



Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Centro de Tecnologia e Ciências
Faculdade de Engenharia


Diego de Lima Gomes

**Caracterização de Cinzas Leves e de Revestimento para Caldeiras
de Central Termelétrica Brasileira**

Rio de Janeiro
2018

Diego de Lima Gomes

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. Área de concentração: Mecânica dos Sólidos.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Marília Garcia Diniz

Rio de Janeiro

2018

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

G633 Gomes, Diego de Lima.
Caracterização de cinzas leves e de revestimento para caldeiras de central termelétrica brasileira / Diego de Lima Gomes. – 2018.
92f.

Orientador: Marília Garcia Diniz.
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia.

1. Engenharia mecânica - Teses. 2. Revestimento em metal - Teses. 3. Caldeiras a vapor - Teses. 4. Carvão - Teses. I. Diniz, Marília Garcia. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia. III. Título.

CDU 621.793:621.181

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

Diego de Lima Gomes

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. Área de concentração: Mecânica dos Sólidos.

Aprovado em 17 de agosto de 2018.

Banca Examinadora:

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

Dr.^a Heloisa Cunha Furtado
Centro de Pesquisas de Energia Elétrica – CEPTEL

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

Prof. Dr. Francisco José da Cunha Pires Soeiro
Faculdade de Engenharia – UERJ

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

Rio de Janeiro

2018

AGRADECIMENTOS

A Deus, princípio de tudo.

Agradeço aos meus pais, Geralda Dias de Lima e Jorge de Mello Gomes, por todo esforço, carinho e estímulo pela minha educação.

À minha esposa e amiga Danubia Rosa Chagas Gomes, agradeço por todo amor, compreensão e companheirismo em todos os momentos.

Aos meus familiares e amigos, pelo apoio e incentivo.

À minha orientadora Prof.^a Marilia Garcia Diniz pela dedicação e motivação durante todo o desenvolvimento do trabalho.

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

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

À ArcelorMittal pelo substrato doado e utilizado neste trabalho.

Aos professores do curso de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da UERJ, pela dedicação, incentivo e excelente convívio.

Aos Laboratórios da Engenharia Química e Mecânica da UERJ, PUC-Rio, CBPF e IFRJ-Campus Paracambi pelo apoio nesta pesquisa para que os objetivos iniciais fossem alcançados.

Aos colegas do curso de engenharia, pelos estudos e experiências.

RESUMO

GOMES, Diego de Lima. *Caracterização de cinzas leves e de revestimento para caldeiras de central termelétrica brasileira*. 2018. 92f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

Na geração de energia em centrais termelétricas que utilizam o carvão mineral como combustível, o mecanismo básico de deterioração de tubulações e equipamentos metálicos em caldeiras é formado por uma combinação de três fatores: erosão-corrosão-altas temperaturas. Esta deterioração tem implicações técnico-econômicas para as usinas de energia. O principal agente de erosão são as partículas de cinzas, resíduos sólidos gerados pela queima do carvão mineral que colidem com as superfícies dos componentes das caldeiras. O objetivo deste trabalho consistiu na caracterização das cinzas geradas pela queima de carvão mineral brasileiro e de um revestimento metálico obtido por aspersão térmica a arco elétrico para a proteção de tubulações e outros componentes de caldeiras aquatubulares. Foram utilizadas técnicas de preparação metalográfica, avaliação do pH em meio aquoso, microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise química semi-quantitativa por espectroscopia por dispersão de energia (EDS), microscopia eletrônica de transmissão (MET), análise química quantitativa por difração de raios-X e determinação quantitativa de elementos por gravimetria e espectrofotometria de absorção atômica, medidas de microdureza Vickers (HV), análise e processamento digital de imagens (PDI). O particulado das cinzas apresentou-se como uma composição de óxidos, basicamente de alumínio, ferro e silício, com formato essencialmente esférico, com características alcalinas e de dureza (825 ± 155) HV_{0,1}. O revestimento proposto apresentou fração volumétrica de defeitos de $(5,20 \pm 1,58)$ % incluindo trincas e poros, 1,4 % de óxidos de alumínio, 0,2 % de óxidos de silício e dureza elevada (1.115 ± 130) HV_{0,1}, o que o coloca dentro do esperado nestes requisitos para utilização como revestimento para aplicação em caldeiras.

Palavras-chave: Cinzas de carvão mineral; Aspersão térmica; Revestimento metálico.

ABSTRACT

GOMES, Diego de Lima. *Characterization of fly ashes and coating for Brazilian thermal power plant boilers*. 2018. 92f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

In thermoelectric power generation that uses mineral coal as fuel, the basic mechanism of deterioration of pipes and metallic equipment in boilers is formed by three combined factors: erosion-corrosion-high temperatures. This deterioration has technical-economic implications for power plants. The main erosion agent are the fly ash particles, composed by coal combustion products that collide with the surfaces of boiler components. The aim of this study consisted in the characterization of ashes generated by Brazilian mineral coal-fired and a metallic coating obtained by electric arc thermal sprayed process for the protection of pipes and other components of water tube steam boilers. Metallographic preparation techniques were used, evaluation of the pH of aqueous solutions, optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), semi-quantitative chemical analysis by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), transmission electron microscopy (TEM), quantitative chemical analysis by X-ray diffraction and quantitative determination of elements by gravimetry and atomic absorption spectrophotometry, Vickers microhardness tests (HV), quantitative stereology and digital image analysis. The ash particulate presented as a composition of oxides, basically of aluminum, iron and silicon, with essentially spherical shape, with alkaline characteristics and hardness of (825 ± 155) HV_{0,1}. The proposed coating presented a volumetric fraction of defects of $(5,20 \pm 1,58)$ % including cracks and pores, 1,4 % of aluminum oxides, 0,2 % of silicon oxides and high hardness of (1115 ± 130) HV_{0,1}, which makes it a possible material for use as a coating for boiler applications.

Keywords: Mineral coal ash; Thermal spraying; Metallic coating.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Configuração esquemática de uma usina termelétrica.....	17
Figura 2 - Problemas encontrados em trocadores de calor de usinas termelétricas a carvão	18
Figura 3 - Principais elementos da caldeira vulneráveis ao tripé erosão corrosão alta temperatura	19
Figura 4 - Possíveis mecanismos de erosão	24
Figura 5 - Representação esquemática do processo de deposição de um revestimento pela técnica de aspensão térmica	28
Figura 6 - Representação da seção transversal de um revestimento aspergido	29
Figura 7 - Esquema de aspensão térmica por arco elétrico	31
Figura 8 - Revestimento aspergido por processo de arco elétrico, MEV, modo elétrons retroespalhados	35
Figura 9 - Revestimento aspergido por processo de arco elétrico, MEV, modo elétrons retroespalhados	35
Figura 10 - Formação de depósitos e defeitos gerados no processo de aspensão ..	38
Figura 11 - Tipos de porosidade em um revestimento aspergido termicamente	39
Figura 12 - Cinzas coletadas de caldeira em funcionamento no Brasil	45
Figura 13 - Cinzas embutidas em resina acrílica	45
Figura 14 - Processo de aspensão no substrato	49
Figura 15 - Matriz de impressões para o perfil de microdureza	52
Figura 16 - Marcas obtidas pelo penetrador Vickers no revestimento Liga A	52
Figura 17 - Imagem ao MO, modo 8 bits com ajuste no contraste	55
Figura 18 - Imagem segmentada realçando defeitos após eliminação de ruídos e objetos virtuais	55
Figura 19 - Partículas de cinzas embutidas em resina acrílica após preparação metalográfica	57
Figura 20 - Aspecto de partículas de cinzas de carvão mineral	58
Figura 21 - Partícula de cinza caracterizada por EDS em sua direção radial	59
Figura 22 - Espectro de energias características do EDS	59

Figura 23 - Partícula com fator de forma essencialmente esférico e com diâmetro médio de 8,7µm.....	60
Figura 24 - Partícula de cinza essencialmente com a presença de óxido de ferro...	61
Figura 25 - Espectro das energias características dos elementos presentes na partícula apresentada na Figura 24.....	61
Figura 26 - Distribuição granulométrica de cinzas.....	62
Figura 27 - Espectro de difração de raios-X para as cinzas.....	63
Figura 28 - Análise química da partícula de cinza.....	65
Figura 29 - Imagens por campo claro (BF – <i>bright field</i>), campo escuro (DF – <i>dark field</i>) e padrão de difração eletrônica.....	65
Figura 30 - Imagens por campo claro e campo escuro não apresentaram padrões de difração.....	66
Figura 31 - Mapeamento representativo de elementos presentes na partícula (Figura 30).....	66
Figura 32 - Seção transversal de uma partícula de cinza do carvão mineral com identificação do ensaio de microdureza Vickers.....	68
Figura 33 - Substrato preparado para aspensão térmica.....	70
Figura 34 - Aspecto das amostras de chapas revestidas após o processo de aspensão térmica.....	70
Figura 35 - Aspecto do revestimento ao corte metalográfico.....	71
Figura 36 - Revestimento corte a fio.....	72
Figura 37 - Revestimento corte a água.....	72
Figura 38 - Aspecto micrográfico do revestimento e principais defeitos.....	73
Figura 39 - Dureza do material retido na interface.....	74
Figura 40 - Perfil topográfico apresentado pelo revestimento.....	75
Figura 41 - Aspecto micrográfico do revestimento.....	76
Figura 42 - Revestimento metálico estudado por Montani (2016)......	77
Figura 43 - Espectro de energias características obtidas por EDS dos elementos presentes no revestimento.....	78
Figura 44 - Região de análise do revestimento e mapeamento de prováveis redes de óxidos por técnica de EDS.....	79
Figura 45 - Mapeamento de microdureza (Amostra 1).....	83
Figura 46 - Mapeamento de microdureza (Amostra 2).....	83

Figura 47 - Comparativo de dureza entre materiais analisados85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química do substrato utilizado para os corpos de prova....	48
Tabela 2 - Parâmetros utilizados no processo de aspersão térmica	49
Tabela 3 - Composição química do consumível utilizado (Liga A) antes do processo de aspersão térmica	50
Tabela 4 - Elementos presentes nas cinzas obtidas da queima de carvão mineral, valores percentuais (%), precisão de medida de 0,03%	58
Tabela 5 - Teor quantitativo de elementos (valores em percentual %)	64
Tabela 6 - Fração volumétrica de defeitos apresentados no revestimento Liga A ..	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

±	Mais ou menos
°C	Graus Celsius
A _A	Área correspondente
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BSE	<i>Backscattered Electrons</i>
CBPF	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
CEPEL	Centro de Pesquisas de Energia Elétrica
DRX	Difração de Raios-X
EDS	Espectroscopia por Dispersão de Energia
EPRI	<i>Electric Power Research Institute</i>
g	Grama
GW	Giga Watt
HV	<i>Hardness Vickers</i>
HVOF	High Velocity Oxy-Fuel Flame
IFRJ	Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Rio de Janeiro
ISO	International Organization for Standardization
m	Metros
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
mm	milímetros
MO	Microscopia Óptica
N	Newtons
ONS	Operador Nacional do Sistema Elétrico
PDI	Processamento Digital de Imagens
pH	Potencial hidrogeniônico
PIB	Produto Interno Bruto
Ra	Rugosidade média
SEI	<i>Secondary Electron Image</i>

SIN	Sistema Interligado Nacional
STEM	<i>Scanning transmission electron microscopy</i>
UERJ	Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Vv	Fração volumétrica
θ	Teta
μm	Micrometro
Al	Alumínio
B	Boro
C	Carbono
Ca	Cálcio
Cr	Cromo
Fe	Ferro
Mg	Magnésio
Mn	Manganês
Mo	Molibdênio
Nb	Nióbio
Ni	Níquel
Cu	Cobre
Zn	Zinco
K	Potássio
O	Oxigênio
P	Fósforo
S	Enxofre
Si	Silício

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	14
1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
1.1	O cenário da geração termelétrica brasileira	16
1.2	Desgaste em centrais termelétricas	17
1.3	Queima do carvão	19
1.4	Cinzas leves	21
1.5	Desgaste erosivo por partículas sólidas	22
1.6	Proteção de trocadores de calor em caldeiras a carvão	25
1.7	Aspersão térmica	27
1.8	Processos de aspersão térmica	30
1.9	Aspersão térmica por arco elétrico	31
1.10	Seleção de consumíveis	32
1.11	Propriedades de revestimentos aspergidos	33
1.12	Fatores deletérios do processo	34
1.13	Porosidade e defeitos em revestimentos	37
1.14	Técnicas de medição de defeitos e porosidade	41
1.15	O PDI na medição de porosidade	42
2	MATERIAIS E MÉTODOS	44
2.1	Caracterização de cinzas leves	44
2.1.1	<u>Microscopia óptica (MO) e varredura (MEV)</u>	44
2.1.2	<u>Difração de Raios-X (DRX)</u>	46
2.1.3	<u>Gravimetria e espectrofotometria de absorção atômica</u>	46
2.1.4	<u>Microscopia eletrônica de transmissão (MET)</u>	47
2.1.5	<u>Avaliação de pH (potencial hidrogeniônico)</u>	47
2.1.6	<u>Medidas de Dureza</u>	47
2.2	Análise do revestimento	48
2.2.1	<u>Material do substrato</u>	48
2.2.2	<u>Processo de aspersão térmica</u>	48
2.2.3	<u>Preparação de amostras</u>	50
2.2.4	<u>Microscopia óptica</u>	51

2.2.5	<u>Microscopia Eletrônica de Varredura</u>	51
2.2.6	<u>Análise química do revestimento e identificação de redes de óxidos</u>	51
2.2.7	<u>Análise de microdureza</u>	51
2.2.8	<u>Processamento Digital de Imagens aplicado a quantificação da porosidade e defeitos (trincas e redes de óxidos)</u>	53
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
3.1	Caracterização de cinzas leves	56
3.1.1	<u>Microscopia óptica (MO) e de varredura (MEV)</u>	56
3.1.2	<u>Distribuição granulométrica</u>	61
3.1.3	<u>Avaliação de pH (potencial hidrogeniônico)</u>	63
3.1.4	<u>Difração de Raios-X (X-Ray Diffraction – DRX)</u>	63
3.1.4.1	Análise quantitativa.....	64
3.1.5	<u>Microscopia eletrônica de transmissão (MET)</u>	64
3.1.6	<u>Dureza das Cinzas</u>	67
3.2	O revestimento metálico: liga A	69
3.2.1	<u>Material do substrato</u>	69
3.2.2	<u>Microscopia óptica (MO)</u>	71
3.2.3	<u>Poros superficiais e espessura do revestimento</u>	74
3.2.4	<u>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</u>	75
3.2.5	<u>Análise química do revestimento e identificação de redes de óxidos</u>	78
3.2.6	<u>Processamento Digital de Imagens aplicado a quantificação de defeitos no revestimento</u>	80
3.2.7	<u>Microdureza</u>	82
4	CONCLUSÕES	86
5	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	87
	REFERÊNCIAS	88

INTRODUÇÃO

As usinas termelétricas brasileiras que empregam o carvão mineral da região sul do Brasil como fonte térmica em caldeiras aquatubulares utilizam a tecnologia de combustão deste material pulverizado para a geração de vapor. O baixo poder calorífico do carvão nacional requer um volume elevado do mesmo para a obtenção das condições adequadas de operação na caldeira. A disponibilidade de reservas dessa fonte fóssil e questões econômicas aplicadas no uso de termelétricas desempenham papel estratégico relevante na matriz de energia elétrica brasileira, pois contribuem para a segurança do Sistema Interligado Nacional (SIN) (ONS, 2018).

Um dos principais motivos para falhas em equipamentos em termelétricas são os processos combinados de erosão e corrosão de superfícies em altas temperaturas, que sofrem o impacto de produtos oriundos da queima incompleta de carvão mineral. Esses processos são mais intensos em caldeiras e trocadores de calor, particularmente em câmaras de combustão, nas superfícies de tubulações além de outras regiões e sistemas internos.

Esse processo de ataque às superfícies metálicas, potencialmente, é capaz de reduzir a espessura dos tubos e, por consequência, aumentar a frequência de ocorrência de perfurações causando a indisponibilidade da unidade. As tentativas de diminuir os custos de manutenção destes componentes aumentaram o interesse em protegê-los.

Há um consenso mundial de que os custos relacionados a falhas causadas pela degradação de material são extremamente significativos e, segundo algumas estimativas, os mesmos chegam a representar de 2,5 a 5,0 % do produto interno bruto (PIB) em países desenvolvidos. Desse montante, considera-se que aproximadamente 40 % são perdas que poderiam ser evitadas mediante a aplicação correta de sistemas de proteção (SCHIEFLER, 2004).

Dentro deste contexto, o desenvolvimento de revestimentos obtidos por técnica de aspersão térmica poderá refletir em menores custos na produção, eficiência na proteção e menor emissão de poluentes por melhorias no rendimento das unidades produtoras de energia termelétrica. A opção pela aspersão térmica sinaliza a possibilidade de revestimentos com composição de fases e porosidade

controladas, resistência ao impacto de partículas, adesão elevada à matriz metálica, além de outros requisitos para revestimentos em trocadores de calor (COSTA et al., 2014).

O processo de aspensão térmica a arco elétrico possui alta taxa de deposição e menor custo operacional em comparação a outros processos similares, além da possibilidade de aplicação e manutenção em campo (SZYMAŃSKI et al., 2015; MONTANI, 2016).

O objetivo deste trabalho foi a caracterização de um revestimento metálico obtido por aspensão térmica a arco elétrico como processo indicado para a proteção de tubulações e outros componentes susceptíveis à erosão e corrosão em temperaturas elevadas. Foram utilizadas técnicas de preparação metalográfica, MO, MEV, EDS, medidas de microdureza Vickers, análise de defeitos internos utilizando técnicas metalográficas e processamento digital de imagens. O estudo incluiu, inicialmente, a caracterização do particulado de cinzas geradas no processo da queima de carvão mineral especificamente de uma caldeira de central termelétrica em operação localizada na região Sul do Brasil.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 O cenário da geração termelétrica brasileira

Segundo dados do banco de informações de geração elétrica da Agência Nacional de Energia Elétrica (2018), atualmente o Brasil possui em sua matriz de energia elétrica, uma capacidade instalada cerca de 168 GW (ANEEL, 2018).

O sistema de produção e transmissão de energia elétrica do Brasil é um sistema hidro-termo-eólico de grande porte e interligado, com predominância de usinas hidrelétricas. Contudo, as usinas termelétricas, em específico às que utilizam de carvão mineral como fonte combustível, representam 2,2 % da capacidade energética nacional (3,7 GW) e desempenham papel estratégico relevante, pois contribuem para a segurança do Sistema Interligado Nacional (SIN). Essas usinas são utilizadas em função das condições hidrológicas vigentes, permitindo a gestão dos estoques de água armazenada nos reservatórios das usinas hidrelétricas e asseguram o atendimento futuro (ANEEL, 2018; ONS, 2018).

Desta forma, eventuais falhas em equipamentos e paradas diversas não programadas pelo sistema de manutenção e engenharia podem comprometer a geração de energia em usinas termelétricas, resultando em perda de rendimento, parada da produção e eventualmente comprometendo todo o sistema elétrico de uma região, além de perdas econômicas, pois podem ocorrer multas para a usina.

Uma central termelétrica ou usina termelétrica, é uma instalação industrial utilizada para geração de eletricidade a partir da energia proveniente da queima de combustíveis renováveis (biocombustíveis) ou não renováveis (carvão mineral, gás natural e petróleo).

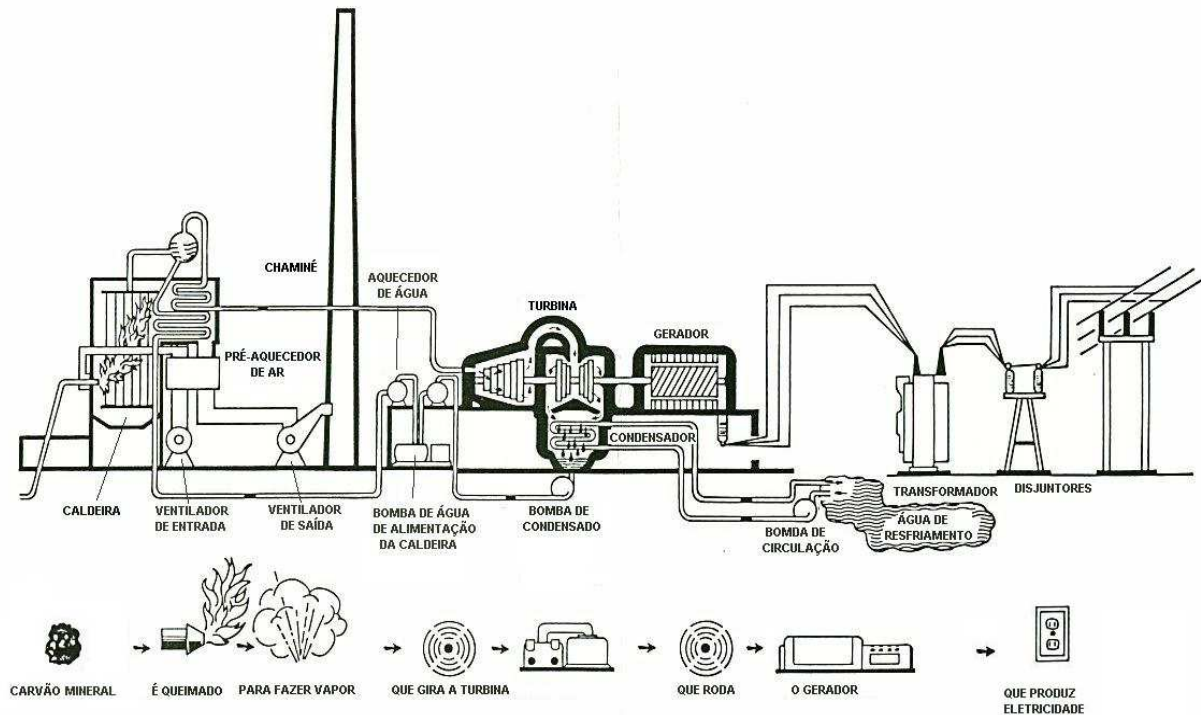
Assim como na energia hidrelétrica, em que um gerador é impulsionado pela água, transformando a energia potencial em energia elétrica, nas termelétricas a fonte de calor aquece uma caldeira com água gerando vapor d'água a alta pressão e o vapor move as pás da turbina, que por sua vez, está acoplada a um gerador.

Caldeiras a vapor são construídas de acordo com normas ou códigos vigentes de forma a melhor aproveitar a energia liberada pela combustão em relação ao tipo de combustível, por isso existem estruturas e configurações diversificadas. As unidades modernas e de grande porte são normalmente, equipadas com os

seguintes componentes: fornalha, caldeira, superaquecedor, economizador e aquecedor de ar (BORTOLUZZI, 2015).

A Figura 1 exemplifica uma configuração de usina termelétrica e processo de geração de eletricidade com principais constituintes.

Figura 1 – Configuração esquemática de uma usina termelétrica



Fonte: alterima.com.br

Quando o líquido circula pelo interior de tubos enquanto o agente calorífico circula pela parte externa estas são ditas caldeiras aquatubulares.

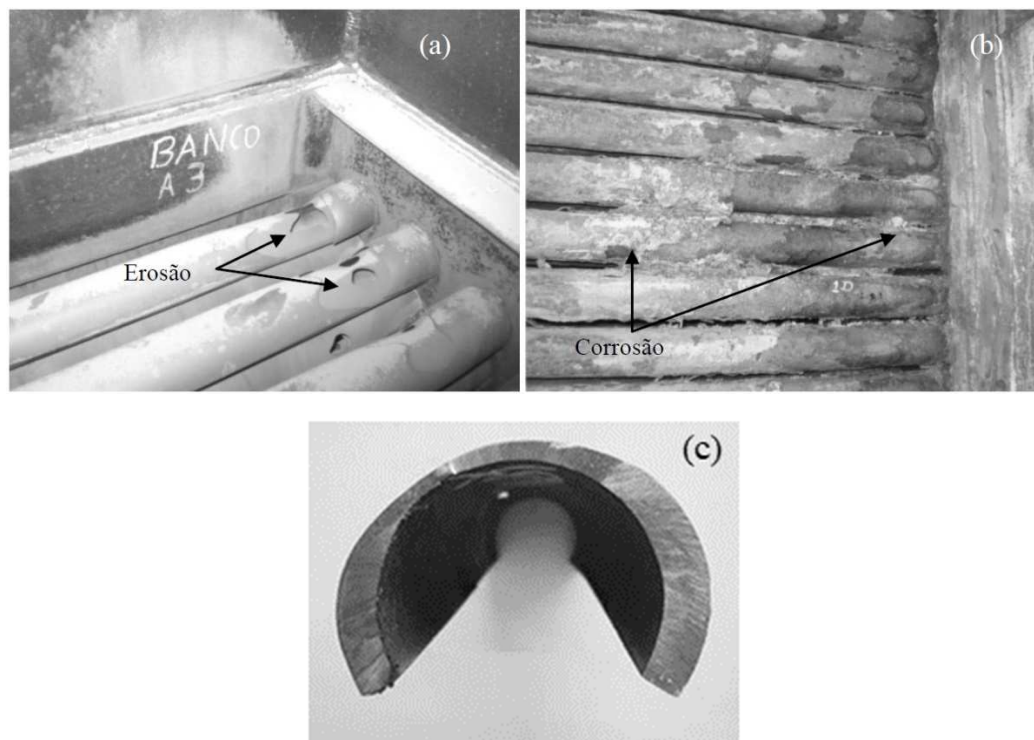
1.2 Desgaste em centrais termelétricas

Campos (2017) abordou os principais mecanismos de desgaste em caldeiras de centrais termelétricas que funcionam a carvão mineral. Um dos maiores problemas, na maioria das caldeiras em operação, com respeito à interrupção forçada da sua atividade, está associado a mecanismos de falha em tubos dos sistemas, devido à combinação dos processos de erosão e corrosão, que são motivados pelo ataque de partículas sólidas sobre a superfície dos tubos que

compõem as caldeiras. Estas partículas sólidas são geradas pela queima do carvão mineral e são um resíduo do seu processo de combustão. Este processo de desgaste ocorre em temperaturas elevadas, isto é, temperaturas no entorno de 550 °C. Assim, pode-se destacar a importância do estudo dos mecanismos envolvidos no desgaste erosivo e corrosivo, propondo soluções adequadas que minimizem ou eliminem a necessidade de paradas não programadas para reparos desses tubos (VICENZI, 2007; CAMPOS, 2017).

Tubos desse sistema normalmente apresentam dois problemas críticos: perda de espessura e perfuração por ação erosiva das cinzas, perfuração por ação corrosiva pelos compostos gerados na combustão do carvão mineral, conforme Figura 2.

Figura 2 – Problemas encontrados em trocadores de calor de usinas termelétricas a carvão.



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

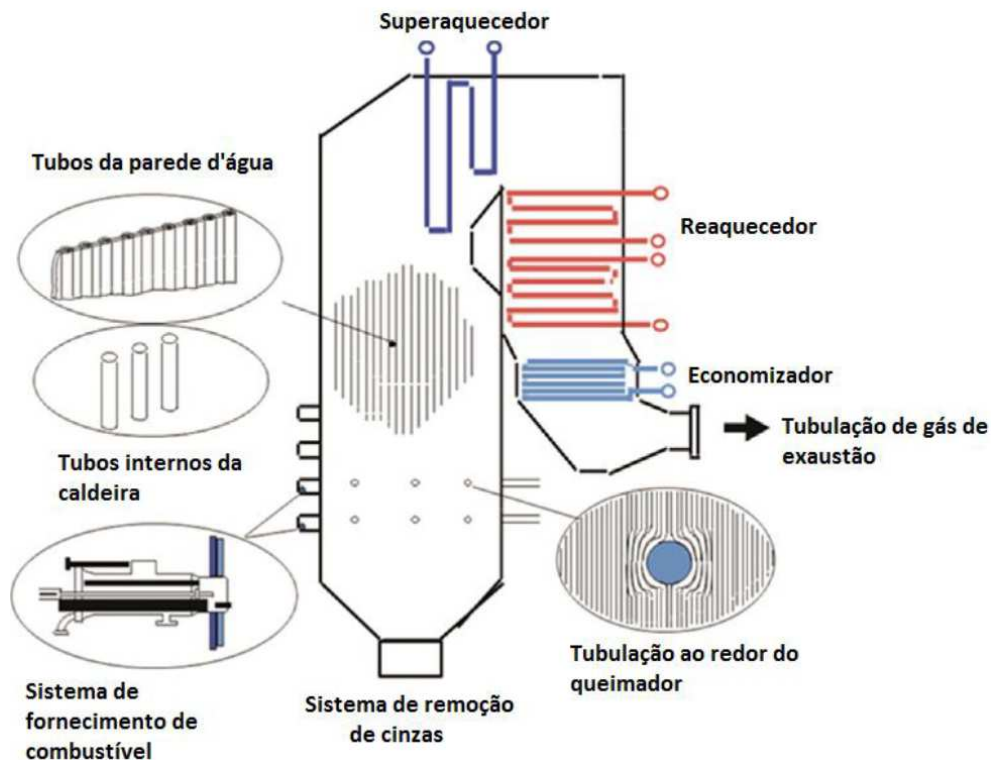
Fontes: COSTA, 2012; ARAUJO e SILVA, 2015.

Os componentes da caldeira que mais estão expostos a esse tipo de problema são: tubos da parede d'água, tubos do sistema de superaquecimento do vapor, tubos do sistema de reaquecimento do vapor da exaustão da turbina de alta

pressão, tubos do sistema de pré-aquecimento da água de alimentação, tubos que circundam os queimadores, componentes do sistema de fornecimento de combustível (queimador + carvão) e do sistema de remoção de cinzas.

A Figura 3 apresenta um diagrama esquemático dos componentes da caldeira que estão suscetíveis ao tripé erosão-corrosão-alta temperatura.

Figura 3 – Principais elementos da caldeira vulneráveis ao tripé erosão-corrosão-alta temperatura.



Fonte: CAMPOS, 2017.

1.3 Queima do carvão

As usinas termelétricas no Brasil são do tipo convencional, ou seja, utilizam o carvão mineral pulverizado, onde a combustão se dá em altas temperaturas (até 1.300 °C). O carvão é composto por uma parte orgânica e outra mineral. A parte orgânica do carvão mineral é formada basicamente de carbono e a queima pode ocorrer em duas formas, com a combustão completa e incompleta. As equações para queima do carbono são (LACERDA, 2015; XAVIER, 2016):

$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \rightarrow$ Combustão Completa. A combustão completa ocorre quando existe oxigênio suficiente para consumir todo combustível.

$2C(s) + O_2(g) \rightarrow 2CO(g) \rightarrow$ Combustão Incompleta. A combustão se dá de forma incompleta quando não houver oxigênio suficiente para consumir todo o combustível.

A parte mineral do carvão é constituída por argilas, silicatos, piritas, carbonatos, etc. Pela ação do calor, a fração mineral transforma-se nas chamadas cinzas, que são um resíduo sólido e com mineralogia modificada, tendo em vista a perda de água das argilas, a decomposição dos carbonatos e oxidação dos sulfetos presentes (XAVIER, 2016).

Assim, o emprego do carvão mineral como matéria de queima em fontes de energia térmica, além de gerar vapor, produz uma grande quantidade de resíduos sólidos durante o processo, ou seja, produtos da combustão incompleta do carvão, classificados como escórias (cinzas), estes podendo ser classificados em dois tipos: cinzas volantes (leves) e cinzas de fundo (pesadas). Somente o Brasil é responsável por gerar cerca de 3 milhões de toneladas de cinzas anuais, sendo que 80% de resíduos são cinzas leves (SUNDSTRON, 2012; SCHAEFFER et al., 2013).

Segundo Meliande (2014), as características físico-químicas do carvão mineral, bem como o tipo de cinza produzido na sua queima, dependem de sua origem geológica. Por exemplo, o carvão brasileiro apresenta elevado teor de matéria mineral em sua composição, responsável pela formação de resíduos; o que o diferencia do carvão proveniente de outras regiões. Em adição, o carvão mineral sul-brasileiro trata-se de um carvão sub-betuminoso com poder calorífico variando entre 2600 a 3200 kcal/kg, cinzas de 52,2 a 59,0 % e umidade até 17 %. Embora o Brasil disponha de uma grande reserva de carvão mineral, seu poder calorífico é baixo e possui um teor de cinzas considerado elevado em relação ao carvão mineral europeu (CAMPOS, 2017).

A cinza pode ser entendida então como um resíduo inorgânico após a queima do carvão. Esta é a parte incombustível que é determinada a partir de um peso constante, queimando-se a massa de carvão até cerca de 800 °C, em condições normalizadas. A produção de cinzas na caldeira, em geral, depende da produção de energia elétrica, do consumo específico da unidade geradora de vapor e do teor de

cinza do carvão. As mudanças químicas mais importantes que ocorrem durante a queima são: perda de água, perda de dióxido de carbono e perdas de gases sulfurosos (YALLICO, 2011).

1.4 Cinzas leves

As cinzas leves identificadas como cinzas volantes ou *fly ash* é uma mistura heterogênea com propriedades pozolânicas, cujas características físicas e químicas variam com a composição química do carvão, a temperatura da combustão e o método de extração da caldeira. Quanto às características físicas, elas possuem uma granulometria de tamanho silte¹ ou areia fina, são materiais isentos de plasticidade e coesão, e a densidade dos grãos tende a variar entre 2,05 e 2,2 g/cm³ (MELIANDE, 2014).

Em geral, a análise mineralógica de cinzas leves mostra que entre 70 a 90 % das partículas são esferas vítreas, constituídas de cristais de sílica (SiO₂), mulita (3Al₂O₃.2SiO₂), hematita (Fe₂O₃) e magnetita (Fe₃O₄) e uma pequena fração de carbono não queimado (cerca de 1 a 2 %), podendo ainda conter gipsita (CaSO₄.2H₂O) e anidrita (CaSO₄) (LACERDA, 2015).

Segundo Lopes (2011), as propriedades físico-químicas das cinzas de carvão mineral geradas em usinas termelétricas são influenciadas por diversos fatores, tais como: composição do carvão, grau de beneficiamento e moagem do carvão, tipo, projeto e operação da caldeira, sistema de extração e manuseio das cinzas. E ainda devido a estes fatores, as cinzas podem variar sua composição e propriedades físico-químicas, não só de usina para usina, mas de uma caldeira para outra em uma mesma usina e até mesmo em uma determinada caldeira em tempos diferentes.

No campo mineralógico, é usual o emprego da escala Mohs para classificar minerais por suas características físicas (TAYLOR, 1949). DAVIS (2004) lista a dureza de alguns minerais e outros constituintes em escala Knoop e Vickers, com a informação para o valor do quartzo variando entre 900 – 1280 HV. Desale, Gandhi e

¹ De acordo com a norma ABNT NBR 6502-95, Silte é definido como solo que apresenta baixa ou nenhuma plasticidade, e que exibe baixa resistência quando seco o ar. É formado por partículas com diâmetros compreendidos entre 0,002 mm e 0,06 mm.

Jain (2006), utilizaram valores da literatura para referenciar propriedades físicas de materiais erodentes em ensaios de desgaste. Foram estudadas partículas de quartzo, alumina e carbeto de silício (SiC). Schaeffer (2013) produziu uma sinterização de cinzas oriundas da queima de carvão mineral com alumínio e parafina e realizou medidas de dureza no material sinterizado, encontrando valor médio de (782 ± 56) HV0,2.

É importante realçar que não foram encontrados na literatura valores para a dureza das partículas individuais que compõem as cinzas de carvão mineral.

1.5 Desgaste erosivo por partículas sólidas

De uma forma geral, o desgaste erosivo sobre uma superfície se caracteriza por danos causados devido ao impacto sucessivo de partículas sólidas e duras, arrastadas por um fluxo de gás ou líquido ou da ação de um escoamento turbulento, ocasionando a perda de material num determinado equipamento ou componente (RICHMAN e CHERUVU, 2007; KEJELIN e COMELI, 2013). As variáveis que afetam a severidade da erosão são:

1. Variáveis relativas ao impacto (operacionais): velocidade da partícula, ângulo de impacto, temperatura, número de partículas por unidade de área por unidade de tempo, corrosividade do meio;
2. Variáveis relativas à partícula erosiva: tipo de material, tamanho, forma, densidade, dureza;
3. Variáveis relativas ao material (superfície): tipo de material, morfologia, nível de tensões, dureza, densidade, rugosidade.

Conforme em Richman e Cheruvu (2007), dos vários tipos de erosão observados em caldeiras de centrais termelétricas (erosão por fuligem e erosão das partículas oriundas do carvão), a erosão por impacto das partículas de cinzas é de longe a mais severa. Tal erosão pode ocorrer nos tubos da parede d'água, pré-aquecedores e economizadores. Um fator chave na propensão ao dano por cinzas leves é o conteúdo de quartzo que o carvão apresenta. Algumas partículas de quartzo que passam através da chama no forno são relativamente inalteradas ou

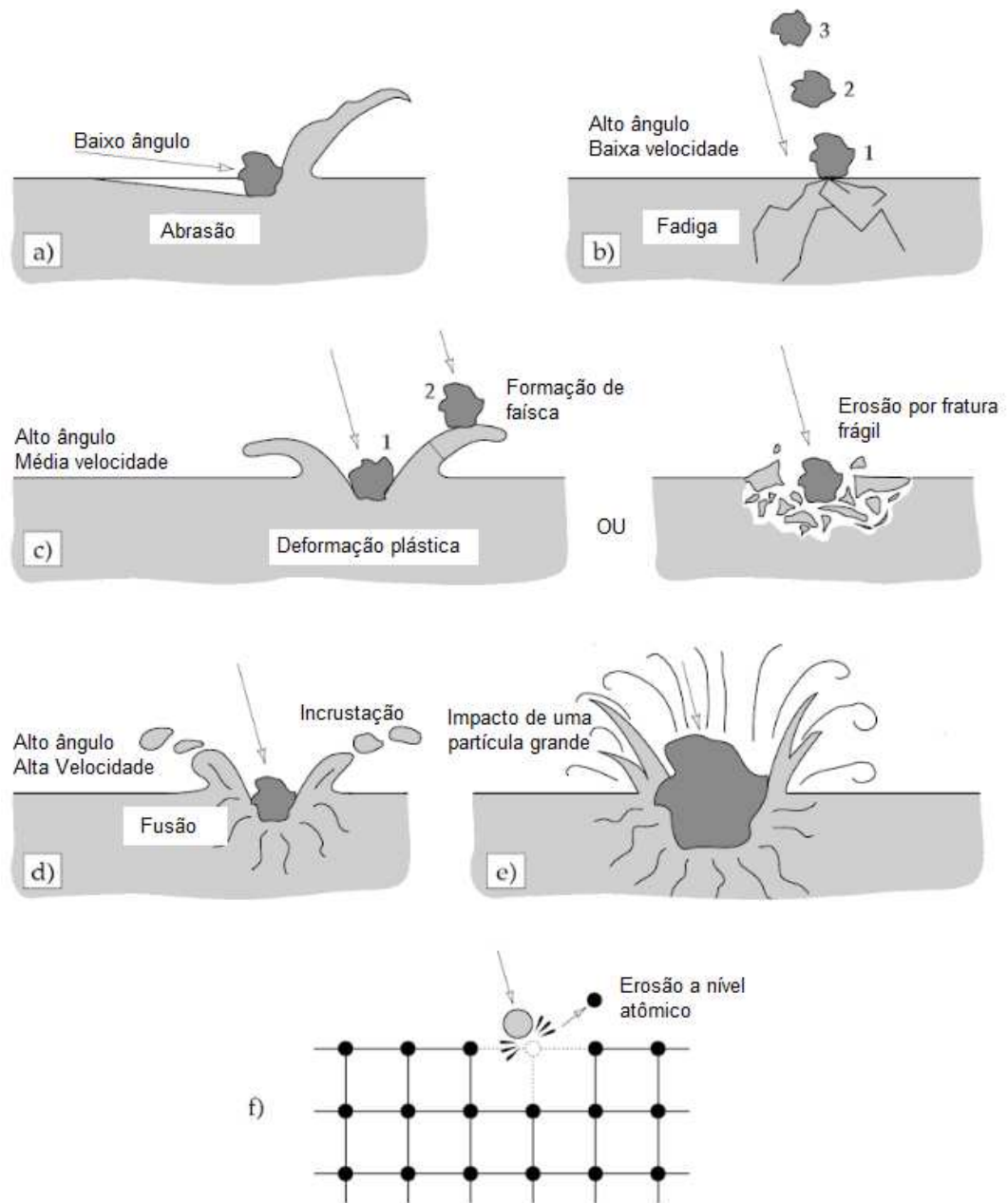
apenas as superfícies são vitrificadas, ambas as formas são altamente abrasivas, com dureza na faixa de 1000-1200 HV.

O mecanismo de desgaste por erosão das cinzas é direto: o material do tubo é removido diretamente, como em qualquer processo clássico de erosão por partículas sólidas que são movidas através do fluxo de gases de combustão e que permite o seu acesso à superfície do material do equipamento ou ao metal de base (CARVALHO, 2007).

Segundo Vicenzi (2007), a ordem de grandeza do desgaste erosivo é função também de algumas características do abrasivo empregado. Desta forma, partículas de alta dureza e formas angulares, promovem um elevado desgaste erosivo.

Os mecanismos de desgaste erosivo em relação ao ângulo de impacto, velocidade e tamanho de partículas em materiais dúcteis e frágeis são ilustrados na Figura 4 (STACHOWIAK e BATCHELOR, 2014).

Figura 4 – Possíveis mecanismos de erosão.



Legenda: a) erosão em pequenos ângulos de impacto, b) fadiga na superfície durante baixa velocidade, alto ângulo de impacto, c) fratura frágil ou alta deformação plástica durante velocidades médias, grande ângulo de impacto. d) Fusão da superfície durante altas velocidades de impacto, e) erosão macroscópica com efeitos secundários, f) degradação do retículo cristalino devido a impacto de átomos.

Fonte: Adaptado de STACHOWIAK e BATCHELOR, 2014.

1.6 Proteção de trocadores de calor em caldeiras a carvão

A erosão em temperatura elevada, muitas vezes associada à corrosão, é um problema comum em caldeiras de combustível fóssil. O desgaste por erosão em caldeiras é uma das principais causas do tempo de inatividade das Unidades. Vários tipos de revestimentos baseados em Ni-Cr e Fe-Cr são comumente utilizados para a proteção contra erosão dos tubos da caldeira. Elementos como o boro, ou compostos como carbonetos e etc., são normalmente adicionados aos sistemas de revestimento de Ni-Cr e Fe-Cr para proporcionar resistência à erosão. Os revestimentos resistentes à erosão são predominantemente aplicados por técnicas de aspersão por arco ou chama de alta velocidade (HVOF). Quantidades significativas de Cr, proporcionam resistência à corrosão. As fases de maior dureza, tais como boretos, carbonetos (CrC, TiC) e óxidos (Al_2O_3) no revestimento, proporcionam resistência à erosão (RICHMAN e CHERUVU, 2007).

Conforme Costa (2012), nos últimos anos revestimentos depositados pela técnica de aspersão térmica têm sido amplamente aplicados, com o objetivo de atuar na proteção contra os mecanismos de desgaste erosivo e corrosivo de tubos de trocadores de calor de usinas termelétricas a carvão. Fatores como porosidade e oxidação da camada aspergida são determinantes no desempenho do revestimento. O processo de aspersão térmica possui alta taxa de deposição e menor custo operacional em comparação a outros processos similares.

Szymański et al. (2015) apresentaram questões relacionadas aos materiais e ao processo de fabricação de revestimentos protetores de elementos de caldeiras a carvão de centrais elétricas na Polônia.

Segundo Szymański et al. (2015), os revestimentos protetores aplicados para proteção contra corrosão e desgaste por partículas em altas temperaturas devem se caracterizar por uma microestrutura densa, de alta dureza e boa resistência à erosão e corrosão. Tais propriedades podem ser encontradas em revestimentos produzidos por meio de diversos métodos de aplicação, bem como em revestimentos fundidos. Os processos avaliados para aplicação dos revestimentos foram os processos de aspersão (HVOF) como o processo de aspersão a arco elétrico. Foram estudadas a seleção de materiais e tecnologias da produção do revestimento, bem como características microestruturais de baixa porosidade, alta dureza e boa resistência à

corrosão e erosão e possibilidade de aplicação e manutenção em campo. Considerando o processo de aspersão térmica, sua maior vantagem é a possibilidade de produzir um revestimento eficaz em grandes superfícies e em campo, o que reflete em custos relativamente baixos de produção com o revestimento. A produção de tais revestimentos é um processo complexo, no entanto, em alguns casos, é tecnicamente e economicamente justificado.

Os requisitos que os materiais de revestimento em trocadores de calor para durabilidade a longo prazo incluem (RICHMAN e CHERUVU, 2007):

- a) O coeficiente de expansão térmica do revestimento deve coincidir com o do material do tubo do substrato.
- b) A condutividade térmica do material de revestimento deve ser comparável à do material de substrato.
- c) O revestimento deve possuir resistência à corrosão e / ou à erosão.
- d) O revestimento deve ser denso e a porosidade no revestimento deve ser tão baixa quanto possível.
- e) O teor de óxidos no revestimento deve ser o mais baixo possível (<5%). Os poros interconectados aceleram a taxa de corrosão.
- f) A contaminação da interface revestimento / substrato deve ser tão baixa quanto possível (<5%).
- g) A superfície das peças a revestir deve estar livre de graxa, óleo e redes de óxidos.
- h) O revestimento deve exibir boa força de ligação, (>70 MPa) e aderir ao substrato sem desprendimento.

Deve-se observar que a capacidade do revestimento em proteger o material de base (substrato) contra o mecanismo de desgaste não depende apenas da composição e microestrutura do revestimento, mas também de suas propriedades físicas e mecânicas, que relaciona uma dependência da escolha do material inicial o tipo de processamento e fonte de energia empregado, além da preparação superficial prévia da área a ser protegida.

1.7 Aspersão térmica

Aspersão térmica ou metalização, como também é conhecido no meio industrial, é uma técnica bastante versátil que engloba uma gama variada de processos de revestimentos, os quais promovem a deposição particulada de materiais metálicos ou não-metálicos sobre superfícies a serem revestidas (substratos) previamente preparadas, formando um depósito aspergido (MAGNANI, 2008).

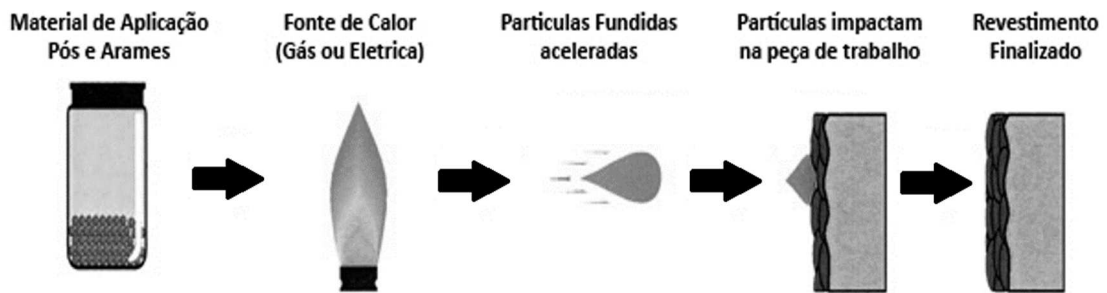
Este é um termo genérico para uma técnica de deposição de materiais com a finalidade de proteção superficial de um elemento de máquina da ação agressiva de mecanismos de desgaste, formando na superfície desse elemento uma camada de revestimento (COSTA, 2012).

A aspersão térmica está em uma família de técnicas de deposição em superfícies, que em comparação com outros processos (como técnicas de soldagem), são caracterizadas pela flexibilidade na escolha do material de revestimento, baixa entrada térmica do substrato e praticamente nenhuma dissolução do substrato (CHATHA e SIDHU, 2012).

Durante a operação, o material sofre um aquecimento rápido e contínuo no interior de uma pistola, ao mesmo tempo em que incide sobre ele um fluxo de gás de alta pressão (geralmente ar comprimido) que projeta e acelera partículas atomizadas no estado fundido, semifundido ou sólido, de encontro ao substrato a ser revestido. Ao se chocarem com a superfície, essas partículas se tornam aplainadas como finas plaquetas lenticulares ou “panquecas”, assim chamadas pela sua geometria, que se conformam e aderem à superfície do substrato, bem como umas às outras. A microestrutura do depósito aspergido resulta então da solidificação e/ou sinterização dessas partículas que ao resfriarem, desenvolvem uma estrutura lamelar típica (SCHIEFLER, 2004).

A Figura 5 ilustra de modo geral o processo de aspersão térmica e a Figura 6 um revestimento depositado por aspersão térmica. Historicamente, a técnica de aspersão teve sua origem no início do século XX com procedimentos de aspersão por chama, seguida do pedido de patente pelos engenheiros suíços Schoop e Guenther, em 1917. Este é geralmente aceito como o marco de nascimento dessa tecnologia (PAWLOWSKI, 2008).

Figura 5 – Representação esquemática do processo de deposição de um revestimento pela técnica de aspersão térmica.



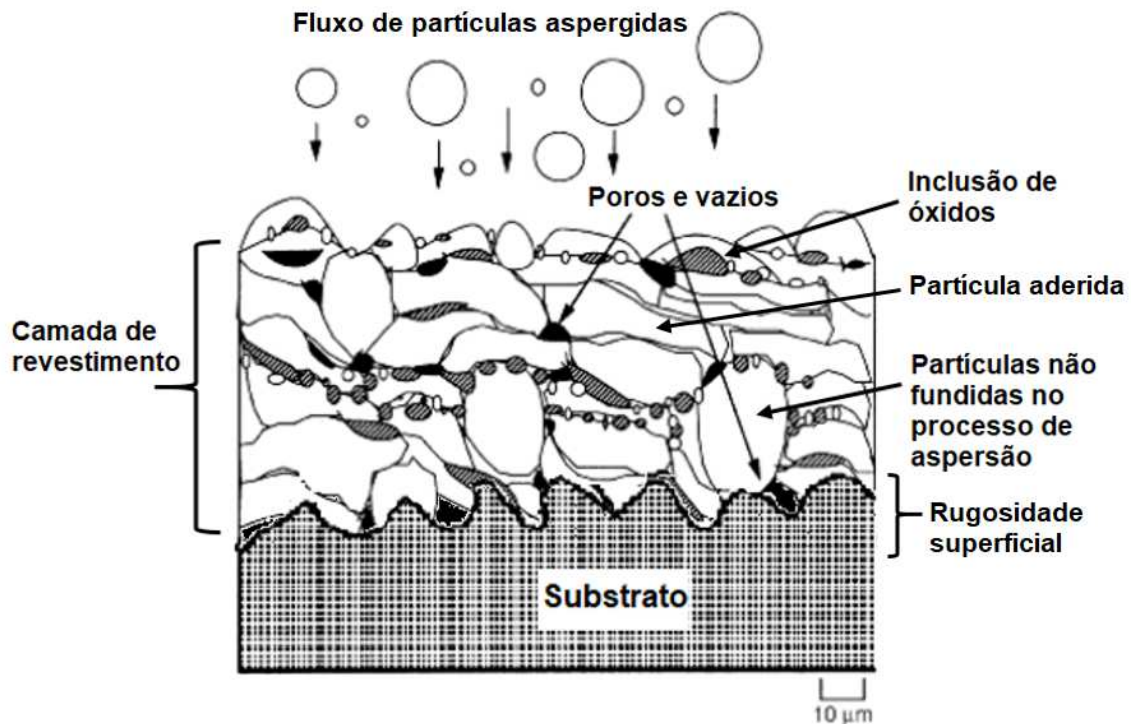
Fonte: Adaptado de ITSA, 2017.

Schoop (1917) percebeu que materiais na forma de pó (posteriormente também na forma de arame), quando aquecidos e impulsionados com jatos de ar, eram adequados para revestir superfícies. A partir de então, o equipamento original foi sofrendo seguidos avanços tecnológicos, dando origem às pistolas de aspersão a chama hoje disponíveis (PAWLOWSKI, 2008).

A representação da Figura 6 exemplifica as partículas atomizadas que ao chocarem com o substrato, tornam-se planas e formam finas plaquetas lenticulares, que se conformam e aderem às irregularidades da superfície e umas às outras. As características da técnica impõem às camadas depositadas uma série de heterogeneidades como poros, inclusões de óxidos, trincas e falta de aderência, defeitos estes típicos do processo. Entre a interface revestimento / substrato podem apresentar algumas partículas de grãos de óxido de alumínio, como resquício da preparação inicial do substrato (COSTA, 2012).

O esquema também mostra uma série de heterogeneidades características deste tipo de revestimento.

Figura 6 – Representação da seção transversal de um revestimento aspergido.



Fonte: Adaptado de CRAWMER, 2004.

Uma grande vantagem da aspersão térmica está na ampla variedade de materiais que podem ser usados para produzir revestimentos. Virtualmente, qualquer material que funde sem decomposição pode ser utilizado. Uma segunda vantagem importante é a capacidade de aplicar revestimentos, com baixo aporte de calor no substrato, com isso as propriedades mecânicas da peça ou substrato não são alteradas significativamente. E uma terceira vantagem é a capacidade, na maioria dos casos, de remoção do recobrimento (revestimento) desgastado ou danificado sem alterar as propriedades mecânicas, químicas e dimensionais do substrato (DAVIS, 2004).

Os revestimentos aspergidos termicamente são compostos de partículas individuais que são entrelaçadas, mecanicamente e metalurgicamente, formando um revestimento sólido. Em geral, a ligação metalúrgica é limitada entre o revestimento e o substrato, quando metálicos. A aderência do revestimento se dá por um mecanismo de ancoragem mecânica. As forças de ligação típicas podem variar de 7 até > 90 MPa (este último para o processo HVOF) e é uma função do processo específico, material, e dos parâmetros de pulverização (ANTUNES, 2013).

A estrutura e a química do depósito aspergido são diferentes do material no seu estado original. Essas diferenças são devidas à natureza do revestimento, à reação com gases durante o processo e à atmosfera em contato com o material enquanto líquido (BRITO, 2010).

1.8 Processos de aspersão térmica

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

O modo com que este processo é feito determina a densidade e a resistência do revestimento. Por um lado, fornece a energia mecânica superficial para que as partículas se deformem e preencham as irregularidades da superfície, por outro lado, a colisão inelástica gera mais calor, o que favorece a adesão entre as novas partículas e a massa já depositada (MAGNANI, 2008).

Os processos de aspersão térmica comumente utilizam uma nomenclatura baseada na abreviação do processo em inglês, em substituição às denominações completas dos processos:

- **AS** ou **ASP** = *Arc Spraying Process* (aspersão a arco elétrico e arame);
- **CS** = *Cold Spraying* (aspersão a frio com material em pó);
- **D-gun** = *Detonation-Gun spraying* (aspersão por detonação com material em forma de pó);
- **FS** = *Flame Spraying* (aspersão a chama oxiacetilênica com material de adição em forma de pó ou arame);
- **HVCW** = *High Velocity Combustion Wire flame spraying* (aspersão a chama de alta velocidade com material de adição na forma de arame);
- **HVOF** = *High Velocity Oxy-Fuel flame spraying* (aspersão a chama de alta velocidade com material de adição na forma de pó);
- **LS** = *Laser Spraying* (aspersão a laser, emissão de fótons e material em pó);
- **PS** = *Plasma Spraying* ou (PTA) *Plasma Transferred Arc* (aspersão a plasma, descarga elétrica e material em forma de pó).

As variações básicas nos processos de aspersão térmica são referentes ao material a ser aplicado, ao método de aquecimento e ao método de aceleração das partículas na direção do substrato (MONTANI, 2016).

Todos os processos de aspersão térmica utilizam um gás como gerador de uma componente cinética de transporte e proteção. Na maioria dos casos, este gás é quente e serve também como gerador de calor. O balanço entre energia calorífica e cinética pode variar em grandes proporções, o que conduz a revestimentos de diferentes propriedades, dependendo da técnica utilizada (MAGNANI, 2008).

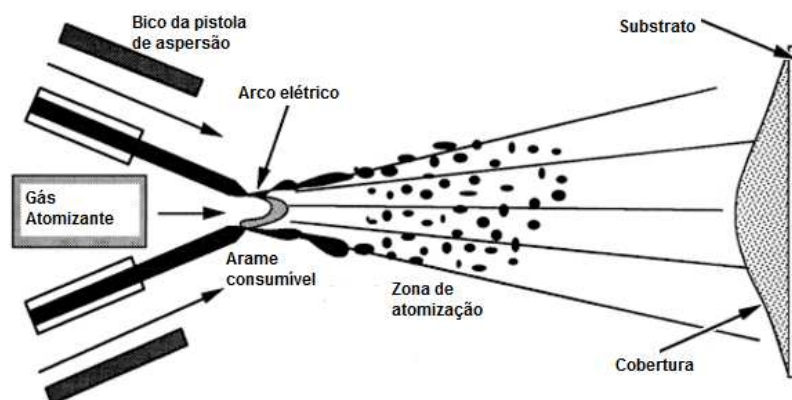
1.9 Aspersão térmica por arco elétrico

O processo de aspersão térmica a arco elétrico ou em inglês “*arc spraying*” utiliza o arco elétrico como fonte de calor, que é uma descarga elétrica produzida por uma diferença de potencial em um meio gasoso parcialmente ionizado (BRITO, 2010).

Dois arames eletricamente condutores (um positivo e outro negativo) são continuamente postos como eletrodos consumíveis e em contato a um ângulo pré-determinado, são ligados a uma fonte de corrente contínua de alta energia. Esses arames são alimentados para uma tocha ou pistola de atomização, onde na ponta dessa tocha é estabelecido um arco elétrico entre os arames (eletrodos) iniciando o derretimento instantâneo dos materiais e que são propelidos por um gás atomizante em alta pressão (COSTA, 2012).

A Figura 7 ilustra o processo de aspersão térmica por arco elétrico.

Figura 7 – Esquema de aspersão térmica por arco elétrico.



Fonte: adaptado de DAVIS, 2004.

Esta técnica difere de outras técnicas de aspersão térmica nas quais não há fonte externa de calor, tais como chama de gás ou plasma induzido. No processo, a temperatura do arco pode se aproximar de 4000 °C e a velocidade das partículas de 50 a 150 m/s (SCHIEFLER, 2004). O arco funde as pontas dos arames e o metal fundido é atomizado por um fluxo contínuo de ar em alta velocidade ou de um gás não oxidante (nitrogênio, hélio ou argônio), este último, com a finalidade de reduzir a oxidação dos revestimentos. A taxa de alimentação controlada do arame garante uma fusão uniforme (ANTUNES, 2013).

A temperatura do arco é consideravelmente maior que o ponto de fusão do material aspergido, de modo que algum superaquecimento e volatilização podem ocorrer. A alta temperatura das partículas pode produzir zonas de interação metalúrgica (reação química), zonas de difusão ou ambas, após o impacto com o substrato (BRITO, 2010).

Em relação a outros processos de aspersão térmica, o método por arco elétrico destaca-se por apresentar maior taxa de deposição, ser de fácil operação, manual ou mesmo automatizada, custo para confecção dos arames consumíveis para a deposição relativamente baixo e níveis de aderência melhores que no processo que utiliza chama oxiacetilênica. Outros benefícios são a sua capacidade de altas taxas de pulverização de materiais, substratos relativamente frios, e os custos de consumo inferior ao de outros processos (VÁZ, 2013).

A desvantagem do processo a arco é que os revestimentos têm tipicamente altos níveis de porosidade, óxidos e partículas não fundidas quando comparados com processos de recobrimento de superfície tal como o HVOF por exemplo, porém com elevado custo de operação. Os revestimentos apresentam rugosidade mais elevada do que em outros processos, mas que podem ser menores através de um maior controle de parâmetros, e pode ocorrer oxidação de partículas quando transferidas pelo ar comprimido. Quando isso ocorrer em níveis indesejáveis, é aconselhável o uso de gás inerte para transportar as partículas (ANTUNES, 2013).

1.10 Seleção de consumíveis

Segundo Brito (2010), os materiais aspergidos termicamente podem ser fornecidos na forma de vareta, arame, cordão (tubo de polímero contínuo) ou pó.

Metais, óxidos, compostos intermetálicos, cermets (compósito formado por cerâmica e metal), plásticos orgânicos e alguns vidros podem ser depositados por uma ou mais variações de processos. Já os substratos sobre os quais os revestimentos aspergidos podem ser aplicados incluem metais, óxidos, cerâmicos, vidros, a maioria dos plásticos e madeira, sendo que algumas técnicas especiais podem ser necessárias. Contudo, não são todos os materiais que podem ser aplicados e dependem também das propriedades do substrato.

Devido à grande variedade de materiais disponíveis para deposição, uma ampla diversidade de aplicações e restrições ao processo podem ser empregados. Alguns exemplos são a aplicação de revestimentos por aspersão térmica aplicada a resistência ao desgaste (abrasão, cavitação, erosão e etc.), isolamento térmico, com uso de óxidos de alumínio com baixa condutividade térmica, resistência à corrosão, usando alumínio, zinco ou ligas de níquel-cobalto, aplicações para restauração dimensional, dentre outros (MENEZES, 2007).

1.11 Propriedades de revestimentos aspergidos

As características e propriedades dos revestimentos estão diretamente ligadas, às energias térmicas e cinéticas envolvidas no processo. Busca-se com a escolha adequada de parâmetros de aspersão, uma boa aderência ao substrato, juntamente com propriedades inerentes à área de aplicação do revestimento, como: elevada dureza e resistência ao desgaste, isolamento térmico/elétrico ou boa condutibilidade, resistência à corrosão e baixa oxidação, entre outras (COSTA, 2012).

As inclusões de óxidos aumentam a dureza do revestimento e isto pode torná-los frágeis, pois óxidos fraturam facilmente. Caso o teor de óxidos seja elevado, pode haver uma dificuldade de coesão entre as camadas depositadas, provocando uma diminuição da força coesiva do revestimento. Desta forma, inclusões de porcentagem elevadas de óxidos são normalmente consideradas prejudiciais às propriedades dos revestimentos, pois diminuem a adesão/coesão e aumentam a porosidade do mesmo. Por outro lado, em algumas aplicações, inclusões de óxidos são desejadas, pois podem aumentar a resistência aos mecanismos de desgaste e corrosão (REGIS Jr, 2011).

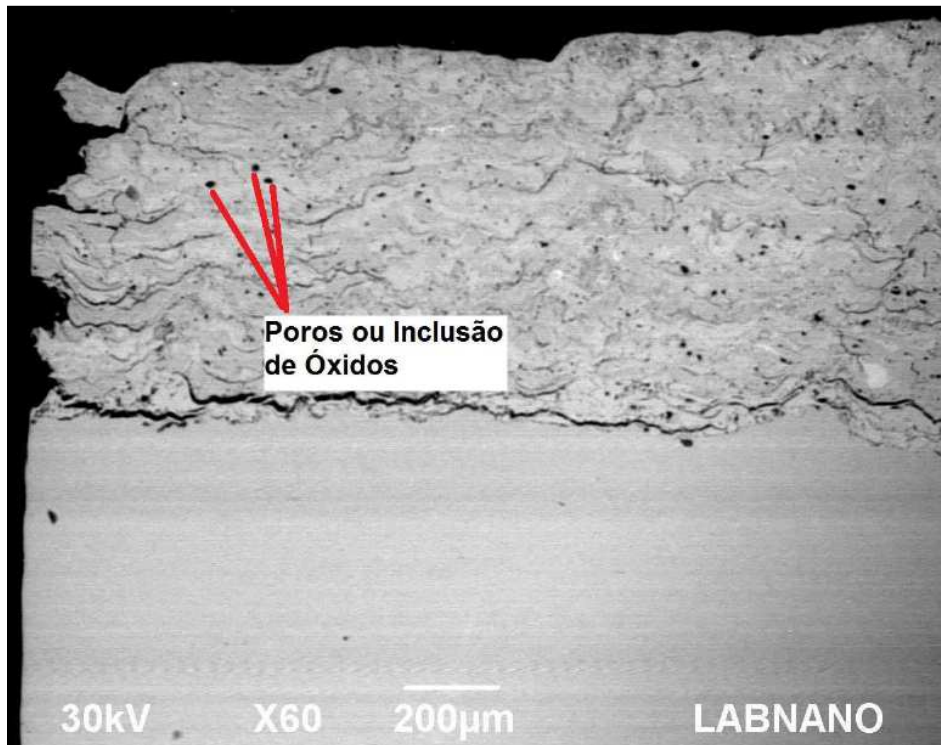
Em geral, os metais aspergidos são mais duros que os metais que os originaram. Isto ocorre devido, principalmente, às inclusões de óxidos formadas durante o processo de aspersão quando oxigênio é utilizado como gás atomizante. Redes de óxidos dispersas no revestimento irão torná-lo menos dúcteis. Desta forma, pode-se afirmar que as propriedades físicas e o comportamento mecânico de um depósito aspergido dependem da aderência entre as lamelas e o substrato, da resistência coesiva entre as lamelas, do tamanho e morfologia dos poros, da presença de trincas e da microestrutura das lamelas (MENEZES, 2007).

1.12 Fatores deletérios do processo

Os processos de aspersão comumente empregados na produção industrial fornecem revestimentos que geralmente contêm muitas discontinuidades na microestrutura (poros, óxidos e trincas), cuja quantidade e distribuição podem restringir consideravelmente a vida útil e o desempenho em serviço (SCHIEFLER, 2004). A presença de porosidades, trincas e fissuras no revestimento, são consideradas falhas que podem gerar uma permeabilidade nociva na camada protetora do substrato, causando efeitos deletérios nos materiais revestidos, como perda de aderência entre o substrato e o revestimento, queda na resistência à corrosão e diminuição na condutibilidade térmica do revestimento (BRITO, 2010).

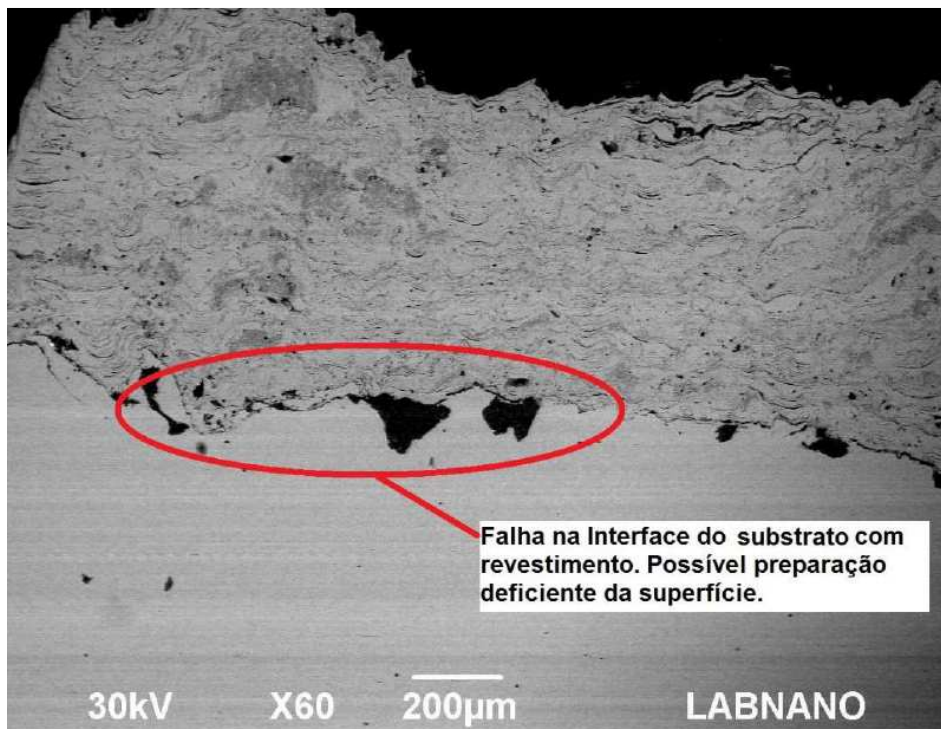
Montani (2016) apresentou um aspecto micrográfico obtido por microscopia eletrônica de varredura (MEV) exemplificando a seção transversal de um revestimento metálico obtido por aspersão térmica, sendo identificadas lamelas em camadas regulares empilhadas, a presença de redes de óxidos, poros e segundas fases formadas (Figura 8). Também foram observadas regiões com falhas entre o substrato e o revestimento, podendo ter sido formadas por uma preparação inadequada da superfície do substrato (Figura 9).

Figura 8 – Revestimento aspergido por processo de arco elétrico, MEV, modo elétrons retroespalhados.



Fonte: MONTANI, 2016.

Figura 9 – Revestimento aspergido por processo de arco elétrico, MEV, modo elétrons retroespalhados. Detalhe para falha entre o substrato e revestimento.



Fonte: MONTANI, 2016.

Esses defeitos locais formam caminhos diretos entre o ambiente corrosivo e o substrato. Se o revestimento é anódico em relação ao substrato, a porosidade não é um parâmetro crítico, pois o efeito catódico do substrato é ativado. Se o revestimento for catódico em relação ao substrato, os defeitos levam a um ataque galvânico rápido e localizado, ocorrendo corrosão por pites do substrato (MONTANI, 2016).

Normalmente, a pressão de atomização de ar baixa resulta em revestimentos mais ásperos, enquanto a alta pressão produz textura de superfície mais lisa e lamelas mais finas. Os óxidos formados durante o processo podem ser reduzidos aumentando-se as taxas de alimentação e substituindo-se ar comprimido por gases inertes (ANTUNES, 2013).

Conforme dito anteriormente, os materiais aspergidos pelo processo de arco elétrico são revestimentos metálicos que se caracterizam numa estrutura com algum percentual de porosidade e é sugerido que a porosidade seja tão baixa quanto possível devido ao funcionamento de caminhos preferenciais para atuação de uma atmosfera corrosiva agressiva (SZYMAŃSKI et al., 2015).

O uso de revestimentos porosos pode ser utilizado em componentes que tenham movimentos relativos, como mancais e eixos, por exemplo, podem ser impregnados com lubrificantes servindo para aumentar a vida útil dessas peças (VÁZ, 2013).

Conforme Costa (2012), a superfície texturizada aliada à presença de poros superficiais pode resultar em incrustações de resíduos presentes no fluido contatante ou resultante de processo de combustão na superfície do revestimento, causando ganho inicial de massa de partículas frágeis e auxiliando no processo de erosão.

Segundo Menezes (2007), a estrutura lamelar do revestimento e presença de partículas resolidificadas podem ser melhoradas pelo uso de arames de menores diâmetros e taxas de alimentação menores, pelo uso de gases de atomização inertes para reduzir a oxidação, pela redução da distância de aspersão para minimizar a oxidação e pela redução da tensão do arco para minimizar o superaquecimento das gotículas atomizadas.

Em todos os processos de aspersão térmica, a taxa de alimentação afeta a estrutura e a eficiência de deposição do revestimento. Se o material não é aquecido

adequadamente a eficiência de deposição cai e o revestimento conterà partículas não fundidas retidas. Se a taxa de alimentação for muito baixa, parte do consumível pode se volatilizar, resultando em deterioração do revestimento e elevação de custos (MARQUES, 2003).

A qualidade dos revestimentos depende, fundamentalmente, do tratamento prévio da superfície do substrato e das condições de operação da aspersão térmica. A aderência do revestimento, que se dá por um mecanismo de ancoragem mecânica, que necessita de uma superfície isenta de contaminantes, aliada a um grau de rugosidade superficial. Normalmente utiliza-se o jateamento abrasivo. Este é um método que remove camadas frágeis de contaminantes e altera a natureza química da superfície ao utilizar um fluxo de material abrasivo em alta velocidade, normalmente ar ou água, sobre a superfície. O tipo e tamanho do abrasivo influenciam no resultado final, sendo necessário analisar alguns parâmetros para determinar qual abrasivo é recomendado (ANTUNES, 2013).

Segundo Antunes (2013), a aderência é um requisito essencial para o bom desempenho do revestimento, pois de nada adianta ter uma camada com espessura ideal e livre de poros se a mesma não tem aderência suficiente. Ela é medida, em geral, como a força necessária para separar o revestimento do substrato, sendo o preparo adequado da superfície do substrato o fator determinante para obtenção de bons resultados.

1.13 Porosidade e defeitos em revestimentos

Os revestimentos obtidos por aspersão térmica são tipicamente formados pela superposição de gotículas que se achatam e solidificam, resultando em uma estrutura conhecida como lamelar ou lenticular, que em sua formação apresentam um alto grau de porosidade. Esta porosidade consiste tanto em cavidades isoladas, como em cavidades interconectadas capazes de permitir que líquidos, gases ou até partículas de dureza elevada penetrem até o substrato, tal fato constitui um grave problema, pois a penetração de espécies agressivas irá acelerar o processo de degradação do revestimento (MENEZES, 2007).

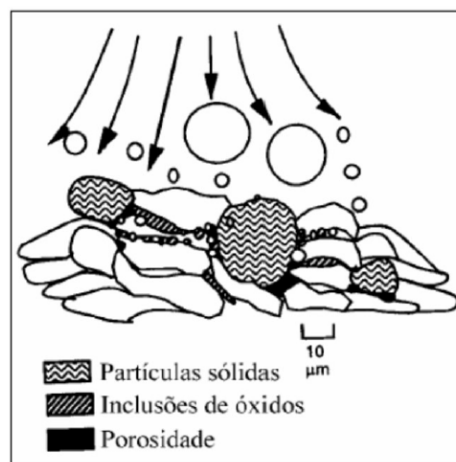
Um efeito direto da porosidade é a diferenciação nas propriedades entre o material como aspergido em relação a sua forma maciça, afetando a condutividade

térmica e elétrica, assim como as propriedades mecânicas, pela menor área sólida de seção transversal do revestimento, o que afeta também a adesão e coesão (NOVICKI, 2008).

A porosidade que expõe o substrato é conhecida como permeabilidade e será função do método utilizado e das condições de operação. Geralmente, depósitos obtidos com pós metálicos são mais porosos, dado o grande número de partículas sólidas incorporadas, isto ocorre, quando algumas partículas metálicas não sofrem fusão na pistola ou sofrem solidificação durante o trajeto do bico da pistola até o substrato previamente preparado (BRITO, 2010).

Dependendo da temperatura das partículas atomizadas, as gotículas que irão de encontro ao substrato / revestimento podem se encontrar tanto no estado fundido quanto no estado sólido. As partículas no estado líquido possuem maior facilidade de escoamento, fechando a maior parte dos vazios. Por outro lado, as partículas sólidas irão aderir superficialmente na rugosidade do depósito dificultando o contato entre as partículas posteriores, gerando lacunas / porosidades no revestimento (MONTANI, 2016). A Figura 10 ilustra a formação de depósitos das partículas e formação de porosidade e inclusões de óxidos.

Figura 10 – Formação de depósitos e defeitos gerados no processo de aspersão

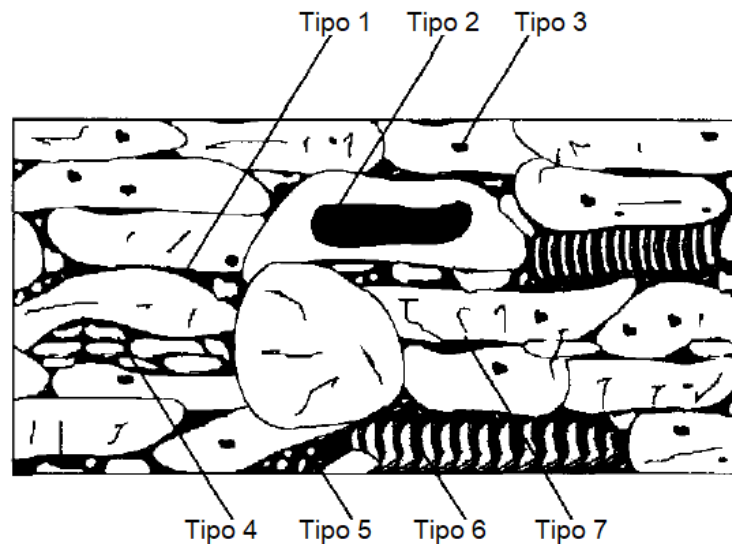


Fonte: MONTANI, 2016.

A importância pela qual se determina a quantidade de poros nas camadas produzidas por aspersão térmica é um indicador da aceleração do processo de degradação do revestimento. Vreijling (1998) classificou as porosidades típicas

apresentadas por processos convencionais em revestimentos aspergidos em sete tipos, de acordo com o mecanismo de formação (Figura 11):

Figura 11 – Tipos de porosidade em um revestimento aspergido termicamente



Fonte: VREIJLING, 1998.

- **Tipo 1:** porosidade formada entre as lamelas e causada pelo empilhamento de partículas separadas. Este tipo de porosidade pode estar relacionada ao tamanho da partícula aspergida e a característica do material de alimentação;
- **Tipo 2:** porosidade formada por bolsas de gás preso causadas pela turbulência do fluxo de gás durante o processo de aspersão;
- **Tipo 3:** porosidade manifestada na forma de bolhas de gás causada pela dissolução do gás no metal fundido que se desenvolveram com o resfriamento do metal;
- **Tipo 4:** porosidade causada pela desintegração de partículas sólidas após o impacto, durante o processo de deposição;
- **Tipo 5:** porosidade ocasionada pela condensação de partículas parcialmente evaporadas e que foram identificadas como partículas contendo resíduos de pó;
- **Tipo 6:** porosidade resultante de contração de solidificação;
- **Tipo 7:** porosidade que resulta em microtrincas, independente de sua origem de formação.

A porosidade precisa ser controlada pela seleção de parâmetros de aspersão apropriados. Por exemplo, os controles da temperatura e da velocidade das partículas durante o processo de aspersão térmica estão diretamente relacionados

ao mecanismo de deformação da lamela no impacto com o substrato ou com outras lamelas e com formação de porosidades (REGIS Jr, 2011).

De acordo com estudos do *Electric Power Research Institute* (EPRI) (2005), revestimentos aspergidos quando apresentam rachaduras e poros, geralmente tornam-se menos protetores com o tempo através de dois mecanismos de falha:

1. Penetração do revestimento por gases corrosivos (ou líquidos), que atacam a liga do tubo menos resistente à corrosão. O crescente produto de corrosão na interface do metal induzirá tensões no revestimento que, eventualmente, levará à falha por fissuras e lascamento.

2. Corrosão gradual do revestimento em contato com fluxo de gases da combustão ou depósitos. Na forma forjada, a maioria das composições de revestimento tem baixas taxas de corrosão em ambientes de caldeiras, no entanto, na forma de revestimento, geralmente existe uma certa permeabilidade que permite a corrosão interpartículas devido ao efeito de frestas promovido pelos poros e heterogeneidades. As lamelas individuais também são frequentemente cobertas com camadas finas de óxido, o que pode facilitar a entrada de agentes corrosivos.

Outras propriedades de interesse são:

1. Força de ligação. Esta propriedade é controlada pela escolha do processo, limpeza da superfície e parâmetros de aspersão. Quando é muito baixa, pode levar a delaminação prematura do revestimento.

2. Fragilização do revestimento. Os revestimentos muito frágeis são suscetíveis a rachaduras devido ao ciclo térmico. Os revestimentos com elevado teor de óxido tendem a ser mais frágeis do que os revestimentos sem óxidos.

Os prováveis níveis de aderência são obtidos através da análise da porosidade de um revestimento, pois porosidade acima de determinados níveis é indicação de que as partículas de revestimento não aderiram suficientemente ao substrato. Além disso, a dureza é um parâmetro adequado para se determinar a resistência ao desgaste abrasivo.

Medir a porosidade e o conteúdo de óxido pode ser feito diversas técnicas largamente estudadas. Segundo Bakker (2005), medir o teor de oxigênio total do revestimento por microscopia eletrônica de varredura em conjunto com EDS pode

fornecer mais indicativos do conteúdo de óxidos presentes no revestimento (BAKKER, 2005).

Uma maneira de minimizar os efeitos da porosidade é a aplicação de selantes sobre a superfície revestida ao término da aspensão térmica para a impregnação ou vedação dos poros. A vedação dos poros reduz a área exposta minimizando a corrosão e inclusão de fluidos e particulados (MENEZES, 2007).

1.14 Técnicas de medição de defeitos e porosidade

A pesquisa em meios porosos e caracterização de defeitos em materiais vem ganhando considerável destaque no meio científico, visando o desenvolvimento de técnicas e metodologias acuradas e precisas para a caracterização estrutural de amostras. É considerado importante a determinação da quantidade, tamanho e distribuição de poros e redes de óxidos e morfologia para que a seleção de um material atenda sua finalidade pretendida (SILVA, 2014; SILVA, 2015, MONTANI, 2016).

Existem diversos métodos para caracterizar materiais porosos. A classificação destas técnicas é feita de acordo com a natureza dos parâmetros obtidos. Para a determinação de parâmetros estruturais e morfológicos existem técnicas tais como microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X (DRX). Para a determinação de parâmetros relacionados com a permeabilidade, existem diversas técnicas que utilizam o princípio de Arquimedes e determinação da área superficial com técnicas de adsorção/dessorção.

Os meios convencionais e em estudos para a medição da porosidade encontrados na literatura são:

Método de Arquimedes, absorção de água, porosimetria por intrusão de mercúrio, pictometria de hélio, voltametria anódica, análise 3D de espaço poroso de nanotomografia, transmissão de raios gama e processamento digital de imagens (PDI).

1.15 O PDI na medição de porosidade

A vantagem do processamento digital de imagens (PDI) em relação a outros métodos de avaliação é que a amostra do material estudado pode ser operada com o mínimo de preparação e as imagens adquiridas podem ser analisadas em diferentes programas. A vantagem deste método está em função de se obter além do tamanho das partículas, parâmetros morfológicos incluindo área, diâmetro, razão de aspecto, fator de forma, etc (SILVA, 2015).

De acordo com a Norma ASTM E2109-01 (2014), a determinação da porcentagem de porosidade em área dos revestimentos através de análise de imagens pode ser obtida por dois métodos: Método A (manual de comparação direta), que utiliza padrões de imagens e compara distribuições típicas de porosidade. Método B (automatizado) que requer o uso da análise de imagem computadorizada e editada através da segmentação e binarização de imagens por meio de *softwares* específicos.

Este método quantifica a porosidade percentual da área apenas com base na refletividade da luz a partir de uma seção transversal metalograficamente preparada.

A tecnologia de processamento digital de imagens também é utilizada em diversas áreas, como Medicina (tomografia, ressonância magnética, radiografia digital), Robótica (sensores visuais de robôs, reconhecimento de padrões), Metalurgia e Ciência dos Materiais (caracterização microestrutural de materiais).

Imagens micrográficas de revestimentos podem ser obtidas por microscopia óptica (MO) ou eletrônica que são geralmente utilizados em avaliações metalográficas. Estas imagens irão revelar porosidades, trincas e contornos como regiões escuras em uma matriz clara e polida do material como um todo, por exemplo, dependendo da preparação das amostras. As imagens podem ser monocromáticas, ou seja, em tons ou níveis de cinza, nelas o valor numérico de cada pixel representa uma grandeza escalar associada ao brilho ou nível de cinza do ponto correspondente. O PDI é uma metodologia que emprega um conjunto de operações matemáticas para alterar valores dos pixels de uma imagem digital, com finalidade de facilitar a visualização, preparar a imagem para ser analisada pelo computador e extrair e tratar dados quantitativos das imagens digitais (SILVA, 2015).

Independentemente do tipo de material a ser analisado, a metodologia desenvolvida abrange cinco etapas fundamentais: aquisição ou digitalização de imagens, pré-processamento, segmentação, extração de atributos, quantificação e representação. Com a execução sequencial dessas etapas, surge a possibilidade de melhoria das imagens, identificação de características individuais e extração de resultados quantitativos (MONTANI, 2016).

O responsável pela análise deve estar ciente dos possíveis tipos de artefatos que podem ser criados durante o corte e a preparação da amostra, por exemplo, ranhuras e manchas, de modo que os resultados sejam relatados somente em amostras adequadamente preparadas (MONTANI, 2016).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a caracterização do revestimento aqui proposto (nomeado liga A) para ser usado como proteção em tubulações de caldeiras à carvão mineral, foi feita antes a caracterização de cinzas geradas no processo da queima de carvão mineral especificamente de uma caldeira de uma central termelétrica localizada na região sul do Brasil.

Para a caracterização das cinzas leves foram utilizadas técnicas de preparação metalográfica, avaliação do pH em meio aquoso, microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise e processamento digital de imagens (PDI), análise química semi-quantitativa por espectroscopia por dispersão de energia (EDS), microscopia eletrônica de transmissão (MET), medidas de microdureza Vickers (HV), identificação dos compostos cristalinos presentes por difração de raios-X e determinação quantitativa de elementos por gravimetria e espectrofotometria de absorção atômica.

Para a caracterização da liga A (revestimento metálico obtido por aspersão térmica a arco elétrico) foram utilizadas técnicas de preparação metalográfica, MO, MEV, EDS, PDI e medidas de microdureza Vickers.

2.1 Caracterização de cinzas leves

Foram analisadas amostras de cinzas leves *in natura*, proveniente do resíduo gerado pela queima do carvão mineral utilizado como combustível para gerar calor em uma central termelétrica brasileira em operação.

2.1.1 Microscopia óptica (MO) e varredura (MEV)

A Figura 12 apresenta o aspecto das cinzas *in natura*, um material na forma de pó retirado diretamente da caldeira. Para a obtenção de imagens por MO, uma pequena quantidade deste material (10 gramas) foi bem misturado / homogeneizado a uma resina acrílica A1, marca Arotec, indicada para embutimento metalográfico e esta amostra (Figura 13) foi submetida a preparação metalográfica com as etapas de

lixamento semi-automático com lixas metalográficas 400, 600, 800, e 1200 mesh, seguido de polimento com pastas de diamante na sequência de 6, 3, 1 e $\frac{1}{4}$ de μm .

Figura 12 – Cinzas coletadas de caldeira em funcionamento no Brasil.



Material como recebido.

Fonte: O autor, 2018.

Figura 13 – Cinzas embutidas em resina acrílica.



Fonte: O autor, 2018.

Imagens por MO das partículas de cinzas embutidas em resina foram obtidas através de um microscópio óptico ZEISS, modelo Axio Imager M1m, com sistema de aquisição de imagens digitais e *software* próprio integrado.

Para obtenção de imagens de alta resolução das partículas de cinzas, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV) com detector de elétrons secundários (SEI), modelo JEOL JSM 6510-LV operando a 20 KV, com um detector acoplado para Espectrometria por Dispersão de Energia (EDS), para microanálise química semi-quantitativa de elementos presentes. Este procedimento foi realizado no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura da PUC–Rio.

Análise e processamento digital de imagens (PDI) utilizou imagens geradas tanto por MO quanto por MEV. Os diâmetros das partículas de cinzas foram medidos utilizando-se o *software* FIJI – *Image J* [disponível em <https://Fiji.sc>]. Foram utilizadas 30 imagens por MO e 5 imagens de MEV, para um total de 403 partículas analisadas.

2.1.2 Difração de Raios–X (DRX)

As partículas de cinzas foram submetidas à análise de fases presentes através de difração de raios–X (DRX ou XDR – *X-ray diffraction*) utilizando-se um difratômetro Panalytical X’Pert Celerator, operando a 40 kV e 40 mA, a faixa de varredura (2θ) foi de 10° – 140° . As medições foram realizadas com um passo angular de $0,016^{\circ}$, um tempo de integração de 20 segundos e um Banco de Dados X’PERT HIGHSCORE da Panalytical. O equipamento pertence ao Laboratório de Metalografia do Centro de Pesquisas de Energia Elétrica – CEPEL.

2.1.3 Gravimetria e espectrofotometria de absorção atômica

Os ensaios para verificação de teores de carbono (C), enxofre (S), silício (Si), ferro (Fe), magnésio (Mg) e cálcio (Ca) realizados na amostra de cinza foram efetuados conforme metodologia implantada no Laboratório de Análises Químicas do Centro de Pesquisas de Energia Elétrica – CEPEL, utilizando os procedimentos abaixo:

- Determinação de silício por gravimetria e espectrofotometria de absorção atômica;
- Determinação de metais em solução por espectrofotometria de absorção atômica (Fe, Al, Ca, Mg).

2.1.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Algumas partículas de cinzas foram observadas através de microscópio eletrônico de transmissão com um sistema acoplado de varredura (TEM/STEM) marca JEOL 2100F operado a 200 kV, equipado com um detector de EDS, com capacidade de obter imagens por campo claro (BF – *bright field*) e campo escuro anular (DF – *dark field*), contraste de difração e mapeamento elementar. O microscópio pertence ao Laboratório Multiusuário de Nanociência e Nanotecnologia Labnano do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas – CBPF.

2.1.5 Avaliação de pH (potencial hidrogeniônico)

As partículas de cinzas foram diluídas em água destilada e deionizada para medida de seu potencial hidrogeniônico (pH) para indicação sobre grau de acidez do material em meio aquoso. Foi utilizado um pHmetro Omega modelo PHH7000. O extrato consistiu em 50,08 g da amostra de cinzas e 250,07 g de água. O teste ocorreu a temperatura de 23 ± 2 °C.

2.1.6 Medidas de Dureza

Medidas de microdureza Vickers (HV) foram obtidas para partículas individuais de cinzas por meio de um microdurômetro modelo PANTEC MV-1000A, utilizando uma carga de 100 gramas (0,9807 N) em um tempo de 15 segundos de aplicação. Foram avaliadas 25 (vinte e cinco) partículas maciças do particulado. Os procedimentos foram realizados conforme norma ABNT NBR NM ISO 6507-1 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2008).

2.2 Análise do revestimento

2.2.1 Material do substrato

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

A Tabela 1 apresenta a composição química da chapa utilizada como substrato nos corpos de prova. A escolha da chapa foi baseada na composição química e espessura dos tubos originalmente utilizados em caldeiras de centrais termelétricas (tubos de aço com teores de Cromo menor que 0,05 % e espessura de 8 mm, conforme informações obtidas na área).

Tabela 1 – Composição química do substrato utilizado para os corpos de prova.

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

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

2.2.2 Processo de aspensão térmica

A deposição do revestimento na chapa de substrato foi realizada utilizando-se um equipamento para aspensão térmica a arco elétrico modelo TAF A 8835, operado de forma manual conforme trabalho típico de uso em campo.

Imediatamente antes da aspensão térmica, o substrato recebeu uma preparação superficial por jateamento com particulado de óxido de alumínio abrasivo G16/20 (mistura do padrão grão 16 e grão 20 angular) para limpeza superficial e formar um padrão de rugosidade para aderência mecânica do revestimento. As medidas de rugosidade foram avaliadas por comparador de padrão de rugosidade de acordo com a Norma ISO 8503 [*Preparation of steel substrates before application of paints and related products - Surface roughness characteristics of blast-cleaned*].

steel substrates] (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2012).

Os parâmetros para o processo de aspersão térmica foram selecionados de acordo com a *expertise* técnica e histórico fornecido pela empresa parceira que realizou o processo (Tabela 2). O gás atomizante utilizado foi ar comprimido. Foram cortados diversos corpos de prova da chapa revestida que foram mensurados e identificados para rastreabilidade. A Figura 14 mostra a aplicação manual do revestimento termicamente aspergido.

Tabela 2 – Parâmetros utilizados no processo de aspersão térmica.

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

Fonte: O autor, 2018.

Figura 14 – Processo de aspersão no substrato.



Fonte: O autor, 2018.

A escolha dos consumíveis consistiu em análise de arames que apresentavam como característica técnica, boa resistência ao desgaste erosivo por partículas sólidas e resistência ao trabalho em temperaturas elevadas, aliado à *expertise* técnica da Empresa parceira.

A liga metálica, aqui intitulada (Liga A), utilizou no consumível original arame com composição química, conforme Tabela 3.

Tabela 3 – Composição química do consumível utilizado (Liga A) antes do processo de aspersão térmica.

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

Fonte: Dados fornecidos pela empresa parceira, 2017.

O revestimento foi aplicado pela técnica de arco elétrico e foi aplicado em apenas uma face do substrato onde buscou-se uma espessura do revestimento de aproximadamente 500 μm .

2.2.3 Preparação de amostras

Amostras do aço revestido foram cortadas para a caracterização do revestimento e de três modos distintos:

- 1 – Com cortadeira metalográfica Arotec modelo Arocor 80 do Laboratório de Caracterização de Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (LaCaM/FEN/UERJ);
- 2 – Corte por eletroerosão a fio. As amostras foram cortadas no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Rio de Janeiro IFRJ;
- 3 – Corte com jato d'água a alta pressão, realizado em empresa parceira.

Após etapa de corte, as amostras obtidas (pelos três cortes distintos) foram lixadas na sequência granulométrica 100, 200, 280, 400, 600, 800 e 1200 mesh, nesta ordem. Posteriormente, seguiram para etapa de polimento com pastas de diamante nas granulometrias 3, 1 e $\frac{1}{4}$ μm , nesta ordem.

2.2.4 Microscopia óptica

Imagens do revestimento submetido à preparação metalográfica, foram geradas por microscopia óptica (MO), utilizando-se um microscópio ZEISS modelo Axio Imager M1m com sistema de aquisição digital de imagens, controlado pelo *software* AxioVision 40V 4.8.2.0 da Carl Zeiss.

2.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

Imagens das amostras (revestimento) submetidas à preparação metalográfica, foram obtidas através de um MEV, modelo JSM – 6510 LV, marca JEOL operado a 20 kV. O equipamento pertence ao Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Instituto de Química UERJ – IQ UERJ.

2.2.6 Análise química do revestimento e identificação de redes de óxidos

Análise química semi-quantitativa do revestimento e um mapeamento de redes de óxidos presentes (regiões ricas em elementos, muito provavelmente na forma de seus óxidos), foi obtida por detector de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) acoplado ao MEV, modelo JSM – 6510 LV marca JEOL, operado a 20 kV, do Instituto de Química UERJ – IQ UERJ.

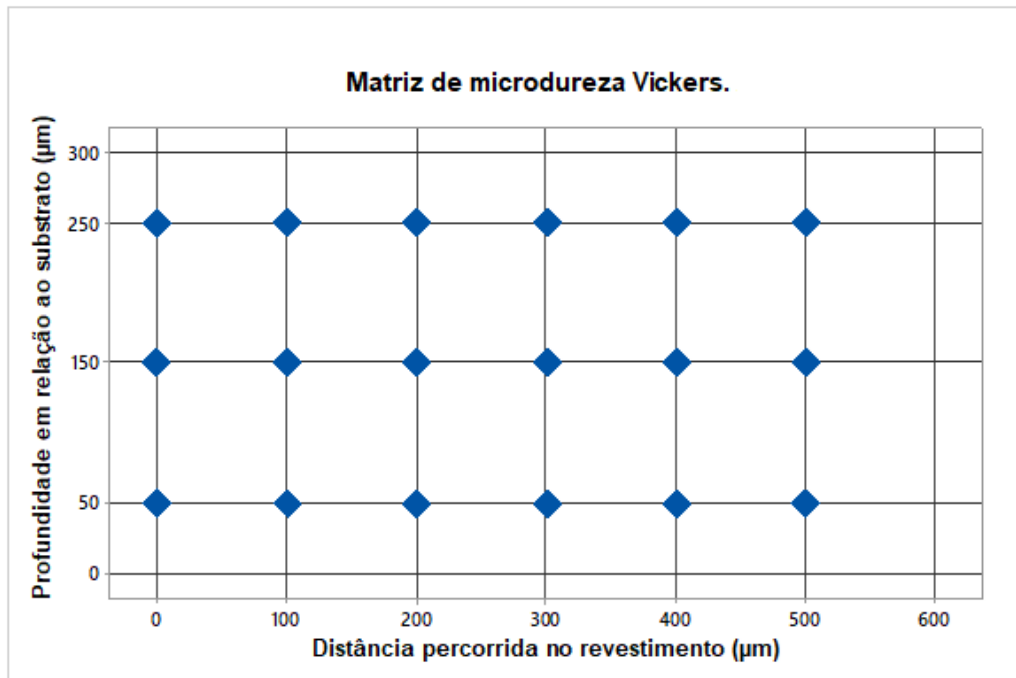
2.2.7 Análise de microdureza

Para as condições de aspensão utilizadas, foram selecionadas duas amostras submetidas ao corte por eletroerosão a fio e submetidas à preparação metalográfica para realização de medidas de microdureza. Sobre a face transversal do revestimento de cada amostra foram aplicadas 18 impressões, formando uma grade (6 x 3) cobrindo relativamente três regiões do mesmo: inferior (próximo ao substrato), intermediária e superior (longe do substrato). Nestas medidas foram obedecidos espaçamentos entre elas conforme estabelece a Norma ABNT NBR NM ISO 6507-1 (2008): Materiais metálicos – Ensaio de dureza Vickers,

Parte 1 Método de Ensaio (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2008).

A Figura 15 exemplifica a matriz com impressões executadas para obtenção do perfil de microdureza da camada metalizada.

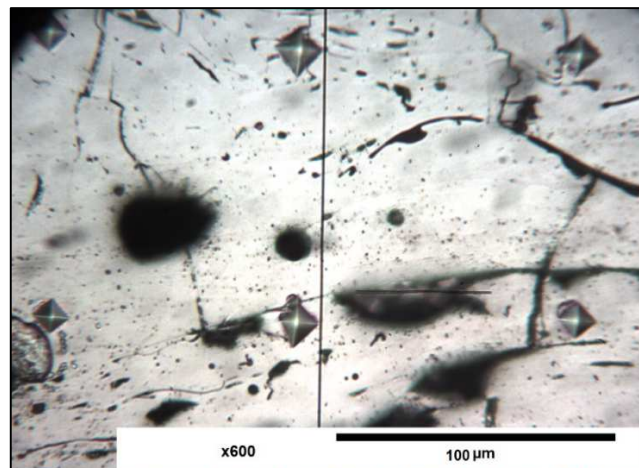
Figura 15 – Matriz de impressões para o perfil de microdureza.



Fonte: O autor, 2018.

A Figura 16 exemplifica o aspecto das impressões realizadas sobre a seção transversal da camada revestida.

Figura 16 – Marcas obtidas pelo penetrador Vickers no revestimento Liga A. Imagem coletada pelo microdurômetro, 600x.



Fonte: O autor, 2018.

Foi utilizado microdurômetro PANTEC MV-1000A, com carga aplicada de 100 gramas (0,9807 N) e tempo de 15 segundos de aplicação.

2.2.8 Processamento Digital de Imagens aplicado a quantificação da porosidade e defeitos (trincas e redes de óxidos).

Técnicas de processamento digital de imagem foram utilizadas e como ferramenta escolheu-se o *software* FIJI ImageJ versão 1.51n. O objetivo foi quantificar trincas, óxidos e poros em regiões selecionadas do revestimento para obtenção de imagens sem superposição de campos. As imagens digitais geradas por microscopia óptica (MO) da área do recobrimento foram utilizadas para processamento digital de imagens.

Foram utilizadas 33 micrografias da seção transversal do revestimento com aumento de 500 vezes de regiões não sobrepostas, de forma a abranger a maior área possível da amostra.

O processamento das imagens no Fiji foi dividido em quatro etapas:

- i) Pré-Processamento
- ii) Segmentação
- iii) Pós-Processamento
- iv) Extração de atributos

No Pré-Processamento fez-se a conversão das imagens originais no padrão RGB (*Red – Green – Blue*) para uma escala de tons de cinza (*Grey*), utilizando estruturas de armazenamento de 8 bits, o que permitiu obter intensidades entre 0 (preto) e 255 (branco). Em seguida, foi realizado um ajuste de contraste entre as partes mais claras e as mais escuras das imagens. Para tal, foi utilizada a ferramenta *Image – Adjust – Brightness/Contrast*.

No processo de Segmentação foi aplicado o método de Limiarização pelo equilíbrio do histograma de tons da imagem, utilizando-se a ferramenta *Threshold*. Através deste comando foi realizada a segmentação das imagens com o objetivo de

se identificar os objetos de interesse e que foram quantificados. O processo foi obtido através do comando *Image – Adjust – Threshold*.

No Pós-Processamento, os “defeitos” gerados nas etapas anteriores foram corrigidos. Para isto, foram utilizados diferentes algoritmos (IMAGEJ, 2017):

- *Process – Binary – Make Binary*, que permitiu transformar uma imagem definida em níveis de cinza numa imagem definida a preto e branco (binária);
- *Process – Binary – Erode* e *Process - Binary - Dilate*, onde objetos foram dilatados, ou tiveram sua área aumentada;
- *Process – Binary – Fill Holes*, onde pequenos vazios contidos nos defeitos segmentados foram preenchidos;
- *Process – Noise – Remove Outliers*, que removeu partículas muito pequenas, também chamadas de “ruído”. O raio aplicado de ruído removido foi de 5 pixels;
- *Edit – Invert*, que fez a inversão de cores dos defeitos em relação ao fundo, o que revelou os defeitos da imagem no tom preto em sua matriz de fundo em branco.

As Figuras 17 e 18 ilustram o aspecto inicial e final para contabilização de defeitos respectivamente para o processamento de uma imagem obtida por microscopia óptica. Nota-se que ruídos aleatórios produzidos na obtenção de imagem são eliminados pelas etapas de pós-processamento.

Por fim, na etapa de Extração de Atributos, obteve-se a fração volumétrica ou área correspondente (% Área A_A ou fração volumétrica de V_v) dos elementos segmentados foi obtida pela Matriz *Summary* de resultados. Foi utilizada a ferramenta *Analyze Particles*, onde todos os elementos das regiões foram contabilizados e identificados, de acordo com o tratamento aplicado.

Figura 17 – Imagem ao MO, modo 8 bits com ajuste no contraste, 500x.

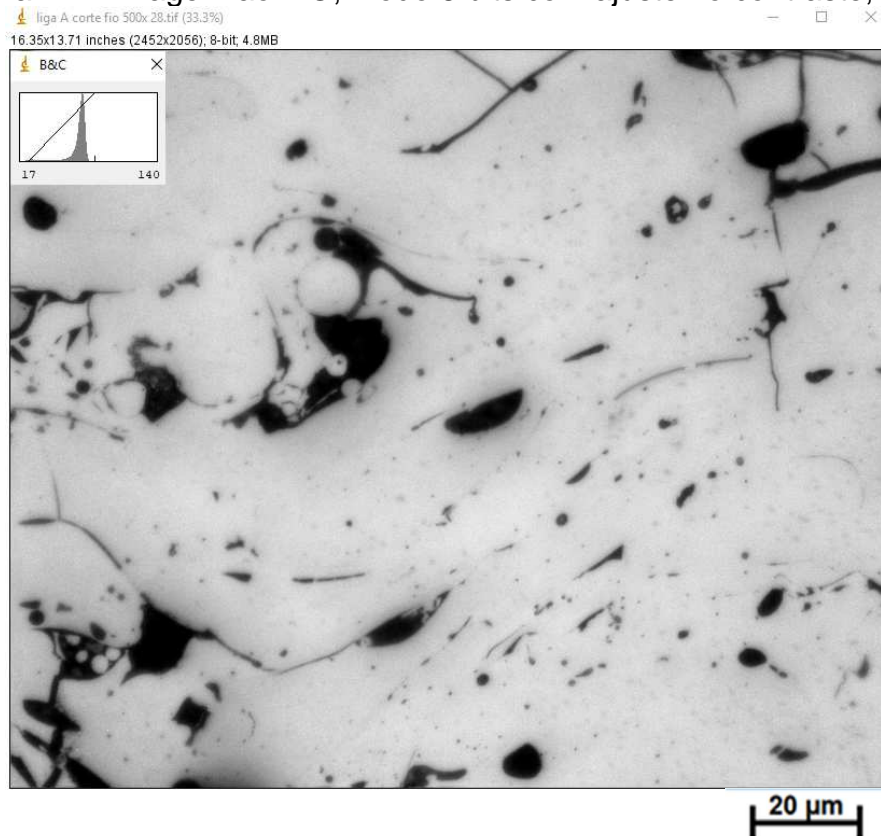
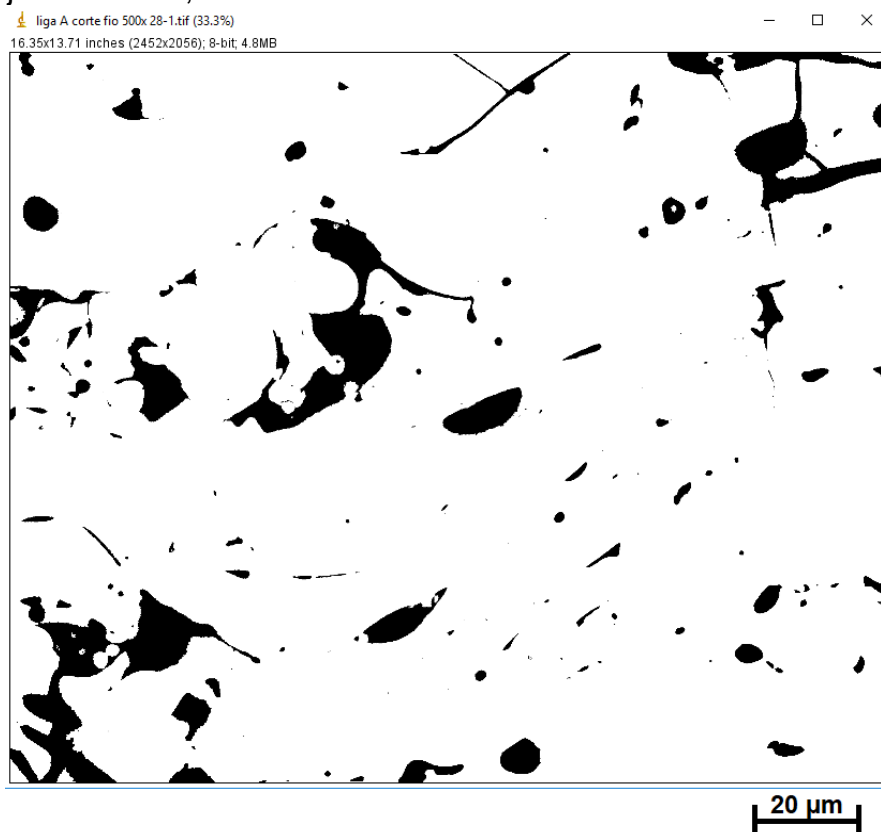


Figura 18 – Imagem segmentada realçando defeitos após eliminação de ruídos e objetos virtuais, 500x.



Fonte: O autor, 2018.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização de cinzas leves

Durante a combustão do carvão mineral em caldeiras, a matéria inorgânica se transforma em um particulado de cinzas, e estas partículas bombardeiam o interior da câmara de combustão dos equipamentos acelerando os processos de desgaste e corrosão das superfícies dos tubos e cascos.

Como as cinzas são o principal agente do desgaste erosivo, este trabalho objetivou analisar as cinzas geradas no processo de queima do carvão mineral nacional utilizado como fonte de energia em uma central termelétrica brasileira. Foram obtidas características químicas, geométricas, microestruturais e mecânicas das partículas. Detalhar as características deste material teve como finalidade as escolhas para o desenvolvimento de um revestimento para proteção das tubulações e equipamentos de caldeiras em centrais termelétricas.

As cinzas foram coletadas diretamente da região da pulverização e queima do carvão mineral e / ou de regiões secundárias dos processos de decomposição e condensação-vaporização em centrais termelétricas em operação da região Sul do Brasil. Esta caldeira usa o carvão extraído da própria região Sul do país que produz vapor para geração de energia elétrica.

3.1.1 Microscopia óptica (MO) e de varredura (MEV)

A análise por técnicas de microscopia possibilitou o estudo da estrutura e morfologia das partículas de cinzas.

A Figura 19 apresenta um dos aspectos obtidos ao microscópio óptico para as partículas de cinzas embutidas em resina, lixadas e polidas.

Figura 19 – Partículas de cinzas embutidas e identificadas em resina acrílica após preparação metalográfica, aumento de 100x.



Fonte: O autor, 2018.

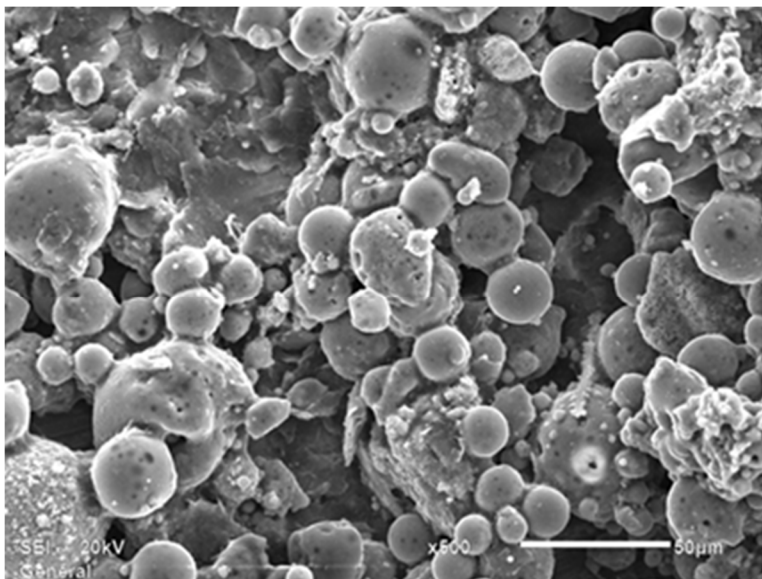
As imagens obtidas ao MO revelaram que as cinzas apresentaram elementos maciços, elementos com vazios internos, isto é, partículas ocas ou cenosferas, como também poucas partículas de formas irregulares, conforme relatado no estudo de LEVANDOWSKI e KALKREUTH (2009).

Pode-se observar ainda uma grande variação dimensional entre as partículas com forma predominantemente esférica e que nem todas possuíam seu interior maciço e regular. Algumas apresentaram aspecto microestrutural em estrutura vesicular.

De acordo com a literatura, as características geométricas das partículas dependem das condições de exposição (tempo e temperatura) na câmara de combustão (XAVIER, 2013).

A Figura 20 exemplifica os resultados obtidos para o aspecto das cinzas obtidos por MEV e corroboram com os resultados obtidos para as cinzas embutidas em resina. Elas mostraram-se predominantemente esféricas e de diâmetros variados e algumas poucas partículas de formas mais irregulares (ovais e aciculares). Este aspecto morfológico está totalmente de acordo com a literatura (GOODARZI, 2006).

Figura 20 – Aspecto de partículas de cinzas de carvão mineral. MEV, 500x.



Fonte: O autor, 2018.

Os resultados obtidos por EDS de um conjunto de partículas são apresentados na Tabela 4. Foram encontradas as presenças significativas de silício e alumínio. Estes valores mostram um ranqueamento dos elementos presentes e não um valor quantitativo exato, pois é uma característica intrínseca da técnica de EDS (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

Tabela 4 – Elementos presentes nas cinzas obtidas da queima de carvão mineral, valores percentuais (%), precisão de medida de 0,03%.

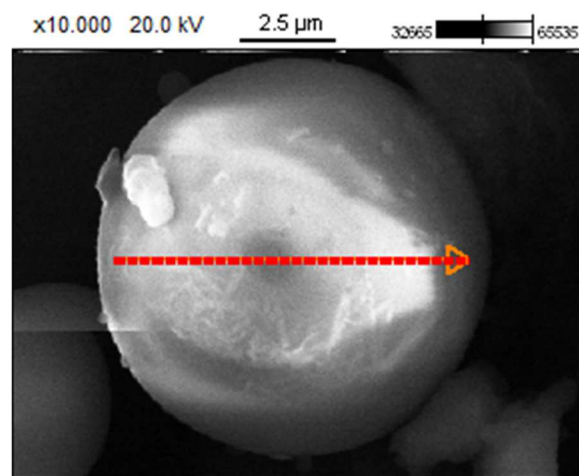
Si	Al	Fe	K	Ca
7,90	3,88	0,87	0,42	0,16

Embora a técnica por EDS identifique de forma semi-quantitativa os elementos presentes, os picos de energia podem apresentar resultados erráticos pela sobreposição de valores ao identificar o elemento. Assim, análises complementares e quantitativa é necessária para confirmação dos resultados obtidos.

A Figura 21 mostra uma partícula do resíduo da queima do carvão mineral estudado na qual foi realizada uma análise química por EDS através do sistema *line scan*, onde os resultados de composição química mostram os elementos presentes ao longo da sua direção radial.

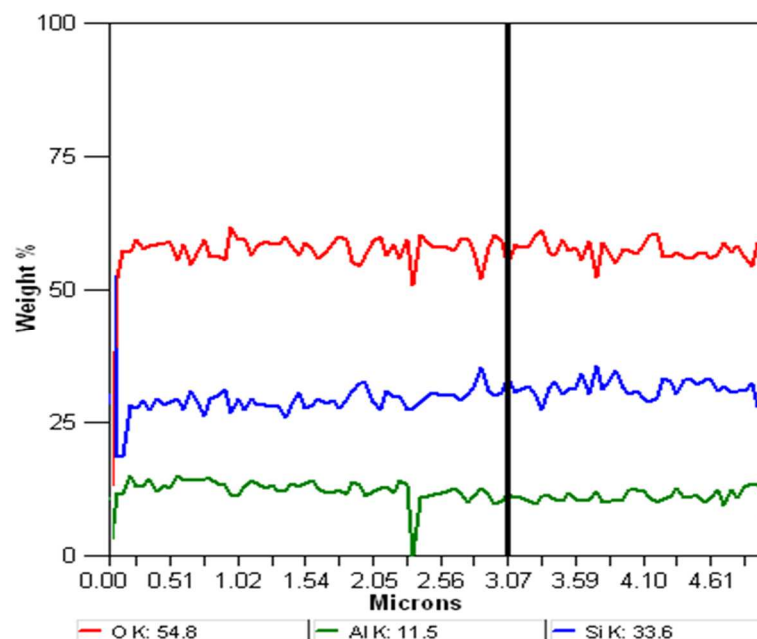
A Figura 22 apresenta o resultado das medidas semi-quantitativas (espectro de EDS) obtidas para a partícula apresentada na Figura 21. Nota-se as presenças significativas de silício e alumínio em uma única partícula, o que está de acordo com a literatura. As partículas individuais de cinzas apresentam diversos óxidos metálicos e, portanto, suas propriedades mecânicas não podem ser consideradas como sendo as propriedades de um único óxido (SUNDSTRON, 2012). Assim, espera-se que estes elementos estejam associados à suas formas estáveis de óxidos.

Figura 21 – Partícula de cinza caracterizada por EDS em sua direção radial, 10.000x.



Fonte: O autor, 2018.

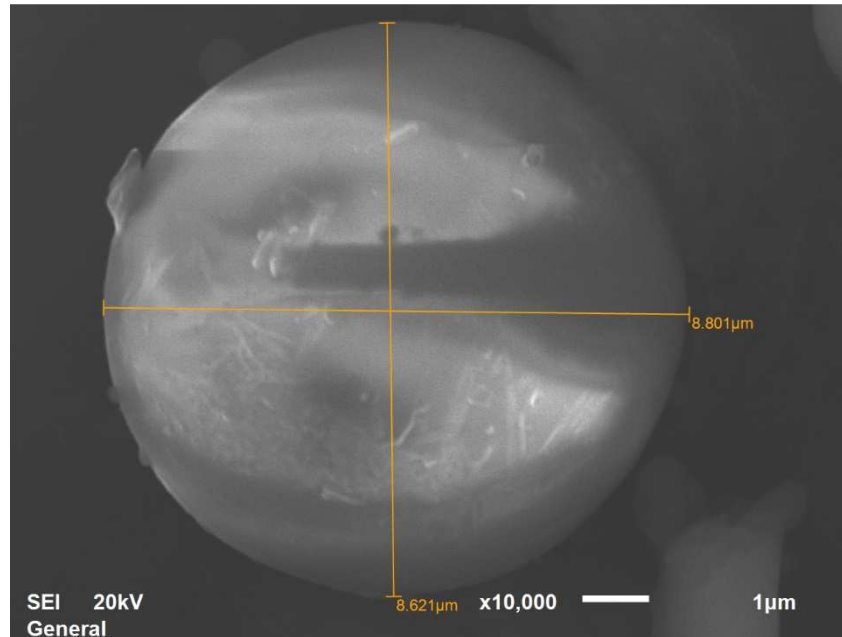
Figura 22 – Espectro de energias características do EDS - Elementos presentes na partícula apresentada na Figura 20, essencialmente silício e alumínio.



Fonte: O autor, 2018.

O fator de forma essencialmente esférico da partícula pode ser observado pela Figura 23.

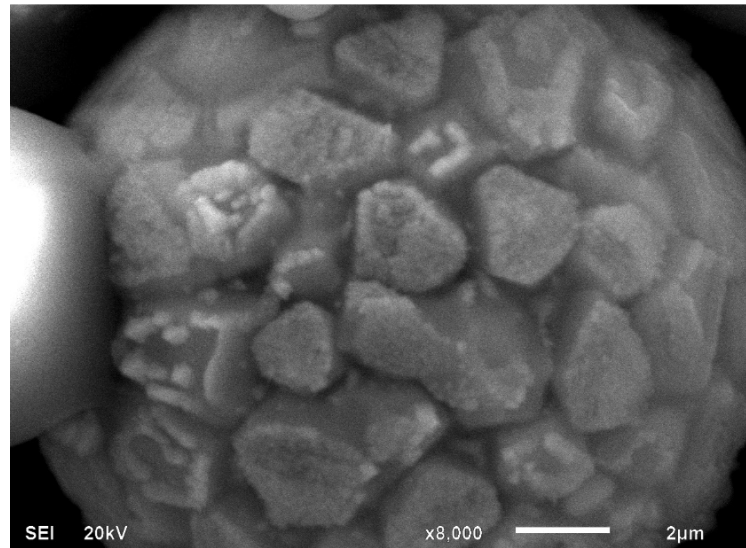
Figura 23 – Partícula com fator de forma essencialmente esférico e com diâmetro médio de 8,7 μm . MEV, 10.000x.



Fonte: O autor, 2018.

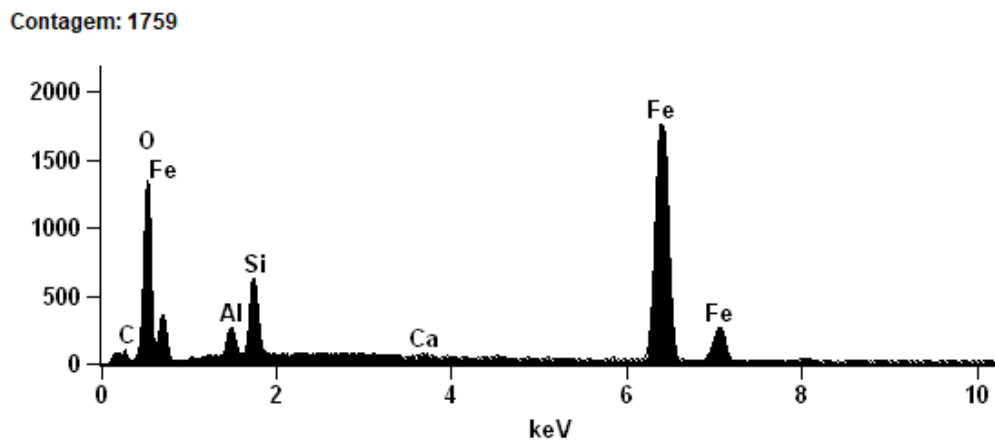
Conforme Pozzobon (1999), do ponto de vista mineralógico, as cinzas são constituídas em sua maioria por uma fase vítrea sílico-aluminosa de grãos não opacos, de forma arredondada, aspecto esponjoso e esférico. A presença de esferólitos vítreos é um parâmetro indicativo da boa qualidade da atividade pozolânica das cinzas. A Figura 24 exemplifica o aspecto obtido para uma partícula com aspecto “esponjoso”, cujo resultado de análise química por EDS revelou ter um teor maior de ferro (Figura 25).

Figura 24 – Partícula de cinza essencialmente com a presença de óxido de ferro. MEV, 8.000x.



Fonte: O autor, 2018.

Figura 25 – Espectro das energias características dos elementos presentes na partícula apresentada na Figura 24. Os picos de energia do ferro são significativos.

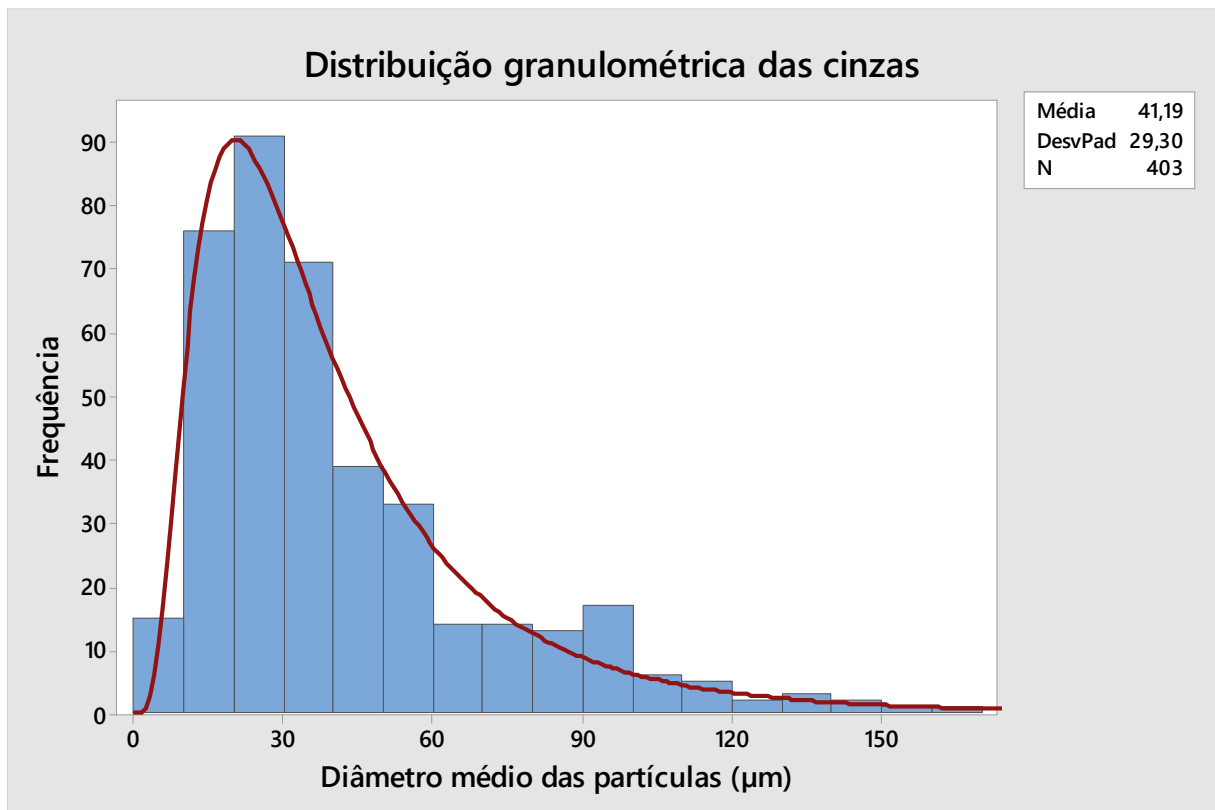


Fonte: O autor, 2018.

3.1.2 Distribuição granulométrica

A Figura 26 apresenta dados da distribuição granulométrica das partículas de cinzas analisadas ao MO e MEV. Considerando 403 partículas medidas, o diâmetro médio obtido foi de $(41 \pm 29) \mu\text{m}$.

Figura 26 - Distribuição granulométrica de cinzas em um total de 403 partículas analisadas.



Observa-se que a maior parte da composição das cinzas são constituídas por partículas que variaram entre 5 e 45 µm, um equivalente a 68% das partículas analisadas. O valor mínimo foi de 3,82 e máximo de 167,55 µm.

Na literatura há diferentes definições sobre o diâmetro dos grãos que compõem as cinzas ditas volantes (leves). Xavier (2016) define que a maioria das partículas de cinzas volantes podem ser menores que 1 µm e chegando até 150 µm. Já Barros (2015) diz que, de um modo geral, as partículas de cinzas leves devem estar compreendidas entre os diâmetros de 5 µm e 100 µm. Assim, de acordo com a distribuição de diâmetros médio encontrado para as cinzas coletadas, esta pode ser enquadrada como cinza volante ou leve, com diâmetro médio de grãos na ordem de 41 µm.

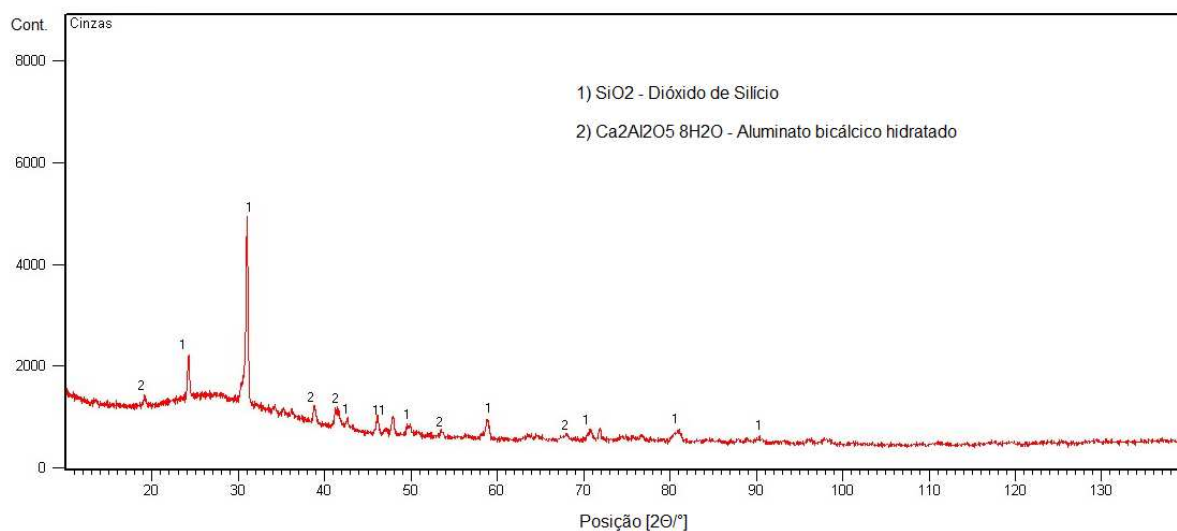
3.1.3 Avaliação de pH (potencial hidrogeniônico)

A análise do potencial hidrogeniônico (pH) em meio aquoso no extrato da amostra das cinzas revelou uma alcalinidade acentuada (pH = 9,4). Os indicadores para o potencial hidrogeniônico devem ser considerados quando o meio contiver a presença de umidade ou água. A alcalinidade conferida ao meio pode promover uma proteção química ao aço e proteger da corrosão. A presença de elementos como óxidos de metais alcalinos terrosos pode promover o caráter alcalino de cinzas leves (SUNDSTRON, 2012).

3.1.4 Difração de Raios-X (X-Ray Diffraction – DRX)

A Figura 27 apresenta o espectro de difração de raios-X com identificação dos compostos cristalinos presentes para o pó das cinzas objeto de análise.

Figura 27 – Espectro de difração de raios-X para as cinzas.



Pode-se observar a presença majoritária de dois óxidos: o dióxido de silício (SiO₂), com picos de intensidades mais elevadas, e outro composto de picos de menor intensidade identificado como um aluminato de cálcio (Ca₂Al₂O₅).

Nota-se que o resultado da difração de raios-X não trouxe informações de outros elementos detectados pela análise de EDS (tal como ferro). Como a técnica

de DRX identifica essencialmente as fases cristalinas, pode-se dizer que o silício e o alumínio identificados por EDS apresentaram-se, então, nas formas cristalinas de SiO_2 (dióxido de silício) e $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ (aluminato de cálcio). A presença destes óxidos no teor das cinzas utilizadas, aumenta significativamente o potencial de erosão do particulado (BORTOLUZZI, 2015).

3.1.4.1 Análise quantitativa

A caracterização por espectrofotometria de absorção atômica mostrou os resultados apresentados pela Tabela 5. A amostra revelou teores significativos dos elementos silício, ferro e alumínio.

Tabela 5 – Teor quantitativo de elementos (valores em percentual %).

Si	Fe	Al	Ca	Mg
29,4	13,6	8,8	0,68	0,46

Nota-se que em todas as análises químicas realizadas não foram encontrados traços de enxofre para as cinzas, este último considerado fortemente responsável por processos de corrosão em caldeiras que geram vapor (COSTA et al., 2014). Estes resultados estão de acordo com os resultados de EDS e DRX.

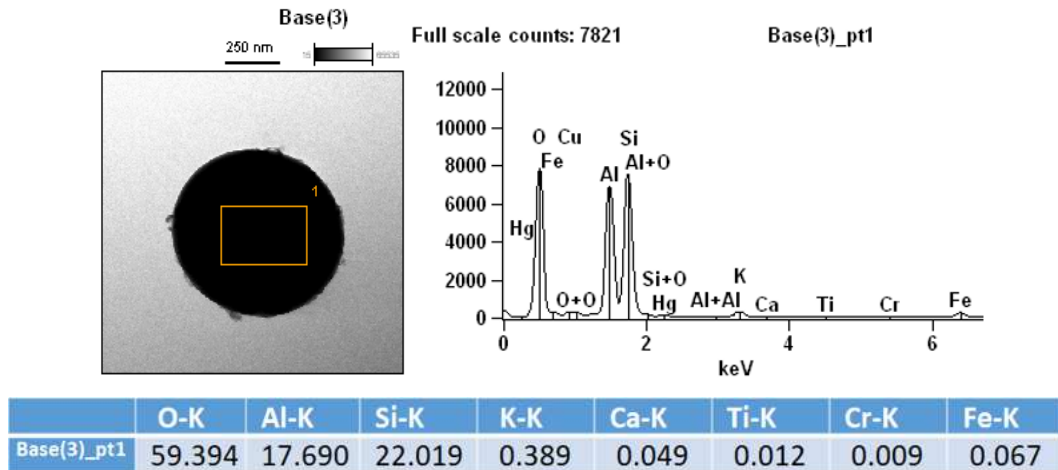
3.1.5 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Algumas partículas de cinzas foram observadas através de um microscópio de transmissão do material como recebido e sem preparação em especial ao particulado. Foram buscadas as menores partículas detectadas, entretanto, não foi possível a obtenção de padrões de difração para a caracterização de estrutura cristalina, pois as partículas não estavam suficientemente finas para permitir o fenômeno da difração no MET. Assim, apenas os resultados de EDS gerados ao sistema do MET foram considerados e corroboraram com os já obtidos anteriormente.

As partículas mostraram as presenças significativas de alumínio e silício conforme apresentado pelos resultados de EDS, Figura 28. As imagens de campo

claro/escuro mostraram que não houve transmissão na partícula por apresentar espessura superior ao alcance da transmissão (Figuras 29 e 30).

Figura 28 – Análise química da partícula de cinza.



Nota-se o grande percentual de silício e alumínio na partícula, o que está de acordo com outros resultados.

Figura 29 – Imagens por campo claro (BF – *bright field*), campo escuro (DF – *dark field*) e padrão de difração eletrônica. STEM, 100.000x.

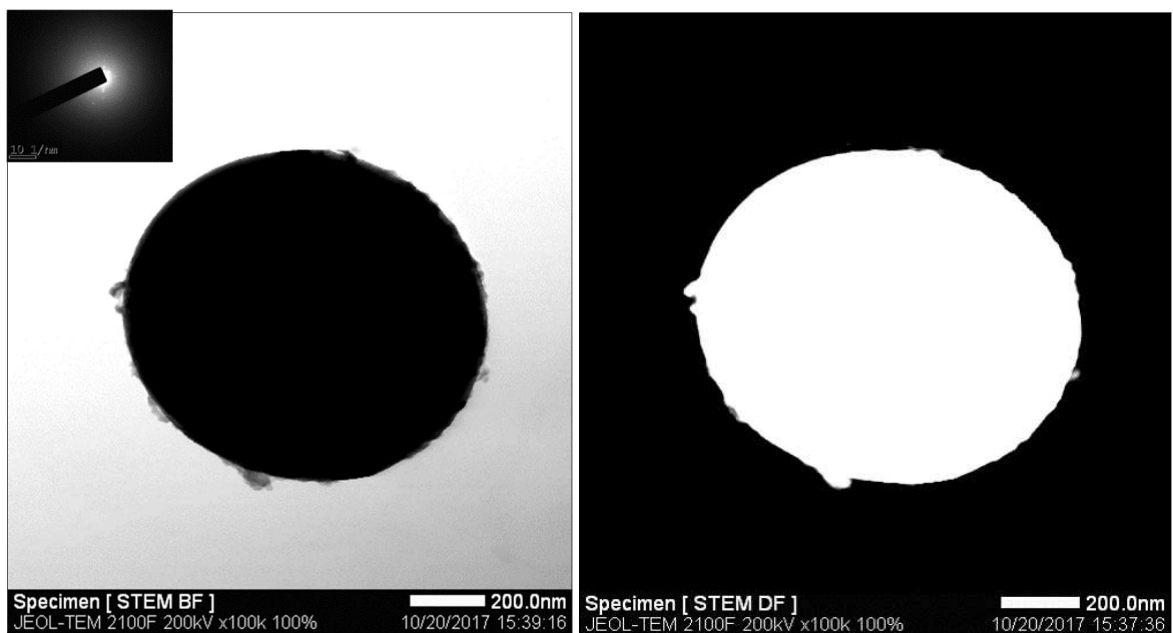
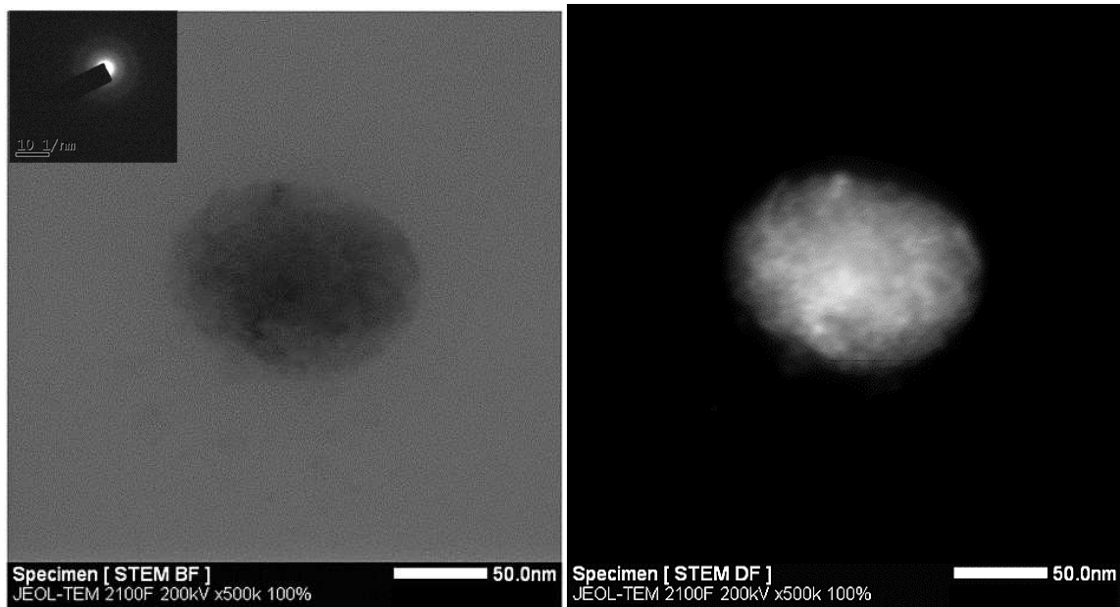


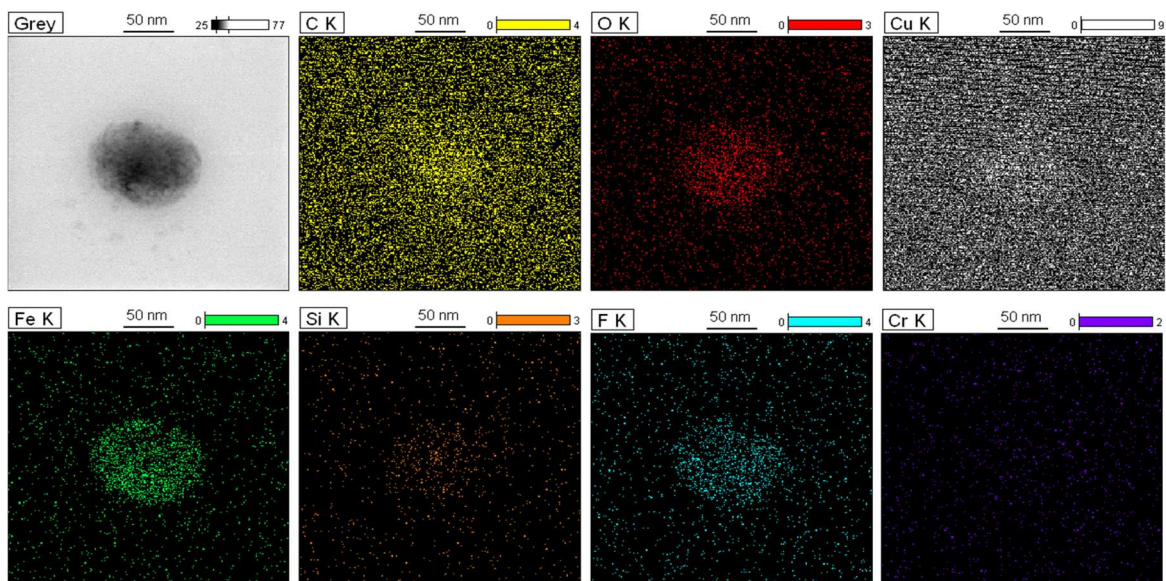
Figura 30 – Imagens por campo claro e campo escuro não apresentaram padrões de difração. STEM, 500.000x.



Fonte: O autor, 2018.

A espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS) no modo varredura (STEM) da partícula de cinza da Figura 30, permitiu a microscopia eletrônica analítica através do mapeamento representativo da variação espacial da composição de cada elemento presente na amostra (Figura 31).

Figura 31 – Mapeamento representativo de elementos presentes na partícula (Figura 30).



Fonte: O autor, 2018.

Concluiu-se que a partícula (Figura 30) analisada se tratou de um óxido de ferro e que os elementos ferro e oxigênio encontraram-se homogeneamente distribuídos.

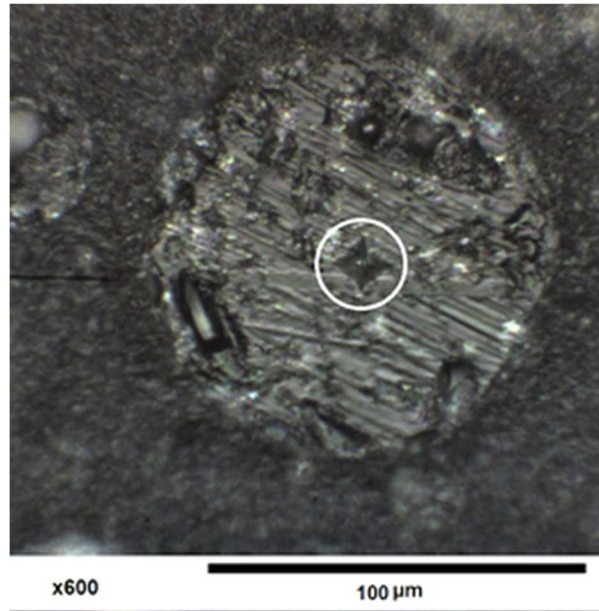
As análises em TEM/STEM colaboraram para a avaliação química dos elementos presentes da cinza de carvão mineral coletada. Mais uma vez não foi identificada a presença de enxofre.

E. M. Van der Merwe et al. (2014) apresentaram uma combinação de técnicas complementares de análise química e de superfície para avaliar as propriedades físico-químicas de uma amostra de cinzas de carvão ultrafinas coletadas em centrais termelétricas à carvão da África do Sul. Foram utilizadas técnicas de fluorescência e difração de raios-X, análise termogravimétrica (TGA), mapeamento por espectroscopia Ramam, espectroscopia Auger (AES) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) além de análises de superfície por MEV, BET (Braunauer, Emmet e Teller), MET e microscopia de força atômica (AFM). Foi relatado que a composição da superfície das esferas de cinzas volantes é consideravelmente diferente da composição do material a granel. Portanto, a caracterização da superfície é um fator importante, por exemplo, quando se considera a compatibilidade entre as matrizes ao aplicar este material como carga em polímeros.

3.1.6 Dureza das Cinzas

As medidas de dureza foram realizadas em diversas partículas individuais no centro das mesmas. A Figura 32 apresenta uma marcação gerada pelo penetrador Vickers em uma partícula embutida. Como propriedade mecânica, a dureza é utilizada na especificação e comparação entre materiais. Existe uma grande dificuldade de obter este parâmetro de medida em partículas duras e de dimensões em escala micrométrica. Na literatura não foram encontradas referências quanto ensaio de dureza ou do valor de dureza de partículas individuais de cinzas leves. A literatura só apresenta os valores de alumina pura, quartzo ou sílica pura, óxido de ferro puro ou ainda de sinterizados e briquetes porosos formados por aglomerados de partículas de cinzas (DAVIS, 1996; SCHAEFFER et al., 2013).

Figura 32 – Seção transversal de uma partícula de cinza do carvão mineral com identificação do ensaio de microdureza Vickers, aumento de 600X.



Fonte: O autor, 2018.

O valor médio para microdureza de amostras do particulado foi de (825 ± 155) HV_{0,1}. A dispersão de valores deveu-se ao fato da existência de porosidades e vazios internos que podem influenciar nos resultados, como também a existência de precipitados de óxidos de dureza mais elevadas. O valor encontrado é próximo ao indicado em literatura para o quartzo que varia entre 900 – 1280 HV (DAVIS, 1996).

Segundo Schaeffer et al. (2013), estudos para achar uma finalidade comercial no reuso de cinzas como material cerâmico e junto com materiais metálicos vem sendo buscados. Atualmente, testes tem sido feitos para a aplicação em filtros cerâmicos, pois esses resíduos proporcionam componentes com baixa densidade e relativamente alta resistência, características essas que preenchem as necessidades destes componentes, pois são utilizados na separação de metais pesados de lamas e mananciais. Existe também a possibilidade de emprego em altas temperaturas e compósitos metal-cerâmico (Cermets). O uso destes óxidos representa ainda um benefício ao meio ambiente pela redução de resíduos que serão liberados como rejeito em processos de produção.

3.2 O revestimento metálico: liga A

3.2.1 Material do substrato

O material utilizado em tubos para caldeiras aquatubulares possui baixo teor de carbono e elementos de liga. Pode-se tomar como referência a classificação ASTM A-178 grau A, que de acordo com a norma ASTM, é indicado para tubos de caldeira, evaporadores, serpentinas de aquecimento, aquecedores, pré-aquecedores, condensadores e condutores de gases. Estes são ditos Aços de Alta Resistência e Baixa Liga Carbono-Manganês (ASTM INTERNATIONAL, 2012). Assim, a escolha da chapa de aço usada como substrato foi feita considerando o que determina a ASTM e, portanto, a chapa usada tinha espessura e composição química similar aos tubos usados em caldeiras aquatubulares (8mm de espessura e composição química C 0,17%; Cr 0,025%, Mn 1,17%; P 0,019% e S 0,0027%).

O processo de aspensão térmica requer uma superfície preparada com um certo grau de rugosidade para o ancoramento mecânico do revestimento. A superfície rugosa é usada para aumentar a aderência e a coesão entre as partículas do revestimento devido à geração de tensões superficiais de contração, intertravamento de camadas, aumento da área de interação e descontaminação da superfície. Uma rugosidade adequada é tão importante quanto à limpeza (BRITO, 2010). Assim, foi utilizado um jateamento industrial com particulado de óxido de alumínio, conforme descrito e Materiais e Métodos.

Neste processo, a superfície da chapa de aço apresentou um aspecto macroscópico homogêneo em toda sua extensão com rugosidade média (Ra) de 170 μm (Figura 33).

Figura 33 – Substrato preparado para aspersão térmica.



Fonte: O autor, 2018.

A deposição do revestimento (Liga A) na chapa, que deve ser feita imediatamente após o jateamento abrasivo para evitar a oxidação do substrato, consistiu de aplicações em varredura de modo manual com a pistola de aspersão. O aspecto macroscópico do revestimento aplicado revelou uma superfície bem homogênea com brilho e rugosidade final característica de processos de aspersão arco elétrico, associados aos parâmetros de aspersão utilizados (Figura 34).

Figura 34 – Aspecto das amostras de chapas revestidas após o processo de aspersão térmica.



Fonte: O autor, 2018.

3.2.2 Microscopia óptica (MO)

A análise em revestimentos de alta dureza requer um potencial cuidado, pois as superfícies podem ser influenciadas pela sua preparação, seja por um encruamento ou endurecimento gerado pela temperabilidade do material. Foram realizadas três metodologias distintas para o corte das amostras:

1 – O corte realizado por cortadeira metalográfica (uso de disco de corte abrasivo), cujo aspecto ao MO apresentou uma superfície transversal para o revestimento com algumas trincas e microtrincas em seu interior (Figura 35);

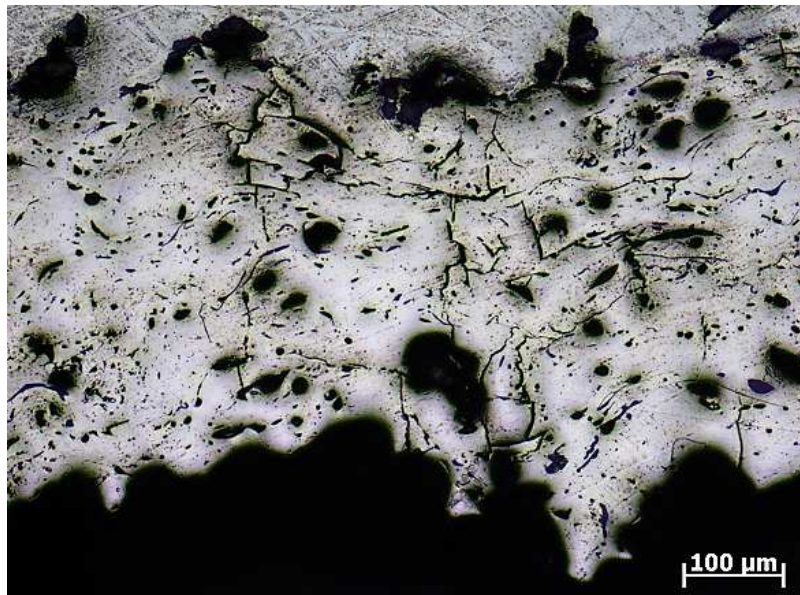


Figura 35 – Aspecto do revestimento ao corte metalográfico, MO, aumento de 100x.

2 – O corte por eletroerosão a fio que foi aplicado para investigar se o atrito e/ou imperfeita refrigeração gerados pelo disco de corte Arotec influenciou nos resultados. A Figura 36 apresenta o aspecto obtido ao MO para a seção transversal do revestimento obtido pelo corte por eletroerosão a fio.

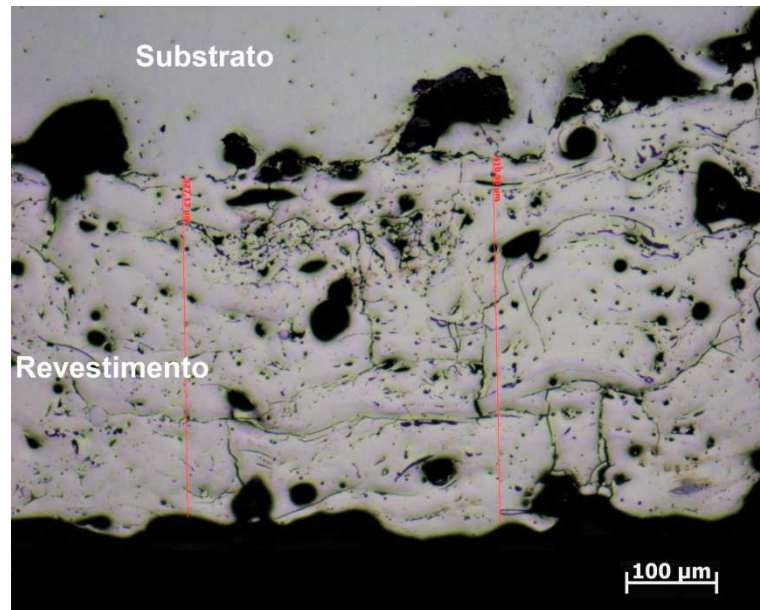


Figura 36 – Revestimento corte a fio, MO, aumento de 100x.

3 – O corte com jato d'água a alta pressão que foi aplicado, considerando-se que nenhum tipo de aquecimento, contato direto ou corrente elétrica pudesse influenciar nos resultados (Figura 37).

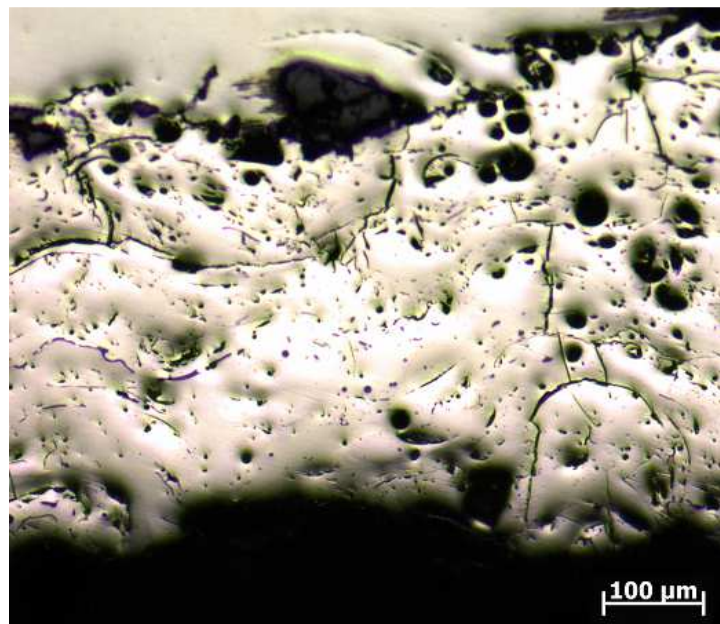


Figura 37 – Revestimento corte a água, MO, aumento de 100x.

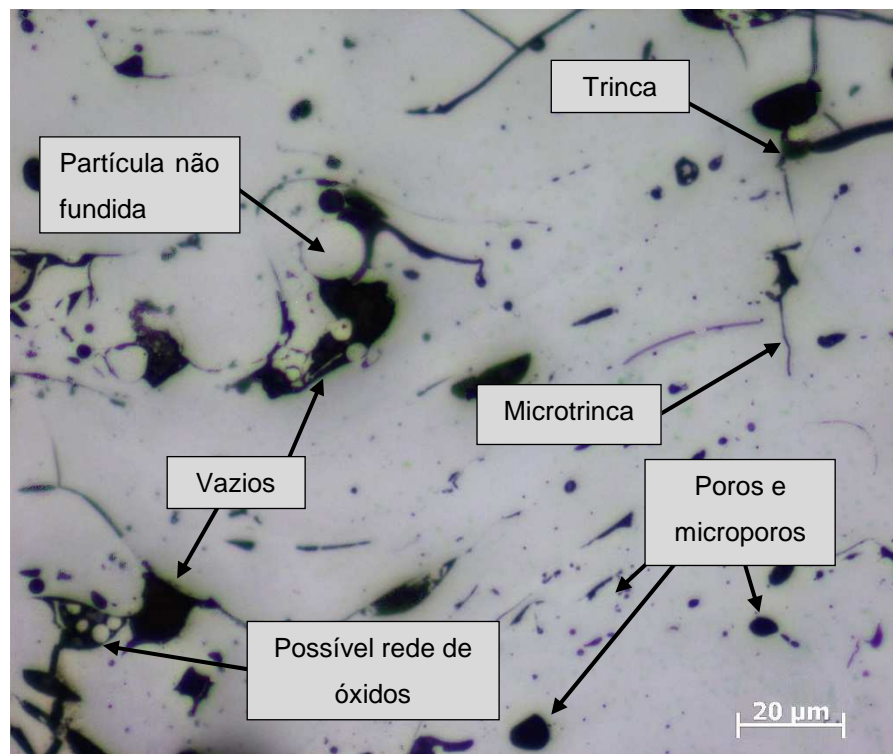
Observou-se que mesmo nos casos em que o corte das amostras foram realizados sem aquecimento ou elevado atrito foram encontrados trincas e poros de

maneira relativamente parecida. As amostras cortadas por eletroerosão a fio foram utilizadas para todas as demais etapas de caracterização do revestimento.

Conforme dito em Materiais e Métodos, a microscopia óptica foi a técnica utilizada para a obtenção de aspectos microestruturais para a quantificação de defeitos (trincas e poros) do revestimento, portanto, os resultados obtidos estão atrelados a este tipo de aquisição de imagens.

O revestimento estudado apresentou algumas características típicas, tais como: partículas parcialmente fundidas, fases heterogêneas, óxidos, trincas, microtrincas e porosidade, conforme pode ser exemplificado na Figura 38. Este resultado está de acordo com o que a literatura apresenta para os defeitos típicos associados aos revestimentos obtidos por aspersão térmica a arco elétrico (VREIJLING, 1998).

Figura 38 – Aspecto micrográfico do revestimento e principais defeitos, MO, 500x.

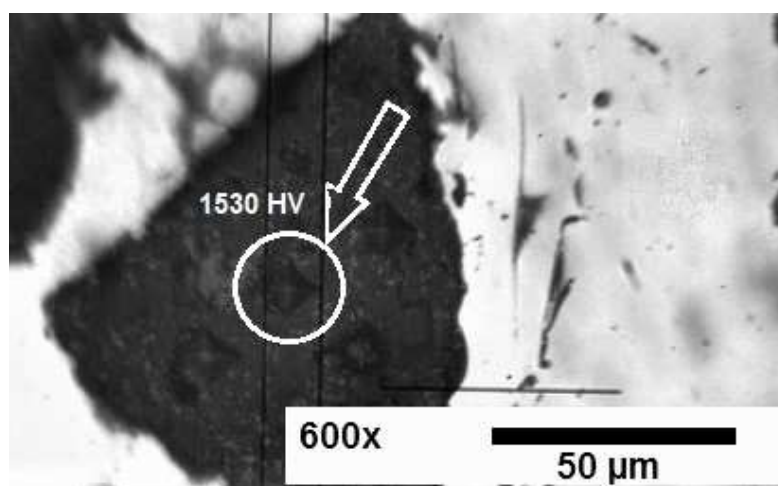


Fonte: O autor, 2018.

A interligação de poros e trincas da camada metalizada, assim como de microtrincas, é um parâmetro a ser observado, pois são potencialmente fragilizadores do material. Além disso, a presença de poros pode significar menos pontos de contato e coesão entre as lamelas do revestimento, locais para a nucleação de processos de corrosão, podem provocar aumento da resistividade térmica e variações nas propriedades mecânicas (PEREIRA, 2018).

Foi observado que na região de interface substrato/ revestimento, algumas áreas de tom mais escuro que a tonalidade da matriz metálica, porém mais claro que a tonalidade dos poros e trincas, tinham a presença de incrustações de óxido de alumínio proveniente da etapa de preparação superficial da amostra (Figura 39).

Figura 39 – Dureza do material retido na interface. Imagem do microdurômetro, 600x.



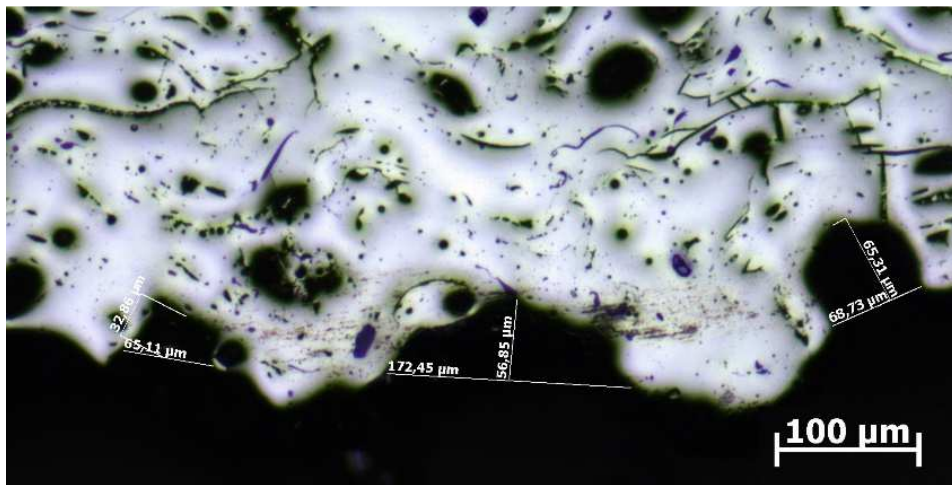
Fonte: O autor, 2018.

Estas regiões apresentaram alta dureza (dureza da alumina, conforme apresentado em detalhe) e podem influenciar na força de adesão do revestimento ao substrato.

3.2.3 Poros superficiais e espessura do revestimento

O acabamento superficial do revestimento foi avaliado considerando a presença de poros abertos, isto é, foram medidos a largura e profundidade da porosidade superficial conforme apresentado pela Figura 40.

Figura 40 – Perfil topográfico apresentado pelo revestimento, MO, 100x.



Fonte: O autor, 2018.

Em média, os valores de largura e profundidade dos poros abertos formados foi de $(80 \pm 40) \mu\text{m}$ e $(40 \pm 20) \mu\text{m}$, respectivamente, revelando poros mais largos que profundos. Este parâmetro pode vir a ser uma informação relevante para estudos de resistência do revestimento ao impacto de partículas abrasivas, pois já se sabe que a rugosidade, a morfologia e a dureza da superfície afetam fortemente sua resistência ao desgaste ao jateamento abrasivo (KULU e ZIMAKOV, 2000).

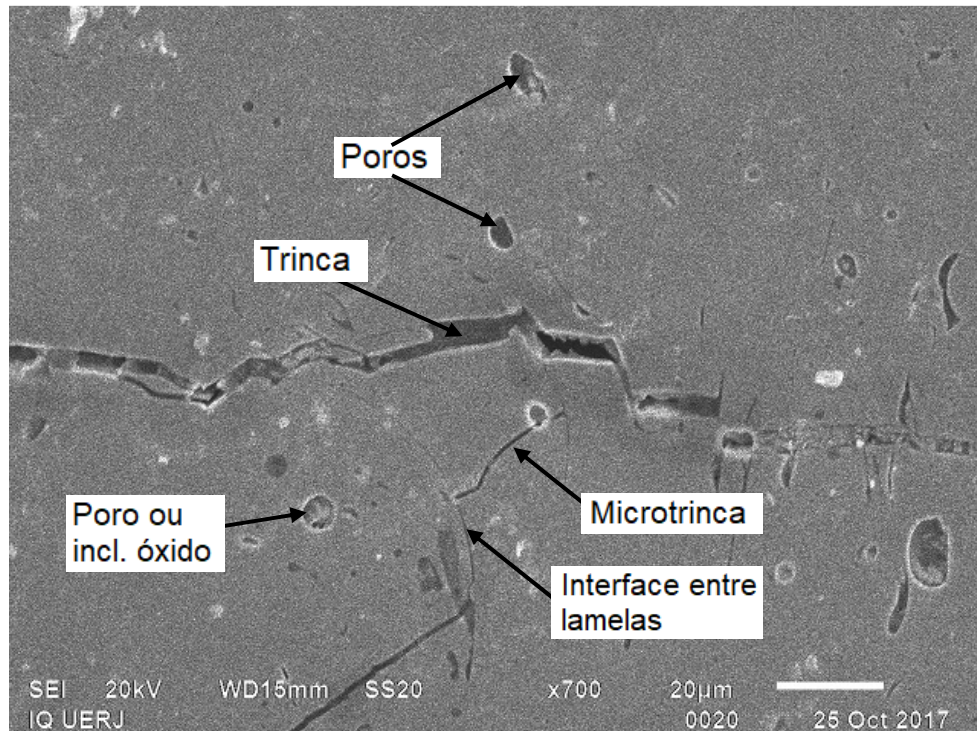
Os valores obtidos com a medição da espessura total do revestimento classificaram-se como adequados segundo norma Petrobras N-2568 (2011) [Revestimentos Metálicos por Aspersão Térmica] por apresentar valores contidos entre 225 e 500 μm e sem deslocamento. A média de espessura analisada para o revestimento foi de $(410 \pm 36) \mu\text{m}$.

3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os aspectos micrográficos obtidos por MEV também apresentaram lamelas regulares empilhadas em camadas, tal como observado por MO, esse aspecto já era esperado, pois o impacto da projeção das partículas fundidas e que se solidificam sobre a superfície do substrato gera este aspecto, sendo típico ao processo de fabricação (Figura 41). Conforme em Freitas (2015), pontos de tonalidades mais

escuras foram observados, podendo ser inclusões de óxidos, poros, trincas e microtrincas ou segundas fases.

Figura 41 – Aspecto micrográfico do revestimento, MEV modo SEI, 700x.



Fonte: O autor, 2018.

Durante o processo de aspersão térmica, óxidos podem ser produzidos pela interação entre as gotículas aspergidas e a atmosfera, e/ou por aquecimento da superfície do revestimento durante a deposição. A interação das partículas ou gotículas quentes com o ambiente ao seu redor, usualmente ar atmosférico, leva à formação de filmes de óxidos ou nitretos nas superfícies das partículas (DAVIS, 2004). Estes óxidos podem ficar retidos entre as camadas do revestimento formando as chamadas redes de óxidos. Sabe-se que óxidos tendem a ter uma geometria esférica (óxidos de alumínio e silício, por exemplo) que podem estar dispersos ou em aglomerados em regiões maiores. Além disso, algumas regiões mais ricas em certos elementos de liga também podem existir no revestimento, estas regiões formam as chamadas segundas fases cuja composição química difere um pouco do entorno.

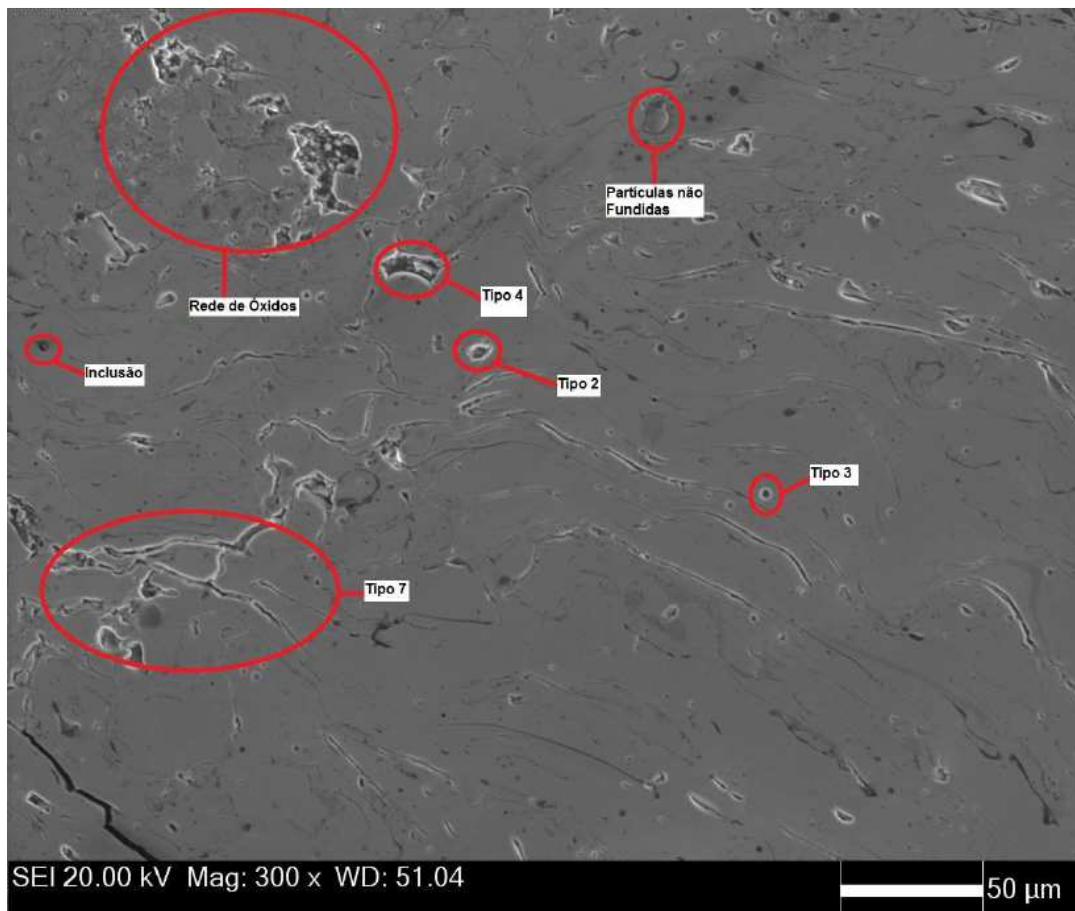
Brito (2010) mostrou que as microestruturas encontradas em seus revestimentos eram formadas de lamelas bem irregulares, com a presença de

partículas / regiões formadas de óxidos de alumínio, óxidos de cromo e óxidos de silício.

Antunes (2013) observou que revestimentos aspergidos pela técnica de arco elétrico possuem lamelas mais espessas e com maior quantidade de óxidos do que os revestimentos aspergidos por outros processos, apresentando também partículas resolidificadas antes do impacto, o que está de acordo com os aspectos micrográficos obtidos neste trabalho.

Montani (2016) caracterizou revestimento metálico gerado por técnica de aspersão por arco elétrico utilizando aspectos micrográficos obtidos por MEV e que também apresentaram poros, trincas e partículas não fundidas muito semelhantes às encontradas no presente trabalho. A Figura 42 mostra um dos aspectos micrográficos obtidos por Montani (2016).

Figura 42 – Revestimento metálico estudado por Montani (2016).

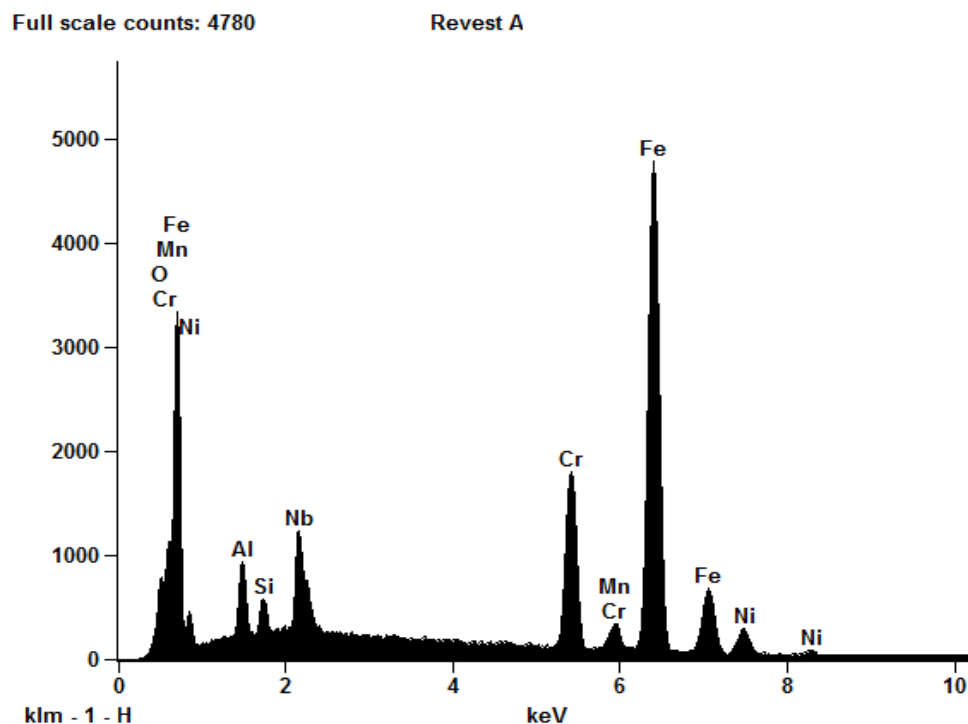


Os defeitos aqui numerados como Tipos 2, 3, 4 e 7, classificados conforme Vreijling (1998), (extraído de Montani, 2016).

3.2.5 Análise química do revestimento e identificação de redes de óxidos

A Figura 43 exemplifica os resultados obtidos para os espectros de energias características obtidas por EDS dos elementos químicos presentes de diversas regiões analisadas no revestimento metálico.

Figura 43 – Espectro de energias características obtidas por EDS dos elementos presentes no revestimento.

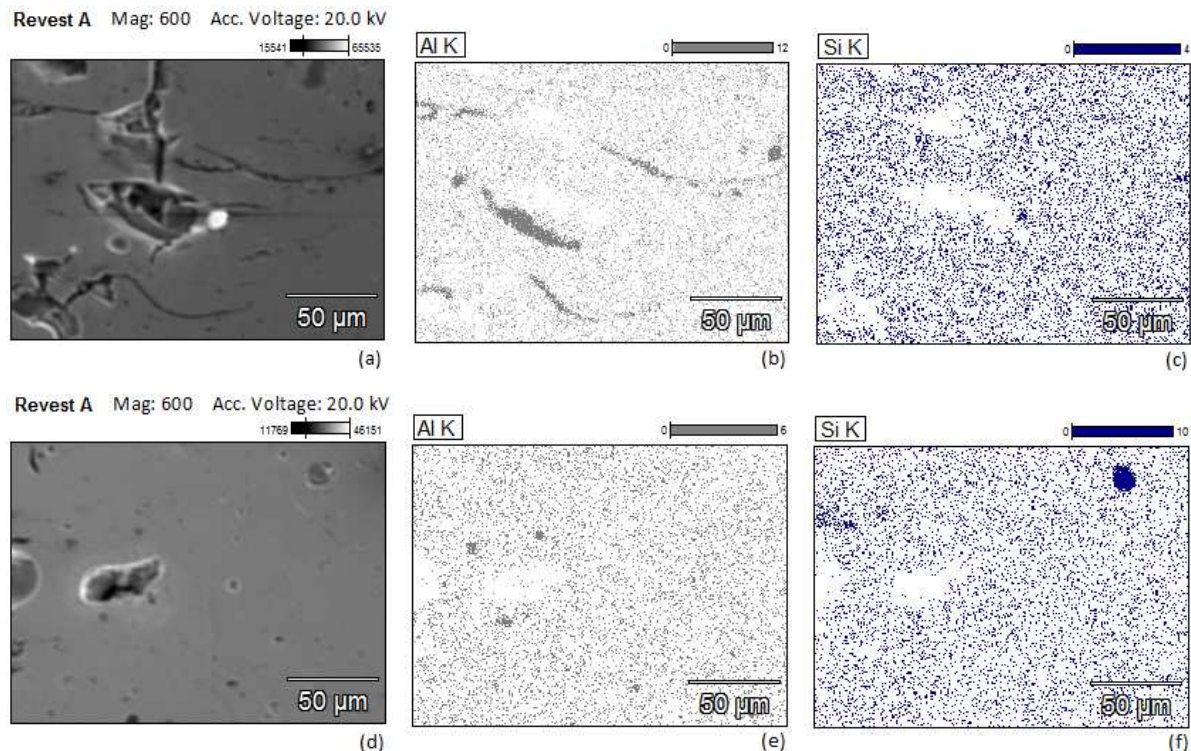


Fonte: O autor, 2018.

Os elementos presentes no revestimento estão de acordo com a composição química dos arames utilizados no processo na aspersão térmica (de acordo com dados fornecidos pela Empresa parceira que realizou a aspersão térmica), onde as presenças significativas são de Fe, Cr, Nb, B, Ni, Al, Mn e Si (nesta ordem decrescente de ranqueamento). O B não foi identificado pelo EDS por ser elemento de baixo peso atômico e, portanto, dificilmente identificável por esta técnica semi-quantitativa de análise (RUSS, 2013).

Foram verificados além de defeitos como poros e trincas, a presença de redes de óxidos, partículas não fundidas, e possíveis inclusões de óxidos proveniente do processo de preparação do substrato. Os mapas de composição química definidos por cores obtidos por EDS e apresentados pelas Figuras 44 (a, b, c) exemplificam as presenças de regiões com prováveis redes de óxidos formados entre as lamelas do revestimento. Já as Figuras 44 (d, e, f) exemplificam redes de óxidos em forma de aglomerados, onde a característica de morfologia esférica fica mais evidente. Em ambos os casos as presenças significativas foram de alumínio e silício em provável formação de rede de óxidos.

Figura 44 – Região de análise do revestimento e mapeamento de prováveis redes de óxidos por técnica de EDS, 600x.



Fonte: O autor, 2018.

As regiões com maior concentração de pontos cinza escuro e azul escuro são prováveis aglomerados de óxidos de alumínio e silício, respectivamente.

A área correspondente (% Área A_A ou fração volumétrica V_V) das prováveis redes de óxidos obtidas por PDI com imagens geradas pelo mapeamento elementar

por EDS em áreas aleatórias e não superpostas do revestimento revelou a provável presença de 1,4 % de óxidos de alumínio e 0,2 % de óxidos de silício. O EPRI (2007) recomenda que revestimentos para caldeiras de termelétricas possuam menos que 5 % de óxidos retidos (RICHMAN e CHERUVU, 2007).

3.2.6 Processamento Digital de Imagens aplicado a quantificação de defeitos no revestimento

De acordo com ASTM INTERNATIONAL (2004), o comportamento de um revestimento é avaliado como uma média de todas as características e propriedades estruturais locais. Porosidade, inclusões de óxidos, contato coesivo entre lamelas e inclusões de fase contribuem para as macropropriedades do revestimento, e dessa forma, definem sua adequação para uma dada aplicação.

Montani (2016) quantificou defeitos do tipo poros e trincas em revestimento metálico obtido por aspersão térmica por arco elétrico através de técnicas de estereologia quantitativa e análise e processamento digital de imagens. A técnica de PDI mostrou ser uma ferramenta prática e rápida, além de apresentar resultados confiáveis para quantificar poros, trincas e redes de óxidos no material. Montani (2016) utilizou o *software* ImageJ e imagens geradas por MEV em modo elétrons secundários (SEI) e elétrons retro-espalhados (BSE). Nesta comparação, as imagens em BSE apresentaram maior facilidade de processamento, dado a menor quantidade de passos e comandos em comparação às imagens obtidas em modo SEI. O Autor encontrou valores no entorno de 4% de defeitos, incluindo poros e trincas.

A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos das médias das frações volumétricas de defeitos apresentados no revestimento para todas as imagens analisadas, tanto para uma análise geral quanto para uma distinção de fator de forma destes defeitos (defeitos alongados identificados como trincas e defeitos arredondados identificados como poros). Foram processadas 33 imagens de regiões não sobrepostas do revestimento com aumento de 500 vezes obtidas por microscopia óptica.

No processamento, as imagens foram tratadas em estruturas de 8 bits e correções de contraste de regiões claras e escuras. Com a segmentação de imagens, foram obtidos objetos de interesse, seguido de etapas de correção de defeitos e eliminação de ruídos presentes nas imagens. Ao final, foram quantificadas a fração volumétrica de defeitos presentes em cada imagem para análise.

Tabela 6 – Fração volumétrica de defeitos apresentados no revestimento Liga A.

	Fator de forma 0 - 1,0 Análise geral	0 - 0,7 Defeitos alongados	Diferença Defeitos arredondados
Média (% Área)	5,0	4,0	1,0
Desv.Pad	2,0	2,0	0,5

As frações volumétricas de defeitos está dentro do esperado para aspersão térmica a arco elétrico (até 12 %) (MENEZES, 2007; PAWLOWSKI, 2008). Alerta-se que alguns parâmetros de aspersão podem influenciar na qualidade do revestimento. Parâmetros como: rugosidade do substrato, limpeza superficial, distância entre a pistola e o substrato, ângulo de aspersão, espessura do revestimento, velocidade da partícula, ângulo de projeção, temperatura do substrato, podem ser ajustados no processo de aspersão e estes podem interferir na qualidade final do revestimento (SCHIEFLER, 2004; MENEZES, 2007; PAWLOWSKI, 2008).

Fatores de forma são parâmetros de aspecto geométrico que permitem definir se o defeito é ou não um concentrador de tensões. A geometria do defeito gerado é um parâmetro importante que irá influenciar no comportamento químico e mecânico do revestimento. Os resultados mostraram a predominância de defeitos alongados para todas as imagens submetidas ao PDI.

Deshpande, sampath e Zhang (2006), analisaram a porosidade e oxidação de ligas Ni-5%Al depositadas por diferentes processos de aspersão térmica. Para a quantificação de defeitos foi utilizada análise de imagens e identificação de rede de óxidos por análises de EDS. Entretanto, foi utilizado também a técnica de porosimetria por intrusão de mercúrio, recurso que analisa as porosidades abertas através da penetração de mercúrio na superfície. O percentual de porosidade e óxidos encontrado foi de 16,5 %, e somente porosidade, 5,7 %, no caso de ligas aspergidas através de arco elétrico.

Matthews e Schweizer (2013) analisaram a porosidade em um revestimento metálico usando PDI, através da diferença de contraste na escala de cinza de imagens com 100x de magnificação. A análise determinou que a porosidade apresentou um intervalo de valores entre 5 e 9 %.

Deve-se destacar que o processamento digital de imagem permite uma avaliação precisa na quantificação de elementos presentes em imagens quando comparado com técnicas tradicionais, como a contagem feita por pontos.

3.2.7 Microdureza

Foram realizadas medidas de microdureza ao longo da espessura do revestimento ao longo da seção do revestimento. O efeito do tamanho das lamelas, nível de porosidade e rede de óxidos presentes na microestrutura podem afetar nos valores de dureza no revestimento, bem como regiões de segundas fases ou partículas não fundidas com propriedades distintas.

A literatura mostra que o comportamento ao desgaste abrasivo e erosivo é diretamente influenciado pela dureza do revestimento. Ainda, a dureza da superfície alvo deve ser maior que 1,2 vezes a dureza das partículas erosivas, quando o mecanismo de desgaste é caracterizado como microcorte. Além disso, outros fatores que compõem a estrutura do revestimento poderão influenciar em seu desempenho (KEJELIN e COMELI, 2013; COSTA, 2012; HUTCHINGS, 1992).

Segundo Costa (2012), as inclusões de óxidos em revestimentos tendem a aumentar a dureza do material que pode gerar revestimentos frágeis, pois óxidos fraturam facilmente. Caso o teor de óxidos entre lamelas seja elevado, pode haver uma dificuldade de coesão entre as camadas depositadas, provocando uma diminuição da força coesiva do revestimento.

As amostras preparadas obtidas por corte a fio foram submetidas a medidas de microdureza sobre a face transversal do revestimento cobrindo relativamente três regiões do mesmo: inferior (próximo ao substrato), intermediária e superior (longe do substrato).

As Figuras 45 e 46 apresentam um mapeamento do perfil de microdureza de duas amostras distintas e avaliadas em relação à espessura, a fim de verificar a homogeneidade desta propriedade na camada aspergida.

Figura 45 – Mapeamento de microdureza (Amostra 1). Detalhe para as marcações piramidais no revestimento realizadas pelo penetrador Vickers em detalhe.

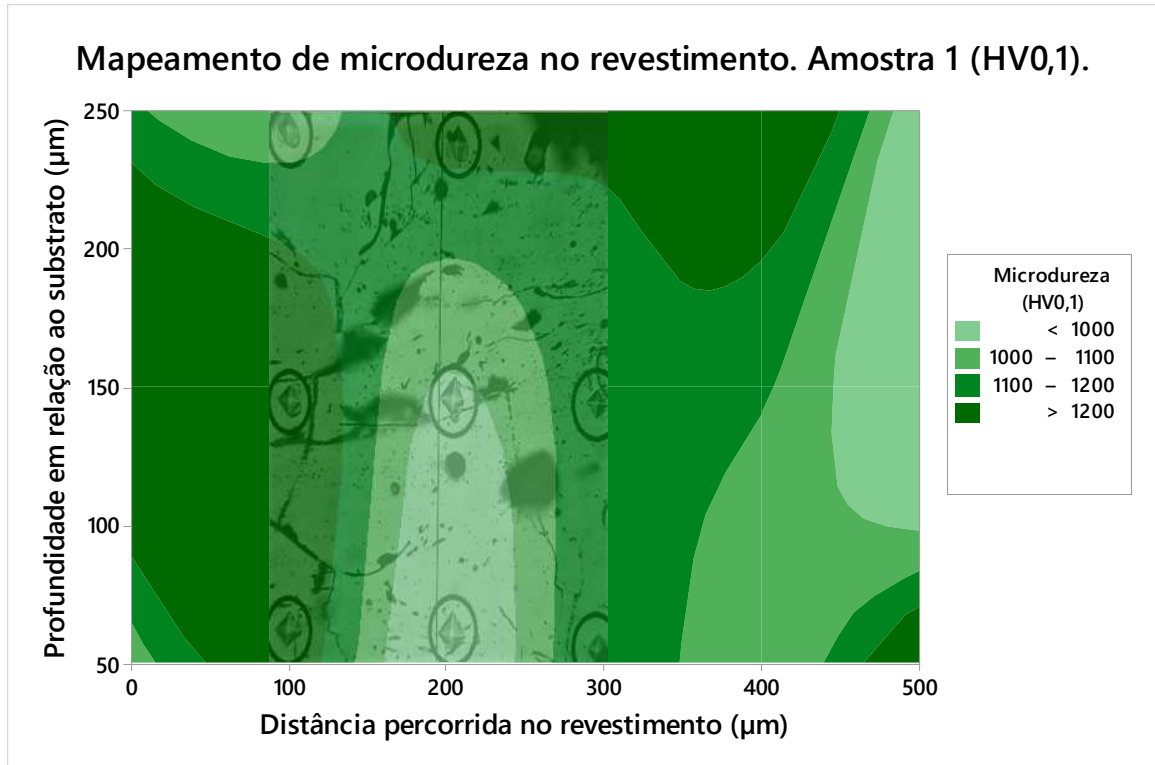
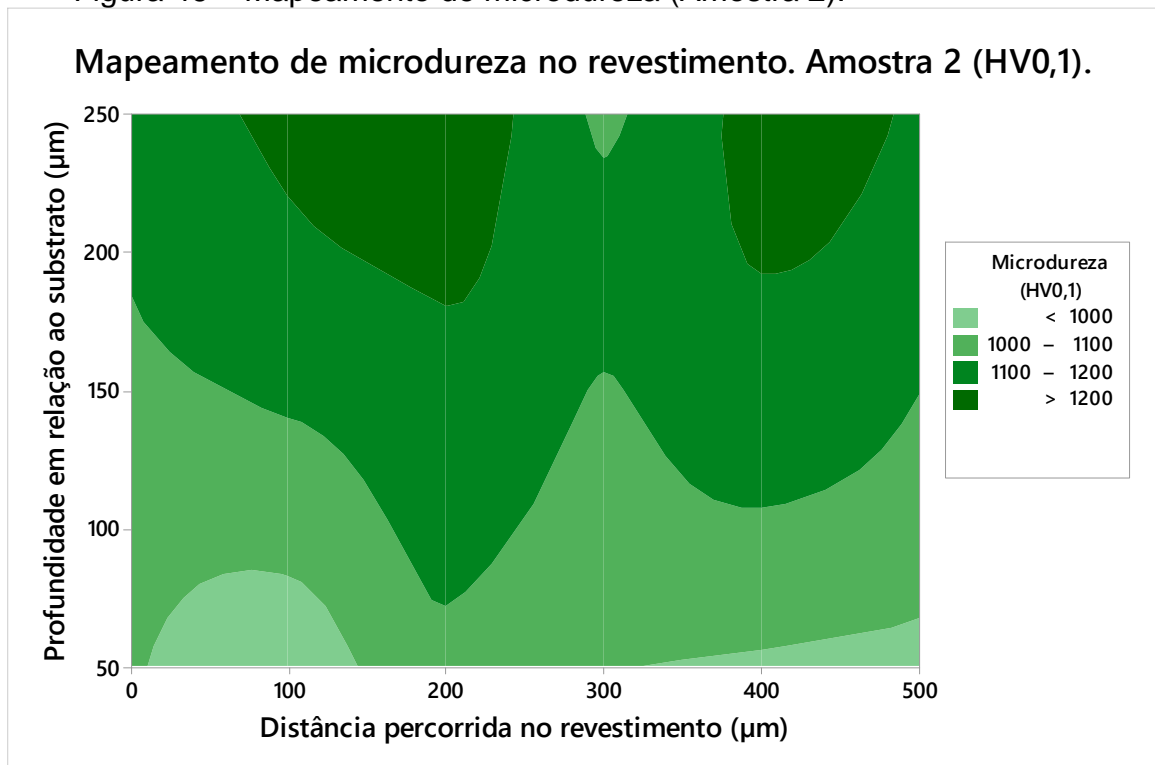


Figura 46 – Mapeamento de microdureza (Amostra 2).



Fonte: O autor, 2018.

A variação apresentada está associada à heterogeneidade do revestimento, que apresentou redes de óxidos e a presença da porosidade inerente ao processo.

A microdureza do revestimento em ambos os casos manteve-se com valores elevados. Pôde-se identificar a formação de inclusões não metálicas pela presença valores relativamente elevados quando comparados aos demais (>2500 HV), o que corroboram com o fato de ter havido a presença de óxidos de dureza mais elevada e justamente nas regiões de tonalidades mais escuras dos aspectos micrográficos.

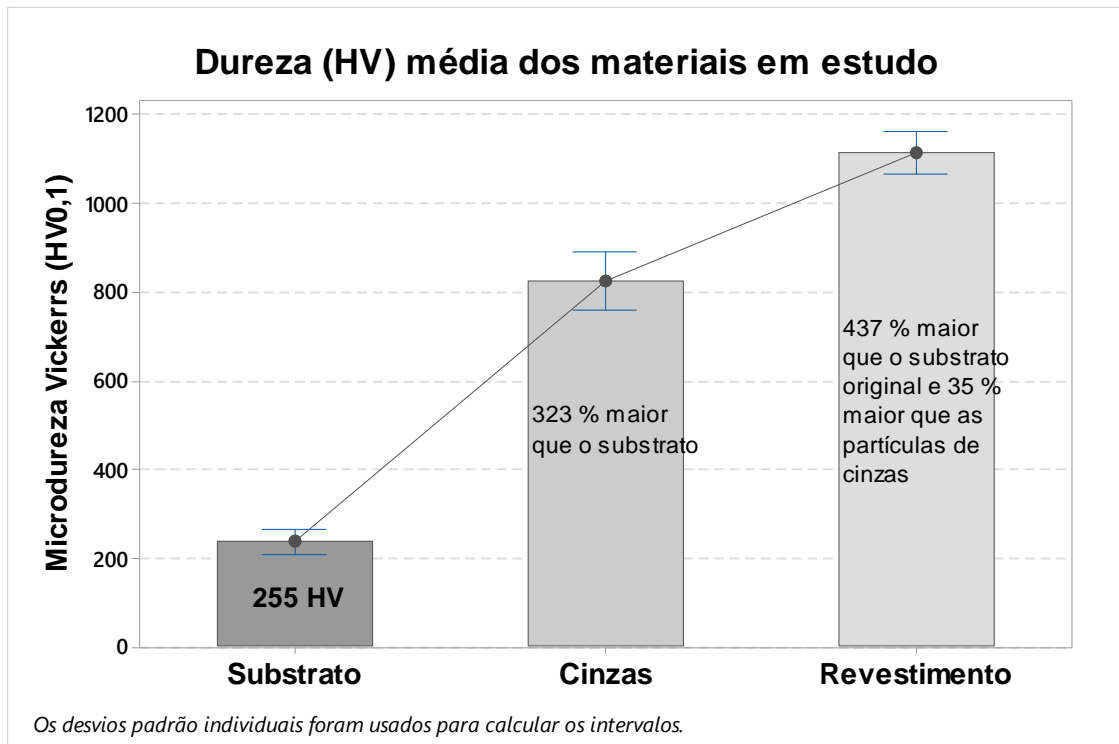
Schiefler (2004) avaliou o efeito da composição química em revestimentos obtidos por aspersão térmica, indicou que fases duras (normalmente boretos) são formadas durante a solidificação do material, aumentando a dureza e melhorando a resistência ao desgaste dos revestimentos depositados. Este comportamento indica que os maiores valores médios de dureza encontrados podem ser explicados devido à provável formação de boretos na liga.

Na Amostra 2, o material apresentou um perfil de dureza média similar à Amostra 1, com a característica de ter apresentado valores de dureza mais elevados em posições mais próximas à superfície da amostra, o que é favorável ao material para resistência ao desgaste superficial, que retratou características anisotrópicas do revestimento com valores variados entre lamelas e ao longo do perfil analisado.

De forma global, o revestimento apresentou em média um valor de dureza de (1.115 ± 130) HV_{0,1}. Ou seja, 437 % maior que o apresentado pelo substrato original (255 HV) e 35 % maior que as cinzas (825 HV) (Figura 47).

Segundo Hutchings (1992), a dureza do material de alvo (revestimento) deve apresentar valor maior que 20 % do que as partículas erosivas. Contudo, um aumento deliberado da dureza não deve ser realizado em detrimento à tenacidade do material.

Figura 47 – Comparativo de dureza entre materiais analisados.



Fonte: O autor, 2018.

Conforme em Richman e Cheruvu (2007), a motivação primordial para o desenvolvimento de revestimentos tem sido a obtenção de alta dureza, para processos que exigem propriedades tribológicas. Embora a dureza seja apenas uma das propriedades desejáveis para revestimentos, é provavelmente a mais importante para proteção contra os vários tipos de desgaste, e é válido também para a resistência à erosão.

4 CONCLUSÕES

Considerando os materiais analisados e as técnicas de caracterização utilizadas, pôde-se concluir que:

O particulado das cinzas de carvão mineral extraídas de uma central termelétrica em operação da região Sul do Brasil apresentou-se como uma composição de óxidos, essencialmente de alumínio, ferro e silício, com predominância do formato esférico com diâmetros entre 5 e 45 μm (68 % das partículas analisadas) e de dureza 825 HV.

Além das cinzas apresentarem características alcalinas, não foi detectada a presença de enxofre, o que levou a conclusão que o problema da erosão por impacto das cinzas parece ser maior que a corrosão pelos elementos presentes.

O revestimento apresentou alguns defeitos típicos, tais como: partículas parcialmente fundidas, fases heterogêneas, óxidos, trincas, microtrincas e porosidades. A presença de poros e trincas interconectadas pode reduzir a efetividade da camada aspergida protetora e é um parâmetro a ser observado. A fração volumétrica de defeitos foi 5 ± 2 % incluindo trincas e poros, e a provável presença de 1,4 % de óxidos de alumínio e 0,2 % de óxidos de silício na matriz metálica. Estes valores encontram-se dentro do esperado para revestimentos metálicos obtidos por aspensão térmica a arco elétrico.

A caracterização química e metalúrgica do revestimento revelou que os elementos presentes no revestimento estão de acordo com a composição química dos arames utilizados no processo de aspensão térmica.

O valor médio de dureza do revestimento proposto foi de (1.115 ± 130) HV0,1. Ou seja, 437 % maior que o apresentado pelo substrato original (255 HV) e 35 % maior que as cinzas (825 HV).

Conforme em Richman e Cheruvu (2007), com os requisitos necessários para dureza e nível de porosidade, o revestimento (Liga A) aplicado pela técnica de aspensão térmica a arco elétrico atende, nos atributos avaliados, para utilização em revestimentos de proteção para caldeiras de termelétricas.

5 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros sugere-se:

- 1) Análise da eficiência da condutibilidade térmica em relação ao material do substrato e estabilidade térmica (medidas de difusividade térmica);
- 2) Análise da interação cinzas particuladas oriundas da queima do carvão mineral nacional versus revestimento com resultados de corpos de prova em campo;
- 3) Avaliar a diferença entre captação de imagens geradas por MO e MEV na avaliação de defeitos ao utilizar o Processamento Digital de Imagens;
- 4) Avaliar o comportamento do revestimento proposto em testes de jateamento abrasivo;
- 5) Avaliar o revestimento em ambiente agressivo sujeito à corrosão;
- 6) Estudos sobre reutilização das cinzas provenientes da queima do carvão mineral como carga em compósitos;
- 7) Medidas do coeficiente de dilatação (dilatometria) do revestimento e modelagem de eficiência de trocas térmicas;
- 8) Testes de adesão do revestimento em relação ao ancoramento com substrato;
- 9) Avaliação do efeito do acabamento superficial do revestimento na resistência ao impacto de partículas duras.

REFERÊNCIAS

- Agência Nacional de Energia Elétrica – ANEEL. *Matriz de Energia Elétrica brasileira. Operação e Capacidade Brasil – 4º trimestre de 2017*. Disponível em <http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/capacidadebrasil/OperacaoCapacidadeBrasil.cfm>. Acessado em 10/08/2018.
- ANTUNES, F.J. *Avaliação da Adesão e da Resistência à Corrosão de Revestimentos de Cr e Co Obtidos Através da Técnica de Aspersão Térmica*. 69f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e Tecnologia dos Materiais) – Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca CEFET/RJ, Rio de Janeiro, RJ, 2013.
- ARAUJO, M. D.; SILVA, A. R. *Inspeção de caldeiras – engenharia de inspeção e ensaios não destrutivos aplicados*. COTEQ2015, 13ª Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos, 2015.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR NM ISO 6507-1: *Materiais metálicos – Ensaio de dureza Vickers*. Parte 1: Método de Ensaio. Rio de Janeiro, 2008.
- 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, www.astm.org.
- ASTM INTERNATIONAL, E2109-2014, *Standard Test Methods for Determining Area Percentage Porosity in Thermal Sprayed Coatings*, West Conshohocken, PA, 2014.
- BAKKER, W. “*Materials Solutions for Waterwall Wastage- An Update*”, Report #1009618, Electric Power Research Institute - EPRI, Palo Alto, CA, 2005.
- BARROS, K. S. *Estudo sobre a possibilidade do uso de cinzas volantes advindas de uma termelétrica à carvão mineral da região metropolitana de Fortaleza-CE para aplicação em camadas granulares de pavimentos*. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Transportes) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.
- BORTOLUZZI, R. L. *Estudo da erosão por cinza volante em diferentes tipos de ligas de aço aplicadas em caldeira de grande porte*. 98f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Pampa - UNIPAMPA, Departamento de Engenharia de Materiais, Bagé, RS, 2015.
- BRITO, V.R.S. *Caracterização de Revestimentos Metálicos Aspergidos Termicamente por Arco Elétrico*. 130f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e Tecnologia dos Materiais) – Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca CEFET/RJ, Rio de Janeiro, RJ, 2010.
- CAMPOS, P. K., *Desenvolvimento de revestimento para tubulação de caldeiras de centrais termelétricas que operam a carvão mineral*, 90f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

- CARVALHO, P. R. *Estudo do comportamento ao desgaste e corrosão dos aços inoxidáveis AISI 316L e AISI 420 depositados pelo processo de aspersão térmica a arco elétrico*. 89 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal de Pernambuco, 2007.
- CHATHA, S.S.; SIDHU, H.S.; SIDHU, B.S. *Characterisation and Corrosion-Erosion Behaviour of Carbide based Thermal Spray Coatings* *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, Vol. 11, No.6, pp.569-586, Punjab Technical University, Jalandhar, India, 2012.
- COSTA, R. C.; DACOREGGIO, 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*. *Soldagem & Inspeção*, vol.19, n.4, pp.292-301. São Paulo, 2014.
- COSTA, R.C. *Desenvolvimento de novos revestimentos por aspersão térmica à arco para proteção contra desgaste erosivo em trocadores de calor ar/gases*, 86f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais) – Universidade federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.
- CRAWMER D.E. *Coating Structures, Properties, and Materials*. ASM International, 2004.
- DAVIS, J. R. *Handbook of Thermal Spray Technology*, ASTM International, Materials Park, Ohio, 2004.
- DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I; MACHADO, G. *Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras*. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.
- DESALE, G. R.; GANDHI, B. K.; JAIN, S. C. *Effect of erodent properties on erosion wear of ductile type materials*. *Wear* 261 (2006) 914–921, Índia, 2006.
- DESHPANDE, S.; SAMPATH, S.; ZHANG, H. *Mechanisms of oxidation and its role in microstructural evolution of metallic thermal spray coatings – Case study for Ni-Al*, *Surface & Coating Technology*, v.200, nº 18-19, p.5395-5406, 2006.
- E.M.VAN DER MERWE; Prinsloo; L.C. MATHEBULA, C.L.; SWART, H.C. *Surface and bulk characterization of an ultrafine South African coal fly ash with reference to polymer applications*. *Applied Surface Science* 317 73–83, 2014.
- FIJI IMAGEJ. *Software*. Schindelin, J.; Arganda-Carreras, I. & Frise, E. et al. (2012), "Fiji: an open-source platform for biological-image analysis", *Nature methods* 9(7): 676-682, PMID 22743772, doi:10.1038/nmeth.2019. Disponível em: <https://fiji.sc>
- FREITAS, B. C. *Estudo das Propriedades Microestruturais de Ligas de níquel-cromo e cobalto-cromo obtidas pelo Processo de Metalização a Arco*. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica – Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca). Rio de Janeiro, RJ. 2015.
- GOODARZI, F. *Characteristics and composition of fly ash from Canadian coal-fired power plants*. Environmental Study Group, Earth Science Sector-Calgary Division, Natural Resources Canada, *Fuel* 85, 1418–1427, 2006.

HUTCHINGS, I. M. *Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials*. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1992.

IMAGEJ. *User's Guide*. Disponível em: <https://imagej.net/Introduction> (Acessado em 12/11/2017).

ISO 8503 (2012). *Preparation of steel substrates before application of paints and related products - Surface roughness characteristics of blast-cleaned steel substrates*. Switzerland, 2012, www.iso.org.

ITSA – *International Thermal Spray Association*. Disponível em <http://thermalspray.org/what-it-is/>. Acessado em 17/11/2017.

KEJELIN, N. Z., COMELI, F. W., *Estudo da resistência ao desgaste erosivo e corrosivo de diferentes materiais depositados por aspersão térmica a arco: Uma aplicação em aquecedores tubulares do CTJL*, VII Congresso de Inovação Tecnológica em Energia Elétrica, VII CITENEL, Rio de Janeiro/RJ, agosto, 2013

KULU, P.; ZIMAKOV, S. *Wear-resistant composite coatings*. Surface Engineering, EUROMAT 99, v. 11, Ed. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2000.

LACERDA, L.V. *Síntese e caracterização de zeólita tipo sodalita obtida a partir de cinzas volantes de carvão mineral utilizado na usina termoeletrica de Candiota-RS*. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – Universidade Federal do Rio Grande do Sul). Porto Alegre, RS. 2015.

LEVANDOWSKI, J. e KALKREUTH, H. *Chemical and petrographical characterization of feed coal, fly ash and bottom ash from the Figueira power Plant*, International Journal of Coal Geology. 77, p. 269-281, Paraná, Brasil 2009.

LOPES, L.S.E. *Análise do comportamento mecânico e ambiental de misturas solo-cinzas de carvão mineral para camadas de base de pavimentos*. 208f. Dissertação (mestrado)-Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Civil, 2011

MAGNANI, M. *Estudo da resistência ao desgaste e à corrosão de revestimentos metálico-cerâmicos aplicados na liga AA7050 mediante aspersão térmica oxidável de alta velocidade (HVOF)*. 240f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual Paulista – UNESP, Campus de Araraquara, 2008.

MARQUES, P.V. *Aspersão Térmica*. 2003. 16 f. – Departamento de Engenharia Mecânica Universidade Federal de Minas Gerais, MG, Brasil, 2003 – Disponível em http://www.infosolda.com.br/images/Downloads/Artigos/processos_solda/asperso-termica.pdf. Acessado em 18/05/2017.

MATTHEWS, S., SCHWEIZER, M. *Optimization of Arc-Sprayed Ni-Cr-Ti Coatings for High Temperature Corrosion Applications*. 2013. Journal of Thermal Spray Technology. v. 22(4), p. 538 – 550, 2013.

MELIANDE, A. M. C. *Análise do Comportamento de Misturas de Solos com Cinza Volante de Carvão Mineral e Cal*. 149f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) -

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Civil, 2014.

MENEZES, D.D. *Avaliação da Resistência à Corrosão de Revestimentos de Alumínio Aplicados pela Técnica de Arco Elétrico e Chama Convencional, em Meio Cloreto*. 2007. 168 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) COPPE - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2007.

MONTANI, U.R.S. *Quantificação de Defeitos por Processamento Digital de Imagens em Revestimentos obtidos por Aspersão Térmica*. 122f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

NOVICKI, N. *Aplicação da aspersão térmica na soldagem em operação de tubulações com pequena espessura remanescente*. 207 f. Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. 2008.

Operador Nacional do Sistema Elétrico – ONS. *O Sistema Interligado Nacional*. Disponível em <http://www.ons.org.br>. Acessado em 16/04/2018.

PAWLOWSKI, L. *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*, Wiley, 2 Ed, 2008.

PEREIRA, E. S. *Quantificação de defeitos através de técnica de processamento digital de imagem em revestimentos metálicos aspergidos termicamente por arco elétrico*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais) - Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, Rio de Janeiro, 2018.

PETROBRAS N-2568 Rev.B. *Revestimentos Metálicos por Aspersão Térmica*. Rio de Janeiro, 2011.

POZZOBON, C. E. *Aplicações tecnológicas para a cinza do carvão mineral produzida no complexo termelétrico Jorge Lacerda*. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, 1999.

REGIS JR, O. *Viabilidade dos revestimentos anticorrosivos com Nb₂O₅/ Cu, Nb₂O₅/ Ni e Nb₂O₅/ Al aplicados por aspersão térmica para estruturas enterradas de Linhas de Transmissão*. 243f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

RICHMAN, R. H.; CHERUVU N. S. "Program on Technology Innovation: State of Knowledge Review of Nanostructured Coatings for Boiler Tube Applications." #1014805. EPRI, Palo Alto, CA: 2007.

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

SCHAEFFER, L.; TAVARES, A.C.; MARTINS, V.; WERMUTH, D. P.; AGUSTINI, R. *Obtenção de cermets por metalurgia do pó convencional a partir da utilização das*

cinzas da queima de carvão mineral. Contribuição técnica ao 68º Congresso Anual da ABM – Internacional. Belo Horizonte, MG, 2013.

SCHIEFLER, M.F.O.F., *Estudos Microestrutural e Eletroquímico de Revestimentos Metálicos Depositados por Aspersão Térmica*, 313f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), UFSC, Florianópolis, SC, 2004.

SILVA, L. F. *Aquisição, processamento e análise de imagens 3D: MicroTC e FIB-SEM na caracterização de defeitos em solda molhada*. 151 f. Tese (doutorado)– Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia de Materiais, 2014.

SILVA, V. C. *Medida de Porosidade em SiC Através de Processamento Digital de Imagens*. 103 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica – Universidade do Estado do Rio de Janeiro). Rio de Janeiro, RJ. 2015.

STACHOWIAK, G. W.; BATCHELOR, A. W. *Engineering Tribology, 4th Edition*. Butterworth-Heinemann. Elsevier Inc. 2014.

SUNDSTRON, M. G., *Caracterização e avaliação das cinzas da combustão de carvão mineral geradas na região do baixo Jacií - RS*, 121f. Dissertação de Mestrado, Centro Universitário La Salle, Canoas, RS, 2012.

SZYMAŃSKI K.; HERNAS, A.; MOSKAL, G; MYALSKA, H. *Thermally sprayed coatings resistant to erosion and corrosion for power plant boilers - A review*. Surface & Coatings Technology 268, p.153–164. Polônia, 2015.

TAYLOR, E. W. *Correlation of the Mohs's scale of hardness with the Vickers' s hardness numbers*. F.R.M.S., F. Inst. P. Messrs. Cooke, Troughton & Simms, Ltd., York. 1949. Disponível em http://www.minersoc.org/pages/Archive-MM/Volume_28/28-206-718.pdf. Acessado em 13/06/2017.

VÁZ, R. F. *Estudo de partículas metálicas aspergidas pelo processo de aspersão térmica por arco elétrico*. 108f Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

VICENZI, J. *Relação entre microestrutura e erosão (a frio e a quente) de revestimentos do sistema NiCr-Cr3C2 obtidos por aspersão térmica*. 270f Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia, Porto Alegre, 2007.

VREIJLING, M. P. W. *Electrochemical Characterisation of Metallic Thermal Sprayed Coatings*. 158 f. Tese (Ph. D – TNO Institute of Industrial Technology). Netherlands. 1998.

XAVIER, M. F. *Avaliação do uso de cinzas de carvão mineral como melhorador de adesividade em misturas asfálticas*. 118f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Transportes – Universidade Federal do Ceará). Fortaleza, CE, 2016.

YALLICO, Y. G. P. *Reatividade Comparativa de Coque, Carvão mineral, Carvão Vegetal e Coque Verde de Petróleo*. Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia de Materiais, 2011.