a ser revestida, atingindo-a no estado fundido. Quando colide contra o substrato, as partículas são achatadas e formam lamelas finas que aderem ao material de base, resultando em uma estrutura típica, isto é, um revestimento com características únicas. Esta estrutura é geralmente composta por óxidos, inclusões, vazios e poros, estando o desempenho final do revestimento formado dependente das características

metalúrgicas do mesmo, além da natureza dos ambientes e esforços mecânicos ao qual será submetido (Yuri, 2018).

Este trabalho objetivou caracterizar um revestimento metálico obtido por processo de AT arco elétrico e simular a influência de sua presença sobre o rendimento de trocas térmicas em uma caldeira de central termelétrica, considerando suas tubulações revestidas por ele. Uma liga metálica à base de Fe-Cr-Si, desenvolvida pela indústria nacional, apresentando-se assim, como uma nova alternativa com bom custo x benefício foi escolhida para ser analisada em sua condição aspergida pela técnica ASP, com o objetivo de aumentar a vida útil em serviço de tubulação de caldeiras de centrais termelétricas que utilizam carvão mineral como combustível para geração de energia e sem que o rendimento da caldeira fosse afetado. Foram utilizadas técnicas de microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), medidas de microdureza Vickers (HV), medidas de rugosidade, medidas de difusividade térmica do sistema revestimento / substrato, ensaios de adesão pull-off, análise e processamento digital de imagens (PDI), difração de Raios-X e modelagem matemática do sistema de transferência de calor em tubos.

Espera-se determinar a partir desta liga, parâmetros ótimos de aspersão, para que se encontre como resultado final um revestimento para utilização como revestimento de tubulação exposta a erosão e corrosão associada a alta temperatura, com deposição homogênea de material, bem aderido ao substrato, com propriedades mecânicas que atendam aos requisitos de qualidade de revestimentos utilizados para o propósito apresentado como por exemplo, baixa rugosidade, alta resistência ao desgaste erosivo e à corrosão e alta transferência térmica.

## 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1.1. Processo de produção de energia elétrica a partir de carvão mineral

O carvão mineral é uma das principais fontes de energia do grupo das energias não renováveis utilizadas em larga escala pelo homem. Sua aplicação na geração de vapor para movimentar as máquinas consolidou-se na Primeira Revolução Industrial, iniciada na Inglaterra no século XVIII. Já no fim do século XIX, o vapor foi aproveitado na produção de energia elétrica, onde possui importante participação até os dias de hoje.

De acordo com dados da *World Coal Institute* (WCI), atualmente, as usinas movidas a carvão mineral são responsáveis por 38% da geração de eletricidade global e, em alguns países, o carvão alimenta uma porcentagem maior de eletricidade, como a China e Estados Unidos da América, por exemplo (WCI, 2020). Existe uma tendência mundial para não mais se utilizar o carvão mineral como fonte de energia para a geração de vapor e, à partir disso, energia elétrica. Porém, os sistemas à base de energias renováveis ainda não conseguiram suplantam as necessidades energéticas e o carvão mineral ainda aparece como essencial nesta modalidade (Munawer, 2018; Veselov *et al.*, 2019).

Explicando de um modo simplificado a geração de energia elétrica, o carvão mineral já extraído do solo e fragmentado, é armazenado em silos para, posteriormente, ser transportado à usina. Na usina, o carvão é transformado em pó para permitir o melhor aproveitamento térmico ao ser colocado para “queima” nas fornalhas da caldeira. O calor liberado durante a queima do carvão (reação química de oxidação do carbono pelo oxigênio presente no ar,  $C + O_2 \rightarrow CO_2$ ) é transferido pelo gás quente gerado, para a água que circula nos tubos que envolvem a caldeira (parede d’água) transformando-a em vapor. A energia térmica contida no vapor é transformada em energia mecânica (ou cinética), que movimentará as turbinas que estão acopladas ao eixo do gerador de energia elétrica. Esta energia gerada é então encaminhada para transformadores e direcionada aos consumidores finais (Aneel, 2008). A Figura 1 resume o processo de produção de energia elétrica a partir do carvão mineral.

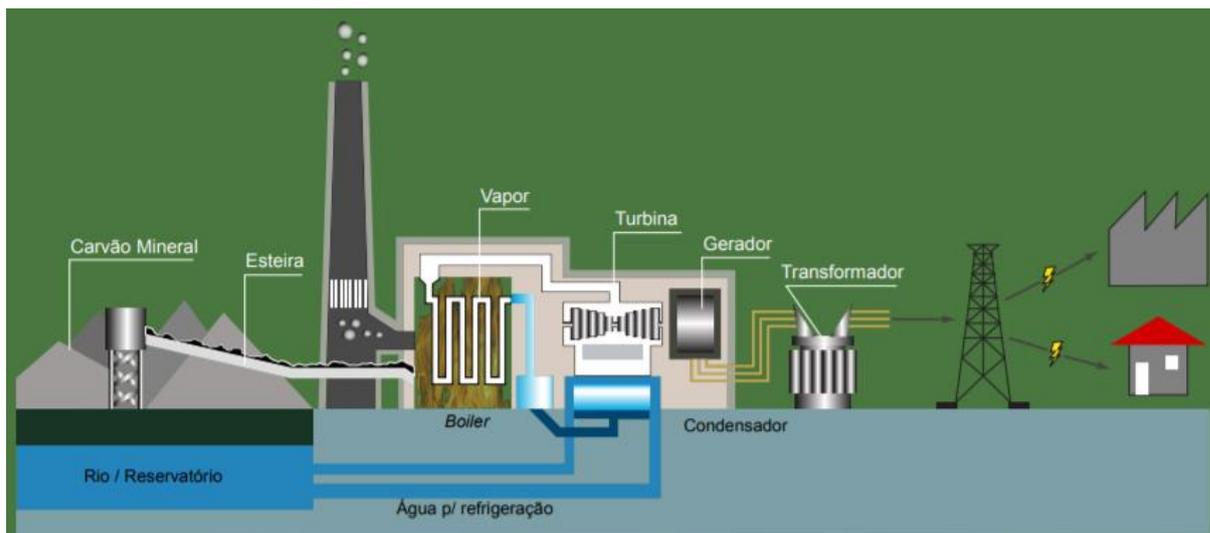


Figura 1: Representação do processo de produção de energia elétrica a partir do carvão mineral (ANEEL, 2008).

No Brasil, o uso do carvão mineral representa aproximadamente 3,2% da matriz nacional da energia elétrica. Em 2018, ano em que 636,4 TWh de energia foram produzidos no país, seja em centrais de serviço público e autoprodutores, o carvão foi responsável pela geração de aproximadamente 20,4 TWh, a partir da operação de usinas termelétricas, segundo o Balanço Energético Nacional de 2019 disponibilizado pela Empresa de Pesquisa Energética (Brasil) – EPE (EPE,2019).

Entre as principais vantagens da utilização do carvão mineral como fonte energética pode-se citar:

- A disponibilidade de carvão como recurso acessível:  
Além dos estoques de carvão que já foram extraídos, existe uma reserva global estimada desse combustível fóssil que pode ser superior a 1 trilhão de toneladas, o suficiente para gerar energia para o mundo por 130 anos (Aneel, 2008);
- O carvão garante uma fonte contínua de energia:  
O uso de carvão como combustível para usinas de energia garante uma fonte contínua de energia, isto é, se o fornecimento de carvão for assegurado às usinas, as mesmas poderão gerar energia dia e noite seguidos.  
Outras fontes de energia, a exemplo, fontes de energia renovável, como energia solar ou eólica, não podem ser usados 24 horas por dia, 7 dias por

semana. Se o vento parar de soprar ou o sol se pôr, o sistema deverá conter energia armazenada o suficiente para que não haja falta ao consumidor final. Utilizando o carvão como fonte de energia, a mesma pode ser acessada sempre que houver demanda, podendo inclusive podendo aumentar seu uso em horários de pico.

Como principais desvantagens, pode-se citar:

- A geração de energia depende de um recurso não renovável, portanto finito: Embora existam ainda grandes depósitos e estoques de carvão para produzir energia no mundo, o carvão mineral é um combustível fóssil não renovável. Isso significa que em algum momento, não estará disponível e não será uma opção de fonte de geração de energia.
- Queima de carvão para geração de energia é uma das principais fontes de poluição do ar no planeta:

O grande volume de emissões nocivas liberadas durante o processo de combustão do carvão torna as usinas termelétricas as principais fontes de poluição do ar. Essas emissões gasosas, incluindo particulados, podem causar chuvas ácidas e produzir doenças cardiovasculares e pulmonares na população.

A eficiência na geração de energia por termelétricas a carvão desempenha um papel importante na relação de produção de eletricidade *versus* poluição ambiental. Aumentar os níveis de eficiência da queima do carvão mineral e das caldeiras que geram vapor significa aumentar a quantidade de energia que pode ser extraída de uma única unidade de carvão, e consequentemente, contribui para a redução de emissões de CO<sub>2</sub> (WCA,2012).

Caminhando neste sentido, muitos países estudam o desenvolvimento de novas tecnologias que visam à redução de emissões de CO<sub>2</sub> em usinas termelétricas que operam a carvão mineral através do aumento de eficiência dos processos e da adição de sistemas de captura e armazenamento de carbono (como a pré-combustão, pós-combustão, oxi-combustão e biofixação) associadas a outras condutas ambientais a fim de reduzir os impactos ambientais. No Brasil, sob este aspecto, o setor de geração está em busca de soluções para o uso do carvão de forma mais limpa, eficiente

e econômica, contribuindo de forma efetiva para a redução dos gases de efeito estufa (EPE, 2018).

## **1.2. Impactos técnicos da utilização do carvão mineral no processo de produção de energia**

Tecnicamente, a queima de carvão nas usinas apresenta uma série de mecanismos que contribuem para o fraco desempenho geral das mesmas, reduzindo a geração de eletricidade, capacidade de produção, diminuindo a eficiência da caldeira e aumentando o custo total de manutenção.

Entre os principais problemas que se pode encontrar em caldeiras que operam a carvão e que são responsáveis pelo desligamento indesejado da mesma pode-se destacar (Singh *et al.*, 2018):

- **Fragilização cáustica:**

Fragilização cáustica é uma forma de corrosão sob tensão que provoca trincas intergranulares na superfície interna da tubulação exposta a meios cáusticos.

A susceptibilidade à fragilização cáustica em soluções de NaOH e KOH é em função da concentração destas, do nível de tensões residuais (provenientes do processo de soldagem ou trabalho a frio) ou aplicadas e, da temperatura de operação do sistema. O aumento da concentração cáustica e da temperatura, aumentam a probabilidade e severidade do trincamento, uma vez que a velocidade de propagação do trincamento aumenta em função da temperatura e da concentração cáustica na região. Traços de componentes cáusticos podem ser oriundos da água de alimentação da caldeira, fazendo assim com que os tubos internos da caldeira fiquem vulneráveis a fragilização cáustica (Pelicone *et al.*, 2012).

- **Falha por fadiga:**

Todo material submetido a uma tensão variada, cíclica ou intermitente por determinado período de tempo estará sujeito a falhar por fadiga. A fadiga afeta principalmente sólidos cristalinos, como metais e suas ligas, e possui três estágios: iniciação, propagação e rompimento ou falha. A falha por fadiga é causada pelo alto valor de tensão máxima aplicada, alta variação

na tensão aplicada, elevado número de ciclos de tensão aplicada, restrição de flexão a frio e à expansão térmica, entre outros (Zainuri *et al.*, 2020).

- Geração de cinzas

O carvão é composto por duas partes, uma parte orgânica e outra mineral. A parte orgânica do carvão mineral é formada principalmente por carbono. A queima deste carvão pode ocorrer de duas maneiras, sendo combustão completa, quando há oxigênio o suficiente para a queima completa do combustível, e incompleta, quando a falta de oxigênio durante o processo de combustão impede a queima completa do carvão. A parte mineral do carvão é constituída por diversos componentes, entre os quais pode-se citar argilas, silicatos, piritas, carbonatos entre outros. Durante o processo de combustão, devido ao calor gerado, a fração mineral do carvão perde água das argilas, sofre decomposição dos carbonatos e oxidação dos sulfetos, transformando-se em cinzas; ou seja, a cinza é um resíduo inorgânico sólido, resultante da queima incompleta do carvão. Desta maneira, ao utilizar o carvão mineral como combustível, além de vapor, há a geração de cinzas. As cinzas podem ser classificadas em volantes ou leves, com granulometria entre 0,002 e 0,06 mm, densidade dos grãos entre 2,05 e 2,2 g/cm<sup>3</sup>, e de fundo ou pesadas (Gomes, 2018).

Gomes (2018) realizou uma caracterização de cinzas leves extraídas de uma central termelétrica em operação da região Sul do Brasil. Tais partículas apresentarem dureza da ordem de 825 HV.

- Erosão

Todos os componentes do interior da caldeira estão suscetíveis ao desgaste por erosão. As partículas incombustíveis leves de cinzas, combinadas com a alta temperatura e velocidade de movimentação devido ao fluxo dos gases da combustão, 11 m/s, são lançadas sobre a superfície dos tubos das caldeiras e causam a erosão dos mesmos. Esta erosão é potencializada por processos corrosivos ao qual a superfície dos tubos também pode estar submetidas e com isso, ocasionar a perfuração dos mesmos conforme relatado por Zainuri *et al.* (2020) e Sakthivel *et al.* (2017). A Figura 2 apresenta um tubo que falhou devido ao desgaste erosivo.



Figura 2: Falha devido ao desgaste erosivo-corrosivo de tubulação de parede d'agua de caldeira que opera a carvão. Fonte: ANEEL, 2007.

- Escória:

Após a combustão do carvão, partículas de cinzas fundidas, ou seja, que não tiveram tempo o suficiente para ser resfriadas, são depositadas parcialmente sobre a parede dos tubos da caldeira que estão expostos ao calor formando assim filmes isolantes. A escória é um subproduto incombustível do carvão, pode possuir alto poder de deterioração corrosiva dependendo de sua composição e contribui para a diminuição da absorção de calor na caldeira, aumentando a temperatura dos gases de exaustão, diminuindo a eficiência da caldeira, e a disponibilidade de operação devido a paradas não programadas, colaborando para perdas na operação.

- Incrustação:

A incrustação ocorre em elementos da caldeira que não estão diretamente ligados à chama de combustão, como re-aquecedores e super-aquecedores. As partículas incombustíveis de cinzas em suspensão esfriam junto com os gases de combustão e se depositam sobre a superfícies dos elementos supracitados, causando a incrustação que potencialmente com o passar do tempo, reduz a eficiência da caldeira.

- Corrosão:

A alta temperatura no interior da caldeira favorece a aceleração da corrosão de materiais constituintes do sistema e diversos processos corrosivos tais como, nitridação, cloração, oxidação, sulfatação entre outros, podem

ocorrer devido aos depósitos de particulados sobre os componentes internos da mesmas aliadas a alta temperatura.

Os diversos componentes da caldeira apresentam diferentes comportamentos de desgaste, dependendo da localização do componente, da temperatura de operação da caldeira e dos agentes de deterioração.

As áreas suscetíveis a altas temperaturas, erosão por partículas sólidas em suspensão e corrosão são as aquelas áreas que merecem maior atenção, pois em altas temperaturas, a maioria dos materiais apresenta menor resistência à corrosão, e a agressão das partículas sólidas de cinzas apresentam maior efeito. Então se um equipamento estiver localizado em um local onde a densidade, a velocidade das partículas de cinzas e a temperatura do material sejam altas, o risco de desgaste é evidente (Cunha *et al.*; 2017).

Diante do exposto, a utilização da tecnologia de revestimentos metálicos ou não metálicos para a proteção de componentes de caldeiras tem sido uma opção, com o objetivo de minimizar os problemas com desgaste por impacto de partículas e corrosão de suas tubulações, durante a operação das caldeiras que utilizam carvão mineral como combustível, e com isso, reduzir o número de paradas não programadas da unidade.

### **1.3. Utilização de revestimentos como tecnologia de proteção**

Os revestimentos podem ser utilizados como uma opção de engenharia para melhorar as superfícies de materiais expostos à situações agressivas de corrosão, erosão, desgaste, deterioração térmica e outros fenômenos de superfície em diversos setores industriais, incluindo transporte, energia, extração, processamento de materiais, aplicações biomédicas e eletrônicas, entre outros (Vardelle *et al.*; 2016).

Existem várias tecnologias de revestimento disponíveis que podem ser usadas para depositar diversos materiais sob diferentes substratos, entre as quais pode-se citar a técnica de Aspersão Térmica (AT). Essa tecnologia surgiu como ferramenta para melhoria na superfície de materiais devido as diferentes tecnologias de aplicação disponíveis atualmente, e à grande variedade de materiais que podem ser utilizados para a aspersão, seja na fabricação, seja na manutenção de peças e componentes.

Compatibilidade com substrato, deposição homogênea, boa adesão ao substrato, baixa porosidade, baixa permeabilidade, excelente resistência a corrosão e a erosão, longa duração, propriedades térmicas e elétricas adequadas ao sistema, controle dimensional, e processo de aspersão manual ou automatizado, são algumas das várias vantagens da utilização de revestimentos termicamente aspergidos e alguns dos fatores importantes para a sua caracterização (Fauchais *et al.*; 2012).

Resumidamente, o processo de AT consiste na pulverização em alta velocidade (aproximadamente 50 – 1000 m/s) e direcionada de um material metálico ou não metálico em partículas pequenas, fundidas ou semifundidas para uma superfície (substrato) previamente preparada para o recebimento deste material. Após o impacto dessas partículas na superfície a ser revestida, uma ligação se forma com a mesma e com as partículas subsequentes causando acúmulo de espessura, ou seja, formando um filme, isto é, um revestimento (Verdian, 2017) (Thermal Spray Handbook, 2004).

As taxas de resfriamento das partículas aspergidas, denominadas “splats”, são muito altas, geralmente para metais podem ser superiores a  $10^6$  Kelvin/s. Com isso, há a formação de uma estrutura de revestimento dita lamelar. As lamelas individuais geralmente são muito finas, da ordem de 1 a 50  $\mu\text{m}$ , com diâmetros típicos de tamanho de grão de 0,25 a 0,5  $\mu\text{m}$ , devido ao resfriamento rápido (Thermal Spray Handbook, 2004). A Figura 3 apresenta a microestrutura típica do revestimento aspergido pela técnica de AT.

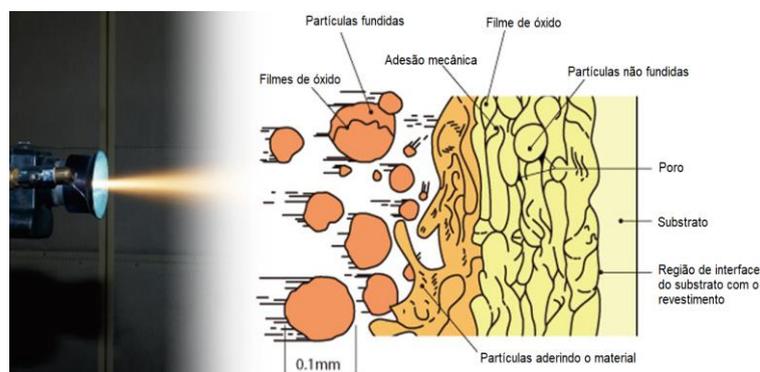


Figura 3: Microestrutura típica de revestimento aspergido pela tecnologia da aspersão térmica (Adaptado de Verdian, 2017).

O nível de defeitos presentes (tipos e quantidades) no revestimento varia de acordo com o processo de aspersão térmica utilizado, os parâmetros de operação do

equipamento de aspersão selecionados e o material a ser aspergido. Os principais defeitos encontrados são partículas não fundidas, poros, trincas e redes de óxidos.

Devido ao aquecimento não uniforme, algumas partículas aspergidas não fundidas podem chegar na superfície do substrato já solidificadas. Estas partículas ficam mecanicamente presas no revestimento e, conseqüentemente, criam poros. Revestimentos aspergidos termicamente comumente apresentam aproximadamente de 5 - 15% de poros em sua microestrutura (Lacerda, 2020).

A porosidade pode ser benéfica em alguns casos como nas aplicações em que haja a necessidade de retenção de filmes de óleo lubrificante e implantes biomédicos. Porém, para outros casos, a porosidade pode afetar as propriedades mecânicas do revestimento, tais como, condutividade térmica e elétrica, adesão e coesão do revestimento, tornando-se assim não benéfica (Lacerda, 2020).

Montani (2016) apresenta de forma detalhada as porosidades em revestimentos aspergidos termicamente conforme apresentado na Figura 4.

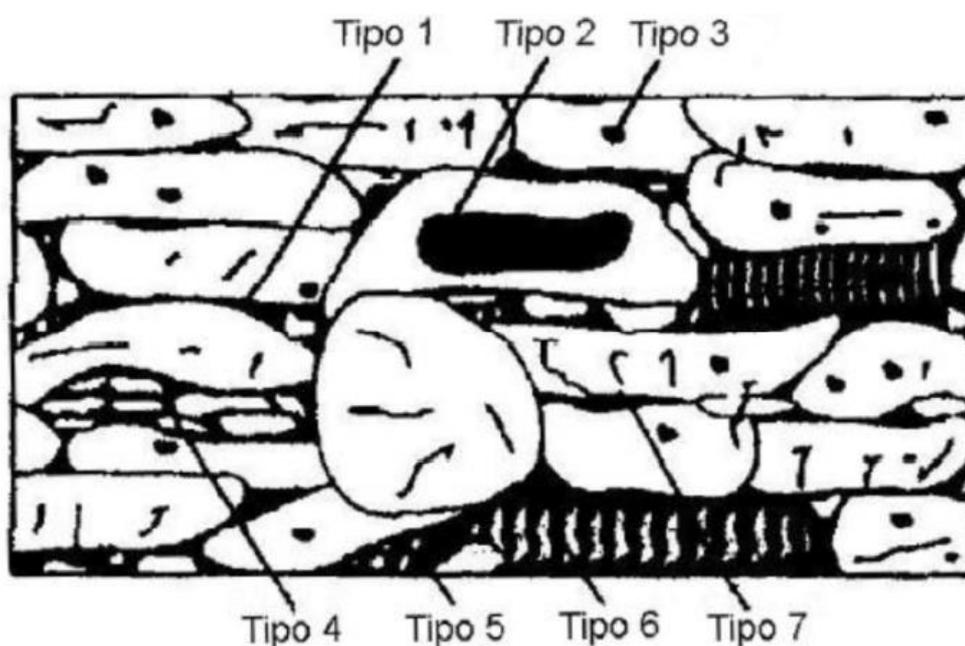


Figura 4: Classificação de porosidade no revestimento aspergido termicamente (Montani, 2016).

Conforme Figura 4:

Tipo 1: Porosidade formada entre as lamelas, causada pelo empilhamento de partículas separadas. Este tipo de porosidade pode estar relacionado ao tamanho da partícula aspergida e à característica do material de aspersão e distribuição do material pulverizado;

- Tipo 2: Porosidade formada por bolsas de gás presas e que são causadas pela turbulência do fluxo de gás durante o processo de aspersão;
- Tipo 3: Porosidade que se apresenta na forma de bolhas de gás, causadas pela dissolução do gás no metal fundido que se desenvolveram durante o processo de resfriamento do metal;
- Tipo 4: Porosidade causada pela desintegração de partículas sólidas após a adesão mecânica durante o processo de deposição do revestimento no substrato;
- Tipo 5: Porosidade ocasionada pela condensação de partículas parcialmente evaporadas. Tais partículas podem conter resíduos de pó;
- Tipo 6: Porosidade resultante de contração na solidificação que dá origem a dentritos;
- Tipo 7: porosidade que resulta em microtrincas, cuja formação apresenta origem diversas.

Os revestimentos metálicos aspergidos com ar tendem a apresentar redes de óxidos. Os óxidos podem aumentar a dureza do revestimento e a resistência ao desgaste. Por outro lado, se excessivos e contínuos, podem levar à falha coesa e contribuir para o desgaste do revestimento, além de diminuir a resistência a corrosão do mesmo. A fim de minimizar a oxidação em processos de aspersão térmica, algumas técnicas de proteção são utilizadas durante o processo, como por exemplo a proteção da superfície a ser aspergida com gás inerte como o argônio e o hélio (Gan *et al.*, 2013).

Os processos de AT são agrupados em quatro categorias principais, são elas: Aspersão por chama convencional (*Flame spray process*), Aspersão por arco elétrico (*Electric arc spray*), Aspersão por arco plasma (*Plasma arc spray*) e Aspersão fria

(*Kinetic spray* ou *Cold spray*). Cada categoria, apresenta subcategorias conforme detalhado na Figura 55.

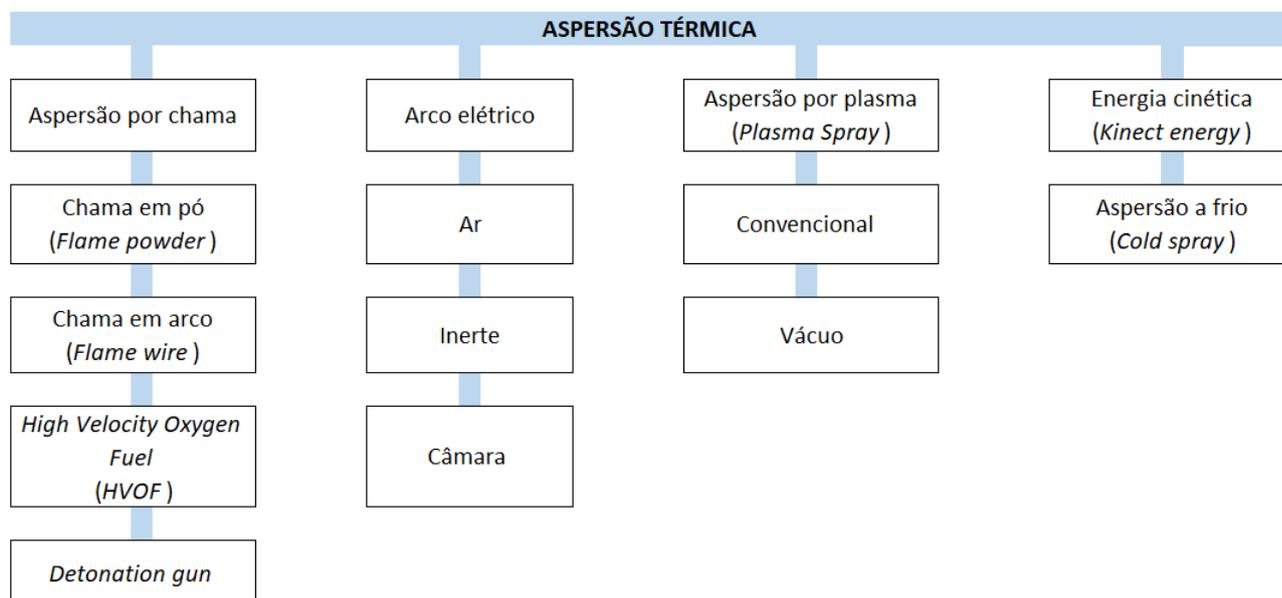


Figura 5: O processo de aspersão térmica e suas subcategorias (Singh *et al.*, 2018).

A determinação de qual processo se deve utilizar leva em consideração diversos fatores tais quais custo, exigência da qualidade (presença de defeitos), acabamento superficial, desempenho do revestimento, tamanho da peça e portabilidade.

Os materiais usualmente utilizados para aspersão térmica são materiais monofásicos, como metais, ligas metálicas, intermetálicos, cerâmicos, polímeros; materiais compósitos como cermet (revestimentos de material metal-cerâmico), metais e polímeros reforçados; e materiais em camadas ou graduados, referidos como materiais de gradiente funcional (*Functionally gradient materials – FGMs*) (Thermal Spray Handbook, 2004).

Tungstênio, molibdênio nióbio, nicromo (NiCr – liga de níquel e cromo) e ligas NiCrBSi são alguns exemplos de metais e ligas metálicas que podem ser utilizadas na AT para diversas aplicações. A principal vantagem de utilizar as ligas metálicas é a possível semelhança com o substrato que requer reparo (caso o mesmo seja também metálico), além de apresentarem alta resistência a corrosão, oxidação, ao desgaste abrasivo e alto limite de escoamento. Os revestimentos a base de Ni são

amplamente usados em aplicações que exijam resistência a corrosão e a erosão (Yu *et al.*; 2019).

Os materiais intermetálicos como alumineto de titânio – TiAl, alumineto de níquel – NiAl e Dissiliceto de molibdênio – MoSi<sub>2</sub>, são em sua grande maioria aspergidos termicamente. Devido esses componentes serem muito reativos a alta temperatura e sensíveis à oxidação, é indicado o uso de atmosferas inertes durante o processo de aspersão térmica.

Para os materiais cerâmicos, a aspersão térmica por plasma é a mais indicada devido à alta temperatura do jato. Entre os materiais cerâmicos que podem ser aspergidos termicamente, pode-se citar óxidos metálicos, como óxido de alumínio – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dióxido de zircônio estabilizado – ZrO<sub>2</sub>, carbeto de silício – SiC entre outros. Entre as diversas finalidades da aspersão térmica de materiais cerâmicos, destacam-se as aplicações que requerem aumento de resistência ao desgaste, proteção térmica, resistência a corrosão e isolamento elétrico, requisitos básicos para as indústrias de aviação e centrais de geração de energia (Rahim *et al.*, 2009).

Os materiais poliméricos são aspergidos pelo método de aspersão HVOF (High Velocity Oxygen Fuel) e o uso de polímeros termoplásticos, termoendurecíveis e copolímeros é cada vez mais crescente. A principal aplicação de materiais poliméricos como revestimento visa a melhoria no desempenho do material revestido em ambientes agressivos. Materiais poliméricos como a Poliamida (PA), possuem boas propriedades mecânicas, como, resistência a exposição atmosférica, baixo coeficiente de atrito, alta temperatura de fusão, boa resistência ao impacto e alta resistência a fadiga e resistência aos solventes orgânicos (LIMA *et al.*; 2012).

Os materiais compósitos e cermet são utilizados em diversas aplicações, reforçados com WC, WC-Co, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, NiCr entre outros, ou sem reforço. Os materiais compósitos reforçados, possuem teor de fase de reforço que variam de 10 a 90% em volume, onde a matriz metálica dúctil age como um aglutinante e reforço para a fase frágil do compósito. Em sua grande maioria, são utilizados em aplicações onde haja a necessidade de resistência a abrasão e erosão (BELEM *et al.*; 2020).

Materiais de gradiente funcional (Functionally gradient materials – FGMs) são utilizados para a produção de dispositivos que atuarão sob grandes gradientes térmicos, servindo como estruturas de material eletrônico aprimoradas para baterias, células de combustível, dispositivos de conversão de energia termoelétrica e

revestimentos de barreira térmica (Thermal barrier coatings – TBCs), onde grandes tensões térmicas são minimizadas e a vida útil dos componentes são aprimorados adaptando os coeficientes de expansão térmica, a condutividade térmica e resistência à oxidação (Mohammed *et al.*; 2018).

Neste sentido, ao executar um projeto de engenharia de materiais, é de extrema importância selecionar os materiais de acordo com o objetivo final e selecionar o processo de revestimento juntamente com seus parâmetros de processo, a fim de que permitam o controle dos defeitos e da estrutura do revestimento a níveis aceitáveis para uma determinada aplicação.

#### **1.4. Aspersão térmica por arco elétrico**

O processo de aspersão térmica por arco elétrico é uma categoria dentre os processos de aspersão térmica. Este processo utiliza dois fios metálicos como a matéria-prima de revestimento e que são eletricamente carregados com polaridade opostas, alimentados através de uma pistola onde um arco elétrico é aberto entre ambos. A alimentação dos arames (ou fios) é feita em velocidades determinadas e controladas. Quando os arames se cruzam no ponto de contato, as cargas opostas nos fios criam calor suficiente para que se funda (ou quase) continuamente as pontas dos mesmos formando um arco semelhante a um arco de soldagem. Neste momento, uma corrente de gás é injetada atrás das pontas dos arames, que atomiza o material fundido no estoque de alimentação e o impulsiona para jusante. Quando as gotículas fundidas do material do estoque de alimentação encontram o substrato, elas se achatam, solidificam e formam um revestimento contendo a estrutura lamelar característica associada aos materiais aspergidos termicamente, como apresentado pela Figura 3.

O material de revestimento pode ser um elemento único, liga ou composto com propriedades físicas únicas que são, na maioria dos casos, alcançáveis apenas através do processo de aspersão térmica. Uma das grandes possibilidades deste processo é poder combinar arames de ligas distintas para formar o revestimento.

A Figura 66 apresenta um esquema do processo de AT por arco elétrico.

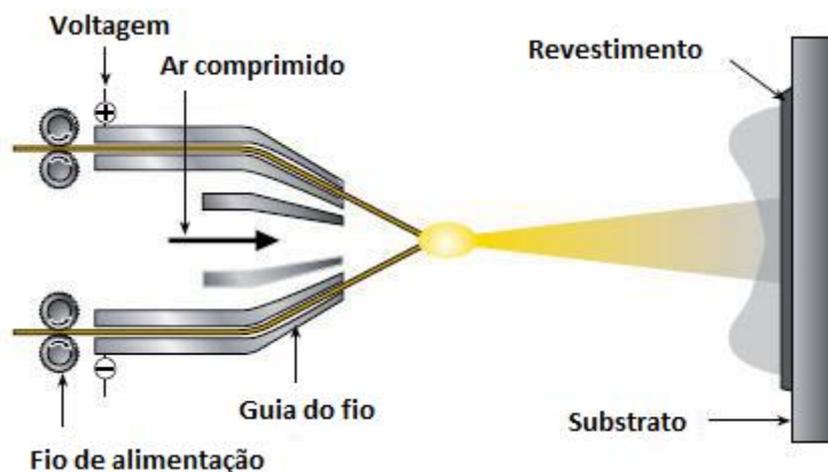


Figura 6: Processo de aspersão térmica de revestimento por arco elétrico. Adaptado de Rodijnen (2016).

Conforme Rodijnen (2016), a AT por arco elétrico é um método direto para adicionar propriedades superiores e qualidades de desempenho para uma determinada superfície projetada. É altamente econômico e de fácil aplicabilidade em campo. As variedades de produtos e revestimentos que podem ser aprimorados para a AT é virtualmente ilimitada, assim como os tipos de revestimentos que podem ser produzidos. As principais vantagens da utilização deste método são:

- Eficácia contra diversos mecanismos de erosão e corrosão em função da composição química utilizada;
- Fornecimento de superfície de proteção que, dependendo do ambiente, poderá ser de longa duração;
- Custo de aplicação significativamente mais baixo do que outros métodos de aspersão;
- Rápida aplicação de revestimento, reduzindo o tempo de interrupção e minimizando perdas de receita da operadora;
- Não distorce ou dilui o substrato (metal base);
- A ligação mecânica não produz uma zona afetada pelo calor (ZTA);
- Baixa porosidade, quando comparado ao método de AT por combustão, o que diminui a probabilidade de corrosão acelerada;
- Não requer acabamento pós-custo ou alívio de tensões;

- Os revestimentos podem ser removidos mecanicamente e reaplicados sem prejuízo para os componentes;
- Configuração simples de equipamentos para trabalho em campo;
- Os revestimentos são facilmente aplicados em campo;
- O processo é facilmente automatizado para resultados de revestimento e espessura de revestimento muito consistentes.

A Figura 77 mostra um operador aspergindo termicamente em área, de forma manual, por meio da técnica de arco elétrico, um revestimento sobre uma tubulação.



Figura 7: Processo de aspersão térmica manual por arco elétrico. Extraído de Rodjnem, 2016.

### **1.5. Caracterização de revestimentos obtidos por aspersão térmica quanto a propriedades**

Os revestimentos obtidos por AT apresentam diversas propriedades que são desejáveis em virtude da sua aplicação final. Neste sentido, os próximos tópicos têm

como objetivo apresentar o estado da arte em relação às propriedades dos revestimentos.

### 1.5.1. Microdureza

A análise da dureza e / ou da microdureza de um revestimento aspergido termicamente é considerada um método de controle de qualidade de importância primordial. A microdureza de materiais aspergidos termicamente varia de acordo com os parâmetros, método e materiais de aspersão. A avaliação da microdureza do revestimento é utilizada principalmente para o controle dos parâmetros de aspersão e para avaliar o comportamento do mesmo após tratamento térmico com o objetivo de investigar qualquer tipo de mudança nas características do material (Lin *et al.*, 1995). Embora uma dureza elevada, particularmente maior que a do elemento agressor da superfície, não seja o único parâmetro desejado para um revestimento na maioria das vezes, é um dos requisitos considerados importantes. De acordo com Hutchings e Shipway (1992) a dureza da superfície revestida deve ser maior que a dureza das partículas erosivas, em aproximadamente 20% para efeito de proteção do material revestido.

Bhatia *et al.* (2015), caracterizaram uma liga  $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$  aspergida pela técnica HVOF e encontraram valores de microdureza Vickers de aproximadamente 1167 HV.

Waldi *et al.* (2018), buscaram caracterizar revestimentos obtidos pela técnica HVOF para centrais termelétricas que operam carvão mineral e que passam pelo processo de deterioração de seus componentes devido a ação de partículas erosivas e da corrosão. Neste estudo, um revestimento a base de NiCr foi reforçado com  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  e outro também NiCr foi reforçado com  $\text{Al}_3\text{O}_3$ . Como resultado, o revestimento aspergido de NiCr reforçado com  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  apresentou microdureza média de 507 HV enquanto o revestimento de NiCr reforçado com  $\text{Al}_3\text{O}_3$  apresentou microdureza média de 313 HV.

Gomes (2018) avaliou a microdureza de um revestimento aspergido por arco elétrico, uma liga à base de Fe-Cr-Ni-Nb, cujo objetivo era a proteção das tubulações de caldeira de central termelétrica contra erosão-corrosão. A microdureza para tal revestimento foi de 1115 HV. Gomes (2018) também avaliou a microdureza das cinzas agressoras (agente erosivo) geradas pela queima do carvão mineral nesta caldeira,

encontrando o valor de 825 HV. A liga metálica aspergida mostrou ser 26 % mais dura que o revestimento testado. A caldeira e as cinzas agressoras caracterizadas por Gomes (2018) serão as mesmas a serem consideradas para esta pesquisa.

Divakar *et al.* (2005) salientam que o aumento da dureza melhora a resistência do material à erosão se o mesmo mantiver certa ductilidade, caso contrário podem ocorrer fraturas frágeis no revestimento devido ao impacto das partículas abrasivas.

### **1.5.2. Eficiência térmica do revestimento**

A eficiência da caldeira é o principal fator que afeta o desempenho da usina termelétrica de uma maneira geral. De acordo com Amitkumar (2017) dentre os diversos fatores que impactam sobre a eficiência da caldeira destacam-se entre outros:

- A temperatura dos gases de combustão, a qualidade e tipo de fonte de combustível utilizada na usina – combustíveis com baixo poder calorífico impactam na temperatura dos gases de combustão e conseqüentemente na produção de calor;
- A quantidade de ar fornecido durante o processo de queima – o ar mais do que o necessário para o processo de combustão tende a consumir energia térmica produzida pela combustão que, por sua vez afeta a eficiência de aquecimento da caldeira
- A temperatura ambiente em torno da caldeira – as salas das caldeiras são mantidas em temperatura moderadamente quente, cerca de 80 graus Celsius, com isso, para cada 40 graus de mudança de temperatura ambiente, a eficiência de uma caldeira pode ser afetada por pelo menos 1%;
- As perdas por radiação e convecção – que emergem devido à radiação do calor pela caldeira durante o seu funcionamento.

Martins (2018) analisou o efeito da temperatura dos gases de combustão na saída dos economizadores de uma caldeira de termelétrica e concluiu que o aumento de temperatura dos gases de queima aumenta a eficiência da caldeira.

Ashokkumar (2012) realizou um estudo investigativo que visava a melhoria da eficiência térmica de uma caldeira à carvão mineral. Em seu estudo, ele pontuou que

a perda de gases de combustão é um fator de suma importância para a eficiência da caldeira. Para reduzir estas perdas e aumentar a eficiência da mesma, é necessário utilizar um carvão de maior qualidade, isto é, com baixo teor de umidade, alto poder calorífico e baixo teor de cinzas.

Celen *et al.* (2017) investigaram o efeito do teor de umidade do combustível e o efeito do aumento excessivo da taxa de ar na eficiência da caldeira. Concluiu-se que o aumento da umidade do combustível assim como o excesso de ar no processo de combustão, diminui as taxas de aquecimento, de forma que a eficiência da caldeira também diminui.

Neste sentido, é importante também investigar os possíveis impactos da utilização da tecnologia de revestimento de proteção contra erosão-corrosão a alta temperatura nas tubulações das caldeiras a fim de não afetar muito a troca térmica do sistema e, assim, minimizar a perda de eficiência da caldeira. Então é essencial entender as propriedades térmicas do revestimento, tal como sua difusividade térmica e coeficiente de dilatação.

Hou *et al.* (2020) analisaram a influência da microestrutura do revestimento na taxa de difusividade térmica do mesmo. Neste estudo foi demonstrado que a porosidade presente no revestimento afeta diretamente a difusividade térmica e conseqüentemente, a condutividade térmica do mesmo, uma vez que entre essas propriedades existe uma relação linear de dependência. A presença de poros diminui a difusividade térmica devido a presença de espaços vazios. Mesmo comportamento foi observado para a espessura do revestimento. Um revestimento mais espesso apresenta maiores interfaces de resistência térmica, contribuindo para a queda na taxa de difusividade. Os autores verificaram também que quanto maior a adesão entre as lamelas do revestimento, maior a difusividade térmica do mesmo.

Matejicek *et al.* (2016) ressaltam que a temperatura do substrato durante o processo de aspersão é um fator determinante para a obtenção de uma boa taxa de difusividade térmica no revestimento aspergido. O substrato previamente aquecido, ou seja, com uma temperatura mais alta em torno de 200 °C, favorece um melhor contato entre as partículas que estão sendo aspergidas e o material já depositado, contribuindo assim para uma maior difusividade térmica.

Jeong *et al.* (2020) pontuam que a tecnologia de aspersão utilizada, bem como os parâmetros de aspersão influenciam diretamente a taxa de difusividade térmica do

revestimento gerado, uma vez que os mesmos influenciam na microestrutura final do revestimento e em suas propriedades mecânicas, a exemplo, adesão das lamelas.

Cossenza (2018) evidenciou que os revestimentos podem alterar efetivamente as propriedades térmicas do projeto original dos tubos trocadores de calor de caldeiras. Os materiais adequados para serem utilizados como revestimentos em trocadores de calor não devem alterar de maneira expressiva a difusividade térmica do conjunto substrato-revestimento, em comparação ao material original do tubo. Desta maneira, o recálculo da difusividade térmica do conjunto substrato-revestimento, após a deposição do revestimento sobre a parede da tubulação, é extremamente necessário para análise do efeito de transferência térmica e, conseqüentemente, eficiência da caldeira.

### **1.5.3. Adesão do revestimento ao substrato**

A adesão dos revestimentos depende das interações entre as lamelas individuais do mesmo e entre as lamelas do revestimento e a superfície do substrato. A adesão de um revestimento é afetada pela extensão das interações físicas e químicas entre o revestimento e o material do substrato e, pela a microestrutura da região interfacial. Muitos são os fatores que podem contribuir para a má adesão do revestimento no substrato, entre os quais pode-se citar a má interface de intertravamento, o baixo grau de ligação metalúrgica e as altas tensões internas. A degradação do revestimento através de seu desprendimento do substrato depende da natureza da interface revestimento-substrato e dos fenômenos químicos que ocorrem na interface durante o processo de deposição do revestimento e solidificação do mesmo (Gedzevicius, 2006).

A Petrobras é uma empresa de referência no Brasil, e possui um amplo conjunto de normas técnicas. A norma PB-N-2568-2011 - Revestimentos metálicos por aspensão térmica, determina condições de aceitação para aprovar revestimentos de aço inoxidável depositados por aspensão térmica a arco elétrico em substrato metálico. De acordo com esta norma, os revestimentos que apresentem força de adesão média de 14 MPa, com valor mínimo de 10 MPa, são considerados aceitáveis para a sua utilização em tubulações e equipamentos (Norma PB-N-2568, 2011).

Cossenza (2018) testou a adesão de um revestimento à base de Fe-Cr-Ni-Nb-B, obtido por técnica de AT por arco elétrico sobre um substrato de aço carbono de classificação ASTM A 178, com composição química semelhante à de tubos utilizados em caldeiras de centrais termelétricas que operam no Brasil. Os testes foram realizados segundo a norma ASTM-C633 (ASTM-C633, 2001).

Em seu estudo, a adesão do revestimento foi testada sob duas variantes, uma utilizando adesivo Sikadur 32, da Sika, e outro Scotch Weld DP-460, da 3M. Ambos são adesivos facilmente encontrados no mercado. Para o ensaio utilizando o adesivo Sikadur, foi encontrada uma força de adesão média de 17,7 MPa, e 25,1 MPa para o ensaio utilizando o adesivo Scotch Weld DP-460. Estes valores foram considerados aceitáveis segundo a norma PB-N-2568-2011 utilizada pela Petrobrás, porém, não tão elevados em relação ao desejável para caldeiras de centrais termelétricas, que é de 34 MPa (Waldi *et al.*, 2018). Este trabalho mostrou a importância da penetração do adesivo nos picos e depressões da superfície do revestimento, considerando que os processos de AT por arco elétrico geram superfícies revestidas de elevada rugosidade.

Lee *et al.* (2019), estudaram o efeito da variação do gás de propulsão das partículas de revestimentos aspergidos por meio da técnica de aspersão por arco elétrico e conseqüentemente sua adesão ao substrato. Para tal, foram confeccionadas amostras aspergidas com revestimento metálico de alto e baixo teor de carbono, aspergidas com ar como gás de propulsão e também utilizando nitrogênio. Os autores encontraram para as amostras com alto e baixo teor de carbono aspergidas com ar, uma força de adesão média de 23 MPa. Para as amostras com alto e baixo teor de carbono aspergidas com nitrogênio, foi encontrado uma adesão média de 24 MPa. Concluiu-se que não houve diferenças significativas entre os valores médios de adesão do revestimento em função da variação dos gases de propulsão, mesmo o nitrogênio melhorando a ligação metalúrgica do revestimento ao substrato. Esse gás reduz a formação de óxido, o que conseqüentemente interfere na adesão entre as lamelas do revestimento devido a diminuição da área de contato entre as mesmas.

Waldi *et al.* (2018) analisaram a força de adesão ao substrato de dois diferentes revestimentos: o primeiro, de composição 60% NiCr + 30% Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e o segundo, de composição 60% NiCr + 40% Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>. Para o revestimento NiCr - Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> encontrou-se uma adesão média de 39,83 MPa e para o revestimento NiCr -

$\text{Cr}_3\text{C}_2$  encontrou-se uma adesão média de 45,29 MPa. De acordo com os resultados, os pesquisadores concluíram que a adesão foi muito mais forte para o composto NiCr -  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  do que para o composto NiCr -  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  devido à fácil difusão entre átomos de metais semelhantes.

Para obter uma adesão forte e resistente, a preparação da superfície é um dos parâmetros mais importantes diretamente relacionados à qualidade da adesão do conjunto. Para isso, antes do processo de aspensão, tratamentos na superfície do substrato a ser revestido devem ser realizados a fim de garantir a remoção de todos os contaminantes (lubrificantes, pós, camadas soltas de corrosão, microrganismos) do substrato, além de boa molhabilidade da superfície, energia de superfície entre outros aspectos. Existem diferentes tecnologias de tratamentos de superfície disponíveis, químicos e físicos, mas o jateamento abrasivo é um dos tratamentos de superfície mais amplamente utilizados, uma vez que é possível obter padrão e rugosidade diferentes da superfície mais facilmente pelo processo de abrasão mecânica (Ghumatkar, 2016; Rudawska, 2019).

Kalina *et al.* (2018) realizaram um estudo para determinar a relação da preparação da superfície do substrato e o efeito na força de adesão de revestimentos para a indústria automotiva. Quatro tipos de materiais (aço estrutural S355 J0, liga de alumínio especificação EN AW 7075 T6, fibra de carbono e vidro laminadas) foram submetidos a cinco técnicas de preparação de superfície (jateamento abrasivo a seco, lixamento mecânico, anodização, pintura e sem preparação de superfície) e dois tipos de adesivos estruturais epóxi (Scotch-Weld DP490 e Scotch-Weld 7260 da 3M) foram utilizados e testados no teste de adesão. No caso particular do aço estrutural S335 J0, a relação ótima entre rugosidade-adesão foi encontrada para a superfície preparada por meio de jateamento abrasivo, resultando em uma rugosidade média entre 0,37 e 0,48  $\mu\text{m}$  e força de adesão de 12,6 MPa independente do adesivo utilizado.

Croll (2020) estudou o efeito da rugosidade do substrato na adesão do revestimento e conseqüentemente sua ação de proteção contra a corrosão. Em seu estudo, foi concluído que a rugosidade desempenha papel importante para a adesão do revestimento e que o aumento da rugosidade aumenta a adesão do conjunto substrato-revestimento. Croll (2020) reitera que a relação ótima entre rugosidade-adesão do revestimento deve ser estudada, assim como mencionado no estudo

realizado por Kalina *et al.* (2018). Há um consenso de que não somente a rugosidade afeta a adesão entre substrato-revestimento, mas também a morfologia da superfície.

#### **1.5.4. Rugosidade do revestimento e resistência a abrasão**

O acabamento superficial pode ter um grande efeito no desempenho e durabilidade de equipamentos e peças nas mais diversas aplicações de engenharia. As superfícies rugosas geralmente desgastam mais rapidamente e têm maiores coeficientes de atrito do que as superfícies lisas. Normalmente, a rugosidade é um preditor confiável do desempenho da peça mecânica, pois as irregularidades tendem a formar locais de nucleação para propagação de trincas e conseqüentemente rupturas ou corrosão, erosão entre outras. Isso também ocorre em outras aplicações, tais como desempenho térmico, pintura e aparência (Bhushan, 2016). Por outro lado, a rugosidade pode incentivar a adesão desejada, como apresentado no subcapítulo anterior. Desta forma, medir a rugosidade do revestimento é fundamental para que os limites desejados e aceitáveis sejam respeitados para fins de qualidade no desempenho e durabilidade do mesmo.

Johnston *et al.* (2013) estudaram os efeitos dos parâmetros de processo de AT por arco elétrico de uma liga de Zn nas propriedades mecânicas do revestimento. Os efeitos da rugosidade final do revestimento foram analisados em função da variação dos parâmetros de aspersão no equipamento. Foi concluído que à medida que a distância do afastamento da aspersão aumenta, a rugosidade da superfície também aumenta. Isto se deve ao fato de que, em conseqüência ao aumento da distância de aspersão, as velocidades das partículas aspergidas diminuem fazendo com que as mesmas se deformem menos durante o impacto mecânico na superfície do substrato, resultando em um revestimento de alta rugosidade. Quanto ao gás de atomização, o aumento da pressão do gás resulta em partículas menores e que se movem mais rapidamente, produzindo uma superfície menos rugosa. Em relação à corrente do arco, sua alteração provoca uma modificação na rugosidade da superfície. Correntes mais altas aumentam a taxa de alimentação do arame, o que resulta em aumento da quantidade de material atomizado, ocasionando menor atomização e maior tamanho das partículas, produzindo enfim um revestimento com superfície mais rugosa. De

acordo com Qin *et al.* (2014), a rugosidade média superficial para revestimentos aspergidos pela técnica de AT por arco elétrico é de aproximadamente 100  $\mu\text{m}$ .

Góral *et al.* (2017) destacam que o coeficiente de atrito e a resistência ao desgaste abrasivo de um material está relacionada à sua topografia de superfície e, normalmente, superfícies mais suaves proporcionam um coeficiente de atrito menor contribuindo para longevidade do revestimento. O mesmo pode se dizer em relação ao impacto de partículas: superfícies mais polidas possuem maior resistência ao impacto de partículas, porém, este comportamento irá depender também da dureza do agente agressor e do revestimento.

O estudo conduzido por Javadi *et al.* (2018) objetivou a investigação do efeito de diferentes tipos de rugosidade no comportamento à fadiga da liga Inconel 718. Para isso, 14 perfis de rugosidade em barras circulares de liga Inconel 718 foram analisadas. Os resultados desta investigação mostraram que superfícies com alta rugosidade atuam como superfícies concentradoras de tensão e contribuem para diminuição da vida útil da peça ou equipamento.

#### **1.5.5. Resistência a corrosão do revestimento**

O processo de corrosão é uma reação eletroquímica complexa, de natureza diversa e que pode ocorrer de maneira generalizada sobre uma grande superfície de um metal, ou pode simplesmente ocorrer de forma mais pontual, porém não menos nociva. Segundo Fauchais (2012) tratando-se de revestimentos os diferentes tipos de ataque corrosivo, podem ser classificados como (i) corrosão generalizada, correspondendo a cerca de 30% de falhas, onde a taxa média de corrosão na superfície é uniforme e como (ii) corrosão localizada, correspondendo a cerca de 70% de falhas.

A corrosão é um problema relevante nas caldeiras, e para minimizá-la, é necessário um entendimento dos requisitos operacionais de todos os componentes críticos do sistema e dos fatores que corroboram para o acontecimento da corrosão propriamente dita nestes elementos, tais como, aumento da corrosão relacionado a deposição de substâncias corrosivas, sulfetos de ferro e cloretos alcalinos, presença de correntes gasosos, como  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{HCl}$ , entre outros (Bakker, 2003).

Wang *et al.* (2020) estudaram as características do processo corrosivo relacionadas à deposição de cinzas na parede d'água de caldeiras que utilizam carvão mineral como fonte combustível. Segundo os autores, a deposição de cinzas exacerba principalmente a corrosão através de dois efeitos. Primeiro, os sais corrosivos como KCl e NaCl reagem quimicamente diretamente com o metal (tubo da caldeira), resultando em corrosão ativa intensa na superfície de aquecimento; e segundo, a formação de complexos eutéticos de baixa temperatura destroem o filme de óxido na superfície do metal ocasionando corrosão eletroquímica; então desta forma, a intensidade do processo corrosivo está relacionada as propriedades químicas (componentes) do tipo de carvão utilizado. Neste estudo o processo corrosivo foi analisado para dois tipos de carvão mineral, semi-antracito e betuminoso. Foi concluído que a deposição de cinzas pode agravar significativamente a corrosão dos tubos de metal, e que a taxa de corrosão do carvão semi-antracito é mais intensa do que a do carvão betuminoso em função da sua composição química.

Gomes *et al.* (2020) caracterizaram em sua pesquisa, cinzas geradas pela queima de carvão mineral brasileiro do tipo sub-betuminoso. As cinzas apresentaram-se como uma composição de óxidos, essencialmente de alumínio, ferro e silício, com formato maiormente esférico e com características alcalinas e sem a presença de enxofre. Desta maneira, o pesquisador concluiu que o problema gerado pela erosão por impacto das cinzas na tubulação da caldeira parece ser maior que a corrosão pelos elementos químicos presentes nas cinzas do carvão utilizado.

Neste sentido, ao longo dos anos, diversos autores vêm estudando os problemas de corrosão em caldeiras que utilizam carvão mineral como combustível, tais como, Bakker *et al.* (2007), Kumari *et al.* (2016), Asnavandi *et al.* (2017) e Wang *et al.* (2020), devido à grande relevância deste tópico.

Diante deste cenário, a tecnologia de revestimentos desempenha papel importante no combate e prevenção da corrosão em componentes das caldeiras e tem apresentando bons resultados nos últimos 30 anos conforme evidenciado por Kawahara, 2016.

Costa *et al.* (2014) estudaram a resistência a corrosão, em ambiente controlado (câmara de SO<sub>2</sub>) e também através do ensaio de polarização (em uma célula eletrolítica com eletrodo de Ag/AgCl, potencial variando entre -1V a 1,7 V e solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M e a temperatura ambiente), de cinco revestimentos metálicos aspergidos

pela técnica de aspersão térmica por arco elétrico. As ligas metálicas analisadas neste estudo foram AISI 308, INCONEL 625, AISI 316, AISI 420 e Alumínio. Foram realizados para todas as ligas ensaios de corrosão acelerada, polarização e dobramento. Concluiu-se que a liga de alumínio por apresentar bom desempenho no ensaio de corrosão acelerada em meio  $\text{SO}_2$  e no teste de polarização, é a mais indicada dentre os revestimentos estudados para aplicação em ambiente rico em enxofre.

Lacerda (2020) fez uma avaliação de defeitos e de resistência à corrosão de revestimentos metálicos aspergidos termicamente por arco elétrico. Em seu estudo, o autor analisou dois revestimentos, um denominado liga A (liga de FeCrNiB) e outro denominado Liga B (FeCrBMg), sendo esta última a liga que também será alvo de estudo no presente trabalho. Foi concluído que os dois revestimentos analisados demonstraram ser eficientes na proteção anticorrosiva do substrato revestido e em ambientes ricos em carbonato, pois os testes de corrosão foram realizados em meio  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . A liga A apresentou melhores resultados, 63,21% de eficiência na proteção anticorrosiva em comparação com a liga B, 50,02%. Segundo o autor, este fato pode estar relacionado a presença de defeitos nos revestimentos, pois os mesmos apresentaram alguns defeitos típicos, tais como: partículas parcialmente fundidas, óxidos, trincas e poros interconectados, que potencialmente reduzem a efetividade da camada protetora aspergida. As frações de defeitos neste estudo foram caracterizadas para amostras de chapas e tubos revestidos com a Liga A e Liga B. As frações de defeitos encontradas após a realização das análises 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 Chapa Liga A, Chapa Liga B, Tubo Liga A e Tubo Liga B, respectivamente. Estes valores encontram-se dentro do esperado para revestimentos metálicos obtidos por aspersão térmica por arco elétrico. Porém, observou-se que a Liga B apresentou maior fração de defeitos, o que pode ter corroborado para a menor eficiência na proteção anticorrosiva.

## **1.6. Principais revestimentos aspergidos por arco elétrico para utilização em caldeiras**

A vida útil dos revestimentos de proteção irá variar significativamente em função do tipo de caldeira, das áreas revestidas, das condições de operação da planta e da composição química do revestimento propriamente dito.

### **1.6.1. Revestimentos metálicos**

Os revestimentos aspergidos por arco elétrico, além de apresentarem vantagem econômica e de aplicação no campo, conforme mencionado, podem ser muito duradouros. Sua vida útil irá variar significativamente, dependendo do tipo de caldeira, áreas revestidas, das condições de operação da planta, se aplicados corretamente e no local apropriado da caldeira.

Segundo Rodijnen (2016), as principais composições químicas utilizadas para a formulação de revestimentos de caldeiras *versus* as regiões de sua respectiva aplicação, de uma maneira geral, a fim de obter a máxima eficiência de proteção e longevidade, encontram-se dispostos na Tabela 1:

Tabela 1: Materiais para revestimentos de proteção de superfície recomendados para aplicações em caldeiras, Rodijnen (2016).

| Composição química    | Regiões de aplicação  | Comentários  |
|-----------------------|---|--|
| Ni 50Cr               | Parede d'água de caldeira a carvão e caldeira WTE (Waste to energy)               | Os revestimentos apresentaram alta resistência e resistência à corrosão.   |
| Ni 21Cr 14Mo 3W 2.5Fe | Parede d'água de caldeira a carvão  | Boa resistência à corrosão, erosão e ciclagem térmica. Composição livre de nióbio com excelente resistência a ataque de corrosão proveniente de enxofre. |
| Ni 21Cr 9Mo 4(Nb+Ta)  | Parede d'água de caldeira WTE (Waste to energy)                                   | Boa resistência à corrosão e ciclagem térmica. Para usar em ambientes sem enxofre;   |
| Cr3C2-NiCr            | Soprador de fuligem para caldeiras a carvão e Parede d'água para leito fluidizado | Excelente resistência contra corrosão e erosão   |
| Liga Ni-Cr            | Superaquecedor e Parede d'água para resíduos Incinerador                          | Boa resistência à corrosão, erosão e ciclagem térmica  |

Kumar *et al.* (2015) elaboraram um estudo para propor um novo revestimento metálico, aspergido pela técnica de aspensão a frio (*cold spray*), a base de Ni-20Cr, para aplicação em tubulação de caldeiras que utilizam carvão como fonte combustível. O revestimento nano-estruturado estudado, ofereceu excelente proteção contra erosão de partículas incombustíveis e contra a corrosão para o material do tubo da caldeira, um aço SA 516, sob condições severas de operação da mesma. Esta resistência oferecida pelo revestimento investigado foi atribuída à presença de fases protetoras de NiO e Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e devido à microdureza superior do revestimento aspergido em relação ao substrato. A redução na taxa de erosão e corrosão foi de 55% em comparação com o substrato revestido e sem o revestimento.

Kim *et al.* (2019) buscaram desenvolver uma nova tecnologia de revestimentos para caldeiras de biomassa. Essas caldeiras não estão livres do desgaste erosivo severo e corrosão associada a altas temperaturas de trabalho. Então os pesquisadores buscaram analisar os efeitos da adição de alguns elementos químicos, tais como, Al, V, Cr, Mn, Ni, Nb, Mo e W na composição do revestimento metálico proposto, quanto às propriedades mecânicas do mesmo, como análise das

propriedades elásticas e dureza. A escolha destes elementos se deu ao fato de que os mesmos costumavam ser incluídos nos aços T91 e T92, que são considerados materiais adequados para caldeiras de biomassa.

Os resultados revelaram que, exceto para Al e Ni, todos os outros elementos aumentaram a resistência ao cisalhamento e os módulos de Young, implicando no aumento de alta resistência ao desgaste. Os pesquisadores ressaltaram que, em ordem de aprimoramento do revestimento quanto a resistência ao desgaste, os elementos aditivos e suas quantidades adicionadas foram parâmetros importantes. Os elementos que mais acrescentaram para esta melhora, em ordem de efetividade foram Mn, Cr, Mo, W, V, Nb seguido de Al e, por último, Ni. Além disso, V, Cr, Nb, Mo e W aumentaram a força de ligação atômica e, portanto, a energia de escape dos átomos de Fe, aumentando a resistência a corrosão por cloretos.

### **1.6.2. Revestimentos metálicos amorfos**

A microestrutura de um material bem como sua performance são fatores diretamente ligados um ao outro, portanto, compreender possíveis transformações como mudança de fases, cristalização, amorfização, entre outras, incluindo sua formação, evolução, desempenho funcional e estrutural é fundamental para o desenvolvimento de revestimentos.

Materiais metálicos não cristalinos, também denominados amorfos ou material de vidro metálico (em tradução livre *Bulk metallic glasses*), são metais que não possuem arranjo ordenado de longo alcance e periodicidade em sua estrutura. Eles possuem propriedades mecânicas distintas da maioria das ligas metálicas que, normalmente, possuem estruturas cristalinas e arranjos periódicos de longo alcance (Elliot, 2001).

A engenharia de materiais tem apresentado cada vez mais interesse no desenvolvimento de revestimentos com microestrutura amorfa, uma vez que os mesmos apresentam melhores propriedades mecânicas tais como, alta dureza, grandes limites elásticos, excelente resistência à corrosão (baixa porosidade) e ao desgaste abrasivo, entre outras, devido à ausência de defeitos cristalinos e de ordem atômica de longo alcance típicos da estrutura cristalina ordenada (Wang, 2021).

Huang *et al.* (2011) estudaram a influência da temperatura na resistência ao desgaste e na microdureza de ligas amorfas a base de ferro, e concluíram que as mesmas podem trabalhar em altas temperaturas, acima de 571 K (300 °C), apresentando alta dureza e excelente resistência ao desgaste, quando comparadas com as ligas tradicionais cristalinas usadas para esta mesma finalidade.

De um modo geral, considerando-se os diversos materiais metálicos amorfos conhecidos, os revestimentos metálicos amorfos a base de ferro são os que se apresentam de maneira mais atraente devido a combinação de excelentes propriedades mecânicas, boa capacidade de formação de vidro (ou amorfização) e baixo custo de elaboração (Huang, 2019).

Para obtenção de revestimentos metálicos amorfos a base de Ferro diversos métodos podem ser utilizados. O processo de aspersão térmica é uma das tecnologias de amorfização de revestimentos mais amplamente utilizada, pois a técnica de aspersão térmica possibilita altas taxas de resfriamento do material líquido durante a aspersão e isso irá permitir a amorfização do material metálico (Cheng, 2017). Assim, uma maior ou menor amorfização da camada aspergida irá depender fortemente da velocidade de resfriamento das gotículas aspergidas e, portanto, dos parâmetros utilizados na aspersão.

Segundo Neamtu (2017) para alcançar a amorfização via resfriamento rápido, as taxas de resfriamento devem ser em torno de  $10^5 - 10^6$  Kelvin/segundo ( $10^5 - 10^6$  Celsius/s), ou seja, o resfriamento deve ser rápido o suficiente para evitar a difusão de longo alcance e conseqüentemente a cristalização / organização cristalina do material metálico. Além disso, a composição química adequada do material metálico que será utilizado como revestimento deve ser assegurada, isto é, uma composição química que gere fases amorfas.

Segundo Boer *et al.* (1989, *apud* Xie *et al.*, 2019) a série de revestimentos amorfos à base de Ferro é composta principalmente de três tipos: Fe-ETM (*Early Transition Metal* = metal de transição inicial, grupo III-V, como Y e Nb) - M (*Metalloid* = metaloide, como B, P, Si e C); Fe-LTM (*Late Transition Metal* = metal de transição tardio, grupo VI-VII, como Cr, Mo, Mn, W e Ni) e Fe-ETM-LTM-M, com elementos como Cr, Nb, Y, W e Mo, que possuem a propriedade de melhorar a capacidade de amorfização (*Glass Forming Ability*) das ligas (Cheng *et al.*, 2017).

Entre as técnicas de aspersão térmica, a gotícula (*splat*) individual de revestimento aspergido após a fusão possui taxa de resfriamento estimada em torno de  $10^5$  K/s para a aspersão térmica por arco elétrico, o que coloca este processo como promissor para a obtenção do revestimento amorfo, desde que sua composição química e demais parâmetros permitam (Cheng, 2017).

Alguns estudos foram conduzidos para análise de revestimentos amorfos e fatores que influenciam a amorfização de revestimentos à base de Ferro obtidos por técnicas de aspersão térmica nos últimos anos. Cheng *et al.* (2012) realizaram um estudo sobre o comportamento de revestimento Fe-Cr-B-Si-Nb-W preparado por aspersão térmica a arco elétrico quanto ao desgaste por abrasão e corrosão. Um dos métodos de caracterização e investigação das causas para a melhoria das propriedades mecânicas do material aspergido utilizado pelos pesquisadores foi a difração de Raio X. Os padrões de difração de Raio X obtidos mostraram a presença de fase amorfa, com picos amplos que se sobrepunham a uma pequena quantidade de picos de difração com característica de redes cristalinas. Os pesquisadores concluíram que esta sobreposição indicava que o material possuía algumas fases nanocristalinas incorporadas em matriz amorfa, neste caso a fase Fe-Cr. Quanto a resistência ao desgaste e a corrosão, os pesquisadores concluíram que a presença de fase amorfa contribuiu para que o revestimento apresentasse resultados satisfatórios. A fim de quantificar esta melhora, os pesquisadores fizeram comparações com outros dois revestimentos aspergidos pela mesma técnica, mas não amorfos, e a ordem de grandeza foi de aproximadamente 5 vezes mais resistente ao desgaste e que também apresentou melhor resistência à corrosão (superior em atmosfera aquosa de 3,5% de NaCl).

Lin *at al* (2013) utilizou a técnica de aspersão térmica por arco elétrico para produzir revestimentos à base de Ferro: ligas Fe-B, Fe-B-Si e Fe-Ni-Cr-B-Si-Nb-W. Os resultados obtidos por meio da caracterização por difração de Raio X para este estudo são representados na Figura 8 a seguir:

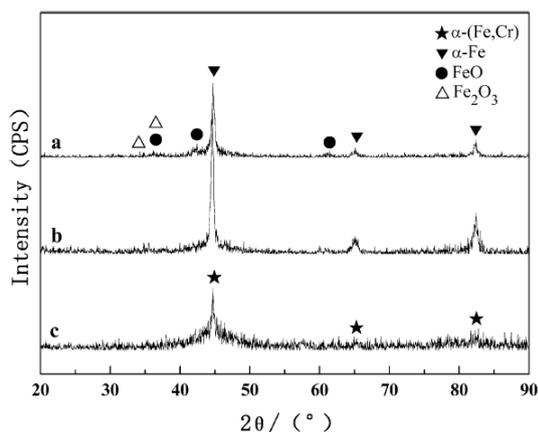


Figura 8: Padrões de XRD dos revestimentos à base de Fe: (a) Revestimento FeB, (b) revestimento FeBSi e (c) revestimento FeNiCrBSiNbW. Extraído de Lin (2013).

Todos os resultados exibem picos de difração cristalina sobrepostos a amplos halos de picos. Foi concluído que os de Fe-B e Fe-B-Si continham fases Fe  $\alpha$  (cristalina), FeO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e que o revestimento a base de Fe-Ni-Cr-B-Si-Nb-W era principalmente amorfo e continha uma pequena quantidade de Fases de Fe  $\alpha$ -FeCr, pois como pode ser observado no difratograma do revestimento FeNiCrBSiNbW há um pico de difração cristalina em  $2\theta/45^\circ$  sobrepostos a picos amplos no revestimento, indicando que o revestimento apresenta-se em forma amorfa / nanocristalina, e a fase nanocristalina foi incorporada na matriz amorfa. Os pesquisadores concluíram também que a presença de poros abertos, microfissuras, regiões intergotículas e óxidos têm um impacto negativo nas propriedades de corrosão do revestimento aspergido (Ni-Cr-B-Si-Nb-W) que sofreu amorfização.

Em um estudo posterior, Lin *et al.* (2014) avaliaram o efeito do tratamento térmico de recozimento no revestimento amorfo Fe-Ni-Cr-B-Si-Nb-W obtido a partir da aspersão térmica por arco elétrico para aplicação em caldeiras. Neste estudo, os pesquisadores analisaram o efeito da cristalização provocada pelo recozimento na alteração das propriedades mecânicas do revestimento aspergido. Para tal, o revestimento foi submetido a recozimento pelo período de 1h nas temperaturas de 450 °C, 550 °C e 650 °C (temperaturas típicas do ambiente caldeira) a fim de obter diferentes estruturas cristalinas. Os resultados obtidos mostraram que transformação da fase amorfa para cristalina ocorreu na temperatura de 650 °C e que a resistência à corrosão dos revestimentos diminuiu com o aumento da temperatura de recozimento. Finalmente, os pesquisadores concluíram que o revestimento como

aspergido exibiu a melhor resistência à corrosão entre os quatro tipos de revestimentos (como aspergido, após 450 °C, 550 °C e 650 °C) quando em meio aquoso 3,5% NaCl devido à presença de fase amorfa e ausência de boretos, tais como as fases Fe<sub>3</sub>B e Fe<sub>23</sub>B<sub>6</sub>, identificados a 650 °C.

Purniawan *et al.* (2016) estudaram a microestrutura e a adesão do revestimento Fe-Cr-B-Mn-Si aspergido termicamente por arco elétrico para aplicação em tubulação e componentes internos de caldeiras. Os pesquisadores também investigaram o efeito do recozimento do revestimento nas temperaturas de 500°C, 600°C e 700°C pelo período de 3h. Foi concluído que o revestimento apresentou microestrutura lamelar típica, em matriz amorfa com a presença de fases cristalinas. Foi constatado que o aumento da temperatura de recozimento resultava no decréscimo da porosidade do revestimento quando comparado com o revestimento sem o tratamento térmico (de 3,76% para 1,47% de poros). Quanto a força de adesão, esse aumento fez com que o revestimento apresentasse melhores resultados, tais como, uma média de 9,93 MPa para o revestimento como aspergido e 11,72 MPa após o recozimento. Para a dureza foi encontrado 910,38 HV e 1150,18 HV para o revestimento como aspergido e pós tratamento térmico, respectivamente.

Wu *et al.* (2019) elaboraram um estudo para avaliar as propriedades mecânicas de revestimentos amorfos a base de Ferro aspergidos por arco elétrico. Neste trabalho, o revestimento Fe-Cr-B-Si-Mn-Mo-W foi avaliado. Os resultados mostraram que o revestimento apresentava estrutura compacta, baixa porosidade, além de presença de fase nanocristalina  $\alpha$  (Fe, Cr) distribuída na matriz amorfa. Também apresentou temperatura de cristalização inicial acima 587,5 °C, o que indica que o revestimento tem boa estabilidade térmica até esta temperatura. A dureza Vickers registrada foi de aproximadamente 1150 HV e a taxa de perda de desgaste foi de  $3,3 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 / \text{Nm}$ , o que foi considerado uma excelente resistência ao desgaste. Quanto ao aumento da dureza em relação ao substrato, os autores concluíram que esta dureza está associada a presença de fase majoritariamente amorfa no revestimento.

Yao *et al.* (2019) realizaram uma análise da microestrutura e a condutividade térmica do revestimento Fe-Cr-Nb-B-Si-C obtido pela técnica de aspersão térmica por arco elétrico.

A avaliação por meio da difração de Raio X para este estudo encontra-se apresentado na Figura 8 abaixo.

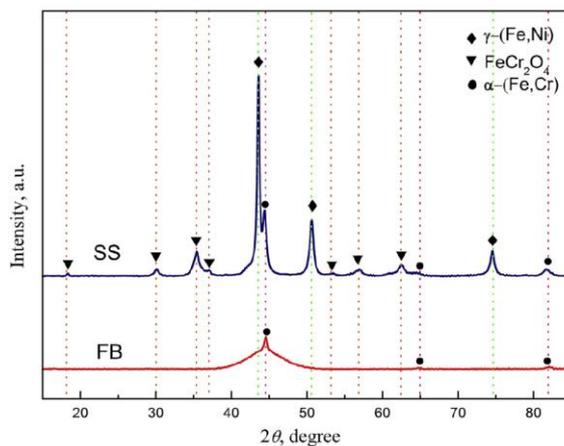


Figura 9: Padrão de Raio-x para o revestimento a base de ferro (FB) e a base de aço inoxidável (SS).

Os resultados mostraram que o revestimento consistia em uma combinação de fase predominantemente amorfa com uma fração de fase cristalina coexistente uma vez que observaram a presença de um grande pico cristalino disposto entre amplos halos de picos no difratograma. Isto em função dos efeitos da incorporação incompleta dos elementos de liga no revestimento e do pontual recozimento contínuo das gotículas fundidas. O valor médio de condutividade térmica encontrado para o revestimento ficou em aproximadamente 2,15 W/m.K e o mesmo apresentou temperatura de cristalização entre 626°C - 737°C, ou seja, apresentou estabilidade para sua utilização a altas temperaturas.

No estudo elaborado por Zhang *et al.* (2019) os pesquisadores comprovaram que a técnica de aspersão térmica por HVOF promoveu a amorfização da liga à base de ferro aspergida, conforme Figura 10. Neste estudo, a liga Fe-Cr-Zr-Mo-C-Si, com estrutura inicial híbrida (amorfa/ nanocristalina) teve sua amorficidade aprimorada em 47,3% após a realização da pulverização do revestimento. Isso se deu ao fato pois, de maneira similar a técnica de aspersão térmica por arco elétrico, o processo de HVOF alcança altas taxas de resfriamento rápido.

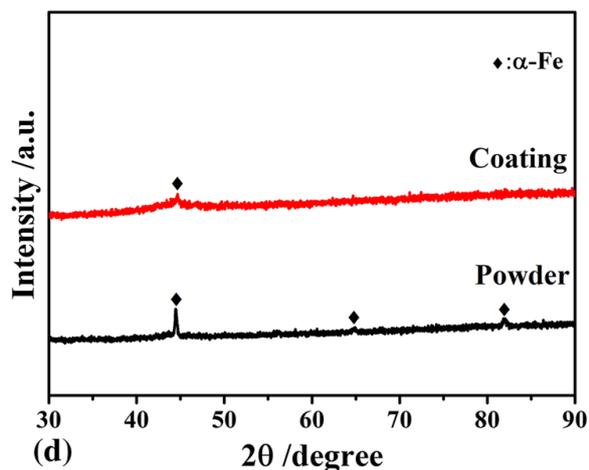


Figura 10: Padrão de difração de Raio-x para arame de liga a base de ferro e após aspersão térmica.

Resultados similares foram encontrados nos estudos realizados por Qiao *et al.* (2017) que avaliaram a liga Cr-B- Si- C- S- Fe e concluíram, de maneira qualitativa, por meio de difração de Raio-x que houve amorfização da liga pós aspersão; E Li *et al.* (2016) onde a técnica de HVOF promoveu um aumento da quantidade de fase amorfa do arame para o revestimento de 36,82% para 55,85% respectivamente.

Já os resultados encontrados por Xie *et al.* (2019) mostraram que os mecanismos de desgaste de revestimentos amorfos a base de Ferro depende da quantidade de fase amorfa e da porosidade do revestimento, isto é, revestimentos aspergidos pela técnica HVOF exibiam baixa taxa de desgaste e maior dureza quando o nível de porosidade era baixo e quão maior fosse a quantidade de fase amorfa presente no revestimento.

## 2. Materiais e métodos

Os materiais e métodos utilizados para a elaboração do presente estudo serão expostos neste capítulo conforme os seguintes subitens: No primeiro, serão descritas informações sobre os materiais e métodos para obtenção do revestimento e no segundo, será apresentada a metodologia utilizada para caracterização do material e modelagem matemática.

### 2.1. Materiais

#### 2.1.1. Substrato

O revestimento analisado foi aplicado sob uma chapa com espessura nominal de 8 mm, fornecida pela Arcelor Mittal, cuja composição química é apresentada pela tabela 2.

O material de tubos comumente utilizados em caldeiras de centrais termelétricas tem classificação ASTM A 178 (2012) e a chapa utilizada como substrato foi escolhida por possuir composição química semelhante à desses tubos.

Tabela 2: Composição química do substrato, percentagens em peso de elementos químicos.

| Manganês | Carbono | Cromo | Fósforo | Enxofre | Ferro      |
|----------|---------|-------|---------|---------|------------|
| 1,17%    | 0,17%   | 0,17% | 0,019%  | 0,0027% | Equilíbrio |

Fonte: Arcelor Mittal (<https://brasil.arcelormittal.com.br>, acessado em 26/07/2021)

#### 2.1.2. Revestimento

A liga que compunha os arames utilizados para o revestimento foi aspergida no substrato por meio do processo de aspensão térmica (AT) por arco elétrico pela empresa VGK Engenharia, detentora de *know-how* para este método de aplicação de revestimento e colaboradora no desenvolvimento deste trabalho. Após o processo de AT, o revestimento obtido foi nomeado liga B.

Um dos motivos para a escolha deste material para propô-lo como revestimento foi que dentre as possíveis opções que atenderiam as necessidades do projeto, o material apresentou menor custo/benefício, conforme comprovado pela Tabela 3:

Tabela 3: Comparação composição x custos das ligas

| Comparativo da composição química das ligas disponíveis no mercado x Custo por Kilo |         |       |          |       |        |        |          |         |         |         |                    |
|---|---------|-------|----------|-------|--------|--------|----------|---------|---------|---------|--------------------|
| Elemento  | Silício | Cromo | Manganês | Boro  | Nióbio | Níquel | Alumínio | Vanádio | Carbono | Ferro   | Custo**            |
| Liga  | (%pp)   | (%pp) | (%pp)    | (%pp) | (%pp)  | (%pp)  | (%pp)    | (%pp)   | (%pp)   | (%pp)   | R\$/Kg<br>(Mar/22) |
| Fe - Cr - Nb-Ni   | 1,2     | 13,2  | 1,3      | 4,2   | 6      | 5,5    | 2        | -       |         | Balanço | R\$ 520,00         |
| * Fe - Cr - B - Si  | 1,6     | 29    | 1,65     | 3,75  | -      | -      | -        | -       |         | Balanço | R\$ 450,00         |
| Fe - Cr - Ni - C  | 0,2     | 18,04 | 1,14     | -     | -      | 17,5   | 2,08     | 2,1     | 4,76    | Balanço | R\$ 683,00         |

\*Revestimento proposto no estudo

\*\*Fonte: VGK Engenharia

A composição química do arame é apresentada na tabela 4.

Tabela 4: Composição química do arame usado no processo de AT, percentagens em peso de elementos químicos.

| Elementos          | Silício | Cromo | Manganês | Boro | Ferro   |
|--------------------|---------|-------|----------|------|---------|
| Concentração (%pp) | 1,6     | 29    | 1,65     | 3,75 | Balanço |

Fonte: Empresa VGK Engenharia.

Previamente à deposição do revestimento no substrato, os mesmos foram submetidos a um jateamento abrasivo a seco grau Sa 2½ (ISO 8501-1, 2007), usando alumina angular G16/20 *mesh* (1,19/0,84 mm).

O objetivo do jateamento prévio da superfície é realizar uma limpeza superficial do substrato e criar um padrão de rugosidade no mesmo que contribua para a adesão do revestimento ao substrato (Cossenza, 2018).

Após o jateamento, com auxílio de um rugosímetro analógico da marca Elcometer modelo Ry-5, 100 medidas de rugosidade superficial do substrato foram realizadas, ficando a superfície com rugosidade média de  $116,8 \pm 20,33 \mu\text{m}$ .

A aspersão do revestimento foi por meio de passes com a pistola ao longo do material e realizada de forma manual com um ângulo entre a pistola e a chapa de 90 graus. O equipamento utilizado para a realização da aspersão foi o de modelo Tafa 8835 e os parâmetros utilizados foram conforme Tabela 5.

Tabela 5: Parâmetros de aspersão

| Parâmetro                | Unidade |
|--------------------------|---------|
| Tensão                   | 30 V    |
| Corrente                 | 100 A   |
| Pressão do ar atomizante | 480 kPa |
| Distância de projeção    | 100 mm  |
| Ângulo de projeção       | 90°     |
| Taxa de deposição        | 5 kg/h  |

Fonte: A autora.

A velocidade de varredura e número de passes realizados pelo operador são fatores que influenciam nesta espessura final do revestimento. Os parâmetros utilizados pelos operados foram para buscar uma espessura em torno de 400 – 500  $\mu\text{m}$ . A Figura 11 apresenta o aspecto de uma das chapas revestidas.

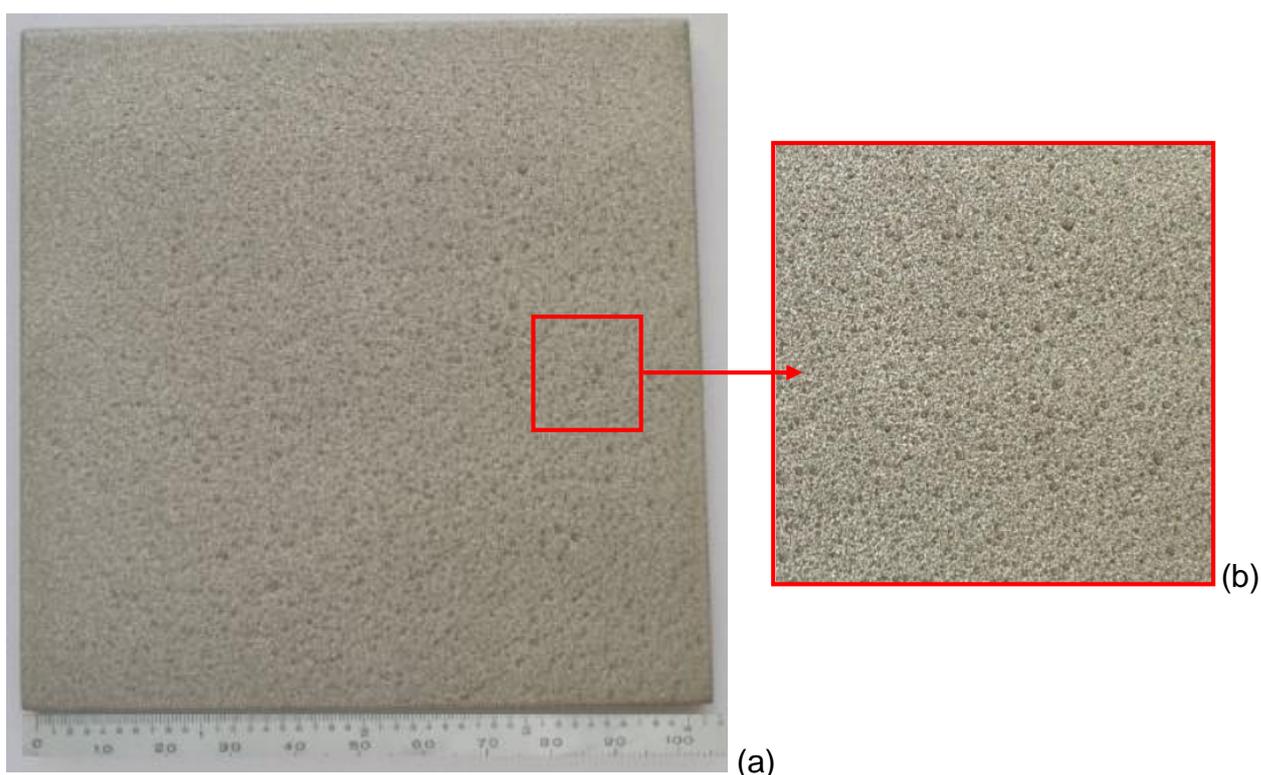


Figura 11: a) Chapa com o revestimento. As chapas revestidas possuíam 100 por 100 mm. b) Detalhe quanto ao aspecto da chapa após aplicação do revestimento.

Para a confecção dos corpos de prova, ao todo três placas de substrato medindo 100 x 100 mm foram revestidas e delas foram retiradas 17 amostras para as técnicas de caracterização utilizadas neste estudo: 1 para medidas de rugosidade do

revestimento, 1 para microscopia óptica (MO) e macrografias, 1 para Vickers medições de microdureza (HV), 1 para microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise química semiquantitativa por Espectroscopia Dispersiva de Energia (EDS), 8 para ensaios de adesão pull-off, 4 para medições de difusividade térmica e 1 para difração de raios-X (DRX ).

A rugosidade do revestimento pulverizado foi obtida usando um rugosímetro digital com faixa de medição de 0 – 1000  $\mu\text{m}$  e resolução de 1  $\mu\text{m}$ . Para o cálculo da rugosidade média do revestimento ( $R_a$ ), foram consideradas 100 medições.

## 2.2. Métodos

### 2.2.1. Preparação metalográfica

As amostras para MO, microdureza, análise por MEV, EDS e DRX foram cortadas com auxílio de uma fresa metalográfica Arotec, modelo Arocor 80. As amostras para MO, microdureza, análise por MEV, foram embutidas em baquelite e lixadas manualmente com lixa d'água em a sequência granulométrica de 220,440,600, 800 e 1200 *mesh*. Após o lixamento, as amostras foram submetidas ao polimento com pasta diamantada na sequência granulométrica de 6  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$ . Com estes processos, as amostras adquiriram superfícies sem ranhuras e altamente reflexivas, conforme exemplifica a Figura 12.

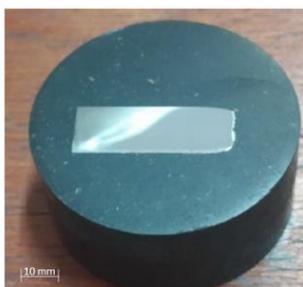


Figura 12: Aspecto de amostra contendo a seção transversal do sistema substrato / revestimento após preparação metalográfica.

### **2.2.2. Microscopia óptica, medidas de espessura e macrografia do revestimento**

As imagens de microscopia óptica foram obtidas a partir das amostras previamente preparadas através de um microscópio ZEISS modelo Axio Imager M1m, com sistema de aquisição digital de imagens e controlado pelo *software* AxioVision 40V 4.8.2.0 da Carl Zeiss, equipamento disponível no laboratório de caracterização mecânica da UERJ.

Micrografias e medidas da espessura do revestimento foram realizadas a partir de imagens geradas através do microscópio de varredura eletrônica com canhão por emissão de campo, MEV-FEG *Schottky* (*Field Emission Scanning Electron Microscope*), modelo MIRA 4ª geração LMU (*LowVac Mode UniVac™* de 1 – 700Pa) da TESCAN do Instituto de Macromoléculas da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), o microscópio operou com detector à 10 kV. O MEV possui como acessório detector de espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) não refrigerado, janela de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> de 30 mm<sup>2</sup> e resolução menor que 129 eV em Mn K $\alpha$ . Para detectar elétrons secundários (SE) está instalado o detector *Everhart-Thornley* e para os elétrons retroespalhado possui um detector retrátil (R-BSE).

Para a obtenção das imagens macro, utilizou-se o estereoscópio Olympus modelo SZX7 disponível no Laboratório de Metalografia do CEPEL. As imagens foram obtidas com aumento de 0,5x.

### **2.2.3. Microscopia eletrônica de varredura e análise química semiquantitativa dos elementos químicos**

As análises MEV utilizaram um Schottky Field Emission Gun (FEG-MEV) modelo MIRA da TESCAN operando a 10 keV e equipado com um detector EDS com janela Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> de 30 mm<sup>2</sup> e resolução inferior a 129 eV em Mn K $\alpha$ . As análises também foram realizadas com o equipamento TM3000 da HITACHI, com sistema detector Brucker EDS operando em 15 kV, baixo vácuo, distância de trabalho de 7,7 mm e varredura em intervalos de 10 minutos cada.

Os resultados obtidos foram analisados pelo programa Quantax by Brucker e PYMAC.

#### 2.2.4. Difusividade térmica

A medida da difusividade térmica do sistema revestimento / substrato foi realizada nos laboratórios do Centro de Pesquisa de Energia Elétrica (CEPEL) de acordo com o Método de Teste Padrão para Difusividade Térmica (Método Flash) da norma ASTM E1461 (2013) e utilizou-se o equipamento Netzsch LFA 447. Desta maneira, 4 amostras do sistema substrato mais revestimento, com dimensões de 12,7 x 12,7 mm e espessura entre 1 e 2 mm foram preparadas com auxílio de uma cortadeira metalográfica Arotec modelo Arocor 80 e lixamento manual com lixas metalográficas até adquirirem dimensões adequadas para uso no equipamento de ensaio de difusividade térmica. A Figura 12 esquematiza as amostras que foram preparadas.

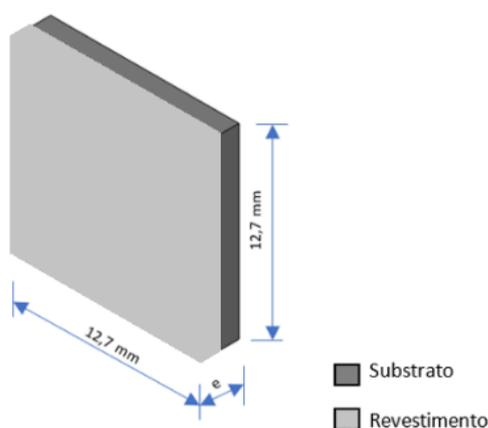


Figura 13: Dimensional das amostras preparadas para o ensaio de difusividade térmica. Detalhe para composição das amostras: Substrato + revestimento (desenho da autora).

Para a realização do ensaio, as amostras foram limpas por meio de banho com acetona pureza analítica durante 10 minutos em ultrassom. Após a limpeza, foi depositada sobre as mesmas uma fina camada de grafite da marca Farnell tipo Graphit 33, a fim de melhorar a absorção da energia aplicada durante o ensaio.

No método de *laser* (ou *flash* de luz) a superfície frontal da amostra, plana e paralela à fonte de *laser*, é aquecida por um pulso de luz. O aumento de temperatura resultante na face posterior da amostra é registrado em função do tempo por um detector posicionado também de forma paralela a amostra. Quanto mais alta a difusividade do material ensaiado, mais rápido o aumento da temperatura da face

posterior que é detectado e registrado. A Figura 14 apresenta os principais componentes do sistema de ensaio.

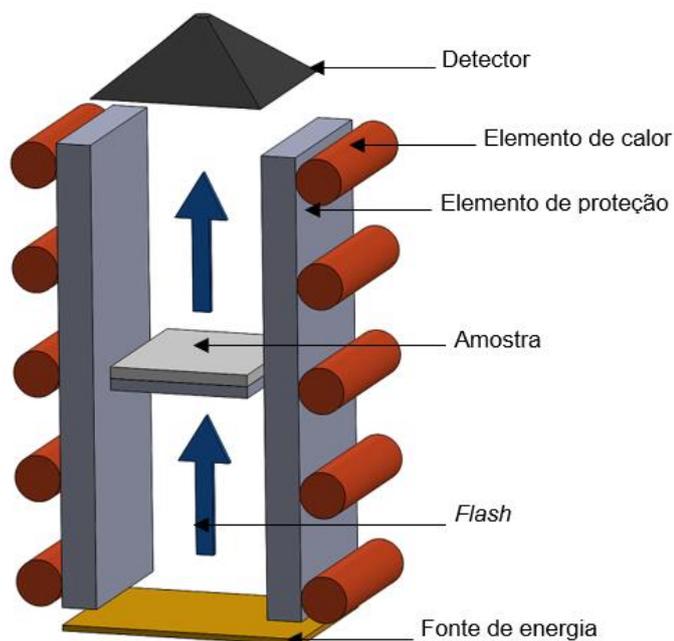


Figura 14: Esquemático do ensaio de difusividade térmica (desenho da autora).

O ensaio de difusividade térmica fornece o valor do coeficiente de difusividade térmica ( $\alpha$ ) do material, neste caso, do conjunto. Assim, condutividade térmica ( $k$ ) pode ser expressa em função da difusividade térmica ( $\alpha$ ), da densidade ( $\rho$ ) do material e da capacidade calorífica volumétrica do material ( $C_p$ ) (Incropera, 2011).

A difusividade térmica é afetada pela presença de partículas parcialmente fundidas no revestimento, trincas, poros, óxidos, que são considerados defeitos típicos de revestimentos. Conforme apresentado no trabalho realizado por Lacerda (2020), o autor quantificou os defeitos no revestimento Liga B. A fração de defeito encontrado pelo autor para o revestimento Liga B foi de  $5,6 \pm 3,0\%$ . A análise foi realizada por meio de Processamento Digital de Imagem (PDI) *software* FIJI ImageJ, que permite que após o processamento de MO de amostras devidamente preparadas, seja extraído o percentual de defeitos por área.

### 2.2.5. Microdureza Vickers

Medidas de microdureza Vickers (HV) foram realizadas no substrato, na região de interface entre substrato e revestimento e no revestimento propriamente dito, conforme a Figura 15 – (a). As medidas foram obtidas de maneira a formar um gride ao longo destas regiões das amostras. Para formar os grids, o espaçamento entre as medidas foi de 100  $\mu\text{m}$ , conforme ilustrado na Figura 15 - (b) Foram feitas 20 medidas para cada gride e para cada região. O ensaio foi realizado no laboratório de caracterização mecânica (LACAM) da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ) por meio de um microdurômetro modelo PANTEC MV-1000A, utilizando uma carga de 100 gramas (0,9807 N) e um tempo de 15 segundos de aplicação desta carga. O ensaio foi realizado conforme norma ABNT NBR NM ISO 6507-1 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2008). O método de preparação de amostras foi descrito no item 2.1 deste capítulo.

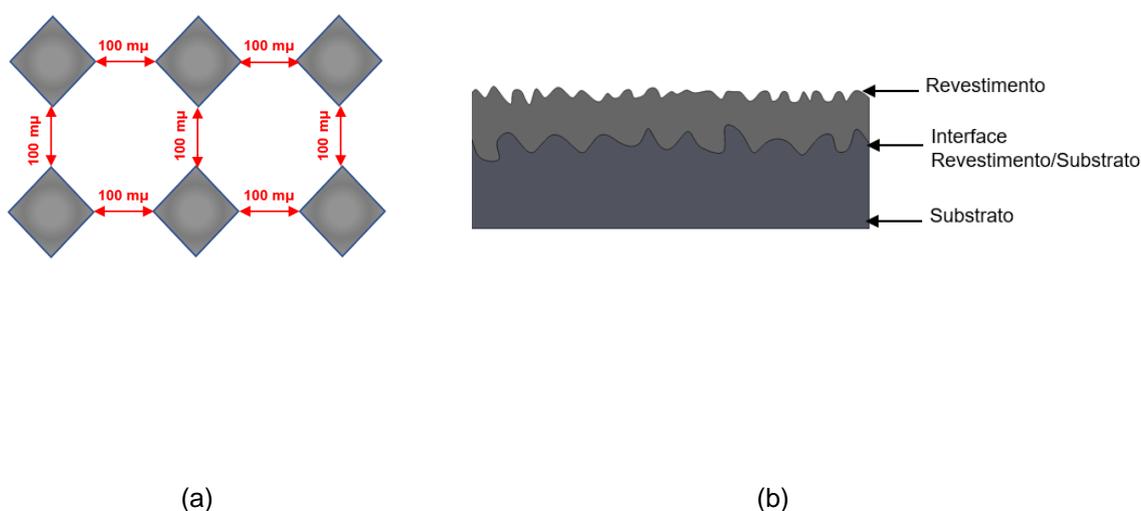


Figura 15: a) Representação das regiões analisadas; b) Gride de medidas (desenho da autora).

### 2.2.6. Rugosidade

A rugosidade do revestimento aspergido foi obtida por meio de um rugosímetro digital com faixa de medição de 0 – 1000  $\mu\text{m}$  e resolução de 1  $\mu\text{m}$ . Para o cálculo da

rugosidade média do revestimento, foi computado 100 medidas de rugosidade para a amostra.

### 2.2.7. Adesão

Para avaliar o comportamento coesivo e entender o efeito metalúrgico entre o revestimento e o substrato, um ensaio de adesão conforme Teste Padrão para Adesão ou Força de Coesão de Revestimentos por Pulverização Térmica segundo a norma ASTM C633 (2001), que pode ser aplicada no caso de revestimentos obtidos por aspersão térmica a arco elétrico, foi realizado. Neste ensaio, um carretel previamente preparado por meio de jateamento abrasivo a fim de atingir nível de rugosidade próximo ao material aspergido, é fixado sobre a amostra revestida. Foi utilizado o adesivo epóxi Scotch Weld DP-460 para servir como agente adesivo. Uma vez passado o tempo de cura do adesivo (que foi de sete dias), o conjunto foi então submetido a uma força de tração perpendicular a base da amostra, a fim de simular o arrancamento do revestimento e assim determinar a força de adesão dele ao substrato. A Figura 16 (a) apresenta o esquemático do ensaio de adesão e a Figura 16 (b) apresenta o dimensional do carretel utilizado.

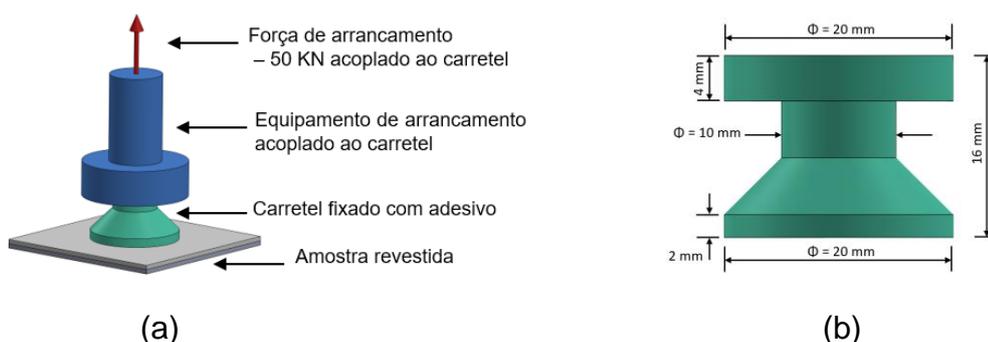


Figura 16: a) Esquema do ensaio de adesão. b) Dimensões do carretel utilizado (desenho da autora).

Segundo a norma ASTM D 4541 - *Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers*, a natureza das falhas pode ser determinada de maneira visual e podem ser classificadas em adesivas, quando a

ruptura se dá, para este caso, entre o adesivo e o revestimento, e coesivas, quando a ruptura se dá no interior do revestimento, deixando uma parte do revestimento no carretel e outra na amostra ensaiada. Para o presente estudo, falhas do tipo coesivas sem exposição do substrato são as desejadas, pois desta maneira, o ensaio estará medindo a força de adesão do revestimento.

Para averiguar a natureza da falha e realizar uma análise quantitativa do percentual de área do substrato exposto após a ruptura no ensaio de adesão, foi usado o método de análise e processamento digital de imagem (PDI) com o auxílio do software *FIJI ImageJ* (<https://imagej.net/software/fiji/downloads>). Os ensaios foram realizados com o auxílio do equipamento de tração da marca EMIC modelo DL-30000, disponibilizada pelo Laboratório de Propriedades Mecânicas do CEPTEL, para medição da força de adesão pela carga de ruptura, e as amostras foram posicionadas e testadas conforme Figura 17. A carga aplicada nos ensaios foi de 50 kN com velocidade do atuador de 1 mm/minuto. Após o ensaio imagens em escala macroscópica das amostras foram obtidas e analisadas digitalmente.

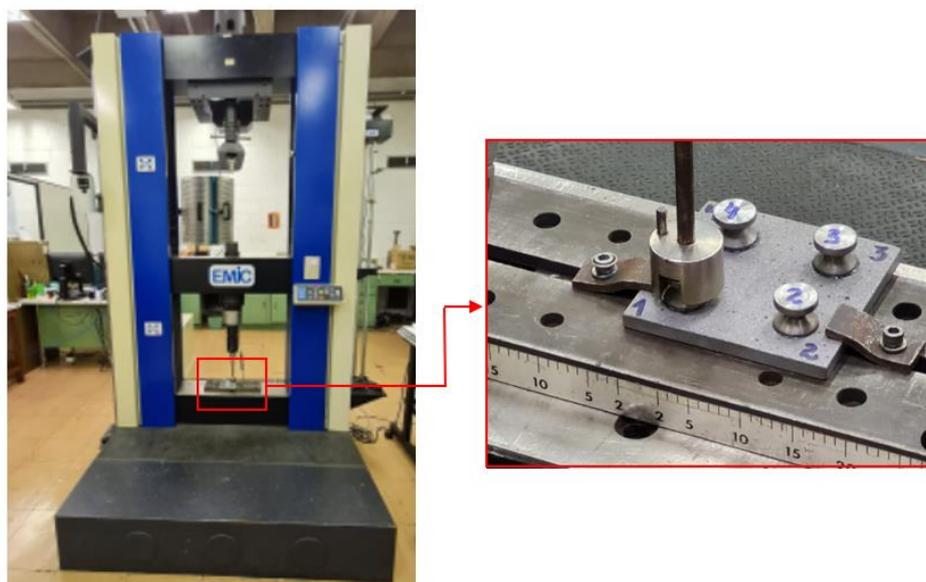


Figura 17: Ensaio de adesão.

### 2.2.8. Difração de Raio X

Amostras do substrato e do revestimento Liga B foram submetidas à análise de fases presentes através de difração de raios-X (DRX ou XDR – X-ray diffraction) utilizando-se um difratômetro Ultima IV da Rigaku com goniômetro de raio 285 mm. As condições de análise para as medidas dos difratogramas de raios X foram:

- Tubo com anodo de Cobre (Cu);
- Fenda de incidência (2/3)°;
- Máscara de 10 mm;
- Fenda do feixe difratado de 0,6mm;
- Potência 40 kV e 40 mA;
- Varredura Bragg Brentano de  $2\theta$  (5 - 100)°;
- Passo de 0,05°;
- Tempo de 10 segundo por passo.

### 3. Resultados e discussão

#### 3.1. Aspectos microestruturais

A Figura 18 apresenta o aspecto microestrutural típico obtido para revestimento nomeado como Liga B. Foram observados defeitos típicos de revestimentos obtidos por aspersão térmica (AT) a arco elétrico, tais como trincas, partículas não fundidas, redes óxidos e poros. Aspectos semelhantes foram encontrados por Vaz *et al.* (2021), Šulcová *et al.* (2021), Lacerda *et al.* (2021), Gomes *et al.* (2020), Zhang *et al.* (2021), Azarmi e Sevostianov (2020), para revestimentos obtidos pela mesma técnica, alguns deles com e composição química de arame similar ao utilizado neste estudo. As trincas e poros apresentam-se como regiões mais escuras nos revestimentos, as partículas não fundidas durante a aspersão apresentam-se como regiões esféricas e claras e as redes de óxidos como regiões de tonalidades distintas do *background* da matriz.

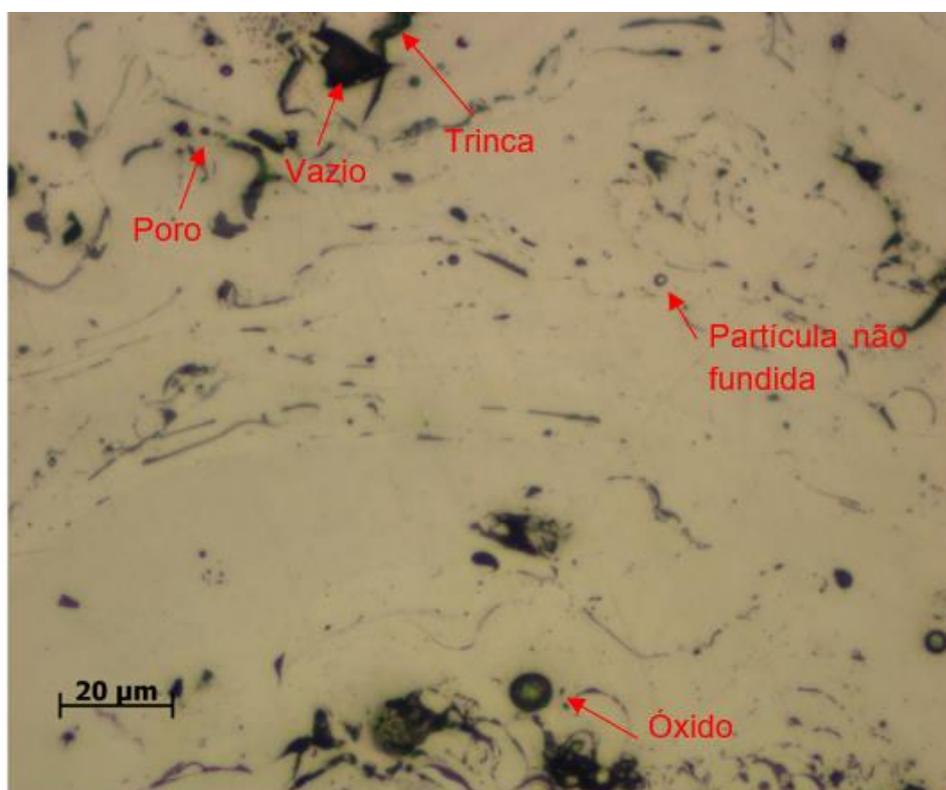


Figura 18: Aspecto microestrutural do revestimento metálico com presença de defeitos tipicamente associados ao método de aspersão.

A Figura 19 mostra o aspecto micrográfico da seção transversal do sistema revestimento / substrato. As medidas de espessura do revestimento consideraram como limite inferior a interface com o substrato e como limite superior a superfície externa do revestimento conforme indicado na imagem.

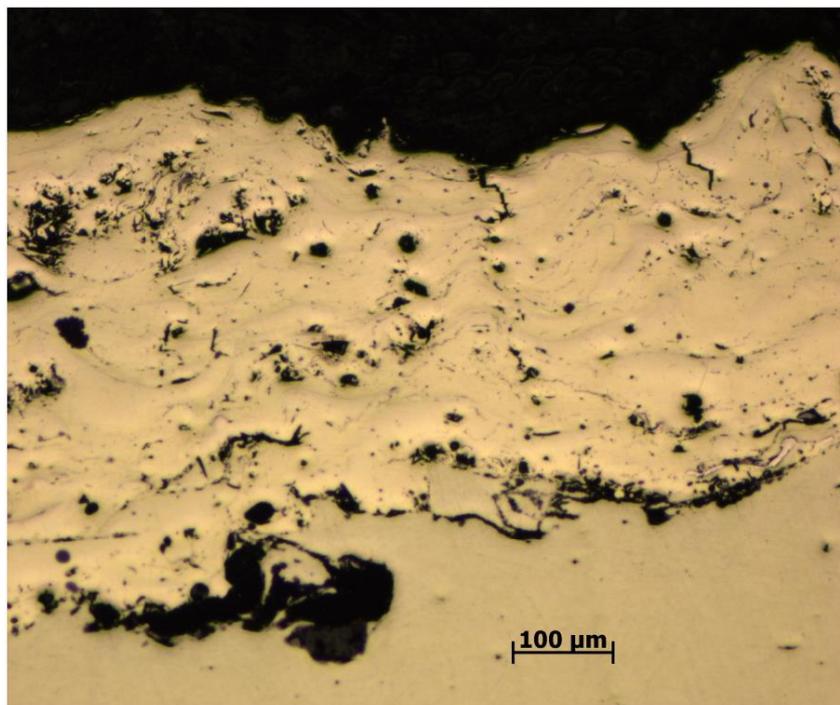


Figura 19: Aspecto micrográfico do sistema revestimento / substrato.

Os aspectos micrográficos da interface revestimento / substrato mostraram pontos de adesão mecânica, a presença de contaminantes (alumina oriunda do jateamento da etapa da preparação da superfície do substrato) e a presença de diversos pontos de não aderência. A Figura 19 destaca a presença destes aspectos. A falta de pontos de adesão mecânica e a presença de contaminantes afetam a força de adesão do revestimento ao substrato (Zakharova, 2021; Arbogast *et al.*, 2020), parâmetro que foi medido e será apresentado mais adiante.

A Figura 20 apresenta um mosaico gerado por imagens de MO e que mostra uma maior extensão do sistema revestimento / substrato.

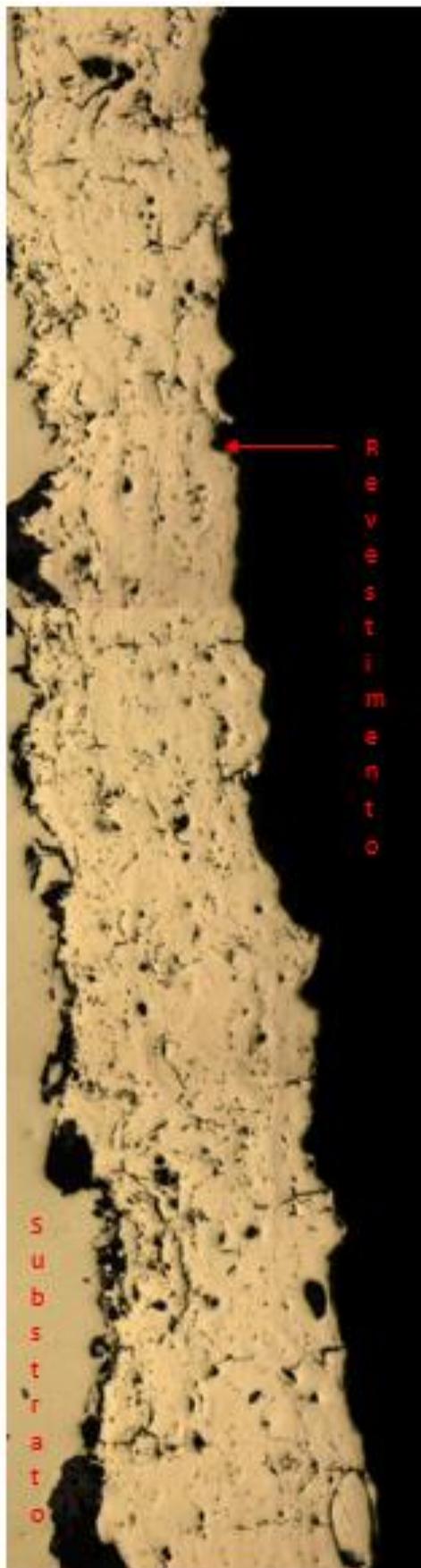


Figura 20: Mosaico Liga B. Detalhe para aspecto do revestimento.

A Figura 21 apresenta aspecto micrográfico do sistema revestimento / substrato obtido por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

O revestimento apresentou espessura média de  $337 \pm 52 \mu\text{m}$  e rugosidade média (Ra) de  $248 \pm 63 \mu\text{m}$ . No revestimento metálico obtido por arco elétrico AT proposto por Kant *et al.* (2020), o Ra encontrado foi de  $2.986 \mu\text{m}$ . Arif *et al.* (2020) obtiveram  $\text{Ra} = 6 \mu\text{m}$ . Cossenza (2018) obteve  $\text{Ra} = 51 \mu\text{m}$  para revestimento metálico e usando parâmetros de pulverização de arco elétrico semelhantes aos usados neste estudo.

A espessura depositada e a rugosidade superficial são valores que dependem fortemente dos parâmetros AT utilizados e afetam não só a eficácia das trocas de calor do sistema, mas também a resistência ao desgaste por impacto de partículas no ambiente da caldeira (Belém, 2020). Os parâmetros AT influenciam o acabamento superficial e sua aparência morfológica (Arif *et al.*, 2020). Partículas erodidas tendem a agir de forma mais agressiva em superfícies com alta rugosidade, reduzindo assim sua vida útil. Um dos possíveis motivos para a alta rugosidade encontrada pode ter sido a distância de pulverização adotada, que pode ter feito com que as partículas colidissem com o substrato em um estado menos fundido, formando picos e vales na superfície do revestimento, gerando uma superfície mais irregular, e assim aumentando a rugosidade da superfície. Outro fator que deve ser levado em consideração é que a aplicação do revestimento é realizada manualmente, o que pode eventualmente comprometer o resultado final da aspensão.

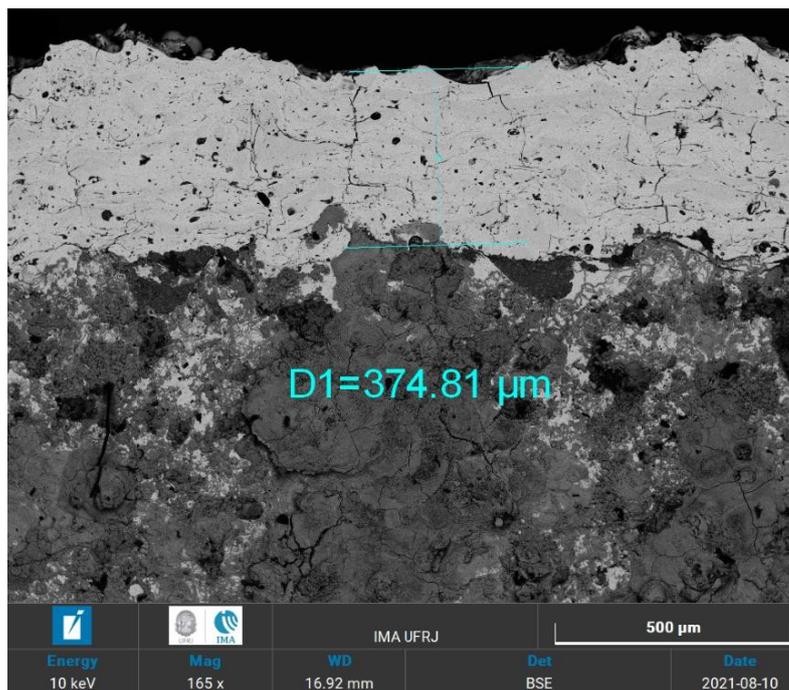
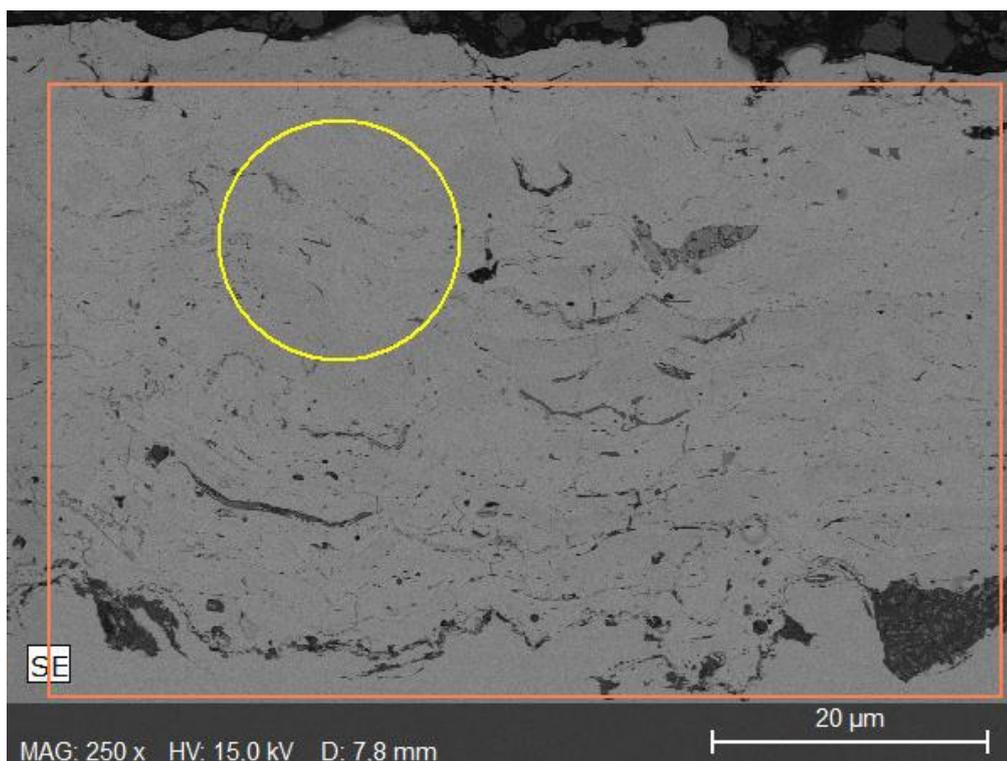


Figura 21: Medida de espessura do revestimento obtida sobre micrografia obtida por MEV do sistema revestimento / substrato MEV.

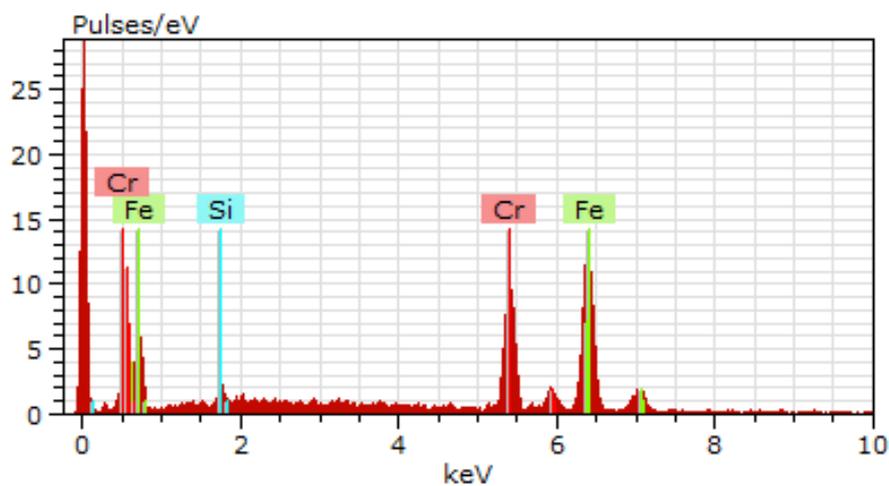
### 3.2. Análise química

Uma análise química semiquantitativa por EDS foi realizada no revestimento, não só com o objetivo de verificar se os elementos presentes no arame usado como matéria prima foram incorporados no revestimento aspergido, como também para identificar a presença de redes de óxidos etc. A análise foi realizada em área determinada e foram gerados espectros de energias características dos elementos presentes. Os resultados obtidos foram posteriormente analisados pelo programa Quantax da Brucker a fim de verificar quais elementos estavam presentes e se as concentrações dos mesmos estavam de acordo com a liga utilizada para o revestimento.

A Figura 22 – a) apresenta a área do revestimento determinada para a realização da análise semiquantitativa por EDS. A Figura 22 – b) apresenta o espectro de energia dos elementos presentes identificados pela análise de EDS.



(a)



(b)

Figura 22: a) Região da análise química obtida por EDS para o revestimento. b) Espectro de energia dos elementos presentes. De acordo com o resultado acima, verifica-se que o silício, cromo e ferro foram detectados pela análise de EDS.

O EDS é uma técnica de análise que revela informações sobre a amostra, incluindo morfologia externa (textura), composição química semiquantitativa, estrutura cristalina e orientação dos materiais que constituem a amostra, porém, alguns

elementos químicos, como o boro, por se tratar de um elemento leve, isto é, com número atômico igual a 5, não é possível ser identificado pelo EDS, que apenas detecta elementos com número atômico maiores que 11 (Sódio) (Nasrazadani e Hassani, 2016; Carleton, 2021). Desta maneira, foi utilizado o programa auxiliar – Quantax.

O elemento manganês, não foi detectado por meio do programa Quantax, pois este elemento está presente em baixa concentração na liga e seu pico primário sobrepõe-se ao pico secundário do cromo, e o seu pico secundário sobrepõe-se ao pico primário do ferro, elementos esses presentes em maiores quantidades no revestimento. Desta maneira, foi utilizado o programa PYMAC para identificar a presença de manganês na Liga B. A Figura 23 apresenta 4 resultados da análise da presença do manganês, a) sem manganês e b) com manganês.

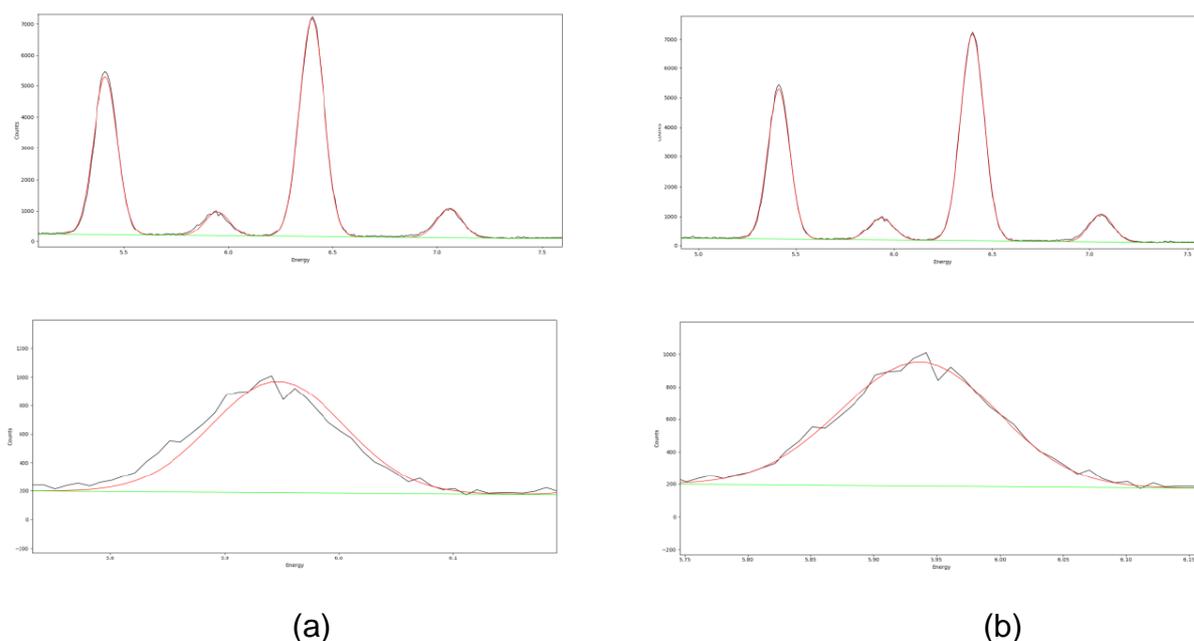


Figura 23: Resultados da análise da presença do manganês, a) sem manganês e b) com manganês.

Observando o segundo pico do cromo, que é ampliado nas imagens de baixo, pode-se observar que sem manganês (Figura 22 – a) a curva teórica fica deslocada para a direita em relação a curva experimental. Tal fato é corrigido quando se adiciona o manganês a análise (Figura 22 – b). Isso ocorre porque a energia do pico secundário do Cr é ligeiramente maior que a do pico primário do manganês: cromo secundário –

5,947 *versus* manganês – 5,900, logo desta maneira a presença de manganês pode ser identificada.

A Tabela 6 apresenta um comparativo da composição química do arame (segundo informações do fabricante) utilizado na aspensão térmica *versus* a composição química obtida para o revestimento pelas técnicas de análise utilizadas.

Tabela 6: Composição química do arame (percentagens em peso de elementos químicos) e valores obtidos por EDS e analisadas pelo programa Quantax e PYMCA.

| Elementos    | Silício | Cromo | Manganês | Boro | Ferro   |
|--------------|---------|-------|----------|------|---------|
| Arame (%pp)  | 1,6     | 29    | 1,65     | 3,75 | Balanço |
| Liga B (%pp) | 1,02    | 29,69 | 5,9      | -    | 68,17   |

Fonte: A autora.

Comparando-se os resultados observa-se que as concentrações de silício, cromo e ferro estão com as quantidades bastante similares ao do arame. Encontrou-se uma quantidade de manganês 3,5x maior que o esperado. Os resultados obtidos por EDS provaram que os elementos presentes no arame foram incorporados no revestimento, uma vez que suas presenças foram mantidas nos limites percentuais, ou seja, não ocorreram mudanças significativas. Foi observado também com base nos espectros encontrados, que não ocorreu a incorporação de elementos estranhos na formação do revestimento. Desta maneira, apesar da aspensão térmica ter sido realizada utilizando ar comprimido como gás de propulsão e não argônio, a utilização de ar comprimido mostrou-se confiável para a incorporação dos elementos presentes no arame para a formação do revestimento, uma vez que estudos apontam que a utilização de gás argônio como gás de propulsão gera um arco inerte e consequentemente apresenta revestimentos com uma qualidade superior significativa na formação final dos mesmos e nas suas propriedades, incluindo a eliminação substancial de óxidos e outros contaminantes (Fiebig *et al.*, 2020; Erfanmanesh *et al.*, 2014; Shankar *et al.*, 1981).

A Figura 24 apresenta os resultados obtidos para análise química da interface do sistema revestimento / substrato. Um mapeamento utilizando cores falsas mostra os resultados obtidos para a área marcada em azul, onde os elementos em maior quantidade foram coloridos.

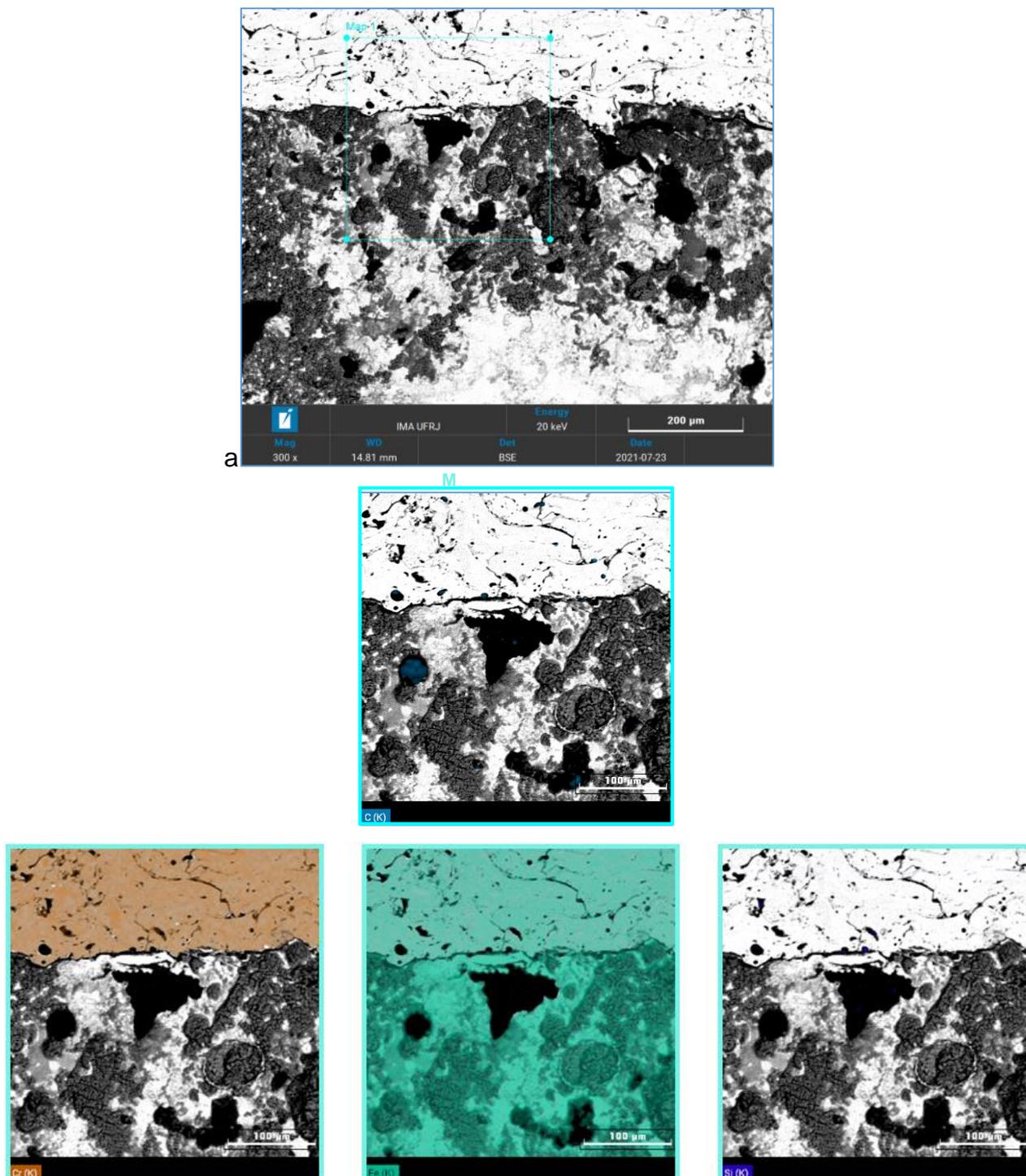


Figura 24: Análise química da interface do sistema revestimento / substrato. As presenças significativas de Cromo (revestimento) e Ferro (revestimento e substrato) estão destacadas pelas cores marrom e verde, respectivamente.

O marrom mostra a presença de Cromo e o verde do Ferro. Manganês e Silício também foram detectados, uma vez que estavam em quantidades significativas no revestimento.

### 3.3. Modelagem matemática do rendimento de troca térmica

Para entender o efeito da aplicação do revestimento na transferência térmica entre os gases quentes gerados pelo queimador e a água que flui no interior dos tubos, foi calculada a eficiência da taxa de transferência de calor ( $\eta$ ) para o tubo.

Uma vez que a difusividade térmica pode ser expressa como a razão entre a condutibilidade térmica ( $k$ ) a densidade ( $\rho$ ) e a capacidade calorífica volumétrica do material ( $C_p$ ). Tem-se:

$$\alpha = \frac{k}{\rho C_p} \quad \rightarrow \quad k = \alpha \rho C_p \quad (2.2.4.1)$$

Em uma análise de transferência térmica em tubos de uma caldeira com o revestimento em questão, pode-se considerar os cálculos de transferência de calor baseados em condução de calor através de paredes cilíndricas, onde há gradiente de temperatura somente na direção radial, o que possibilita o equacionamento como um sistema unidimensional, sendo possível ter uma noção do efeito da aplicação do revestimento na troca térmica entre os gases quentes gerados pelo queimador na caldeira e a água que flui dentro dos tubos, de maneira sintetizada (Incropera, 2011).

Assim, considerando a expressão geral do fluxo de calor e a equação de Fourier para condução de calor radial, tem-se (Incropera, 2011):

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left( kr \frac{dT}{dr} \right) = 0 \quad \rightarrow \quad q_r = -kA \frac{dT}{dr} = -k(2\pi rL) \frac{dT}{dr} \quad (2.2.4.2)$$

onde  $A=2\pi rL$  é a área normal à transferência de calor e  $q_r$  é a taxa de transferência de calor na direção radial,  $r$  é o raio interno,  $L$  é o comprimento longitudinal transversal ao fluxo de calor e  $T$  é a temperatura.

Para uma casca cilíndrica submetida à uma diferença de temperatura entre a superfície interna e a superfície externa de  $T_1 - T_2$ , onde a temperatura da superfície interna é constante e igual a  $T_1$ , enquanto que a temperatura da superfície externa se mantém constante e igual a  $T_2$ , teremos uma transferência de calor por condução no regime permanente.

A distribuição de temperaturas no cilindro utilizando condições de contornos apropriadas, fica:

$$T(r_1) = T_{s,1} \rightarrow T_{s,1} = C_1 \ln r_1 + C_2 \quad (2.2.4.3)$$

$$T(r_2) = T_{s,2} \rightarrow T_{s,2} = C_1 \ln r_2 + C_2 \quad (2.2.4.4)$$

Resolvendo  $C_1$  e  $C_2$ , tem-se:

$$T(r) = \frac{T_{s,1} - T_{s,2}}{\ln(r_1/r_2)} \ln(r/r_2) + T_{s,2} \quad (2.2.4.5)$$

Neste resultado, a resistência térmica ( $R$ ) tem a forma:

$$R_{t,cond} = \frac{\ln(r_2/r_1)}{2\pi Lk} \quad (2.2.4.6)$$

Considerando o sistema proposto na Figura 14 e desprezando as resistências de contato, a taxa de transferência de calor por condução ( $q_r$ ) pode ser dada por:

$$q_r = \frac{T_{\infty,1} - T_{\infty,2}}{\frac{1}{2\pi r_1 L h_1} + \frac{\ln(r_2/r_1)}{2\pi k_A L} + \frac{\ln(r_3/r_2)}{2\pi k_B L} + \frac{\ln(r_4/r_3)}{2\pi k_C L} + \frac{1}{2\pi r_4 L h_4}} = \frac{T_{\infty,1} - T_{\infty,2}}{R_{tot}} \quad (2.2.4.7)$$

A taxa de transferência de calor por condução também pode ser expressa em termos do coeficiente global de transferência de calor ( $U$ ):

$$q_r = \frac{T_{\infty,1} - T_{\infty,2}}{\frac{1}{2\pi r_1 L h_1} + \frac{\ln(r_2/r_1)}{2\pi k_A L} + \frac{\ln(r_3/r_2)}{2\pi k_B L} + \frac{\ln(r_4/r_3)}{2\pi k_C L} + \frac{1}{2\pi r_4 L h_4}} = \frac{T_{\infty,1} - T_{\infty,2}}{R_{tot}} = UA (T_{\infty,1} - T_{\infty,2}) \quad (2.2.4.8)$$

Se o coeficiente global de transferência de calor ( $U$ ) for definido em termos da área da superfície interna,  $A_1 = 2\pi r_1 L$ , então:

$$U_1 = \frac{1}{\frac{1}{h_1} + \frac{r_1}{k_A} \ln \frac{r_2}{r_1} + \frac{r_1}{k_B} \ln \frac{r_3}{r_2} + \frac{r_1}{k_C} \ln \frac{r_4}{r_3} + \frac{1}{h_4}} \quad (2.2.4.9)$$

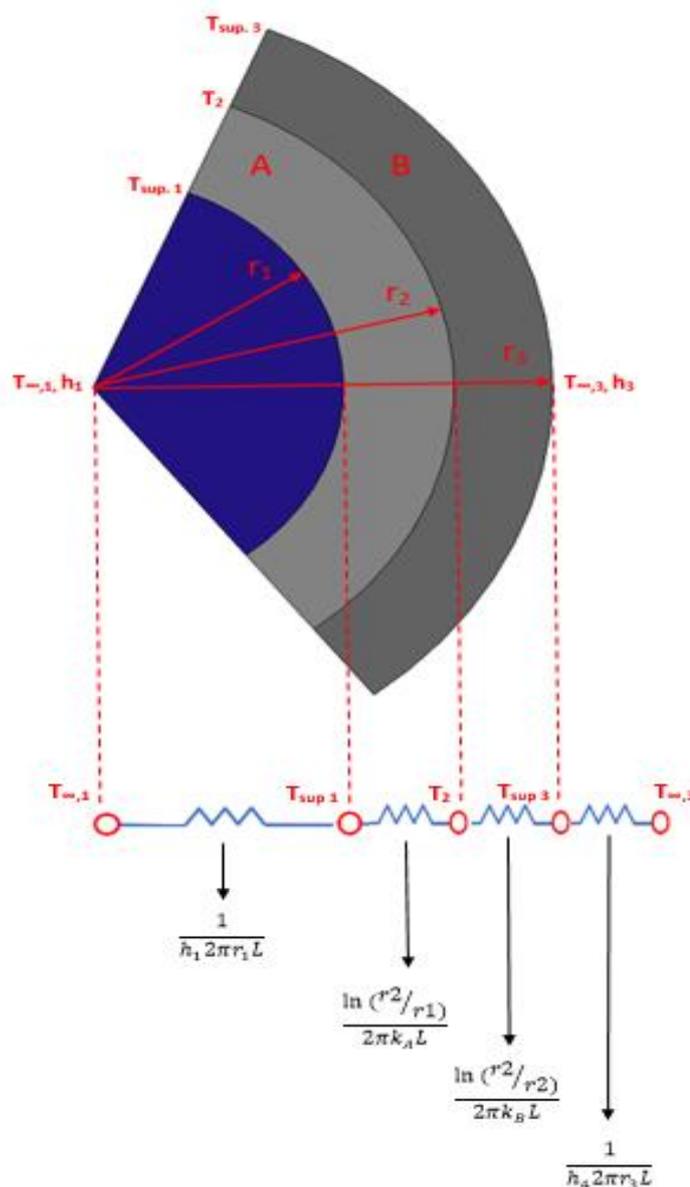


Figura 25: Distribuição de temperaturas em uma parede cilíndrica composta (Incropera, 2011).

Desta maneira, foi utilizada a equação do fluxo de calor radial, por condução, para prever o efeito da colocação do revestimento na troca térmica entre os gases quentes gerados pelo queimador e a água que escoava dentro dos tubos, de maneira bastante simplificada.

A Figura 26 apresenta de maneira esquemática como a análise do fluxo de calor foi considerado no presente estudo e que utilizou a difusividade térmica medida:

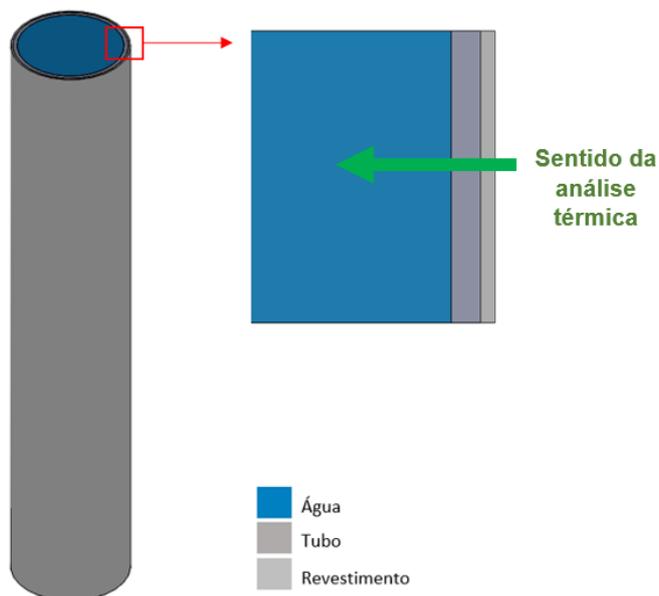


Figura 26: Sentido da análise térmica para a modelagem matemática do fluxo de calor (desenho da autora).

Os cálculos foram realizados para as seguintes considerações, conforme apresentado na Figura 26:

- Sem a presença do revestimento, isto é, situação padrão da tubulação da caldeira (não isolado);
- Considerando a presença do revestimento (isolado), com a difusividade térmica foi obtida experimentalmente. Desta maneira, o impacto na transferência térmica pós aplicação do revestimento foi avaliado.

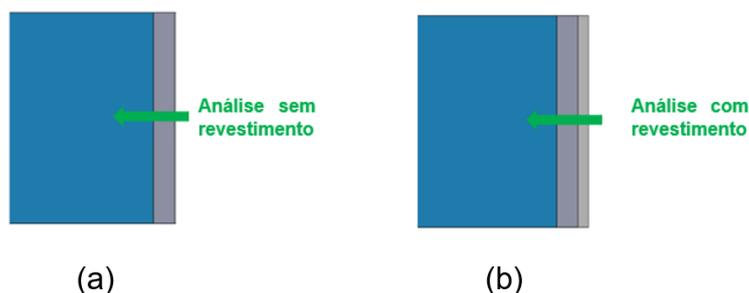


Figura 27: Esquema da seção transversal do tubo da caldeira para análise da transferência térmica - a) sem revestimento e b) com revestimento.

Foi tomado como premissa a variação de temperatura constante para ambos os casos. Sendo assim e de acordo com as equações apresentadas para a condução

radial, a consideração de transporte de calor em regime permanente e a consideração da troca térmica por convecção ser a mesma que a por condução, tem-se que:

$$\eta = \frac{q_{isolado}}{q_{n\tilde{a}o\ isolatedo}} = \frac{UA\Delta T_{isolado}}{UA\Delta T_{n\tilde{a}o\ isolatedo}} \quad (2.2.4.10)$$

$$\Delta T_{isolado} = \Delta T_{n\tilde{a}o\ isolatedo} \quad (2.2.4.11)$$

$$\eta = \frac{q_{isolado}}{q_{n\tilde{a}o\ isolatedo}} = \frac{UA_{isolado}}{UA_{n\tilde{a}o\ isolatedo}} \quad (2.2.4.12)$$

onde  $\eta$  é a eficiência da taxa de transferência de calor.

Conforme dito anteriormente, a área normal a transferência de calor para todos os casos pode ser definida por  $A=2\pi rL$ , variando em função de  $r$  e  $L$ , valores conhecidos. O coeficiente global de transferência de calor ( $U$ ) por sua vez, depende única e exclusivamente coeficiente de condutividade térmica do material ( $k$ ) e do coeficiente de transferência de calor por convecção ( $h$ ).

Os cálculos foram realizados considerando-se um tubo cilíndrico de aço carbono com 45 mm diâmetro interno, espessura igual a 7mm e comprimento de 1m. Foi considerado o valor médio do  $h$ , considerando a Tabela 7, para o desenvolvimento dos cálculos.

Tabela 7: Valores típicos dos coeficientes de transferência de calor por convecção natural e forçada e na condensação / vaporização (Incropera, 2011).

| Processo                      | $h$<br>(W/m <sup>2</sup> K) |
|-------------------------------|-----------------------------|
| Convecção natural             |                             |
| Gases                         | 2 - 25                      |
| Líquidos                      | 50 - 1000                   |
| Convecção forçada             |                             |
| Gases                         | 25 - 250                    |
| Líquidos                      | 100 - 20.000                |
| Convecção com mudança de fase |                             |
| Vaporização e condensação     | 2500 - 100.000              |

De acordo com o modelo de transferência de calor desenvolvido, considerando o tubo sem revestimento (tubos de aço normalmente utilizados em caldeiras de usinas termelétricas), fluxo de calor nesta condição foi de 1.252,91 Watts/metro de tubo.

O revestimento apresentou uma difusividade térmica de  $2,42 \pm 0,39 \text{ mm}^2/\text{s}$ , determinada em experimento realizado conforme norma ASTM E 1464-01, e sua presença fez com que o fluxo de calor fosse de 1.244,93 Watts/metro de tubo revestido considerando a espessura de média revestimento aplicada de 300 micrometros.

Entender a transferência de calor entre os materiais que serão utilizados como revestimentos em tubulações de caldeiras é fundamental. O impacto na transferência térmica e no funcionamento do sistema deve ser o menor possível considerando o uso de revestimentos.

Os resultados mostraram que a presença do revestimento representou 0,64% das perdas por transferência de calor no sistema e em função dos cálculos térmicos apresentados, pôde-se concluir que o revestimento proposto apresenta bom comportamento térmico uma vez que este impacto na transferência de calor foi inferior a 1% (Armstrong *et al.*, 2021). Um dos fatores que pode ter contribuído para este resultado é a espessura do revestimento, uma vez que, quanto maior a espessura do revestimento maior a redução na transferência de calor entre os materiais, ou seja, a espessura média utilizada para este estudo mostrou-se efetiva em manter as trocas de calor em níveis elevados.

A presença de defeitos no revestimento, trincas, poros e óxidos, são fatores que geram impacto na troca térmica pois afetam o gradiente térmico do revestimento. Não somente a presença dos mesmos, mas também o efeito da forma, tamanho, orientação e fração volumétrica presente no revestimento devem ser considerados (Ghai *et al.*, 2019; Tillmann *et al.*, 2019). Lacerda (2020) avaliou em seu estudo a presença de defeitos no revestimento Liga B. A fração de defeitos encontradas no revestimento, poros, trincas e redes de óxidos foi da ordem de  $5,6 \pm 3,0\%$ . O autor concluiu que este valor se encontra dentro do esperado para revestimentos metálicos obtidos por AT por arco elétrico. Entre os defeitos encontrados no presente revestimento, a presença de porosidade é o que afeta diretamente as propriedades térmicas do revestimento como, condutividade e difusividade pois retarda a transferência térmica no material (Ganvir *et al.*, 2016). Neste sentido, umas das maneiras de reduzir a presença de poros no revestimento e conseqüentemente melhorar as trocas térmicas é definir parâmetros de aspersão térmica para o material a ser aspergido que otimizem o resultado final, alcançando revestimentos mais favoráveis com a presença de defeitos mínimos. Tais parâmetros não são fixados e,

portanto, devem ser definidos para cada material de maneira particular (Odhiambo *et al.*, 2019).

A indisponibilidade forçada, ou seja, não programada da usina de geração em função da deterioração dos componentes internos da caldeira devido a erosão é um parâmetro de desempenho que deve ser considerado. Estas paradas geram perdas para as concessionárias de energia. No Brasil, dados da Empresa de Pesquisa Energética (EPE) evidenciam que os custos de operação e manutenção da planta é de aproximadamente R\$ 100 kW/ano (EPE, 2018). De acordo com o balanço energético de 2020, foram produzidos 15.327 GWh de energia de centrais termelétricas que operam a carvão em 2019. Desta forma, pode-se estimar que o investimento realizado entre operação e manutenção da planta é da ordem de milhões de reais. Com isso, a utilização do revestimento proposto pode contribuir para a redução de despesas com manutenção da planta.

### **3.4. Microdureza**

A Figura 26 apresenta uma das muitas grades com medidas realizadas nos ensaios de microdureza Vickers (HV) para determinação desta propriedade mecânica para o revestimento. O mesmo procedimento foi realizado para determinação da microdureza no substrato e na região de interface substrato / revestimento. Já para determinação da microdureza do substrato, foi realizada apenas uma grade de medidas na região central do material. Cada grade contava com 18 pontos de medidas (endentações).

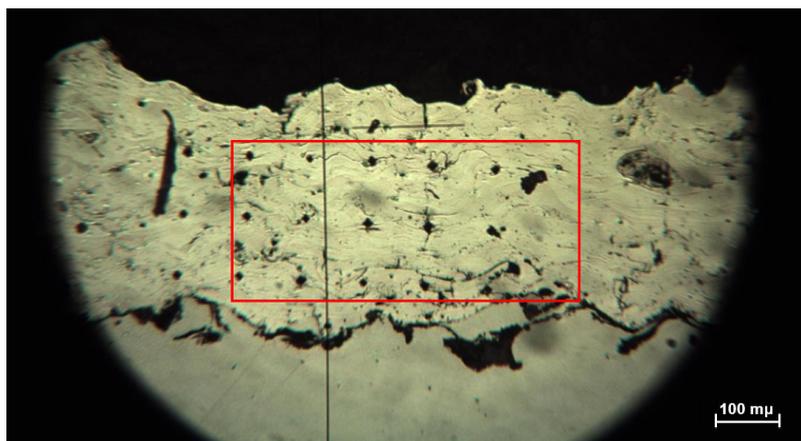


Figura 28: Grade de medidas de microdureza no revestimento.

A Tabela 8 apresenta os valores médios e o desvio padrão encontrados para cada uma das regiões analisadas.

Tabela 8: Valores médios de microdureza.

|   | Gride 1<br>(HV) | Gride 2<br>(HV) | Gride 3<br>(HV) | Média<br>(HV) |
|---|-----------------|-----------------|-----------------|---------------|
| Revestimento                                  | 753 ±<br>184    | 754 ±<br>162    | 683 ±<br>146    | 730 ±<br>164  |
| Região limítrofe do<br>substrato/revestimento | 217 ± 22        | 223 ± 27        | 212 ± 34        | 217 ± 28      |
| Substrato                                     |                 |                 |                 | 179 ± 6       |

Fonte: A autora.

Observa-se que a microdureza do revestimento foi aproximadamente 3 vezes maior que a do substrato e 11% menor que a dureza da cinza de carvão utilizada em uma usina termelétrica brasileira, que é de 825 HV (Gomes, 2021). A alta dureza dos revestimentos é um fator que contribui para a longevidade da tubulação. A maior dispersão das medidas para o revestimento pode ser atribuída à presença de óxidos, trincas e poros (Swain et al, 2021, Wagner, 2021, DePalma et al, 2022).

Apesar da mais elevada dispersão de medidas, houve uma certa homogeneidade dos valores médios ao longo do revestimento, o que indica que ocorreu uma boa adesão das partículas fundidas entre as camadas e que a distância de aspersão se mostrou eficaz para o propósito pretendido, pois este parâmetro é um dos fatores determinantes para o aumento da dureza, como verificado por Kucukrendeci & Yetgin (2013), que analisaram o efeito na microdureza de

revestimentos aspergidos a partir de quatro distâncias de aspersão diferentes e previamente determinadas. O mesmo concluiu Kumar *et al.* (2021) que analisaram os efeitos dos parâmetros do processo de aspersão térmica nas propriedades mecânicas de revestimentos metálicos.

Na região de transição do substrato para o revestimento, a microdureza do substrato apresentou um ligeiro aumento em relação à dureza do material, isto é, a dureza do substrato chapa. Isso pode ser devido ao endurecimento resultante do impacto das partículas do jateamento abrasivo para criação do perfil de rugosidade para a ancoragem do revestimento, pois esse processo promoveu um encruamento do material no local e, conseqüentemente, o aumento da dureza (Dieter, 1989).

### **3.5. Rugosidade superficial**

O valor médio encontrado para a rugosidade na superfície do revestimento foi de  $248 \pm 63 \mu\text{m}$ .

A rugosidade é um fator importante para a vida útil do revestimento, pois afetará o comportamento mecânico do mesmo e seu desgaste mediante o impacto de partículas.

O resultado encontrado neste estudo é um resultado muito superior ao encontrado por outros autores que estudaram revestimentos metálicos aspergidos pela mesma técnica, porém, sabe-se que os parâmetros de aspersão podem afetar fortemente esta característica. Revestimentos aspergidos pela técnica do arco elétrico geralmente apresentam o perfil de rugosidade superficial não homogêneo com a presença de vales e picos. Esse perfil superficial depende diretamente dos parâmetros de pulverização tais como corrente, voltagem e distância de pulverização (Arif, 2020). No revestimento proposto por Kant *et al.* (2020), a rugosidade média encontrada foi de  $2,986 \mu\text{m}$ . Arif *et al.* (2020) encontraram uma rugosidade média de aproximadamente  $6 \mu\text{m}$ . Cossenza (2018) encontrou no revestimento metálico proposto em seu estudo uma rugosidade média de  $51 \mu\text{m}$ .

Desta maneira, um dos possíveis motivos para que a rugosidade encontrada tenha sido elevada foi a distância de pulverização adotada, que fez com que as partículas se chocassem com o substrato mais sólidas, gerando uma superfície mais irregular. A Figura 29 mostra o aspecto irregular da superfície do revestimento testado.

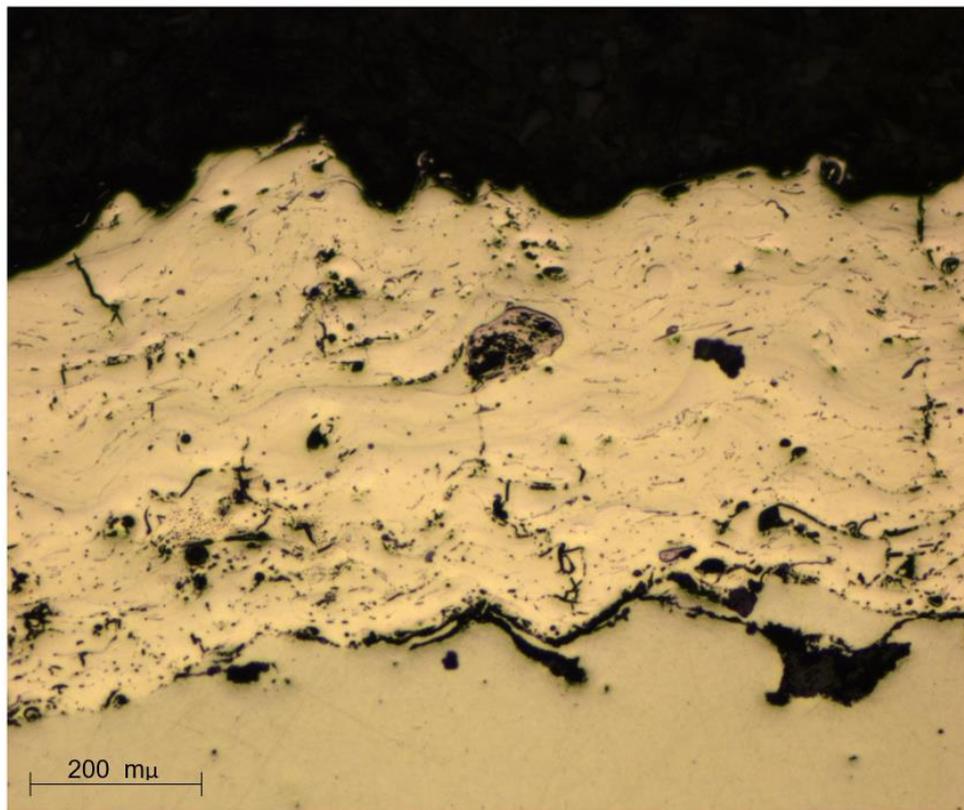


Figura 29: Irregularidade superficial do revestimento estudado. Rugosidade média gerada de  $248 \pm 63 \mu\text{m}$ .

### 3.6. Força de adesão e Processamento Digital de Imagens

Os resultados do ensaio de adesão para todas as amostras ensaiadas encontram-se na Tabela 9. Das oito amostras ensaiadas, duas tiveram seus resultados descartados. Devido à presença de bolhas resultantes do procedimento de colagem, estas amostras apresentaram falha durante o teste e os mesmos não foram válidos.

Tabela 9: Resultados dos ensaios de adesão.

| Amostra | Kgf    | $\sigma$ (MPa) |
|---------|--------|----------------|
| 1       | 301,74 | 9,61           |
| 2       | 318,06 | 10,13          |
| 3       | 114,65 | 3,65*          |
| 4       | 179,13 | 5,70*          |
| 5       | 363,84 | 11,59          |
| 6       | 424,74 | 13,53          |
| 7       | 521,08 | 16,59          |
| 8       | 393,69 | 12,54          |

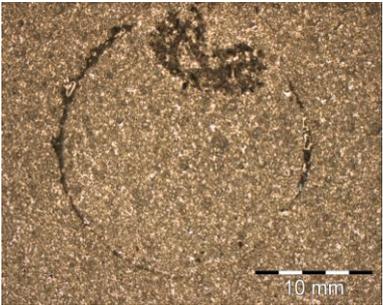
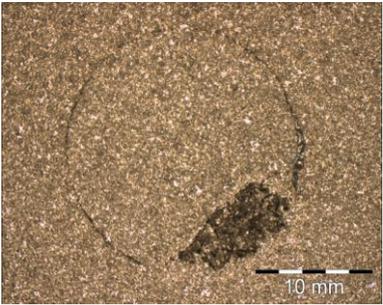
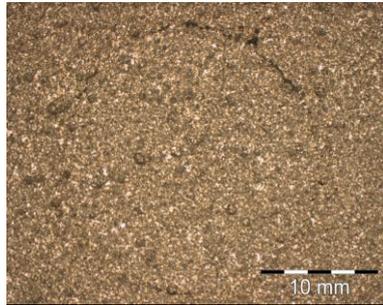
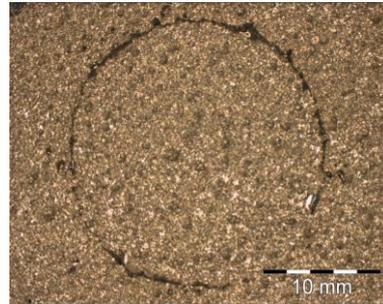
\*Resultados Descartados

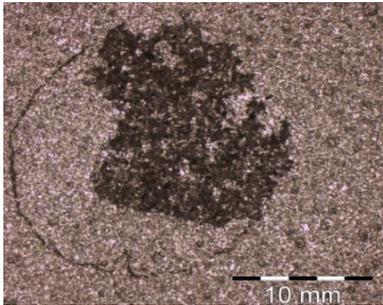
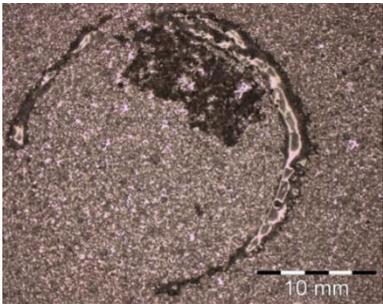
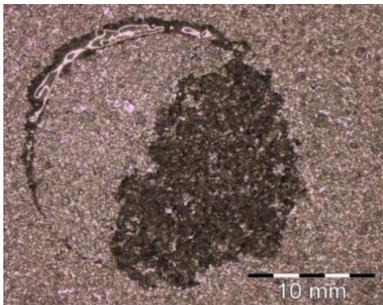
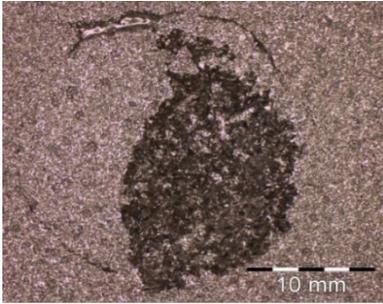
Os testes mostraram uma força de adesão média de  $12 \pm 2$  MPa. O valor está de acordo com o determinado pela norma Petrobras N-2568 (2011) aplicada à indústria petrolífera brasileira e que estabelece requisitos mínimos para a deposição de revestimentos por arco elétrico AT aplicado a tubos e equipamentos metálicos, dentre os quais devem ter uma aderência mínima de 10 MPa.

Por meio do processamento digital de imagens obtidas do aspecto macroscópico da área de contato do carretel com a superfície do revestimento, foi calculado o percentual de área exposta do substrato (ou de revestimento arrancado) para cada uma das amostras. Para o cálculo dos percentuais, foi considerado como a região de interesse a delimitada pelo diâmetro do carretel utilizado. O valor médio do percentual de área exposta encontrado foi de  $38 \pm 20$  %. Em relação aos testes de adesão, quanto maior a área de revestimento exposta no teste, maior a força de adesão e maior a proteção da peça revestida em relação à sua resistência (Pathanatecha, 2019).

A Tabela 10 apresenta as imagens obtidas para os aspectos macroscópicos das áreas testadas nos ensaios de adesão, as respectivas forças e a classificação da natureza da falha, conforme a norma ASTM D-4541 de ensaios de adesão do tipo pull-off.

Tabela 10: Resultados dos ensaios de adesão.

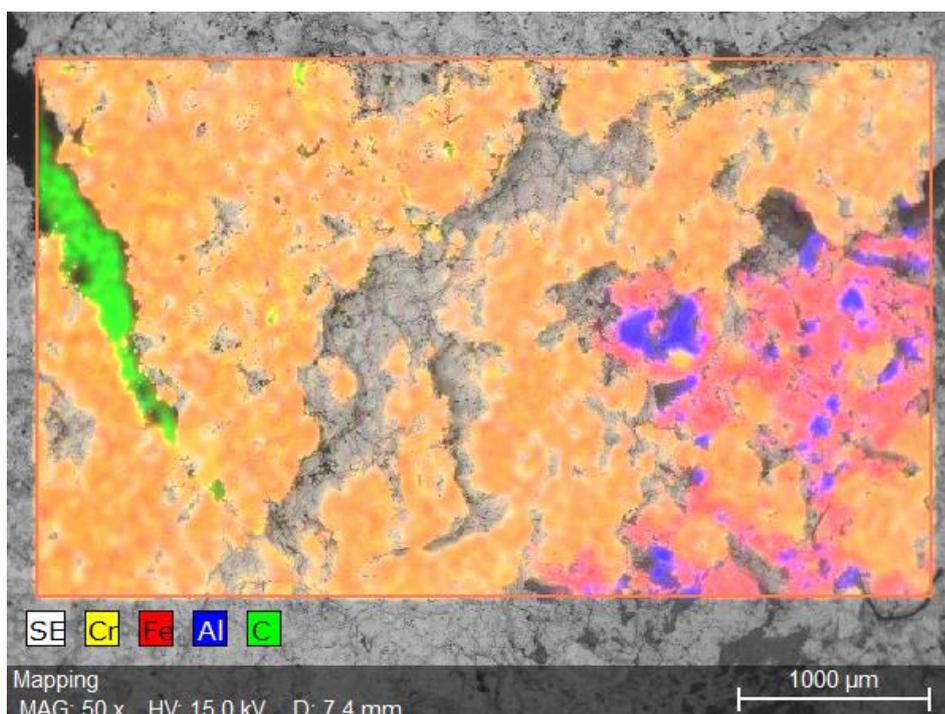
| Amostra | Aspecto macroscópico da área de arrancamento  | Força (MPa) | % Área exposta | Natureza da falha |
|---------|---|-------------|----------------|-------------------|
| 1       |    | 9,61        | 14,43          | Coesiva           |
| 2       |   | 10,13       | 10,14          | Coesiva           |
| 3       |  | -           | -              |                   |
| 4       |  | -           | -              |                   |

| Amostra | Aspecto macroscópico da área de arrancamento  | Força (MPa) | % Área exposta | Natureza da falha |
|---------|---|-------------|----------------|-------------------|
| 5       |    | 11,59       | 56,73          | Coesiva           |
| 6       |   | 13,53       | 27,35          | Coesiva           |
| 7       |  | 16,59       | 49,49          | Coesiva           |
| 8       |  | 12,54       | 48,47          | Coesiva           |

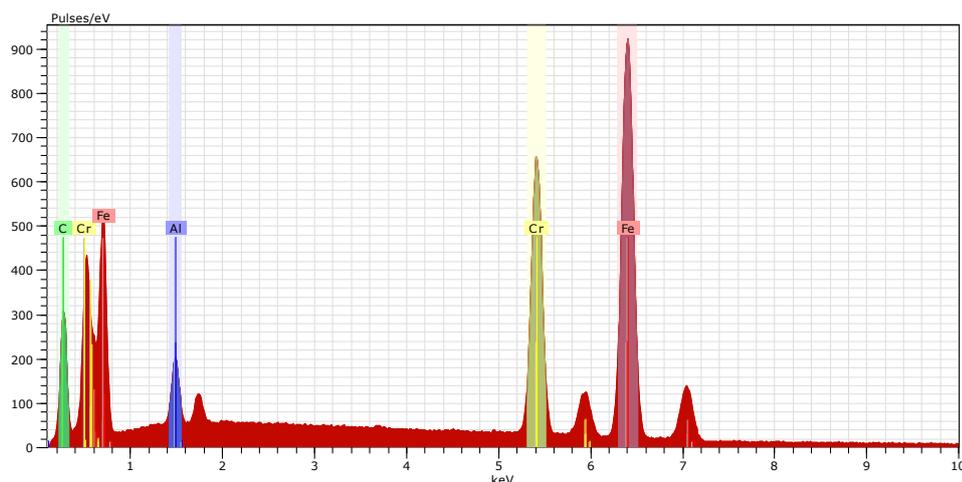
Nas imagens da Tabela 10, a região mais brilhante da área testada era pertencente à região recoberta com adesivo e a região de tonalidade mais escura é a do revestimento, conforme resultados de análise química que serão apresentados na

sequência. Desta forma, não ocorreu exposição do substrato em qualquer uma das amostras testadas, apesar de parte do revestimento ter sido arrancada (regiões escuras das imagens da Tabela 9). Isso caracteriza falha de natureza coesiva entre o revestimento/substrato (norma ASTM D 4541, 2002). Este resultado é satisfatório, uma vez que não se é desejado que ocorra a exposição do substrato.

Análise química semiquantitativa dos elementos químicos presentes na região do arrancamento foi realizada em uma das amostras do ensaio de adesão com o objetivo de validar as análises por meio das macrografias e visuais. Na região de maior brilho, foram identificados picos de energia característica dos elementos do revestimento e Carbono (pertencente ao adesivo). Na região de menor brilho e de tonalidade mais escura, também foram encontradas as presenças significativas dos elementos presentes no revestimento (essencialmente Ferro e Cromo). A presença de Alumínio nesta região foi atribuída ao carretel utilizado (aço carbono 1020 com superfície jateada com alumina angular). A Figura 28 (a) apresenta o mapa de cores para os elementos identificados sobre a área de tonalidade mais escura da amostra 5 da Tabela 9. A Figura 28 (b) apresenta o espectro de energias características para a área da Figura 28 (a). Com isso, pôde-se concluir que realmente ocorreu falha de natureza coesiva, isto é, o arrancamento ocorreu no revestimento e não no substrato.



(a)



(b)

Figura 30: a) Superfície do arrancamento na região de tonalidade mais escura do carretel da amostra 5 com a identificação da presença significativa dos elementos do revestimento (Ferro e Cromo); b) Espectro de energias características associadas ao mapeamento da região de (a).

A Figura 29 apresenta um gráfico que correlaciona a área exposta de arrancamento com a força de adesão medida durante o ensaio. Nota-se que o revestimento apresentou tendência a um comportamento padrão de arrancamento.

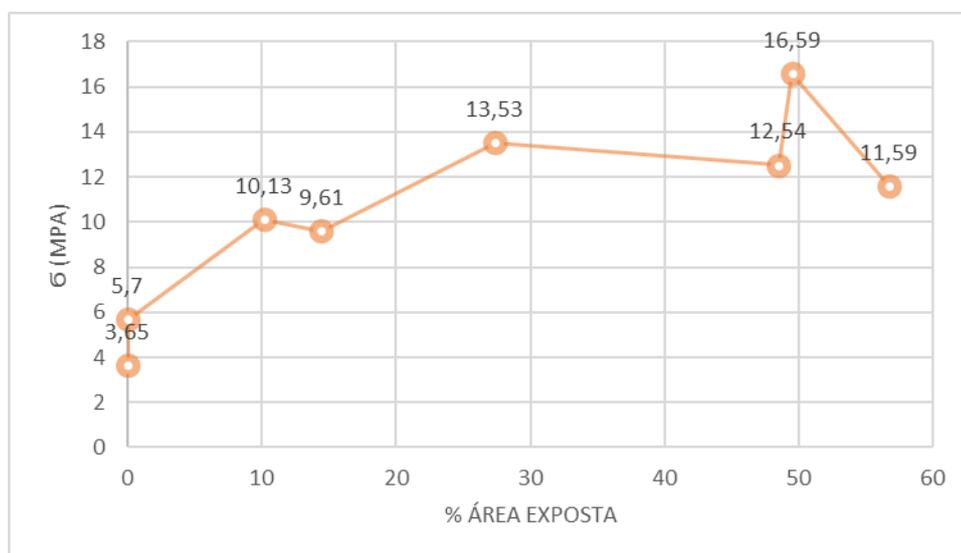


Figura 31: Gráfico força de adesão versus percentagem de área exposta.

Com base nos resultados encontrados, o valor médio obtido para a força de arrancamento atende a norma da Petrobrás N-2568 (2011). Entretanto, o valor correto de tensão para o teste seria determinado no caso em que ocorresse ruptura total

(100%) de natureza coesiva do revestimento, fato este que não aconteceu apesar do adesivo utilizado apresentar força média de  $25 \pm 4,1$  MPa, valor este bem superior ao valor máximo obtido nos ensaios para as amostras do presente estudo (Cossenza, 2018).

### 3.7. Difração de Raios-X – DRX

A difração de Raios X (DRX) é uma técnica que proporciona o reconhecimento e produz informações detalhadas sobre a estrutura cristalográfica do material analisado, permitindo a identificação das fases presentes no mesmo, que são difíceis de serem identificadas por outros métodos de caracterização de materiais. Amostras do substrato e do revestimento foram analisadas pelo método de DRX. A Figura 30 apresenta os difratogramas obtidos para ambas as amostras.

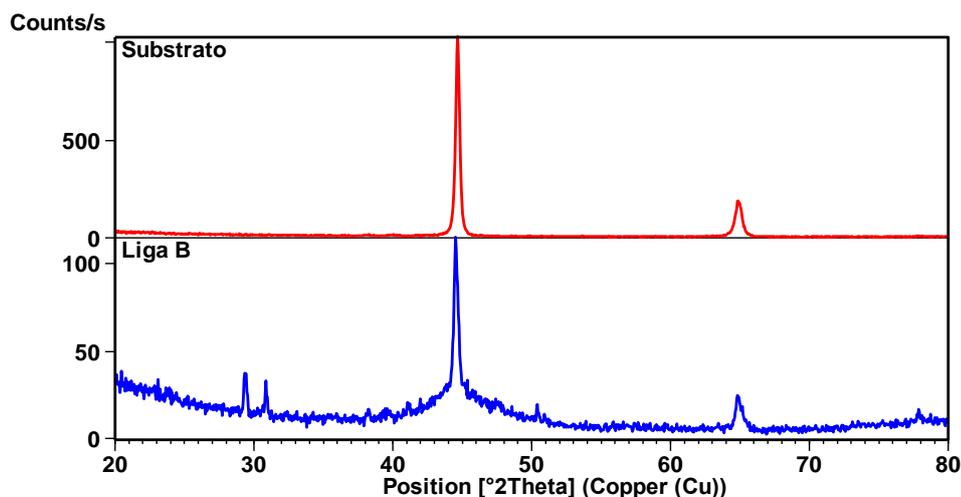


Figura 32: Difratogramas do Substrato e do revestimento Liga B.

Ao realizar uma comparação por sobreposição entre os difratogramas, Figura 31, observa-se que na análise do revestimento Liga B aparecem planos cristalográficos referentes ao substrato, e, outros planos de difração (em 29-31°; 50-51° e 77-79°), indicando a presença de fases cristalinas.

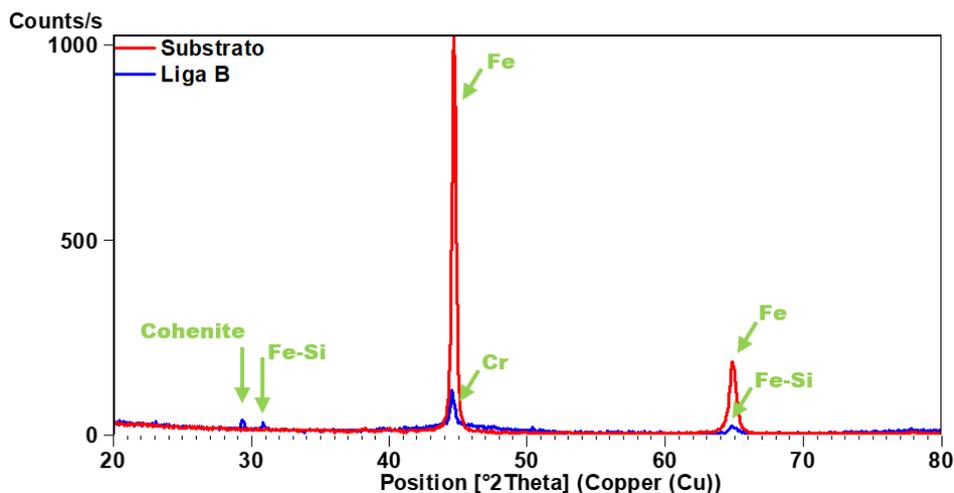


Figura 33: Difratomogramas sobrepostos das amostras do substrato e do revestimento Liga B. As setas indicam picos pertencentes a fases cristalinas no revestimento.

Uma análise qualitativa foi feita comparando os resultados experimentais com padrões cristalográficos PDF (*Powder Diffraction File*) publicados do banco de dados COD (*Crystallography Open Database, 2021*) para ambas as amostras. A Figura 32 mostra a análise qualitativa da amostra do substrato e indica apenas uma fase cristalina em perfeita concordância com a ficha COD PDF 96-900-6602 do elemento Ferro. A Figura 33 mostra a análise qualitativa da amostra do revestimento Liga B que indica a presença de fases cristalinas em concordância com as fichas COD PDF 96-900-6602 do elemento Ferro, 96-101-0932 dos elementos Fe - C; 96-901-4529 dos elementos Fe - Si e 96-901-1575 do elemento Cr.

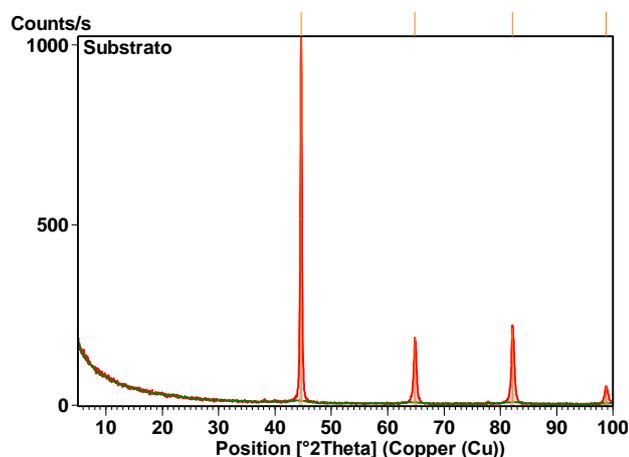


Figura 34: Análise qualitativa da amostra do substrato em concordância com a ficha COD PDF 96-900-6602 do elemento Ferro.

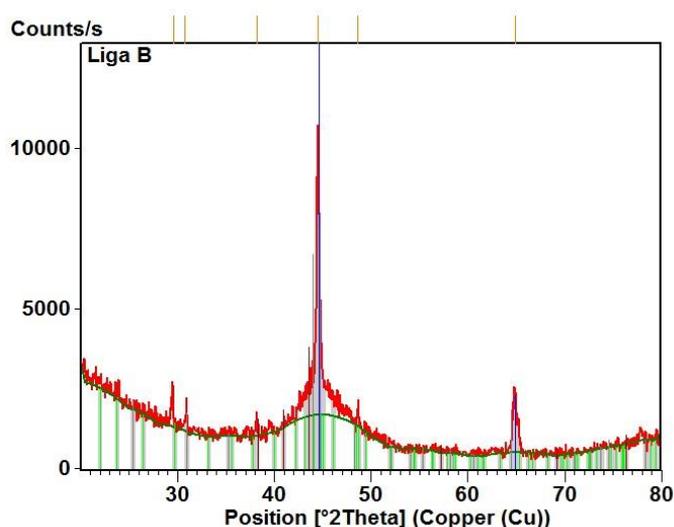


Figura 35: Análise qualitativa da amostra do revestimento liga B.

Os resultados das análises qualitativas encontrados no ensaio de DRX, corroboram os resultados encontrados por meio da análise química por EDS, confirmando tratar-se de uma um revestimento majoritariamente Fe-Cr-Si e identificou a presença de fases cristalinas após o processo de aspensão térmica, cuja posições estão descritas conforme Tabela 11.

Tabela 11: Resultado das posições dos planos cristalográficos da liga B.

| Pos. [ $^{\circ}2\text{Th.}$ ] | Height [cts] | FWHM Left [ $^{\circ}2\text{Th.}$ ] | d-spacing [ $\text{\AA}$ ] | Rel. Int. [%] |
|--------------------------------|--------------|-------------------------------------|----------------------------|---------------|
| 29.5730                        | 11.88        | 0.0900                              | 3.01820                    | 13.10         |
| 30.7570                        | 9.21         | 0.0900                              | 2.90466                    | 10.16         |
| 38.1840                        | 6.60         | 0.0900                              | 2.35504                    | 7.28          |
| 44.5289                        | 90.66        | 0.2460                              | 2.03477                    | 100.00        |
| 48.6248                        | 6.79         | 0.0900                              | 1.87097                    | 7.49          |
| 64.9117                        | 18.07        | 0.5904                              | 1.43657                    | 19.93         |

Fonte: A autora.

A Figura 34 apresenta o resultado do refinamento de Rietveld da amostra da Liga B, sendo encontrada a fase do Fe; Fe - C (Cohenite); Fe - Si e Cr, tomando como base para os cálculos às fichas CIFs: 9006601; 1010931; 9014528 e 9011574, respectivamente.

A coenita é um mineral de carboneto de níquel de ferro com traços de cobalto  $[(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co})_3\text{C}]$  encontrado quase que exclusivamente em meteoritos contendo de 6

a 8% em peso de Ni, que se forma em condições termodinâmicas específicas. O equivalente natural da coenita é a cementita ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ), da qual difere apenas por não conter Ni e traços de Co. Desta maneira, o elemento detectado pós refinamento de Rietveld é a cementita (Brett, 1967).

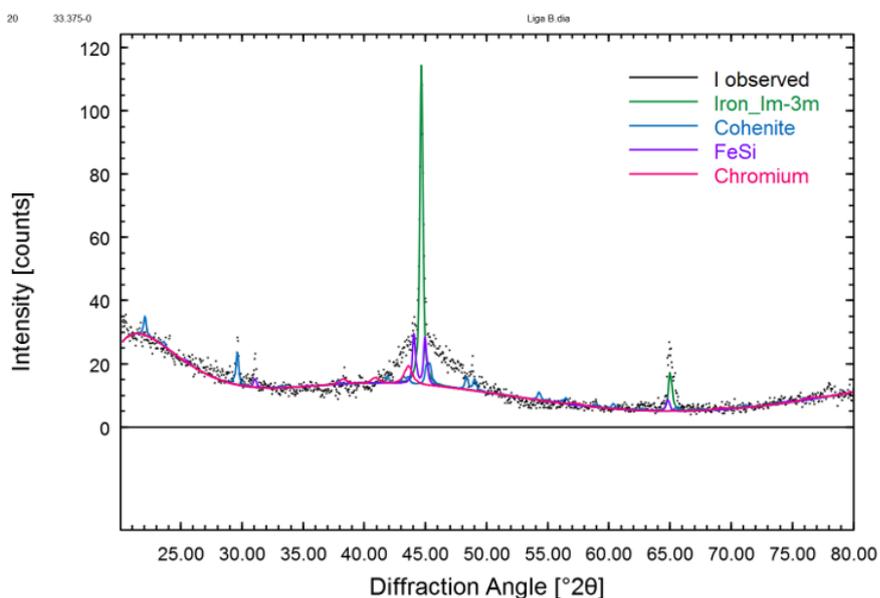


Figura 36: Resultado do refinamento de Rietveld da amostra da Liga B com a posição exata de cada fase cristalina presente no revestimento separada por cores.

Tabela 12: Posições cristalográficas.

| Fe  |   |   |   |         |             |      |
|-----|---|---|---|---------|-------------|------|
| No. | h | k | l | d[Å]    | 2Theta[deg] | I[%] |
| 1   | 0 | 1 | 1 | 2.03081 | 44.581      | 100  |
| 2   | 0 | 2 | 0 | 1.43600 | 64.881      | 13.6 |
| 3   | 1 | 2 | 1 | 1.17249 | 82.14       | 24.4 |
| 4   | 0 | 3 | 1 | 0.90821 | 116.023     | 13.8 |

| Fe-C |   |   |   |         |             |      |
|------|---|---|---|---------|-------------|------|
| No.  | h | k | l | d[Å]    | 2Theta[deg] | I[%] |
| 1    | 0 | 1 | 1 | 4.03947 | 21.986      | 17.5 |
| 3    | 1 | 1 | 1 | 3.00928 | 29.663      | 100  |
| 4    | 0 | 2 | 2 | 2.01973 | 44.839      | 22.2 |
| 5    | 1 | 0 | 3 | 2.01057 | 45.055      | 24.6 |
| 6    | 2 | 0 | 2 | 1.87425 | 48.534      | 27.2 |
| 7    | 1 | 1 | 3 | 1.86782 | 48.712      | 30.9 |

| Fe-Si |   |   |    |         |             |      |
|-------|---|---|----|---------|-------------|------|
| No.   | h | k | l  | d[Å]    | 2Theta[deg] | I[%] |
| 1     | 1 | 0 | 1  | 2.88817 | 30.937      | 10.1 |
| 2     | 1 | 0 | -2 | 2.05889 | 43.942      | 79.9 |
| 3     | 1 | 1 | 0  | 2.02600 | 44.693      | 100  |
| 4     | 2 | 0 | 2  | 1.44409 | 64.473      | 21.7 |
| 5     | 2 | 1 | -2 | 1.17594 | 81.847      | 19.5 |

| Cr  |   |   |   |         |             |      |
|-----|---|---|---|---------|-------------|------|
| No. | h | k | l | d[Å]    | 2Theta[deg] | I[%] |
| 1   | 1 | 0 | 0 | 2.35039 | 38.262      | 25.2 |
| 2   | 0 | 0 | 2 | 2.20500 | 40.894      | 27.3 |
| 3   | 1 | 0 | 1 | 2.07419 | 43.601      | 100  |

Correlacionando-se a Tabela 12, que apresenta o resultado das posições dos planos cristalográficos da Liga B com as posições cristalográficas dos elementos Fe – Fe-Cr – Fe-Si e Cr, observa-se a existência de fases cristalinas que apresentam a mesma posição  $2\theta$  da liga Fe-C, ou seja, aparecem em abas indicando que o DRX mostra sobreposição desse plano, como por exemplo, os planos 44,5 para o elemento Fe. Os elementos Fe-Si e Cr, possuem planos 30,93 e 38,26 respectivamente. Essas sobreposições indicam a presença dessas fases em ambas as amostras (substrato/revestimento).

Desta maneira, pode-se concluir que o processo de aspersão térmica por arco elétrico, com os parâmetros utilizados e a composição química característica do arame, não amorfizou o revestimento. Apesar da amorfização do arame na obtenção do revestimento ser geralmente uma consequência do processo de AT por arco elétrico para ligas a base de ferro (Wang *et al.*, 2021; Zhang *et al.*, 2019; Luo *et al.*, 2019) e de que materiais com capacidade de amorfização são amplamente considerados como um dos melhores materiais para revestimentos devido a sua alta resistência mecânica, alta dureza, grandes limites de deformação elástica, hidrofobicidade, propriedades magnéticas, boa resistência à corrosão e ao desgaste, estabilidade térmica e custo de fabricação relativamente baixo (Iqbal *et al.*, 2020; Lin *et al.*, 2014), há na literatura autores que encontraram resultados similares aos encontrados no presente estudo e que obtiveram boa performance do revestimento analisado quanto as melhoras em suas propriedades mecânicas e sua vida útil em serviço (Kumar & Randip, 2021; Duarte *et al.*, 2014).

#### 4. Conclusão

A técnica e os parâmetros de AT por arco elétrico utilizados, geraram um revestimento metálico com a mesma composição química dos arames originalmente usados, isto é, os elementos químicos presentes foram incorporados no revestimento e nas mesmas proporções. Esta estabilidade de transferência dos componentes do arame para o revestimento conta positivamente para o processo de fabricação do revestimento escolhido que pode ser realizado em campo.

O revestimento proposto apresentou características típicas de revestimentos metálicos pulverizados por arco elétrico, como poros e trincas e com base no mosaico de seções consecutivas do revestimento, obtidos pela mesma técnica, observa-se que o mesmo foi depositado de maneira homogênea sobre todo o substrato e a rugosidade média encontrada para o revestimento utilizado foi de  $247 \pm 63 \mu\text{m}$ ; desta maneira, tanto a técnica quanto os parâmetros de aspersão escolhidos, se mostraram eficazes para a deposição do revestimento proposto;

No modelo matemático desenvolvido para avaliar o impacto da transferência de calor no tubo da caldeira, ficou caracterizado que o uso do revestimento implica em uma redução da troca térmica de aproximadamente 0,64%, valor este considerado dentro do aceitável. Baixa perda na efetividade das trocas térmicas é um dos fatores de maior relevância para a escolha de um material que será utilizado como revestimento no cenário apresentado.

A dureza média para o revestimento proposto foi de  $730 \pm 164 \text{ HV}$ , apenas 11% inferior ao agente erosivo (cinzas) presente nas caldeiras movidas a carvão pulverizado no Brasil (825 HV).

A força de adesão média do revestimento foi de  $12 \pm 2 \text{ MPa}$  e com falhas de natureza coesiva sem exposição do substrato, resultado considerado promissor em termos de proteção do substrato quando em serviço.

O ensaio de DRX confirmou que mesmo após o procedimento de AT, o material utilizado manteve sua característica cristalina, apesar de ligas a base de ferro apresentarem tendência a amorfização pós AT.

Diante do exposto, conclui-se que resultados encontrados são considerados promissores uma vez que o revestimento de estudo não está descrito na literatura como de composição usual para sua utilização como revestimento para proteção de

tubulação de caldeiras de centrais termelétricas que utilizam carvão mineral como fonte combustível e que passam pela problemática da erosão proveniente das partículas de cinza (associadas ou não a corrosão) residuais do processo de combustão e dão embasamento para que a sugestão de novo material para formação de revestimento de proteção seja considerado como candidato no cenário apresentado.

## **5. Sugestão para trabalhos futuros**

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que o revestimento obtido a partir da liga proposta, bem como os parâmetros de aspensão determinados se mostraram fortes candidatos a um material alternativo para utilização em tubulação de caldeiras de centrais termelétricas. Para confirmar esta tendência, sugere-se:

Investigar o efeito das partículas erosivas sobre o revestimento proposto combinando parâmetros de incidência, velocidade de ataque, meio corrosivo e alta temperatura.

Investigar o comportamento adesivo do revestimento em meio corrosivo associado a alta temperatura.

Investigar o comportamento mecânico pós o efeito de fluência do revestimento proposto a título de simular as paradas programadas das caldeiras.

## REFERÊNCIAS

ABNT NBR NM ISO 6507-1 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS): Materiais Metálicos – Ensaio de Dureza Vickers. Parte 1: Método de Ensaio. São Paulo, SP, Brasil. 2008.

Alekhnovich, A. A., & Artem'eva, N. V. (2017). Effect of the ash content on the slagging properties of coals and the slagging of pulverized coal-fired boilers. *Power Technology and Engineering*, 51(4), 431-437.

American Society for Testing and Materials – ASTM E1461 – 13. Standard Test Method for Thermal Diffusivity by the Flash Method.p 1-13.

Amitkumar.G.T.; Shubham S. J.; Pravin K.; Kunal T.; Kritesh, D. (2017). Case Study on Efficiency of Boiler and Factors Affecting It. *IJSRD - International Journal for Scientific Research & Development*| Vol. 5, Issue 01.

Arbogast, J., Schaller, R., Rohde, M., & Seifert, H. J. (2020). Thermal wave interferometry measurements correlated to microstructural properties and bonding behavior of thermally sprayed coatings. *Surface and Coatings Technology*, 402, 126298.

Arif, Z.U., Shah, M., Rehman, E.U., Rehman, E.U., & Tariq, A. (2020). Effect of spraying parameters on surface roughness, deposition efficiency, and microstructure of electric arc sprayed brass coating. *International Journal of Advanced and Applied Sciences*, 7, 25-39.

Armstrong, M; Sivasubramanian, M; Selva, N. P; Adam, N. K; Rajaganapathy, C. (2021). A recent examination on the nano coating techniques in heat transfer applications. *Materials Today: Proceedings*, Volume 46, Part 17, Pages 7942-7947, ISSN 2214-7853.

Ashokkumar, A. Improvement of Boiler Efficiency in Thermal Power Plants. *Middle-East Journal of Scientific Research*, 2012.

Asnavandi, M., Kahram, M., Rezaei, M., & Reza khani, D. (2017). Fire-Side Corrosion: A Case Study of Failed Tubes of a Fossil Fuel Boiler. *International Journal of Corrosion*, 2017.

ASTM A-178 (2012). Standard Specification for Electric-Resistance-Welded Carbon Steel and Carbon-Manganese Steel Boiler and Superheater Tubes, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012.

ASTM A-178 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS): Standard Specification for Electric-Resistance-Welded Carbon Steel and Carbon-Manganese Steel Boiler and Superheater Tubes. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012.

ASTM C-633 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS): Standard Test Method for Adhesion or Cohesion Strength of Thermal Spray Coatings. West Conshohocken, PA, USA. 2001.

ASTM D 4541-02 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS): Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Tester. West Conshohocken, PA, 2002.

ASTM E 1464-01 Standard test method for thermal diffusivity by the flash method.

Atlas de energia elétrica do Brasil. Agência Nacional de Energia Elétrica - ANEEL. 3. ed. – Brasília: Aneel, 2008.

Baig K, S., & Yousaf, M. (2017). Coal Fired Power Plants: Emission Problems and Controlling Techniques. *Journal of Earth Science & Climatic Change*, 08(07). doi:10.4172/2157-7617.1000404

Bakker, W. T. (2003). The effect of deposits on waterwall corrosion in fossil fueled boilers. *Materials at high temperatures*, 20(2), 161-168.

Bakker, W., Stanko, G., Blough, J., Seitz, W., & Niksa, S. (2007). Waterwall corrosion in pulverized coal burning boilers: root causes and wastage predictions. *Materials at High Temperatures*, 24(4), 275-284.

Belém, M. J. X; Lima, C. R. C; Kuhl, A; Camargo, F. (2020). Avaliação da resistência ao desgaste erosivo e abrasivo de revestimentos WC 12Co aplicados por aspersão térmica HVOF. *Rio de Janeiro*, v. 25, n. 1. Abril.

Bergman, T. L; Lavine, A. S. (2019). *Incropera: Fundamentos da transferência de calor e de massa*. 8º ed; LTC.

Bhatia, R., Sidhu, H.S. & Sidhu, B.S. (2015). High Temperature Behavior of Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-NiCr Coatings in the Actual Coal-Fired Boiler Environment. *Metallurgical and Materials Transactions E* 2, 70–86.

Bhushan, B. (2016). *Surface roughness analysis and measurement techniques*. Butterworth-Heinemann, Pages 39-54, ISBN 80081001172, <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100117-2.00010-8>.

BRETT, R. *Cohenite: its occurrence and a proposed origin*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 31, n. 2, p. 143-159, 1967.

Campos, P.K. Desenvolvimento de revestimento para tubulação de caldeiras de centrais termelétricas que operam a carvão mineral. Dissertação de mestrado. 87 fls. 2017.

CARLETON. Available on [https://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/SEM.html](https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html) > accessed on 11/10/2021.

CELEN, P.; Erdem, H. (2017). A case study for calculation of boiler efficiency by using indirect method. 3rd Conference on advances in mechanical engineering. Yildiz Technical University, Istanbul, Turkey.

Cheng, J., Zhao, S., Liu, D., Feng, Y., & Liang, X. (2017). Microstructure and fracture toughness of the FePSiB-based amorphous/nanocrystalline coatings. *Materials Science and Engineering: A*, 696, 341–347.

Cheng, J.B., Wang, Z.H. & Xu, B.S. (2012). Wear and Corrosion Behaviors of FeCrBSiNbW Amorphous/Nanocrystalline Coating Prepared by Arc Spraying Process. *J Therm Spray Tech* 21, 1025–1031.

Coal – Energy for Sustainable Development. World Coal Association, 2012. Disponível em <https://www.worldcoal.org/coal-%E2%80%93-energy-sustainable-development>. Acessado em 05/04/2020.

Cosseniza, M. M. Caracterização de revestimento metálico à base de ferro-cromo-nióbio obtido por aspersão térmica para tubos de caldeiras que operam a carvão mineral. Dissertação apresentada, como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. 83 folhas. 2018.

Costa, R. C. Dacoreggioli, M. V; Kejelin, N. Z; Comeli, F. W Avaliação da resistência a corrosão de revestimentos metálicos depositados por aspersão térmica a arco: uma aplicação em trocadores de calor. *Soldag. insp.*, São Paulo, v. 19, n. 4, p. 292-301, Dec. 2014. 2020.

Croll, S. G. (2020). Surface roughness profile and its effect on coating adhesion and corrosion protection: A review. *Progress in Organic Coatings*, 148.

Cunha, Cecílio Alvares da, Correa, Olandir Vercino, Sayeg, Isaac Jamil, & Ramanathan, Lalgudi Venkataraman. (2017). High Temperature Erosion-oxidation Resistance of Thermally Sprayed Nanostructured Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-25(Ni-20Cr) Coatings. *Materials Research*, 20(4), 994-1002. Epub May 25.

DePalma, K., Walluk, M., Martin, L. P., & Sisak, K. (2022). Investigation of Mechanical Properties of Twin Wire Arc Repair of Cast Iron Components. *Journal of Thermal Spray Technology*, 1-14.

Dhand, D., Kumar, P., & Grewal, J. S. (2021). A review of thermal spray coatings for protection of steels from degradation in coal fired power plants. *Corrosion Reviews*, 0(0). doi:10.1515/corrrev-2020-0043.

Dieter, G. *Mechanical Metallurgy*. McGraw-Hill Education / Asia; Student metric ed of 3rd revised ed edição (16 março 1989). 776 páginas. ISBN-100071004068.

Divakar, M., Agarwal, V. K., & Singh, S. N. (2005). Effect of the material surface hardness on the erosion of AISI316. *Wear*, 259(1-6), 110-117.

Duarte, M.J.; Kostka, A; Jimenez, J.A; Choi, P; Klemm, J; Crespo, D; Raabe, D; Renner, F.U. (2014). Rystallization, phase evolution and corrosion of Fe-based metallic glasses: An atomic-scale structural and chemical characterization study. *Acta Materialia*, Volume 71, Pages 20-30, ISSN 1359-6454.

Empresa de Pesquisa Energética (Brasil) – EPE. Balanço Energético Nacional 2019: Ano base 2018. Rio de Janeiro: EPE, 2019.

EPRI (ELECTRIC POWER RESEARCH INSTITUTE). Program on Technology Innovation: State of Knowledge Review of Nanostructured Coatings for Boiler Tube Applications. Technical Update, March, 2007.

Erfanmanesh, Mr; Bakhshi, S; Khajelakzay, M; Salekbafghi, M. (2014). The effect of argon shielding gas at plasma spray process on the structure and properties of MoSi<sub>2</sub> coating. *Ceramics International*. 40. 4529-4533.

Fauchais, P; Vaedelle, A. (2012). Thermal sprayed coatings used against corrosion and corrosive wear. *Advanced plasma spray applications*, v. 10, p. 34448.

Fiebig, J., Bakan, E., Kalfhaus, T., Mauer, G., Guillon, O., & Vaßen, R. (2020). Thermal Spray Processes for the Repair of Gas Turbine Components. *Advanced Engineering Materials*, 1901237. doi:10.1002/adem.201901237

Gan, J. A.; Berndt, C. C. (2013). Review on the oxidation of metallic thermal sprayed coatings: a case study with reference to rare-earth permanent magnetic coatings. *Journal of thermal spray technology*, v. 22, n. 7, p. 1069-1091.

Ganvir, A., Curry, N., Markocsan, N., Nylén, P., Joshi, S., Vilemova, M., & Pala, Z. (2016). Influence of microstructure on thermal properties of axial suspension plasma-sprayed YSZ thermal barrier coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*, 25(1-2), 202-212.

Gedzevicius, I.; Valiulis, A. V. (2006). Analysis of wire arc spraying process variables on coatings properties. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 175, n. 1-3, p. 206-211, 2006.

Ghumatkar, A. K. S. H. A. Y., Budhe, S. A. N. D. I. P., Sekhar, R. A. V. I., Banea, M. D., & Barros, S. D. (2016). Influence of adherend surface roughness on the adhesive bond strength. *Latin American Journal of Solids and Structures*, 13, 2356-2370.

Gomes, D.L; Caracterização de Cinzas Leves e de Revestimento para Caldeiras de Central Termelétrica Brasileira. Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. 94 fls. 2018.

Gomes, D.L; Cardoso, B. R; Furtado, H. C; Diniz, M. G. (2020). Characterization of Fly Ash and a Protective Coating for Brazilian Thermal Power Plant Boilers. *Materials Research*, 23 (6), e20200257.

Hamdy Makhoulouf, Mahmood Aliofkhaezrai, Handbook of Materials Failure Analysis with Case Studies from the Oil and Gas Industry, Handbook of Thermal Spray Technology. ASM International, 2004.

Hou, Q. Y; Huang, H. Q; Zhou, D. H; Wang, P; Xie, Q; Huang, Z. Y. (2020). Influence of NbC-doping on the microstructure and thermo-mechanical properties of tungsten coating fabricated by supersonic atmospheric plasma spraying. *Surface and Coatings Technology*, Volume 394.

Hu, Z.-Q., Wang, A.-M., & Zhang, H.-F. (2017). Amorphous Materials. *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*, 641–667. doi:10.1016/b978-0-444-63591-4.00022-7

Huang, B., Zhang, C., Zhang, G., & Liao, H. (2019). Wear and corrosion resistant performance of thermal-sprayed Fe-based amorphous coatings: A review. *Surface and Coatings Technology*, 377, 124896.

Huang, D., Li, R., Huang, L., Ji, V., & Zhang, T. (2011). Fretting wear behavior of bulk amorphous steel. *Intermetallics*, 19(10), 1385–1389.

Hutchings, I., & Shipway, P. (2017). *Tribology: friction and wear of engineering materials*. Butterworth-Heinemann.

Iqbal, A; Siddique, S; Maqsood, M; Atiq Ur Rehman, M; Yasir, M. (2020). Comparative Analysis on the Structure and Properties of Iron-Based Amorphous Coating Sprayed with the Thermal Spraying Techniques. *Coatings*, 10(10), 1006.

ISO 8501-1 (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION): Preparation of steel substrates before application of paints and related products — Visual assessment of surface cleanliness — Part 1: Rust grades and preparation grades of uncoated steel substrates and of steel substrates after overall removal of previous coatings. 2007.

Javadi, H; Jomaa, W; Texier, D; Brochu, M; Bocher, P. (2018). Surface roughness effects of the fatigue behavior of as machined Inconel 718. *Solid State Phenomena*, Trans Tech Publications. pp.306 - 309.

Jeong, B.-H., Park, S.-M., Hwang, W.-S., Hyun, K.-H., Park, Y.-O., Jung, T.-K., Hyun, S.-K. (2020). Thermal Properties of Plasma-Sprayed Multilayer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Yttria-Stabilized Zirconia Coating. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 20, 524–529.

Johnston, A.L; Hall, A.C; McCloskey, J.F. (2013). Effect of Process Inputs on Coating Properties in the Twin-Wire Arc Zinc Process. *Journal of Therm Spray Tech* 22, 856–863.

Kalina, T; Sedlacek, F; Krystek, J. (2018). Determination of the influence of adherent surface on the adhesive bond strength. *MATEC Web Conference - Machine Modelling and Simulations*. Volume 157.

Kant, S; Kumar, M; Chawla, V; Singh, S. (2020). Study of high temperature oxidation behavior of wire arc sprayed coatings. *Materials Today: Proceedings*, 21, 1741-1748.

Kim, J; Kim, M.; Seo, C.Y; Ryu, J; Ryu,T; Hong, H; Shin, D; Suh, Y.J. (2019). Effects of Al, V, Cr, Mn, Ni, Nb, Mo, and W Addition to BCC-Fe on its Elastic Properties and Hardness for a Biomass Boiler: First Principles Approaches. *Korean Institute of Metals and Materials*. 57: 374-380.

Kucukrendeci, I and Yetgin, S. H. (2013). Coating Parameters Influences on Mechanical Properties of Coating. *Journal of Applied Sciences*, 13: 645-649.

Kumar, M., Singh, H., Singh, N., Chavan, N. M., Kumar, S., & Joshi, S. V. (2015). Development of Erosion-Corrosion-Resistant Cold-Spray Nanostructured Ni-20Cr Coating for Coal-Fired Boiler Applications. *Journal of Thermal Spray Technology*, 24(8), 1441–1449.

Kumar, S. R, Sharma, R. K, Das, Randip. (2021). Effect of chromium content on microstructure, mechanical and erosion properties of Fe-Cr-Ti-Mo-C-Si coating. 22. 100820. 10.1016/j.surfin.2020.100820.

Kumar, S., Handa, A., Chawla, V., Grover, N. K., & Kumar, R. (2021). Performance of thermal-sprayed coatings to combat hot corrosion of coal-fired boiler tube and effect of process parameters and post-coating heat treatment on coating performance: a review. *Surface Engineering*, 37(7), 833-860.

Kumari, A., Das, S. K., Srivastava, P. K. (2016). Modeling fireside corrosion rate in a coal fired boiler using adaptive neural network formalism. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 34(1), 23-38.

Lacerda, F.G.B; Braga, A.V.C; Brito, T.C; Senna, L. F; Cardoso, B.R; Furtado, H.C. (2021). Avaliação de defeitos em revestimentos metálicos aspergidos termicamente por arco elétrico em substratos de geometrias distintas. *Brazilian Journal of Development*.

Li, D; Chen, X; Hui, X; Wang,J; Jin,P; Li, H. (2016). Effect of amorphicity of HVOF sprayed Fe-based coatings on their corrosion performances and contacting osteoblast behavior. *Surface & Coatings Technology*.

Lima, C. R. C.; Souza, N. F. C.; Camargo, F. Estudo das características de revestimentos poliméricos aplicados por aspersão térmica para proteção contra desgaste e corrosão de substratos metálicos. *Soldag. insp.*, São Paulo , v. 17, n. 4, p. 369-375, Dezembro, 2012.

Lin, C. K.; Berndt, C. C. Statistical analysis of microhardness variations in thermal spray coatings. *Journal of materials science*, v. 30, n. 1, p. 111-117, 1995.

Lin, J. R., Wang, Z. H., Lin, P. H., Cheng, J. B., Zhang, X., & Hong, S. (2014). Effect of crystallisation on electrochemical properties of arc sprayed FeNiCrBSiNbW coatings. *Surface Engineering*, 30(9), 683–687.

Luo, J; Shi, N; Xing, Y; Jiang, C; Chen, Y. (2019). Effect of Arc Power on the Wear and High-temperature Oxidation Resistances of Plasma-Sprayed Fe-based Amorphous Coatings. *High Temperature Materials and Processes*, vol. 38, no. 2019, pp. 639-646.

Martins, J. J. T. A. Estudo do Efeito da Redução da Temperatura nos Gases de Combustão à Saída do Economizador no Ciclo Térmico e nos Sistemas de Controlo Ambiental da Central Termoelétrica de Sines. Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica. Faculdade de engenharia da Universidade do Porto. 81 pag. 2018.

Matejicek, J; Vilemova, M; Nevrla, B; Koc-manova, L; Veverka, J; Halasova, M; Hadraba, H. (2016) The influence of substrate temperature and spraying distance on the properties of plasma sprayed tungsten and steel coatings deposited in a shrouding chamber. *Surface & Coatings Technology*. Volume 328.

Mohammed, Mathewos & Zaidan, Shihab & Al-Kaisy, Hanaa. (2018). Investigation of Ceramic Coating by Thermal Spray with Diffusion of Copper. *Acta Physica Polonica Series*.

Munawer, M. E. (2018). Human health and environmental impacts of coal combustion and post-combustion wastes. *Journal of Sustainable Mining*, v. 17, n. 2, p. 87-96.

Nasrazadani, S., & Hassani, S. (2016). Modern analytical techniques in failure analysis of aerospace, chemical, and oil and gas industries. *Handbook of materials failure analysis with case studies from the oil and gas industry*, 39-54.

Nasrazadani, S; Hassani, S. (2016). Modern analytical techniques in failure analysis of aerospace, chemical, and oil and gas industries. Engineering technology department, University of North Texas. Cap 2. Pp 39-54.

Neamțu, B. V., Chicinaș, H. F., Ababei, G., Gabor, M., Marinca, T. F., Lupu, N., & Chicinaș, I. (2017). A comparative study of the Fe-based amorphous alloy prepared by mechanical alloying and rapid quenching. *Journal of Alloys and Compounds*, 703, 19–25.

Odhiambo, J. G., Li, W., Zhao, Y., & Li, C. (2019). Porosity and its significance in plasma-sprayed coatings. *Coatings*, 9(7), 460.

Pathanatecha, W. (2019). A Study of Various Parameters Affecting Adhesion of Coatings to Metal Substrates. Degree Project in Chemical Science and Engineering Second level, 30 credits. Mårsta, Sweden.

Pelicone, A. S; Galvão, J. L. R; Moraes, M. F. (2012). Corrosão sob tensão em meio cáustico de tubulação de unidade de processo. *Intercorr.*

PETROBRÁS N-2568-b: Revestimentos Metálicos por Aspersão Térmica. Rio de Janeiro, 2011.

Prashar, G. (2021). Application of Thermal Spraying Techniques Used for the Surface Protection of Boiler Tubes in Power Plants: Thermal Spraying to Combat Hot Corrosion.

Prashar, G., Vasudev, H., & Thakur, L. (2021). A Case Study on the Failure Analysis, Prevention, and Control of Boiler Tubes at Elevated Temperatures. In *Thermal Spray Coatings* (pp. 347-352). CRC Press.

Premissas e Custos da Oferta de Energia Elétrica no horizonte 2050. Empresa de Pesquisa Energética. Ministério de Minas e Energia – Brasil. Série estudo de Longo prazo. Novembro de 2018. Disponível em <http://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-227>. Acessado em 05/04/2020. (EPE,2018)

Purniawan, A; Irawan, H. and Wicaksono, S.T. (2016). Microstructure and adhesion properties post-annealed metallic coating of FeCrBmnsi on tube and internal structure coal-fired boiler. Departemen of Material and Metallurgy Engineering, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS), Sukolilo Surabaya, Indonesia. The 2nd International Conference on Civil Engineering Research (ICCER).

Qiao, L., Wu, Y., Hong, S., Zhang, J., Shi, W., & Zheng, Y. (2017). Relationships between spray parameters, microstructures and ultrasonic cavitation erosion behavior of HVOF sprayed Fe-based amorphous/nanocrystalline coatings. *Ultrasonics sonochemistry*, 39, 39-46.

Qin, E., Huang, Q., Shao, Y., Chen, G., Ye, L., Gu, Q., & Wu, S. (2014). The characterization of twin-wire arc-sprayed FeCrBSi coating and the application in sewage sludge boilers. *Journal of thermal spray technology*, 23(8), 1493-1498.

Rahim, M. S. A., Hayati, S. N., & Bakir, H. L. (2009). Plasma spray ceramic coating and measurement of developed coating behaviour. *International Journal of Precision Technology*, 1(2), 163-172.

Rodijnen, F.V. (2016). Thermal spray coatings for low, medium and high temperature corrosion and oxidation protection. *European Corrosion Congress*.

Rudawska, A. (2019). *Surface Treatment in Bonding Technology*. Academic press. Chapter 2. Pages 7- 46.

Sakthivel, P; Kalaimani, S; Dr. Sasikumar, R. (2017). Analysis of Tube Failure in Water Tube boiler. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*. Volume 6, Special Issue 8.

Seto, J., & Romero, P. A. (2016). Shaping it up. *Biomaterialization and Biomaterials*, 3–50. doi:10.1016/b978-1-78242-338-6.00002-8

Shankar, S; Koenig, D.E; Dardi, L.E. (1981). Vacuum Plasma Sprayed. *Vacuum Plasma Sprayed Metallic Coatings*. *JOM* 33, 13–20.

Sharma, R. K., Das, R. K., & Kumar, S. R. (2021). Effect of chromium content on microstructure, mechanical and erosion properties of Fe-Cr-Ti-Mo-C-Si coating. *Surfaces and Interfaces*, 22, 100820.

Singh, A., Sharma, V., Mittal, S., Pandey, G., Mudgal, D., & Gupta, P. (2018). An overview of problems and solutions for components subjected to fireside of boilers. *International Journal of Industrial Chemistry*, 9(1), 1-15.

Srinivasan, P., & Kushwaha, S. (2018). Creep life prediction of super heater coils used in coal based thermal power plants subjected to fly ash erosion and oxide scale formation. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 346, 012008.

Šulcová, P., Houdková, Š., & Duliškovič, J. (2021). The mechanical properties of coatings sprayed by electric arc for use in coal power plants. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 1178, No. 1, p. 012054). IOP Publishing.

Swain, B., Mallick, P., Gupta, R. K., Mohapatra, S. S., Yasin, G., Nguyen, T. A., & Behera, A. (2021). Mechanical and tribological properties evaluation of plasma-sprayed shape memory alloy coating. *Journal of Alloys and Compounds*, 863, 158599.

Tillmann, W., Khalil, O., & Abdulgader, M. (2019). Porosity Characterization and Its Effect on Thermal Properties of APS-Sprayed Alumina Coatings. *Coatings*, 9(10), 601.

Vardelle, A., Moreau, C., Akedo, J., Ashrafizadeh, H., Berndt, C. C., Berghaus, J. O., Vuoristo, P. (2016). The 2016 thermal spray roadmap. *Journal of thermal spray technology*, 25(8), 1376-1440.

Vaz, R. F., Sucharski, G. B., Chicoski, A., Siqueira, I. B., Tristante, R., & Pukasiewicz, A. G. (2021). Comparison of FeMnCrSi Cavitation Resistance Coatings Deposited by Twin-Wire Electric Arc and High-Velocity Oxy-Fuel Processes. *Journal of Thermal Spray Technology*, 30(3), 754-771.

Verdian, M. M. (2017). *Comprehensive materials finishing. Volume 3: Surface coating process. Chapter 3: Finishing and Post – Treatment of Thermal Spray Coatings.* Islamic Azad University, Najafabad, Iran, Elsevier.

Veselov, F. V., Khorshev, A. A., Erokhina, I. V., & Alikin, R. O. (2019). Economic Challenges For Coal-Fired Power Plants In Russia And Around The World. *Power Technology and Engineering*, 53(3), 324-330.

Wagner, N. (2021). Effect of Process Parameters on Twin Wire Arc Sprayed Steel coatings. *Journal of materials engineering and performance*. 30, 6650-6655.

Waldi, M., Basuki, E. A., & Prawara, B. (2018). Quality characterization of HVOF thermal spray coating with NiCr matrix composite for protection application of coal fired boiler tubes. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 432, No. 1, p. 012011).

Wang Q, Han P, Yin S, Niu W-J, Zhai L, Li X, Mao X, Han Y. (2021). Current Research Status on Cold Sprayed Amorphous Alloy Coatings: A Review. *Coatings*. 11(2):206.

Wang, Y., Sun, Y., Jiang, L., Liu, L., & Li, Y. (2020). Characteristics of Corrosion Related to Ash Deposition on Boiler Heating Surface during Cofiring of Coal and Biomass. *Journal of Chemistry*.

World Coal Association. Disponível em <https://www.worldcoal.org/coal/uses-coal/coal-electricity>. Acessado em 02/04/2020.

Xie, L., Xiong, X., Zeng, Y., & Wang, Y. (2019). The wear properties and mechanism of detonation sprayed iron-based amorphous coating. *Surface and Coatings Technology*, 366, 146-155.

Yao, H., Zhou, Z., Xue, Y., Zhou, Z., Tan, Z., He, D., ... & Wang, L. (2019). Microstructure and thermal conductivity of wire-arc sprayed FeCrNbBSiC amorphous coating. *Journal of Alloys and Compounds*, 788, 514-521

Yu, J., Wang, Y., Zhao, X., Li, Q., Qiao, Q., Zhao, J., & Zhai, S. (2019). Wear resistance of ni-based alloy coatings. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2019.

Yury, K., Filippov, M., Makarov, A., Malygina, I., Soboleva, N., Fantozzi, D., ... & Vuoristo, P. (2018). Arc-sprayed Fe-based coatings from cored wires for wear and corrosion protection in power engineering. *Coatings*, 8(2), 71.

Zainuri, A. M., Patma, T. S., & Setiawan, A. (2020). Numerical studies on furnace water walls failure in water tube boiler applications. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 732, No. 1, p. 012092).

Zakharova, I. (2021). Determination of adhesion of the coating deposited by arc spraying with pulsation of atomizing air flow. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 3(12), 111.

Zanini, L.C; Miranda, R; Zanelatto, C.C; Furlan, R; Angioletto, E; Felipe, L. Rocha, M.R. da; Arnt, A.B.C; Paula, M.M. da S. Minimização do desgaste erosivo e corrosivo em trocadores de calor de usinas termoelétricas a carvão. Disponível em <http://www2.aneel.gov.br/biblioteca/citenel2007/pdf/it28.pdf>. Acessado em 20/05/2020.

Zhang, H., Gong, Y., Chen, X., McDonald, A., & Li, H. (2019). A comparative study of cavitation erosion resistance of several HVOF-sprayed coatings in deionized water and artificial seawater. *Journal of Thermal Spray Technology*, 28(5), 1060-1071.

Zhang, J., Saha, D. C., & Jahed, H. (2021). Microstructure and mechanical properties of plasma transferred wire arc spray coating on aluminum cylinder bores. *Surface and Coatings Technology*, 426, 127757.

Zierold, K. M., & Odoh, C. (2020). A review on fly ash from coal-fired power plants: chemical composition, regulations, and health evidence. *Reviews on environmental health*, 35(4), 401-418.

## APÊNDICE

Campos, Pamella & Cardoso, Bruno & Furtado, Heloísa & Pimenta, André & Diniz, Marília. (2020). Characterization of mechanical and surface finishing properties of metallic coating obtained by arc electric thermal spray. *Brazilian Journal of Development*. 6. 11078-11090. 10.34117/bjdv6n3-106.